

一种脲醛树脂胶粘剂的设计

孙振鸢 吴书泓

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

鉴于对文献的分析和实验验证,本文提出一种脲醛树脂胶粘剂的设计原则。即:1)脲醛树脂最终摩尔比应取1.40~1.20:1,这样可以使制成的板材具有足够的胶接强度;2)为了使人造板的甲醛释放量达到10mg/100g(穿孔法)以下,树脂中的游离尿素应在10%以上;3)在脲醛树脂的分子中引入尿素的环状衍生物,如三嗪环或Uron。环状化合物含量最好在10%左右。按此原则合成了三种树脂,在试验室按标准刨花板和中密度纤维板工艺制成板材,其甲醛释放量在10mg/100g左右,板材物理力学性能均超过国家标准和企业标准。

关键词 低毒脲醛树脂;脲甲醛环状衍生物;刨花板;中密度纤维板

一种脲醛树脂胶粘剂的设计

脲醛树脂原料来源方便,价格便宜,它除了耐水性较差外,其他性能较好,是木材工业中大量使用的胶粘剂,其制品主要用于室内^[1]。但是,脲醛树脂所制板材带有甲醛气味,污染室内环境,有害公众健康。因此,近三十年来,人们对脲醛树脂所制板材的甲醛释放机理^[2]及其毒性进行了一系列研究^[11],与此同时人们也找到了四种降低制品甲醛释放量的方法^[3],使其达到规定的标准。

降低脲醛树脂的甲醛/尿素摩尔比是四种方法中最经济的一种。在一些国家^[11]刨花板用脲醛树脂的甲醛/尿素摩尔比已经从1961年的1.84:1降到1982年的1.05:1;与此同时刨花板板材甲醛释放量从>150mg/100g降到<10mg/100mg(穿孔法)。但是,由低摩尔比脲醛树脂制成板材的耐久性、胶合强度都有所下降,而且,在

刨花板生产过程中工艺条件苛刻,致使使用厂家不多。因此,还需要开发一种新的脲醛树脂,使板材甲醛释放量低于10mg/100g,板材力学性能好,制板工艺条件易于掌握。

随着对脲醛树脂研究的进展,人们已经可以比较清楚地确定分子结构^[10],了解反应条件与产物结构的关系^[7]。如果能研究清楚这些结构与制品性能的关系,人们就可以针对工艺及产品性能的要求,对脲醛树脂胶粘剂进行设计,以获得满意的结果。为了制得低醛释放量人造板用脲醛树脂,我们对脲醛树脂胶粘剂的设计进行了探讨,提出一种脲醛树脂胶粘剂的设计原则,并且通过试验进行验证。

一种人造板用低醛释放量 脲醛树脂胶粘剂的设计原则

低醛释放量脲醛树脂胶粘剂设计必须兼顾制品的各种性能,如胶接强度、甲醛释放量及其工艺性能。在此根据本实验室研究的

本文于1990年2月21日收到。

先后参加这项工作的还有李亚兰、宗琨、洪振球、钟萍四位同志。

结果和有关文献的分析研究,提出了一种低醛释放量脲醛树脂胶粘剂设计的原则:

1. 为了使制品具有满意的胶合强度,脲醛树脂的甲醛/尿素摩尔比应在1.40~1.20:1。

苏联学者^[12]将不同摩尔比(2.00~1.33:1)的脲醛树脂固化,然后测定这些已固化脲醛树脂的断裂强度。他们发现在摩尔比为1.40:1时有一最大值。有关刨花板内胶合强度和摩尔比关系的文献评述指出,在1.40:1以下其内胶合强度逐渐降低,但降至1.20:1时,内胶合强度仍能达到可接受的水平^[8]。可见,在进行脲醛树脂胶粘剂的设计时,其甲醛/尿素的摩尔比应尽可能落在这一范围。在刨花板和中密度纤维板用胶粘剂设计时,我们采用了这一原则,即甲醛/尿素的摩尔比取1.40~1.20:1。

2. 为了使板材甲醛释放量降到10mg/100g以下,根据低摩尔比脲醛树脂胶粘剂的分析,树脂中应该有游离尿素存在。在进行树脂设计时,将游离尿素控制在所使用尿素总量的10~20%之间。

