

低成本改性脲醛树脂胶的制备及应用

高伟^{1,2}, 蒲建军¹, 杨杰¹, 陈庆¹, 沈万春¹

(1. 成都建丰林业股份有限公司, 四川成都 621600; 2. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037)

摘要: 为降低中密度纤维板(MDF)生产成本, 使用三聚氰胺对E₁级脲醛树脂(UF)进行改性, 并优选出适用的固化剂。生产线试验结果表明, 采用一次缩聚反应制备的改性UF胶生产MDF, 板材性能基本满足GB/T 11718-2009要求; 按年产18万m³计, 年产能和收益可分别增加约2.14万m³和342万元, 节省用胶成本约351万元。

关键词: UF胶; 改性; 固化剂; 性能; 生产成本

中图分类号: TQ433.431; TS653 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2017)01-0054-04

Preparation and Application of Low-cost Modified Urea-formaldehyde Adhesive

GAO Wei^{1,2}, PU Jian-jun¹, YANG Jie¹, CHEN Qing¹, SHEN Wan-chun¹

(1. Chengdu Jianfeng Forest Co., Ltd., Chengdu 621600, Sichuan, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: To reduce production costs of medium density fiberboard (MDF), melamine was used to improve urea-formaldehyde resin (E₁ grade), and the curing agents were optimized to match with the modified UF resin. Trial Production results showed that MDF made with the modified UF adhesive by single condensation reaction could meet the requirements of standard GB/T 11718-2009. It was calculated that production capacity could be increased by 21 400 m³ resulting in profit of 3.40 million yuan and that the cost of UF adhesive could be reduced by 3.51 million yuan for a continuous press line with production capacity of 180 000 m³ per year.

Key words: UF adhesive; modification; curing agents; properties; cost

近年来, 随着中密度纤维板(MDF)生产设备和技术的不断发展完善, MDF产能日益增长。预计2016年全球MDF产能将超过1亿m³[1]。然而, 由于MDF同质化现象严重, 导致MDF生产原料价格高、产品售价低, 降低生产成本是企业的当务之急。作为MDF生产的主要原料之一, 脲醛树脂胶黏剂(UF)一直是企业的管控重点。

鉴于此, 笔者选用三聚氰胺改性UF树脂, 并优化固化剂体系, 旨在保证产品质量的前提下, 开发MDF生产用低成本UF胶, 增强产品竞争力。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1)制胶原料: 甲醛溶液, 质量分数36.8%~37.0%; NaOH溶液, 质量分数30%; 甲酸溶液, 质量分数25%; 均自制;

尿素, 氮含量≥46.4%; 三聚氰胺, 纯度≥99.8%; NH₄Cl, 氮含量≥25.4%; 均外购;

固化剂, pH值4.0~6.0, 自制; 防水剂, 石蜡,

收稿日期: 2016-04-25; 修改日期: 2016-10-17

基金项目: 四川省科技支撑计划项目“林-板-家具一体化现代产业链关键技术集成研究与产业化示范”(2014NZ0033)。

作者简介: 高伟(1984—), 男, 成都建丰林业股份有限公司研发主管。

熔点 45~65 ℃，外购。

2) 制板原料:

青冈木 (*Cyclobalanopsis glauca*)，密度 ≥ 450 kg/m³，含水率 50%~100%，pH 值 4.0~6.0 (20 ℃)；
柏木 (*Cupressus funebris*) 边皮，树皮含量 $\leq 50\%$ 。
体积比约 1:1，均外购。

1.2 试验设备

30 t 反应釜；鼓式削片机；GTS 热能中心；热磨机；年产 15 万 m³ 的四尺连续平压机线；砂锯机。

1.3 试验方法

1.3.1 UF 树脂制备

常规 UF 与改性 UF 树脂的配方见表 1。

表 1 常规 UF 与改性 UF 树脂的配方
Tab.1 Formulations of conventional UF and modified UF resins /kg

UF 树脂原料	常规 UF 树脂	改性 UF 树脂	
		UFM-A	UFM-B
甲醛	0.569	0.56	0.569
三聚氰胺	—	0.0131	0.0134
尿素	0.431	0.427	0.418
NaOH 溶液	适量	适量	适量
甲酸溶液	适量	适量	适量
稳定剂	0.0001	—	—

