# THERMAL ANALYSES OF PHENOLIC WOOD ADHESIVE CURING

Tao Dehui

*(Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, Chinese Academy of Forestry Nanjing)*

Chung-yun Hse

*(South Forest Experiment Station Pineville, LA, U. S. A.)*

**Abstract**

The curing properties of phenolic resin commonly used in manufacture of particleboard were examined by use of differential scanning calorimeter. To minimize the effect of water evaporation on the thermogram, the liquid phenolic resins were freeze-dried and sealed in stainless steel sample holders. The differential thermogram of the phenolic resin showed two exothermic peaks in the regions 140 to 145 ℃ and 155 to 160℃, the exact positions of these maxima depending on the heating rate. A heating rate of 10 to 20℃/min and sample weight of 1-3 mg were found to be most suitable for good resolution of the thermogram. The curing temperature of the liquid phenolic resin was slightly lower than that of powder phenolic resin. The heat of curing for the fresh phenolic resins commonly used in particleboard ranged from 55 to 65 cal./g.

Keywords: Phenolic resin; Heat of curing; Particleboard

# 酚醛树脂的固化热分析

陶德辉

（中国林业科学研究院林产化学工业研究所 南京）

许志九

（美国农业部林务局南方林业试验站 路易斯安那州）

## 摘 要

用差示扫描量热仪测定了刨花板用酚醛树脂的固化性能。为了消除水蒸发对热谱图的影响，液体酚醛树脂被冷冻干燥并密封在不锈钢样品盒中作测定。由差示扫描量热图可知，树脂的两个放热峰分别位于140～150℃和155～160℃，峰值的位置和加热速率有关。加热速率在10至20℃/分，样品重量为1—3毫克时可得到较好解析率的热谱图。液体酚醛树脂的固化温度稍低于粉状酚醛树脂。用于刨花板的酚醛树脂的固化热为55到65卡/克。

关键词 酚醛树脂，固化热，刨花板

## 引

碱性酚醛树脂是广泛应用的一种重要胶粘剂。在木材工业中，它被用来制取合板、刨花板和纤维板等，是抗湿耐候人造板的主要胶种之一。为了提高人造板质量，人们用各种方法对酚醛胶粘剂的胶合条件和机理进行了大量研究[1-10]。热分析法是其中一种较好的方法。

利用热分析仪（DTA、DSC）可以得到固化过程中热效应的详细资料，从而了解热固性树脂的固化性能。由于酚醛树脂化学结构复杂以及样品制备方法的不同，不同研究者得到的热分析结果往往是互相矛盾和难以用理论来解释的。1961年Nakamura[8]研究碱催化的酚醛树脂，得到的固化热效应是吸热峰，三个峰位置在60，125和185℃。White[9]把干燥树脂磨成粉状和溴化钾一起在热电偶上做成球丸作为试样，在135到150℃区域内获得放热峰，并认为峰面积和固化度有关。为了抑制水分及低挥发分挥发时的吸热效应，Kurachenkov[10]测定了样品在高压下的热谱图，得到的三个吸热峰分别在50℃，120—160℃及230—260℃。显然酚醛的固化过程是一种放热反应，得到吸热峰是无法解释的。对于这些实验结果的不一致，人们归结为是树脂配方及仪器设备不同所造成的，这种说法不能作出满意的解释。S.Chow[11]试图统一这种矛盾的结

果，他对各种碱催化及酸催化酚醛树脂在多种条件下进行了测试，得到了各种图谱，但无论是在常压或加压下，对于甲阶及线性酚醛树脂得到的大部分是吸热峰。

本文对刨花板用碱催化酚醛树脂样品进行了冷冻干燥处理，除去水分，利用密封钢盒做样品盒，比较了不同重量，不同加热速度及不同树脂的固化热效应，得到的聚合反应峰全部是放热峰。对于解释酚醛树脂的固化性能可获得较为满意的结果。

