

文章编号: 1674-9057(2019)02-0446-07

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2019.02.026

# 基于淀粉液化的APF树脂的合成及表征

王凯伦, 刘雪纯, 甘卫星, 张晨晨, 农光再, 陈绪高, 张一甫

(广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530004)

**摘要:**以淀粉、苯酚、甲醛为主要原料合成液化淀粉改性酚醛树脂(APF),对APF树脂的合成工艺及性能进行探讨,并分析液化产物及APF树脂的分子结构,测定APF树脂的分子量。正交试验表明,APF树脂的最佳合成工艺为甲醛与苯酚的摩尔比为1.6:1,苯酚与淀粉的质量比为2.0:1,氢氧化钠与苯酚的摩尔比为0.375:1。在此条件下,胶合强度为1.061 MPa,储存期可达69 d(25℃),液化残渣率仅为0.174%。FT-IR分析结果表明:液化阶段淀粉水解生成葡萄糖和少部分5-羟甲基糠醛,并与苯酚形成芳基醚键结构;合成阶段芳基醚键断裂,苯酚优先羟甲基化,葡萄糖或5-羟甲基糠醛可能在羟甲基苯酚的邻位和对位发生缩聚或缩醛反应生成APF树脂。GPC测试结果表明APF树脂的数均分子量为1 271。

**关键词:** APF树脂; 正交实验; FT-IR; GPC

**中图分类号:** TQ32

**文献标志码:** A

## 0 引言

随着化石能源的日益枯竭,生物质改性传统合成有机高分子材料成为了研究热门<sup>[1-2]</sup>。淀粉是高等植物主要的贮存性多糖,作为自然界中第二大可再生资源<sup>[3]</sup>,具有资源丰富、价格便宜等优点,加之其无毒环保,在木材胶粘剂的应用领域具有较大开发潜力。目前对于淀粉胶粘剂的化学改性,主要是对羟基进行氧化、酯化、接枝、交联等<sup>[4-8]</sup>,导入醛基、羧基、酰胺基等活性基团交联缩合形成亚甲基键和氨基醚键等,成为网状骨架结构,提高耐水性。因此,淀粉基及其改性胶粘剂必须在耐水性、胶合强度、贮存稳定性、生产工艺相容性、生产成本等方面有所突破,才能在人造板领域得到广泛应用<sup>[9-12]</sup>。

淀粉液化是指在有机溶剂中,通过热化学反应将其转化为产品价值及应用价值较高的高分子

液体材料的一种方法。目前对木材、树皮、竹材及大豆等生物质材料先进行液化后再制备木材胶粘剂的研究颇多:罗蓓等<sup>[13]</sup>研究了在硫酸催化条件下,将思茅松木材在苯酚中液化用于制备酚醛树脂的技术工艺,但存在液化不充分,残渣率高的问题;高振华等<sup>[14]</sup>在复合酸存在下采用高温苯酚液化法将落叶松全树皮进行液化处理,然后将其作为部分苯酚的替代物,制备出耐水环保型胶粘剂,但存在液化温度高且所得系列树皮胶的储存期较短的问题;孙丰文等<sup>[15]</sup>采用单因素试验和正交试验研究了竹材的苯酚液化工艺,并进一步合成出固化温度较PF树脂低的BPF树脂胶粘剂;高振华等<sup>[16]</sup>以硫酸/磷酸为催化剂,利用苯酚液化大豆粉制备耐水性木材胶粘剂。以上两种方法的液化温度均达到了145℃,不利于生产控制,且以苯酚液化淀粉制备木材胶粘剂的研究甚少。

针对以上问题,利用淀粉的特性,综合前人对

收稿日期: 2018-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(31360158); 国家科技支撑计划项目(2015BAD14B03); 广西科技重大专项(桂科AA17204067; 桂科AA16380051)

作者简介: 王凯伦(1993—), 硕士研究生, 林业工程专业, wangkl1026@126.com。

通讯作者: 甘卫星, 研究员, gwxgxdx@126.com。

引文格式: 王凯伦, 刘雪纯, 甘卫星, 等. 基于淀粉液化的APF树脂的合成及表征[J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(2): 446-452.

