

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020052

胶合板用低甲醛释放脲醛树脂胶的增强改性

施晓宏, 唐雨枫, 沈云芳, 戴雪枫, 赵建忠, 桂成胜, 顾水祥

(浙江升华云峰新材股份有限公司, 浙江德清 313220)



摘要: 采用水性环氧树脂溶液(WES)、脱酚46棉籽蛋白(DCP-46)加入到低甲醛释放脲醛树脂(LF-UF)胶中进行增强改性研究。通过试验优选的配比, 交联剂WES和增强剂DCP-46添加量均为LF-UF用量的15%时, 制备胶合板的II类胶合强度和III类胶合强度分别比对照组提高了145.7%、103.3%, 均满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》中杨木II类胶合强度、III类胶合强度限值(≥ 0.70 MPa)的要求, 甲醛释放量(干燥器法)则基本保持不变, 为0.2 mg/L, 满足LY/T 2870—2017《绿色人造板及其制品技术要求》中甲醛释放量的限值(≤ 0.3 mg/L)要求。

关键词: 胶合板; 水性环氧树脂; 低甲醛释放脲醛树脂; 棉籽蛋白; 胶合强度

中图分类号: TS653.3; TQ433.43

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2021) 02-0059-04

Preliminary Study on Improvement of Bond Strength of Low-Formaldehyde-Emission Urea-Formaldehyde Resin for Plywood

SHI Xiao-hong, TANG Yu-feng, SHEN Yun-fang, DAI Xue-feng,
ZHAO Jian-zhong, GUI Cheng-sheng, GU Shui-xiang

(Zhejiang Shenghua Yunfeng Greenco Co., Ltd., Deqing 313220, Zhejiang, China)

Abstract: Waterborne epoxy resin solution (WES) and dephenol 46 cottonseed protein (DCP-46) were employed as reinforcing modifiers to improve the bond strength of low formaldehyde emission urea-formaldehyde resin (LF-UF). The results showed that when the dosage of WES and DCP-46 were at 15% of the LF-UF content, respectively, the bond strength of class II plywood and class III plywood were increased by 145.7% and 103.3%, which met the requirements of class II plywood and class III plywood of GB/T 9846—2015 "Plywood for general use". The formaldehyde emission remained unchanged, at 0.2 mg/L, which met the requirements of LY/T 2870—2017 "Technical requirements of green wood-based panel and its products".

Key words: plywood; waterborne epoxy resin; low-formaldehyde-emission urea-formaldehyde resin; cottonseed protein; bond strength

脲醛树脂及其改性产品自19世纪40年代一直沿用至今, 由于其胶接性能优异、施工简便、价格低廉, 在我国木材工业用胶黏剂中占主导地位^[1]。然而普通脲醛树脂胶存在甲醛释放、过度依赖面粉填料等问题^[2]。研究表明^[3-5], 降低脲醛树脂

甲醛/尿素的量比, 可有效减少游离甲醛的释放, 但两者量比低于1.0时^[6], 脲醛树脂难以形成交联结构, 降低胶合板的胶合强度, 不能满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》中II类胶合板和III类

收稿日期: 2020-04-02; 修改日期: 2020-05-20

作者简介: 施晓宏(1987—), 女, 工程师。Email: hong8232361@126.com

通讯作者: 赵建忠, 男, 高级经济师。Email: zjz5623@126.com

胶合板胶合强度的要求。

环氧树脂分子结构中含有活泼的环氧基团，可以与胺基、氨基等多种类型的官能团发生交联反应，形成不溶、不熔的三维网状结构，是人造板用胶黏剂的常用改性剂^[7]。环氧树脂与脲醛树脂胶、蛋白胶等进行交联反应，可以增加胶黏剂固化后的交联密度和内聚强度，提高耐水胶接性能^[7-8]。

棉籽饼粕^[9]是来自棉籽的植物性蛋白原料，含有 33.21%~45.09% 的蛋白质和 0.7%~4.8% 的棉酚，经过脱酚的棉籽蛋白含量达 40% 以上。蛋白质分子作为天然的两性高分子，包含羟基、氨基、羧基等活性官能团，既可充当填料，又可作为增强剂提供化学交联，因此，脱酚棉籽蛋白粉是改性人造板胶黏剂的一种潜在原材料^[10-11]。

鉴于此，笔者基于目前胶合板生产用的低甲醛释放脲醛树脂（low formaldehyde-urea formaldehyde resins, LF-UF）胶的配方，通过加入交联剂水性环氧树脂溶液（waterborne epoxy resin, WES）与增强剂脱酚 46 棉籽蛋白（DCP-46）进行改性，旨在开发胶合强度高、甲醛释放量低的胶合板用胶提供新路径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 胶黏剂原料的配置

