



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101974301 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 201010503283.3

(22) 申请日 2010.09.30

(73) 专利权人 北京林业大学

地址 100083 北京市海淀区清华东路 35 号

(72) 发明人 常建民 许守强 苟进胜 夏碧华

张继宗 韩彦雪

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 罗文群

(51) Int. Cl.

C09J 161/14(2006.01)

C08G 8/28(2006.01)

C10G 57/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101519572 A, 2009.09.02, 权利要求 1.

CN 101311200 A, 2008.11.26, 权利要求

1-4.

李晓娟等. “落叶松生物油 - 酚醛树脂胶粘剂的研制及性能研究”. 《粘接》. 2009, (第 11 期), 061-063.

李晓娟等. “催化剂对生物油 - 酚醛树脂胶粘剂性能的影响”. 《粘接》. 2009, (第 12 期), 064-065.

审查员 张志良

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法, 属于精细化工和 高分子材料技术领域。首先对生物油进行过滤, 精炼, 得到精制生物油; 在精制生物油中加入硫 和氢氧化钠溶液, 搅拌, 升温, 反应, 得到改性生 物油; 在改性生物油中加入苯酚和催化剂, 反应 后得到胶黏剂。本发明方法以生物油为基体合 成木材用胶黏剂, 生物油的含量占胶黏剂总量 的 50-60%, 制备的胶黏剂的力学强度高, 防水性能 好、耐老化, 可用于制造室外级胶合板、刨花板、纤 维板、层基材等高附件中产品。热解生物油木材胶 黏剂制备工艺简单, 快捷, 树脂的粘合性能强, 储 存期长。

1. 一种生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法,其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1) 对生物油进行过滤,除去其中的颗粒炭,在过滤后的生物油中加入有机溶剂,加入的质量比为:生物油:有机溶剂=(1~2):1,所述的有机溶剂为乙酸乙酯、醋酸丁酯、二氯甲烷或正己烷中的任何一种,静置30分钟后溶液分为第一有机相和第一无机相,分出第一无机相溶液,用蒸馏水冲洗第一有机相溶液,然后在第一有机相溶液中加入浓度为10%~20%的碳酸氢钠溶液,混合均匀静置30分钟后溶液分为第二有机相和第二无机相,分出第二无机相,使用减压蒸馏的方式除去第二有机相中的有机溶剂,得到精制生物油;

(2) 在惰性气氛中,在上述精制生物油中加入占精制生物油质量百分比为4~6%的硫和占精制生物油质量百分比为3~5%的12.5mol/L氢氧化钠溶液,搅拌,升温至150℃~180℃,反应1~1.5小时,得到改性生物油;

(3) 在上述改性生物油中加入苯酚和催化剂,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=(1.5~3):1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的25wt%,所述的催化剂为:氧化镁、氢氧化钡、碳酸钠或醋酸锌中的任意一种与氢氧化钠混合组成,混合的比例为:(氧化镁、氢氧化钡、碳酸钠或醋酸锌中的任意一种):氢氧化钠=1:2.5;用氢氧化钠溶液调pH值为8.0~8.5,升温到70℃,反应20分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为(1.2~1.4):1,在85℃下反应1小时;降温到80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为(1.8~2.0):1,升温到90℃,反应40分钟;降温到80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为(2.4~2.6):1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为0.25:1;用氢氧化钠溶液调pH值至8.0~8.5,升温到85℃,反应30分钟;当样品粘度达到50℃下为200mPa·s时,降温到70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为0.12:1,浓度为40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的15~20wt%,在70~75℃的温度下反应30分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法,属于精细化工和高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 木材工业在我国的经济中发挥着重要的作用,我国木材每年消耗量达到 215 亿 m^3 , 约为 115 亿吨,相当于我国钢材与塑料年消费量的总和。由于森林资源匮乏,大径级树木较少,要满足我国工、农业生产及人民生活的需要,只能采用小径级木材。制造人造板成为解决的主要途径。因此,近年来木材工业用胶量逐年增加。

[0003] 目前木材工业用胶主要以“三醛”胶黏剂为主,然而随着石油资源的不断枯竭,给以石油为原料的化工产品构成严重威胁。石油价格的不稳定,给以石油资源为原料的三醛胶黏剂带来了诸多不确定因素。此外甲醛等有毒物质的释放对环境和工人的健康构成极大的威胁,已被当今木材工业列为头号污染源。国内外学者围绕着降低或者替代胶黏剂配方中有毒物质的含量、或者开发以天然资源为原料的胶黏剂开展了广泛的探索研究。

