

E₁级麻屑板用脲醛树脂胶的研究

李兰亭 李晓平 翁向丽

(东北林业大学)

摘要 根据亚麻屑的胶接特性,从脲醛胶的固体含量、粘度、游离甲醛、耐水性、固化时间、施工胶液特性及经济效益等方面系统地研究了适合低甲醛释放量麻屑板生产用脲醛树脂胶的物理力学及化学性能。研究结果表明,使用改进的脲醛树脂胶(命名为DN—9号和DN—11号低毒脲醛胶)可以压制出甲醛释放量小于10mg/100g的E₁级麻屑板,其物理力学性能达到GB 4896—4905—35标准。

关键词 甲醛释放量;脲醛胶;耐水性;胶接强度

一、前言

甲醛是一种刺激性强的有害物质,长期接触甲醛有害身体健康,对此许多国家都制定了限制刨花板甲醛释放量的标准和原则。原西德是甲醛释放量控制最严格的国家之一,其标准规定,采用穿孔法测定刨花板的甲醛释放量,按甲醛释放量的不同,将刨花板分为E₁级,即每100g刨花板的甲醛释放量小于10mg,板材不需处理可直接使用;E₂级,每100g刨花板的甲醛释放量在10~30mg,板材需经贴面处理才可使用;E₃级,每100g刨花板的甲醛释放量30—60mg,板材必须贴面封边才可使用。我国1985年制定的刨花板国家标准中规定,刨花板甲醛释放量应小于50mg/100g。在麻屑板生产中由于没有低毒脲醛胶,加之控制不严,麻屑板的甲醛释放量一般都大于50mg/100g,甚者高达100mg/100g以上,严重限制了麻屑板的用途,削弱了麻屑板的市场竞争能力。据此,迫切需要研制适合麻屑板生产用的低毒脲醛胶。

麻屑板生产工艺按麻屑干燥和施胶的先后分为:先干燥后施胶工艺和先施胶后干燥

工艺。生产工艺的不同,对脲醛胶理化特性的要求亦不相同。

二、亚麻屑胶接特性分析

亚麻是一年生植物,属于韧皮纤维原料。亚麻的纤维素类含量与阔叶树材相当,比针叶树材低。亚麻的微观结构据电镜分析,是由导管、木纤维细胞和薄壁组织组成,与木材相比,其最大的特点是没有木射线细胞。木质化部分的导管和木纤维细胞壁上的纹孔相当发达。亚麻在加工中许多导管和纹孔被切开撕裂,这样不仅增加了亚麻屑的比表面积,而且增加了亚麻屑的吸湿性,这对保证亚麻屑表面有足够的胶量极为不利,从而危及胶合界面的胶合强度。然而,从另一角度分析,因纤维素等成分与脲醛胶间易形成化学吸附,这对提高胶合强度是有利的。

亚麻屑中常含有麻根、麻秆和麻绒,其所占比率对麻屑板的物理力学性能影响很大。麻根和麻秆为中空状圆秆,受压后秆内形成无胶界面,严重降低胶接强度和增加麻屑板的吸湿性;麻绒比重小,但吸胶量大,易结团,易造成胶液分布不均,部分胶接界面缺胶现象,同时结团麻绒常造成铺装管路堵塞,影响铺装质量,所以应尽量筛除。另

收稿日期:1991.11.5.

外，亚麻秆的内表皮是由薄壁细胞组成的，自身强度很低，也阻碍胶接界面形成高强度的胶合。

根据亚麻屑板生产工艺的不同，亚麻屑表面的胶液向麻屑内部渗透的量也不同。对先施胶后干燥工艺来说，分布在麻屑表面的胶液，由于两次受热，胶液的渗透量增加；而先干燥后施胶工艺的渗胶量相对少些。因而要求用于前者的脲醛胶必须具有耐干燥和较低的渗透性，使胶合界面有足够的胶量形成高强度胶合。

亚麻屑（采自呼兰县）的pH值经测定为5.3~5.6，有利于脲醛胶的固化。

综上所述，要生产出达到E1级的低甲醛释放量麻屑板，所用的脲醛胶应具有以下特性：

- ①游离甲醛含量应小于0.1%（2~4℃亚硫酸钠法）；
- ②在热压胶合过程中的分解程度小；
- ③有较高的耐水性和胶合强度；
- ④有足够的耐干燥特性，在干燥过程中不发生凝胶，而在热压胶合时有良好的流动性和较低的渗透性；
- ⑤应具有较高的固体含量、适宜的粘度和较低的pH值，以利于施胶操作。

