

低甲醛释放蔗渣中密度纤维板用脲醛树脂

杜官本* 马洪泳** 殷健雄 张尽辉

摘要 以脲醛树脂结构形成特征为基础,研制了一种甲醛释放量低、内结合强度高的适用于蔗渣中密度纤维板生产的脲醛树脂胶粘剂。使用结果表明,所压制的蔗渣中密度纤维板物理力学性能达到国家标准要求,甲醛释放量可控制在20 mg/100g左右。

关键词 蔗渣中密度纤维板;脲醛树脂;低甲醛释放

Urea-formaldehyde Resin with Low-formaldehyde Emission for Bagasse MDF

Du Guanben

Ma Hongyong Yin Jianxiong Zhang Jinhui

(Southwest Forestry College, Kunming 650224) (Yunnan Mile Candy Trade Ltd. Duty Co., Mile 652304 Yunnan)

Abstract Based on character of structure formation of urea-formaldehyde (UF) resin, a new synthesizing technology was designed for making low-formaldehyde emission UF resin for bagasse medium density fiberboard (MDF). Commercial bagasse MDF made with UF resins synthesized with the technology showed reduced formaldehyde emission (approximate 20 mg/100g) with satisfied strength property.

Keywords Bagasse MDF; UF resin; Low-formaldehyde emission

云南省弥勒糖业有限责任公司蔗渣中密度纤维板车间1996年8月试车,生产初期产品质量不稳定,所压制的中纤板预固化层厚,甲醛释放量严重超标(100 mg/100g以上),同时胶耗较高,导致生产成本偏高。这其中虽有制板工艺和设备的问题,但胶粘剂的问题最为突出,树脂性能差异大,给后续生产控制带来困难。为此,研制了一种适用于蔗渣中密度纤维板生产的低甲醛释放脲醛树脂,目前已投入生产使用近5个月,结果表明,研制的脲醛树脂完全满足蔗渣中密度纤维板生产要求,所压制的蔗渣MDF强度达到国家标准特等品要求,甲醛释放量降至20 mg/100g左右,达到美国和英国标准要求。

1 研制思路

本研究以脲醛树脂初期结构形成过程为突破口,以结构与性能的关系为指导,以合成工艺与树脂结构的关系为依据,通过合理地制定合成工艺,控制脲醛树脂结构形成过程,进而达到结构优化的目的,

研制了一种甲醛释放量低、内结合强度高、适用于蔗渣中密度纤维板生产的脲醛树脂胶粘剂。

脲醛树脂的性能应与中密度纤维板生产工艺相匹配。对于目前普遍使用的管道施胶即先施胶后干燥工艺,胶的粘度和固化时间的控制是关键,粘度太高就会造成纤维结团堵塞干燥管道,同时胶的活性期、固化时间比常规刨花板和胶合板用胶要长,以免经高温干燥后出现预固化而降低胶合效果。合理调整合成过程中不同反应阶段的摩尔比进而控制不同反应阶段的产物结构是满足这一特定要求最基本的方法,当然也可通过调胶过程中添加配合剂来实现。

为确保板材的物理力学性能,研制的脲醛树脂的摩尔比控制在F/U为1.3左右。国内外大量研究表明,降低脲醛树脂合成过程中的摩尔比是降低甲醛释放量最有效和最经济的一种方法,但随着摩尔比的降低,尤其在降至1.4以下后,脲醛树脂的综合性能如胶合强度、水解稳定性、耐久性等急剧下降^[1]。为确保脲醛树脂的综合性能,同时兼顾甲醛释放需求,总摩尔比控制在1.3~1.4之间。研究表明,在这一摩尔比范围内完全有可能合成低甲醛释放的脲醛树脂,使中密度纤维板的各项物理力学性能达

收稿日期 1998-09-22
云南省应用基础研究基金资助项目
* 西南林学院副教授,昆明 650224
** 云南省弥勒糖业有限责任公司,云南省弥勒 652304