[0004] 热解生物油是在隔绝空气或缺氧的条件下,采用中等反应温度 ($500 \sim 650^\circ\text{C}$)、高加热速率 ($10^3 \sim 10^5^\circ\text{C}/\text{s}$) 和极短气体停留时间 (小于 2s) 的条件下将生物质进行热化学转化得到的主要产物。生物油是含氧量极高的复杂有机成分的混合物,其含有大量的芳香烃多酚类化合物如:苯酚、邻苯二酚、甲基间苯二酚、甲氧基苯酚、间甲酚等,具有极高的反应活性;生物油中还含有一定量的醛类物质如:糠醛等,可以部分替代甲醛;此外,生物油中含有一定量的小分子糖类,他们可以嵌入到苯环的直链上,改善酚醛树脂的脆性。因此,生物油是替代石化资源苯酚制备木材用胶黏剂的优质原料。因此国内外学者致力于热解生物油引入到木材用胶黏剂领域中。美国专利 US005091499 公开了一种将生物油进行分离提纯的方法,将酚类物质提出应用到制备酚醛树脂中。但是由于分离过程复杂,难以实现工业化生产。公开号为 CN 101328396A 的发明专利申请公开了以落叶树树皮快速热解油改性酚醛树脂胶黏剂的方法。该发明以落叶树树皮为原料,利用快速热解液化技术产生热解生物油,将其部分替代苯酚制备改性酚醛树脂,在一定程度上降低的酚醛树脂的成本。公开号为 CN 101602838A 的发明专利申请公开了一种用于人造板的木材热解油改性酚醛树脂的制备方法。该发明采用复合催化剂体系来进行树脂合成,加快了树脂聚合反应速度。使得生物油 - 酚醛树脂胶黏剂在使用过程中的热压温度降低、固化反应速度缩短。但以上专利均没有解决酚醛树脂成本较高、在生产过程中绿色环保的问题。随着苯酚价格的不断攀升 (15000 元/吨),逐步减少苯酚用量,以及在合成过程中减小毒性物质的释放成为主要研究的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提出一种生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法,在保证酚醛树脂本身力学性能的前提下,用以解决木材用酚醛树脂生产成本低、对石化

资源依赖程度高、生态环保性欠佳的问题,并使其力学强度要求满足国家标准,为绿色环保生物质基材胶黏剂的开发和天然可再生资源的利用提供新的技术方案。

[0006] 本发明提出的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 对生物油进行过滤,除去其中的颗粒炭,在过滤后的生物油中加入有机溶剂,加入的质量比为生物油:有机溶剂=(1~2):1,静置30分钟后溶液分为第一有机相和第一无机相,分出第一无机相溶液,用蒸馏水冲洗第一有机相溶液,然后在第一有机相溶液中加入浓度为10%~20%的碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置30分钟后溶液分为第二有机相和第二无机相,分出第二无机相,使用减压蒸馏的方式除去第二有机相中的有机溶剂,得到精制生物油;

[0008] (2) 在惰性气氛中,在上述精制生物油中加入占精制生物油质量百分比为4~6%的硫和占精制生物油质量百分比为3~5%的12.5mol/L氢氧化钠溶液,搅拌,升温至150~180℃,反应1~1.5小时,得到改性生物油;

[0009] (3) 在上述改性生物油中加入苯酚和催化剂,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=(1.5~3):1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的25wt%;用氢氧化钠溶液调pH值为8.0~8.5,升温到70℃,反应20分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为(1.2~1.4):1,在85℃下反应1小时;降温到80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为(1.8~2.0):1,升温到90℃,反应40分钟;降温到80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为(2.4~2.6):1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为0.25:1;用氢氧化钠溶液调pH值至8.0~8.5,升温到85℃,反应30分钟;当样品粘度达到200mPa·s(50℃)时,降温到70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为0.12:1,浓度为40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的15~20wt%,在70~75℃的温度下反应30分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0010] 上述方法中,使用的有机溶剂为乙酸乙酯、醋酸丁酯、二氯甲烷或正己烷中的任何一种。

[0011] 上述方法中,所述的催化剂为:氧化镁、氢氧化钡、碳酸钠或醋酸锌中的任意一种与氢氧化钠混合组成,混合的比例为:(氧化镁、氢氧化钡、碳酸钠或醋酸锌中的任意一种):氢氧化钠=1:2.5。

[0012] 本发明提出的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法,具有以下优点:

[0013] 1、本发明方法以生物油为基体合成木材用胶黏剂,生物油的含量占胶黏剂总量的50~60%。这种胶黏剂的力学强度高,防水性能好、耐老化,完全可以取代传统的酚醛树脂胶黏剂用于制造室外级胶合板、刨花板、纤维板、层基材等高附件中产品。热解生物油木材胶黏剂制备工艺简单,快捷,树脂的粘合性能强,储存期长。

[0014] 2、本发明方法在生物油处理阶段,通过对热解生物油进行分离提纯,去除了生物油中游离于反应体系之外的醇类、酮类等惰性基团;通过精制处理,进一步提高了生物油的反应活性,增加了生物油替代苯酚的比率,降低了胶黏剂的成本。

