

 印刷工业出版社分社

单宁胶黏剂 化学

张伟

主编



文化发展出版社
Cultural Development Press

单宁胶黏剂 化学

张伟

主编

DANNINGJIAONIANJI
HUAXUE



文化发展出版社
Cultural Development Press

图书在版编目 (CIP) 数据

单宁胶黏剂化学 / 张伟主编. — 北京 : 文化发展出版社, 2019.12

ISBN 978-7-5142-2842-7

I. ①单… II. ①张… III. ①植物单宁-植物胶黏剂-化学工业 IV. ①TQ432

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第238429号

单宁胶黏剂化学

主 编: 张 伟

责任编辑: 张 琪

责任校对: 岳智勇

责任印制: 邓辉明

责任设计: 侯 铮

出版发行: 文化发展出版社 (北京市翠微路2号 邮编: 100036)

网 址: www.wenhua fazhan.com www.printhome.com www.keyin.cn

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京建宏印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

字 数: 289千字

印 张: 22

印 次: 2020年6月第1版 2020年6月第1次印刷

定 价: 89.00元

I S B N : 978-7-5142-2842-7

◆ 如发现任何质量问题请与我社发行部联系。发行部电话: 010-88275710

前言

PREFACE

2017年我国人造板产量3.15亿立方米，消耗胶黏剂超过1200万吨，每年使用大量的化石原料。而木材加工行业产生大量的树皮资源（含大量高活性单宁）产量大、利用率低。本书利用各类型树皮提取物单宁为原料，开发低成本、环保型胶黏剂。内容与《国家中长期科学和技术发展规划纲要》相衔接，属于农林生物质综合利用的研究范畴，已经明确列入农业领域的优先主题。树皮，指树干中包括韧皮部、皮层和多次形成累积的周皮以及木栓层以外的一切组织，约占树干体积的9%~15%、占树干绝干质量的13%~21%。现今，大部分树皮被用作燃料提供热量或被作为有机肥使用，而在部分地区超过一半的树皮被以垃圾的形式填埋。与煤炭相比，树皮燃烧回收热量的利用方式并非是树皮高效利用途径，树皮燃烧所产生的热值不仅较低，10吨绝干树皮完全燃烧所产生的总热量只相当于7吨原煤所产生的热值，而且树皮的低燃烧点和大量的灰粉会对燃烧器产生损坏。树皮中含有较多的亲脂性抽提物和芳香化合物，影响到木质纤维水解产生糖类及其发酵制备燃料酒精。因此，重点研究利用树皮中含量较高的多酚类化合物（如单宁）与醛类物质反

应生成酚醛类树脂，并应用于胶黏剂或泡沫材料，具有重要的经济、社会和环境意义。

现阶段，工业所需的化工原料和能源大多来自于化石原油，但储量有限的化石原油的快速消耗及原油价格的波动促使研究者寻找替代原料与能源。而由树皮抽提出来的单宁是植物体内产生的一种可溶于水的天然多酚类化合物，其分子结构中含有许多酚类物质（如苯酚、间苯二酚、双酚 A）的单元结构和化学反应活性位点，因此理论上其可用来替代酚类物质合成酚醛类树脂。

因此研究制备单宁基酚醛树脂并开展分子定向合成、共聚机理、固化反应动力学等基础理论研究，对促进生物质资源高值化利用，降低木材胶黏剂产业综合成本，推动生物质能源、材料产业化发展具有重要意义。

本书针对我国酚醛树脂行业过度依赖石化资源，植物单宁活性高、来源广泛、利用率低的现状，以制备高性能单宁基酚醛树脂为目标。首先重点介绍以低成本、产量大、富含单宁的落叶松树皮粉为原料，制备树皮粉、尿素共缩聚改性酚醛树脂，并作为胶黏剂应用于人造板工业中。其次以缩合类单宁（落叶松单宁、马占相思单宁）为原料，重点介绍缩合类单宁的不同解聚方法、解聚机理、低分子量降解产物分子结构等，缩合单宁解聚产物-尿素-苯酚-甲醛共聚机理和逐步共聚反应过程，并作为胶黏剂应用于人造板工业中。最后以橡椴树皮提取物水解类橡椴单宁