到国家标准要求,同时甲醛释放量控制在 30 mg / 100g 以下。

基于对脲醛树脂结构形成过程的研究,作者认为反应初期树脂结构对树脂的最终性能有着决定性的影响,因此本研究以控制初期结构为出发点。研究表明,当反应初期摩尔比相同而起始反应 pH 分别控制在 1~2.4、5 和 8~9 时,反应初期产物的游离甲醛以 pH 8~9 者最低,因此本研究仍以传统的“弱碱—弱酸—弱碱”三段式工艺为基准,但对各反应阶段的合成条件进行了较大幅度调整,尤其注意到在传统合成工艺条件下,初期产物中易形成大量的醚键结构单元(—NHCH₂OC₂H₄NH—)以及随后转入弱酸环境时,反应初期产物“水解”这一特定反应现象。

本研究的树脂将以低甲醛释放和高水解稳定性为基本特征,为达到此目标,应确保树脂中游离甲醛的含量非常低,同时二甲氨基醚键、交联程度都应控制在合适的范围内。

2 原料及试验

2.1 蔗渣

试验用蔗渣在打包前经除髓处理,除髓量约为 20%~30%,散包后未进行二次除髓,直接送入料仓。

2.2 树脂合成

2.2.1 试验室合成 合成原料均为工业品。在一个带有回流冷凝、搅拌器、温度计的 500 mL 三口烧瓶中加入定量的浓度为 37% 的甲醛溶液,调整 pH 值,加热升温到要求温度后投料,保温反应一段时间后,再次调整反应液的 pH 值至弱酸性范围内,反应至要求终点后,加入尿素,继续反应一段时间后冷却放料(反应不同阶段根据事先计划取样分析结构)。

2.2.2 工业合成 在 3 m³ 反应釜中进行,合成工艺的控制与试验室工艺基本相同,合成周期约 4~5 h。

2.3 树脂技术指标测定

固体含量 测定树脂液的折光指数,根据折光指数与固体含量的关系确定树脂固体含量。

粘度 用涂-4 杯测定树脂液(25℃)流出时间。

其它性能指标 按 ZB G 39001-85 和 GB/T 14074-93 进行。

2.4 ¹³C NMR 分析

将树脂液样品约 1.5 mL 放入样品管中,加入约 0.5 mL 氘代二甲亚砜,混合均匀后测定。测定温度 30℃。

仪器型号: DRX-500 高强磁场超导核磁共振(¹³C NMR)仪。

测定条件: 去偶脉冲程序 Waltz16

脉冲程序 zgdc
脉冲长度 P₁= 6.4 μs
脉冲幅度 PL₂= -1.0 dB
累加次数 1 000~3 000 次
谱峰归属参见表 1^[2,3]。

表 1 脲醛树脂 ¹³C NMR 谱峰归属^[6,7]

Tab 1 Assignments of the signals in ¹³C NMR spectra of the UF resins

谱峰位置	归 属	化学位移 δ
39.5	DM SO- d ₆	
46.5~ 48.0	—NHCH ₂ CH ₂ NH—	46~ 49
49.5~ 50.5	C ₂ H ₅ OH	49.5~ 50.2
53.0~ 54.0	—N(CH ₂ —)C ₂ H ₄ NH—	53.8~ 55.5
59.0~ 61.0	—N(CH ₂ —)C ₂ H ₄ (CH ₂ —)NCH ₂ —	59.4~ 61.0
64.0~ 66.0	—NHCH ₂ CH ₂ OH	63.5~ 65.5
71.0~ 72.0	—N(CH ₂ —)C ₂ H ₅ OH	71.6~ 72.8
73.0~ 74.0	—C ₂ H ₅ OCH ₃	73.2~ 74.2
78.0~ 79.0	$\begin{matrix} \text{—N—CO—N—} \\ \qquad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	78.7~ 78.9
83.0~ 84.0	HOCH ₂ CH ₂ OH	83.0~ 84.0
86.0~ 87.0	HO(C ₂ H ₅ O) _n C ₂ H ₅ OH	86.0~ 89.0
90.0~ 91.0	HOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	90.0~ 92.0
93.0~ 94.0	HOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ OCH ₃	93.0~ 95.0
153.0~ 164.0	各种羰基碳	