木材、竹材及豆类的液化方法，本研究选择在苯酚存在下催化液化淀粉制备热固性液化淀粉改性酚醛树脂 (APF)，与现有人造板工艺相容，实现对淀粉的高值利用，在节约生产成本的同时降低了胶合板的甲醛释放量，具有较好的环保及经济效益。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验材料：苯酚、浓硫酸，分析纯，广东汕头市西陇化工厂；甲醛溶液 (37% ,  $w_B$ )，分析纯，成都市科龙化工试剂厂；可溶性淀粉，分析纯，天津市福晨化学试剂厂；氢氧化钠，分析纯，天津市博迪化工有限公司；填充剂 (面粉)，食品级，市售；桉木单板，工业品，广西震铄木业有限公司；蒸馏水等。

实验仪器：电子天平 (JM - B20002)；数显型悬臂式恒速强力电动搅拌机 (GZ120 - S)；旋转粘度计 (NDJ - 9S)；电热恒温鼓风干燥箱 (101A - 2B)；数字式木材测湿仪 (PT - 90D)；热压机 (XLB100 - D)；精密推台锯 (MJ - 263C1 - 28/45)；微机控制电子万能实验机 (CMT5504)；紫外分光光度计 (SP - 754)；冷冻干燥机 (FD - 1A - 50)；傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS 50)；酸度计 (PHS - 3E) 等。

### 1.2 APF 及 PF 树脂胶粘剂的制备

1.2.1 淀粉液化 取一定量苯酚和浓硫酸缓慢加入四口烧瓶中，开动搅拌器同时升温至 115 ℃，缓慢加入适量可溶性淀粉后，保温 90 min 后冷却至 70 ℃，缓慢加入 40% ( $w_B$ ) 的 NaOH 溶液 (所需总量的 40%)，保温 60 min，得到淀粉的液化液，呈黑色，无明显沉淀。

1.2.2 APF 树脂合成 将甲醛 (37%) 加入到已制备好的液化液中，升温到 65 ℃ 进行反应，保温 80 min，然后再升温至 90 ℃，保温 30 min，最后加入 40% 的 NaOH 溶液 (所需总量的 60%)，在 85 ± 3 ℃ 条件下反应至粘度达到 45 ~ 100 mPa · s (30 ℃) 方可下料，得到深红棕色 APF 树脂。

1.2.3 PF 树脂的制备 将苯酚、氢氧化钠加入四口烧瓶，开动搅拌器。加热至 45 ℃，缓慢加入第一批质量分数 37% 的甲醛 (所需总量的 80%)，在 50 ~ 60 min 内升温至 92 ± 2 ℃，保温 15 min。再降温至 40 ℃，加入剩余的甲醛溶液 (所需总量的

20%)，缓慢升温至 92 ± 2 ℃，保温直至粘度达到 45 ~ 100 mPa · s (30 ℃) 方可下料，得 PF 树脂。

### 1.3 树脂胶粘剂性能检测

1.3.1 胶合性能 ①胶合板的制备。在采用上述方法制备的 APF 树脂中加入占树脂质量 15% 的面粉，搅拌均匀即得胶粘剂。然后选用含水率为 8% ~ 13%、厚度为 1.7 mm、幅面为 425 mm × 425 mm 的桉木单板，涂刷配制好的 APF 胶粘剂，双面施胶，施胶量为 332 g/m<sup>2</sup>，压制三层胶合板，预压 15 ~ 20 min 后进行热压，热压温度 150 ℃，热压压力为 1.0 ~ 1.2 MPa，热压时间为 65 s/mm。

②测试方法。按照《普通胶合板》(GB/T 9846—2015)<sup>[17]</sup>进行试件制作，按照《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》(GB/T 17657—2013)<sup>[18]</sup>测试湿板胶合强度。

1.3.2 储存稳定性 将新制得的 APF 树脂存放于碘量瓶中，静置于干燥烘箱中，恒温 25 ℃，每隔 24 h 测试其粘度，观察树脂储存稳定性。

1.3.3 甲醛释放量 按照《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》(GB/T 17657—2013)<sup>[18]</sup>中干燥器法测定胶合板甲醛释放量。

1.3.4 液化残渣率 将淀粉液化液用乙醇溶解，然后用布氏漏斗 (垫衬中速定量滤纸) 抽滤，再用乙醇冲洗残渣直到滤液为无色，将残渣放入恒温干燥箱中在 102 ℃ 下干燥至质量恒定，取出置于干燥器中待残渣冷却至室温后称量并计算残渣率：

$$y_R = \frac{m_r}{m_A} \times 100\% , \tag{1}$$

式中， $y_R$ —液化残渣率，%； $m_r$ —绝干残渣质量，g； $m_A$ —液化前绝干淀粉质量，g。

### 1.4 FT - IR 图谱及分子量测试

1.4.1 FT - IR 图谱 将制得的树脂样品于 - 70 ℃ 冷冻干燥处理 24 h，然后置于 Nicolet iS 50 型傅里叶变换光谱仪中进行 ATR 测试。测试参数：以空气为扫描背景，晶体为高灵敏度金刚石，波数范围 450 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>，分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>，扫描累加次数为 64 次。

