

研究与开发

废弃刨花板制成的再生刨花中 已固化树脂的分布及其活性

于文吉 阎昊鹏 叶克林

摘要 采用傅里叶变换红外光谱技术 (FT-IR) 对由废弃刨花板制备的再生刨花中已固化脲醛树脂的分布及其活性进行了研究。结果表明,已固化的脲醛树脂主要分布在细刨花中,中粗刨花中极少存在;已固化的脲醛树脂中仍有活性基团存在,并有助于再生刨花的再胶合及降低再生刨花板中的游离甲醛释放量。

关键词 红外光谱;废弃刨花板;再生刨花

Distribution and Activation of Cured UF Resins of Recycled Particles from Waste Particleboard

Yu Wenji Yan Haopeng Ye Kelin

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract In this paper, distribution and activation of cured urea-formaldehyde resins of recycled particles from waste particleboard were investigated by FT-IR transmission spectroscopy. The results showed the cured urea-formaldehyde resins were mainly distributed in small-sized particles, but little in large-sized particles; the active-groups still existed in the cured urea-formaldehyde resins and might have contributions to the reglueability of the recycled particleboard; the cured urea-formaldehyde resins in recycled particles could reduce free formaldehyde emission from the remanufactured particleboard.

Keywords Infra-red spectroscopy; Waste particleboard; Recycled particles

1 前言

利用废弃刨花板为原料生产再生刨花板,不但可解决废弃刨花板的处理问题,而且还可以为刨花板生产提供新的原料来源^[1]。因此废弃刨花板的再生利用不但具有保护环境的社会效益,而且具有经济效益,这样也就更加容易为刨花板企业所接受。废弃刨花板中通常含有 10% 左右的已固化脲醛树脂。脲醛树脂易水解不稳定,有游离甲醛释放,已经固化的脲醛树脂可以完全溶于甲醛中^[2,3]。先期的研究表明,废弃刨花板制造的再生刨花对再生刨花板的内结合强度及游离甲醛释放量均有影响^[4]。因此,进一步考察这部分脲醛树脂在再生刨花中的分布及其活性对再胶合的作用,为废弃刨花板的再生利用提供依据。本研究采用傅里叶变换红外光谱技术 (FT-IR),对已固化树脂

的活性及其分布情况进行了初步研究。

2 试验材料和方法

2.1 试验材料

试验所用的再生刨花系采用常规刨花制备工艺制得。将此刨花筛分成两部分,一部分为细刨花,另一部分为中粗刨花。细刨花指通过孔径 1 mm×1 mm 的刨花;中粗刨花指留存在孔径 1 mm×1 mm 筛网上的刨花。将此两种刨花分别取样 10 g,以备使用。

再生刨花板 I 和再生刨花板 II 采用常规工艺分别由第一循环和第二循环制成的再生刨花压制而成。

2.2 试验方法

2.2.1 将上述所取两种刨花试样在粉碎机中粉碎至通过 60 目筛网后取样。采用 KBr 压片法 (1.5 mg 样品+300 mg KBr) 测定其红外光谱。

2.2.2 再生刨花板的游离甲醛释放量按穿孔法测定。

2.3 试验仪器

收稿日期 1997-06-12

本文为人事部非教育系统留学回国人员资助项目。

于文吉、阎昊鹏、叶克林:中国林科院木材工业研究所副研究员、助理研究员、研究员,北京 100091

Nicolet Impact-410 FT-IR 光谱仪,分辨率
4 cm⁻¹,数据采集扫描次数: 32
穿孔萃取仪

3 结果与讨论

3.1 脲醛树脂与木材的红外吸收谱峰归属

根据对试验所用木材和脲醛树脂的红外光谱研究并参考有关文献^[5-7],可以确定木材和脲醛树脂的各谱峰红外吸收的归属,如表 1 和表 2 在后续分析和讨论中,将以此为依据研究再生刨花中已固化脲醛树脂的分布及其活性基团情况

