

木质素-酚醛树脂基砂轮片的制备

张俊,杜官本,周晓剑*,王辉,王文丽

(西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室,云南 昆明 650224)

摘要:采用木质素替代部分苯酚制备热固性低成本木质素-酚醛树脂基砂轮片(LPFG)替代商业酚醛树脂基砂轮片(PFG)。通过万能力学试验机和电动角磨机对砂轮片的布氏硬度、抗压强度和切割性能进行测试;通过扫描电子显微镜(SEM)对砂轮片的外貌进行观测;通过差示扫描量热法(DSC)分析手段对木质素-酚醛树脂(LPF)与酚醛树脂(PF)进行固化分析。结果表明,在碱性条件下,木质素替代30%苯酚制备LPFG表面光滑,与商业PFG相比具有较高的布氏硬度和抗压强度,同时LPFG的切割性能接近商业PFG,且木质素的加入降低了PF树脂的固化温度。

关键词:木质素;苯酚;砂轮片;切割性能;抗压强度

中图分类号:S781.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2018)04-0206-05

Preparation of Grinding Wheel Based on Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Matrix

ZHANG Jun, DU Guan-ben, ZHOU Xiao-jian*, WANG Hui, WANG Wen-li

(Yunnan Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224, China)

Abstract: To replace the commercial phenol-formaldehyde resin based grinding wheel (PFG), a thermosetting low-cost grinding wheel based on lignin-phenol-formaldehyde resin (LPFG) was prepared with lignin as the replacement for parts of phenol. The universal testing machine and electric angle grinder were used to study the Brinell hardness, compression strength and cutting property of LPFG. Meanwhile, the appearance of LPFG was observed by the scanning electron microscope (SEM) and the curing property of lignin-phenol-formaldehyde (LPF) resin was researched by the curve of differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that the LPFG prepared with 30% replacement rate of lignin under alkaline condition had a smooth appearance, its Brinell hardness and compression strength were higher than that of commercial PFG. Moreover, the cutting property of LPFG was similar with commercial PFG and the curing temperature of LPF resin was lower than that of PF resin.

Key words: lignin; phenol; grinding wheel; cutting property; compression strength

金属切割机普遍应用于房屋建造、室内装修、汽车及飞机制造、机械制造等领域,是最常用的加工工具之一。砂轮片作为切割机的主要配件在我国的需求量逐年增加。砂轮片的发展从19世纪开始,从最初的砂石和金刚砂石砂轮片发展成后期的精钢石、人造精钢石、立体氮化硼和氧化铝陶瓷砂轮片^[1-2]。伴随石油开采力度加大,以石化产品为原料制备的树脂基砂轮片相继诞生^[3-5]。砂轮片发展至今,市场

上主要以碳/碳复合砂轮片、金属复合砂轮片及酚醛树脂复合砂轮片为主。碳/碳复合砂轮片的缺陷在于成本高且抗氧化能力差;金属复合砂轮片的缺陷在于质量大且高温条件下力学性能较弱;酚醛树脂复合砂轮片的缺陷在于有毒、固化温度高且固化时间长。我国是世界上每年新建建筑量及房屋装修量最大的国家,以市场需求为核心,研发固化时间短、质量轻、环境友好、价格低廉的砂轮片来满足我国市