为原料，通过原料分析，制备橡木单宁-尿素-苯酚-甲醛树脂，并应用于木材胶黏剂。本书内容涵盖了目前国内在胶黏剂领域应用的主要单宁种类：落叶松单宁和橡木单宁。本书的选题特点是紧扣国家可持续发展的基本国策，结合我国生物质资源丰富但利用率低的基本国情，为推动我国生物质材料的快速发展提供了知识储备。

第一，以落叶松树皮粉为原料，苯酚为液化剂，氢氧化钠、无水亚硫酸钠、亚硫酸钙为碱性催化剂，对树皮粉进行活化处理。活化后的树皮粉、尿素、甲醛在碱性条件下发生共聚反应，制备了一系列 U/PT 质量比为 20% ~ 60%，T/PT 质量比为 0% ~ 33.4% 的树皮粉-尿素-酚醛树脂胶黏剂 (PTUF)。该系列 PTUF 树脂胶黏剂可用于制备杨木三合板，63℃ 水浸泡 3h 后，胶合强度符合 II 类板要求；一部分三合板在 100℃ 水浸泡 3h 后，胶合强度可达 I 类板要求。该树脂胶黏剂通过落叶松-尿素-苯酚-甲醛树脂结构的设计，实现生物质原料的全质化利用和对石化原料的高配比替代。该系列树脂胶黏剂成本低廉，毒性小，制备工艺简单，操作易控。

第二，以从落叶松树皮中提取得到的缩合类落叶松单宁和低成本原料尿素为原料，复合改性酚醛树脂，采用直接共聚的方法，研究了质量比为 0% ~ 40% 的 U/PT 和质量比为 0% ~ 40% 的 T/PT 对尿素酚醛树脂胶黏剂 (PTUF) 的影响。当单宁当量为 1.5 时，制备的 PTUF 树脂胶合

强度最高，在此基础上，当添加量 T/PT=30%，U/PT=30% 时，制得的 PTUF 树脂胶黏剂各方面的性能最好，并且胶合强度均符合国家标准 GB/T 14074—2006 中 I、II 类胶合板的胶合强度指标值。利用生物质原料橡木单宁和廉价的尿素代替部分昂贵的苯酚，既环保又具有一定的经济效益。并且，实验中通过比较发现，固化剂 A 能显著缩短 PTUF 树脂凝胶时间，对 PTUF 树脂胶快速固化有着明显的作用。

第三，采用不同配比的氢氧化钠 / 尿素碱性处理液处理过的马占相思单宁改性酚醛树脂，采用共缩聚工艺，分别研究了不同苯酚替代率、甲醛 / 苯酚摩尔比和氢氧化钠 / 苯酚 (NaOH/P) 比例的改性酚醛树脂胶黏剂的性能，采用各因素优化后的碱性处理液处理单宁改性酚醛树脂；通过检测胶合板的胶合强度和甲醛释放量对改性酚醛树脂的制备工艺进行优化。当用氢氧化钠与尿素的比率为 12/7 处理马占相思单宁，其处理产物与苯酚、甲醛发生共缩聚反应，得到的单宁改性酚醛树脂有比较好的胶合强度和较低的甲醛释放量。当摩尔比为 2.2、NaOH/P 为 0.45 时所制备的单宁改性酚醛树脂的胶合强度均在 0.95MPa 以上，其中单宁替代率能达到 50%，均能达到国家 I 类板的标准，甲醛释放量都在 0.5mg/L，当单宁替代率为 5% 时，甲醛释放量最低为 0.13mg/L。热压温度选择 130℃ 条件下胶合板强度能达到 1.19MPa，满足国家 I 类板标准要求。

第四，通过对落叶松单宁大分子进行解聚预处理和对糠醛进行开环

预处理,提高反应活性,制备单宁-甲醛-糠醛共缩聚树脂胶黏剂,对共缩聚树脂的化学结构、固化、流变、热稳定性进行表征;利用单宁解聚产物与酚醛树脂共混,制备胶合板用胶黏剂对单宁和糠醛分别进行解聚和开环预处理可提高反应活性,制备出性能良好的单宁-甲醛-糠醛共缩聚树脂胶黏剂。糠醛替代甲醛 10% 时,单宁-甲醛-糠醛共缩聚树脂胶黏剂体系中游离甲醛含量从不添加糠醛时的 5.57% 降至 1.77%;糠醛替代部分甲醛可使单宁基胶黏剂固化断面变得紧密和光滑,可以提高单宁基胶黏剂的热稳定性。单宁解聚产物可与酚醛树脂共混,制备胶合板用胶黏剂。单宁解聚产物与酚醛树脂相溶性好,添加量为 30% 时,共混胶黏剂涂覆性能良好;解聚单宁添加量升高,胶黏剂胶接性能下降。

