

• 国外技术 •

评价脲醛树脂制造工艺和质量的新观点

杨静榕译

降低木质刨花板毒性的基本途径是应用低摩尔比的脲醛树脂。应用于制造木质刨花板的树脂为化工企业生产的 $K\Phi-MT-B\Pi$ 树脂和俄卫生部许可的 $K\Phi-MT-15$ 树脂。但是, 后者的数量并不能满足生产需要。因此, 刨花板企业已开始用尿素来改性 $K\Phi-O$ 树脂和 $K\Phi-MT-B\Pi$ 树脂, 使之达到 $K\Phi-MT-15$ 的性状。

刨花板企业自制的低摩尔比树脂, 能保证稳定地生产出E2级的刨花板。俄罗斯人造板科学研究所设计院综合和修改了刨花板企业制造的低摩尔比脲醛树脂的技术文件, 对这些低摩尔比树脂的制备和再处理工艺、现行的标准进行了分析, 从而拟定了新的文件。列出了用于制造E2和E1级刨花板的低摩尔比树脂的牌号、标准文件和摩尔化。

低摩尔比脲醛树脂制备工艺和再处理的分析

此类树脂在人造板企业里是按周期和半连续方法制取的。周期法包括备料、反应混合物的制备、缩聚、冷却四个阶段。是在同一反应装置中实现的。制造真空脱水树脂的工序顺序和工艺基准列于表1中。由于从备料、到缩聚的I和II阶段对于所有牌号的树脂都是相同的, 因此表1中只列出缩聚的

表1 制造真空脱水树脂的工艺顺序和基准

工艺工序和工艺基准	树 脂 牌 号					
	$K\Phi-H\Pi$	$K\Phi-02$	$K\Phi-015$	$K\Phi-015M$	$K\Phi-H\Phi\Pi$	$K\Phi-C-1$ $K\Phi-MT-15K\Pi$
缩聚的Ⅲ阶段						
在70~85℃下真空脱水3小时	+	-	-	-	+	+
加入第一份补充的尿素	-	+	+	+	-	-
同 上	+	-	-	-	+	+
在68~75℃下真空脱水1.5~2小时	-	+	+	+	-	-
80℃下维持40分钟	-	-	+	-	-	-
缩聚的Ⅳ阶段						
加入第二份补充的尿素	-	-	+	-	-	-
72℃下保持30分钟	-	-	+	-	-	-
真空干燥	-	-	+	-	-	-
冷却和输入保存容器中	+	+	+	+	+	+

Ⅲ和Ⅳ阶段。第一道工序装入甲醛和中和甲醛, 而后加入基本的尿素。将混合物加热到60℃, 进一步靠放热反应使温度上升到92℃, 并保持30分钟。第二道工序将pH值降低到4~4.5, 保持到发白, 中和到pH=7.0。

$K\Phi-H\Pi$, $K\Phi-H\Phi\Pi$, $K\Phi-C-1$, $K\Phi-MT-15K\Pi$ 树脂缩聚的升阶段从72℃下的真空干燥开始, 随后加入附加的尿素, 混合物在60℃下保温。其余3种树脂缩聚Ⅲ阶段开始加入附加的尿素, 而后 $K\Phi-02$ 和 $K\Phi-015M$ 树脂真空脱水, 而 $K\Phi-015$ 树脂于80℃下保温, 再加入第二份附加的尿素, 在70℃下缩合, 进而真空脱水。成品树脂是均匀的悬浊液, 从白色到淡黄色, 不含杂质。树脂的特性见表2。

对于化工企业供应的脲醛树脂, 其改性工艺如下: 将 $K\Phi-O$ 或 $K\Phi-MT-B\Pi$ 树脂移入具有搅拌器和加热夹套的容器中。搅均后测定其尿素与甲醛的摩尔比, 计算出树脂摩尔比达到 $K:\Phi=1:1.2$ 所需的尿素数量。改性树脂所需的尿素(%)

$$G_{尿} = 3.7 + (M - 1.3) \times 2.7 \times 10,$$

式中的M—树脂的实际摩尔比 $K:\Phi$ 。

根据树脂改性装置的技术可能性和传热介质的热物理学参数来选择改性的方法。方法之一是把秤好的尿素加入装有树脂的改性容器中, 在搅拌下使混合物加热到40~70℃。在加热过程中每小时检测一次粘度和pH值。当粘度达到50~65秒时, 每30分钟检测一次。方法之二是将已知摩尔比的树脂加热到70℃, 同时测定其粘度和pH值。在70℃时, 记下树脂粘度增长的瞬时, 在规定时刻停止供热, 并加入秤定的尿素。这时混合物的温度和粘度稍有降低。混合物在60~65℃下保持到粘度为50~70秒。当改性树脂的粘度达到70~90秒时, 装入容器, 冷却到25~30℃。在改性时pH值允许降到6.0~6.2。当pH值低于6.0时, 要添加白垩以提高pH值。结果改性树脂获得了按普通工艺制取的低摩尔比树脂的性能。改性前(分子)后(分母)树脂的性能如下:

表2 各牌号树脂的特性

树脂牌号	摩尔比 K : Φ	固体含量 (%)	游离甲醛 重量含量 (%)	条件粘度 (s)	pH值	凝胶时间		水混溶性, 重量比	剪切强度 (MPa)
						在100℃下 不大于 (s)	在20℃下 不小于 (h)		
K Φ -HII	1 : 1.2	65	<0.1	40~80	7.8~8.5	70	10	1 : 3~10	—
K Φ -60II	1 : 1.3	60	<0.2	18~35	6.5~8.5	70	10	1 : 8	—
K Φ -MT	1 : 1.3	66	<0.3	35~60	6.5~8.5	55	8	1 : 2	1.6
K Φ -02	1 : 1.2	58~66	<0.15	30~130	6.5~8.0	60	—	1 : 4	4.5
K Φ -015 K Φ -015M	1 : 1.2	63	<0.15	30~70	7.5~8.0	70	8	1 : 1~2.5	6.0
K Φ -H Φ II	1 : 1.2	69	<0.15	80~120	7.0~8.5	70	8	1 : 3~10	1.7
K Φ -MT-III	1 : 1.3	66	<0.15	30~50	6.5~8.5	55	8	1 : 2	1.6
K Φ -02 Φ	1 : 1.12	54	<0.2	30~60	7.0~8.5	70	—	1 : 1~3	1.6
K Φ C-1	1 : 1.5	66	<0.15	53~200	7.5~8.5	100	—	—	1.8
K Φ -MTY	—	63	<0.2	65	—	65	—	1 : 1.5	—
K Φ -MHII	1 : 1.21	58~60	<0.15	20~70	7.2~8.5	70	—	1 : 1.2	6.0
K Φ -A	1 : 1.3	53	<0.3	17~19	6.5~8.0	60	—	1 : 3.6	—
K Φ -35II	1 : 1.15	51~66	<0.13	25~50	—	65	—	—	—
K Φ -MT -1.5KII	1 : 1.24	66	<0.15	60~100	7.0~7.8	60	—	1 : 1~5	—
K Φ -MT-15	1 : 1.2	66	<0.15	50~80	—	70	—	1 : 2~10	—

摩尔比 K : Φ (1 : 1.4~1.7)/(1 : 1.2)

条件粘度 (s) (30~60)/(50~80)

折光系数 1.467/(1.469~1.472)

pH值 (7.0~8.0)/(7.5~8.5)

水可溶性(重量比) (1 : 4~10)/(1 : 2~10)

100℃下凝胶时间(s) (45~55)/(50~70)

有最高的生产率、满足环保的要求。

从工厂得到的资料证明,制造E2级板子可用上述所有树脂,用20%氯化铵水溶液作固化剂。制造E1级板使用这些树脂时需含有甲醛捕捉剂的综合固化剂。这种固化剂可将胶合剂的摩尔比降低到1 : 1.08或更低,板子毒性降到10mg/100g以下。

现行技术标准文件的分析 俄罗斯技术标准文件对低摩尔比脲醛树脂提出了工艺指令和工艺条件,以及每种牌号树脂的标准消耗定额。工艺指令包括制造树脂的工艺规程;对原料的要求;缩聚基准和保存条件;检验方法、工艺顺序;说明书;安全技术要求。除了说明书和缩聚阶段的工艺参数外,工艺指令的内容对于所有牌号的树脂都是相同的。因此,主要讨论所有牌号的树脂和以它们为基体的板子制造工艺所采取的方案;对所有低摩尔比脲醛树脂编制一般的指令;介绍两个树脂配方;保留从备料到缩聚的Ⅰ和Ⅱ阶段的工艺说明,在缩聚的Ⅲ阶段上(该阶段奠定成品树脂的性质)援引了适用于网状垫板、有垫板和无垫板压制刨花板的三种树脂和不脱水树脂的制造参数方案。

在指令中列出有:制成品的特性、技术要求和保存条件;原材料的特性、技术要求和保存条件;主要设备和检控及测量仪器;制造工艺流程;工艺过程说明书和对工艺基准要求;工艺基准参数检控;工艺过程中的事故及其排除方法;生产安全技

对不同牌号的低摩尔比脲醛树脂制造工艺的分析表明:刨花板企业自制各种牌号低摩尔比树脂的工艺只在缩聚阶段上有区别,所有树脂的粘度、凝胶时间、与水的可混溶性等指标范围宽广,表明有按目标定向缩聚的可能性(即变化配方和工艺参数使制得树脂的性能满足刨花板制造的要求);企业制造的树脂K : Φ 摩尔比有的低至1 : 1.2~1.25,不脱水树脂的固体含量比脱水的平均低10%,粘度比脱水的低,且为缩聚条件所决定;低摩尔比树脂可在缩聚阶段奠定符合现行生产方法所要求的树脂性能。