收稿日期:2017-06-02 修回日期:2018-03-01

基金项目:云南省应用基础研究计划项目(2017FB060);西南林业大学校级启动项目。

作者简介:张俊,男,在读博士,讲师,研究方向:木材胶黏剂及生物质高分子材料。E-mail:Zj8101274@163.com

*通信作者:周晓剑,男,博士,副研究员,研究方向:木材胶黏剂与木质复合材料。E-mail:xiaojianzhou@hotmail.com

场需求具有重要的现实意义。

生物质材料储量丰富,价格低廉,无毒,来源广泛,是可再生材料,作为获取环保能源和高附加值化学品的原料而受到广泛关注。单宁和木质素因结构和特征与苯酚类似,被用于替代苯酚制备各种功能材料。相对木质素,单宁的结构简单,活性高^[6-8],因此研究报告较多,如单宁树脂基木材胶黏剂^[9-10]、塑料^[11]、泡沫^[12-13]和砂轮片^[14-15]。木质素作为植物细胞壁中含量仅次于纤维素的生物质材料,其化学结构复杂,反应活性低,是一种不定形的大分子物质^[16],相关木质素利用的研究报告较少,目前全国大多数造纸厂的木质素被作为废弃品烧毁或丢弃。构成木质素的 3 种主要结构单体分别为羟基苯基丙烷、愈疮木基丙烷和紫丁香基丙烷。木质素是这些单体通过脱氢聚合,由 C—C 键和 C—O 键等连接无序组合而成。木质素的酚类结构呈现一定的反应活性,其中酚羟基及甲基醚键对应的临位活性最大^[17-20]。将木质素替换部分有毒苯酚制备砂轮片可降低砂轮片成本,减少苯酚使用量,降低环境污染,同时能提高木质素的利用率,变废为宝。

本文尝试将木质素跟苯酚和甲醛按一定比例混合在一定反应条件下制备 LPF 树脂,调节研磨颗粒与树脂的质量比,加入 3 张玻璃纤维在烘箱中制备新型 LPFG 砂轮片,探索砂轮片的最佳制备工艺。

1 材料与方法

1.1 试验材料

旱麦草(*Eremopyrum*)木质素购买于云南板扎纸业集团制浆厂;苯酚(80%,分析纯)、甲醛(37%,分析纯)、氢氧化钠(40%,分析纯)购买于 Acros Organics 公司。氧化铝颗粒(60 目,直径 0.25 mm)购买于 Centre des Abrasifs 公司;钢管(外径 6 mm,内径 5 mm,长 1 m)购买于昆钢集团;商业酚醛树脂砂轮片(PFG,A24R-BF17,厚度 6.4 mm,直径 100 mm,内孔直径 22.2 mm)、工业 PF 树脂(甲醛与苯酚的摩尔比为 1.8)、工业玻璃纤维(密度 270 g·m⁻²,直径 100 mm)购买于 Sinto 公司。

1.2 试验设备

电磁搅拌器(JJ-1 型)、电子天平(0.01 g,JJ200 型)、电热鼓风干燥箱、精密 pH 试纸以及玻璃板烧杯等常用容器由西南林业大学云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室提供;电动角磨机(TWS 6700 型)购买于 BOSCH 公司。

1.3 LPF 树脂的制备

将一定比例的苯酚、木质素、氢氧化钠、水加入三口瓶中(木质素替代苯酚的量分别为 30%、40%、

50%),缓慢升温至 90℃,保温 60 min,降温至 45℃;加入甲醛搅拌均匀(甲醛的加入量按照甲醛与苯酚的摩尔比为 1.8 计算),待温度不再上升或者上升较慢时,开始加热,升温至 90℃,观察现象(雾状沉淀),冷却出料。

1.4 PFG 和 LPFG 的制备

将工业 PF 树脂或 LPF 树脂与一定比例的氧化铝颗粒混合(氧化铝颗粒占树脂的质量百分比分别为 70%、100%、150%),搅拌均匀后分别与 3 张玻璃纤维在磨具中混合,之后将模具放入烘箱中于 60℃放置 1 d,之后于 100℃放置 1 d 即可。

1.5 力学性能测试

1.5.1 布氏硬度测试 布氏硬度测试按照国标 GB/T231.12009^[21]在万能力学试验机(INSTRON-4467)上执行。测试所用钢球的直径为 10 mm,最大载荷设定为 2 452 N。布氏硬度值(HB,10 N·mm⁻²)的计算公式如下:

$$HB = \frac{3.18}{1\,000} \times \frac{F}{P} \quad (1)$$

式中, F 为最大载荷(N); P 为钢球进入材料的深度(mm)。

1.5.2 压缩强度测试 压缩强度测试按照国标 GB/T1041-2008^[22]在万能力学试验机(INSTRON-4467)上执行,测试样品尺寸为 30 mm×30 mm×15 mm,载荷速率为 1 mm·min⁻¹。

1.5.3 切割性能测试 将样品固定在每分钟转速为 11 000 rpm 的电动角磨机上,进而对钢管进行横向垂直切割,通过测定切割时间及测试前后样品的质量损失来衡量砂轮片的切割性能。钢管被切截面面积保持一致。商业酚醛树脂砂轮片将用于对比。质量损失(m ,%)计算公式如下:

$$m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (2)$$

式中, m_1 为测试前样品质量(g); m_2 为测试后样品质量(g)。

1.6 扫描电子显微镜(SEM)测试

将样品表面磨光,尺寸切割至 5 mm×5 mm×4 mm 范围,采用日本 Hitachi 公司生产的扫描电子显微镜(S4800)进行测试。放大倍数为 200 倍。