第五, 橡碗单宁改性酚醛树脂 (VTPF) 形成共缩聚结构,具有良好的胶合强度和优异的综合性能。其中橡碗单宁替代 40% 苯酚的 VTPF 树脂能满足国家标准 I 类胶合板胶合强度的要求和 E0 级胶合板甲醛释放量的要求。相比于 PTF 树脂,添加尿素的 PTUF 树脂中含有羟甲基脲结构,使得 PTUF 树脂的胶接性能有所下降,但仍能满足国家标准 I 类胶合板胶合强度的要求;另外 PTUF 树脂的黏度明显下降,贮存稳定性显著提高。醋酸锌等催化剂可提高 VTPF 的胶接性能与固化速度。催化剂促进了高邻位酚醛树脂结构的形成,同时促进了生物质与苯酚、甲醛之间的共缩聚反应;催化剂作用下橡碗单宁替代 40% 苯酚的 VTPF 树脂具有良好的综合性能和较高的胶合强度;DSC 的研究结果表明,催化剂的

添加，降低了 VTPF 树脂的固化温度。氢氧化钠 / 尿素水溶液处理生物质原料能够有效降低生物质改性酚醛树脂的黏度，同时贮存稳定性明显提高。研究结果显示，氢氧化钠 / 尿素水溶液处理橄榄单宁替代 30% 苯酚的 U-VTPF 树脂的固化温度低，表明氢氧化钠 / 尿素水溶液处理能够促进橄榄单宁改性酚醛树脂的固化性能。

本书为实现生物质原料在 高分子材料领域对石油原料的有效替代做出贡献，为单宁基酚醛树脂的进一步深入研究和产业化发展提供了技术支持。

本书适合从事天然高分子材料相关领域的科研人员、教师和研究生阅读，也适合用作研究生、本科院校学生的专业教材。

目录

CONTENTS

第1章 / 绪论 / 001

- 1.1 酚醛树脂 / 001
- 1.2 酚醛树脂合成理论 / 004
 - 1.2.1 热塑性酚醛树脂合成机理 / 004
 - 1.2.2 热固性酚醛树脂合成机理 / 005
 - 1.2.3 反应参数对酚醛树脂合成的影响 / 010
- 1.3 酚醛树脂胶黏剂现存问题 / 011
 - 1.3.1 固化速率慢 / 011
 - 1.3.2 价格相对较高 / 011
 - 1.3.3 含有游离苯酚 / 012
- 1.4 木材胶黏剂用的改性酚醛树脂的研究进展 / 012

- 1.4.1 树皮粉改性酚醛树脂的研究 / 013
- 1.4.2 尿素改性酚醛树脂的研究 / 015
- 1.4.3 木质素改性酚醛树脂的研究 / 022
- 1.4.4 其他改性 / 029
- 1.5 单宁 / 039
- 1.6 单宁木材胶黏剂研究现状与存在问题 / 043
 - 1.6.1 单宁木材胶黏剂研究现状 / 043
 - 1.6.2 单宁木材胶黏剂存在问题 / 046
- 1.7 单宁改性酚醛树脂胶黏剂研究现状与存在问题 / 049
 - 1.7.1 单宁改性酚醛树脂胶黏剂研究现状 / 050
 - 1.7.2 单宁改性酚醛树脂胶黏剂存在的问题 / 057
- 1.8 单宁解聚预处理技术 / 057
 - 1.8.1 离子液体处理生物质材料 / 058
 - 1.8.2 氢氧化钠/尿素碱性处理液处理生物质 / 059