2.5 制板工艺

原料	甘蔗渣纤维(已除髓)
施胶方式	管道施胶
施胶量 %	10~ 13
固化剂用量 %	0~ 1.0
施蜡量 %	1.5~ 3.0
板坯含水率 %	6~ 10
板材厚度 /mm	15
热压温度 /℃	150~ 165
热压周期 /min	6~ 7

2.6 板材性能测定

按 GB 11718-89 进行。

3 结果与讨论

3.1 脲醛树脂技术性能

试验室合成树脂与工业合成树脂的技术性能指标差异不大,结果如下:

pH 值	7~ 8
粘度(涂-4 杯, 25℃) /s	14~ 18
折光指数	1.4370~ 1.4395

(树脂固体含量为 50.5%~51.4%)

固化时间 /s	50~ 90
游离甲醛 /%	< 0. 5
羟甲基 /%	9~ 12
水溶性 /%	> 10倍
适用期 /h	> 6
贮存期 /d	> 30

3. 2 初期产物结构特征

R1221X R1221Y分别是脲醛树脂合成初期不同阶段产物结构,在 R1221X中,基本无游离尿素存在,亚甲基和亚甲基醚键的含量也非常低,产物以一羟甲基脲为主,但也含一定量的二羟甲基脲和 $-NCH_2OH(CH_2-)$ 。从图谱中可以看出,羟甲基化过程进行得非常彻底,随着反应进程的继续,在 R1221Y中,一羟甲基脲进一步加成形成二羟甲基脲,从 $C=O$ 区域可知,产物以二羟甲基脲为主,并含一定量残留的一羟甲基脲和游离甲醛。与文献比较可知^[4],本研究的脲醛树脂结构形成过程与传统合成工艺不同。

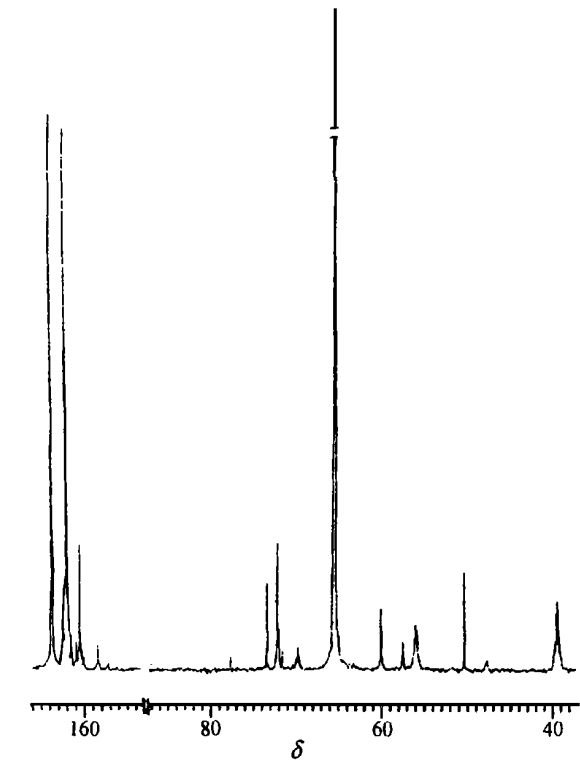


图1 样本 R1221X ¹³C NMR图谱

Fig. 1 ¹³C NMR spectra of sample R1221X

研究证实, Uron环及其衍生物的水解稳定性高,单纯环的耐水能力比亚甲基二脲高 200倍,而 Myers 等的研究表明,结构中 与环相连的 $C-N$ 键的水解稳定性仅次于与亚甲基桥键相连的 $C-N$ 键而高于亚

