

# 国外林业科技

胶和剂和木材改性

1981.1

中国林业科学研究院科技情报研究所

日本日中科技交流学会林业学者访华团于1980年在中国林业科学研究院分别作了有关木材胶合剂和木材改性的学术报告，已由林科院木材工业研究所等单位的同志们译出，现汇成专辑印出，以供参考。

——编者

## 目 录

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 氨基树脂胶合剂的改性及其特性·····        | ( 1 ) |
| 欧美木材胶合剂的研究动向·····          | ( 7 ) |
| 木材胶合·····                  | (15)  |
| 日本胶合剂工业概况及胶合剂与木材资源的关系····· | (22)  |
| 树脂研究方法简介·····              | (32)  |
| 氨基树脂胶合剂的合成与胶合持久性·····      | (46)  |
| 木材胶合方面的最新问题·····           | (61)  |
| 木材胶合上的问题·····              | (66)  |
| 关于木材改性的动向·····             | (70)  |
| 木材的尺寸稳定性·····              | (86)  |
| 塑合木 (WPC) 的现状与今后方向·····    | (91)  |
| 关于木材——热固性树脂胶合性能的研究·····    | (99)  |
| 胶合界面特性·····                | (104) |
| 甲基丙烯酸聚环氧烷单酯的制备及其应用·····    | (107) |

# 氨基树脂胶合剂的改性及其特性

堀 岡 邦 典

## 一、改性的意义与改性的种类

在胶合剂中混入合成的高分子化合物或天然的高分子化合物，或在合成胶合剂时，在原料中加入一些物质，使之进行共缩合反应，从而使所制得的胶合剂具有一些特性，称为改性。新混入或参加共缩合的物质称为改性剂。

改性的种类有以下所示的几种方法：

- (1) 提高胶合性能的改性方法
- (2) 改善操作性能的改性方法
- (3) 减少甲醛臭味的改性方法
- (4) 胶膜纸的改性方法
- (5) 其他

## 二、提高胶合性能的改性方法

(1) 在合成脲醛树脂时尿素单独分几次添加或尿素与甲醛分几次添加的方法

① pH：酸性时反应速度快，碱性时反应速度慢，由于在酸性时加成反应的速度比缩合反应的速度快，容易生成次甲基化的不溶于水的沉淀物，在碱性时以进行加成反应为主，产物在常温时容易结晶（是热熔融物），使贮存性能变坏。

多次单独添加尿素或尿素与甲醛都分几次

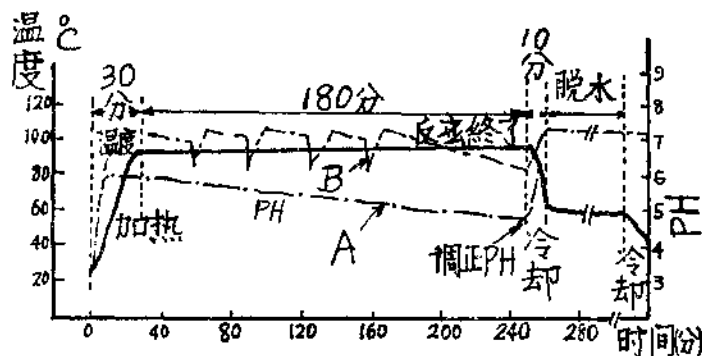


图1 脲醛树脂的生产时间表

添加时，都要注意控制 pH 值。

②温度：温度升高，反应速度成比例的加快。

③时间：适宜的反应时间受催化剂、克分子比与温度等影响，适当改变反应时间使胶合剂具备适宜的性质是必要的。

使尿素与甲醛在适当的克分子比下进行反应，这时要调整 pH 值，混合物在有回流冷凝器的反应器中，在85°C左右加热120~200分钟进行缩合反应，使溶液变得粘稠，调整 pH 值一至数次，单独添加尿素或添加尿素与甲醛。

反应系统的 pH 值由于生成甲酸而降低，用苛性钠中和，调整 pH 值为7~8，反应就不进行。

这样所得的液态物质是未浓缩的脲醛树脂胶或者是浓缩的脲醛树脂胶，树脂含量为45~65%。

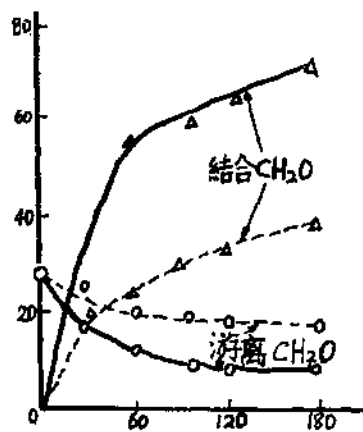


图2 酸性、碱性触媒时，游离醛的结合态

注：纵座标为甲醛含量(%)  
横座标为反应时间(分)  
——酸性触媒  
.....碱触媒

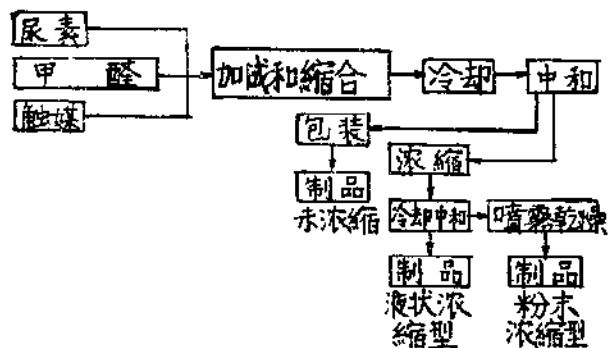


图 3

## (2) 三聚氰胺单体添加法

①把三聚氰胺加于脲醛树脂的固化剂中的专利有(U. S. P. 2,287,756—1942)。

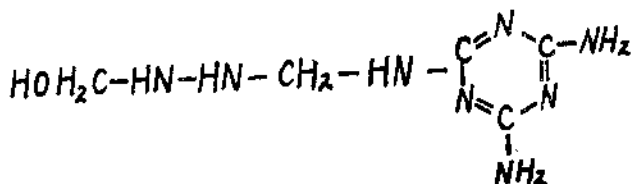
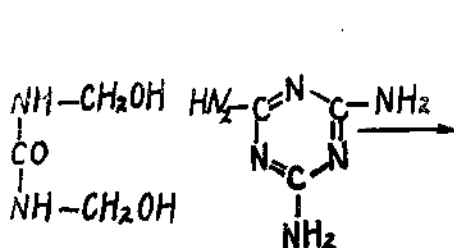


图 4

## (3) 三聚氰胺尿素共缩合的方法 (I)

脲醛树脂胶合剂有很多优点, 为了更进一步提高耐水性, 用三聚氰胺、苯酚、甲酚、硫脲等与尿素甲醛进行共缩合。

### ① 催化剂的讨论

讨论了在三聚氰胺 1 克分子, 甲醛 6 克分子, 尿素 3 克分子的情况下, 用什么样的催化剂容易制造树脂的问题。使反应温度为  $80^{\circ}\text{C}$ , 反应溶液的 pH 为 7.5。首先把三聚氰胺与甲醛在室温下混合, 在 30 分钟内升温至  $80^{\circ}\text{C}$ , 到  $80^{\circ}\text{C}$  时作为反应开始的时间, 根据这点确定添加尿素的时间, 把尿素溶于水, 水的重量为尿素重量的一半, 反应的终点有一定的水溶性, 即在 3 克树脂液中加入 2 C、C、水时出现白浊现象作为反应终点。

a) 用  $\text{MgO}$  与  $\text{NaOH}$  合用作催化剂的情况

b) 用  $\text{NaHPO}_4$  与  $\text{NaOH}$  合用作催化剂的情况

②用三聚氰胺作为酸性降低防止剂和耐水性提高剂。

③加入三聚氰胺 2—10 份, 大大提高、冷水浸渍胶合强度及煮沸胶合强度。

④添加三聚氰胺的增强树脂胶合剂, 能耐煮沸试验。当被增强的脲醛树脂中游离甲醛为 11—14% 时, 增强树脂中的游离甲醛与三聚氰胺的添加率之间成直线关系。

⑤三聚氰胺与二羟甲基尿在 pH 4.8 时, 明显地进行共缩合, 在这种情况下, 共缩合体是由 1 克分子二羟甲基尿和 1 克分子三聚氰胺生成的, 在  $-\text{CH}_2\text{OH}$  与  $-\text{NH}_2$  之间发生反应。缩合物具有下述主要成份:

c) 用  $\text{NaHPO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{OH}$  合用作催化剂的情况

