

酚类树脂的研究 及其应用

酚类树脂的研究及其应用

建筑科学研究院竹木结构研究组 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

內 容 提 要

本書是介紹粗酚、糠醛、木素等原料制造樹脂的初步研究成果，為解決高級防水膠合劑及玻璃鋼的原料方面提供了有益的資料。此外，書中還簡要地介紹了蘇聯在膠合木材方面的幾種常用的酚類樹脂。

本書可供木材廠、玻璃鋼廠的技術人員及科學研究人員參考。

酚類樹脂的研究及其應用

建築科學研究院竹木結構研究組 編著

1960年1月第1版 1960年1月第1次印刷 1,575冊

787×1092 $1/32$ · 50 千字 · 印張 $2\frac{1}{2}$ · 定價 (10) 0.37元

建築工程出版社印刷廠印刷 · 新華書店發行 · 書號: 1756

建築工程出版社出版 (北京市西郊百萬庄)

(北京市書刊出版業營業許可証出字第052號)

序 言

酚类树脂是純粹合成树脂中最先实现工业化的。早在十九世紀末叶，科学家已經开始研究酚类和醛类間的化学反应，但当时沒有人注意到它的工业价值。1899~1905年間，酚类树脂在各国虽然有些发展，但在应用上仍然沒有引起人們的重視，直到二十世紀初发明了热压成型的方法后，才解决了实现工业化方面和实际应用方面的关键問題。

酚类树脂的研究和应用比較多的还算是苯酚甲醚树脂。作为胶合剂，它比动植物蛋白胶有較高的机械强度和較好的耐水、耐腐和耐化学侵蝕性能，因此，酚类树脂能广泛地应用在木材加工工业、航空工业和化学工业中。

由于我国工农业的飞跃发展，各个工业部門对树脂的需要量日漸增加，而目前我国苯酚和甲醚的产量还不多，远不能满足生产的需要。因此，要求用新的廉价的而且原料来源丰富的产品来代替苯酚或甲醚。本書就苯酚甲醚、苯酚糠醚、粗酚甲醚、水溶性酚醚、水溶性磺酸酚醚、酚木素甲醚和甲醚木素树脂的制造和应用方面作了簡單的介紹。因为，我們只是在树脂的制造和应用方面做了一些工作，很少从理論方面进行探討。在整理这些报告过程中又限于水平，謬誤不当之处諒必很多，希望大家批評指正。

本書中甲醚木素树脂、酚木素甲醚树脂的制造及其应用，附录一碱木素的提取和附录二碱木素的化学分析方法为刘立雪同志整理，其他部分均由徐发泉同志整理。

目 录

序 言

冷固性粗酚树脂的制造及其应用	(1)
一、序 言	(1)
二、粗酚的提取及其性質	(1)
三、树脂的制造、規格、性質和应用	(4)
四、原料配合比和試驗方法的討論	(10)
五、結束語	(11)
热固性粗酚树脂制造玻璃鋼	(13)
一、序 言	(13)
二、粗酚的提取及其性質	(15)
三、树脂的制造、性質和应用	(15)
四、玻璃鋼的物理力学試驗方法	(19)
五、結束語	(24)
冷固性水溶性磺酸酚醛树脂的制造	(25)
一、序 言	(25)
二、树脂的制造	(26)
三、树脂的技术条件和应用	(27)
四、結束語	(28)
冷固性苯酚糠醛树脂	(29)
一、序 言	(29)
二、树脂的制造	(30)
三、树脂的配制和应用	(31)
四、原料的規格和产品的成分分析	(32)
热固性水溶性酚醛树脂	(34)