1.4.2 分子量测试 以水、甲醇为流动相，在美国 Waters 1525 泵/1515 进样器/2414 视差折光检测器上测量树脂样品的分子量分布。

2 结果与讨论

2.1 正交试验法优选制备 APF 树脂的最佳工艺条件

经过大量预试验,本研究以甲醛与苯酚的摩尔比  $n(\text{F}):n(\text{P})$ 、液化阶段苯酚与淀粉的质量比  $m(\text{P}):m(\text{A})$  及氢氧化钠与苯酚的摩尔比  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  为主要因素,以胶合强度和储存期为考核指标,采用正交试验法优选制备 APF 树脂的工艺条件(表 1~表 6)。

表 1 正交试验因素水平

Table 1 Factors and level of orthogonal experiment

水平	因素 A	因素 B	因素 C
	$n(\text{F}):n(\text{P})$	$m(\text{P}):m(\text{A})$	$n(\text{NaOH}):n(\text{P})$
1	1. 4: 1	2. 0: 1	0. 250: 1
2	1. 6: 1	1. 6: 1	0. 375: 1
3	1. 8: 1	1. 2: 1	0. 500: 1

表 2 正交试验设计与结果

Table 2 Design and result of orthogonal experiment

方案	储存期/d	胶合强度/MPa	方案	储存期/d	胶合强度/MPa
$A_1B_1C_1$	21	0. 815	$A_2B_3C_1$	18	0. 802
$A_1B_2C_2$	14	0. 840	$A_3B_1C_3$	61	1. 087
$A_1B_3C_3$	19	0. 588	$A_3B_2C_1$	20	0. 732
$A_2B_1C_2$	69	1. 061	$A_3B_3C_2$	13	0. 880
$A_2B_2C_3$	28	0. 800			

表 3 APF 树脂储存期的极差分析

Table 3 Range analysis of storage life of APF resin

储存期	A	B	C
均值 1	18. 000	50. 333	19. 667
均值 2	38. 333	20. 667	32. 000
均值 3	31. 333	16. 667	36. 000
极值	20. 333	33. 666	16. 333

表 4 胶合板胶合强度的极差分析

Table 4 Range analysis of bonding strength of plywood

胶合强度	A	B	C
均值 1	0. 748	0. 988	0. 783
均值 2	0. 888	0. 790	0. 927
均值 3	0. 900	0. 757	0. 825
极值	0. 152	0. 231	0. 144

表 5 APF 树脂储存期的方差分析

Table 5 Variance analysis of storage life of APF resin

方差来源	离差平方和	自由度	F 比	临界值	显著性
$A\ n(\text{F}):n(\text{P})$	640. 222	2	10. 470	$F_{0.05}(2,2) = 19$	*
$B\ m(\text{P}):m(\text{A})$	2 029. 556	2	33. 191	$F_{0.1}(2,2) = 9$	**
$C\ n(\text{NaOH}):n(\text{P})$	434. 889	2	7. 112		不显著
误差	61. 148	2			

表 6 胶合板胶合强度的方差分析

Table 6 Variance analysis of bonding strength of plywood

方差来源	离差平方和	自由度	F 比	临界值	显著性
$A\ n(\text{F}):n(\text{P})$	0. 043	2	14. 333	$F_{0.05}(2,2) = 19$	*
$B\ m(\text{P}):m(\text{A})$	0. 093	2	31. 000	$F_{0.1}(2,2) = 9$	**
$C\ n(\text{NaOH}):n(\text{P})$	0. 033	2	11. 000		*
误差	0. 003	2			

由方差分析结果可知,因素 B 与因素 A 对 APF 树脂储存期影响显著,因素 C 对储存期影响不显著,对显著因素取最优水平,对不显著因素从降低生产成本、操作方便、性价比高等方面加以选择。因此,生产储存期长的 APF 树脂的最优工艺为  $A_2B_1C_2$ 。同理,生产胶合强度好的 APF 树脂的最优工艺为  $A_3B_1C_2$ 。但在实际应用中,要求树脂产品其胶合强度达标的同时具有较好的储存期。因此应根据实际情况,综合考虑各因素对 APF 树脂性能的影响,优选制备 APF 树脂的最佳工艺条件。

2.1.1  $n(\text{F}):n(\text{P})$  (摩尔比)对 APF 树脂性能的影响 不同  $n(\text{F}):n(\text{P})$  配比对储存期和胶合强度的影响如图 1 所示。可知,APF 树脂的胶合强度随  $n(\text{F}):n(\text{P})$  值的增大而增强。这是由于随着  $n(\text{F}):n(\text{P})$  值的增大,体系中的甲醛含量越多,甲醛与苯酚加成反应生成的羟甲基酚数量也越多,固化后树脂缩聚越完全,因此胶合强度高;但同时树脂中羟甲基含量较高,活性较强,常温下树脂分子间进行缓慢的自交联反应,使其分子量增大,粘度随之不断增加,因此树脂的储存期变短<sup>[19]</sup>。当  $n(\text{F}):n(\text{P})$  值过低时,苯酚的临、对位则不能产生足够的羟甲基使缩聚反应继续进行,导致树脂在储存过程中容易出现分层,储存稳定性降低。综合考虑,本研究选择  $n(\text{F}):n(\text{P}) = 1. 6: 1$  时较适宜。

