

中密度纤维板真空热处理

杜官本, 卢胜高, 陈琼

(西南林学院, 昆明 650224)

摘要: 中密度纤维板真空热处理旨在降低中密度纤维板甲醛释放量,并改进中密度纤维板性能。研究表明,在温度为 60℃、真空度为 66 661 Pa(500 mm Hg)的真空和加热条件下,中密度纤维板的甲醛释放主要集中在最初的 2~4 h 内;甲醛释放量显著降低,同时板材的力学性能提高约 10%。

关键词: 中密度纤维板; 真空热处理; 甲醛释放

中图分类号: TS653.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2000)04-0007-03

Vacuum-hot Treatment of Medium Density Fiberboard

DU Guan-ben, LU Sheng-gao, CHEN Qiong

(Southwest Forestry College, Kunming 650224)

Abstract Vacuum-hot treatment is for the purpose of reducing formaldehyde emission of medium density fiberboard (MDF) and improving performance of board. The result showed that formaldehyde emission mainly took place within 2~4 hour vacuum-hot treatment with vacuum 66 661 Pa (500 mmHg) and temperature 60℃. The formaldehyde emission of MDF reduced greatly and the board performance improved about 10%.

Key words Medium density fiberboard; Vacuum-hot treatment; Formaldehyde emission

我国木质人造板中 90% 以上使用脲醛树脂,其中刨花板和中密度纤维板(简称中纤板)几乎全部用脲醛树脂。脲醛树脂的主要缺点在于水解和甲醛释放,这是脲醛树脂特征,与其结构密切相关^[1~11]。由该特征所导致的板材甲醛释放量过高是当前我国木质人造板特别是刨花板和中纤板产品合格率低下的主要原因^[12]。

压制好的木质人造板产品再经真空抽吸处理被认为是后处理工序中降低板材甲醛释放量的最有效途径^[6],但有关中纤板真空处理的文献报道较少。本研究旨在明确真空加热条件下中纤板甲醛释放规律,为确定后处理工艺参数,尤其是处理时间提供依据,同时评估真空热处理对中纤板性能的影响。此外,尚祈通过本研究对使用真空烘箱测定甲醛释放量的设想进行可行性论证。尽管当前可用于测定人造板甲醛释放量的方法很多,但由于方法自身过于复杂或操作困难,工厂难以接受,以致大多数工厂不检测或零星

抽测。发展一种易于为工厂采用的检测方法对板材甲醛释放量的控制无疑是有益的

1 材料与方法

1.1 试验材料

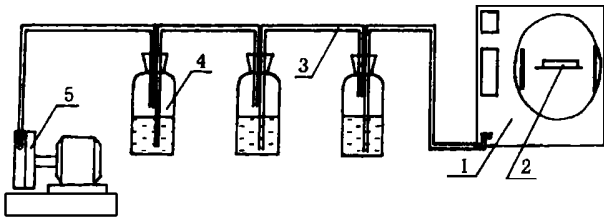
试验用中纤板取自瑞江纤维板有限公司,产品厚度 15 mm,含水率 7%,密度 715 kg/m³。

1.2 试验装置

试验用处理装置见图 1 定量的中纤板置于真空烘箱中,原来存在于板内的热应力迅速释放,使板内游离甲醛分子获得向外移动的趋势和能量,并源源不断地释放出来并溶于吸收器内定量的蒸馏水中形成甲醛水溶液,定量测定甲醛溶液浓度的变化可知板材甲醛释放规律,并可计算板材甲醛释放量。

1.3 甲醛定量分析^[6]

甲醛定量分析采用乙酰丙酮分光光度法。其原理是在铵离子存在的情况下,甲醛与乙酰丙酮反应生成二乙酰基二氢二甲基吡啶,这种化合物在 412 nm 有特征吸收。具体操作步骤为:从溶有甲醛的试液中取



1. 真空烘箱; 2. 试件; 3. 玻璃管; 4. 吸收器; 5. 真空泵

图 1 真空热处理试验装置示意图

Fig. 1 Device group of vacuum-hot treatment

出 10 mL注入小瓶中,加入 10 mL浓度为 20%的乙酸铵溶液和 10 mL浓度为 0.4%的乙酰丙酮溶液,将其充分摇匀,置于 40℃水浴中加热 10 min,取出后冷却至室温,再在 412 nm波长下,用分光光度计测定其消光值,并以蒸馏水为空白试液进行对比试验,根据测出的消光值,借助事先作出的标准曲线,用下列公式可求出试液的甲醛浓度

$$E = bx \dots\dots\dots (1)$$

式中: E —试液的甲醛浓度/(mg/mL);
 b —标准曲线的斜率;
 x —试液在 412 nm波长处的消光值
将 E 值与试液总体积相乘可得板材总甲醛释放量。