一、序 言	(34)
二、树脂的制造及技术条件	(34)
热固性甲醛木素树脂和糠醛木素树脂	(37)
一、序 言	(37)
二、树脂的制造	(38)
三、試驗結果	(40)
四、結束語	(42)
热固性酚木素甲醛树脂的制造及应用	(43)
一、序 言	(43)
二、从硫酸盐木浆廢液中提取碱木素的方法	(44)
三、树脂的制造	(44)
四、树脂的用途	(45)
五、經濟分析	(45)
六、結束語	(46)
БИАМ-Б ₃ 冷固性酚醛树脂	(46)
一、树脂的制造和反应机理	(46)
二、产品的性質、規格、用途和分析方法	(49)
三、調胶的方法和配合比	(53)
КБ-3冷固性酚醛树脂	(55)
一、树脂的制造	(55)
二、产品的性質、用途和技术条件	(57)
三、調胶的方法和配合比	(58)
СБС-1热固性酚醛树脂	(59)
一、树脂的制造	(59)
二、产品的性質、用途和技术条件	(60)
附录一 碱木素的提取	(63)
附录二 碱木素的化学分析方法	(64)
附录三 苯磺酸代替石油磺酸作合成树脂硬化剂 的試驗总结	(68)

冷固性粗酚树脂的制造及其应用

一、序 言

我国木材加工工业中，如胶合板、家具用的胶合剂和建筑工程中胶合木结构用的胶合剂，过去绝大部分是用动植物蛋白胶，如豆粉、血粉、酪素等。以上几种胶的抗水性、抗化学药品侵蚀性、防腐、防菌等性能均较差，但成本低，原料来源丰富，加工技术和设备都较简单，因此，目前在木材加工工业中仍广泛地采用它作为半防水性胶合剂。近年来，开始将合成树脂，如酚醛树脂、脲醛树脂应用在木材加工工业中。合成树脂的耐水、耐腐、耐化学侵蚀性和物理力学强度等均较优良。由于受原料的限制，合成树脂大规模地生产和广泛地应用仍有一定的限度，而且成本目前还比较高，因此迫切要求有一种新的合成树脂来代替酚醛树脂作为木材的胶合剂，要求这种胶合剂性能要良好，原料来源丰富，价格低廉。为此，我们对低温煤焦油经酸碱洗涤后所剩下的碱渣进行了一些试验。碱渣酸化后蒸馏所得的粗酚（又叫焦油酸）代替苯酚与甲醛在碱性触媒作用下缩合脱水就可以得到粗酚甲醚树脂，经试验结果证明，性能良好，可以代替酚醛树脂作为木材冷固性胶合剂。

二、粗酚的提取及其性质

自从党中央提出以钢为纲带动全面的方针以后，大大地推动了各工业部门的发展，当然也推动了煤炼焦油工业的发

展。現在，各種煤焦油的產量正在不斷地增長着。酚類化合物是各種煤焦油的主要成分之一，特別是低沸點酚類（酚、甲酚、二甲酚）可以製造合成樹脂、合成纖維、合成橡膠、染料、炸藥、醫藥、香料等產品。

在低溫煤焦油中，含有大量酚類以及其他含氧、含硫、含氮等化合物。為了提高產品質量，必須經過精制。精制的方法很多，應用比較普遍的算是酸鹼洗滌的方法。低溫煤焦油經過硫酸洗滌後去膠質，然後用氫氧化鈉中和剩餘的硫酸，並使酚類變成鈉鹽從低溫煤焦油中析出，並含有一些可溶於鹼液中的雜質，即所謂鹼渣。經過酸鹼洗滌後就可以得到合乎規格要求的各種石油產品，主要是汽油、輕柴油、重柴油等，但附帶生成的鹼渣中含有許多寶貴的化工原料，其中粗酚就是很好的一種塑料原料。

提取方法：將鹼渣用濃度20~30%的硫酸酸化（呈微酸性就可以），靜置分層，上層為粗酚和少量中性油及吡啶等化合物，下層為硫酸鈉水溶液。以上所得的粗酚並不純潔，含有中性油、膠質、水等。因此，必須要精制，精制是用蒸餾的方法除去水、膠質以及部分中性油。蒸餾溫度是截取180~230℃的餾分，餾分（也就是粗酚）中的主要成分是甲酚、二甲酚和少量苯酚、中性油等。現將其成分分析結果和其他指標如下：