## 二、实验部分

**1．酚醛树脂样品**

酚醛树脂LA，实验室自制。苯酚、甲醛、氢氧化钠的摩尔比为1：1.9：0.4。把全部苯酚和总量三分之二的甲醛加入反应器中，升温至75℃开始反应。氢氧化钠每十分钟加一次，一小时内加完。75℃反应一小时后升温至90℃反应约2小时，测定粘度在Garden-Holt粘度F—G时，降温至75℃，加入余下的甲醛继续反应，粘度达Garden-Holt粘度H时冷却停止反应。将液体树脂冷冻干燥得粉状样品冷藏备用。

酚醛树脂LB，商品树脂。固体含量48—50%，pH10—11，粘度400—600厘泊，凝胶时间17分钟左右（100℃水浴）。将液体树脂冷冻干燥备用。

酚醛树脂LC，与LB同一商品厂家，但配方工艺不同。

酚醛树脂PD，PE，粉状商品树脂，直接作样品用。

**2．乙酰酚醛树脂样品**

冷冻干燥后的粉状酚醛树脂，每克加8毫升乙酐，3毫升吡啶，让其在室温下反应48小时，然后洗去未反应的乙酐、吡啶，冷冻干燥作样品用。

**3．DSC分析**

（1）样品盒

密封钢盒：在圆形的小钢盒中称取一定量样品，加橡胶密封圈和盖子加压密封。

敞口铝盒：在铝盒称取一定量样品，不加盖，敞口作试验。

（2）分析方法

在Perkin-Elemer DSC-2型仪器上分析。选用与样品盒相同的空盒放在对照侧。按一定的升温速度程序升温，同时记录仪在记录纸上记下热效应曲线，升到最高温度后冷却，已经固化的原树脂再运行一次，所得曲线作为基线。

（3）样品重量损失和放热量计算

重量损失计算：固化前后样品重量差对固化前样品重的百分数。

放热量计算：放热量$\Delta H = KAR/WS$，这里A：峰面积，R：记录仪量程，W：样品重，S：记录仪纸速，K：仪器常数。以铟为标准样品，求出仪器常数K。已知K，则由被测试样的DSC图可求出其放热量$\Delta H$。

## 、结果和讨论

**1．不同样品盒的比较**

以酚醛树脂LB为样品，用密封钢盒和敞口铝盒为样品盒，在DSC仪上分析。升温速

度每分钟20℃，所得DSC图如图1所示。对于敞口样品盒，DSC图上在75℃和190℃左右呈现明显的吸热峰，重量损失达18.4%，测得的固化热只有19.5卡/克（见表1），这是由于大量挥发分的挥发所致。相形之下，密封钢盒可抑制挥发分的挥发，重量损失只有3.7%，所得固化热为54.6卡/克。V. A. ERÄ[13]报道，随着苯酚和甲醛比值的不同，碱性酚醛树脂固化热在42.6卡/克到67卡/克之间，利用密封钢盒测得的值和文献值是一致的。

表1　　样品盒对固化热的影响

Table 1　　Effect of capsule on heat of curing

| 样品盒 Capsule | 样品重(毫克) Sample weight mg | 重量损失% Weight loss % | 放热量 卡/克 Heat of curing Cal./g | 反应峰温℃ Peak reaction temp ℃ |
|---|---|---|---|---|
| 密封钢盒 Sealed capsule | 3.01 | 3.7 | 54.6 | 140,159 |
| 敞口铝盒 Open capsule | 5.23 | 18.4 | 19.5 | 140,160 |

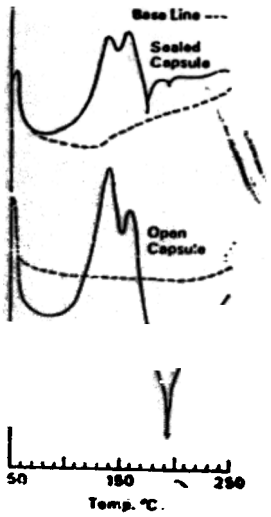



图1　样品盒对固化热的影响。基线上方为放热方向，下方为吸热方向。

Fig　Effect of capsule on heat of curing. Peak above base line is exothermic and peak below base line is endothermic.

