

研究与开发

三聚氰胺脲醛树脂改性酚醛树脂 胶粘剂的研究

时君友

(北华大学, 吉林省吉林市 132013)

摘要: 采用常规合成的脲醛(UF)或酚醛(PF)树脂胶对多层胶合板贴面时, 很容易出现开胶或透胶现象。本研究采用三聚氰胺脲醛(MUF)树脂对PF树脂进行改性, 生产浅色改性PF胶粘剂, 探讨了MUF与PF树脂摩尔比、混合比、热压条件等对胶液的粘度、缩合度、稳定性、胶层颜色及胶合质量的影响。结果表明, 改性后的浅色酚醛树脂胶粘剂贮存性好、固化后胶层近似木材本色、高强耐水、耐候, 用来压制的多层实木复合地板可达到GB 9846.1~12-88 I类胶合板要求。

关键词: 酚醛树脂; 三聚氰胺尿素甲醛树脂; 改性; 胶合板

中图分类号: TQ433.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2003)06-0009-04

Study on PF Resin Modified with MUF Resin

SHI Jun-you

(Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: In order to solve technological problems when urea-formaldehyde (UF) or phenol formaldehyde (PF) resin was used as an adhesive for faced plywood, the author conducted a series of experiments on a modified PF resin by adding melamine urea-formaldehyde (MUF) resin. Then he analyzed the effects of molar ratio of PF and MUF resin, mixture proportion, and hot pressing conditions on viscosity and durability of the modified resin, surface veneer color and bonding performance of the board, and provided the optimum technology parameters for the application of PF resin. Furthermore, the MUF modified PF resin was used to manufacture multi-layer parquet and test results showed the physical and mechanical properties of the parquet could meet demands of the National Standard GB 9846.1~12-88.

Key words: Phenol formaldehyde resin; Melamine urea-formaldehyde resin(MUF); Modification; Plywood

以多层结构胶合板为基材, 表面覆贴珍贵树种单板, 经胶压复合而成的多层实木复合地板在美国、日本、韩国、新加坡等国家得到广泛应用, 已占市场的主导地位。实木复合地板对贴面胶合强度要求高, 尤其在日本、韩国及亚洲东部沿海空气湿度大的地区, 一般脲醛树脂胶难以达到耐水、耐候性要求; 用酚醛树脂胶贴面虽然能提高产品的胶合强度和耐水、耐候

性, 但酚醛树脂胶颜色深, 渗透性大, 易造成表板透胶和接缝处遗留深色胶斑, 影响产品外观, 降低地板档次; 而用三聚氰胺树脂胶, 胶层性脆、易老化, 耐候性差。为此, 笔者采用三聚氰胺脲醛树脂(MUF)对酚醛(PF)树脂进行改性, 开发出一种浅色改性PF胶, 旨在为多层实木复合地板生产企业解决难题。

1 原材料与设备

1.1 原材料

收稿日期: 2003-06-02

作者简介: 时君友(1964—), 男, 北华大学教授, 工学硕士。

1.1.1 胶粘剂原辅料

苯酚：工业品，含量 98.6%，吉林化学工业公司生产；

甲醛：工业品，含量 37.1%，北京市实验化工厂生产；

三聚氰胺：工业品，含量 99.8%，濮阳市第三化工有限公司；

尿素：工业品，含量 98%，辽阳化工厂生产；

分子量调节剂：化学纯，含量 99%，北京有机化工厂生产；

变色剂（针对酚醛树脂结构中发色基团苯环的醌式、半醌式结构而研制出的无机化合物）：工业品，含量 98%，自制；

辅助材料：全部采用工业品级。

1.1.2 贴面材料 水曲柳、柞木、桦木刨切单板，厚度为 0.5、0.8 mm，含水率 20%~25%，幅面 400 mm×100 mm、1 200 mm×100 mm；

1.1.3 基材 采用 PF 树脂胶合的桦木七层胶合板，厚度为 7、10 mm。

1.2 主要仪器与设备

（1）实验室设备 带温控装置的水浴加热器；JB-90D 型电动搅拌机；1 000 mL 四口烧瓶；25 型电子酸度计；NDT-79 型旋转式粘度计；电光分析天平；万能木材力学试验机；热压机（单层，热压板幅面 400 mm×400 mm）等。

（2）生产设备 1 000 L 反应釜制胶成套设备；100 L 树脂胶调制罐；1 200 mm×2 400 mm 的 10 层蒸汽加热热压机。

2 实验室试验结果与分析

2.1 胶粘剂的制备

首先制备改性剂（即 MUF 树脂）。通过调整三聚氰胺、尿素与甲醛（即 F：U：M）的摩尔比，在碱性介质中合成出粘度为 40~60 mPa·s、水数为 9 的 MUF 初期树脂，再添加适量分子量调节剂；然后制备改性酚醛树脂。调整 P：F 的摩尔比合成 PF 初期树脂，在适宜条件下加入上述改性剂，合成出终点粘度为 400~600 mPa·s 浅色改性酚醛树脂胶。