三、脲醛胶特性与麻屑板甲醛释放量间关系的研究

（一）低游离甲醛脲醛树脂的研究

要降低麻屑板的甲醛释放量主要应从降低脲醛胶的游离甲醛和减少脲醛胶固化过程中分解产生的甲醛入手。

降低脲醛树脂游离甲醛的最有效措施是采用低摩尔比，同时，还与合成过程中尿

素、甲醛加料的次数、反应各阶段的pH值 反应温度控制等有密切关系。为此，笔者用不同工艺条件合成了四种脲醛树脂，其制造工艺及游离甲醛的含量见表1。

由表1可看出，脲醛树脂的游离甲醛含量随尿素与甲醛摩尔比的降低而降低，随甲醛参加反应的次数的增加而略有降低。当尿素与甲醛的摩尔比在1：1.05~1.2范围内，脲醛树脂的游离甲醛含量均可小于0.1%。

（二）麻屑板甲醛释放量的研究

在脲醛树脂的固化过程中，既有价键形成，又有甲醛分解，两种反应平行进行。板子的甲醛释放量取决于脲醛树脂的分解程度，此外，热压条件亦有一定影响。为了考察本研究研制的低毒脲醛树脂用于麻屑板制板时板材的甲醛释放情况，分别用上述四种脲醛树脂胶制板。制板试验采用固定的热压条件进行。

制板条件：板密度0.65g/cm³，板厚12mm，麻屑含水率3%以下，施胶量9%，热压温度170℃，热压时间24s/mm，压力2.5MPa，防水剂用量1%，固化剂用量1%。

麻屑板甲醛释放量的测定结果见表2。

由表1和表2可见，No.2树脂与No.3、No.4树脂的游离甲醛量基本相同，而制得的麻屑板甲醛释放量比No.3、No.4的板分别高

表2 四种脲醛胶麻屑板的甲醛释放量

树脂编号	麻屑板的甲醛释放量 (mg/100g)
No.1	32.28
No.2	22.46
No.3	6.84
No.4	6.69

表1 四种脲醛树脂的合成及其游离甲醛含量的测定

树脂编号	摩尔比	反应各阶段 pH值变化	投料次数		反应温度 (℃)	固体树脂含量 (%)	游离甲醛含量 (%)
			甲 醛	尿 素			
No.1	1：1.3	碱—酸—碱	2	3	65~90	60~64	0.30~0.21
No.2	1：1.2	碱—酸—碱	1	3	65~90	60~64	0.04~0.08
No.3	1：1.05	碱—酸—酸—碱	2	3	65~90	60~64	0.03~0.06
No.4	1：1.05	碱—酸—碱—碱	1	3	65~90	60~65	0.03~0.07

3.28和3.36倍。其原因在于No.2树脂中尿素与甲醛的摩尔比高,为1:1.2,树脂分子中游离的羟甲基多,分解产生的甲醛也多,同时树脂在碱性介质中的反应时间长,羟甲基在OH⁻离子作用下反应活性下降,与尿素中的氨基或亚氨基的反应受抑制,易在羟甲基间发生缩聚反应,形成甲醚键。甲醚键是热稳定性不高的化学键,在160℃以上分解产生甲醛;而No.3、No.4树脂的摩尔比低、仅为1:1.05,相应地,分解产生的甲醛也少,同时树脂形成的大部分时间是在酸性条件下,羟甲基在氢离子作用下被活化,易与尿素分子中的氨基或亚氨基结合生成热稳定性高的亚甲基键,所以固化过程中分解程度低,产生的甲醛少。

对No.3和No.4脲醛树脂胶麻屑板的甲醛释放量重复试验结果见表3。

表3 甲醛释放量重复试验结果

树脂编号	麻屑板甲醛释放量 (mg/100g)		
No.3	6.83	5.24	6.03
No.4	5.81	5.91	6.64

从表3看出, No.3和No.4两种脲醛树脂胶作为麻屑板用胶,可保证板材的甲醛释放量稳定在10mg/100g以下。

(三) 脲醛胶耐水性能的研究

据脲醛树脂形成的基本理论:脲醛树脂胶的耐水性和胶合强度随脲醛胶摩尔比的降低而下降,但也因制造工艺条件的控制不同而异。由于亚麻屑的吸湿性比木材大,因此研究低摩尔比脲醛树脂胶时,麻屑板的吸水厚度膨胀率和胶合强度是两项重要指标,必须重视。