2．样品重量对结果的影响

称取不同重量的LB树脂，在相似条件下进行DSC分析，所得结果如表2所示。

在理想条件下，样品重量不影响DSC分析结果，但实际上由于仪器的灵敏度及其它因素，使重量影响到实验结果的准确性。本实验中，样品重量在1毫克以下时，峰形平缓（见图2），不能显示出LB树脂的特征双峰，所得的放热量值偏高。样品量1毫克

表 2 样品重量对固化热和反应峰温的影响

Table 2 Effect of sample weight on heat of curing and peak reaction temperature

| LB 树脂重量 毫克 Weight of LB resol mg | 重量损失 % Weight loss % | 放热量 卡/克 Heat of curing Cal./g | 反应峰温 ℃ Peak reaction temp ℃ | |
|---|---|---|---|---|
| 0.25 | 1.6 | 84.6 | | |
| 0.51 | 3.9 | 81.2 | 143 | / |
| | 5.8 | 59.5 | 142 | 159 |
| 2.20 | 4.5 | 59.8 | 141 | 159 |
| 3.01 | 3.7 | 54.6 | 140 | 159 |
| 4.90 | 2.7 | 55.2 | 142 | 159 |

以上时峰形特征明显，所得放热量值较为准确。太多的样品用量也会影响放热量测定的准确性。

从图 2 可以看到，LB树脂在170℃有一个明显的吸热效应，这是因为剧烈的交联固化反应生成的水分在树脂的外表粘膜内形成一个个小鼓泡，当温度升到 170℃ 时这些鼓泡因受热膨胀而先后破裂，伴随着水分挥发吸收很多热量，因此在DSC图上呈现明显的吸热效应。

### 3．升温速度对结果的影响

以 5 、10、20、40、80℃/分的速度程序升温，测定LB树脂的DSC 曲线如图 3 所示。升温速度为 5 、10、20℃/分时 DSC 图具有良好的峰形特征，热谱图的解析率较高。当升温速度为40℃/分时，双峰分布已不明显，升温速度为80℃/分时，DSC图上只呈现一个峰。综合考虑样品用量和升温速度，其较佳范围是样品用量 1 至 3 毫克，升温速度每分钟10至20℃。

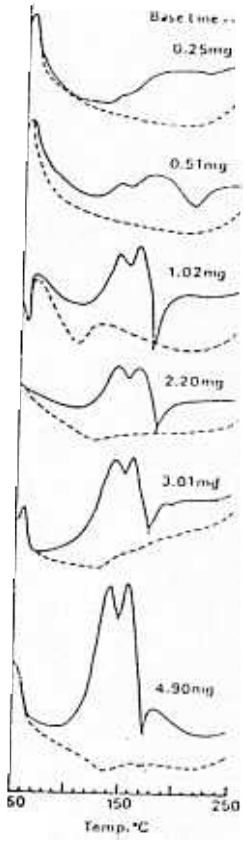



图 2 样品重量对DSC图的影响。基线上方为放热方向，下方为吸热方向。

Fig. 2 Effect of sample weight on DSC thermograms. Peak above base line is exothermic and peak below base line is endothermic.

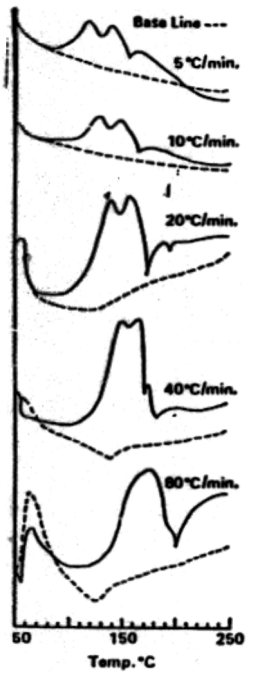



图 3　升温速率对DSC图的影响。基线上方为放热方向；下方为吸热方向。

Fig. 3　Effect of heating rate on DSC thermograms. Peak above base line is exothermic and peak below base line is endothermic.