名稱	含量（%）	} 含有少量乙基酚和三甲酚
甲酚	45~55	
二甲酚	25~35	
苯酚	8~15	
中性油	9.4	
水分	微量	
與10%氫氧化鈉溶液混合	全溶	

外觀

黃-綠棕色的油狀液体

比重

1.035~1.045

現將粗酚的主要成分的性質簡述如下：

苯酚(C_6H_5OH)也叫石炭酸，在粗酚中含量較少。它是白色針狀結晶体，熔点 $41^{\circ}C$ ，沸点 $181^{\circ}C$ ，比重1.071($25^{\circ}C$)，能吸收空气中的水分变成水化物($C_6H_5OH \cdot H_2O$)，这种水化物的熔点是 $17.2^{\circ}C$ 。苯酚能溶解在酒精、醚、苯、冰醋酸和甘油中。苯酚具有特殊的臭味，极毒，对皮肤有腐蝕作用，若吞入5~10克就能致命。由于苯酚富有强大的杀菌能力，因而广泛地用来作防腐消毒剂。苯酚受光綫和空气等的作用而变紅，这是由于酚内含有无机酸和高級酚类等杂质氧化所致。

甲酚($C_6H_4(CH_3)OH$)粗酚中含有甲酚的三种同分异构体，列表如下：

名 称	熔点($^{\circ}C$)	沸点($^{\circ}C$)	比 重	在水中的溶解度 (按体积計)
邻位甲酚	30	190.8	1.051	2.55%
間位甲酚	10	202.8	1.039	0.53%
对位甲酚	35	201.8	1.039	1.80%

一般由煤焦油所制得的商品甲酚中，平均含間位甲酚40%，邻位甲酚35%，对位甲酚25%。甲酚的杀菌能力是苯酚的三倍，但对水、氨水、甘油、氢氧化鈉溶液等的溶解度較苯酚为小。

二甲酚($C_6H_3(CH_3)_2OH$)属于高級焦油，在粗酚中含量較多，它的杀菌能力是苯酚的五倍，存在于煤焦油中，有六

种同分异构体，列表如下：

名 称	熔点(°C)	沸点(°C)	比重 (15°C)	在水中的溶解度
1,2,3-二甲酚	75	218	—	—
1,2,4-二甲酚	26	211.5	0.9584	微溶
1,2,5-二甲酚	74.5	211.5	1.169	在热水中微溶
1,2,6-二甲酚	49	212	—	—
1,3,4-二甲酚	65	225	—	在热水中微溶
1,3,5-二甲酚	63.2	220.2	—	—

三、树脂的制造、规格、性质和应用

根据以上的介绍，粗酚的主要成分是甲酚和二甲酚。甲酚有三个同分异构体；二甲酚有六个同分异构体，根据酚醛树脂的反应原理，酚与甲醛反应是在邻位和对位上进行，因此对于甲酚我们希望间位甲酚多，邻位和对位甲酚少一些，原因是间位甲酚仍保留有三个官能位，反应容易进行，而且缩合后所得到的树脂是热固性的，硬化后成网状结构的高分子化合物，其性能较好。而邻位和对位都只有二个官能位，要使制得的树脂硬化成网状分子比较困难。同理，要使反应容易，性能优良，希望1,3,5-二甲酚的含量多一些，其他五个异构体的含量愈少愈好，特别是1,2,4-二甲酚和1,2,6-二甲酚的含量最好少一些。理由同上，是官能位多少的关系。按理，二甲酚与甲醛缩合所得到的树脂，始终是热塑性树脂，也就是线型分子，不能成网状分子。但是据资料记载，在适当的条件下，间位也可以参与反应，这样所得到的树脂也就能从热塑性变成热固性，即从线型分子变成网状结构分子。要达到上述目的，据资料所载是改变粗酚与甲醛的

