

应用技术

胶合板用改性脲醛树脂的调制与应用

韩书广, 吴羽飞, 殷苏州

(南京林业大学木材工业学院, 南京 210037)

摘要: 分别就改性脲醛(UF)树脂的调胶 pH 值以及面粉加量对胶液胶合性能的影响进行讨论。结果表明,随着 pH 值降低,胶合强度和预压强度增大,固化时间和适用期缩短,甲醛释放量降低;面粉用量增大对胶液粘度影响显著,对胶合强度、甲醛释放量有不利影响,但可改善预压性能。综合考虑生产实际,以 pH 值 4.5 和面粉加量 20% 为宜。

关键词: UF 树脂; 调胶; pH 值; 胶合性能; 预压; 甲醛释放量

中图分类号: TS **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-8654(2006)05-0039-03

Application of Modified UF Resin for Plywood Manufacturing

HAN Shu-guang, WU Yu-fei, YIN Su-zhou

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: The authors made an experiment to bond plywood veneer using modified UF resin. They observed how the bonding performance of the resin could be influenced by the pH value, wheat flour addition and plywood assembly time. The authors found that following a decrease in pH, the bonding strength for the plywood, after both pre-pressing and hot-pressing, was improved, but the curing time and work life of the resin was reduced, and formaldehyde emission decreased. The quantity of flour greatly affected the viscosity of the UF resin, while increasing the flour was harmful for the bonding strength and formaldehyde emission, though it might improve the prepressing bonding strength. The most effective parameters were pH 4.5 and the addition of 20% flour.

Key words: UF resin; mixture; pH; bonding performance; prepressing; formaldehyde emission

近年来,胶合板生产工艺出现了三个较大的变化——使用无垫板热压机、增加二次涂胶工艺和使用更薄的表板,这三种变化有助于胶合板生产效率和成品质量的提高。但随之而来的是对生产胶合板用脲醛(UF)树脂胶的使用性能有了更高要求,尤其是对其预压性能和甲醛释放量的要求。

胶合板生产用改性 UF 树脂在使用前通常要对其进行调制,即在树脂中加入固化剂、增量剂等,并使其与树脂均匀混合。调制工艺直接影响着树脂性能的发挥,是生产中不可缺少的重要工序之一。合理的调制工艺不仅可以获得理想的预压性能,还能降低胶合板的甲醛释放量。

对胶合板用 UF 树脂胶而言,预压性能一般来自于调制后胶液的初黏度和预固化度(即在预压过程中有一定程度的固化反应发生)。因为初黏度可以赋予板坯机械强度,预固化可以赋予板坯化学键强度,因此,要求树脂调制后要有合适的适用期。而适用期的长短通常取次于调胶 pH 值和增量剂的加量。

本文通过改变调胶 pH 值和增量剂的加量,对 UF 树脂活性期、预压性能和甲醛释放量的影响进行评价,以期获得调胶工艺参数对树脂使用性能和胶合板最终性能的影响,为实际生产工艺制定提供指导。

1 材料与方法

1.1 改性 UF 树脂的制备和检测

试验中所涉及树脂制备原料均为工业纯。将甲醛一次性投入四口烧瓶中,用 40% 的 NaOH 调 pH 值至 8.5,按初摩尔比 2.0 加入第一次尿素,同时加

收稿日期:2005-09-20; 修改稿:2006-08-31

基金项目:南京林业大学人才引进基金项目(063020220)。

作者简介:韩书广(1971—),男,南京林业大学木材工业学院讲师,博士。

入三聚氰胺和聚乙烯醇,搅拌并升温至 90 ℃,保温 40 min 后,用 20% 的 NH₄CL 调 pH 值至 6.0,并降温至 80 ℃;继续反应至 40 ℃ 浊点,按中间摩尔比 1.9 加入第二次尿素,反应至 85 ℃ 浊点后,调 pH 值到 7.5;根据终摩尔比 1.1 加入第三次尿素,自然降温,出料,贮存。三聚氰胺用量以尿素总量的 5% 计,聚乙烯醇加量以尿素总量的 2% 计。反应过程中实时对 pH 值进行调整,以维持稳定。

依照 GB/T 14074. 3-93,检测制备的改性 UF 树脂的性能,指标为:黏度 300 mPa·s,固体含量 55.87%,固化时间 110 s,游离甲醛含量 0.319 %。

1.2 胶合板试板的制备

美洲黑杨(*Populus deltoides*)单板,采自苏北地区。厚度 1.7 mm;含水率 12~15%。

1) 试板一:普通三合板,用于检测胶合强度及甲醛释放量。试板幅面 40 cm×40 cm,先预压、后热压。预压压力 1.0 MPa,室温下加压 40 min;预压后板坯分别放置 5 h 和 10 h 后再进行热压。热压温度 110 ℃,单位压力 1.0 MPa,时间 1.5 min/mm。