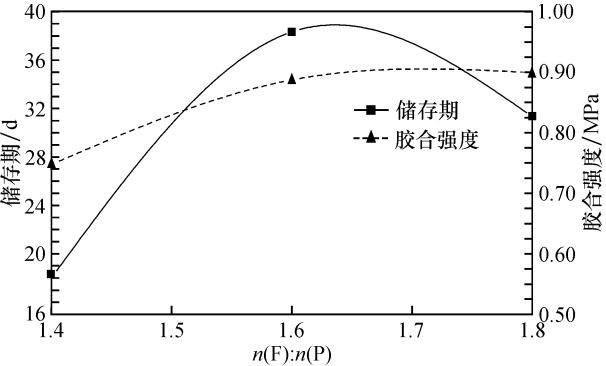


图 1 不同  $n(\text{F}):n(\text{P})$  对储存期和胶合强度的影响

Fig. 1 Effect of different molar ratios of  $n(\text{F}):n(\text{P})$  on storage life and bonding strength

2.1.2  $m(\text{P}):m(\text{A})$  质量比对 APF 树脂性能的影响 不同  $m(\text{P}):m(\text{A})$  配比对储存期和胶合强度的影响如图 2 所示。可知, APF 树脂的储存期和胶合强度均随  $m(\text{P}):m(\text{A})$  值的增大而增加。这可能是由于当苯酚的量太少时, 淀粉液化不完全, 液化产物中仍存在一部分未反应的淀粉, 这部分淀粉共混到最终的 APF 树脂体系中, 导致了胶合强度的降低及储存稳定性的下降。综合考虑, 本研究选择  $m(\text{P}):m(\text{A})=2.0:1$  较适宜。

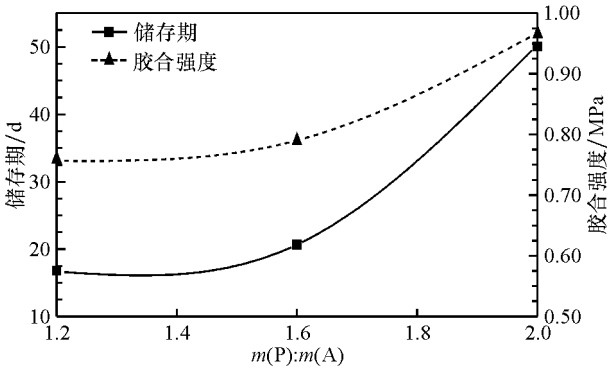


图 2 不同  $m(\text{P}):m(\text{A})$  对储存期和胶合强度的影响  
Fig. 2 Effect of different mass ratios of  $m(\text{P}):m(\text{A})$  on storage life and bonding strength

2.1.3  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  值对 APF 树脂性能的影响 不同  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  配比对储存期和胶合强度的影响如图 3 所示。可知, APF 树脂的储存期随着  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  值的增大而增加, 这是由于其中一部分碱用于中和液化催化剂硫酸, 导致合成 APF 树脂体系的 pH 值较同等比例下的 PF 树脂体系低, 使形成甲阶酚醛树脂的反应不充分, 因此储存期比较短, 胶合强度也较低; 当  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  值达到 0.375:1 时, 胶合强度最好, 当  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  值继续增大, 胶合强度有所下降, 当  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  为 0.500:1 时, 经酸度计测定, 体系的 pH 值达到了 12.6;  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  为 0.375:1 时, pH 值为 9.4;  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  为 0.250:1 时, pH 值为 8.7。这可能是由于甲醛在强碱性条件下发生了康尼查罗反应, 生成了甲醇, 使缩聚反应不彻底, 导致胶合强度降低。

综合考虑成本与性能等因素, 选择 APF 树脂胶粘剂最佳工艺条件是  $\text{A}_2\text{B}_1\text{C}_2$ , 即  $n(\text{F}):n(\text{P})=1.6:1$ , 液化时  $m(\text{P}):m(\text{A})$  为 2.0:1,  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  为 0.375:1。