表 3 列出了升温速度不同时，LB 树脂的放热量和重量损失。放热量随升温速度增加略有增加。重量损失随升温速度增加而减少。

随着升温速度增加，峰顶温度向高处迁移，以升温速度的对数值为横座标，以峰顶温度为纵座标可得到相当准确的线性关系（图 4 ）。由 $T_1$ 和 $T_2$ 所得的曲线并不平行，因为峰间距随升温速度增加而减小。

表 3　升温速率对重量损失、固化热和固化温度的影响

Table 3　Effect of heat rate on weight loss, heat of curing and curing temperature

| 样品重(毫克) Sample weight mg | 升温速度 ℃/分 Heating rate ℃/min | 重量损失 % Weight loss % | 放热量 卡/克 Heat of curing cal./g | 反应峰温(℃) Peak reaction temp. (℃) | | 峰间距 ℃ ΔT ℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $T_1$ | $T_2$ | |
| 5.67 | 5 | 9.9 | 48.8 | 121 | 141 | 20 |
| 4.62 | 10 | 4.8 | 53.2 | 130 | 150 | 20 |
| 3.01 | 20 | 3.7 | 54.6 | 141 | 159 | 18 |
| 3.53 | 40 | 2.3 | 55.5 | 153 | 169 | 15 |
| 3.06 | 80 | 2.0 | 56.4 | / | 179 | / |

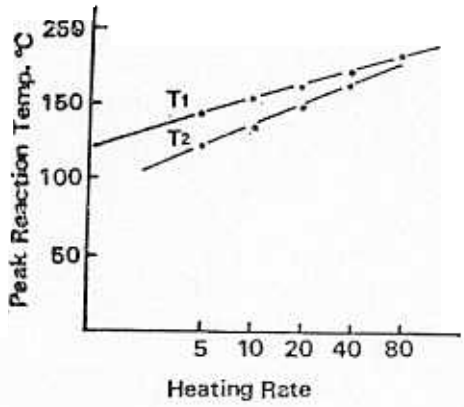


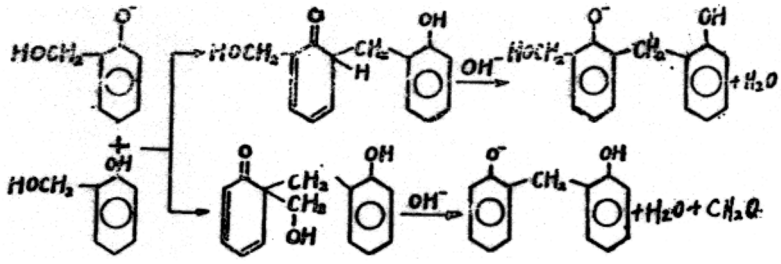

图4 升温速率和反应峰温间的关系

**Fig. 4** Relationship between heating rate and peak reaction temperature.

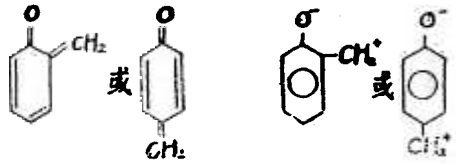
**4．羟基在加热固化中的作用**

将碱催化液体酚醛LA冷冻干燥，然后在吡啶催化下与乙酐反应，使树脂中羟基变成酯基，测定乙酰化LA树脂与非乙酰化LA树脂的DSC曲线，所得结果如图5所示。未乙酰化树脂放热峰集中在100—200℃之间，而乙酰化树脂150℃才开始固化，在150℃以下乙酰化树脂是稳定的。

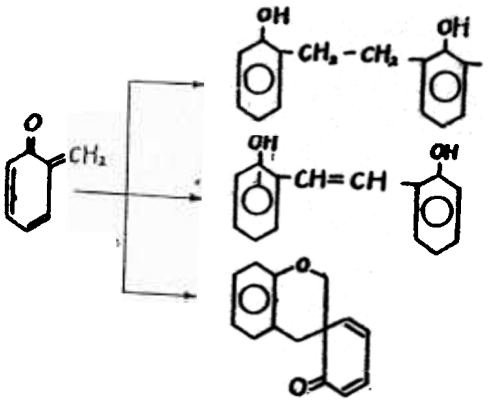
在碱性催化剂作用下，甲醛和苯酚反应所制得的酚醛树脂中含有多种化合物。有的研究者[13-14]认为碳阳离子的亲核反应在固化中是最重要的，缩聚主要发生在羟甲基化的苯酚环上，以次甲基键相连结。