众所周知,低摩尔比脲醛树脂一般是在甲醛/尿素摩尔比为2.2~2.0:1时,在酸性阶段先将脲醛缩合到所要求的粘度,然后调pH值,一次或多次加入尿素,使其变成低摩尔比脲醛树脂^[6]。后期加入的尿素,除一部分生成羟甲基脲衍生物外,其余部分则是游离的尿素^[7]。这一点也为低摩尔比脲醛树脂的 C^{13} -NMR波谱所证明^[3]。尿素本身就是甲醛的捕集剂,这大概就是降低脲醛树脂摩尔比能减少甲醛气味的实质。表1表明Dyno公司^[11]关于脲醛树脂摩尔比和刨花板甲醛释放量的关系。

由表1可见,在树脂摩尔比为1.40~1.20:1时,其板材甲醛释放量为60mg~25mg/100g,当降至1.05:1时,其板材甲醛释放量为10mg/100g。从1.3:1降到1.05:1需要多加25%的尿素,如果这些多加入的尿素有50%是以游离尿素存在,不算

表1 Dyno公司脲醛树脂的摩尔比以及所制板材的甲醛释放量

树脂系列	年代	甲醛/尿素 摩尔比	游离甲醛 含量(%)	刨花板板材甲 醛释放量 (mg/100g)
	1961	1.84:1	2.5~3.5	>150
L-141	1962~72	1.55:1	0.4~0.6	60
L-140	1962~72	1.40:1	0.23~0.33	60
L-142	1969	1.30:1	<0.3	40
L-143	1974	1.20:1	<0.25	25
L-144	1979	1.15:1	<0.15	15
L-150	1982	1.05:1	<0.1	10

原来树脂中的游离尿素,至少有12%的游离尿素存在于树脂中。因此,为了使板材甲醛释放量降到10mg/100g以下,在脲醛树脂设计时,将游离尿素控制在所加入尿素总量的10~20%。

3. 在脲醛树脂的分子中引入环状衍生物,即饱和三嗪环或Uron,并将这些环状化合物的含量控制在占尿素总量的10%左右。

这两种环状衍生物均能在脲醛树脂中生成^[14],高摩尔比脲醛树脂在固化过程中也能形成Uron环。红外光谱的计算表明,全取代环要比半取代的或未取代的环稳定,C—N键电子云密度要高一些^[13]。日本学者^[5]也发现这二类环的耐水解能力比亚甲基二脲的高200倍。由此可见,在固化的脲醛树脂中增加环含量能够相对提高脲醛树脂的稳定性,减少因水解而释出的甲醛量。此外,在树脂化过程中引入环状衍生物,相对地也可以减少脲醛树脂交联密度,增加分子链的长度,提高树脂的水溶性能,这对提高初粘性,改进使用性能都十分有益。基于以上考虑我们在脲醛树脂胶粘剂设计时,将环状衍生物引入脲醛树脂分子中。试验中发现,随着环含量的增加,树脂固化速度变慢。因此,在设计时,引入环的含量控制在10%左右。

试验材料和方法

1. 含有Uron环脲醛树脂的制备

在强酸或强碱性介质中,脲—甲醛反应生成Uron环^{[10], [13]},参考一些文献使用工业原料在实验室合成了含Uron环的脲醛树脂(U-1),其最终甲醛/尿素摩尔比为1.40:1,树脂性能列于表2,该树脂的 C^{13} —NMR波谱见图1。

表2 脲醛树脂的性能指标

树脂性能 树脂名称	F/U 摩尔比	游离甲醛 含量(%)	粘度(格氏管) (秒)	固体含量(%)	固化速度(秒)
U-1	1.40:1	0.32	3.62	63.5	66.2
T-1	1.30:1	0.40	4.45	63.1	52.0
T-2	1.30:1	0.50	1.66	48.1	55.9