[0015] 3、本发明方法在反应过程中引入了金属离子,提高了酚类物质邻位羟甲基化比

例,为固化树脂自由对位增多,因此提高了树脂的固化速度,进而降低了板材的热压温度。所制备的热解生物油木材胶黏剂的游离酚含量小于 0.4,减少了对环境发污染,而且制备的胶合板的胶合强度达到国家 I 类板材要求。

[0016] 5、利用本发明方法制备的胶黏剂,在使用过程中,通过引入固化促进剂,可以进一步提高树脂的固化速度,进一步降低板材的热解问题和时间;通过引入填料轻质碳酸钙或者无机层状硅酸盐,进一步提高树脂的粘合性能。通过引入增塑剂,减小了树脂的脆性,提高韧性,提高了树脂的耐久性能。

[0017] 6、本发明的制备方法中所用的生物油,其制备原料为废弃的农林剩余物,不仅原料价廉、易得,而且资源丰富,利用其制备木材用胶黏剂,不仅降低了产品的成本,而且实现了资源的可循环化利用,同时达到了保护环境目的。

具体实施方式

[0018] 本发明提出的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (1) 对生物油进行过滤,除去其中的颗粒炭,在过滤后的生物油中加入有机溶剂,加入的质量比为:生物油:有机溶剂=(1~2):1,静置 30 分钟后溶液分为第一有机相和第一无机相,分出第一无机相溶液,用蒸馏水冲洗第一有机相溶液,然后在第一有机相溶液中加入浓度为 10%~20%的碳酸氢钠溶液,混合均匀静置 30 分钟后溶液分为第二有机相和第二无机相,分出第二无机相,使用减压蒸馏的方式除去第二有机相中的有机溶剂,得到精制生物油;

[0020] (2) 在惰性气氛中,在上述精制生物油中加入占精制生物油质量百分比为 4~6%的硫和占精制生物油质量百分比为 3~5%的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液,搅拌,升温至 150℃~180℃,反应 1~1.5 小时,得到改性生物油;

[0021] (3) 在上述改性生物油中加入苯酚和催化剂,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=(1.5~3):1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%;用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.0~8.5,升温到 70℃,反应 20 分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为(1.2~1.4):1,在 85℃下反应 1 小时;降温到 80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为(1.8~2.0):1,升温到 90℃,反应 40 分钟;降温到 80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为(2.4~2.6):1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25:1;用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.0~8.5,升温到 85℃,反应 30 分钟;当样品粘度达到 200mPa·s(50℃)时,降温到 70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12:1,浓度为 40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 15~20wt%,在 70~75℃的温度下反应 30 分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0022] 本发明方法中使用的有机溶剂,可以是乙酸乙酯、醋酸丁酯、二氯甲烷或正己烷中的任何一种。

[0023] 本发明方法中使用的催化剂,可以是氧化镁、氢氧化钡、碳酸钠或醋酸锌中的任意一种与氢氧化钠混合组成,混合的比例为:(氧化镁、氢氧化钡、碳酸钠或醋酸锌中的任意一种):氢氧化钠=1:2.5。

[0024] 以下介绍本发明方法的实施例：

[0025] 实施例 1

[0026] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分，在过滤后的生物油中加入有机溶剂乙酸乙酯，加入的质量比为生物油：乙酸乙酯 = 1 : 1，静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相，A 相是溶解于有机溶剂的部分，B 相是不溶于有机溶剂的部分；用分液漏斗分出 B 相，用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质，然后将 A 相溶解在浓度为 10% 碳酸氢钠溶液，混合均匀，静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相，C 相是不溶于 10% 碳酸氢钠溶液的部分，D 相是溶解于 10% 碳酸氢钠溶液的部分；再用分液漏斗分出 D 相，最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去乙酸乙酯，得到精制生物油；

[0027] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理，将三口烧瓶通入惰性气体氮气，除去其中的空气；然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中，加入占精制生物油质量百分比为 5% 的硫和占精制生物油质量百分比为 4% 的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌，通以冷凝水回流，然后升温到 160℃，反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0028] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂氧化镁和氢氧化钠加入反应器中，加入的改性生物油与苯酚的质量比为：改性生物油：苯酚 = 1.5 : 1，催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%；用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2，升温到 70℃，反应 20 分钟，加入第一批甲醛，甲醛与苯酚的摩尔比为 1.2 : 1，在 85℃ 下反应 1 小时；降温到 80℃ 后，加入第二批甲醛，两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 1.8 : 1，升温到 90℃，反应 40 分钟；降温到 80℃，加入第三批甲醛和乙二醛，三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.4 : 1，加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25 : 1；用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.0，升温到 85℃，反应 30 分钟；当样品粘度达到 200mPa · s (50℃) 时，降温到 70℃，加入尿素和氢氧化钠溶液，加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12 : 1，浓度为 40% 的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 15%，在 70 ~ 75℃ 的温度下反应 30 分钟，冷却出料，得到胶黏剂。