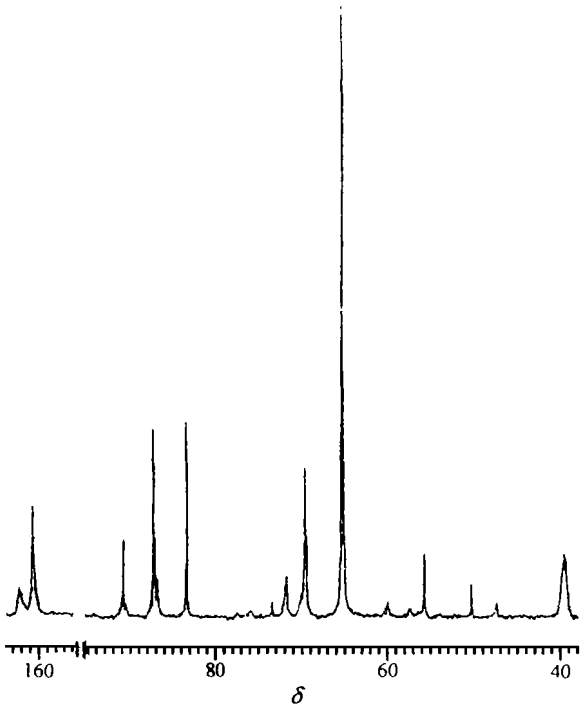


图2 样本 R1221Y ¹³C NMR图谱

Fig. 2 ¹³C NMR spectra of sample R1221Y

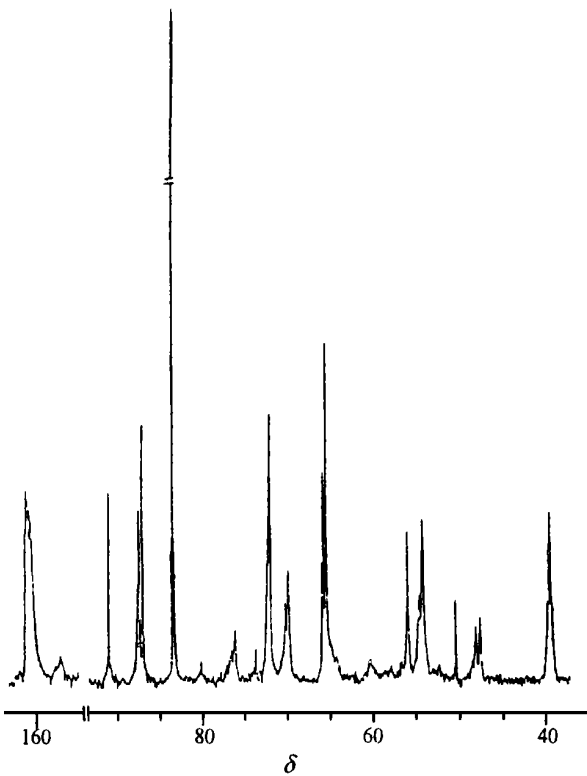


图3 样本 R1221Z ¹³C NMR图谱

Fig. 3 ¹³C NMR spectra of sample R1221Z

甲基醚键和羟甲基中的 $C-N$ 键^[5- 8],因此在脲醛树脂中引入 Uron环能够相对提高树脂稳定性,从而减少因水解而释放的甲醛量(这通常被认为是强

酸条件下合成的脲醛树脂具有较低甲醛释放的主要原因),同时在树脂化过程中,分子结构中 U_{ron} 的存在可相对减少脲醛树脂交联程度,增加分子链的长度,提高树脂的水溶性,这对提高初粘性,改进使用性能都非常有利。当然环的引入也会带来一些副作用,表现为树脂的固化时间延长,强度性能也有所下降。合理控制分子中 U_{ron} 环的含量可避免出现上述缺点。

通过适当调整工艺条件便可很方便地在初期合成产物中引入 U_{ron} 环(见 R1221Z),当然产物的结构构成随之也发生相应的变化。

3.3 最终树脂结构特征

U 是本研究树脂最终结构图谱,与常见的几种树脂结构相比,差异较显著。在 $C=O$ 区域有五个彼此分离特征峰,化学位移 δ 分别为 163.88 162.19 160.63 158.53 157.06,可将它们分别归属为游离尿素、一取代脲、二取代脲、三取代脲和 $U_{ron}^{[6,7]}$ 。在高场区的差异同样显著,其中 $-NCH_2OH(CH_2-)$ 吸收强度高。