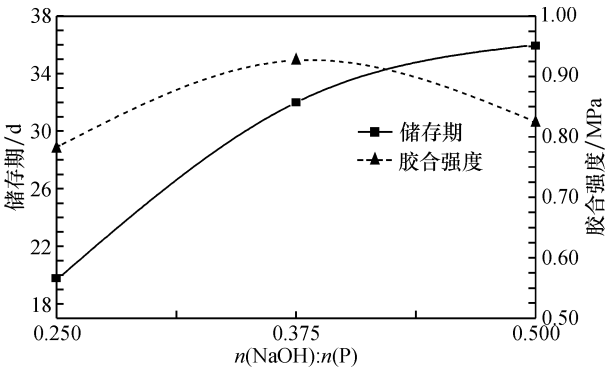


图 3 不同  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  对储存期和胶合强度的影响  
Fig. 3 Effect of different molar ratios of  $n(\text{NaOH}):n(\text{P})$  on storage life and bonding strength

2.1.4 不同合成条件对胶合板甲醛释放量的影响 不同条件下合成树脂所压制的胶合板的甲醛释放量如表 7 所示。可知, 制备的 APF 树脂所压制胶合板的甲醛释放量比 PF 树脂低很多, 都达到了 E1 级国家标准 (GB 18580—2001) ( $\leq 1.5 \text{ mg/L}$ ), 可以直接用于室内。结果显示, 胶合板的甲醛释放量随树脂中 F/P 摩尔比降低而下降。采用淀粉苯酚液化产物加入树脂体系, 可显著降低胶合板的甲醛释放量。这可能是由于淀粉苯酚液化产物的加入使得单位质量的 APF 树脂中的游离甲醛含量降低, 致使胶合板的甲醛释放量也降低。

2.1.5  $m(\text{P}):m(\text{A})$  对液化残渣率的影响 如图 4 所示, 随着  $m(\text{P}):m(\text{A})$  值的增大, 液化残渣率逐渐降低, 当  $m(\text{P}):m(\text{A})$  为 2.0:1 时, 所得液化产物的残渣率最低, 仅为 0.174%, 表明淀粉得到充分液化。

2.2 FT-IR 谱图分析

2.2.1 淀粉及其液化产物的 FT-IR 谱图分析 图 5 为淀粉和淀粉液化产物的 FT-IR 谱图, 对比显示, 淀粉液化产物在  $1\,600 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$  区域及  $900 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  指纹区吸收振动明显增强, 说明淀粉在液化之后分子结构发生了明显变化, 淀粉及液化产物在  $3\,341$  和  $3\,334 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于缔

表 7 胶合板的甲醛释放量				
Table 7 Formaldehyde emission of plywood				
编号	$n(\text{F}):n(\text{P})$	$m(\text{P}):m(\text{A})$	$n(\text{NaOH}):n(\text{P})$	甲醛释放量/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
1	1.6:1	2.0:0	0.375:1	1.042
2	1.4:1	2.0:1	0.250:1	0.349
3	1.6:1	2.0:1	0.375:1	0.538
4	1.8:1	2.0:1	0.500:1	0.884

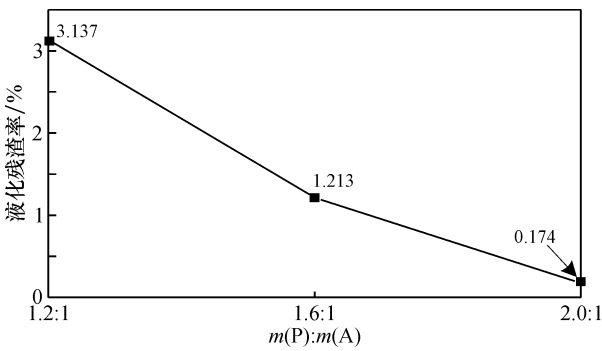


图 4 不同  $m(\text{P}):m(\text{A})$  对液化残渣率的影响  
Fig. 4 Effect of different mass ratios of  $m(\text{P}):m(\text{A})$  on liquefaction residue rate

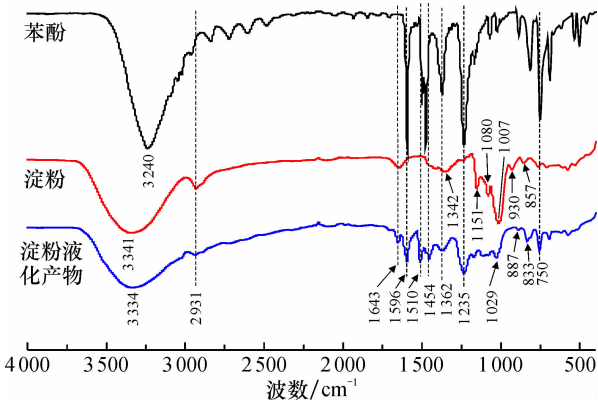


图 5 淀粉和液化产物的 FT-IR 谱图  
Fig. 5 FT-IR spectra of anhydrous phenol and anhydrous phenol liquefaction products