1.4 板材性能测定
参见 GB 11718-89

2 结果与讨论

2.1 预备试验

2.1.1 吸收试验 取定量的分析纯甲醛溶液(约 10 mL)置于预热至 80℃真空烘箱中,开启真空泵,抽吸约 60 min后,甲醛通过蒸发-吸收全部转移至吸收器中,分析吸收器中甲醛溶液浓度可确定各级吸收器吸收量。经过十余次试验,发现第一级吸收器中甲醛浓度远远高于第二级,平均吸收量占总甲醛量的 92%以上,第二级吸收器吸收量占总甲醛量的 3%左右,第三级吸收器吸收量占总甲醛量的 1%以下,三级总吸收量 98%以上。故本研究设定三级吸收。

2.1.2 乙酰丙酮法标准曲线的建立 配制浓度为 0.128 mg/mL的分析纯甲醛水溶液 1000 mL,从该溶液出发配制一系列的稀释液,其甲醛含量依次为 0.002, 0.005, 0.008, 0.010, 0.012, 0.015, 0.018, 0.020 mg/mL共 8种,将各种浓度的稀释液 10 mL分别与 10 mL浓度为 20%的乙酸铵溶液和 10 mL浓度为 0.4%的乙酰丙酮溶液置于 50 mL容量瓶中,将其充分摇匀,置于 40℃水浴中加热 10 min,取出

后冷却至室温,同时进行空白试验,故共 9种试液,每种备 2份,共 18种溶液待测。分别测出各组试液的消光值,最终测得公式 1中标准曲线斜率为 14.2

2.1.3 甲醛释放规律试验条件的确定

(1)试件规格 经过对三种不同幅面的试件抽吸发现,要达到吸收器中甲醛溶液浓度变化很小,即板材中甲醛基本释放完毕,所需时间相差很大,其中试件幅面 300 mm× 300 mm的需要约 10 h以上,50 mm× 50 mm的需要约 6 h,20 mm× 20 mm的需要约 3.5 h,考虑到工作效率,试件尺寸最终取 20 mm× 20 mm

(2)温度确定 已有研究和本研究均发现,在一定范围内,处理温度越高,甲醛释放越快,且甲醛释放量也呈增多趋势。由于过高的温度易使板材内已固化的脲醛树脂分解而释放甲醛。综合多方面因素,本研究的处理温度取 60℃,这一温度的选定也考虑到与气体分析法(DIN 52368)的测定温度相同,以便在后续研究中与该方法比较。

(3)真空度选定 真空烘箱负压是使板内甲醛释放的推动力,压差越大,板内甲醛释放越快,工作效率越高,但考虑生产实际,选定真空度为 66 661 Pa

2.1.4 真空热处理试验设计 为确定真空热处理对板材性能的影响并确定适宜的真空处理条件,特设计本试验。

板材在 66 661 Pa 60℃真空条件下处理 4 h后,再以处理温度、氨水加量和加氨水后处理时间为优化对象,设计三因素三水平正交表以安排试验,其中氨水加量指处理每 m³中纤维板所加氨水量占施胶量(绝干树脂)的百分数。试验因子及水平见表 1

表 1 试验因子及水平

Tab. 1 Factors and levels

水平	处理温度/℃	氨水加量/%	加氨水后处理时间/h
1	65	不加	1.5
2	75	1	2.5
3	85	5	3.5

2.2 真空热处理过程中的甲醛释放

不同时间所测定的 4组吸收液甲醛浓度变化见表 2。从表 2可以看出其变化趋势:整个吸收过程可分为三个阶段,在最初的一段时间内,随着处理时间的延长,吸收液甲醛浓度呈增加趋势;随后一段时间内维持浓度基本不变,即出现一个吸收平台;继续处理,浓度呈降低趋势。尽管变化趋势基本相同,但每段出现的时间和维持的时间差异较大。

对上述释放规律的合理解释是在抽吸初期,在压

力差的推动下,板内的游离甲醛会源源不断的释放,随着时间的推移,可释放的游离甲醛逐渐减少,直至吸收平台的出现。由于抽吸过程始终在负压下进行,随着抽吸时间的延续,原溶于吸收液中的甲醛存在汽化的趋势,从而导致后期吸收液中甲醛浓度出现下降。

吸收平台可作为生产实际过程中对中纤板进行真空热处理确定处理时间的依据,在 66 661 Pa 60℃真空条件下,20 mm× 20 mm的试件处理约 2 h 后便出现吸收平台,而对 300 mm× 300 mm的试件处理 3 ~ 4 h 后方出现吸收平台。