[0029] 测试其性能，结果列于表 2 中。

[0030] 上述过程制备的生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂，其使用方法如下：

[0031] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g，加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 轻质碳酸钙，再加入间苯二酚 3g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g，均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板。

[0032] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上，陈化 45 分钟，始胶量为 280g/m² (双面)。

[0033] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理，冷压压力为 1.0MPa，冷压时间为 50min。

[0034] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理，热压温度为 140℃，热压压力位 1.0MPa，热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0035] 测试其性能，结果列于表 2 中。

[0036] 实施例 2

[0037] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分，在过滤后的生物油中加入有机溶剂醋酸丁酯，加入的质量比为生物油：醋酸丁酯 = 1.5 : 1，静置 30

分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相, A 相是溶解于有机溶剂的部分, B 相是不溶于有机溶剂的部分;用分液漏斗分出 B 相,用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质,然后将 A 相溶解在浓度为 15% 碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相, C 相是不溶于 15% 碳酸氢钠溶液的部分, D 相是溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分;再用分液漏斗分出 D 相,最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去醋酸丁酯,得到精制生物油;

[0038] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理,将三口烧瓶通入惰性气体氮气,除去其中的空气;然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中,加入占精制生物油质量百分比为 5% 的硫和占精制生物油质量百分比为 4% 的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液,搅拌,通以冷凝水回流,然后升温到 160℃,反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0039] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂碳酸钠和氢氧化钠加入反应器中,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=2:1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%;用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2,升温到 70℃,反应 20 分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为 1.25:1,在 85℃ 下反应 1 小时;降温到 80℃ 后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 1.8:1,升温到 90℃,反应 40 分钟;降温到 80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.4:1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25:1;用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.3,升温到 85℃,反应 30 分钟;当样品粘度达到 200mPa·s(50℃) 时,降温到 70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12:1,浓度为 40% 的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 16%,在 70~75℃ 的温度下反应 30 分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0040] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂,其使用方法如下:

[0041] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g,加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 轻质碳酸钙,再加入间苯二酚 3g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g,均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板

[0042] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上,陈化 45 分钟,始胶量为 280g/m²(双面)。

[0043] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理,冷压压力为 1.0MPa,冷压时间为 50min。

[0044] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理,热压温度为 140℃,热压压力位 1.0MPa,热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0045] 实施例 3

[0046] 1、使用孔径为 30~50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分,在过滤后的生物油中加入有机溶剂正己烷,加入的质量比为生物油:正己烷=2:1,静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相, A 相是溶解于有机溶剂的部分, B 相是不溶于有机溶剂的部分;用分液漏斗分出 B 相,用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质,然后将 A 相溶解在浓度为 20% 碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相, C 相是不溶于 20% 碳酸氢钠溶液的部分, D 相是溶解于 20% 碳酸氢钠溶液的部分;再用分液漏斗分出 D 相,最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去正己烷,得到精制生物油;

[0047] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理,将三口烧瓶通入惰性气体氮气,除去其中的空气;然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中,加入占精制生物油质量百分比为6%的硫和占精制生物油质量百分比为5%的12.5mol/L氢氧化钠溶液,搅拌,通以冷凝水回流,然后升温到180℃,反应1小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0048] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂醋酸锌和氢氧化钠加入反应器中,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=1.5:1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的25wt%;用氢氧化钠溶液调pH值为8.2,升温到70℃,反应20分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为1.4:1,在85℃下反应1小时;降温到80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为2.0:1,升温到90℃,反应40分钟;降温到80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为2.6:1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为0.25:1;用氢氧化钠溶液调pH值至8.2,升温到85℃,反应30分钟;当样品粘度达到200mPa·s(50℃)时,降温到70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为0.12:1,浓度为40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的20%,在70~75℃的温度下反应30分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0049] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂,其使用方法如下:

[0050] (1) 取本实施例制备的胶黏剂100g,加入面粉7.5g面粉和7.5g轻质碳酸钙,再加入间苯二酚1.5g和邻苯二甲酸二甲酯0.1g,均匀搅拌10min。然后压制杨木胶合板

[0051] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上,陈化45分钟,始胶量为280g/m²(双面)。

[0052] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理,冷压压力为1.0MPa,冷压时间为50min。

[0053] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理,热压温度为135℃,热压压力位1.0MPa,热压时间为1.2min/mm板厚。