合 O—H 的伸缩振动,  $3\,240\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于酚羟基的伸缩振动,  $2\,931\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于饱和—CH<sub>2</sub>—的不对称伸缩振动, 液化产物在此处的吸收峰明显减弱, 说明液化过程中饱和键减少。 $1\,643\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 C=O 的伸缩振动, 液化产物中  $1\,596\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于苯环的骨架振动,  $1\,510$ 、 $1\,454\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于苯环 C=C 伸缩振动,  $1\,362\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于苯环面内 O—H 的弯曲振动<sup>[20]</sup>,  $1\,342\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于淀粉中 C—O—H 的变形振动<sup>[21]</sup>,  $1\,080$ 、 $1\,151\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于淀粉的 C—O 伸缩振动、C—C 和 O—H 的弯曲振动及糖苷键 C—O—C 不对称伸缩振动的叠加,  $1\,007\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于淀粉的无定形区结构<sup>[21-22]</sup>,  $930\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\alpha$ -1,4 糖苷键的对称伸缩振动,  $857\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\alpha$ -1,4 糖苷键的骨架振动,  $764\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于—CH<sub>2</sub> 的摇摆振动<sup>[23-24]</sup>。而在液化产物中这些

淀粉的特征吸收峰基本消失, 反而出现一些新的吸收峰,  $1\,235\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于芳基醚键 =C—O—C 不对称伸缩振动,  $1\,029\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于伯醇 C—O 伸缩振动,  $887\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为呋喃环特征峰,  $833\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于葡萄糖 C—H 弯曲振动<sup>[25]</sup>,  $750\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于苯环面外 O—H 的弯曲振动。这说明在液化过程中淀粉的无定形区及糖苷键遭到破坏, 水解生成葡萄糖, 部分葡萄糖继续水解生成五羟甲基糠醛, 并与苯酚形成醚键结构, 产物中尚有未结合酚存在。

2.2.2 PF 及 APF 树脂的 FT-IR 谱图分析 如图 6 所示, 纯的酚醛树脂及不同酚醛比合成的 APF 树脂的 FT-IR 谱图的峰型基本一致, 这说明合成树脂结构是相似的。 $3\,312\sim3\,333\text{ cm}^{-1}$  处强而宽的吸收带是缔合羟基的伸缩振动吸收峰<sup>[26]</sup>; APF 中由于加入淀粉苯酚液化产物的缘故, 羟基含量增加, 因此在此处的吸收峰强度比 PF 明显增强。 $2\,930$  及  $2\,885\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于饱和—CH<sub>2</sub>—的不对称伸缩振动及对称伸缩振动;  $1\,608\text{ cm}^{-1}$  处为苯环骨架特有的 C=C 伸缩振动吸收峰<sup>[27]</sup>; Rocznik 等<sup>[28]</sup>认为, 亚甲基桥在  $1\,450\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是以对-对位连接方式产生的, 在  $1\,460\text{ cm}^{-1}$  则是以邻-邻位连接方式产生的, 而在  $1\,480\text{ cm}^{-1}$  是以邻-对位连接方式产生的。在 FT-IR 谱图上可发现纯的酚醛树脂在  $1\,479$  和  $1\,450\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收, 但 APF 树脂在  $1\,450\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度减弱, 当醛酚比为 1.8:1 时  $1\,450\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰几乎消失, 可认为该 APF 树脂中的亚甲基桥主要以邻-对位连接方式出现。 $1\,226\text{ cm}^{-1}$  处出现苯环上 C—O 伸缩振动吸收峰;  $1\,149\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于酚环和羟甲基连接的 C—C 伸缩振动吸收峰;

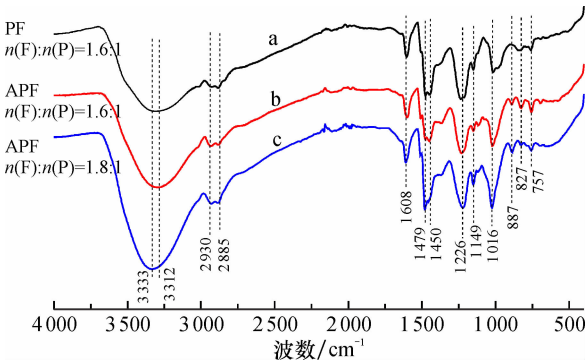


图 6 PF 和 APF 树脂的 FT-IR 谱图  
Fig. 6 FT-IR spectra of PF and APF resins

1 016 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于羟甲基的 C—O 伸缩振动<sup>[29]</sup>；887 cm<sup>-1</sup>处呋喃环特征峰在 PF 树脂中却未出现；在 APF 树脂中 827 cm<sup>-1</sup>处对位取代苯环 C—H 变形振动吸收峰和 757 cm<sup>-1</sup>处邻位取代苯环 C—H 变形振动吸收峰增强<sup>[30]</sup>，说明 APF 树脂中酚环主要的取代位点在其临位和对位，这与前文分析一致。