也有的文献[15-18]认为在加热固化时存在着中间产物醌甲基化物。




醌甲基化物间发生反应而聚合




在上述两种固化机理中都存在着中间产物醌衍生物O= ，酚羟基乙酰化后，这种醌衍生物很难形成，固化反应将困难得多。另外—$CH_2$-OH 乙酰变成

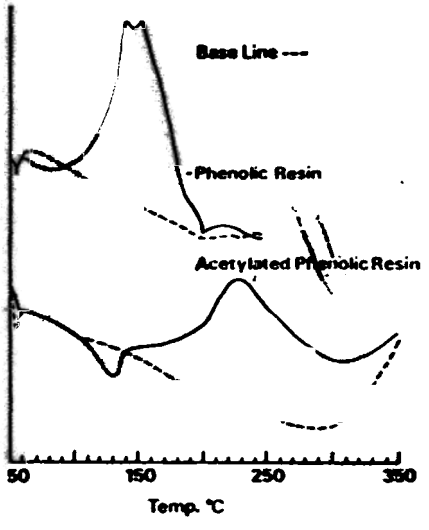



图 5　酚醛树脂的乙酰化对DSC图的影响。基线上方为放热方向；下方为吸热方向

Fig 5　Effect of acetylation of phenolic resin on DSC thermograms. Peak above base line is exothermic and peak below base line is endothermic.

$CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$后也使交联反应增加困难。因此乙酰化树脂的固化反应在150℃以上才开始，320℃以上才趋于完全。

**5．几种酚醛树脂的比较**

对实验室自制的液体树脂LA，商品液体树脂LB、LC，商品粉状树脂 PD，PE 进行DSC分析，所得结果如表 4 所示。

表 4 不同酚醛树脂的固化性能

Table 4 Curing properties of various phenolic resins

| 树脂样品 Sample resins | 升温速度 ℃/分 Heating rate ℃/min | 重量损失 % Weight loss % | 放热量 卡/克 Heat of curing Cal./g | 反应峰温 ℃ Peak reaction temp. ℃ |
|---|---|---|---|---|
| LA | 20 | 2.6 | 59.3 | 144 |
| LB | 20 | 3.7 | 54.6 | 140 159 |
| LC | 20 | 2.5 | 64.4 | 155 |
| PD | 20 | 3.9 | 38.2 | 160 190 |
| PE | 20 | 3.4 | 65.1 | 139 181 205 |

所有树脂都以密封钢盒为样品盒，因此重量损失均在4％以下。树脂固化的放热量在55—65卡/克之间。但PD例外，明显的偏低，也许是树脂存放时间太长（该树脂已在室温，约25℃下存放两年以上），反应性降低的缘故。不同树脂其放热峰形也不同（图7）。

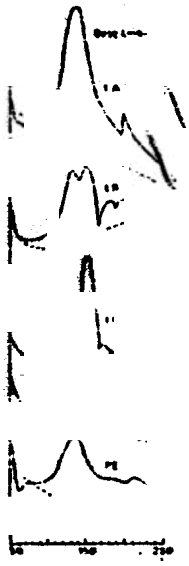


图6 各种酚醛树脂的DSC图。基线上方为放热方向；下方为吸热方向。

Fig. 6 DSC thermograms of various phenolic resins. Peak above base line is exothermic and peak below base line is endothermic.

