

实用技术

低成本低毒脲醛树脂胶的制备

任一萍,王正,龙玲

(中国林科院木材工业研究所,北京 100091)

摘要: 采用新的合成工艺,在不提高脲醛胶成本的情况下,制备低毒脲醛树脂胶,其性能达到 GB/T 14732-93 要求,压制的胶合板力学性能好,板材甲醛释放量达到 GB 18580-2001 中 E2 级水平。

关键词: 低毒脲醛树脂; 甲醛释放量; 胶合强度

中图分类号: TQ433.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2003)04-0030-03

Preparation of Low Formaldehyde Release UF Resin with Low Cost

REN Yi-ping, WANG Zheng, LONG Ling

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: A low toxicity urea-formaldehyde (UF) resin has been formulated by using a new technology without increasing the production cost. Test results showed not only the quality of the adhesive meets the requirements of National Standard GB/T 14732-93, but also the bonding strength of plywood from *Populus bolleana* wood bonded with it is above 1.0 MPa. Furthermore, the board formaldehyde emission content also meets National Standard GB 18580-2001 E2 level.

Key words: Low toxicity urea-formaldehyde resin; Formaldehyde emission; Bonding strength

脲醛树脂胶因具有胶合强度高、固化快、操作性能良好且成本低廉、原料来源丰富等优点而被广泛应用于木材加工及涂饰行业,尤其是作为胶合板、刨花板、纤维板生产用胶粘剂,其用量占木工行业用胶量的 80% 以上。但脲醛树脂胶释放甲醛的问题也引起环保学家和消费者的关注,在不降低产品综合性能的前提下,生产和使用低毒 UF 胶势在必行^[1~3]。目前,生产低毒脲醛胶的主要方法是对树脂进行改性和添加甲醛捕集剂,然而这样常导致产品成本大幅度提高,从而影响到其大范围推广应用。因此,研究低成本、低毒脲醛树脂胶更具有现实意义。

围绕低成本与低毒两个目标,本试验通过降低甲醛与尿素的摩尔比,采用新的弱酸合成工艺,经过多次试验,合成了不脱水、低游离甲醛含量的脲醛树脂,其技术性能指标达到 GB/T 14732-93 要求,用这种胶压出的胶合板力学性能良好,板材甲醛释放量达到 GB 18580-2001 的 E2 级水平。

1 试验部分

1.1 脲醛树脂的合成

原料 尿素(工业品); 甲醛(工业品); 复合 pH 调节剂; 聚乙烯醇(化学纯)。

制备工艺

(1) 将甲醛水溶液用复合 pH 调节剂调至弱酸性,然后加入到带有回流冷凝器、温度计、搅拌器的三口瓶中,水浴升温;

(2) 溶液升温至 50 ℃ 左右时投入第一批尿素,使 F/U=2.5 以上,继续升温并保温 20~40 min;

(3) 加入第二批尿素,根据需要加入少量聚乙烯醇(PVA)反应 40~60 min;

(4) 加入第三批尿素反应,测定粘度到合适时,即用复合 pH 调节剂调节 pH 值,降温至 40 ℃ 以下出料。生产周期约 4 h。

依据 GB/T 14074-93 进行树脂技术指标检验。每组试验重复 3 次,取平均值。

1.2 制板试验

试验材料 新疆杨(*Populus bolleana*) 单板,规

收稿日期: 2002-11-27

作者简介: 任一萍(1968—),女,中国林科院木材工业研究所工程师。

格为 320 mm×320 mm×2 mm;固化剂为 NH₄Cl,加入量为总施胶量的 0.5%;填料为面粉。

工艺参数 3 层胶合板,芯板施胶量(双面)为 300 g/m²,涂胶后陈化 60 min,热压温度 115 ℃,热压时间 30 s/mm,热压压力为 0.8~1.0 MPa。

性能检测 压制的杨木胶合板在室温下放置一天后,依据 GB/T 17657-1999 测试其胶合强度及甲醛释放量。

2 结果与讨论

2.1 工艺的选择

目前多数厂家生产 UF 胶采用“弱碱-弱酸-弱碱”工艺,这种工艺条件有利于在反应初期生成稳定的羟甲基脲,进而在弱酸性条件下进行缩聚反应,形成以亚甲基键为主体的、带有羟甲基基团的、分子量不同的线型和支链型的初期树脂,但这种反应工艺的温度高,时间长、能耗高。Chungyun Hse^[4]的研究结果显示,弱酸合成工艺是平衡脲醛树脂甲醛释放和胶接强度的最佳选择。在弱酸工艺条件下,尿素和甲醛一直在弱酸性介质中进行加成和缩聚反应,所生成的羟甲基脲进一步脱水缩聚生成亚甲基键连接的低分子化合物。表 1 中列出不同制备工艺下 UF 树脂的性能指标:胶样 A 采用弱碱-弱酸-弱碱条件合成;胶样 B、C 则在弱酸工艺条件下合成。由表 1 可见,胶样 B、C 的性能指标完全能达到 GB/T 14732-93 要求,关键指标如游离甲醛含量、胶合强度及胶合板甲醛释放量均优于 A。实测结果显示,胶样 B、C 的游离甲醛含量低于 0.7%,压制的杨木胶合板的甲醛释放量达到