第2章 / 落叶松树皮粉 - 尿素 - 苯酚 - 甲醛树脂胶黏剂制备和性能研究 / 063

- 2.1 前言 / 063
- 2.2 落叶松树皮粉成分测定方法 / 063
 - 2.2.1 水分的测定 / 063

- 2.2.2 不溶物的测定 / 064
- 2.2.3 总抽出物的测定 / 065
- 2.2.4 落叶松树皮粉成分测定结果 / 066
- 2.3 落叶松树皮粉 - 尿素改性酚醛 (PBUF) 树脂的制备与性能检测方法 / 067
 - 2.3.1 落叶松树皮粉的预处理 / 067
 - 2.3.2 PBUF树脂的制备 / 068
 - 2.3.3 PBUF树脂的理化性能检测 / 068
- 2.4 PBUF 树脂合成机理 / 072
- 2.5 PBUF 树脂合成工艺优化 / 074
 - 2.5.1 不同催化剂用量 / 074
 - 2.5.2 不同苯酚和水添加方式 / 076
 - 2.5.3 不同尿素替代量 / 078
 - 2.5.4 不同落叶松树皮粉替代量 / 080
 - 2.5.5 成本核算及比较 / 081
- 2.6 PBUF 树脂的结构分析 / 083
 - 2.6.1 红外光谱分析 / 083
 - 2.6.2 DSC分析 / 086
- 2.7 本章小结 / 088
- 2.8 参考文献 / 089

第3章 / 落叶松单宁-尿素-苯酚-甲醛树脂胶黏剂的制备和性能研究 / 094

- 3.1 前言 / 094
- 3.2 落叶松单宁成分测定方法 / 094
 - 3.2.1 水分的测定 / 094
 - 3.2.2 不溶物的测定 / 095
 - 3.2.3 总抽出物的测定 / 095
 - 3.2.4 落叶松单宁成分测定结果 / 095
- 3.3 落叶松单宁-尿素-苯酚-甲醛树脂 (PTUF) 的制备与性能检测 / 096
 - 3.3.1 PTUF树脂的制备工艺 / 096
 - 3.3.2 PTUF树脂的理化性能检测 / 097
 - 3.3.3 PTUF树脂的合成机理 / 097
 - 3.3.4 PTUF树脂合成工艺优化 / 098
- 3.4 落叶松单宁改性酚醛树脂 (PTF) 的制备与性能检测 / 115
 - 3.4.1 PTF树脂的合成方法 / 115
 - 3.4.2 PTF树脂合成工艺优化 / 116
- 3.5 氢氧化钠/尿素水溶液处理落叶松单宁共缩聚改性酚醛树脂 / 126
 - 3.5.1 氢氧化钠/尿素水溶液预处理方法 / 126
 - 3.5.2 共缩聚改性树脂的分子结构和性能 / 127
- 3.6 催化剂-落叶松单宁共缩聚改性酚醛树脂的研究 / 136

- 3.6.1 催化剂-落叶松单宁酚醛树脂的合成工艺优化 / 136
- 3.6.2 催化剂-氢氧化钠/尿素水溶液处理落叶松单宁共缩聚改性酚醛树脂 / 148
- 3.7 本章小结 / 159
- 3.8 参考文献 / 160

第4章 / 缩合单宁低分子化处理制备酚醛树脂木材胶黏剂及性能 / 165

- 4.1 前言 / 165
- 4.2 马占相思单宁原料成分测定方法 / 166
 - 4.2.1 水分测定 / 166
 - 4.2.2 总抽取物的测定 / 166
 - 4.2.3 不溶物的测定 / 166
 - 4.2.4 马占相思单宁成分分析 / 166
- 4.3 马占相思单宁改性酚醛树脂 (PTF) 的制备与性能制备 / 167
 - 4.3.1 马占相思单宁改性酚醛树脂 (PTF) 的制备 / 167
 - 4.3.2 马占相思单宁改性酚醛树脂的理化性能检测 / 169
- 4.4 马占相思单宁低分子化改性工艺的优化 / 175
 - 4.4.1 碱性处理液配比的选择 / 175
 - 4.4.2 NaOH/P的选择 / 177