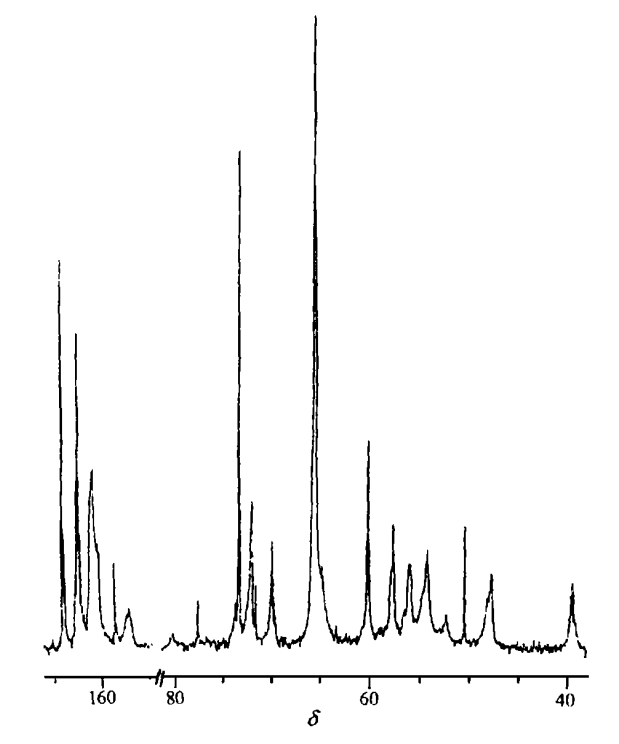


图 4 最终树脂 ¹³C NMR 图谱

Fig. 4 ¹³C NMR spectra of final resin(U_1)

3.4 蔗渣中密度纤维板性能

使用本研究的树脂所生产的蔗渣中密度纤维板的技术性能指标见表 2 表 2 结果表明蔗渣中密度纤维板物理力学性能和甲醛释放量均可达到国家标准

要求,生产车间几乎察觉不到甲醛的气味。此外,由于树脂的粘度低、水溶性好,因此操作简便,不容易堵塞管道。贮存期长是本研究树脂的另一个主要特点。

表 2 蔗渣中密度纤维板性能指标

Tab. 2 Testing results of bagasse MDF bonded with the resin

板材性能	标准要求 (80型特级品)	实测结果
密度 ρ /(g/cm ³)	0.72~0.88	0.82
含水率 $\%$	4~13	5.5
静曲强度 $/MPa$	29.4	39.2
内结合强度 $/MPa$	0.62	0.95
吸水厚度膨胀率 $\%$	≤ 12	5.9
正面握钉力 $/N$	1 450	2 344
甲醛释放量 ρ /(mg/100g)	70	19

4 结论

- 1)使用本研究工艺合成的脲醛树脂制造的蔗渣中密度纤维板,其物理力学性能和甲醛释放量均可达到国家标准要求,其中甲醛释放量可控制在 20 mg/100g 左右,均达到美国和英国标准要求;
- 2)本树脂在合成初期与传统合成工艺具有不同的结构形成过程,通过控制反应条件使每一反应阶段产物结构比较单一,从而使后续反应更均匀平稳;
- 3)在生产中还存在施胶不均匀现象,设备调试尚在完善之中。一旦施胶均匀程度提高,胶耗还可适当降低。

5 参考文献

1 Myers G E. How Mole Ratio Affects Formaldehyde Emission and other Properties, A literature Critique. For. Prod. J., 1984, 35 (5): 35~ 41

2 Tomita B and Hatono S. Urea-formaldehyde Resin-III. Constitutional Characterization by ¹³C Fourier Transform NMR Spectroscopy. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, 16 2509~ 2525

3 Taylor R, Pragnell R J and McLaren J V et al. Evaluation of NMR Spectroscopy for the Quantitative Characterization of Urea-formaldehyde Resins. Talanta, 1982, 29 489~ 494

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

5 Myers G E. Hydrolytic Stability of Cured Urea-formaldehyde Resins. Wood Sci. 1982, 15(2): 127~ 138

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

7 黄泽恩,孙振鸢.脲醛树脂模型化合物的水解.木材工业, 1992, 6 (1): 17~ 20

8 孙振鸢,吴书泓.一种脲醛树脂胶粘剂的设计.木材工业, 1990, 4 (2): 7~ 12