分析不同规格的试件释放规律还发现:同等条件下,小规格试件板材甲醛释放量略高于大规格试件。

对 20 mm× 20 mm的试件抽吸 4 h 后,测得的甲醛释放量平均为 31 mg /100 g 左右,比用穿孔法测得的结果偏低 10 mg 以上,但测定时间偏长。

表 2 吸收液的甲醛浓度变化

Tab. 2 Variety of formaldehyde concentration in absorbing liquid

延续时间 min	甲醛浓度 %			
	试件 1	试件 2	试件 3	试件 4
30	0. 0078	0. 0528	0. 0820	0. 0984
60	0. 0129	0. 0600	0. 1235	0. 1152
90	0. 0582	0. 0843	0. 1511	0. 1665
120	0. 0637	0. 0957	0. 1781	0. 1782
150	0. 0861	0. 1173	0. 2010	0. 2125
180	0. 1045	0. 1596	0. 2192	0. 2576
210	0. 1755	0. 1631	0. 2117	0. 2421
240	0. 1773	0. 1636	0. 1938	0. 1863
270	0. 1576	0. 1667	0. 1434	0. 1576
300	0. 1667	0. 1643	0. 1426	0. 1082
330	0. 1516	0. 1629	0. 1406	0. 1116
甲醛释放量 mg /100g	25. 27	27. 50	35. 99	32. 62

注:试件 1 2 的尺寸为 300 mm× 300 mm;试件 3 4 的尺寸为 20 mm × 20 mm

2.3 真空热处理对板材性能的影响

真空热处理对中纤板静曲强度和内结合强度的影响见表 3。表 3 表明,经真空热处理后,板材力学性能明显上升,其中静曲强度上升率平均为 10. 8%,内结合强度平均上升 13. 9%,其中有 3 个试件力学性能有所下降,但方差分析表明,这些数值的变化不存在统计意义上的影响,且下降的幅度很小,平均为 2. 8%,最高也只有 4. 4%。与刨花板真空热处理比较,中纤板力学性能的提高明显高于刨花板。

对试验结果进行极差分析和综合分析(数据略)后可知,(1)对内结合强度而言,温度的极差最大,取

表 3 真空热处理试验安排及结果

Tab. 3 Trail arrangement and results of vacuum-hot treatment

试 检 号	试验水平			板材性能	
	温度	氨水 加量	后处理 时间	静曲强度 M Pa	内结合强度 M Pa
1	1	1	1	26. 63(7. 8)	0. 475(- 1. 0)
2	1	2	2	26. 23(6. 2)	0. 581(- 20. 0)
3	1	3	3	29. 80(20. 6)	0. 550(- 14. 2)
4	2	1	2	27. 91(13. 0)	0. 465(- 3. 1)
5	2	2	3	25. 84(4. 6)	0. 512(- 6. 7)
6	2	3	1	30. 15(22. 0)	0. 525(- 9. 4)
7	3	1	3	29. 05(17. 6)	0. 692(- 44. 2)
8	3	2	1	23. 62(- 4. 4)	0. 889(22. 7)
9	3	3	2	27. 23(10. 2)	0. 537(11. 9)

注:未处理前静曲强度为 24. 71 M Pa,内结合强度为 0. 480 M Pa。括号内数字正数为上升率%,负数为下降率%。

85℃最好;对静曲强度而言,取 75℃最好,85℃次之,综合两指标取 85℃;(2)对静曲强度而言,氨水加量的极差最大,取 3% 最好,对内结合强度而言,1% 最好,3% 次之,综合两指标,取 3%;(3)处理时间对两指标而言,极差都不是最大,即处理时间不是影响最大的因素,对静曲强度和内结合强度而言,处理时间均取 3. 5 h 最好,故对本试验的最优方案为 A₃B₃C₃。但考虑生产效率,这一方案有待调整。由于无论何种处理条件,板材的力学性能均显增加趋势,因此可调整的空间较大。

由于经 66 661 Pa 60℃真空条件下处理 4 h 后,其甲醛释放量已由平均约 40 mg /100g 下降至 10 mg /100g 以下,这表明处理对降低板材甲醛释放量的作用非常显著。同时随机检测的三个结果均在 3 mg /100 g 以下,因此未对板材的甲醛释放量进行比较分析。

真空热处理对板材尺寸稳定性的影响有待研究。

3 结论

1)在本试验的真空热处理条件下,板材的甲醛释放主要集中在最初的 2~ 4 h 内,随后吸收液的甲醛浓度在一段时间内基本维持不变,即出现一个吸收平台,该吸收平台可作为确定生产过程中对中密度纤维板进行真空热处理所需时间的依据;

2)经真空热处理后,板材甲醛释放量由平均约 40 mg /100g 下降至 10 mg /100g 以内,而力学性能也显著上升,上升幅度平均在 10% 以上。

应用真空烘箱测定中密度纤维板甲醛释放是可行的,但存在周期较长且结果偏低的不足。

(下转第 32 页)