表 1 木材红外吸收峰谱归属

波长	峰谱归属
3 450~ 3 300 cm ⁻¹	羟基中 O- H伸缩振动
2 920~ 2 850 cm ⁻¹	甲基、亚甲基和亚甲基 C- H伸缩振动
1 740 cm ⁻¹ , 1 660 cm ⁻¹	一般认为是纤维素羰基和羧基 C= O伸缩振动
1 600 cm ⁻¹ , 1 500 cm ⁻¹	木素芳香核 C= C伸缩振动
1 460 cm ⁻¹	木素芳香核上 C- H弯折振动
1 374 cm ⁻¹	甲基 C- H变型振动
1 325 cm ⁻¹	酚类物质羟基 O- H变型振动
1 240 cm ⁻¹	醇类和酚类物质中 C- H伸缩振动
1 200~ 1 000 cm ⁻¹	醚键的 C- O伸缩振动吸收

表 2 脲醛树脂红外吸收峰谱归属

波长	峰谱归属
3 450~ 3 100 cm ⁻¹	羟基和氨基 O- H及 N- H伸缩振动
2 900~ 2 862 cm ⁻¹	亚甲基 C- H伸缩振动
1 636 cm ⁻¹	C= O及 C- N伸缩振动
1 555 cm ⁻¹	胺基的 N- H变型振动
1 387 cm ⁻¹	亚甲基中 C- H变型振动
1 260 cm ⁻¹	C- N伸缩振动
1 184 cm ⁻¹	为缩醛 C- O- C- O中 C- O- C伸缩振动
1 025 cm ⁻¹	树脂中醚键 C- O伸缩振动

3.2 再生刨花中已固化脲醛树脂的分布

图 1 和图 2 分别是再生刨花中细刨花和中粗刨花样品的红外吸收图谱。比较两种样品的红外光谱即可看到: 除细刨花的红外光谱在 1 636 cm⁻¹ 处有一个强峰外,其它吸收则与中粗刨花的红外吸收基本一致。依据红外谱峰的归属,可以推知 1 636 cm⁻¹ 是脲醛树脂中 C= O 及 C- N 的伸缩振动贡献。为了避免细刨花红外光谱中木材成分吸收的干扰,采用吸光度差减程序,使细刨花的光谱和木材的光谱相减,获得的差谱如图 3 c 所示。差谱中除有 1 636 cm⁻¹ 强吸收外,在 1 554 cm⁻¹、1 382 cm⁻¹ 及 1 257 cm⁻¹ 等处分别有强吸收带和宽的弱吸收带出现。1 554 cm⁻¹ 是脲醛树脂胺基 N- H 变型振动贡献; 1 382 cm⁻¹ 是脲醛树脂中亚甲基 C- H 变型振动贡献; 1 257 cm⁻¹ 则是脲醛树