取反应开始后 0、0.5、1.0、1.5 小时作为尿素的添加时间, 所制得的树脂贮存性能都良好, 以 0 小时 (即温度刚升至  $80^{\circ}\text{C}$  时加尿素) 的脲醛树脂胶的胶合强度为最高。

用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{OH}$  合用作催化剂制造树脂比单独用  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  作催化剂容易。所以, 以下的实验都用  $\text{NaHPO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{OH}$  作催化剂。在 42 克三聚氰胺中加入 10%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  3C、C., 用  $\text{NH}_4\text{OH}$  调节 pH 为 7.5, 在反应过程中用  $\text{NH}_4\text{OH}$  调节 pH 值, 保持 pH 为 7.5—7.1。

② 1 克分子三聚氰胺所需甲醛的克分子数的决定。

为了决定和 1 克分子三聚氰胺化合的甲醛的克分子数, 先确定共缩合的尿素为 2 克分子, 添加时间为 1 小时以后, 观察甲醛的克分子数为 3—10 克分子小时的胶合强度的变化。反应

的终点根据预备实验反应过程中树脂液的水溶性决定。把 2 C、C、水 加于 3 克反应树脂液中出现白油现象时就是树脂反应的终点。从胶合强度来观察，制得的树脂的粘度是良好的。因此后来实验的终点都用反应树脂液 3 克/水 2 C、C、出现白油来决定。用反应后立即脱水至树脂含量为 70% 的树脂液进行胶合强度试验，其结果如图 2 所示。根据这个结果，对于 1 克分子三聚氰胺，甲醛是 3 克分子、6 克分子或 8 克分子都良好。

### ③共聚合的尿素的克分子比的决定(图 5)

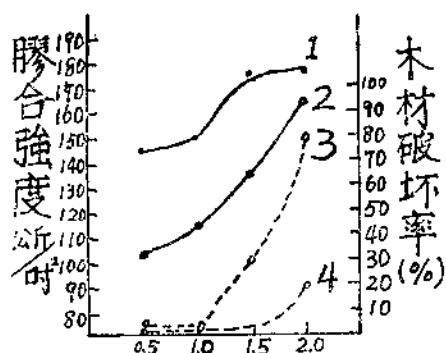


图 5 以 MgO 和 NaOH 混合作触媒，三聚氰胺 1 克分子，甲醛 6 克分子，尿素两个克分子共缩聚，尿素加入的时间，对胶合剂性质的影响。

注：图 5 横座标为从反应开始到共缩聚的时间（小时）：

1. 常态胶合强度
2. 煮沸后的胶合强度
3. 常态木材破坏率
4. 煮沸后的木材破坏率

### ④决定尿素的共缩合时间

决定了共缩合的三聚氰胺、甲醛、尿素的克分子数后，最后决定添加尿素及其共缩合的最适宜时间。

a. 三聚氰胺 1 克分子、甲醛 8 克分子、尿素 2 克分子，在反应开始后 0—0.5 小时添加尿素（图 7）。

b. 三聚氰胺 1 克分子，甲醛 6 克分子，尿素 2 克分子，在反应开始后 1 小时添加尿素。

c. 三聚氰胺 1 克分子，甲醛 6 克分子，尿素 3 克分子，反应开始立即添加尿素。

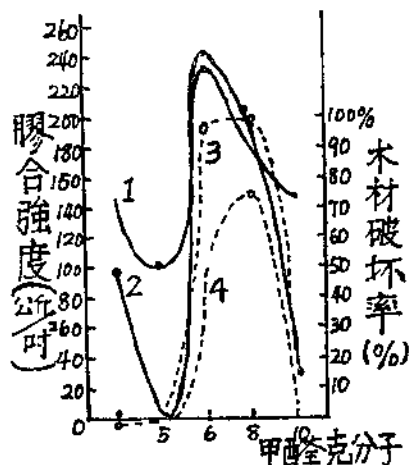


图 6 1 克分子三聚氰胺同甲醛的克分子比对胶合剂性质的影响（参加共缩聚的尿素是 2 克分子）

1. 常态胶合强度
2. 煮沸后的胶合强度
3. 常态木材破坏率
4. 煮沸后的木材破坏率

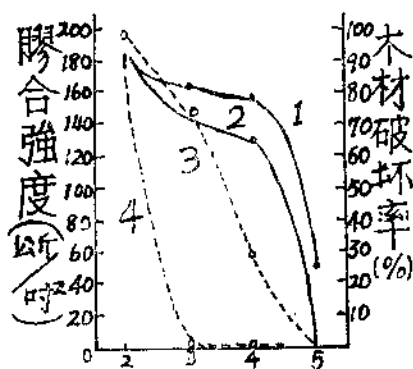


图 7 1 克分子三聚氰胺同甲醛的克分子比对胶合剂性质的影响（甲醛是 8 克分子）。

注：横座标为尿素克分子数

1. 常态胶合强度
2. 煮沸后的胶合强度
3. 常态木材破坏率
4. 煮沸后的木材破坏率

### ⑤最合适的制造条件

a. 反应温度 80°C；b.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  合用为催化剂，pH 为 7.5；c. 反应终点：把 2 C、C、水加于 3 克反应树脂液中，出现白油现象；d. 反应终了后立即脱水，树脂含量为 70%。