主剂：低甲醛释放脲醛树脂（LF-UF），甲醛与尿素的量比 0.97，黏度 $78\times10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，pH 值 7.31，固体含量 53.1%，固化时间 137 s，游离甲醛含量 0.03%，外购。

交联剂：水性环氧树脂溶液（WES），黏度 $18\times10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，pH 值 3.39，固体含量 12.5%，自制。

增强剂：脱酚棉籽蛋白粉（DCP-46），蛋白含量 46%，工业级，外购。

填料：面粉（WF），工业级，外购。

2) 毛白杨单板（*Populus tomentosa* Carr.）：规格 450 mm×450 mm×2.8 mm，含水率 14%~16%。

1.2 试验设备

涂胶机，冷压机，VIS-7220 可见分光光度计，NDJ-1 型旋转黏度计，PHS-3E 型 pH 计，MWD-

10A 微机控制人造板万能试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 胶黏剂的制备

实际制备和应用中，胶黏剂的配方包括多种成分，对其性能的影响因素较多。根据工厂中制备胶合板的生产实践，本研究主要探讨交联剂 WES 用量及增强剂 DCP-46 部分替代填料面粉（WF）的用量，对 LF-UF 胶合强度的影响。

试验步骤：

1) 以 WES 用量进行单因素试验，筛选出较优的基础配方；2) 在优选配方的基础上，亦采用单因素试验，确定增强剂 DCP-46 部分替代 WF 的用量。具体因素水平见表 1。

表 1 试验因子及水平
Tab.1 Factors and levels of experiments

试验步骤	变量因子	水平				
		1	2	3	4	5
1	WES/g	10	15	20	25	30
2	DCP-46/g	5	10	15	20	25
	WF/g	30	25	20	15	10

注：树脂 LF-UF 用量为 100 g，其中试验步骤一中填料 WF 用量为 35 g。

按照表 1 将一定质量的 WES、DCP-46、WF 加入到 LF-UF 中，常温下搅拌 5~10 min 后备用。以 100 份 LF-UF 树脂和 35 份 WF 制得 LF-UF 胶及制备的胶合板作为对照。

1.3.2 胶合板的制备

三层单板单面涂胶量 200 g/m^2 。预压工艺：单位压力 0.7 MPa、时间 1 h；热压工艺：单位压力 0.7 MPa、温度 125 °C、时间 100 s/mm。每个因素水平制备 3 块胶合板。

1.4 性能检测

1) 按 GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》测定胶黏剂黏度、pH 值、固体含量。平行测定 3 次，结果取算术平均值。

2) 按 GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 II 类和 III 类胶合板测定胶合强度，每组平行测定 3 次，结果取算术平均值。

3) 因检测结果用于指导生产质量，按 GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 4.59 干燥器法测试胶合板的甲醛释放量。每组平行测定 12 次，结果取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 交联剂(WES)配比优选

WES用量对UF胶及其制备的胶合板性能的影响结果见图1。

由图1a、b可知,随着WES用量的增加,脲醛树脂胶的黏度、pH值、固体含量逐渐降低,主要是由于自制的WES黏度、pH值与固体含量较低,分别为 $18 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、3.39、12.5%,加入到脲醛树脂中后,使得胶黏剂体系的黏度、pH值、固体含量降低。

WES加入,对胶合板甲醛释放量基本无影响,保持在0.2~0.3 mg/L。主要是WES本身不含游离甲醛,而胶合板释放的甲醛主要来源于脲醛树脂中的单体游离式甲醛和复合分解式甲醛,因此,WES加入对胶合板甲醛释放量基本无影响。

由图1c可知,随着交联剂WES用量的增加,

胶合板的II类胶合强度与III类胶合强度均呈先升后降趋势,均在WES用量为15 g时达到最大值,与对照组相比分别提升了77.1%、54.1%。这是由于LF-UF分子中的胺基与水性环氧树脂分子中的活性环氧基团在加热时发生交联反应,形成网状结构,从而提高胶合强度;WES加入使体系的pH值降低,有利于脲醛树脂的固化交联^[12-14]。但当WES用量增加到20 g以上时,胶黏剂黏度降低,胶合板出现透胶现象,胶合强度降低。

综合考虑胶黏剂性能以及胶合板的各项指标,确定WES优选用量为15 g(即胶黏剂用量的15%)。按此配方制备胶合板,II类胶合强度为0.62 MPa,尚未达到GB/T 9846—2015《普通胶合板》中杨木II类胶合板的胶合强度 $\geq 0.70 \text{ MPa}$ 的要求。因此,需在此基础上,采用DCP-46作为增强剂,以提升胶合板的胶合强度。