1) 常规 UF 树脂制备

按笔者所在工厂的生产工艺，制备常规 UF 树脂，作为对照。具体步骤如下：

放甲醛入反应釜，加 NaOH 溶液调 pH 至 8~9；加一次尿素，升温至 90 ℃后保温 10 min；加甲酸溶液调 pH 至 4~6，缩聚，直至树脂滴在 20 ℃水中呈白色雾状；加 NaOH 溶液调 pH 至 5~6，加二次尿素缩聚，直至树脂滴在 40 ℃水中呈白色雾状。加稳定剂，调 pH 至 7~8，降温至 60 ℃，保温 20~30 min；加三次尿素，降温，调 pH 至 7.5~8.5，出料。

2) 改性 UF 树脂制备

放甲醛入反应釜，加 NaOH 溶液调 pH 至 8.5~9.5；加三聚氰胺，并升温至 60 ℃，保温 10~30 min。加一次尿素，升温至 90 ℃，保温 10~30 min；加甲酸溶液后，进行缩聚，直至终点黏度达 15~20 s (16~17.5 mPa·s)；加二次尿素，继续反应，直至终点黏度达 20~25 s (17.5~20 mPa·s)；加三次尿素，降温至 60 ℃，保温 20~30 min；继续降温至 40 ℃，

调 pH 至 7.5~8.5，出料。

根据加入第二次尿素后的树脂 pH 值，分为二次缩聚工艺 (pH 值 5.0~6.0，记为 UFM-A) 和一次缩聚工艺 (pH 值 6.5~7.5，记为 UFM-B)。

1.3.2 MDF 板材的制备

1) 固化剂筛选

UF 胶 MDF 生产通常以 NH₄Cl 溶液为固化剂。依据前期研究，将过硫酸铵、三乙醇胺、尿素和六次甲基四胺等引入固化剂，可在一定范围内调整改性 UF 胶的固化时间。

据此，选择 11 组固化剂 (表 2)，通过对比不同组合固化剂，对改性 UF 胶固化时间的影响，确定与其相匹配的固化剂。

表 2 改性 UF 胶用固化剂筛选
Tab.2 Curing agents of modified UF adhesives

编号	固化剂组合
1	20% 过硫酸铵
2	5% 过硫酸铵+15% NH ₄ Cl
3	3% 尿素+2% 过硫酸铵+15% NH ₄ Cl
4	20% NH ₄ Cl
5	5% 尿素+15% NH ₄ Cl
6	3% 尿素+2% 三乙醇胺+15% NH ₄ Cl
7	5% 三乙醇胺+15% NH ₄ Cl
8	3% 尿素+2% 六次甲基四胺+15% NH ₄ Cl
9	2% 三乙醇胺+2% 六次甲基四胺+15% NH ₄ Cl
10	2% 尿素+2% 三乙醇胺+2% 六次甲基四胺
11	5% 六次甲基四胺+15% NH ₄ Cl

2) 制板工艺流程

使用改性 UF 胶，在生产线上批量生产了 6 000 m³ MDF，板密度 680~700 kg/m³，厚 15 mm。

工艺流程：削片→热磨→调/施胶→干燥→铺装→预压→热压→砂光→锯切→成品

主要工序参数：

热磨：在 0.83~0.88 MPa 压力及 165~172 ℃下，蒸煮 4~5 min；

调/施胶：纤维：树脂：固化剂：熔融石蜡 (绝干质量比) = 100 : (10.0~16.5) : (0.35~0.45) : (0.5~0.6)；

干燥：干燥入口温度 160~175 ℃，出口温度 60~65 ℃，时间 4~5 s；

铺装：纤维堆积密度 50~70 kg/m³，面密度 10.3 ± 0.2 kg/m²，纤维含水率 10%~13%；

预压: 压力 13~17 MPa, 时间 33.7~38.5 s;

热压: 温度 200~240 °C, 压力 0.15~30 MPa, 时间 94~104 s。

1.4 性能测试

依据 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》, 检测常规 UF 和改性 UF 树脂的技术指标。

依据 GB 18580-2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》和 GB/T 11718-2009《中密度纤维板》, 分别检测 MDF 的甲醛释放量及物理力学性能。