提高脲醛树脂耐水性和胶合强度可采用三聚氰胺或苯酚、间苯二酚等环状化合物改性剂与尿素、甲醛共聚或与脲醛胶混合,其中最常用的是三聚氰胺。但从改进制胶工艺条件入手,来提高脲醛胶的耐水性和胶接强度,就不会增加成本,比较经济。

改进制胶工艺主要应使制得的脲醛胶减少亲水性的基团如—CH₂OH,—NH₂及—NH等;并适当提高脲醛胶的粘度,以降低脲醛树脂胶的渗透性,使麻屑表面留有足够的胶量封闭麻屑的导管和纹孔,从而降低麻屑板的吸湿性。据此,就以下两种脲醛树脂胶进行了比较试验。

No.1树脂:是在No.3树脂合成工艺的基础上作了改进,即在二次尿素和三次尿素加入后,尿素与甲醛的摩尔比降低程度较小,并在后期,反应中采用酸—碱的pH值和较高温度的配合下,反应到一定的程度,脱水制成的脲醛树脂,固体含量为60~64%。

No.2树脂:在No.1树脂的合成过程中添加1%的三聚氰胺而成。

将这两种脲醛树脂胶用于麻屑板制造,板材的吸水厚度膨胀率和平面抗拉强度测试结果见表4。

表4 两种脲醛胶麻屑板的吸水厚度膨胀率与平面抗拉强度

树脂编号	防水剂 (%)	施胶量 (%)	密度 (g/cm ³)	吸水厚度膨胀率 (%)	平面抗拉强度 (N/mm ²)
No.1	0.75	10	0.65	8.6	0.59
	0.75	10	0.65	7.9	0.55
	1.05	10	0.65	4.6	0.57
	1.05	10	0.65	4.9	0.58
No.2	0.75	10	0.65	7.6	0.60
	0.75	10	0.65	6.8	0.65
	0.9	10	0.65	3.4	0.63

从表4看出,两种脲醛胶麻屑板的吸水厚度膨胀率和平面抗拉强度均达到木材刨花板国标的要求, No.2树脂稍优于No.1。麻屑板的防水剂施加量虽比木材刨花板略多(约为0.25%)但与加入1%的三聚氰胺相比,还是比较经济的,所以通过改进脲醛树脂的合成工艺改善麻屑板的吸水厚度膨胀率更具有现实意义。

(四) 脲醛胶的粘度

脲醛树脂胶的粘度直接影响胶液渗透量和流动性,在先施胶后干燥工艺时尤为明

显。因此，将No.3和No.4两种树脂分别制成几种不同粘度，以考察粘度对板材平面抗拉强度的影响。试验结果见表5。

表5 脲醛树脂胶粘度与板材的平面抗拉强度

编 号	固体含量 (%)	树脂粘度 (mPa·s)	酸性反应粘度 (mPa·s)	平面抗拉强度 (N/mm ²)
No.3—1	67.5	660	60	0.46 (0.34)
No.3—2	63.6	355	63.8	0.52 (0.45)
No.4—1	62.0	220	67.5	0.54 (0.56)
No.4—2	60.5	135	71.3	0.62 (0.63)

注：括号内值为先干燥后施胶工艺。

从表5看出：麻屑板的平面抗拉强度与树脂在酸性条件下反应的粘度关系很大，而与树脂脱水后的粘度关系不大。因此，适合先施胶后干燥工艺的脲醛树脂胶的酸性反应粘度以67—71mPa·s为宜，适合先干燥后施胶工艺的树脂粘度以63—71mPa·s为宜；树脂含量均以60—64%为宜。

(五) 脲醛树脂胶固化时间和适用期的研究

脲醛胶的固化时间和适用期决定了脲醛树脂胶的耐干燥特性和强度特性，这一点对先施胶后干燥工艺生产麻屑板尤为重要。因此，根据No.3和No.4两种脲醛胶设计了四种调胶方案，比较麻屑板的平面抗拉强度，试验结果见表6。