2.2 MUF 和 PF 初期树脂的摩尔比、混合比与胶合强度的关系

在反应时间、终点粘度、调胶方法及变色剂加入量等固定条件下，调整 MUF 和 PF 初聚物的摩尔比，分别在 PF 与 MUF 的混合比为 6：4 和 7：3 时制备

改性 PF 树脂胶，用于压制胶合板，试验数据如表 1。

从表 1 可知，F：P 的摩尔比过高或过低，试板的胶合强度及木破率都不合格或胶层颜色过深。PF 与 MUF 的混合比对胶合强度、胶层颜色也有影响，当混合比为 7：3 时胶合强度略高；为 6：4 时胶层颜色较浅。当 F：P、F：U：M 的摩尔比分别为 2.0 和 1：0.5：0.4 时，试板的胶合强度达标，胶层颜色近似木材本色，因此，将其作为后续试验的固定参数。

表 1 初聚物摩尔比、混合比与板胶合强度的关系

Tab. 1 Relation among molar ratio of polymer, mixture ratio and bonding strength

初聚物摩尔比 F：P F：U：M		PF：MUF 混合比	胶合强度 /MPa	胶层颜色
2.6	1：0.8：0.4	7：3	0.52 (30)	粉红 黄
		6：4	0.44 (20)	
2.4	1：0.7：0.4	7：3	0.62 (40)	粉红 黄
		6：4	0.48 (20)	
2.2	1：0.6：0.4	7：3	0.60 (75)	浅黄 浅黄
		6：4	0.80 (45)	
2.0	1：0.5：0.4	7：3	0.78 (55)	近似木材色 近似木材色
		6：4	0.56 (30)	
1.8	1：0.4：0.4	7：3	0.32 (20)	近似木材色 近似木材色
		6：4	0.30 (20)	

注：1. 试板：桦木 3 层胶合板，单板厚 0.8 mm，含水率 6%~8%；

2. 胶合强度按 GB 9846.1~12-88 的 1 类胶合板的要求测定，括号内数字为木破率%；

3. 胶合条件：热压温度 130℃，压力 1.0 MPa，时间 4.2 min。

2.3 MUF 加入量、单板含水率与胶合强度的关系

按表 1 中结果，取 F：P、F：U：M 的摩尔比分别为 2.0 和 1：0.5：0.4 合成 PF、MUF 两种初聚物，然后将 MUF 树脂占总量的 10%、20%、30% 分别与 PF 树脂共混，在 70℃ 条件下反应一定时间，以达到预期的粘度为终点。

向共混树脂中加入一定量变色剂后，加入树脂总量 20% 的面粉为填料。单板树种为水曲柳、柞木，厚度 0.5 mm，单面涂胶，涂胶量为 100~110 g/m²。在热压温度 120~125℃；压力 1.0 MPa；时间 1 min 条件下进行贴面试验，检测结果见表 2。

从表 2 可见，在本试验范围内，单板含水率越低，试板的胶合强度越高，板面颜色越浅；MUF 树脂加入量越高，试板的胶合强度越低，但板面颜色变浅。当 MUF 树脂加入量为 30%、单板含水率为 20%~25% 时，板面为木材本色，胶合强度满足国标要求。另外，从经济效益上分析，当 MUF 树脂加入量为 30% 时，改性 PF 树脂的成本基本与普通 PF 树脂的相当，

可适用的贴面单板含水率范围较宽,降低了单板干燥成本,并由于含水率较高而减少了单板破损率,从而提高了单板利用率。

表 2 单板含水率、MUF 加入量对试板胶合强度、板面颜色的影响

Tab. 2 Effects of veneer moisture content, MUF resin consumption on the panel strength and surface color

MUF 加入量 / %	单板含水率 / %	胶合强度 / MPa	板面颜色
10	20	1.4	暗红
	25	1.2	浅红
	30	0.9	红
20	20	1.1	暗
	25	0.8	暗色
	30	0.6	近似于木材本色
30	20	1.0	木材本色
	25	0.8	木材本色
	30	0.5	木材本色

注:胶合强度按 GB 9846.1~12-88 要求的 I 类胶合强度测定。

2.4 初聚物缩合程度的影响

2.4.1 MUF 初聚物的缩合程度对胶液稳定性的影响 按表 2 中结果,取 F:P、F:U:M 的摩尔比分别为 2.0 和 1:0.5:0.4,MUF 加入量为 30%,在 PF 树脂的反应程度、共混时的助剂加入量固定不变的条件下,改变 MUF 的缩合程度(即控制 MUF 树脂的粘度),考察其对树脂共溶性以及共混后的树脂贮存稳定性的影响,结果见表 3。