#### (4) 三聚氰胺尿素共缩合的方法 (II)

##### ① 三聚氰胺、尿素共缩合树脂胶合剂的共缩合反应

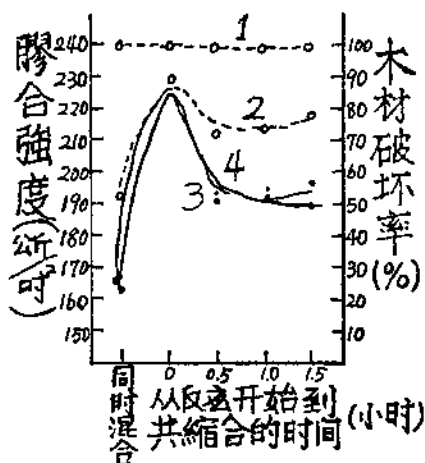


图8 三聚氰胺1克分子, 甲醛8克分子, 尿素2克分子, 尿素最佳添加时间的确定

1. 常态木材破坏率
2. 煮沸后木材破坏率
3. 常态胶合强度
4. 煮沸后的强度

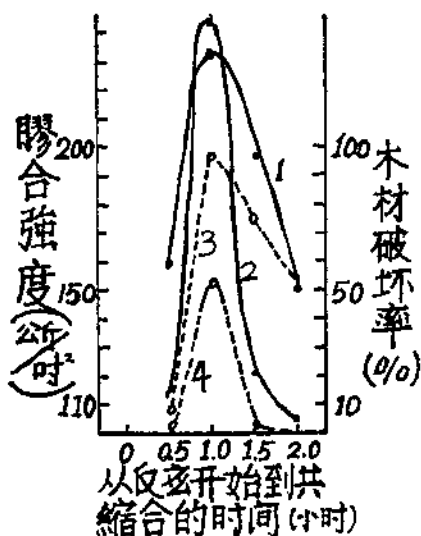


图9 三聚氰胺1克分子, 甲醛6克分子, 尿素2克分子, 决定尿素的最好加入时间。

1. 常态胶合强度
2. 煮沸后的胶合强度
3. 常态木材破坏率
4. 煮沸后的木材破坏率

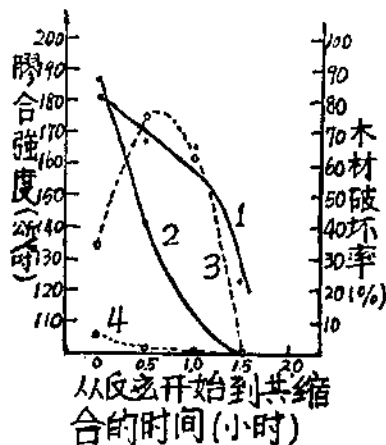


图10 三聚氰胺1克分子, 甲醛6克分子, 尿素3克分子, 决定尿素的最好加入时间

1. 常态胶合强度
2. 煮沸后的胶合强度
3. 常态木材破坏率
4. 煮沸后的木材破坏率

为了搞清三聚氰胺的共缩合反应, 研究了脲醛树脂的单体二羟甲基脲 (DMn) 与三聚氰胺的反应。搞清了两者之间发生缩合反应, 但这仅是定性的; 并认为羟甲基三聚氰胺与 DMn 间的缩合反应, 随着羟甲基的增加, 反应速度变慢。

##### ② 二羟甲基脲与三聚氰胺及羟甲基三聚氰胺的反应

在酸性溶液中二羟甲基脲 (DMn) 与三聚氰胺的缩合反应进行得很好, 其活化能为18.7千卡/克分子。可是 DMn 与六羟甲基三聚氰胺 (HMM) 的反应非常慢, 在中性溶液中 DMn 与三聚氰胺的缩合反应几乎不进行, HMM 与尿素进行缩合反应时活化能为14.7千卡/克分子。

##### ③ 在共缩合反应体系中三聚氰胺的作用

a. 在反应克分子比 ( $F/n$ ) 为2.0/1的脲醛树脂中, 添加三聚氰胺至克分子比 ( $M/n$ ) 为0.075/1以上时, 缩合反应很快进行。

b. 共缩合树脂的反应克分子比 ( $n:M:F$ ) 为1:0.1:2的情况, 共缩合反应速度常数与 pH 值之间的关系是指数函数关系, 此反应是酸性催化反应。而在中性时, 活化能为14.3千

卡/克分子。

c. 在中性进行缩合反应的情况。加入的

三聚氰胺先变为羟甲基三聚氰胺，然后羟甲基三聚氰胺的羟甲基与尿醛树脂进行共缩合。

表1 M/n 的关系与温冷水试验的胶合强度

| n:M:F           | 1:0.01:2 | 1:0.05:2 | 1:0.1:2 | 1:0.2:2 | 1:0.3:2 |
|-----------------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 三聚氰胺含量 %        | 0.57     | 2.63     | 4.85    | 8.76    | 12.42   |
| 树脂含量 %          | 46.2     | 46.2     | 46.2    | 46.2    | 46.2    |
| 桦木合板胶合强度公斤/平方厘米 | 16.7     | 17.5     | 18.8    | 22.7    | 24.0    |
| 木材破坏率 %         | 2        | 57       | 41      | 80      | 33      |
| 40°C 的贮存性能      |          |          |         | 7 日     |         |

注 1)1.0毫米桦木单板(含水率8%)三层 2)涂胶量10克/900厘米<sup>2</sup> 3)110°C,10.5公斤/厘米<sup>2</sup>,压4分钟

### 三、改善操作性能的改性方法

胶合剂的 pH 值在 7 左右,加入硬化剂后, pH 变为 4~5, 不久就凝胶, 然后硬化。加热能加速反应, 一般用氯化铵(NH<sub>4</sub>CL)作硬化剂, 加粉末状的氯化铵, 用量为树脂量的 0.5~2 % 或加入浓度为 15~20 % 的氯化铵水溶液。氯化铵和胶合剂中的游离甲醛反应生成盐酸, 从而降低胶合剂的 pH 值。

#### (1) 延长可使用时间的方法

凝胶化时间受气温影响很大, 夏季高温时, 在硬化剂中加入凝胶化抑制剂, 可以延长使用时间。

表2 脲醛树脂的凝胶化时间及抑制剂的效果

|                   | 对胶合剂的添加量 | 30°C时的凝胶化时间 |
|-------------------|----------|-------------|
| 氯化铵               | 1 %      | 1 小时 5 分    |
| 氯化铵 + 尿素(1:1)     | 2        | 1 " " 15 "  |
| 氯化铵 - 三聚氰胺(1:1)   | 2        | 2 " " 10 "  |
| 氯化铵 + 六次甲基四胺(1:1) | 2        | 2 " " 20 "  |
| 酸性磷酸铵             | 1        | 4 " " 10 "  |

#### (2) 缩短低温固化时间的方法

冬季低温, 凝胶化时间极长, 这就成为冷压胶合不良的原因。因而被胶合的物体需要予

先保温, 提高加压操作室的温度是必要的。另外在硬化剂中加入盐酸也可以加速硬化, 但是很

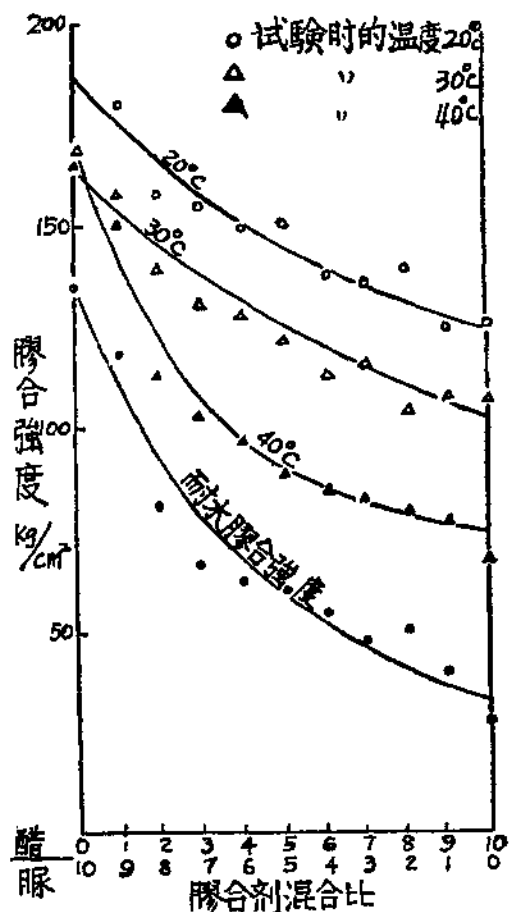


图11 聚醋酸乙烯酯乳液与脲醛树脂的混合效果

236510

表3 捕捉甲醛的效果

|           | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   |
|-----------|-------|-----|-----|-----|-----|
| 一般的脲醛系树脂  | 100   | 100 | —   | 100 | —   |
| 改性脲醛树脂    | —     | —   | 100 | —   | 100 |
| 捕捉剂—A     | —     | 10  | 10  | —   | —   |
| 捕捉剂—B     | —     | —   | —   | 20  | 50  |
| 小麦粉       | 25    | 15  | 20  | —   | 25  |
| 尿素或三聚氰胺   | —     | 5   | 4   | —   | —   |
| 水         | 15    | 20  | 18  | —   | 60  |
| 氯化铵       | 1     | 1   | 1   | —   | —   |
| 从胶合板放出的甲醛 | 30—40 | 2—3 | 1以下 |     | 1以下 |