2 结果与讨论

2.1 树脂技术指标分析

常规 UF 与改性 UF 树脂的技术指标测试结果, 列于表 3。

表3 常规 UF 与改性 UF 树脂技术指标对比
Tab.3 Comparison of technical indicators between conventional UF and modified UF resins

技术指标	常规 UF 树脂	改性 UF 树脂	
		UFM-A	UFM-B
外观	乳白色	乳白色	透明
黏度/(mPa·s)	16.49	16.60	16.59
固化时间/s	95.29	139.44	144.81
pH 值	7.71	8.13	7.74
固体含量/%	53.89	54.72	54.51
水混合性/倍	1.10	0.76	1.21
密度/(g·mL ⁻¹)	1.219	1.222	1.220
游离甲醛含量/%	0.29	0.2	0.18

由表 3 可知, 常规 UF 与改性 UF 树脂指标的主要区别为外观、固化时间和水混合性, 其余 pH 值、固体含量、密度、游离甲醛等指标相近。

1) 外观。常规 UF 和 UFM-A 树脂都经过二次缩聚, 均呈乳白色; 取消二次缩聚的 UFM-B 树脂则呈透明状。这可能与缩聚时, 体系中二羟甲基脲和一羟甲基脲的比例有关。

2) 固化时间。与常规 UF 树脂相比, UFM-A 和 UFM-B 树脂的固化时间明显延长, 主要是因为加入了带有环状分子的三聚氰胺, 可形成三维网状结构, 封闭许多亲水基团, 改变树脂骨架结构, 促进树脂交联。此外, 三聚氰胺呈弱碱性, 一定程度上可防止和降低树脂水解, 因而其耐热性和耐水性提高^[2]。

热压过程中, 水分是主要传热介质, 在相同的生产条件下, 改性 UF 胶需更多热量才能完全固化, 因而, 固化时间延长。

3) 水混合性。UFM-B 树脂的水混合性与常规 UF 树脂相近, UFM-A 树脂则大幅下降。水混合性主要反映树脂中亲水性羟甲基的含量。如前所述, 由于三聚氰胺的引入, 封闭了树脂中羟甲基等亲水性基团, 故两次缩聚反应制得的 UFM-A 树脂, 亲水性大幅下降。在减少缩聚次数和缩短加料保温时间后, 树脂平均分子量降低, 亲水小分子增多, 故 UFM-B 树脂的水混合性提高。

2.2 固化剂的优选

将固化剂按比例配成溶液后, 加入 UFM-A 树脂中, 加入量均为 0.6 g/10 g (固化剂/树脂)。15 min 内完成固化时间和 pH 值的测试, 结果列于表 4。

表4 不同固化剂时 UFM-A 胶的固化时间及 pH 值
Tab.4 Curing time and pH values of UFM-A adhesive with different curing agents

固化剂编号	固化时间/s	pH 值
1	37	1.59
2	76	1.74
3	95	4.32
4	103	6.14
5	109	6.22
6	113	7.57
7	124	7.90
8	130	6.91
9	131	7.59
10	137	7.60
11	163	6.84

由表 4 可知, 对于 UFM-A 胶, 与使用单一 20% NH₄Cl 溶液 (4[#]) 相比, 过硫酸铵类 (1~3[#]) 可以缩短固化时间; 尿素、三乙醇胺、六次甲基四胺类 (5~11[#]) 则延长固化时间。

综合考虑生产效率、成本及工艺稳定性和安全性, 筛选出 3 种固化剂 (2[#]、3[#]和 8[#]), 分别测试用于改性 UF 胶的固化时间和 pH 值, 结果列于表 5。

根据固化剂的选择原则: 1) 胶的固化时间与板坯热压时间相匹配; 2) 胶的 pH 值需与木材 pH 值相近; 综合考虑测试的结果, 确定 3 号 (15% NH₄Cl+2% 过硫酸铵+3% 尿素) 为改性 UF 胶适用的固化剂。

表 5 改性 UF 胶用固化剂的优选

Tab.5 Optimization of curing agents for modified UF adhesives

UF 胶类别	指标	固化剂编号		
		2 [#]	3 [#]	8 [#]
UFM-A	固化时间/s	76.1	95.1	130.0
	pH 值	1.74	4.32	6.91
UFM-B	固化时间/s	71.4	83.6	113.2
	pH 值	1.60	5.92	6.82