中试证明,连续热压干燥和间歇热压干燥单板对比,单板弦向收缩率前者小,后者大;单板厚度收缩率前者大,后者小(见表9)。配置柔性垫网,其中部排汽效果好,含水率均匀,干燥后单板心、边部含水率相差在2%左右,反之则相差8%左右,可见柔性垫网排汽作用显著,效果良好。

表9 连续与间歇热压干燥单板时单板弦向、厚度收缩率

Tab. 9 Veneer tangential and thickness shrinkage on continuous and intermittent hot-press drying veneer						
温度 ℃	压力 M Pa	时间 min	热压方式	W _终 %	收缩率 %	
					弦向	厚度
118	0.5	3.5	间歇	8	2.24	2.20
118	0.5	3.5	连续	10	2.06	5.06
138	0.3	2.5	间歇	6~8	2.12	4.92
138	0.3	2.5	连续	8~10	2.08	9.90

* 单板厚度 1.7 mm,初含水率均为 126%。

(上接第 9 页)

参考文献:

[1] Chuan I-Ssuer and Maciel G E. NMR Study of Stabilities of Urea-formaldehyde Resin Components toward Hydrolytic Treatments[J]. J Appl. Polym. Sci., 1994, 52: 1637~ 1651.

[2] Ferg E E, Pizzi A and Levendis DC. ¹³C NMR Analysis Method for Urea-formaldehyde Resin Strength and Formaldehyde Emission[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1993, 50 907~ 915.

[3] Kim M G and Amos L W. Quantitative Carbon-13 NMR Study of Urea-formaldehyde Resins in Relation to the Formaldehyde Emission Levels [J]. Ind Eng. Chem. Res., 1990, 29 206~ 212.

[4] Pizzi A. Advanced Wood Adhesives Technology [J]. Marcel Dekker, Inc. 1994, 29~ 88.

[5] Rammon R M, Johns W E, Magnuson J and Dunker A K. The Chemical Structure of UF Resins [J]. J. Adhes., 1986, 19 115

(上接第 29 页)

表5 板材厚度对甲醛释放量的影响

测定指标	试验板编号与板厚度		
	6# , 9 mm	18# , 12 mm	26# , 16 mm
甲醛释放量 (mg /100g)	10.19	17.37	6.06

由表5数据看出,用LLM树脂压制的各种厚度的MDF,板材甲醛释放量均达到德国标准E2级的要求。

中试表明,合理确定热板开启排汽时间,有助于提高单板干燥速度和质量,开启时间应在板芯达到汽化温度(100℃)时为最佳,瞬间形成温度梯度、含水率梯度、水蒸气压力梯度,有利于单板表层自由水快速排除;当单板含水率在降至纤维饱和点以下,热板闭合,有助于消除单板干燥时产生的各种应力,提高单板干燥质量。

柔性垫网接触式间歇干燥单板的方法为解决单板干燥变形(尤其是速生树种材单板变形)提供了可靠的技术保证。良好的单板干燥质量,可观的经济效益,预示着这种单板干燥方法具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 王金林,等. 杨木单板干燥试验研究 [J]. 木材工业, 1998, 12 (5): 3~ 14.

~ 135.

[6] 周定国,周晓燕,赵庆好. 真空处理降低刨花板甲醛释放的研究 [J]. 南京林业大学学报, 1993, 17(3): 21~ 26.

[7] 王定选,陈万兆,周定国译. 人造板和其他材料的甲醛释放 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1992.

[8] 杜官本,华毓坤. 脲醛树脂结构研究进展 [J]. 林业科学, 1999, 35(4): 104~ 111.

[9] 杜官本. 碱性环境下尿素/甲醛摩尔比对产物结构的影响 [J]. 粘接, 1999, 20(3): 1~ 5.

[10] 杜官本. 酸性环境下脲醛树脂结构形成研究 [J]. 西南林学院学报, 1999, 19(2): 1~ 5.

[11] 杜官本. 缩聚条件对脲醛树脂结构的影响 [J]. 粘接, 2000, 21 (1): 12~ 16.

[12] 杨帆,许文. 人造板中甲醛释放及检测方法 [J]. 林产工业, 1997, 24(6): 39~ 42.

3 结论

1) 用LLM型UF树脂制造MDF,除吸水性能外(可能与本试验所用防水剂失效有关),其余物理力学性能均达到GB 11718.2-89指标要求。

2) 用LLM型UF树脂制造的MDF,其板材甲醛释放量达到德国标准E2级要求。

3) LLM型UF树脂完全适用于橡胶木和赤桉(各占50%)为原料的中密度纤维板生产。