难调节可使用时间,而且胶合耐久性也会降低。

干燥器法,水中浓度(mg/l=ppm),在三

聚氰胺、尿素共缩合树脂中加入捕捉剂3—

5%,胶合板放出的游离甲醛可降至1以下。

#### 四、三聚氰胺、尿素共缩合树脂木材胶合剂 JIS K 6805-1979

表4 三聚氰胺尿素共缩合树脂木材胶合剂

| 试 验 项 目             |                                            | 试 验 条 件                                                       | 性 能                  | 适 用 系 数 |
|---------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------|---------|
| 外 观                 | —                                          | —                                                             | 无有害异物                | 3.3     |
| 不 挥 发 分             | %                                          | 105±1.5℃                                                      | 50以上                 | 3.4     |
| 贮存性能 <sup>(3)</sup> | 小时                                         | 70±2℃                                                         | 5以上                  | 3.5     |
| 水 混 合 性             | (倍)                                        | 25±1℃                                                         | 1以上                  | 3.6     |
| pH                  | —                                          | 25±1℃                                                         | 6.5—11.5             | 3.7     |
| 游 离 甲 醛             | %                                          | —                                                             | 1.5以下                | 3.8     |
| 胶 合 板 常 态           | Kg/cm <sup>2</sup><br>(N/cm <sup>2</sup> ) |                                                               | 12(118)以上            | 3.9     |
| 强度反复煮沸              | Kg/cm <sup>2</sup><br>N/cm <sup>2</sup>    | D-4小时/97—100℃ <sup>(4)</sup><br>E 20小时/60±3℃<br>D-4小时/97—100℃ | 10(98)以上             | 3.9     |
| 与聚醋酸<br>乙烯混合性能      | —                                          | 23±2℃                                                         | (1)(2)所有情况<br>下混和性良好 | 参考试验1   |
| 参 考 值 粘 度           | P<br>(Pa、S)                                | 25±0.5℃                                                       | 0.1—50<br>(0.01—5)   | 参考试验2   |
| 凝 胶 化 时 间           | 分                                          | 40±1℃ <sup>(6)</sup>                                          | 30以上                 | 参考试验3   |

表4注:(2)由于胶合剂是随时间而变化的制品,原则上是在出厂时进行试验。(3)制造后尽早使用,在20℃左右的冷暗处密封保管。(4)D是在恒温水中,E是在恒温空气中处理。(5)JIS K6804(醋酸乙烯乳液木材胶合剂)中规定2种(尿素树脂混和用胶合剂)和只适用于混合用的胶合剂,对于单独使用的胶合剂则不进行试验。(6)凝胶化时间超过60分钟的胶合剂,也可以在50±1℃下进行测定。

(李连登译)

# 欧美木材胶合剂的研究动向

堀 岡 邦 典

1975年在巴黎木材研究所,召开了国际林业研究组织联合会第四次会议,作者作了关于胶合层积木的学术报告。以后,在美国的麦迪逊林产品研究所国际林业研究组织联合会召开了第五次国际会议,与会者作了关于用石油以外的资源作胶合剂的学术报告,作者在这次会上报告了有关单宁树脂胶合剂的问题。后来又在美国威斯康辛大学开过规模较大的胶合剂学术会议。现将这几次会议的要点,综合介绍如下:

## 一、不依赖石油资源的胶合剂

纤维素和木素是基本的天然高分子化合物,由植物合成。如树木靠树叶进行光合作用,利用太阳能,把大气中吸来的二氧化碳、根部吸收的水份合成细胞原生质。这是从无机物合成最初的有机物。但动物靠呼吸作用,从大气中吸取氧气,呼出二氧化碳。陆地上99%的植物,即几乎大部分的植物是以森林的形式存在的。

图1表示了二氧化碳的循环,在大气中有

$230 \times 10^{10}$ 吨碳酸气。存在于活植物体中的碳,用碳酸气的当量表示,大约是 $300 \times 10^{10}$ 吨。大气中贮存的碳酸气变成相应数量的碳贮存于植物体中,其中大部分变成森林。也就是此循环是连续不断地、无限地进行的。因此,木材的生产是能永续作业的。与此相反,现在的胶合剂原料石油,有人估计只够供应二十年。石油是有限的资源,在发生石油危机的时候,胶合剂的情况不妙。使用胶合剂的木材工业,例如胶合层积木、单板层积木(LVL)、胶合板、刨花板等工业受到重大的影响。在美国林产品研究所召开的国际会议上,强烈要求发展不依赖石油资源的胶合剂,用单宁和木素为原料的胶合剂将会成为人们关注的焦点。

### 1. 木素磺酸胶合剂

木材中的木素是天然树脂。由于木素具有胶合的能力,现在人们在热心试验利用木素衍生物作为木材和纤维素质材料的胶合剂,利用制造亚硫酸盐纸浆和硫酸盐纸浆时产生的废液为原料生产胶合剂或把这些废液与酚醛树脂混合作胶合剂。

Pedersen 等取得了在酸性条件下浓缩木素磺酸用作刨花板胶合剂的专利。Shen 用木素磺酸代替了一部分酚醛树脂或脲醛树脂作胶合剂,可把酚醛树脂的成本降低1/3。Holderby 等研究了用木素磺酸60份和耐酸性的酚醛树脂40份制造室内用胶合剂。

在西德的 Wilhelm-Klauditz 研究所里,对亚硫酸盐法制造纤维素时生成的

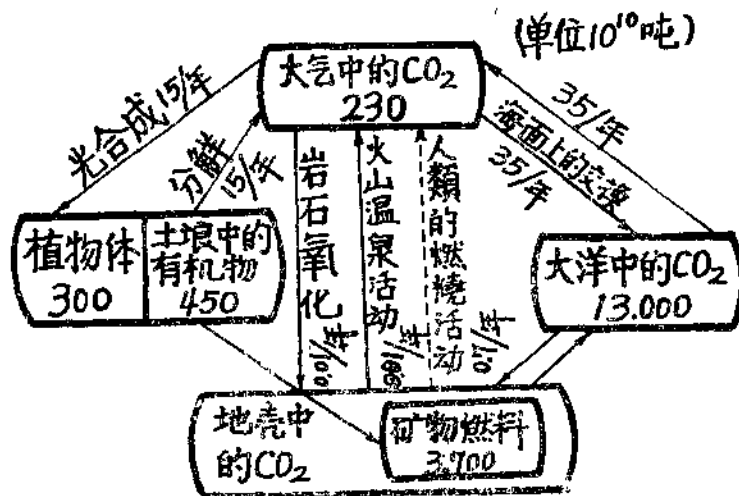


图1 二氧化碳的循环

量木素磺酸盐废液用作木质材料的胶合剂进行了广泛的研究, Roffael和Rauch多年从事于此。首先研究了用于刨花板的木素磺酸, 由于加入酚醛树脂, 增加了木素磺酸的反应活性, 加热时能迅速固化。找出了刨花板的强度和厚度膨胀同木素磺酸的 pH 的关系, 即 pH 为4~5时, 在180~200°C热压制得的刨花板厚度膨胀较少, 而 pH 为7—9, 在120~140°C热压制得的刨花板需要进一步热处理。Roffael 等认为, 由于木素磺酸钙不能和碱性酚醛树脂胶合剂混合, 需要进行以钠离子置换钙离子的处理, 在处理的同时生成凝聚物。除去绝大部分碱土金属离子, 直到碱土金属离子的含量在0.3%以