2. 含有饱和三嗪环脲醛树脂的制备

参考文献^[10]使用工业原料在实验室制成两种含三嗪环的脲醛树脂(T-1和T-

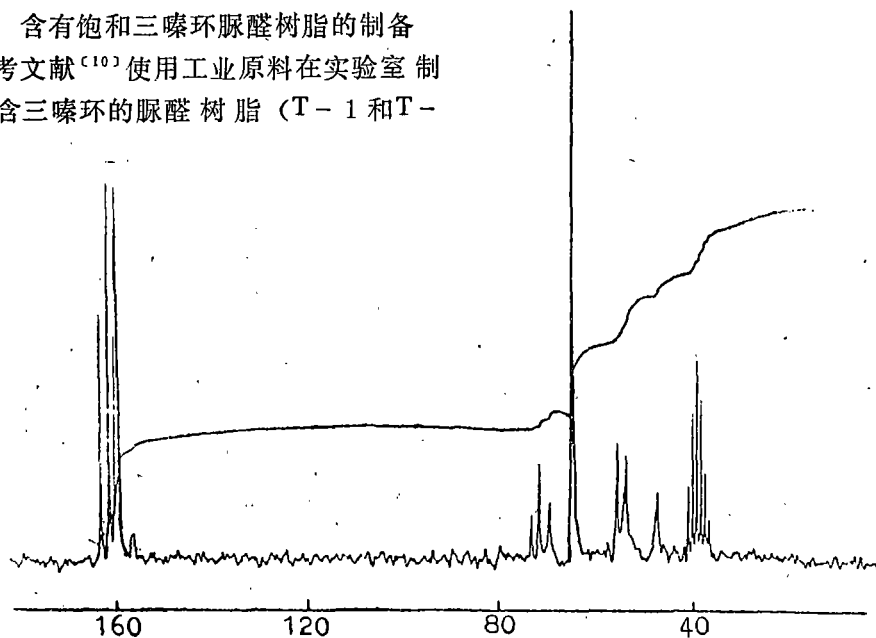


图1 含Uron环的脲醛树脂U-1的 C^{13} —NMR谱图

2)。两种树脂的最终摩尔比均为1.30:1,分别用来制造刨花板和中密度纤维板。树脂性能见表2。树脂T-1的 C^{13} —NMR波谱见图2。

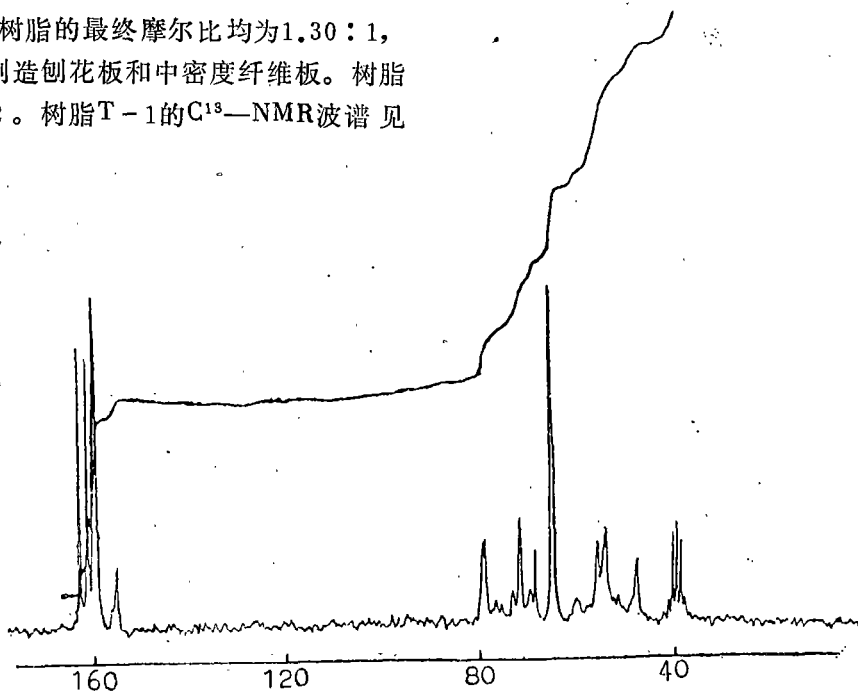


图2 含有饱和三嗪环的脲醛树脂T-1的 C^{13} —NMR谱图

3. 树脂的分析方法及其性能检测

(1) 常规分析参照林业部标准 LY—224—238—83。粘度以格氏管测定。

(2) 使用 JEC—100NMR 波谱仪测定树脂的 C^{13} —NMR 谱。

C^{13} —NMR 谱测定条件如下：树脂配成 D_2O —DMSO 溶液，DMSO 为内标 (39.5ppm)。质子去耦无 NOE。定温，脉冲宽度 14 微秒，重复时间 7 秒，累加次数分别为 4500 和 5700 次。

谱峰归属分析见文献^[14]，由谱图积分曲线测定游离尿素和环的百分含量，数据见表 3。

表 3 脲醛树脂中各种尿素衍生物含量

树脂名称	尿素衍生物			
	尿素 (%)	单取代尿素 (%)	二取代尿素 (%)	成环尿素 (%)
U-1	19.0	20.5	50.0	10.5
T-1	10.8	18.7	62.4	8.1