表 1 不同制备工艺时 UF 树脂的性能指标

Tab. 1 Properties of UF resin made with various preparation methods

检测项目	标准规定值	胶样实测值		
		A	B	C
外观	白色或浅黄色无杂质均匀液体	浅黄色无杂质均匀液体		
pH 值	7.0~8.5	7.5	7.6	7.7
固体含量/%	46.0~52.0	52.1	52.5	51.3
游离甲醛含量/%	≤1.0	0.86	0.44	0.65
粘度/mPa·s	60.0~180.0	40	80	228
固化时间/s	≤60	56	58	58
适用期/h	≥4.0	7.0	8.0	8.0
羟甲基含量/%	≥10.0	10.8	11.4	11.8
胶合强度/MPa	≥0.7(杨木)	1.0	1.2	1.3
板材甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	E1≤1.5,E2≤5.0	3.2	2.7	2.5

注:1. 用于检测甲醛释放量的试件锯取当天放入干燥器中,24 h 后检测甲醛释放量;2. 胶样 B 未加 PVA,胶样 C 加入少量 PVA。

GB 18580-2001 的 E2 级要求。此外,采用弱酸工艺制备脲醛树脂还具有不脱水、反应温度低、生产周期短、能耗低等特点,可节约酸碱用量,降低生产成本。

2.2 甲醛与尿素摩尔比的选择

众所周知,甲醛与尿素的摩尔比(F/U)越高,UF 树脂中的游离甲醛含量就越高,产品毒性越大,降低摩尔比可以有效地降低胶液中游离甲醛含量。但当 F/U 摩尔比降至 1.05 时,由于树脂中游离脲含量过高,易使板材的物理力学性能下降,且其耐老化性能、耐水性能均有降低^[5]。曹秀格等^[6]的研究表明,在兼顾产品毒性较低、胶接强度较高的同时,合成 UF 树脂的摩尔比控制以 1.4 为宜。本工艺采用 F/U<1.4。

2.3 投料方式的选择

本试验采用尿素分 3 次加入的方法,以控制二羟甲基脲的形成,减缓反应速度,使反应充分,达到降低游离甲醛含量、提高树脂贮存稳定性的目的^[2,9]。当摩尔比相同时,各批次尿素加入量的不同也会影响到树脂的结构与性能。由表 2 可知,2 号胶样前期加入的尿素量多、后期加入量少,其游离甲醛低、固化时间长,但同时胶合强度也明显降低。由此可见,游离甲醛的降低也要有限度,否则势必影响其力学性能。

表 2 同摩尔比不同尿素分次加入量对树脂性能的影响

Tab. 2 Effects of urea quantity on properties of UF resin

序号	尿素量比 U1:U2:U3	固化时间 /s	固体含量 /%	游离甲醛 含量/%	胶合强度 /MPa
1	1:1:1	57	52.9	0.65	1.38
2	3:2:1	87	53.2	0.42	0.75

2.4 PVA 加入条件的选择

由表 1 可见,同样在弱酸工艺条件下合成,胶样 C 由于加入了小于投料总量 0.3% 的聚乙烯醇(PVA),其初粘性大于胶样 B,可见 PVA 具有增粘作用,可改善胶的初粘性。且通过试验发现,即使 PVA 的加入量相等,但其加入时的 pH 值不同及其在弱酸阶段反应时间不同,其增粘效果也不同。

表 3 PVA 加入时的 pH 值及反应时间与其增粘效果的影响

Tab. 3 Effect of pH and reaction time on resin viscosity improved by PVA

序号	pH 值	反应时间/min	粘度/mPa·s
1	<6.0	50	228
2	<6.0	70	830
3	>6.5	70	50

由表3可见,在 $\text{pH} < 6.0$ 时加入PVA、反应50 min后,胶的粘度开始有明显地增长,这时需密切注意粘度的变化,达到要求时即刻调整 pH 值,否则粘度增加过大,不利于使用与贮存;若在 $\text{pH} > 6.5$ 后加入PVA,反应时间同样长基本上无增粘效果。由此可见,PVA加入量相同时,其加入时的 pH 值大小及在弱酸阶段反应时间的长短对胶的粘度变化有显著的影响。