分析表明，液化阶段淀粉水解生成葡萄糖和部分 5-羟甲基糠醛，并与苯酚形成醚键结构，其产物在碱性条件下与甲醛继续反应，液化阶段形成的芳基醚键断裂，苯酚优先羟甲基化，羟甲基苯酚可能与葡萄糖中的羟甲基或少部分 5-羟甲基糠醛的醛基在其邻位和对位发生缩聚或缩醛反应，从而生成了 APF 树脂。

2.3 APF 树脂分子量表征

PF 及 APF 树脂的数均分子量 ( $\overline{M}_n$ )、质均分子量 ( $\overline{M}_w$ )、Z 均分子量 ( $\overline{M}_z$ ) 及多分散系数如表 8 所示。分子量 (GPC) 测试结果表明，APF 树脂的数均分子量比 PF 的低，为 1 271；PF 树脂及 APF 树脂的多分散系数分别为 1.508 和 1.465，多分散系数越小，说明分子量分布越均匀。

表 8 PF 及 APF 树脂样品的分子量						
Table 8 Molecule weight of PF and APF resins						
树脂样品	$n(F)/n(P)$	$m(P)/m(A)$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PF	1.6:1	2.0:0	1 537	2 318	2 922	1.508
APF	1.6:1	2.0:1	1 271	1 862	2 625	1.465

3 结 论

(1) 与苯酚液化木材及竹材相比，苯酚液化淀粉的液化温度更低，更加节能；正交试验结果表明合成 APF 树脂胶粘剂的最佳工艺条件为： $n(F):n(P)=1.6:1$ ；液化时  $m(P):m(A)=2.0:1$ ； $n(NaOH):n(P)=0.375:1$ 。此时，胶合强度为 1.061 MPa，储存期可达 69 d，液化残渣率仅为 0.174%，淀粉液化产物的加入能显著降低胶合板的甲醛释放量。

(2) FT-IR 谱图表明，液化阶段淀粉水解生成葡萄糖和部分 5-羟甲基糠醛，并与苯酚形成芳基醚键结构；合成阶段芳基醚键断裂，苯酚优先羟甲基化，羟甲基苯酚可能与葡萄糖中的羟甲基或少部分 5-羟甲基糠醛的醛基在其邻位和对位发生缩聚或缩醛反应，从而生成了 APF 树脂。

(3) GPC 测试结果表明，APF 树脂的数均分子量为 1 271，多分散系数为 1.465，APF 树脂分子量分布比 PF 树脂更均匀。

参考文献：

[1] Gan W X, Yang H B, Zhang Y F, et al. Synthesis and characterization of sucrose-melamine-formaldehyde adhesives [J]. Bio Resources, 2016, 11 (1): 2516 - 2525.

[2] 雷洪, 杜官本. 生物质木材胶黏剂的研究进展 [J]. 林业科技开发, 2012, 26 (3): 7 - 11.

[3] 甘卫星, 苏发导, 汤衍荣, 等. 木薯淀粉基环保型木材胶黏剂的合成研究 (I) ——基于均匀设计的配方优化 [J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31 (9): 128 - 132, 174.

[4] 唐彩云, 吴燕, 刘蒙, 等. 玉米氧化淀粉胶粘剂的优化工艺研究 [J]. 中国胶粘剂, 2017, 26 (7): 11 - 14, 31.

[5] 陈帅, 李方义, 李剑峰, 等. 氧化淀粉基复合材料的制备及力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33 (9): 177 - 183.

[6] 李光华, 邓跃全, 田晗旭, 等. 环保型磷酸酯化淀粉建筑胶黏剂的制备及应用 [J]. 非金属矿, 2017, 40 (4): 12 - 15.

[7] 尹爱萍, 郭俊卿, 郭建红, 等. 丙烯酸接枝淀粉的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45 (5): 259 - 261.

[8] 张佳艳, 熊建文, 赵萍, 等. 交联变性对淀粉性质影响的研究进展 [J]. 食品与机械, 2017, 33 (4): 195 - 199.

[9] 潘礼成, 甘卫星, 莫德旺, 等. 木薯淀粉基环保型木材胶黏剂的合成研究 (II) ——基于淀粉水解液改性脲醛树脂的配方优化 [J]. 桂林理工大学学报, 2014, 34 (1): 146 - 150.

[10] 何泽森, 孙瑾, 樊奇, 等. 我国淀粉基木材胶黏剂的研究与应用 [J]. 木材工业, 2017, 31 (1): 32 - 36.

[11] 乔治邦, 顾继友, 曹军, 等. 室温固化型淀粉基木材胶黏剂的热分解动力学 [J]. 林产化学与工业, 2016, 36 (1): 85 - 91.