4. 实验室板材制作工艺条件及物性检测

刨花板

试材：东北落叶松 (*Larix spp.*)

表、芯层刨花含水率 2~3%。

施胶量：表层 10%；芯层 8%。平均施胶量为 9%。

芯层胶加入 1.7% 氯化铵 (固/固)。

未加石蜡乳液。

热压条件 (板材公称厚度 19mm)：

温度 190℃；

压力 35kg/cm²；

时间 3 分 30 秒。高压 1 分 20 秒；低压 2 分 10 秒。

每个条件压板 5 块。

刨花板性能检测按国家标准进行^[2]。

中密度纤维板

试材：天津木材一厂中密度纤维板车间用纤维。

甘蔗渣自磨纤维 (洋青二糖厂去髓甘蔗渣)。

施胶及干燥：湿法施胶后，气流干燥至 10~14% 的含水率。

固化剂用量：氯化铵 0.5~1.0% (固/固)。

施胶量：12%。

施蜡量：2~3%。

热压条件 (板材公称厚度 9mm)：

温度：170℃；

压力：40kg/cm²；

时间：8 分、(高压 4 分；低压 4 分)。

每个条件压板 5 块。

中密度纤维板性能检测按“湖南株洲市 MDF 厂企业标准”，板材甲醛释放量测定方法同刨花板。

结果和讨论

1. 由表 2 可见，这两类新设计的树脂无论是固化速度，还是粘度、固体含量等工艺性能均符合刨花板和中密度纤维板的工艺要求。

2. 两类树脂的 C^{13} —NMR 谱 (图 1 和图 2) 表明，在树脂的羰基区部分有四个特征峰，其化学位移分别为 155.0~158.0, 160.2, 161.8, 163.4ppm。按文献的峰归属分析，分别为尿素的环状衍生物，二取代尿素，一取代尿素和游离尿素。

表 3 是从谱图积分曲线算出的百分含量。由表 3 可以得出两点结论：(1) 两类树脂中相对于尿素总量而言，游离尿素含量分别为 19.0% 和 10.8%，符合设计原则 2。

(2) 成环的尿素为总尿素的 10.5% 和 8.1%，也符合设计原则 3。

从理论上讲，高场区的谱峰也可以进行定量分析，但由于引入环状衍生物，加上甲醛中甲醇生成的 $-OCH_3$ ，在一些谱区如化学位移值为 53.0~55.0ppm、68.0~69.0ppm，谱峰有重叠，无法细分，难以进行个别官能团的定量。但是，如果扣除 $-OCH_3$ 的干扰，将所有的 $-CH_2-$ 积分值累加，与

>C=O累加积分值相除,可以证明两类树脂的最终摩尔比。

当然,从这些谱区还可以进行一些定性分析,除去环中的-CH₂-之外,还有-CH₂OH, -CH₂OCH₃, -CH₂-, -CH₂OCH₂-等。其中-CH₂OH和-CH₂OCH₃含量较大,其次就是-NHCH₂NH₂-中的亚甲基。由此可见,

树脂的反应性较大,树脂中高分子部分链段较长。这也可以由制造过程中树脂的初粘性大,水混溶性好得以证明。

3. 两类树脂的摩尔比均在1.40~1.20:1范围内无论是刨花板还是中密度纤维板,其内胶合强度都已超出规定标准(见表4、表5)。这与原则1一致。

表4 刨花板主要性能指标

刨花板性能 树脂名称	密度 (g/cm ³)	平面抗拉强度 (N/mm ²)	静曲强度 (N/mm ²)	含水率 (%)	板材甲醛释放量 (mg/100g)
T-1	0.74	0.47	20.4	5.43	8.97
U-1	0.73	0.64	23.9	5.56	14.60

注:加石蜡乳液后板的吸水厚度膨胀率为4.1%左右。

表5 中密度纤维板性能指标

MDF性能 纤维种类	密度 (g/cm ³)	平面抗拉强度 (N/mm ²)	静曲强度 (N/mm ²)	吸水率 (%)	含水率 (%)	吸水厚度膨胀 率(%)	线膨胀率 (%)	板材甲醛释 放量 (mg/100g)
天津工业纤维•	0.70	0.74	38.2	16.5	4.64	5.3	0.35	8.24
蔗渣纤维••	0.67	0.70	31.7	10.8	3.47	5.8	0.31	5.22