2.5 压板工艺的选择

评价胶的性能优劣,除了考察胶本身的性能指标外,还要看用其压制出板的性能。影响人造板甲醛释放量的因素有:

- (1)树脂中游离甲醛含量;
- (2)施胶量大小;
- (3)热压温度、时间;
- (4)板材含水率;
- (5)环境温度、湿度等。

树脂中游离甲醛含量直接与原料组分的摩尔比相关联,而低摩尔比UF树脂胶对热压工艺参数变化的适应程度较差^[7]。板材甲醛释放量能否降低和加压温度、加压时间有关系,任何偏离生产工艺的过程都会造成板材甲醛释放量的明显波动^[8]。因此,选择常规压板工艺,更能反映胶的实用性能,故本试验选择压板温度为 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$,热压时间为 30 s/mm ,压力为 $8\sim 10\text{ MPa}$,双面施胶量为 300 g/m^2 。

3 结论

1)采用 $F/U < 1.4$ 的低摩尔比,并将尿素分3次加入,可以降低胶的游离甲醛含量;且在甲醛与尿素摩尔比相同时,尿素分批加入的量不同,对树脂性能、结构也有影响。

2)只需加入小于总投料量 0.3% 的PVA即可明显提高胶的初粘性。PVA宜在 $\text{pH} < 6.0$ 时加入,反应时间不宜过长。

3)采用弱酸工艺可以得到性能良好的低毒脲醛胶。本试验合成的UF胶的游离甲醛含量小于 0.7% ,用其压制的杨木胶合板的胶合强度大于 1.0 MPa ,甲醛释放量在 $2\sim 3\text{ mg/L}$ 之间,达国标E2级水平。胶液外观及稳定性良好。

4)采用弱酸工艺制备脲醛胶,工艺过程简单,不需多次调 pH 值,不用脱水,反应时间短,反应温度低,能耗少,可节约酸碱用量。

本课得到陆照炯老师的大力帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 储九荣. 低毒耐水脲醛树脂胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 1999, 8(2): 42-44.
- [2] 顾丽莉, 罗云, 刘静, 等. 低毒脲醛树脂的合成机理[J]. 中国胶粘剂, 1998, 7(5): 19-23.
- [3] 古绪鹏, 邵百花. 低毒稳定型脲醛树脂胶粘剂的制备[J]. 粘接, 2001, 21(1): 32-34.
- [4] 李东光. 脲醛树脂胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] 吕守茂, 丁亚玲. 改性脲醛树脂新进展[J]. 化学与粘合, 2000, (3): 130-133.
- [6] 曹秀格, 张保格, 牛魁哲, 等. 低毒性脲醛树脂胶粘剂的研制[J]. 化学与粘合, 1998, (1): 32-33.
- [7] 吴书泓. 德国低甲醛释放量刨花板的生产方法及评价[J]. 木材工业, 1992, 6(1): 46-48.
- [8] 夏志远. 刨花板释放甲醛的问题[J]. 木材工业, 1989, 3(2): 49-51.
- [9] 关长参. 木材胶粘剂[M]. 北京: 科学出版社, 1992.

新产品推介

实用低价打码机

广州丰得利实业公司最近研制出超低价位打码机。由于进口及国产喷码机的价格过高,使一些中小企业力不从心,同时普通打码机价格虽然低廉但打印面积太小,一次最大打印字符面积仅 $2\text{ cm} \times 6\text{ cm}$,且更换内容麻烦,而丰得利实业公司研制的DL系列打码机一次最大打印面积可达 $6\text{ cm} \times 33\text{ cm}$,并可任意变换其打印内容,操作十分方便。该机可广泛用于木材、木制品、地板、PVC管材、电线、电缆等行业,且价格不足3000元,因此非常适合中小型企业。

自动竹帘编织机

由湖南省桃江县鸬鹚渡镇机修技师尹晓利研制成功的自动竹帘编织机近日获得国家专利(专利号:ZL01249321x),并投入批量生产。

自动竹帘编织机由送篾器、传动装置、织线架等组成,设有独特的光电开关、电磁开关,织帘速度快、效率高,操作简便、安全省力。据专家测试,织1根竹篾条仅需1秒钟,每h可织竹胶板帘20张,是手工织帘速度的10倍,且帘面密度平直。该机使用配套动力为 1.5 kW 单相电动机,单人操作,最大织帘宽度为 1.9 m 、长度不限,能编织竹胶板帘、门帘、大窗帘等,广泛适合织帘专业户和竹胶板厂家使用。