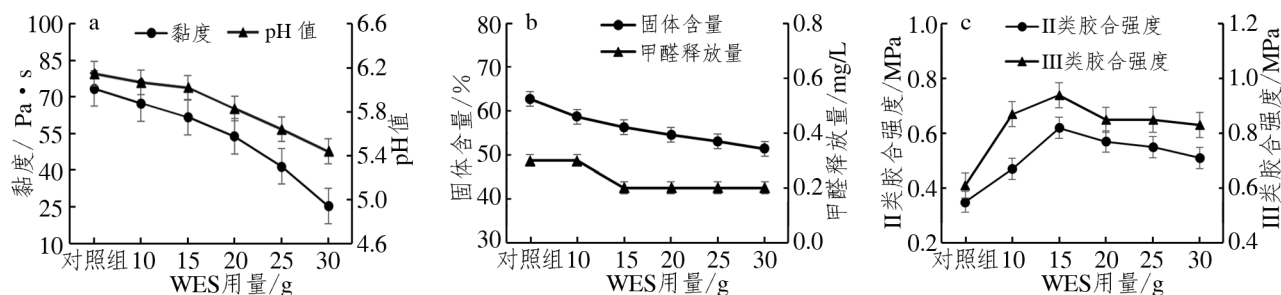


图1 WES用量对脲醛树脂胶及其胶合板性能的影响

Fig.1 The effect of WES dosages on the properties of UF resin and plywood

2.2 增强剂(DCP-46)与面粉(WF)配比优选

根据交联剂(WES)优选的结果,即WES的用量为15 g,采用DCP-46部分替代WF用量,制备的UF胶及胶合板的性能测试结果,如图2所示。

由图2a可知,随着增强剂DCP-46用量的增

加,脲醛树脂胶的黏度逐渐增加,主要是由于DCP-46的分子量大,其用量增加,使得体系的黏度逐渐增加。DCP-46用量变化对胶黏剂pH值、固体含量和胶合板的甲醛释放量基本无影响,主要是因为DCP-46自身偏中性且不含游离甲醛。

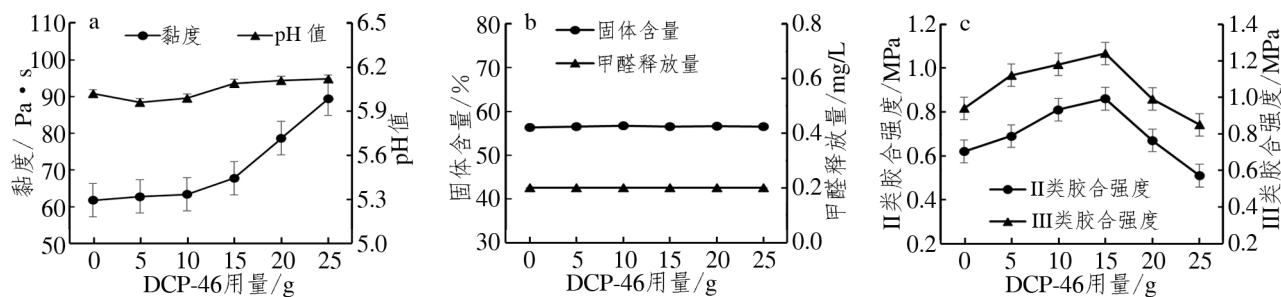


图2 DCP-46用量对脲醛树脂胶及其胶合板性能的影响

Fig.2 The effect of DCP-46 dosages on the properties of UF resin and plywood

由图2c结果可知,随着增强剂DCP-46用量的增加,II类和III类胶合强度均呈先升后降的趋势,在其添加量为15 g时,胶合强度最高,分别为0.86 MPa和1.24 MPa,相比于对照组分别提升了145.7%和103.3%。这是由于DCP-46加入,有利于其与LF-UF、WES中的基团发生交联反应,形成网状结构,提高了胶合强度^[8,11]。但当DCP-46用量增加到20 g以上时,胶黏剂黏度增大到78.7 Pa·s以上,浸润性变差,不利于涂胶,导致胶合板胶合强度降低^[14]。

综合考虑优选DCP-46的用量为15 g(即胶黏剂用量的15%),制备胶黏剂的黏度、pH值、固体含量分别为67.8 Pa·s、6.09、56.5%,制备胶合板II类胶合强度、III类胶合强度分别提高到0.86 MPa和1.24 MPa,满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》中杨木II类胶合强度、III类胶合强度限值(≥ 0.70 MPa)的要求;甲醛释放量为0.2 mg/L,满足LY/T 2870—2017《绿色人造板及其制品技术要求》中的限量值(≤ 0.3 mg/L)要求。