压板时可采用无垫板、网状垫板和有垫板三种方法。为了保证板坯运输所要求的强度,当采用无垫板法压制时,要求胶合剂在常温下有高粘性。可通过提高其粘度(60~100秒)和降低其水溶性(2 : 2~5)来达到。用网状垫板短周期压制板子时,树脂应当具有良好的反应性能。采用有垫板法时,要求树脂具有进一步处理加工的工艺性。对于所有的压制方法,胶粘剂都应当保证板子的强度,压机

术要求和环境生态学。

在现行的技术条件中包括有对树脂外观, 固体含量; 氢离子浓度; 凝胶时间; 树脂与水的可混性; 剪切强度等技术要求。依国内外再处理脲醛树脂的实践, 规定的树脂性质中都列入了摩尔比。德国与捷克斯洛伐克的产品, 其技术条件的条目要少50%。国内外树脂技术要求, 共同有的是固体含量、粘度、pH值、凝胶时间等指标。

固体含量指标反映了树脂的制造方法: 不脱水和半脱水树脂 ($K\Phi-60\Pi$, $K\Phi-02\Xi$, $K\Phi-M\Pi\Pi$, $K\Phi-35\Pi$) 固体含量为50%~60%; 真空脱水树脂的固体含量为63%或更高。这个指标意味着按干物质计的化工原料总量生产单位商品产量的消耗量(%), 而且应确定出产品的成本 and 价格。凝胶时间确定了胶合剂的反应性和压机的生产率。粘度确定树脂再处理的工艺性, 并随固体含量和缩聚及热改性条件而变化。根据pH值的大小来检控树脂的制造基准。树脂的摩尔比确定了板子的毒性、涂胶刨花的甲醛含量, 从而确定刨花板制造和应用时的环境状况。

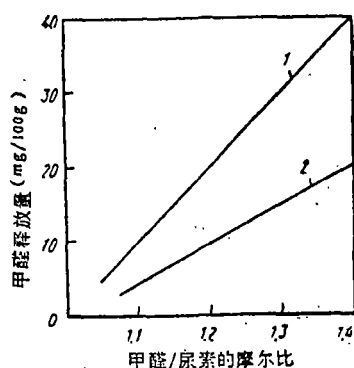


图1 板子和涂胶刨花中甲醛含量与脲醛树脂摩尔比之间的关系

1—板子; 2—涂胶刨花。

图中表示板子和刨花中甲醛含量与脲醛树脂摩尔比之间的关系。由此得出结论: 板子的毒性随甲

(上接第35页)

4 参考文献

- 1 朴哲松等. 小径原木制材工艺与技术的研究. 黑龙江省林产工业研究所, 1991
- 2 西村睦美, 千叶保人. 间伐材の加工利用のマニエアル. 1983
- 3 黑龙江省森工总局. 芬兰林业考察团技术座谈会, 1992
- 4 黑龙江省森工总局. 木材材积与价格应用手册. 1990

表3 树脂中游离甲醛含量与板子毒性比较

树脂中的游离甲醛含量 (%)	摩尔比 (K : Φ)	板子中的甲醛含量、(毫克/100克)	
		BkY	穿孔法
0.12	1 : 1.29	30.5	40
0.02	1 : 1.35	38.0	47
0.18	1 : 1.56	60.4	69
0.20	1 : 1.44	48.0	58

醛摩尔数的增加而增大。摩尔比还与凝胶时间、树脂的水溶性和pH值有关。

为了查明树脂的摩尔比, 必需确定涂胶和不涂胶单板试件的甲醛含量之差所表示的从树脂中发散的甲醛量。为此, 将试件放在60℃的干燥箱中保持4小时。试样的甲醛含量用碘量滴定法确定。

树脂中游离甲醛含量这一指标并不确定板子的毒性。由表3可知, 托木斯克石油化工综合厂生产的树脂游离甲醛含量为0.2%或更低, 而用它制成的刨花板的毒性为40~69毫克/100克。

俄罗斯树脂牌号: $K\Phi-MT$ 表示低毒; $K\Phi-H\Phi\Pi$ 表示胶合板用无毒; $K\Phi-015$, $K\Phi-02$ 表示游离醛含量; $K\Phi-MT-15K\Pi$ 表示用于短周期压制; $K\Phi-60\Pi$, $K\Phi-53\Pi$ 表示固体含量。

(译自俄罗斯《木材加工工业》1992, NO.2)

《林产化学与工业》1994年

征订启事

《林产化学与工业》由中国林学会林化学会、中国林科院林化所联合主办, 为专业学术刊物。主要反映我国林产化学化工科学技术水平、报道学术研究成果, 评述国际国内发展动向。刊登有关林产品的化学加工和利用的基础理论、加工工艺和设备、资源、经济等方面的学术论文、研究报告、综述评论、科研简报、企业介绍、学术动态等内容。美国《化学文摘》、英国《林产品文摘》等均已摘录报道。

季刊, 季末月底出版, 16开84页, 定价4元, 全年16元。公开发售, 国内统一刊号: CN32-1149/S; 邮发代号: 28-59, 欢迎到当地邮局(所)订阅或汇款至本编辑部订购, 并可破季订阅。

地址: 南京市龙蟠路林产化工研究所内。

邮政编码: 210037