[12] 陈绪高, 甘卫星, 王凯伦, 等. 木薯淀粉基环保型木材胶黏剂的合成研究 (III) ——AMF 树脂的合成及其近红外光谱表征 [J]. 广西林业科学, 2018, 47 (1): 63 - 67.

[13] 罗蓓, 刘浩, 胡章杰. 思茅松的苯酚液化及树脂化研究 [J]. 山东林业科技, 2009, 39 (6): 1 - 4, 54.

[14] 高振华, 原建龙, 谭海彦, 等. 苯酚液化落叶松全树皮胶粘剂的制备 [J]. 中国胶粘剂, 2010, 19 (12): 1 - 5.

[15] 孙丰文, 李小科. 竹材苯酚液化及胶黏剂制备工艺 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27 (6): 65 - 70.

[16] 高振华, 顾继友. 利用苯酚液化大豆粉制备耐水性木材胶黏剂 [J]. 林业科学, 2011, 47 (9): 129 - 134.

[17] GB/T 9846—2015, 普通胶合板 [S].

[18] GB/T 17657—2013, 人造板及饰面人造板理化性能试验方法 [S].

- [19] 刘胜平, 方兰, 陈平, 等. 酚醛树脂增稠和储存稳定性研究 [J]. 纤维复合材料, 1999, 17 (4): 17-19, 63.
- [20] 孙丰文, 黄慧, 李小科, 等. 竹材苯酚液化物及其甲醛树脂的 FT-IR 分析 [J]. 林产化学与工业, 2008, 28 (6): 11-14.
- [21] Flores-Morales A, Jiménez-Estrada M, Mora-Escobedo R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS<sup>13</sup>C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (1): 61-68.
- [22] Muscat D, Tobin M J, Guo Q P, et al. Understanding the distribution of natural wax in starch-wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR) [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102 (3): 125-135.
- [23] Vicentini N M, Dupuy N, Leitzelman M, et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra [J]. Spectroscopy Letters, 2005, 38 (6): 749-767.
- [24] 乔支卫. 交联木薯淀粉微球的合成、表征及吸附性能研究 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2011.
- [25] Santha N, Sudha K G, Vijayakumari K P, et al. Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava [J]. Journal of Chemical Sciences, 1990, 102 (5): 705-712.
- [26] 吕静波, 甘卫星, 杨海兵, 等. 葡萄糖-三聚氰胺-甲醛共聚树脂合成及性能研究 [J]. 林产工业, 2016, 43 (7): 15-18.
- [27] Manfredi L B, Osa O D L, Fernández N G, et al. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio [J]. Polymer, 1999, 40 (13): 3867-3875.
- [28] Rocznik K, Biernacka T, Skarzynski M. Some properties and chemical structure of phenolic resins and their derivatives [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 28 (2): 531-542.
- [29] 孙立梅, 李明远, 彭勃, 等. 水溶性酚醛树脂的合成与结构表征 [J]. 石油学报 (石油加工), 2008, 24 (1): 63-68.
- [30] 柳洪超, 吴立军, 尤瑜升, 等. 硼酚醛树脂固化过程的红外表征 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35 (7): 51-54.

## Synthesis and characterization of APF resin based on liquified amylum

WANG Kai-lun, LIU Xue-chun, GAN Wei-xing, ZHANG Chen-chen, NONG Guang-zai,  
CHEN Xu-gao, ZHANG Yi-fu

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** The modified phenolic resin based on liquified amylum (APF) was synthesized from starch, phenol and formaldehyde. While saving production cost, the formaldehyde release of plywood is reduced, which is beneficial to ecological and environmental protection. The synthesis technology and properties of APF resin were discussed and the molecular structure of the liquified product and APF resin were analyzed. The molecular weight of APF resin was determined. Orthogonal experiments showed that the formaldehyde to phenol mole ratio of 1.6, the phenol to starch mass ratio of 2 and the sodium hydroxide to phenol molar ratio of 0.375 were the best synthesis process of APF resin. The booding strength of APF resin was 1.061 MPa, the storage life can be up to 69 days at the temperature of 25 °C, and the liquefaction residue rate was only 0.17%. The results of FT-IR analysis showed that amylum was hydrolyzed during the liquefaction stage to produce glucose and part of 5-HMF, and formed an aryl ether bond structure with phenol. In the synthesis stage, the aromatic ether bond fracture, phenol priority methylation, glucose or 5-HMF may be in the neighborhood and position of hydroxymethyl phenol condensation or acetal reaction to produce APF resin. The results of GPC analysis showed that the average molecular weight of APF resin was 1 271.

**Key words:** APF resin; orthogonal experiment; FT-IR; GPC