3 结论

1) 随着交联剂水性环氧树脂WES用量的增加,UF胶黏剂的黏度、pH值、固体含量逐渐降低,胶合板的II类胶合强度与III类胶合强度均呈先升后降趋势,甲醛释放量基本不变。综合考虑,优选交联剂用量为15 g,即胶黏剂用量的15%。

2) 在交联剂WES用量为胶黏剂用量的15%时,随着增强剂脱酚46棉籽蛋白DCP-46加入量的增加,胶黏剂的黏度逐渐增加,pH值、固体含量和甲醛释放量基本无变化;胶合板的II类胶合强度与III类胶合强度均在增强剂DCP-46的用量为15 g时达到最大,分别为0.86、1.24 MPa,满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》中杨木II类胶合强度、III类胶合强度限值(≥ 0.70 MPa)的要求;甲醛释放量为0.2 mg/L,满足LY/T 2870—2017《绿色人造板及其制品技术要求》中的限量值(≤ 0.3 mg/L)要求。

参考文献:

- [1] 刘福生,王晟,宰德欣,等.人造板用脲醛胶面临的问题及对策[J].南京林业大学学报(自然科学版),2005,29(1):93-97.
LIU F S, WANG S, ZAI D X, et al. The existing problems and suggestions of UF adhesive for wood-based panel[J]. Journal of Nanjing Forestry University(Natural Science Edition), 2005, 29(1): 93-97.
- [2] 王恺.木材工业实用大全.胶黏剂卷[M].北京:中国林业出版社,1996.
- [3] 顾继友.胶黏剂与涂料[M].北京:中国林业出版社,1999:76-77.
- [4] 龚铮午.低甲醛释放量脲醛树脂研究及述评[J].中南林学院学报,1997(2):67-71.
GONG Z W. Study and statement of a low formaldehyde emission technology for production of UF resin[J]. Journal of Central South Forestry University, 1997(2):67-71.
- [5] 范东斌,李建章.低摩尔比脲醛树脂胶黏剂研究进展[J].中国胶黏剂,2006,15(8):33-36.
FAN D B, LI J Z. The research development of low molar ratio urea-formaldehyde resin adhesive[J]. China Adhesives, 2006, 15(8):33-36.
- [6] 徐力峥,李建章,张世锋,等.固化剂对低摩尔比脲醛树脂固化特性的影响[J].北京林业大学学报,2009,31(3):124-128.
XU L Z, LI J Z, ZHANG S F, et al. Effects of curing agents on curing characteristics of low molar ratio urea-formaldehyde resin[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2009, 31(3):124-128.
- [7] WattsJohn F, AbelMarie-Laure, PerruchotChristian, et al. Segregation and crosslinking in urea formaldehyde/epoxy resins: a study by high-resolution XPS[J]. Elsevierjournal, 2001, 121(1-3):233-247.
- [8] 吴志刚.蛋白基胶黏剂交联改性及机理研究[D].北京:北京林业大学,2016.
- [9] 赵冬冬,刘晓宇.棉籽蛋白的研究进展[J].农产品加工·学刊,2009(5):27-30.
ZHAO D D, LIU X Y. Advances of research on cottonseed protein[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009(5):27-30.
- [10] 刘明,陈秀兰,詹满军,等.人造板用棉籽粉基胶黏剂改性研究[J].中国胶黏剂,2019,28(5):25-30.
LIU M, CHEN X L, ZHAN M J, et al. Study on modification of cottonseed meal based adhesives for wood-based panels[J]. China Adhesives, 2019, 28(5):25-30.
- [11] 马可,马赫,罗晶,等.5,5-二甲基海因环氧化物交联改性棉粕蛋白基胶黏剂[J].热固性树脂,2017,32(4):35-39.
MA K, MA H, LUO J, et al. 5,5-Dimethylhydantoin epoxide cross-linked modified cottonseed meal protein-based adhesive[J]. Thermosetting Resin, 2017, 32(4):35-39.
- [12] 张士成,唐朝发,周立坤.脲醛树脂中面粉填充量对胶合板性能的影响[J].林业科技,2007,32(6):47-49.
ZHANG S C, TANG C F, ZHOU L K. Effect of flour content in UF resins on the properties of plywood[J]. Forestry Science & Technology, 2007, 32(6):47-49.
- [13] 陈黎鸥.低摩尔比脲醛树脂预压性影响因素及提高机制[D].北京:北京林业大学,2015.
- [14] 余先纯,孙德林,李湘苏.木材胶黏剂与胶合技术[M].北京:中国轻工业出版社,2011.

(本文编校 孟凡丹、向琴)