1.7 差示扫描量热法(DSC)

本试验采用德国 NETZSCH 公司生产的差示扫描量热仪(STA449C)进行测试。测试温度在 80—200℃范围内,升温速率为 10 K·min⁻¹。制备过程为:首先用分析天平称取 5~10 mg 经冷冻干燥过的树脂置于铝坩埚中,将铝坩埚加盖后在其盖上扎 1 个小孔,接着将准备完成的样品放入 DSC 仪分

析测试腔内,加盖后在氮气保护下进行测试。

2 结果与分析

2.1 LPFG 的力学性能分析

不同木质素含量制备砂轮片的力学性能测试结果如表 1 所示,其中氧化铝颗粒占树脂质量百分比均为 100%。由表 1 可知,采用木质素替代部分苯酚制备 LPFG 的硬度均较实验室制备 PFG 大。木质素的三维空间交联结构使其具有足够的强度,

表 1 不同木质素含量制备 LPFG 的力学性能

Table 1 The mechanical properties of LPFG based on different amounts of lignin

样 品	实验室制备 PFG	LPFG-30% L	LPFG-40% L	LPFG-50% L
布氏硬度/(10 N·mm ⁻²)	9.06±0.55	10.86±0.45	11.32±0.35	13.33±0.31
压缩强度/MPa	136.8±1.41	149.65±1.24	135.70±1.33	118.52±1.45

由表 1 可知,木质素替代 30% 苯酚制备 LPFG 的压缩强度优于其他方案,故表 2 为用木质素替代 30% 苯酚制备 LPF 树脂,在 LPF 树脂中分别加入 70%、100%、150% 的氧化铝颗粒制备 LPFG 的力学性能测试结果。由表 2 可知,随着氧化铝含量的增加,LPFG 的硬度逐渐降低,且氧化铝占树脂质量百分比为 100% 制备的 LPFG 的抗压强度较其占树脂质量百分比为 70% 和 150% 制备的 LPFG 高,以

表 2 不同含量氧化铝制备 LPFG 的力学性能

Table 2 The mechanical properties of LPFG based on different amounts of aluminum oxide

样 品	商业 PFG	LPFG-70% AL	LPFG-100% AL	LPFG-150% AL
布氏硬度/(10 N·mm ⁻²)	10.21±0.38	11.03±0.47	10.86±0.45	8.83±0.30
压缩强度/MPa	144.83±1.36	133.71±1.39	149.65±1.24	108.86±1.31

测试所用 LPFG 均为在氧化铝颗粒与树脂质量百分比为 100% 条件下制备而成,商业 PFG 被用于对比。由图 1 可知,当替代率为 10%~30% 时,LPFG 切割金属管至相同面积时所用时间几乎相同,随着苯酚替代率的增加,LPFG 的质量损失呈小幅度增大,此时制备的 LPFG 的质量损失接近于商业 PFG(切割时间:4 s;质量损失:0.3%),且 LPFG 切割时间更短。同时与木质素-糠醇树脂基砂轮片^[23]相比(切割时间:3 s;质量损失:4.8%),此时制备的 LPFG 的质量损失较小;当替代率超过 30% 时,LPFG 切割金属管至相同面积时所用时间随着木质素替代率的增加而增大,并且 LPFG 的质量损失随着苯酚替代率的增加而大幅度增大。以上结果说明,采用木质素替代苯酚制备 LPFG 的木质素替代商业 PFG 时可行的,但苯酚替代率存在极限(替代率需≤30%),超此范围制备的 LPFG 与商业 PFG 相比,切割性能仍存在很大差距。

2.2 LPFG 的宏观分析

砂轮片的力学性能和切割性能好坏与砂轮片的

LPF 树脂的碳含量较 PF 树脂高,固化后的 LPFG 的硬度也相应较 PFG 大,并且随着木质素替代苯酚的比例增加,LPFG 的硬度也相应增大。从砂轮片的压缩强度测试结果可知,木质素替代 30% 苯酚制备的 LPFG 较实验室制备 PFG 和木质素替代 40%、50% 苯酚制备 LPFG 的压缩强度高,原因在于木质素结构复杂,反应活性低,木质素含量过高致使部分木质素未能与甲醛反应而影响 LPF 树脂的固化,最终影响 LPFG 的抗压强度。