表 3 MUF 树脂缩合程度对 PF 树脂共溶性及胶液贮存稳定性的影响

Tab. 3 Effects of MUF condensation degree on its co-solvency with PF resin and stability of the mixture

共混前 MUF 粘度 / mPa·s	MUF 终点 粘度 / mPa·s	与 PF 树脂 共溶性	贮存 稳定性
120	68	良好	分层
160	80	良好	72 d
360	120	良好	60 d
520	200	较差	—

注:终点粘度指合成反应结束时测得的粘度。

从表 3 可见,MUF 树脂终点粘度在一定范围内与 PF 树脂均有较好的共溶性,但 MUF 树脂终点粘度小于 68 mPa·s 或大于 120 mPa·s 时,共混树脂的贮存稳定性都较差。

2.4.2 PF 初聚物缩合程度对胶液贮存稳定性的影响 将 MUF 粘度固定在 160 mPa·s,在 MUF 初聚物的反应程度、共混时助剂加入量固定不变的前提下,改变 PF 的缩合程度,测定其对胶液稳定性的影响,测试结果见表 4。

从表 4 结果看出,即使 PF 树脂缩合度很高,它与 MUF 仍有良好的共溶性,但贮存稳定性随着 PF 树脂缩合程度的增大而明显降低。

表 4 PF 树脂缩合程度对混合胶液贮存稳定性的影响
Tab. 4 Effects of PF condensation degree on its co-solvency with MUF resin and stability of the mixture

共混前 PF 粘度 / mPa·s	PF 终点粘 度 / mPa·s	与 MUF 共溶性	贮存稳定性
120	82	良好	不易分层
520	240	良好	有分层
840	280	良好	粘度增长较快,7 d 凝胶
无法流动	480	良好	30 min 即凝胶

2.4.3 共混树脂粘度与胶合强度及贮存稳定性的关系 混合树脂粘度基本上符合“混合物法则”,常用下式表示: $P = P_1\beta_1 + P_2\beta_2$ 式中:P—双组分体系的某一指定性能,如密度、电性能、粘度等; P_1 、 P_2 —组分 1 及 2 的相应性能; β_1 、 β_2 —组分 1 及 2 的浓度,可以体积分数、质量分数或摩尔数表示。

根据上式可预测共混物的粘度。由表 3 和表 4 确定 MUF 和 PF 树脂初聚物终点粘度分别为 80 mPa·s 和 82 mPa·s,在一定温度和助剂作用下共混。取不同粘度的共混胶粘剂覆贴单板,试板的胶合强度及胶粘剂贮存稳定性的检测结果见表 5。

表 5 共混物的缩合程度与试板胶合强度和胶液贮存稳定性的关系
Tab. 5 Relation among condensation degree of the mixture and its stability and plywood bonding strength

共混物粘度 / mPa·s	贮存稳定性	试板胶合强度 / MPa
180	45 d	0.58
235	30 d	0.83
280	7 d	0.85
320	<4 h 就凝胶	0.78

注:1. 胶合强度指按 I 类胶合板要求所测得的结果;

2. 试板:桦木胶合板为基材,表面贴水曲柳单板,单板厚度 0.5 mm、含水率 20%;

3. 热压温度 120℃、时间 40 s、压力 0.7 MPa。

从表 5 可见,胶合强度随共混物粘度的增加而略有增加,但贮存期却明显缩短。当共混物粘度在 235~280 mPa·s 时,试板的胶合强度与胶液的贮存稳定性均符合要求。

2.5 改性 PF 树脂胶的工艺性能

2.5.1 填料对适用期的影响 在固定变色剂等助剂用量,单板含水率控制在 20%~25%的前提下,测定了不同填料用量对改性 PF 树脂适用期的影响,见表 6。

由表 6 可见,添加填料后改性 PF 树脂的适用期缩短,但胶合强度有所提高,胶合后的板面显示出木材的本色。在填料中增加钛白粉量虽有利于活性期的改善,但钛白粉价格昂贵。综合各种因素,以 2% 钛白粉加 13% 面粉为最佳填料组合。

表 6 填料对浅色改性酚醛树脂胶适用期的影响
Tab. 6 Effect of filler on the pot life of modified PF resin

填料品种 与用量	适用期 /h	胶合强度 /MPa	板面颜色
—	6(20℃)	0.82(75)	发暗
2% 钛白粉,13% 面粉	4(20℃)	1.16(85)	木材本色
5% 钛白粉,10% 面粉	5(20℃)	1.08(80)	木材本色