下就没有妨碍, 这是第一个问题。其次, 碱性酚醛树脂与木素磺酸钠的混合是第二个问题。表1说明了, 酚醛树脂胶合剂同木素磺酸溶液混合比为80:20时, 添加了苛性钠的木素磺酸溶液的 pH 值对三层山毛榉胶合板的胶合强度的影响。所用的酚醛树脂是一般工业上常使用的, pH 为13.8, 碱浓度是7.2%。

压制胶合板的实验条件是: 山毛榉单板厚1.8毫米胶合剂固体含量为50%、涂胶量180克/米<sup>2</sup>(单面), 在三合板中, 单板的纤维方向互相垂直。测定干状和重复水煮的胶合强度来比较胶合性能, 实验条件和胶合强度如表1所示。

表1 木素磺酸液的 pH 值和所加的碱量对三层山毛榉胶合板的拉伸剪切强度的影响

用20%的木素磺酸和80%的酚醛树脂作胶合剂, 胶合条件是热压温度140°C, 热压时间7分30秒, 取50个试片的平均值(1牛顿/毫米<sup>2</sup>约等于0.098公斤/毫米<sup>2</sup>)

| 试验编号 | 混 合 比      |              | 木素磺酸液<br>的 pH 值 | 苛性钠添加量<br>克/公斤 | 热 压<br>温 度<br>°C | 拉 伸 剪 切 强 度                                     |                                         |
|------|------------|--------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|      | 木素磺酸液<br>% | 酚 醛 树 脂<br>% |                 |                |                  | 在恒温恒湿箱中<br>(20°C相对湿度<br>65%) 牛顿/毫米 <sup>2</sup> | 循环煮沸试验<br>(AW100)<br>牛顿/毫米 <sup>2</sup> |
| 1    | 0          | 100          | —               | 0              | 140              | 4.87                                            | 2.15                                    |
| 2    | 20         | 80           | 9               | 2.2            | 140              | 1.88                                            | 剥离                                      |
| 3    | 20         | 80           | 10              | 6.1            | 140              | 3.71                                            | 1.00                                    |
| 4    | 20         | 80           | 12              | 54             | 140              | 4.55                                            | 1.98                                    |
| 5    | 20         | 80           | 13              | 62             | 140              | 4.23                                            | 1.72                                    |
| 6    | 20         | 80           | 13.8            | 72             | 140              | 3.10                                            | 0.58                                    |

表2 用木素磺酸液(pH 12)代替部分酚醛树脂对胶合强度的影响  
(热压温度140°C, 热压时间7分30秒, 取50个试片的平均值)

| 试验编号 | 混 合 比          |           | 木素磺<br>酸液的<br>pH 值 | 苛性钠<br>添加量<br>克/公斤 | 热 压<br>温 度<br>°C | 热压时<br>间分 | 拉 伸 剪 切 强 度                                    |                                          |
|------|----------------|-----------|--------------------|--------------------|------------------|-----------|------------------------------------------------|------------------------------------------|
|      | 木素磺<br>酸液<br>% | 酚醛树脂<br>% |                    |                    |                  |           | 在恒温恒湿箱中<br>(20°C相对湿度65%)<br>牛顿/毫米 <sup>2</sup> | 循环煮沸试验<br>(AW 100)<br>牛顿/毫米 <sup>2</sup> |
| 1    | 0              | 100       | —                  | —                  | 140              | 7.5       | 4.87                                           | 2.15                                     |
| 2    | 10             | 90        | 12                 | 54                 | 140              | 7.5       | 4.52                                           | 1.99                                     |
| 3    | 20             | 80        | 12                 | 54                 | 140              | 7.5       | 4.55                                           | 1.98                                     |
| 4    | 30             | 70        | 12                 | 54                 | 140              | 7.5       | 3.94                                           | 1.60                                     |
| 5    | 40             | 60        | 12                 | 54                 | 140              | 7.5       | 3.11                                           | 0.55                                     |
| 6    | 50             | 50        | 12                 | 54                 | 140              | 7.5       | 3.84                                           | 剥离                                       |

在酚醛树脂胶中, 加入木素磺酸废液, 每公斤木素磺酸液中含有54克苛性钠。用相同于表1的条件压制胶合板, 其胶合性能如表2所

示。从表2可以看出, 用木素磺酸代替20%酚醛树脂压胶合板, 其湿强度和干强度同单独使用酚醛树脂胶的胶合板的胶合强度无差别。

表 3

用木素磺酸液(pH 12)代替一部分酚醛树脂对胶合强度的影响  
(热压温度为190°C或165°C, 热压时间 5 分或 6 分, 取50个试片的平均值)

| 试验编号 | 混 合 比   |           | 木素磺酸液的 pH 值 | 苛性钠添加量<br>克/公斤 | 热 压 温 度<br>°C | 热 压 时 间<br>分 | 抗 伸 剪 切 强 度                                      |                                          |
|------|---------|-----------|-------------|----------------|---------------|--------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
|      | 木素磺酸液 % | 酚 醛 树 脂 % |             |                |               |              | 在恒温恒湿箱中<br>(20°C, 相对湿度65%)<br>牛顿/毫米 <sup>2</sup> | 循环煮沸试验<br>(AW 100)<br>牛顿/毫米 <sup>2</sup> |
| 1    | 0       | 100       | —           | —              | 190           | 5            | 3.64                                             | 2.09                                     |
| 2    | 10      | 90        | 12          | 54             | 190           | 5            | 3.76                                             | 1.92                                     |
| 3    | 30      | 70        | 12          | 54             | 190           | 5            | 3.65                                             | 1.72                                     |
| 4    | 50      | 50        | 12          | 54             | 190           | 5            | 2.77                                             | 0.53                                     |
| 5    | 0       | 100       | —           | —              | 165           | 6            | 3.77                                             | 1.78                                     |
| 6    | 20      | 90        | 12          | 54             | 165           | 6            | 3.70                                             | 1.68                                     |
| 7    | 30      | 70        | 12          | 54             | 165           | 6            | 3.10                                             | 1.25                                     |

关于木素磺酸钠与酚醛树脂的缩合问题。木素磺酸的缩合速度增加程度如何, Roffael 等用纤维素的薄片做试验, 试验结果, 搞清楚了加热温度和 pH 对缩合速度的影响。在 pH 值等于 1 或小于 1、温度为 200°C 时, 进行热处理会增加木素磺酸的聚合速度。在较短时间内, 大部分的木素磺酸会变为不溶于水的状态。表 4 是以 pH 为 3 的木素磺酸液代替一部分酚

醛树脂的情况。用浓硫酸调节木素磺酸液的 pH 值, 在酚醛树脂中加入 pH 为 3 的木素磺酸液, 胶合山毛榉的三合板, 同表 3 的加苛性钠的木素磺酸相比较, 在热压温度为 190°C 时, 很明显, 前者的胶合性能优良。把酸性木素磺酸用于制造刨花板, 从利用资源的角度看, 可以期望有所发展。