[0054] 实施例4

[0055] 1、使用孔径为30~50微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分,在过滤后的生物油中加入有机溶剂二氯乙烷,加入的质量比为生物油:二氯乙烷=1:1,静置30分钟后溶液分为第一有机相A相和第一无机相B相,A相是溶解于有机溶剂的部分,B相是不溶于有机溶剂的部分;用分液漏斗分出B相,用蒸馏水反复冲洗A相溶液以除去一些水溶性的物质,然后将A相溶解在浓度为10%碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置30分钟后溶液分为第二有机相C相和第二无机相D相,C相是不溶解于10%碳酸氢钠溶液的部分,D相是溶解于10%碳酸氢钠溶液的部分;再用分液漏斗分出D相,最后将C相通过减压蒸馏的方式除去二氯乙烷,得到精制生物油;

[0056] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理,将三口烧瓶通入惰性气体氮气,除去其中的空气;然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中,加入占精制生物油质量百分比为5%的硫和占精制生物油质量百分比为4%的12.5mol/L氢氧化钠溶液,搅拌,通以冷凝水回流,然后升温到170℃,反应1小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0057] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂氢氧化钡和氢氧化钠加入反应器中,加入的

改性生物油与苯酚的质量比为：改性生物油：苯酚 = 2.5 : 1, 催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt% ; 用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2, 升温到 70°C, 反应 20 分钟, 加入第一批甲醛, 甲醛与苯酚的摩尔比为 1.4 : 1, 在 85°C 下反应 1 小时 ; 降温到 80°C 后, 加入第二批甲醛, 两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.0 : 1, 升温到 90°C, 反应 40 分钟 ; 降温到 80°C, 加入第三批甲醛和乙二醛, 三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.6 : 1, 加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25 : 1 ; 用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.5, 升温到 85°C, 反应 30 分钟 ; 当样品粘度达到 200mPa · s (50°C) 时, 降温到 70°C, 加入尿素和氢氧化钠溶液, 加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12 : 1, 浓度为 40% 的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 15%, 在 70 ~ 75°C 的温度下反应 30 分钟, 冷却出料, 得到胶黏剂。

[0058] 上述过程制备的生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂, 其使用方法如下 :

[0059] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g, 加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 膨润土, 再加入间苯二酚 3g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g, 均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板。

[0060] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上, 陈化 45 分钟, 始胶量为 280g/m² (双面)。

[0061] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理, 冷压压力为 1.0MPa, 冷压时间为 50min。

[0062] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理, 热压温度为 135°C, 热压压力位 1.0MPa, 热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0063] 实施例 5

[0064] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分, 在过滤后的生物油中加入有机溶剂乙酸乙酯, 加入的质量比为生物油 : 乙酸乙酯 = 2 : 1, 静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相, A 相是溶解于有机溶剂的部分, B 相是不溶于有机溶剂的部分 ; 用分液漏斗分出 B 相, 用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质, 然后将 A 相溶解在浓度为 15% 碳酸氢钠溶液, 混合均匀, 静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相, C 相是不溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分, D 相是溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分 ; 再用分液漏斗分出 D 相, 最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去乙酸乙酯, 得到精制生物油 ;

[0065] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理, 将三口烧瓶通入惰性气体氮气, 除去其中的空气 ; 然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中, 加入占精制生物油质量百分比为 5% 的硫和占精制生物油质量百分比为 4% 的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液, 搅拌, 通以冷凝水回流, 然后升温到 150°C, 反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0066] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂醋酸锌和氢氧化钠加入反应器中, 加入的改性生物油与苯酚的质量比为：改性生物油：苯酚 = 3.0 : 1, 催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt% ; 用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.5, 升温到 70°C, 反应 20 分钟, 加入第一批甲醛, 甲醛与苯酚的摩尔比为 1.2 : 1, 在 85°C 下反应 1 小时 ; 降温到 80°C 后, 加入第二批甲醛, 两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.0 : 1, 升温到 90°C, 反应 40 分钟 ; 降温到 80°C, 加入第三批甲醛和乙二醛, 三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.6 : 1, 加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25 : 1 ; 用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.5, 升温到 85°C, 反应 30

分钟；当样品粘度达到 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ (50°C) 时，降温到 70°C ，加入尿素和氢氧化钠溶液，加入的尿素与苯酚的摩尔比为 $0.12 : 1$ ，浓度为 40% 的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 20% ，在 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ 的温度下反应 30 分钟，冷却出料，得到胶黏剂。

[0067] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂，其使用方法如下：

[0068] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g ，加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 轻质碳酸钙，再加入间苯二酚 3g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g ，均匀搅拌 10min 。然后压制杨木胶合板。

[0069] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上，陈化 45 分钟，始胶量为 $280\text{g}/\text{m}^2$ (双面)。

[0070] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理，冷压压力为 1.0MPa ，冷压时间为 50min 。

[0071] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理，热压温度为 140°C ，热压压力位 1.0MPa ，热压时间为 $1.2\text{min}/\text{mm}$ 板厚。