表6 固化时间和适用期与板材的平面抗拉强度

调胶方案	固化时间 (s)	适用期 (hr·)	干燥温度 (℃)	干燥时间 (min)	平面抗拉强度 (N/mm ²)
1	185	26	70	3	0.16
				5	0.25
				8	0.32
2	140	18	70	3	0.24
				5	0.36
				8	0.40
3	120	16	70	3	0.42
				5	0.45
				8	0.52
4	90	12	70	3	0.56
				5	0.63
				8	0.43

从表6可明显看出：麻屑板的平面抗拉强度随胶的固化时间的缩短而提高，并随干燥时间的延长而提高，但干燥时间过长，平面抗拉强度降低。因此，对于先施胶后干燥工艺，脲醛胶的固化时间以100~130s、适用期16hr.左右为宜；而对先干燥后施胶工艺，脲醛胶的固化时间以80~120s、适用期12hr.左右为宜。

(六) 施工胶液特性研究

脲醛胶的调制要添加防水剂和固化剂，这是两类化学性质及其作用完全不同的物质。例如原脲醛胶的pH值为7.8，防水剂的pH值为8.6，氯化铵水溶液(20%浓度)的pH值为5.8(工业用)或6.8(农业用)三种成分混合后的pH值为7.0~7.5，热压中氯化铵还可与甲醛反应，使施工胶液的pH值进一步下降。其反应如下：



可见施工胶液的固化时间与原脲醛树脂相比变化相当大。不仅如此，所加入的防水剂和固化剂均为液体，必然降低原脲醛树脂胶的粘度和固体含量，从而影响麻屑板的物理力学性能。据此作了进一步的研究，其结果列于表7。

从表7明显看出：原脲醛胶的麻屑板性能优于施工胶液麻屑板的性能。因此可以认为，原脲醛胶的理化性能并不是直接决定麻屑板物理力学性能的条件。施工胶液的理化特性才是直接决定麻屑板物理力学性能的条件，而施工胶液的理化性能又是以原脲醛胶的理化性能为基础。

考虑先施胶后干燥工艺生产麻屑板用的脲醛胶的固化时间和适用期，同时考虑工厂的实际情况如施胶方式、拌胶机形式与性能，铺装机和成型预压及板坯输送等的不同，最后确定生产E1级麻屑板用脲醛胶的施工胶液特性如下：

固体含量(%)：55~59

粘度(20℃,s)：30~65

表7 原脲醛胶和施工胶液性能比较

脲醛胶种类	固体含量 (%)	粘 度 (mPa·s)	pH值	固化时间 (s)	麻屑板性能	
					平面抗拉强度 (N/mm ²)	甲醛释放量 (mg/100g)
原脲醛胶	63	230	6.5	56	0.65	7.47
施工胶液	59	190	6.9	98	0.55	8.56
原脲醛胶	64	235	6.7	58	0.64	7.24
施工胶液	55	160	7.2	128	0.45	8.49
	48	85	7.6	192	0.32	13.40

注：原脲醛树脂胶以固体氯化铵为固化剂，施工胶液以氯化铵水溶液为固化剂。

固化时间(s)：80~130

pH值：6.0~7.5

DTL防水剂浓度(%)：35~50

氯化铵水溶液浓度(%)：20~25

(七) 低毒脲醛胶的命名及技术指标

综上所述命名适合先干燥后施胶工艺生

产E1级麻屑板用脲醛胶为DN-9号低毒脲醛胶；适合先施胶后干燥工艺生产E1级麻屑板的为DN-11号低毒脲醛胶。其技术指标及压制麻屑板的物理力学性能试验结果见表8。

由表8可见，两种胶的麻屑板甲醛释放

表8 低毒脲醛树脂胶的技术指标及所制麻屑板的物理力学性能

类 别	测 试 项 目	胶 粘 剂 牌 号	
		DN-9	DN-11
脲醛树脂胶的技术指标	固体含量(%)	60~64	60~64
	游离甲醛含量(%)	0.03~0.08	0.03~0.08
	粘度(20℃, mPa·s)	195~320	135~255
	固化时间(s)	50~60	50~70
	适用期(20~25℃, hr.)	>5	>6
	水混和性	>15	>15
	pH值	7.5~8.0	7.5~8.0
	贮存期(20~25℃, day)	>40	>40
麻屑板的物理力学性能	含水率(%)	4~7	5~6
	吸水厚度膨胀率(%)	4~5	4~5
	静曲强度(N/mm ²)	21~24	21~23
	平面抗拉强度(N/mm ²)	0.52~0.63	0.47~0.63
	甲醛释放量(mg/100g)	5.8~8.8	5.9~8.69