上结果说明,随着氧化铝含量的增加,树脂分子之间的链接易被颗粒切断,致使 LPFG 的硬度下降。从压缩强度测试结果可知,尽管样品 LPFG-70% 的硬度较 LPFG-100% 大,但后者的抗压能力较前者强,且样品 LPFG-100% 的压缩强度值较 LPFG-150% 的高。氧化铝占树脂质量百分比为 100% 制备的 LPFG 具有更高的抗压能力,且其压缩强度较商业 PFG 高。

质量密切相关,通过砂轮片的外观衡量其质量好坏十分必要。图 2 和图 3 为 LPFG 表面扫描电子显微镜图。图 2 中所观测的 LPFG 均采用氧化铝颗粒占树脂质量百分比为 100% 制备而成;图 3 中所观测的 LPFG 均采用木质素替代 30% 苯酚制备而成。

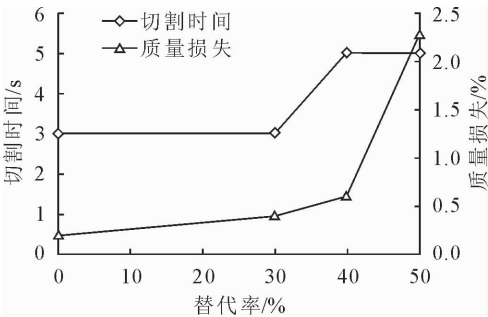


图 1 木质素替代率对 LPFG 切割性能的影响

Fig. 1 Effect of substitution rate of lignin in cutting properties of LPFG

由图 2 可知,木质素替代 30% 苯酚时,砂轮片表面无明显裂痕,而当替代率为 40% 和 50% 时,材

料表面出现明显裂痕。说明木质素替代率过大时,大量木质素无法与苯酚和甲醛反应,剩余木质素和复杂的反应体系影响了树脂的固化过程,导致砂轮片固化成型后出现明显裂痕。

由图 3 可知,氧化铝颗粒与 LPF 树脂的质量百分比为 70% 时导致氧化铝颗粒在树脂中分布不均匀,但质量比过高会氧化铝与树脂的包裹性能下降,致使砂轮片表面出现大量裂痕(如 LPFG-150% AL

所示),且颗粒过多会使部分颗粒无树脂包裹,也可能出现颗粒的团聚。因此氧化铝与树脂的质量百分比为 100% 时制备的 LPFG 表面颗粒分布均匀且无明显裂痕。因此由 LPFG 的力学性能、切割性能和宏观分析结果可知,在氧化铝颗粒占树脂百分比为 100% 及木质素替代 30% 苯酚的条件下,制备 LPFG 的综合性能较其他条件制备的 LPFG 好。