2) 试板二:两层板(平行纹理,试件结构见图 1),用于检测板材的预压强度。

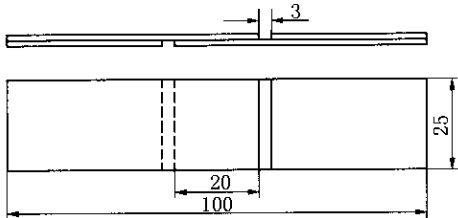


图 1 试板预压性能检测试件的结构及尺寸

Fig. 1 Sample structure and size for pre-pressing performance test

1.3 其他添加剂的选择

1) 增量剂:增量剂可以改善树脂的使用性能和降低生产成本,降低树脂固化后的收缩率,防止胶黏剂过度渗透,提高产品的耐老化性能等。

增量剂的选择:以中性或微酸性物质为宜;能与树脂混溶,提高树脂黏度;能在单板表面保持水分,不使树脂过分渗入单板表面;不影响胶黏剂的活性期;其自身具有的官能团不应导致树脂其他性能的下降。本试验采用工业面粉为增量剂。

2) 固化剂:一般常用酸性盐类固化剂,如氯化铵,在加热时或在水溶液中,以及与甲醛反应均可产生酸,因而促进 UF 树脂的固化。本试验选择草酸与 NH₄Cl 的复合固化剂。

1.4 试板性能的测试

胶合板预压后板坯自然放置,通过观察板坯边部张开与否,来判定板坯的预压性能。预压强度的检验依照 GB/T 9846. 7-2004 进行;胶合强度和甲醛释放量依照 GB/T 17657-1999 测定。

2 结果与讨论

2.1 胶液 pH 值与胶合性能的关系

表 1 分别列出了 3 种不同预压工艺条件(闭口陈放)下,胶液的 pH 值与改性 UF 树脂压制的胶合板的胶合强度的关系。对于预压后立刻进行热压的胶合板,其胶合强度明显随 pH 值的降低而增大,说明胶层中的 H⁺ 浓度与胶合强度直接正相关。

表 1 pH 值和陈放时间对胶合板性能的影响
Tab. 1 Effects of pH and assembly time on plywood performance

预压后 陈放/h	胶液 pH 值	胶合强度/ MPa	性能评价	
			板坯预压性能	合板胶合性能
0	6.0	0.81	开边	合格
	5.5	0.98	开边	合格
	5.0	1.09	未开边	合格
	4.5	1.11	未开边	合格
	4.0	1.34	未开边	合格
5	6.0	0.74	开边	不合格
	5.5	0.38	开边	不合格
	5.0	1.07	未开边	合格
	4.5	1.08	未开边	合格
	4.0	1.09	未开边	合格
10	6.0	0.72	开边	不合格
	5.5	0.61	开边	不合格
	5.0	0.91	未开边	合格
	4.5	1.22	未开边	合格
	4.0	1.36	未开边	合格

当 pH 值为 6.0 和 5.5 时,预压后分别放置 5 h 和 10 h,均不能获得理想的胶合强度。原因可能是预压后放置时出现开边现象,板坯呈开口陈化,水分散失和渗透较多,热压时胶液已不能充分流展。当 pH 值<5.0 后,即使预压后放置较长的时间(>5 h),其胶合强度仍可保持较高的数值,且随 pH 值的下降而增大。在胶合板生产中,为了满足修补等工序流转的需要,经常出现板坯在预压后放置较长时间的情况。预压性能与调胶 pH 值的试验表明,只有当 pH 值<5.0 时,预压后自然放置的板坯才不会开边,即产生较好预压性能。这一规律的运用对实际生产具有现实意义。

胶合强度与预压强度随 pH 值降低而增大的原因可认为是:在改性 UF 树脂中有大量的羟甲基,在

涂胶均匀的情况下,树脂中的羟甲基除相互反应外,也能与木材纤维素中的羟基反应,形成交联网状结构,这是树脂与基材之间产生牢固胶合的基础。酸性增强,有利于树脂与纤维素间的脱羟基反应,形成更多的醚键交联桥。

2.2 pH 值与胶液固化时间和活性期的关系

从表 2 可以看出,胶液的固化时间与适用期都随其 pH 值的降低而缩短。这是因为胶液的 pH 值大小直接影响着树脂继续缩聚的活化能,活化能越小,则缩聚反应越容易进行。根据试验,在 pH 值由 7.0 下降到 4.3 的过程中,缩聚反应的活化能由 91.12 kJ/mol 下降到 47.66 kJ/mol^[1]。尤其是当 pH 值由 6.16 下降到 4.30 时,缩聚反应速度则成倍增加^[2]。固化时间与适用期随着 pH 值的降低而缩短,即不是不同温度下树脂继续缩聚速度不同的表现^[3]。