- 4.4.3 F/P摩尔比的选择 / 179
- 4.4.4 不同替代量的选择 / 181
- 4.4.5 不同热压温度的选择 / 183
- 4.5 马占相思单宁改性酚醛树脂分子结构和热稳定性分析 / 184
 - 4.5.1 不同单宁替代量PTF树脂的FTIR分析 / 184
 - 4.5.2 不同单宁替代量树脂的热重分析与失重速率分析 / 186
- 4.6 解聚单宁-酚醛树脂共混胶黏剂制备与性能表征 / 188
 - 4.6.1 解聚单宁-酚醛树脂共混胶黏剂制备方法 / 188
 - 4.6.2 单宁-酚醛树脂共混胶黏剂胶合强度分析 / 189
 - 4.6.3 单宁-酚醛树脂共混胶黏剂红外测试分析 / 192
 - 4.6.4 单宁-酚醛树脂共混胶黏剂热重(TG)分析 / 194
- 4.7 本章小结 / 196
- 4.8 参考文献 / 197

第5章 / 单宁-甲醛-糠醛共缩聚树脂胶黏剂制备与性能表征 / 202

- 5.1 前言 / 202
- 5.2 单宁成分分析 / 203
 - 5.2.1 分析方法 / 203
 - 5.2.2 分析结果 / 204

- 5.3 单宁 - 甲醛 - 糠醛共缩聚树脂胶黏剂制备方法 / 204
 - 5.3.1 单宁解聚预处理 / 204
 - 5.3.2 单宁-甲醛树脂胶黏剂制备 / 205
 - 5.3.3 糠醛预处理 / 205
 - 5.3.4 单宁-甲醛-糠醛树脂胶黏剂制备 / 205
- 5.4 单宁 - 甲醛树脂 (TF) 和单宁 - 甲醛 - 糠醛树脂 (TFFu) 胶黏剂性能分析 / 206
 - 5.4.1 TF 和TFFu 树脂胶黏剂理化性能分析 / 206
 - 5.4.2 TF 和TFFu 树脂胶黏剂红外光谱 (FTIR) 分析 / 207
 - 5.4.3 TF 和TFFu 树脂胶黏剂差示扫描量热法 (DSC) 分析 / 209
 - 5.4.4 TF 和TFFu 树脂胶黏剂的流变测试分析 / 211
 - 5.4.5 TF 和TFFu 树脂胶黏剂固化后断面形态分析 / 212
 - 5.4.6 TF 和TFFu 树脂胶黏剂的热稳定性 (TG) 分析 / 214
- 5.5 本章小结 / 216
- 5.6 参考文献 / 217

第 6 章 / 橡椀单宁改性酚醛树脂研究 / 224

- 6.1 引言 / 224
- 6.2 橡椀单宁共缩聚改性酚醛树脂特性及结构表征 / 226
 - 6.2.1 不同替代量VTPF树脂的基本理化性能 / 226

- 6.2.2 不同橡椀单宁替代量对VTPF树脂胶合强度和甲醛释放量的影响 / 228
- 6.2.3 不同替代量VTPF树脂的傅里叶红外光谱分析 / 231
- 6.2.4 不同替代量VTPF树脂TG和DTG分析 / 232
- 6.2.5 不同替代量VTPF树脂的DSC分析 / 235
- 6.3 橡椀单宁改性酚醛树脂的共缩聚反应机理研究 / 237
 - 6.3.1 树脂的结构表征 / 237
 - 6.3.2 橡椀单宁的化学结构特性 / 238
 - 6.3.3 PF树脂与VTPF树脂的 ^{13}C -NMR分析 / 241
 - 6.3.4 PF树脂与VTPF树脂的MALDI-TOF分析 / 246
 - 6.3.5 VTPF树脂的共缩聚反应机理探究 / 249
 - 6.3.6 VTPF树脂与PF树脂的SEM分析 / 251
 - 6.3.7 PF与VTPF树脂的理化特性及制备胶合板的胶合强度与甲醛释放量 / 252
- 6.4 橡椀单宁与尿素共缩聚改性酚醛树脂 / 253
 - 6.4.1 合成方法 / 253
 - 6.4.2 PF树脂与PTUF树脂的理化性能 / 254
 - 6.4.3 PF树脂与PTUF树脂制备胶合板的性能 / 257
 - 6.4.4 PF树脂与PTUF树脂的FTIR 分析 / 259
 - 6.4.5 橡椀单宁、PF、PTF、PUF和PTUF树脂的TG和DTG分析 / 263