[0072] 实施例 6

[0073] 1、使用孔径为 $30 \sim 50$ 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分，在过滤后的生物油中加入有机溶剂醋酸丁酯，加入的质量比为生物油：醋酸丁酯 = $1 : 1$ ，静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相，A 相是溶解于有机溶剂的部分，B 相是不溶于有机溶剂的部分；用分液漏斗分出 B 相，用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质，然后将 A 相溶解在浓度为 15% 碳酸氢钠溶液，混合均匀，静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相，C 相是不溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分，D 相是溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分；再用分液漏斗分出 D 相，最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去醋酸丁酯，得到精制生物油；

[0074] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理，将三口烧瓶通入惰性气体氮气，除去其中的空气；然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中，加入占精制生物油质量百分比为 6% 的硫和占精制生物油质量百分比为 5% 的 $12.5\text{mol}/\text{L}$ 氢氧化钠溶液，搅拌，通以冷凝水回流，然后升温到 150°C ，反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0075] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂碳酸钠和氢氧化钠加入反应器中，加入的改性生物油与苯酚的质量比为：改性生物油：苯酚 = $2.5 : 1$ ，催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 $25\text{wt}\%$ ；用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.0 ，升温到 70°C ，反应 20 分钟，加入第一批甲醛，甲醛与苯酚的摩尔比为 $1.2 : 1$ ，在 85°C 下反应 1 小时；降温到 80°C 后，加入第二批甲醛，两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 $1.8 : 1$ ，升温到 90°C ，反应 40 分钟；降温到 80°C ，加入第三批甲醛和乙二醛，三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 $2.5 : 1$ ，加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 $0.25 : 1$ ；用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.0 ，升温到 85°C ，反应 30 分钟；当样品粘度达到 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ (50°C) 时，降温到 70°C ，加入尿素和氢氧化钠溶液，加入的尿素与苯酚的摩尔比为 $0.12 : 1$ ，浓度为 40% 的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 15% ，在 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ 的温度下反应 30 分钟，冷却出料，得到胶黏剂。

[0076] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂，其使用方法如下：

[0077] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g ，加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 轻质碳酸钙，再加入间苯二酚 2g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g ，均匀搅拌 10min 。然后压制杨木胶合板。

[0078] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上,陈化 45 分钟,始胶量为 280g/m²(双面)。

[0079] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理,冷压压力为 1.0MPa,冷压时间为 50min。

[0080] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理,热压温度为 140℃,热压压力位 1.0MPa,热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0081] 实施例 7

[0082] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分,在过滤后的生物油中加入有机溶剂正己烷,加入的质量比为生物油:正己烷=1:1,静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相,A 相是溶解于有机溶剂的部分,B 相是不溶于有机溶剂的部分;用分液漏斗分出 B 相,用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质,然后将 A 相溶解在浓度为 10%碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相,C 相是不溶解于 10%碳酸氢钠溶液的部分,D 相是溶解于 10%碳酸氢钠溶液的部分;再用分液漏斗分出 D 相,最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去正己烷,得到精制生物油;

[0083] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理,将三口烧瓶通入惰性气体氮气,除去其中的空气;然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中,加入占精制生物油质量百分比为 5%的硫和占精制生物油质量百分比为 3%的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液,搅拌,通以冷凝水回流,然后升温到 180℃,反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0084] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂氢氧化钡和氢氧化钠加入反应器中,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=3.0:1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%;用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2,升温到 70℃,反应 20 分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为 1.2:1,在 85℃下反应 1 小时;降温到 80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 1.8:1,升温到 90℃,反应 40 分钟;降温到 80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.4:1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25:1;用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.4,升温到 85℃,反应 30 分钟;当样品粘度达到 200mPa·s(50℃)时,降温到 70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12:1,浓度为 40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 20%,在 70~75℃的温度下反应 30 分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0085] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂,其使用方法如下:

[0086] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g,加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 轻质碳酸钙,再加入间苯二酚 3g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g,均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板。

[0087] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上,陈化 45 分钟,始胶量为 280g/m²(双面)。

[0088] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理,冷压压力为 1.0MPa,冷压时间为 50min。

[0089] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理,热压温度为 140℃,热压压力位 1.0MPa,热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0090] 实施例 8

[0091] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分,在过滤后的生物油中加入有机溶剂二氯乙烷,加入的质量比为生物油:二氯乙烷=2:1,静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相,A 相是溶解于有机溶剂的部分,B 相是不溶于有机溶剂的部分;用分液漏斗分出 B 相,用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质,然后将 A 相溶解在浓度为 10%碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相,C 相是不溶解于 10%碳酸氢钠溶液的部分,D 相是溶解于 10%碳酸氢钠溶液的部分;再用分液漏斗分出 D 相,最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去二氯乙烷,得到精制生物油;