2.3 板材性能测试

采用常规 UF 和改性 UF 胶, 批量生产 MDF 的性能检测结果, 列于表 6。

表 6 常规 UF 和改性 UF 胶生产的 MDF 性能对比

Tab.6 Comparison of properties of MDF prepared with conventional UF and modified UF adhesives

指标	常规 UF	UFM-A	UFM-B	GB/T 11718-2009
密度/(kg·m ⁻³)	693.26	686.61	690.14	600~800
含水率/%	4.85	5.70	5.07	3~13
24 h 吸水厚度膨胀率/%	9.45	9.28	9.09	≤12
内结合强度/MPa	0.50	0.52	0.50	≥0.45
弹性模量/MPa	2422	2491	2360	≥2 200
静曲强度/MPa	20.50	21.70	20.36	≥22
表面结合强度/MPa	1.14	1.16	1.02	≥0.9
甲醛释放量/(mg/100 g)	7.64	7.05	7.86	≤8.0

由表 6 可知, 采用常规 UF 和改性 UF 胶生产的 MDF 性能基本相近, 除静曲强度外, 各项指标均满足 GB/T 11718-2009 要求。虽然该板的静曲强度略低, 但其主要用作衬板或背板(厚度方向上几乎不承受载荷), 故亦可满足使用要求。

2.4 经济效益分析

1) 生产效率

使用常规 UF 胶生产 15 mm 厚 MDF 时, 压机速度为 359.71 mm/s, 理论日产量 568.74 m³; 使用 UFM-A 和 UFM-B 胶时, 压机速度可分别提高至 400.65 mm/s (日产量 633.47 m³) 和 401.43 mm/s (日产量 634.71 m³), 生产效率分别提升约 11.4% 和 11.6%, 一年可分别增产 2.1 万 m³ 和 2.14 万 m³ (按每月 30 天, 停机率 10% 计)。以 MDF 的售价 1 600 元/m³ 计, 增产带来的年收益分别为 336 万元和 342 万元。

2) 生产成本

常规 UF 和改性 UF 胶成本对比结果, 列于表 7。

表 7 常规 UF 和改性 UF 胶的成本对比

Tab.7 Comparison of cost between conventional UF and modified UF adhesives

原料	量价	常规 UF	UFM-A	UFM-B
甲醛	用量/kg	0.569	0.56	0.569
	单价/(元/kg)		1.35	
三聚氰胺	用量/kg	—	0.0131	0.0134
	单价/(元/kg)		6.98	
尿素	用量/kg	0.431	0.427	0.418
	单价/(元/kg)		1.91	
合计	单价/(元/kg)	1.59	1.66	1.66
耗胶量/(kg·m ⁻³)		183.39	175.42	163.98
用胶成本/(元·m ⁻³)		291.77	291.72	272.21

注: 原料价格为 2011—2013 年间工厂采购价格的平均值。

由表 7 可知, 尽管三聚氰胺用量很少, 但由于其价格较高, 改性胶的成本增加约 0.07 元/kg; 但 UFM-A 的耗胶量可降低约 8 kg/m³, 故成本相近; UFM-B 的耗胶量可降低约 19 kg/m³, 成本可降低约 19.5 元/m³。以年产 18 万 m³ 的生产线计算, 则预期节省胶黏剂成本约 351 万元/年。

综合考虑 UF 树脂的技术指标、MDF 产品的性能、生产效率和成本, 一次缩聚反应改性的 UF 胶优势明显。

3 结论

1) 与常规 UF 树脂相比, 改性 UF 树脂的主要区别在外观、固化时间和水混合性, 其余性能指标相近。

2) 综合考虑固化时间和 pH 值, 确定 15% NH₄Cl + 2% 过硫酸铵 + 3% 尿素为改性 UF 胶适用的固化剂。

3) 本试验条件下, 采用 UFM-B 胶生产的 MDF 性能, 基本满足 GB/T 11718-2009 要求。

4) 对年产 18 万 m³ 的生产线, 预期产量增长多创效益 342 万元/年, 用胶成本节省 351 万元/年。

参考文献:

- [1] 陈玲. 全球 MDF 产能高达 1 亿 m³[J]. 国际木业, 2015, (10): 12-16.
- [2] 闰文涛, 张永娟. 三聚氰胺脲醛树脂胶黏剂的改性[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(6): 29-31.

(责任编辑 姜征、劳万里)