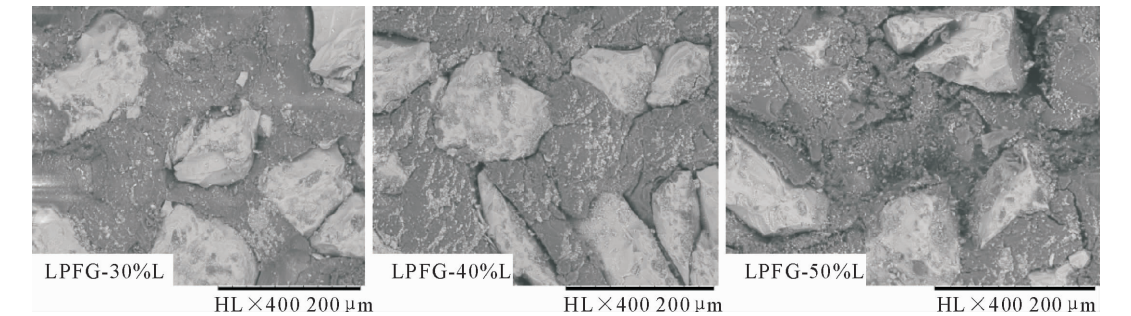


图 2 不同含量木质素制备 LPFG 的 SEM 图

Fig. 2 The SEM photos of LPF grind wheels based on lignin of different amounts

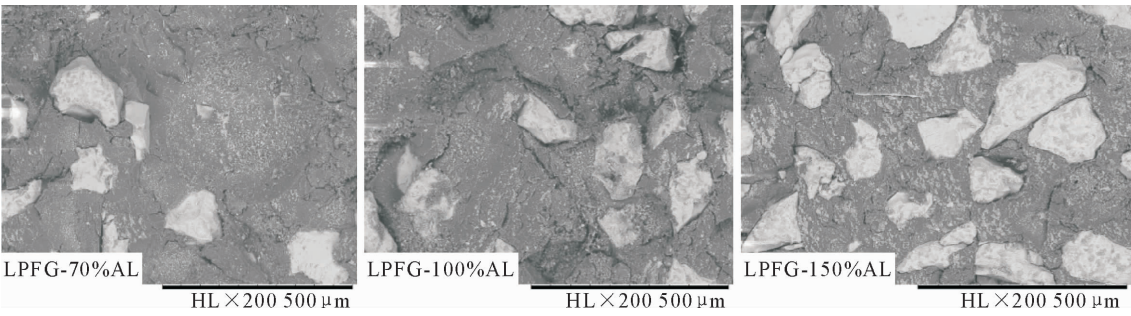


图 3 不同含量氧化铝颗粒制备 LPFG 的 SEM 图

Fig. 3 The SEM photos of LPFG based on different amounts of aluminum oxide particles

2.3 DSC 分析

由图 4 可知,LPF 树脂与 PF 树脂均为放热反应,PF 树脂的放热峰在 145℃ 左右,而 LPF 树脂的放热峰在 138℃ 左右,PF 树脂和 LPFG 树脂中的分子间发生了缩合交联^[24],形成部分亚甲基桥键跟醚键,产生了放热峰值。木质素替代 30% 苯酚后,LPF 树脂的起始峰值固化温度明显较 PF 树脂低。加入木质素后,LPF 树脂的整体放热峰向低温方向移动。以上结果说明,以木质素替代 30% 苯酚制备 LPF 树脂固化所需温度较 PF 树脂低。

痕,其相对商业 PFG 具有更高的硬度及抗压强度,同时具备优越的切割性能。

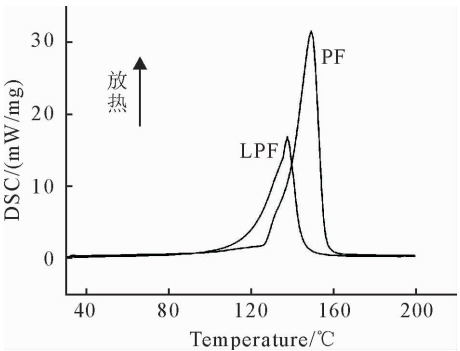


图 4 LPF 和 PF 树脂的 DSC 曲线

Fig. 4 The DSC curves of LPF and PF resins

采用旱麦草木质素替代部分苯酚制备 LPFG 可降低 PF 树脂砂轮片的成本,减少石化产品对环境的污染。LPFG 的最佳制备工艺为:木质素替代 30% 苯酚,氧化铝颗粒与 LPF 树脂的质量百分比为 100%。在此工艺下制备的 LPFG 表面无明显裂

苯酚替代率为 30% 的 LPF 树脂相对 PF 树脂具有更低的固化温度,制备 LPFG 能充分利用制浆造纸中剩余木质素,提高木质素的利用率。然而木质素取代苯酚的量十分有限,仅为 30%,对木质素

取代苯酚制备树脂砂轮片的研究仍需进一步开展,以便实现高效利用木质素替代苯酚制备 LPFG。

参考文献:

[1] ANNA L A,DIXON K C. Referencing styles for journals-resin boned grinding wheel containing gas-filled thermal plastic resin beads and method of making it [P]. US Patent; 3,925,034, 1974.

[2] ROBIE N P. Referencing styles for journals-abrasive bodies [P]. US Patent; 2,806,772,1957.

[3] ROWSE R A,STINCHFIELD C P. Referencing styles for journals-phenolic resin boned grinding wheels [P]. US Patent; 3,041,156,1959.