[0092] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理,将三口烧瓶通入惰性气体氮气,除去其中的空气;然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中,加入占精制生物油质量百分比为 6%的硫和占精制生物油质量百分比为 4%的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液,搅拌,通以冷凝水回流,然后升温到 180℃,反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0093] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂氧化镁和氢氧化钠加入反应器中,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=1.5:1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%;用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2,升温到 70℃,反应 20 分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为 1.2:1,在 85℃下反应 1 小时;降温到 80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 1.8:1,升温到 90℃,反应 40 分钟;降温到 80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.4:1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25:1;用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.0~8.5,升温到 85℃,反应 30 分钟;当样品粘度达到 200mPa·s(50℃)时,降温到 70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12:1,浓度为 40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 15%,在 70~75℃的温度下反应 30 分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0094] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂,其使用方法如下:

[0095] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g,加入面粉 15g 面粉,再加入间苯二酚 1.5g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.1g,均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板。

[0096] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上,陈化 45 分钟,始胶量为 280g/m²(双面)。

[0097] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理,冷压压力为 1.0MPa,冷压时间为 50min。

[0098] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理,热压温度为 130℃,热压压力位 1.0MPa,热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0099] 实施例 9

[0100] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分,在过滤后的生物油中加入有机溶剂乙酸乙酯,加入的质量比为生物油:乙酸乙酯=2:1,静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相,A 相是溶解于有机溶剂的部分,B 相是不溶于有机溶剂的部分;用分液漏斗分出 B 相,用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质,然后将 A 相溶解在浓度为 20%碳酸氢钠溶液,混合均匀,静置 30 分钟后溶液分为第

二有机相 C 相和第二无机相 D 相, C 相是不溶解于 20% 碳酸氢钠溶液的部分, D 相是溶解于 20% 碳酸氢钠溶液的部分; 再用分液漏斗分出 D 相, 最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去乙酸乙酯, 得到精制生物油;

[0101] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理, 将三口烧瓶通入惰性气体氮气, 除去其中的空气; 然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中, 加入占精制生物油质量百分比为 5% 的硫和占精制生物油质量百分比为 3% 的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液, 搅拌, 通以冷凝水回流, 然后升温到 150℃, 反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0102] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂氧化镁和氢氧化钠加入反应器中, 加入的改性生物油与苯酚的质量比为: 改性生物油: 苯酚 = 2.5 : 1, 催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%; 用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2, 升温到 70℃, 反应 20 分钟, 加入第一批甲醛, 甲醛与苯酚的摩尔比为 1.4 : 1, 在 85℃ 下反应 1 小时; 降温到 80℃ 后, 加入第二批甲醛, 两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.0 : 1, 升温到 90℃, 反应 40 分钟; 降温到 80℃, 加入第三批甲醛和乙二醛, 三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.5 : 1, 加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25 : 1; 用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.5, 升温到 85℃, 反应 30 分钟; 当样品粘度达到 200mPa · s (50℃) 时, 降温到 70℃, 加入尿素和氢氧化钠溶液, 加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12 : 1, 浓度为 40% 的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 18%, 在 70 ~ 75℃ 的温度下反应 30 分钟, 冷却出料, 得到胶黏剂。

[0103] 上述过程制备的生物油 - 苯酚 - 甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂, 其使用方法如下:

[0104] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g, 加入面粉 5g 面粉和 5g 轻质碳酸钙, 再加入间苯二酚 2.5g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g, 均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板。

[0105] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上, 陈化 45 分钟, 始胶量为 280g/m² (双面)。

[0106] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理, 冷压压力为 1.0MPa, 冷压时间为 50min。

[0107] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理, 热压温度为 140℃, 热压压力位 1.0MPa, 热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0108] 实施例 10

[0109] 1、使用孔径为 30 ~ 50 微米的定量滤纸过滤出生物油中的颗粒炭部分, 在过滤后的生物油中加入有机溶剂二氯乙烷, 加入的质量比为生物油: 二氯乙烷 = 1 : 1, 静置 30 分钟后溶液分为第一有机相 A 相和第一无机相 B 相, A 相是溶解于有机溶剂的部分, B 相是不溶于有机溶剂的部分; 用分液漏斗分出 B 相, 用蒸馏水反复冲洗 A 相溶液以除去一些水溶性的物质, 然后将 A 相溶解在浓度为 15% 碳酸氢钠溶液, 混合均匀, 静置 30 分钟后溶液分为第二有机相 C 相和第二无机相 D 相, C 相是不溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分, D 相是溶解于 15% 碳酸氢钠溶液的部分; 再用分液漏斗分出 D 相, 最后将 C 相通过减压蒸馏的方式除去二氯乙烷, 得到精制生物油;

[0110] 2、对经过精制的生物油进行化学改性处理, 将三口烧瓶通入惰性气体氮气, 除去其中的空气; 然后将精制的生物油加入到三口烧瓶中, 加入占精制生物油质量百分比为 5% 的硫和占精制生物油质量百分比为 4% 的 12.5mol/L 氢氧化钠溶液, 搅拌, 通以冷凝水