表 4

用木素磺酸液(pH 3)代替一部分酚醛树脂的影响

| 试 验 编 号 | 混 合 法 |      | 热压时间 | 热压温度 | 抗 伸 剪 切 强 度                                    |                                           |
|---------|-------|------|------|------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|         | 木素磺酸液 | 酚醛树脂 |      |      | 在恒温恒湿箱中<br>(20℃相对湿度65%)<br>牛·顿/毫米 <sup>2</sup> | 循环煮沸试验<br>(AW 100)<br>牛·顿/毫米 <sup>2</sup> |
|         | %     | %    |      |      | 分                                              | ℃                                         |
| 1       | 0     | 100  | 5    | 190  | 5.02                                           | 2.50                                      |
| 2       | 10    | 90   | 5    | 190  | 5.01                                           | 2.50                                      |
| 3       | 30    | 70   | 5    | 190  | 4.79                                           | 2.21                                      |
| 4       | 50    | 50   | 5    | 190  | 3.30                                           | 0.95                                      |
| 5       | 0     | 100  | 6    | 165  | 5.10                                           | 2.05                                      |
| 6       | 20    | 80   | 6    | 165  | 4.54                                           | 1.51                                      |
| 7       | 50    | 50   | 6    | 165  | 3.12                                           | 剥离                                        |

## 2. 高分子量木素磺酸胶合剂

芬兰木制板研究所的 Kilpelainen 和纸浆造纸研究所的 Forss、Fuhrmann 等对木素磺酸胶合剂的研究有所发展, 下面介绍其主要内容。

存在于细胞膜和细胞膜之间的木素量高分子化合物, 云杉中含有约 23% 的木素, 以苯丙烷为单位结合成三元网状结构。用亚硫酸盐法

或硫酸盐法进行水解时, 木素分子就被分裂为具有各种各样分子量的分子。溶解半木素进行浆化时, 被分解的木素磺酸和半木素磺酸的分子量分布如表 5 所示。以此为基础发展的木素新磺酸新型胶合剂命名为 Karatex。根本的思路是利用高分子量的木素磺酸容易形成具有三元网状结构的聚合物。

把低分子量的木素磺酸分离掉, 只用高分

表5 木素磺酸和过滤法分离所得高分子量的木素磺酸的分子量分布

| 分子量      | 木素磺酸 | 过滤法分离所得木素磺酸 |
|----------|------|-------------|
| 40,000以上 | 16   | 22          |
| 30,000以上 | 20   | 27          |
| 20,000以上 | 27   | 37          |
| 10,000以上 | 37   | 57          |
| 5,000以上  | 50   | 73          |

子量的木素磺酸，加少量酚醛树脂，就形成具有耐水性的三元结构胶层，而且，高分子量的木素磺酸容易同酚醛树脂发生反应，这就是芬兰的胶合板厂和刨花板厂大量使用 Karatex 的原因。图2是高分子量的木素磺酸和酚醛树脂结合的模型。胶合剂中含低分子量的木素磺酸时，耐水性和胶合性能不好，我认为这是由于低分子量的木素磺酸反应性能差造成的。

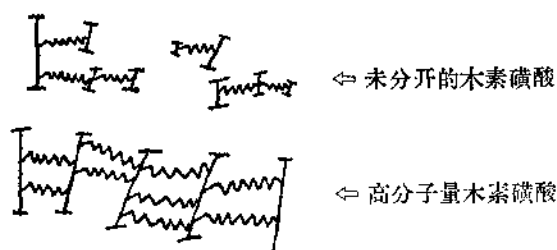


图2 木素磺酸的聚合

注：图上为未分开的木素磺酸，图下为高分子量木素磺酸

┐ 高分子量木素磺酸    ┐ 低分子量木素磺酸  
酚醛树脂

表6 胶合板用胶合剂配方

| 胶合剂组份        | 一般配方 | Karatex 配方 |
|--------------|------|------------|
| 酚 醛 树 脂      | 33%  | 19%        |
| 木素磺酸(固体量60%) | —    | 12%        |
| 苛性钠或碳酸钠      | 2%   | 1%         |
| 添 加 剂        | 11%  | 13%        |
| 水            | 54%  | 55%        |
| 共 计          | 100% | 100%       |
| 涂 布 量        | 59   | 58         |

表6是胶合板用的胶合剂配方，表7是用 Karatex 胶合剂的胶合板的热压条件和胶合性能。同过去的研究工作相比较，Karatex 有特别好的胶合性能。Fuhrmann 在国际会议上作了报告，并向日本等国家申请专利，这是最引起出席会议者注意的报告。

### 3. 黑荆树单宁胶合剂

管野系统地整理了过去欧美关于鞣用单宁的基础研究成果。Saayman 等报告，在黑荆树 (*Acacia mearnsii* De Wild) 树皮抽提物的干粉中，含单宁70%，水分5~6%，同甲醛反应时生成树脂，单宁的化学结构式见图3。同苯酚、间苯二酚与甲醛的反应相似，在黄酮类化合物的反应位置上，通过生成羟甲基衍而进行聚合。最早用单宁甲醛树脂作木材胶合剂的人是 Dalton。其后，Plomley 等进行了对单宁树脂的研究，介绍了可用于刨花板、胶合板、百叶窗、胶合层积木的配方。这里只介绍室内与室外用胶合板的施胶配方。

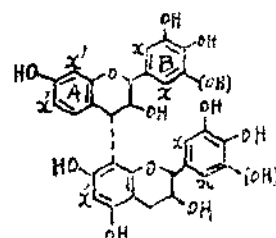


图3 单宁的结构图

x' 高活性中心  
x 活性中心

### (1) 室内用胶合板的胶合剂配方和胶压条件

|            |        |
|------------|--------|
| 黑荆树树皮抽提物   | 100份   |
| 水          | 100份   |
| 苛性钠        | 1.15份  |
| 椰子壳粉(200目) | 10~15份 |
| 聚甲醛(细粉)    | 10份    |

单板含水率4~10%，涂胶量：阔叶树材 300~400克/米<sup>2</sup>，针叶树材 400~500克/米<sup>2</sup>，开口陈放(开放堆积)时间15~60分。冷压，9公斤/厘米<sup>2</sup>，5~10分钟热压，12公斤/厘米<sup>2</sup>，120℃以上，厚度5分+1分/毫米，热堆积

24~48小时。胶合性能的检验为,冷木浸泡24小时和水煮3小时后作刀撬试验,几乎全部是木材破坏。

## (2) 室外用胶合剂配方和胶合条件

增强剂的制造:先把苯酚溶于甲醛溶液或14%NaOH溶液中,不断搅拌,在90℃时加热60分钟,然后冷却至70℃后,加入间苯二酚46份和苯酚60份,再在90℃加热60分钟,再冷却到室温。增强剂的生产配方:

|            |      |
|------------|------|
| 苯酚         | 100份 |
| 甲醛(40%)溶液  | 86份  |
| 苛性钠(14%溶液) | 18份  |
| 间苯二酚       | 46份  |
| 苯酚         | 60份  |

增强剂的使用配方:

|            |        |
|------------|--------|
| 黑荆树抽提物     | 100份   |
| 水          | 80~90份 |
| 苛性钠        | 1.5份   |
| 增强剂        | 24份    |
| 五氯酚钠       | 0.2份   |
| 椰子壳粉(200目) | 10份    |
| 聚甲醛(细粉)    | 10份    |

用温水80~90份,苛性钠1.5份溶解黑荆树抽提物,浸泡一个晚上,加入0.2份五氯酚钠作为抗菌剂,然后加入增强剂24份,椰子壳粉10份,并添加聚甲醛为硬化剂。这种胶的生活力是20℃4小时。胶合条件同室内胶合板,胶合性能的检验是冷水浸泡24小时和水煮72小时后作刀撬试验,几乎全部是木材破坏。