表 2 pH 值对改性 UF 树脂胶性能的影响

Tab. 2 The performance of modified UF resin under different pH

胶液 pH 值	固化时间/ min	活性期/ h	预压强度/ MPa	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)
6.0	34	≥4	0.68	2.18
5.5	14	≥3.0	0.78	1.93
5.0	6.6	≥2.6	0.86	1.63
4.5	2.6	≥2	0.94	1.37
4.0	1.6	≥1	1.07	1.26

2.3 胶液 pH 值与甲醛释放量的关系

使用 UF 树脂类胶生产的人造板产品中,甲醛释放主要来源于三个方面^[4]:

- 1) 加成反应阶段,当正逆反应达到平衡时,反应体系中仍有单体甲醛存在。
- 2) 树脂合成过程中,一些副反应如甲醚键的形成,在水热作用下分解而释放出甲醛,酸性越强分解反应越快。
- 3) 树脂合成后,体系中仍含有一定数量的羟甲基,在水、热、酸的作用下,同样分解释放出甲醛。

在胶合过程中,在水热作用下,树脂体系中有可分解出甲醛的不稳定官能团存在并发生分解,而酸性的增强,可使这些官能团发生分解的量增大。可见,甲醛释放大部分发生在热压阶段。因此,调胶时随着胶液的 pH 值降低,则热压后残留在固化树脂中不稳定的甲醛越少,其释放量也相应减少(见表 2)。

2.4 面粉增量剂与胶合性能的关系

不同面粉使用量对改性 UF 树脂的黏度及胶合性能的影响见表 3。其中:1) 随着面粉加入量的增多,黏度迅速增大,体现了面粉显著的增黏作用。
万方数据

2) 由于面粉自身的粒度及与树脂混溶时的氢键络合,可以阻止树脂胶向木材的孔隙内渗透,有利于胶合强度的提高;未添加面粉的 UF 树脂胶由于固化后存在着较大的收缩应力,以及胶液向木材孔隙中的渗透,使胶合强度受到一定的影响。同时,面粉也是亲水性填料,水热作用下,能够水解而影响胶合强度,所以面粉的加入量并非越多越好。有研究表明,树脂的吸水量可随着面粉添加量的增加而直线增加^[5]。3) 甲醛释放量随着面粉加入量的增大而略有上升,是由于面粉对 pH 值的缓冲作用增强,胶液的 pH 值略有上升,而甲醛释放量是随 pH 值的升高而增加。

表 3 面粉加量对 UF 树脂黏度及胶合性能的影响

Tab. 3 Effects of flour addition on viscosity and plywood properties

加量/ %	黏度/ mPa · s	胶合强度/ MPa	预压强度/ MPa	甲醛释放量/ (mg · L ⁻¹)
0	300	1.07	0.64	0.76
5	420	1.12	0.76	0.81
10	690	1.19	0.84	0.86
15	660	1.20	0.91	0.86
20	1100	1.14	1.04	0.87
25	1640	1.09	1.07	0.91
30	2300	0.96	1.03	0.99

3 结论

- 1) 当胶液 pH 值低于 5.0 时,不论预压后放置时间长短,胶合强度仍能保持较高的数值,这对满足实际生产需要有现实意义。要使调制后的树脂胶具有较好的预压性能,胶液 pH 值以 4.5 左右为宜。
- 2) 随着 pH 值的降低,胶液的固化时间和适用期都明显缩短,实际生产中适宜的固化时间和活性期,需要胶液 pH 值在 4.5 左右。
- 3) 综合面粉增量剂对改性 UF 树脂胶的使用性能及胶合性能的影响,其用量为树脂量的 20% 为宜。

参考文献:

[1] BOLTON A J, IRLLE M A. The physical aspects of wood adhesive bond formation with formaldehyde Based adhesives [J]. Holtzforschung,1987,41:155-158.

[2] MEYER B. Urea-formaldehyde Resins [M]. Boston: Addison-wesley Publishing Company. 1979:162-163.

[3] PIZZI A. Wood adhesives, Chemistry and Technology [M]. New York and Basel:Marcel Dekker,INC. 1983:90-91.

[4] 李兰亭. 论脲醛树脂胶释放甲醛机理 [J]. 东北林学院学报, 1983,11(2):164-168.

[5] 浦鸿汀,王晓宇. 脲醛树脂的制备与性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 1999,8(4):13-17.

(责任编辑 姜 征)