- 使用T-2类树脂F/U=1.20/1
- • 使用T-2类树脂F/U=1.30/1

4. 表4和表5的板材甲醛释放量表明两类树脂的板材甲醛释放量均较低。T-1和T-2树脂所制板材甲醛释放量可以降低到10mg/100g以下, U-1树脂所制板材的甲醛释放量为14.6mg/100g,与Dyno公司同摩尔比脲醛树脂相比要低得多(见表1),可见这种树脂设计确实降低了板材的甲醛释放量。

综上所述,本文提出的一种脲醛树脂胶粘剂的设计原则,在我们实验室得到验证,使用这些树脂制造的人造板其板材甲醛释放量低,板材力学性能好,这在降低人造板制品甲醛气味方面是很有意义的。至于脲醛树脂中的环状衍生物在降低板材甲醛释放量和提高胶接强度方面所起的作用,还有待于更深入地研究与探讨。届时,在脲醛树脂的研究方面必将取得突破性进展。

参考文献

(1) 中华人民共和国林业部外事司编, 1986, 国外林业技术考察报告选编, P262-263.

(2) 中华人民共和国国家标准GB4896~4905-85, 刨花板, 1985.

(3) 孙振鸾, 1984, 脲醛树脂的C¹³-NMR谱, 论文集(一), 中国林业科学研究院木材工业研究所编.

(4) 孙振鸾, 李亚兰等, 1986, 碱介质中尿素、甲醛反应的研究, 北京市胶粘剂协会1986年学术报告会.

(5) 柴 隆一, 高桥よゆき, 1988, 尿素树脂モデル化合物の加水分解, 热硬化性树脂, 9, 1, 48-49.

(6) Beet Meyer, 1979, Urea-Formaldehyde Resins, Addison-Wesley Publishing Company.

(7) Bunichiro Tomita and Yoshiyuki Hirose, 1976, Urea-Formaldehyde resins, NMR study on base-catalyzed reaction of formaldehyde with urea in deu-

- terium oxide, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 14, 387-401.
- [8] George E. Myers, 1984, How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties, A literature critique, Forest Prod. J., 34, 5, 35-41.
- [9] George E. Myers, 1985, Resin hydrolysis and mechanisms of formaldehyde release from bonded wood products, Copies of the bibliography may be requested from the Formaldehyde Institute, 1075 Central Park Avenue, Scarsdale, NY 10583.
- [10] Gunnar Christensen, 1980, Analysis of functional groups in amino resins, Progress in Organic Coatings, 8, 211-293.
- [11] Turoski Victor, 1985, Formaldehyde, Analytical Chemistry and Toxicology, American Chemical Society.
- [12] В.П. Пшеничьева, Н.Н. Молоткова, 1979, О формировании пространственной структуры в отвержденных мочевиноформальдегидных олигомерах, 1979, Высокомолекулярных Соєдинєния, (А), 21, 9, 1945-1951.
- [13] В.П. Пшеничьева, Н.Н. Молоткова, 1984, Об отверждении мочевиноформальдегидных олигомеров циклической структуры, Высокомолекулярных, соединений, А, 24, 7, 1463-1465.
- [14] И.Я. Слоним, С.Г. Алексеева, 1977, Определение строения мочевиноформальдегидных смол циклопентановой структуры методом ЯМР ^{13}C , Высокомолекулярные Соєдинєния, (А), 19, 4, 793-806.

On design of a kind of Urea-formaldehyde adhesives

Sun Zhenyuan Wu Shuhong

(Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

Based on literatures and test results in our lab., some design principles of a UF adhesive are presented in this paper as follows, 1) The end F/U mole ratio of the UF resin has to be 1.40-1.20:1.0 for good bonding strength of panels bonded with resins, 2) In order to decrease the release level of formaldehyde from wood-based panels below 10mg/100g (perforator method), the free urea in the resin should be more than 10% of all urea used, 3) The cycle compounds of urea, such as Uron and triazine, are introduced into molecules of the UF resin, it is preferable that the cycle compounds are about 10% of all urea added. There are 3 UF resins cooked according to the principles for particleboard and MDF uses, all the formaldehyde release levels are less than 10mg/100g, and the physical and mechanical properties are better than those of Chinese national and enterprise standards.

Keywords Urea-formaldehyde resin with low odor; Cycle derivatives of urea-formaldehyde, Particleboard, MDF