单宁胶合剂必须使用含量为99%的高纯度聚甲醛,但是高纯度聚甲醛价钱太贵,堀岡、管野等发表了用福尔马林进行初期缩合减少聚甲醛用量的方法。

除了黑荆树单宁以外,加拿大西部研究所的Steiner和Chow.对加州铁杉树皮中的单宁进行了研究。

## 二、木材胶合剂动向

### 1. 胶合板工业

C. Hyse 在合成酚醛树脂胶时改变苯酚、甲醛、NaOH的克分子比,研究用这些合成条

件不同的胶合剂制山茶松胶合板和所形成的胶层的基本性质。胶的合成条件是:(1)氢氧化钠对苯酚的克分子比为0.4、0.7、1.0,(2)甲醛对苯酚的克分子比为1.6、1.9、2.2,(3)树脂含量为37、40、43%。热压条件为285°F,65分钟,175磅/英寸<sup>2</sup>。闭合陈化时间20分钟,涂胶量(两面涂胶)每1000英尺<sup>2</sup>涂75磅。山茶松三合板的厚度是1/8英寸。试验结果表明,以NaOH/苯酚的克分子比为0.4最好,其它的合成条件,由于抑制了羟甲基的加成反应,胶合能力较差。

Steiner 用16种不同的脲醛树脂压制花旗松胶合板,对耐久性进行了评价。甲醛与尿素的克分子比(F/U)为1.8~2.0比1.4~1.6好得多,在加速老化的条件下胶合强度降低很少,添加核桃壳粉稍微改善了F/U是1.6的脲醛胶的耐久性。但是,加核桃壳粉后,几乎所有胶种的初期剪切胶合强度都大幅度减少。堀岡等首先试用二次加尿素法,改进克分子比为1.4~1.6的含填料胶的耐久性。胶合剂的合成条件是,加成反应时pH为8.3~8.6,缩合反应时pH为5.1~5.4,F/U为1.6和2.0各合成三次,F/U为1.4~1.8各合成四次。尿素的不同数量,靠缩合反应最终阶段第二次添加的尿素来调节。树脂的反应时间,决定于树脂固体含量为59~66%时的粘度,达到600~2600CPS时即为终点。用一系列的胶合剂做花旗松层积材,试验其胶合性能,结果表明,F/U的克分子比和二次加尿素对提高胶层的耐久性起重要作用。

Baxter和Kreibich认为,苯酚和间苯二酚或两者的其缩合树脂胶合剂的胶合耐久性良好,在战后很长一段时期里一直使用。但是,以酚醛树脂为主的胶合剂的缺点是胶合时要求较高的温度,固化时间长。以间苯二酚为主的胶合剂具有很高的反应活性,可在低温下固化,但是这些胶合剂在固化时需要足够的压力。今后研究新的胶合剂应尽量满足以下的理想性能。(1)是结构胶,(2)不蠕变,(3)室外耐久性好,(4)适用于低压胶

合, (5) 有填缝效果, (6) 室温固化, (7) 在几分钟内就有胶合性能, (8) 毒性小, (9) 设备投资少, (10) 有合适的贮存期, (11) 胶合剂的组份数不多。目前市场上出售的环氧对脂、聚氨脂等胶合剂, 一般固化时间长, 耐久性有问题, 而且还有毒性。

间位氨基酚与低分子量的苯酚甲醛缩合物进行反应, 可以得到比较稳定的线型聚合物。这种聚合物同甲醛混合后, 固化非常迅速。图 4 表明这种胶合剂是耐久性好的胶, 其结构式如图 5 所示。生活力是 20~30 秒, 固化时间 2~4 分钟, 胶的填缝效果能达 1/10 英寸压力为 5 磅/英寸<sup>2</sup> 时, 也能得到充分胶合。由于可使用时间和固化时间都很短, 胶不能渗到木材中去, 而造成胶合不良, 因此有改进的必要。

经过不断的研究, 现在已经可以实际应用。

去年九月, 在第二次胶合剂讨论会上, Lambuth 报告说, 1974 年北美 400 个工厂生产了 210 亿英尺<sup>3</sup> 的胶合板 (按厚度为 3/8 英寸计算)。针叶树胶合板用酚醛胶, 阔叶树胶合板用三聚氰胺甲醛树脂胶, 共用胶 20 亿磅。1960 年以后, 除用辊涂机外, 还用喷涂机、淋涂机、挤出机等。Kreibich 认为, 提高三聚氰胺甲醛树脂的胶合温度, 可以改进其胶合耐久性。Jabkonski 用间苯二酚树脂对湿单板进行指形胶合, 得到列于表 7 的好结果。最近, 3M 公司的 Harrall 等发展了聚氨酯型常温胶合用胶和加热胶合用胶。前者用于胶合层积木, 后者适用于胶合板。还有, Aggias 研究了溶液型聚氨酯胶。

表 7 梓木湿单板指形接合的抗弯试验

| 含水率 | 接合后, 18~25°C, 放置 72 小时                        | 接合后, 120°C 加热 1.5 小时                      | 蒸汽干燥到含水率为 90%                                 |
|-----|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 16% | 714~810~966<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (60.0%)     | 275~443~561<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (94.4%) | 418~650~781<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (68.6%)     |
| 21% | 789~883~911<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (84.2%)     | 289~339~370<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (78.3%) | 982~1,114~1,472<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (81.6%) |
| 27% | 830~1,026~1,150<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (77.6%) | 287~341~432<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (78.3%) | 888~1,028~1,109<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (80.9%) |
| 47% | 719~917~1,179<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (73.8%)   | 119~249~368<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (58.1%) | 507~778~1346<br>公斤/厘米 <sup>2</sup> (78.5%)    |

注: 括弧内的数字是同样处理的板材的抗弯强度比例。

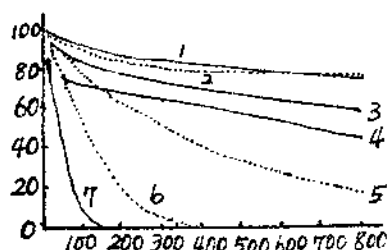


图 4 煮沸—干燥循环试验, 测胶合强度的耐久性

注: 纵座标为胶合强度残存率, 横座标为自动煮沸试验回数

1. 苯酚—间苯二酚树脂
2. 间—氨基苯酚树脂 (快固化)

3. 聚氨酯 (慢固化)
4. 环氧树脂
5. 聚氨酯 (快固化)
6. 三聚氰胺树脂
7. 三聚氰胺—尿素树脂

## 2. 刨花板工业

过去生产耐候性刨花板都用酚醛树脂胶, 西德 BASF 的 Clad 等用改性三聚氰胺树脂胶制成的刨花板, 与酚醛树脂胶刨花板进行了比较, 促进老化试验、室外试验和长期荷重试验, 表明用三聚氰胺树脂胶制造的刨花板比酚醛树脂刨花板好, 胶的配方如下:

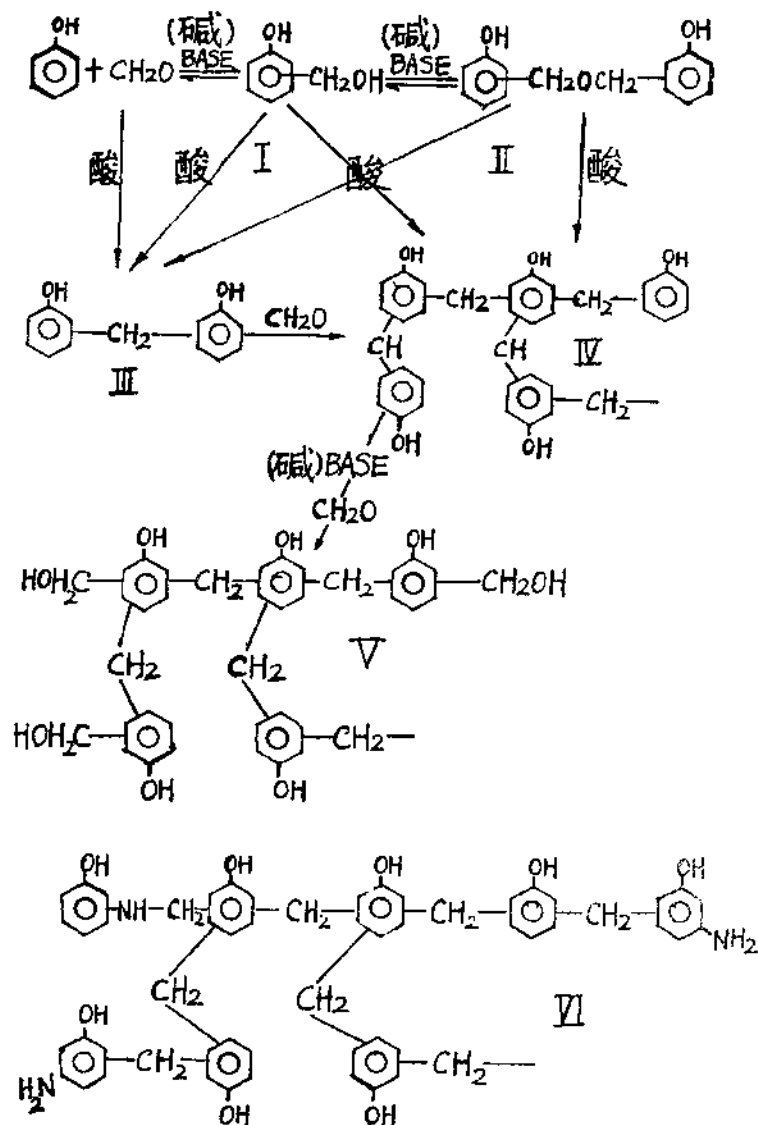


图5 酚醛树脂的初期缩聚物生成过程 (I ~ V), 及间氨基酚醛树脂

#### Kauramin 650 (粉状三聚氰胺树脂)

|          |       |
|----------|-------|
|          | 100公斤 |
| 水        | 85公斤  |
| 间苯二酚     | 5公斤   |
| 硬化剂550粉末 | 2.5公斤 |
| 乳液       | 20公斤  |

板厚36毫米, 用胶量是绝干刨花的8%, 热压条件为150°C, 18分钟。

以此条件压制的刨花板与酚醛树脂刨花板比较见表8。显然, 改性三聚氰胺树脂的刨花

板有更好的性能。

Shen 认为, 用一般的酚醛树脂制造刨花板时, 同热压板接触处的刨花板坯表面所产生的水蒸汽可以缩短热压时间, 厚度为2.5毫米的板中的酚醛树脂在一分钟以内就充分固化; 厚度为12.5毫米厚的板, 在11分钟内充分固化。用现在的加热固化法, 一方面对胶合剂加以改进; 一方面增加刨花板坯表面的水份就可以缩短热压时间。最近, 加拿大等国酚醛刨花板的生产急剧增加, 同脲醛胶的刨花板比较, 酚醛胶刨花板要在较高的温度下热压、时间较长, 这就成为生产上的难题。为了改掉这些缺点, 把刨花板坯夹在100目的网之间, 然后放在上下热压板之间, 利用板的多孔性, 从表面注入高压水蒸汽, 促使板坯中的树脂固化。Krueger 在酚醛树脂胶中加入淀粉制造高比重板。后来进一步研究了用胶化了的玉米粉加入酚醛胶中, 可以代替20%的酚醛树脂。

为了使酚醛树脂胶做的刨花板有外装饰性能, Hall 等用10%、5%的油进行处理, 还进行后加热, 与未处理的相比, 油处理后加热两者结合用最有效。

#### 3. 胶合层积木工业

Bohlen 用某种在16~27°C固化的胶合剂制造胶合层积木, 这种低温固化法的主要缺点是需要比较长的时间。为了加快生产速度, 采用的方法是, 在木材胶合以前进行热处理和积蓄热量, 帮助胶合剂固化。同过去的方法相

表 8

不同胶合剂刨花板的性能比较

|                              | 三聚氰胺树脂刨花板<br>(MF) | 酚醛树脂刨花板<br>(PF) | 试 材 数<br>MF/PF |
|------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|
| 厚 度 (毫米)                     | 36.20             | 35.34           | 30/50          |
| 容 重 (公斤/米 <sup>3</sup> )     | 596               | 553             | 30/50          |
| 含水率(%) (20°C相对湿度65%)         | 10.3              | 9.6             | 9/15           |
| 厚度膨胀率(%) ( $q_2$ )           | 1.9               | 5.3             | 30/50          |
| 厚度膨胀率(%) ( $q_{24}$ )        | 6.1               | 8.0             | 30/50          |
| 弯曲杨氏模量 (兆帕/厘米 <sup>2</sup> ) | 34.2              | 19.7            | 30/50          |
| 弯曲破坏系数 (千帕/厘米 <sup>2</sup> ) | 222               | 144             | 30/50          |
| 剥离强度 (顶部)                    | 16.8              | 8.9             | 30/50          |
| 剥离强度 (底部)                    | 18.5              | 8.6             | 30/50          |
| 水平拉伸强度                       | 5.9               | 3.4             | 30/50          |

比, 剪切强度引起了大家的重视。试材花旗松的含水率为8.8%, 比重0.47。胶合剂1是高温胶合用的苯酚、间苯二酚树脂 (含有6%的间苯二酚)。胶合剂2是常温胶合用的苯酚、间苯二酚树脂 (含有24%的间苯二酚)。按下列顺序处理试材: (1) 在温度为21°C、相对湿度为35%的条件下干燥; (2) 冷水浸泡24小时; (3) 在温度是54±5.5°C的情况下加热24小时; (4) 减压浸冷水, 在真空度是625毫米汞柱的条件下, 冷水浸渍24小时; (5) 在压力为75±4磅/英寸<sup>2</sup>的条件下, 浸注冷水; (6) 用相对湿度为30%、温度为27°C的空气, 以每分钟200~300英尺速度的风干燥88小时。这样的操作循环两次。试验结果是, 热压温度在191~260°C的范围内, 总的情况是剪切强度随着温度升高而急剧减少。即使在高温下胶合, 胶合剂2做的胶合层积木, 其剪切强度和木材破坏率, 都比胶合1的胶合层积木

好。高温胶合剪切强度不好的原因之一是, 在高温下木材纤维劣化或木材的表面失去活性。

Rudnichi (波兰木材工业研究所) 用常温固化的苯酚、间苯二酚树脂或酚醛树脂作胶合层积木的胶合剂。牌号为(1) Kauresin440, (2) Bakelite 284, (3) Cascophen, (4) Resorzinharzleim“K”。加热温度是20、40、60、80、100°C, 加热时间为60、120、180、360、720分钟, 明确了不管用何种胶合剂, 都要在40°C以上, 加热时间要超过60分钟。Brassel认为, 标准试验方法ASTMD-2559适宜于室外用胶合层积木, ASTMD-3204适宜于室内用胶合层积木。所用胶合剂为(1) 间苯二酚甲醛树脂, (2) 苯酚、间苯二酚甲醛共缩合树脂, (3) 三聚氰胺树脂, (4) 三聚氰胺、尿素、甲醛共缩合树脂等。另外, 还进一步要求具有耐火性、耐冲击性和持久性。

(李连璧译)