縮合比，用过量的甲醛进行反应，或者掺入一定量的苯酚也可以，同时提高树脂的硬化温度也能收到一些效果，我們就是根据上述几方面进行了一些試驗工作，所得到的效果，我們認為还是比较滿意的。現分別叙述如下：

1. 原料的比例和树脂的制造：

名称	規格	重量比
粗酚	180~230°C 馏分 去中性油	77份
苯酚	工业品，95%以上	33份
甲醛	工业品，36%	160份
氫氧化鈉	化学純	1份

按上述配合比称量的粗酚、苯酚、甲醛和氫氧化鈉放入三口燒瓶中，加热并攪拌。加热速度控制在30~50分鐘左右將溫度升至85°C，由于是放热的反应，因此注意防止内容物向外冲，故当溫度升至85°C时应停止加热。攪拌可以繼續进行。大約10分鐘左右溫度可上升至90~95°C，如不上升时可适当加热，縮合溫度保持在95°C±2°C，一直至反应物呈渾濁为止，縮合終点就是以反应物渾濁后繼續縮合30~40分鐘，即可停止反应，然后冷却靜置1~2小时，混合液就明显的分成两层，上层是水，下层是树脂，傾去上层水，然后进行減压脫水，脫水时內溫要求不超过75°C，外溫不超过90°C，真空度高的話，溫度可适当降低一些，脫水終点以出水量很少时为准。脫水刚开始反应物是呈渾濁液，等脫去大部分水分后，树脂就慢慢呈紅褐色透明粘性液体，透明后再繼續脫水30~60分鐘就可以加入20~30%的工业酒精，攪拌均匀后，冷却倒出，装瓶待用。树脂产率为125~140%。

用氫氧化鈉作催化剂縮合制得的醇溶性树脂，可以在室

溫条件下硬化胶合木材。

2. 树脂的技术条件及其应用:

(1) 树脂的技术条件:

树脂的含量(未加酒精)	91.4%
游离酚的含量	$\geq 4\%$
水分的含量	微量
聚合时间($150^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$)	75~130秒
粘度(20~30%酒精)	1000~3000厘泊

(2) 树脂胶的配方:

树脂	100份
苯磺酸(酸值116)	25~35份

按以上比例称量的树脂,然后加入硬化剂苯磺酸,如果树脂粘度较大,可在加入硬化剂之前再加入适量的酒精,搅拌均匀,搅拌速度不宜太快,温度要求保持在 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$,如温度过高,胶容易过早硬化,温度过低,则不易硬化。搅拌10~20分钟即可使用。

(3) 木材试条的规格和要求:

木材胶缝剪力强度试验所用木材分为:硬木与松木两类。一般常用的四种木材:鱼鳞云杉、红松、水曲柳、柞木。试条规格按苏联1950年中央建筑科学研究院出版的“胶合木结构设计制造规程”中规定为:长 320 ± 10 毫米,宽 60 ± 2 毫米,厚 25 ± 1 毫米;若木工技术较高时,可考虑采用以下尺寸:长 300 ± 10 毫米,宽 55 ± 2 毫米,厚 25 ± 1 毫米。对木材有下列几个要求:

a. 无木节、裂缝、腐朽、斜纹及形状异常等疵病。

6. 木材含水量要求在6~14%的范围内,最好是在7~12%的范围内,木材容重不少于0.47克/立方厘米。

Б. 木材纖維方向与胶合面是平行的，而年輪与胶合面是成 $45\sim 90^\circ$ 的角度。

Г. 木材試条最好在胶合前 2 小时刨至平滑，成对叠合时应紧密不透光。

試件的規格：胶縫剪切角必須成 90° 的角度，剪切面必須光滑而平整，試件尺寸按苏联規範中規定長 50 ± 0.5 毫米，寬 50 ± 0.5 毫米。

試条与試件的尺寸表示如下圖：

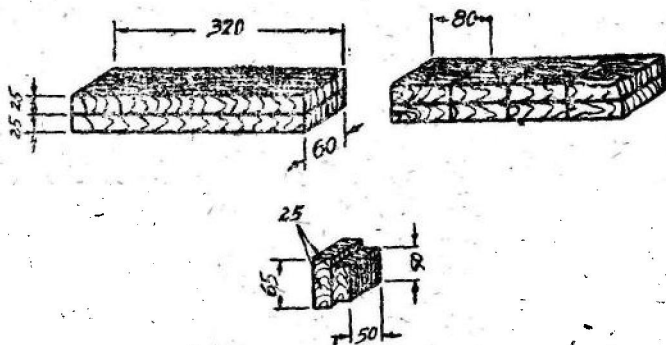


圖 1 試条和試件尺寸示意图（單位：毫米）

（4）涂胶和加压：

調制好的胶即可开始涂刷，在进行涂胶等操作时，胶液的溫度仍应保持在 20°C 左右。在涂胶前，應該把試条表面的木屑等杂物清除干净，絕不允許表面有油脂等存在。为了避免胶发生气泡，因此在涂胶时，涂胶刷子的移动应均匀地向着一个方向进行，涂胶完毕后，放置 $5\sim 10$ 分鐘，然后叠合、加压。

加压一般在 $3\sim 5$ 公斤/平方厘米的範圍內，压力的大

小視胶的粘度大小而定，如粘度大压力亦較大，反之压力小。其目的是使胶縫控制在0.1~0.3毫米左右，胶縫过厚或过薄均会影响强度。加压养护24~48小时后就可以拆除压力取出，这时最好在60°C下处理2~10小时，其目的是使硬化完全，然后在空气中养护24~48小时，最后送加工車間进行加工。

(5) 胶粘剪力强度的試驗：

a. 加工：胶合試条經过24~48小时养护后，就可以开始加工，將試条鋸成相等的四等分，然后按图1刨成合格的四个小試件，尺寸要求准确。

6. 試驗：四个合格的小試件中，取两个在干燥状态下进行干强度試驗，干强度試驗不应早于三天(从涂胶开始計)、迟于五天进行試驗，另外两个試件浸入温度为20°C的清洁水中。在水中浸泡48小时后，取出試件，將試件表面擦干，然后进行剪力强度試驗。試件泡水时应注意試件的胶縫与器皿底垂直。

試驗时把試件安置在剪切試驗用的附件上(见图2a)，然后在試驗机上(图26)进行剪力强度試驗，加荷的速度每分鐘为500~700公斤/平方厘米。

剪力极限强度按下式計算：

$$S_{max} = \frac{P_{max}}{F}$$

式中：

P_{max} ——最大剪力荷重；

F ——剪力面积，

3. 原料粗酚的处理：

在180~230°C馏分的粗酚中含有10%左右的中性油，对于树脂在室溫条件下硬化胶合木材的强度有很大的影响，

为了得到較理想的結果，必須去掉中性油。我們采用以下两种方法除去中性油：

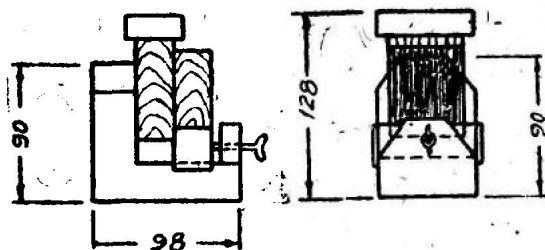


图 2a 剪力强度試驗
用附件（單位：毫米）



图 26 剪力强度試驗

（1）用碱液洗滌法除去中性油 將粗酚用濃度10~15%的氫氧化鈉溶液抽提，酚類與氫氧化鈉化合而生成水溶性的酚鈉鹽，這樣酚類便轉入水溶液中與中性油分開，然後將酚鈉鹽用直接火加熱蒸出其溶解的中性油，待蒸餾瓶中的酚鹽冷卻後，用濃度20~30%的硫酸酸化（呈微酸性即可）。然後再進行精密蒸餾，截取180~230°C餾分，蒸出物就是除去中性油的精粗酚。