量均小于10mg/100g，达到原西德刨花板甲醛释放量E1级规定，麻屑板物理力学性能达到GB 4896~4905—85标准一级品的要求。

四、结论

1. 根据亚麻屑特性研制的麻屑板生产专用DN-9号和DN-11号低毒脲醛胶可使麻屑板的甲醛释放量低于10mg/100g，达到原西德E1级刨花板的要求；麻屑板的物理力学

性能达到GB 4896~4905—85标准一级品要求，对开拓麻屑板的用途、亚麻深加工的发展及节约木材具有重要意义。

2. DN-9和DN-11号脲醛树脂胶的经济效益因各工厂的全员劳动生产率、原料单价、设备状况及生产管理等情况而异，在此仅按原料成本进行经济效益分析。原料单价以尿素0.98元/kg，甲醛1.05元/kg，聚乙烯醇8.8元/kg计，每吨DN-9号或DN-11

号胶的原料成本为1284.3元,若用三聚氰胺(12元/kg)改性DN—9号或DN—11号

胶,则原料成本为1337.18元/吨。

(责任编辑 姜征)

Research on urea-formaldehyde glue used for E1 grade flax particleboard

Li Lanting Li Xiaoping Wong Xiangli

(Northeast Forestry University)

Abstract In this paper, the solid content, viscosity, free formaldehyde concentration, water resistance, curing time, UF glue DN-9 and DN-11 making and economic aspect of the E1 grade flax particleboard were studied systematically. The results showed that the formaldehyde release of the board made with DN-9 and DN-11 can be less than 10mg per 100g board(E1 grade)and the board properties can meet the Chinese particleboard standard GB 4896~4905-85.

Keywords Free formaldehyde release, Urea-formaldehyde glue, Water resistance

沙巴人工林木单板层积材LVL梁翼缘的研究

利用沙巴地区人工营造的四种速生林木 *Acacia mangium* (AM)、 *Eucalyptus deglupta* (ED)、 *Gmelina arborea* (GA) 和 *Aibizia falcata* (AF) 的间伐材制造LVL, 单板厚度2.5mm, 9层。LVL的机械性能: 1.四种树种LVL的MOR均超过日本农业部标准(JAS)结构用LVL—级品的基准值, GA与AF的MOE略低于标准的最低值。要注意适当分散LVL中单板的搭接位置, 因为通常在搭接处破裂; 2.除AF外的其余三种树种LVL的抗剪切强度满足JAS—级品的要求, 木材破坏大多产生于旋切裂缝, 剪切强度是在试件煮沸4小时, 干燥20小时, 再煮沸4小时后测定的, 其值约为气干状态时测定值的70%; 3.各树种LVL的MOE比各自木材高16%, 标准差减少50%; 4.LVL的平均MOR均没有增加, 但标准差减小。

进一步研究是以这些LVL作(梁)翼缘, 以低密度的柳安刨花板作(梁)腹板进行胶合试验, 采用异氰酸酯树脂(IC)和苯酚-间苯二酚甲醛树脂(PRF)

作胶粘剂。翼缘与腹板侧面是在室温条件下胶合的。根据上胶量的不同档次测定胶缝的剪切强度。在胶粘剂中添加萤光色素, 籍以检测胶粘剂在腹板内的透入深度。另一种方法是用化学处理剂溶解掉木材成分, 游离出来的胶层用扫描电镜观察胶层的形态。检测结果如下:

1.腹板与翼缘的胶缝剪切试验表明, 对IC和PRF, 上胶量(液体)至少分别为180与300g/m²(单面), 平均透入深度随上胶量的增加而增加; 2.电镜观察证实, 胶不仅透入到刨花间隙, 而且也透入纤维与导管的胞腔及纹孔腔。在刨花板生产时也公认有胶透入木材分子。根据上述原理, 胶层是一种复杂的网状结构; 3.IC与PRF两种树脂相比, 前者胶合性能更好, 因为它在固化时的发泡作用, 所以它分布面广, 填充到腔内的更多, 所以胶合强度更高。

(袁东岩摘自[日]木材学会志36(8)及38(4))