回流,然后升温到 170℃,反应 1 小时。产物即为改性生物油。实验过程中三口烧瓶保持密闭状态。

[0111] 3、将上述改性生物油、苯酚和催化剂醋酸锌和氢氧化钠加入反应器中,加入的改性生物油与苯酚的质量比为:改性生物油:苯酚=2.5:1,催化剂的加入量占生物油与苯酚质量总和的 25wt%;用氢氧化钠溶液调 pH 值为 8.2,升温到 70℃,反应 20 分钟,加入第一批甲醛,甲醛与苯酚的摩尔比为 1.3:1,在 85℃下反应 1 小时;降温到 80℃后,加入第二批甲醛,两批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 1.9:1,升温到 90℃,反应 40 分钟;降温到 80℃,加入第三批甲醛和乙二醛,三批总加入的甲醛与苯酚的摩尔比为 2.6:1,加入的乙二醛与苯酚的摩尔比为 0.25:1;用氢氧化钠溶液调 pH 值至 8.2,升温到 85℃,反应 30 分钟;当样品粘度达到 200mPa·s(50℃)时,降温到 70℃,加入尿素和氢氧化钠溶液,加入的尿素与苯酚的摩尔比为 0.12:1,浓度为 40%的氢氧化钠溶液加入量占生物油与苯酚质量总和的 20%,在 70~75℃的温度下反应 30 分钟,冷却出料,得到胶黏剂。

[0112] 上述过程制备的生物油-苯酚-甲醛共缩聚树脂木材胶黏剂,其使用方法如下:

[0113] (1) 取本实施例制备的胶黏剂 100g,加入面粉 7.5g 面粉和 7.5g 轻质膨润土,再加入间苯二酚 3g 和邻苯二甲酸二甲酯 0.2g,均匀搅拌 10min。然后压制杨木胶合板。

[0114] (2) 将上述调制好的胶黏剂通过人工刷涂、喷涂或者滚涂方式涂抹在要粘合的木质复合材料上,陈化 45 分钟,始胶量为 280g/m²(双面)。

[0115] (3) 将经过陈化之后的木质复合材料进行冷压处理,冷压压力为 1.0MPa,冷压时间为 50min。

[0116] (4) 将经过冷压之后的木质复合材料进行热压处理,热压温度为 140℃,热压压力位 1.0MPa,热压时间为 1.2min/mm 板厚。

[0117] 表 1 热解生物油木材胶黏剂性能指标

指标名称	固体含量 (%)	游离酚含量 (%)	粘度 (mPa·s)	储存期 (d)	使用期 (h)
[0118] 实施例 1	54.34	0.18	385	>40	>6
实施例 2	53.63	0.24	412	>40	>6
实施例 3	52.49	0.36	435	>40	>6
[0119] 实施例 4	54.25	0.17	376	>40	>6
实施例 5	53.73	0.26	403	>40	>6
实施例 6	52.32	0.34	432	>40	>6

[0120] 表 2 胶合板测试指标

	胶合强度 (MPa)	木 破 率 (%)	甲醛释放量 (mg/L)
	1.28		
实施例 1	$\frac{1.13 \sim 1.36}{1.14}$	100	0.23
实施例 2	$\frac{1.02 \sim 1.24}{1.02}$	90	0.13
实施例 3	$\frac{0.93 \sim 1.17}{1.23}$	60	0.08
实施例 4	$\frac{1.12 \sim 1.41}{1.12}$	100	0.24
[0121] 实施例 5	$\frac{1.04 \sim 1.21}{1.01}$	80	0.15
实施例 6	$\frac{0.94 \sim 1.09}{1.18}$	60	0.09
实施例 7	$\frac{1.08 \sim 1.26}{1.20}$	50	0.21
实施例 8	$\frac{1.10 \sim 1.31}{1.24}$	80	0.23
实施例 9	$\frac{1.12 \sim 1.34}{1.26}$	100	0.24
实施例 10	$\frac{1.15 \sim 1.32}{1.26}$	100	0.22

[0122] 注：附表中胶合强度为 10 片试件检测结果，分子为平均胶合强度，分母为最低强度和最高强度。

[0123] 上述树脂的检测：固体含量、粘度、适用期、游离甲醛、游离苯酚按 GB/T14074-2006 规定检测。

[0124] 胶合板的检测：压制的胶合板在室温放置 5 ~ 7 天后检测。胶合强度按 GB/T9846-2004 “胶合板”方法中 I 类胶合板测试，100℃水煮 4h，63℃烘 20h，100℃水煮 4h 检测；甲醛释放量按 GB/T17657-1999 中干燥器法进行测试。

[0125] 由表可见，利用本发明合成的热解生物油木材胶黏剂来生产杨木胶合板，产品的甲醛释放量可以满足国家 E₀ 级标准 (≤ 0.5mg/L)，胶合强度可以满足 I 类胶合板国家标准 (≥ 0.7MPa)。