（2）用苯抽提法除去中性油 其原理是利用中性油溶于苯的性能而苯不溶于水，然後將粗酚碱化變成能溶于水的鈉鹽，而使粗酚與中性油分開。具體操作方法是：將粗酚用濃

度10~15%的氫氧化鈉溶液碱化，然后用苯抽提，靜置待分成清楚的两层后，上层为苯层，下层为酚的鈉盐水溶液，用分液漏斗将下层鈉盐水溶液分出，重复抽提2~3次，然后用濃度20~30%硫酸酸化，最后就可以进行精密蒸餾，截取180~230℃餾分，蒸餾液就是除去中性油的精粗酚。

4. 試驗結果列表于下：

胶結剪力强度試驗結果

(强度單位：公斤/平方厘米)

樹 种	干燥情況下		煮沸1小时后		浸水24小时后	
	剪力强度 最低~最高 平均	破坏 情况	强度 最低~最高 平均	破坏 情况	强度 最低~最高 平均	破坏 情况
紅 松	56~94 75	70% 沿木材 破坏	46~65 55.5	70% 沿木材 破坏	48~54 56	60% 沿木材 破坏

上述試驗結果証明，粗酚甲醛树脂胶胶合松木的干湿剪力强度均达到苏联規定的防水性胶的标准，极个别的强度較規定的低一些，但也是沿木材破坏，湿强度也有类似的情况，所以我們認為粗酚树脂是可以代替酚醛树脂作为防水性胶来胶合松木。

四、原料配合比和試驗方法的討論

上面所介紹的是一个克分子粗酚（系平均分子量，其中还掺有30%的苯酚），与二个克分子甲醛縮合，接触剂是采用氫氧化鈉，用量是每克分子粗酚为一克（固体），这个原料配合比經我們进行各种配合比的比較試驗后，認為是較好的一个，基本上可以应用。我們曾經采用过的配合比是粗酚：甲醛为1:1，1:1.5，1:2，1:2.5，苯酚掺入量为10%，

20%，30%，50%，和不掺苯酚的。粗酚采用除去中性油和不除去中性油两种，接触剂用氢氧化钠和氢氧化氨两种，縮合溫度采用过 70°C 以下和 $95^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。根据我們試驗所得到的数据和观察到的一些現象，我們有下列几点意見，提出來討論，由于我們工作做的不多，又限于水平，这些意見一定有很多錯誤的地方，請大家批評指正：

(1) 制造冷固性粗酚甲醛树脂作木材胶合剂，必須去掉中性油，否則对胶合剪力强度有很大的影响。

(2) 我們所用的粗酚，其成分大部分是二甲酚和甲酚，苯酚含量較少，因此所制得的树脂在室溫条件下硬化，所需時間很長，而且加热会变軟，强度低，但是掺入苯酚后情况有些好轉，經初步試驗掺入苯酚量30%較好（指粗酚量而言），能显著地提高其胶合强度，多加或少加对胶合强度都不好。

(3) 用氢氧化钠作接触剂所制得的粗酚树脂可以在室溫条件下硬化，也就是說在树脂中加入一定量的硬化剂后可以在室溫条件下使之硬化，不加硬化剂而加热也可以达到硬化的目的。但是用氢氧化氨作接触剂縮合所得到的树脂，就很难在室溫条件下硬化，要加热才能使之硬化。

(4) 用过量的甲醛效果較好，其中粗酚：甲醛以1:2的最好。用1.2和1.5克分子甲醛所制得的树脂，强度接近用2个克分子甲醛的，但破坏情况不好。当甲醛用量再提高时，对树脂的胶合性能并没有什么提高，相反使游离甲醛的含量增加，操作时毒性大，同时也增加树脂的成本。

五、結 束 語

由于石油工业的飞跃发展，低温煤焦油的产量日益增