[4] ANDREWS R. Wear resistant bond for brazing and abrasive tool, Norton Company [P]. US Patent; 5,846,269,1996.

[5] BARLOW N,JACKSON M,HITCHINER M. Mechanical design of high-speed vitrified CBN grindingwheels [M]. USA: Univ. of Connecticut,1996;568-570.

[6] 周晓剑,王辉,张俊,等. 单宁树脂在木材工业的研究进展[J]. 西北林学院学报,2017,32 (5):225-229.

ZHOU X J,WANG H,ZHANG J,*et al.* Research advances in the application of tannin resins in wood industry[J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32 (5):225-229. (in Chinese)

[7] 马惠玲,岳田利,盛义保,等. 不同类型苹果渣有效成分的变化及其利用对策[J]. 西北林学院学报,2003,18 (4):120-122.

MA H L,YUE T L,SHENG Y B,*et al.* The changes of chemical compositions in different types of apple pomace and tactic to the utilization[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2003,18 (4):120-122. (in Chinese)

[8] 尹艺凝,张文辉,甄学渊,等. 栓皮栎栲胶的提取工艺技术研究西北林学院学报[J]. 西北林学院学报,2014,29 (4):182-187.

YIN Y N,ZHANG W H,ZHEN X Y,*et al.* Research on extraction technology of tannins from *Qercus variabilis*[J]. Journal of Northwest Forestry University,2014,29 (4):182-187. (in Chinese)

[9] ZHANG J,LIANG J K,DU G B,*et al.* Development and characterization of a bayberry tannin-based adhesive for particle-board[J]. BioResources,2017,12(3):6082-6093.

[10] ABDULLAH U H B,PIZZI A. Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde [J]. European Journal

of Wood and Wood Products,2013,71(1):131-132.

[11] LI X J,NICOLLIN A,PIZZI A,*et al.* Natural tannin-furanic thermosetting moulding plastics[J]. RSC Adv,2013,3 (39): 17732-17740.

[12] LACOSTE C,BASSO M C,PIZZI A,*et al.* Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde [J]. Industrial Crops and Products,2013,45:401-405.

[13] TONDI G,PIZZI A,MASSON E,*et al.* Analysis of gases emitted during carbonization degradation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams [J]. Polymer Degradation and Stability,2008a,93 (8):1539-1543.

[14] ZHANG J,LUO H,PIZZI A,*et al.* Preparation and characterization of Grinding wheels based on a bioresin matrix and glass sand abrasives [J]. Bioresources,2015,10 (3): 5369-5380.

[15] LAGEL M C,ZHANG J,PIZZI A. Cutting and grinding wheels for angle grinders with a bioresin matrix [J]. Industrial Crops and Products,2015,67:264-269.

[16] VÁZQUEZ G,ANTORRENA G,GONZÁLEZ J,*et al.* Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods[J]. Bioresource Technology,1995,51 (2/3):187-192.

[17] BRAUNS F E. The sulfonation of lignins[C]// Brauns F. The Chemistry of Lignin. New York:Academic Press,1952.

[18] GRACE T M. Pulp and Paper Manufacture. Alkaline Pulping [R]. Toronto:Canadian Pulp & Paper Association,1989.

[19] GIERER J. Kinetic reactions of lignin during alkline pulping [J]. Svensk Papperstidn,1979,17:503-507.

[20] LIN S Y. Methods in Lignin Chemistry[M]. Berlin:Heidelberg:Springer-Verlag,1992:27-36.

[21] GB/T231. 1-2009,金属材料布氏硬度试验[S].

[22] GB/T14208. 2-2009,纺织玻璃纤维增强塑料无捻粗纱增强树脂棒机械性能的测定[S].

[23] LIANG J K,ZHANG J,DU G B,*et al.* Lignin-based grinding wheels with aluminum oxide: synthesis and characterization [J]. BioResources,2018,13(1):1388-1400.

[24] 欧阳新平,战磊,陈凯,等. 木质素改性酚醛树脂胶黏剂的制备[J]. 华南理工大学学报,2011,39 (11):22-26.

[24] OUYANG X P,ZHANG L,CHEN K,*et al.* Preparation of lignin-modified phenol-formaldehyde resin adhesive[J]. Journal of South China University of Technology,2011,39 (11): 22-26. (in Chinese)