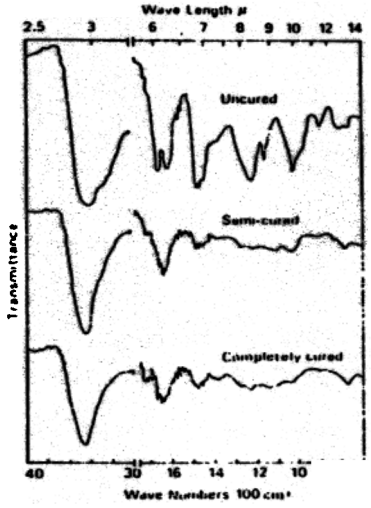



图7 酚醛树脂在不同固化阶段的典型红外谱图

Fig. 7 Typical IR spectra of phenolic resin at various curing stage.

利用红外光谱分析了LB树脂的未固化、半固化和全固化的样品。半固化和全固化分别指固化反应进行到150℃和250℃所得的样品。从图7的红外谱图中可以看到，随着固化反应进行，3400〔厘米〕$^{-1}$处的－OH吸收带，1010〔厘米〕$^{-1}$处的醇羟基吸收带逐步减小，表明醇羟基随交联反应进行而减小。1600〔厘米〕$^{-1}$附近的苯环骨架振动峰也迅速减弱，这是因为苯环在进入交联网络后自由振动减弱。对于全固化LB树脂来说，1700〔厘米〕$^{-1}$附近的－C＝O吸收峰有较大增强，也许在固化过程中有某种酚醛结构生成。

## 四、结　　论

差示扫描量热仪（DSC）是分析酚醛树脂热固化性能的一种有效仪器，从树脂的DSC图上可以了解其固化的机理及过程。通过了解树脂的固化温度和放热区域，可以指导我们设计更为合理的加热固化程序。样品制备时应冷冻干燥除去水分，以避免水分挥发对树脂热谱图的影响。利用密封样品盒可减少挥发分的挥发造成的误差。样品用量1—3毫克，升温速度10—20℃/分时可得到较为准确和较高解析率的DSC图。实验结果表明，常用的人造板酚醛树脂的固化放热量在55—65卡/克之间，液体树脂的固化温度稍低于粉状树脂。

### 参 考 文 献


〔1〕Onishi, H. and T., Goto, Proceeding of the 7th Symposium on Adhesion and Adhesives, p.3, (Tokyo) 1969.

〔2〕Chow, S.Z. and W.V. Hancock, Forest Prod.J., 19(4), 21(1969).

〔3〕Piuar, W. O., Forest Prod. J., 16(6), 29(1966).

〔4〕Lewis, A.F., SPE Transaction, p.201, 1963.

〔5〕H. Alaminov, R. Markova and S. Slavova, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1533(1976).

〔6〕Robert, A. Spurr, Edward H. Earth and Howard Myers, Industrial and Engineering Chemistry, 49(11), 1838 (1957).

〔7〕Robert, A. Spurr, Daniel C. Pease et al., Industrial and Engineering Chemistry, 49(11), 1839(1957).

〔8〕Y.Nakamura, Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 392(1961).

〔9〕R. H. White and T. F. Rust, J. Appl. Polymer Sci., 9, 777(1965).

〔10〕Kurachenkov, V. I. and L. A. Igonin, J. Polymer Sci., A-1, 9, 2283 (1971).

〔11〕S. Chow and P. R. Steiner, J. Appl. Polymer Sci., 23, 1973(1979)

〔12〕V. A. ERÄ, J. Thermal Analysis, 25, 79(1982).

〔13〕Megson, N.J.L., Phenolic Resin Chemistry, London Butterworth(1958).

〔14〕Yeddanapalli, L. M., Francis, D. J., Macromol. Chem. 55, 74 (1962).

〔15〕Hultzsch, K., Ber. dtsch chem. Ges. 74, 898(1941).

〔16〕Hultzsch, K., Angew. Chem. A60, 179(1948).

〔17〕Von Euler, H., Adler, E., Cedwall, J. O., Ark. Kemi. Min. Geol. 14A, No.14 (1941).

〔18〕Von Euler, H., Adler, E., Cedwall, J. O., Ark. Kemi. Min. Geol. 15A, No.11(1942).