注:1. 胶合强度测定方法同表 1 中所注,括号内数字为木材破坏率(%)
2. 填料用量是指占树脂量的百分比;
3. 以桦木胶合板为基材,表面贴 0.5 mm 水曲柳单板、含水率 20%,热压温度 120℃、时间 40 s、压力 0.7 MPa。

2.5.2 聚合时间的测定 称取表 6 中的试样各 1 g,参照 GB/T 14074.12-93 的方法,将铁板温度设为 120℃,测定聚合时间,重复 3 次。结果表明,未加填料的改性树脂的聚合时间 28 s;加 2% 钛白粉和 13% 面粉时为 22 s;加 5% 钛白粉和 10% 面粉时为 26 s。由此可见,改性 PF 的聚合时间明显低于常规 PF 树脂 50~70 s 的指标。压板试验也证实了改性浅色 PF 树脂胶确实提高了固化速度。

2.5.3 陈化时间对胶合强度的影响 在改性 PF 树脂中加入 2% 钛白粉和 13% 面粉,7% 的助剂,在室温下搅拌均匀。贴面单板为 0.5 mm 厚的柞木单板,含水率 20%~25%,单面涂胶量 100~110 g/m²。以任意树种的胶合板为基材,组坯后闭合陈化,测定不同陈化时间下的贴面胶合强度,并观察贴面后板面颜色,结果见表 7。

表 7 陈化时间与胶合强度的关系
Tab. 7 Relation between assembly time and plywood bonding strength

陈化时间/h	胶合强度/MPa	板面颜色
0	1.13(55)	略微发暗
2	1.16(70)	木材本色
4	1.20(65)	木材本色
8	1.23(45)	木材本色
12	1.18(50)	木材本色

由表 7 可见,在本试验范围内,陈化时间对胶合强度几乎无影响,只是未经陈化工序制成的试板颜色发暗,可能是由于轻微透胶所致。所以涂胶后基材经一定时间的陈化是必要的。

2.5.4 热压条件的确定 由于单板含水率高,在借

鉴生产实践经验的基础上,经反复试验,确定热压条件如下:热压温度 115~125℃,时间 1 min/mm,压力 0.8~1.0 MPa。

3 生产性试验及结果

生产性试验所用改性 PF 树脂为在黄泥河林业局人造板公司制胶厂制备,压板试验在敦化金海国际木业有限公司进行,所用设备均为车间生产设备。

根据实验室试验的结果,确定 PF 树脂的 F: P 摩尔比为 2.0,三聚氰胺尿素甲醛树脂 F: U: M 的摩尔比为 1: 0.5: 0.4,分别合成这两种树脂的初聚物。PF 树脂粘度为 240~280 mPa·s/25℃,固体含量为 45%~48%,pH 值 9~10;MUF 树脂粘度为 80~120 mPa·s/25℃,固体含量 52%~55%,pH 值控制在 8~9。在一定温度下将 PF 与 MUF 按 6: 4 的比例混合后反应一定时间,控制终点粘度为 400~600 mPa·s/25℃,固体含量为 49%~51%,pH 值为 9~10。利用工厂的 2 t 反应釜合成出 3.6 t 共混树脂胶,然后进行地板贴面生产。

调胶按改性 PF 树脂 100 份,2 份钛白粉加 13 份面粉作为复合填料,变色剂 5 份依次加入,充分搅拌后涂胶。贴面单板树种为柞木、水曲柳,厚度 0.5 mm,含水率 20%~25%;地板基材为 7 mm 厚胶合板。贴面工艺条件:压力 1.0 MPa,温度 120℃,时间 1 min,涂胶组坯闭合陈化 2 h 后热压,共生产出多层实木复合地板 320 m³。

产品经国家人造板质量监督检验中心检测,结果显示,贴面胶合板的各项物理力学性能指标均达到 GB/T 9846-88 规定的 I 类胶合板要求;板面无污染为木材本色,符合 GB/T 18103-2002 多层实木复合地板外观质量要求,目前该共混树脂已在中日合资的敦化金海木业公司、韩国独资的哈尔滨泰亨木材加工有限公司批量应用。

4 结论

- 1) 研制的改性 PF 树脂,加入变色剂等助剂,固化后胶层近似木材本色。
- 2) 经生产性试验验证,改性 PF 树脂胶具有很好的操作性,可满足现有生产工艺的要求。
- 3) 采用改性 PF 树脂胶粘剂作为多层胶合板的地板贴面用胶,生产以胶合板为基材的实木复合地板,其各项物理力学性能达到国家标准要求,板面外观满足国标的要求。