脂 C- N 伸缩振动的特征吸收。差减光谱中的各谱峰的吸收表明在细刨花中有脲醛树脂的存在。

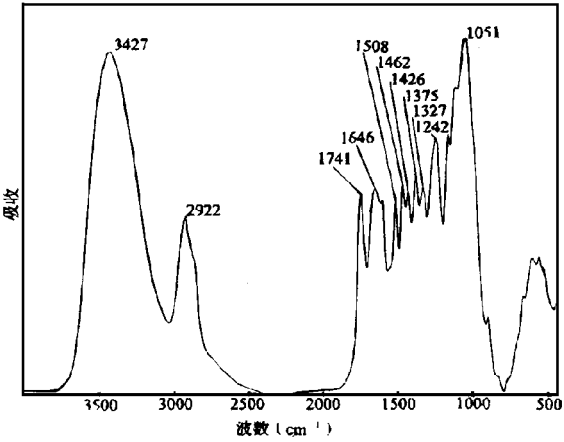


图 1 细刨花的红外光谱

Fig. 1 Infra-red spectra of small-sized particles

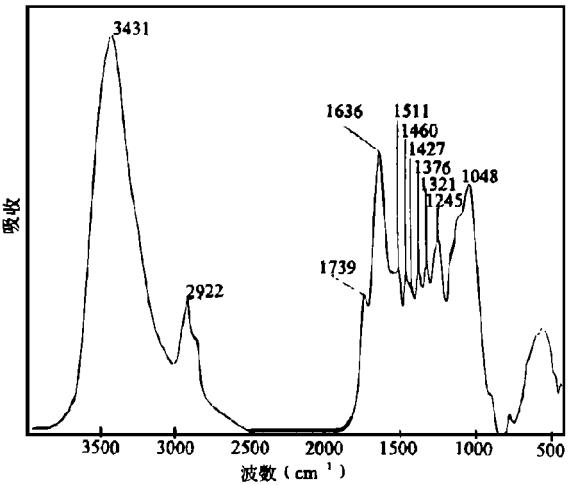


图 2 中粗刨花的红外光谱

Fig. 2 Infra-red spectra of large-sized particles

表征脲醛树脂的 C- N 伸缩振动特征吸收在 1 636 cm⁻¹ 处,但在图 2 中粗刨花红外谱图 1 700~ 1 580 cm⁻¹ 宽吸收区难以找到它的确切吸收位置。本文采用对光谱求二阶导数的方法对 1 700~ 1 580 cm⁻¹ 宽吸收区进行分峰处理。分峰结果见图 4 c 阶导数红外光谱 b 表明: 在 1 663 cm⁻¹ 和 1 595 cm⁻¹ 处出现两个谷,这表示在 1 700~ 1 580 cm⁻¹ 吸收区内中粗刨花有两个吸收带,其中 1 663 cm⁻¹ 归属为木材中纤维素的羧基吸收, 1 595 cm⁻¹ 归属为木素芳香核的吸收。在 1 700~ 1 580 cm⁻¹ 吸收区内并没有表征脲醛树脂的 C- N 伸缩振动。由此可得出如下结论: 在中粗刨

花中基本上没有已固化的脲醛树脂存在

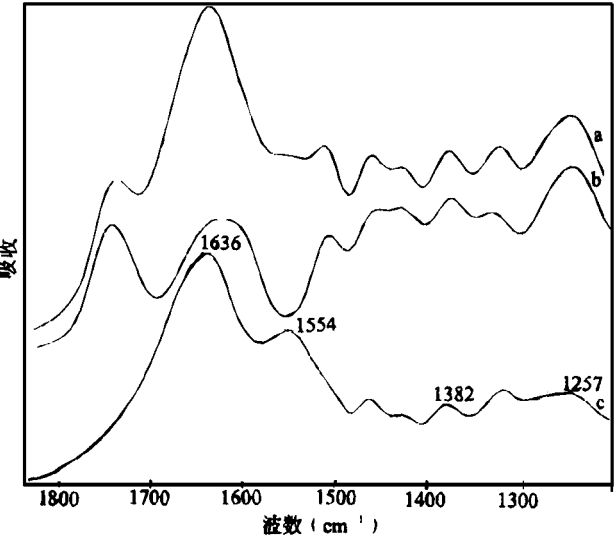


图 3 细刨花和中粗刨花的差减光谱

Fig. 3 Subtractive spectra of small- and large-sized particles

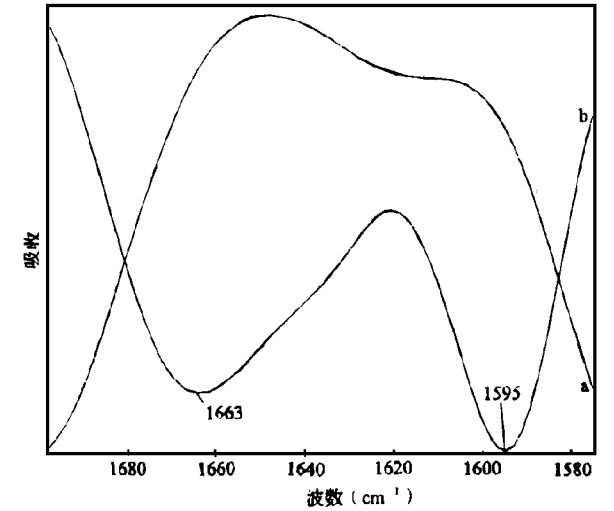


图 4 中粗刨花红外光谱及二阶导数光谱

Fig. 4 Infra-red and second derivative spectra of large-sized particles

3. 3 已固化脲醛树脂的活性及再胶合性

表 3 为再生刨花板 I 和再生刨花板 II 的物理力学性能对比。从表 3 可以看出,在同样的工艺条件下,再生刨花板 II 的内结合强度比再生刨花板 I 的内结合性能有所改善,而再生刨花板 II 所使用的再生刨花要比再生刨花板 I 所使用的再生刨花形态上要差得多,见表 4;再生刨花板 II 与再生刨花板 I 的另一不同之处是前者已固化脲醛树脂的含量比后者多 10%。另外,采用再生刨花 II 压制的再生刨花板的游离甲醛释放量也有所降低,见表 3 所有这些,可以认为,再生刨花

中的已固化脲醛树脂参与了再胶合作用。由于已固化的脲醛树脂可以完全溶于甲醛中,这是因为细刨花中已固化脲醛树脂仍有可以和甲醛发生反应的胺基等活性基团存在,这已在上述的红光外谱分析中得到证实。由此可以初步解释再生刨花再胶合性能的改善及甲醛释放量降低这一现象。即在热压制板过程中,脲醛树脂中的甲醛在温度、压力等外界因子作用下,与已固化的脲醛树脂中的活性基团(如胺基等)发生作用,使再生刨花板的胶合性能得到改善,并使再生刨花板中的游离甲醛释放量降低。

表 3 再生刨花板的物理力学性能

Tab. 3 Physical and mechanical properties of re-manufactured particleboard

材 料	密度 (g/cm³)	静曲强度 (N/mm²)	内结合强度 (N/mm²)	含水率 (%)	吸水厚度 膨胀率 (%)	甲醛释放量 (mg/100g)
再生刨花板 I	0.667	8.43	0.303	9.02	1.86	94
再生刨花板 II	0.635	8.86	0.340	8.98	2.80	68

表 4 再生刨花的形态

Tab. 4 Size distribution of recycled particles

材 料	中粗料占原料比例 (%)	细料占原料比例 (%)
再生刨花 I	49.84	50.16
再生刨花 II	34.04	65.96

4 结 论

4. 1 再生刨花中已固化的脲醛树脂主要分布在细刨花中,在中粗刨花上分布极少。

4. 2 在已固化的脲醛树脂中仍有活性基团存在,并有助于再生刨花的再胶合及降低再生刨花板的游离甲醛释放量。

5 参 考 文 献

1 Ye Kelin, Yu Wenjī, Qu Yanchun. Primary Study on the Recyclability of Waste Particleboard. Proceedings of IU FRO All Division 5 Conference, Washington, U S A, 1997

2 孙振鸾, 吴书泓. 脲醛树脂的结构与形态—脲醛树脂胶体理论及其进展. 中国林学会木材工业分会论文集 (7), 1993

3 Chemical and Engineering News. Urea Formaldehyde Resins Theories Challenged. 1984, 62(10): 25~ 26

4 Von Andreas Michanickl und Christian Boehme etc. Wiedergewinnung von Spanen und Fasern aus Holzwerkstoffen. Holzwerkstoffe, 1996, (4)

5 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用. 科学技术文献出版社, 1994

6 中野准三. 木质素化学. 轻工业出版社, 1988

7 Faix O. Classification of Lignins Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. Holzforschung, 1991, 45, 21~ 27