

# 低成本环保型脲醛树脂的研制

周安安

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,浙江 杭州 310023)

**摘 要:** 通过调整固含量,适当增加聚乙烯醇(PVA)和三聚氰胺用量,并添加少量的甲苯二异氰酸酯(TDI),制备低成本的环保脲醛树脂。实验结果表明,合成脲醛树脂的甲醛释放量达到 F1 环保指标,初始黏结力、胶合强度等综合指标均符合国家标准,成本则有较大降低。

**关键词:** 低成本;脲醛树脂;环保

**中图分类号:** TQ433.431

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2005)03-0191-04

## Production of the lower cost urea-formaldehyde resin with environmental protection

ZHOU An-an

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** The lower cost urea-formaldehyde resin of environmental protection was favourably synthesized through reducing the content of mass, increasing further concentration of the polyvinyl alcohol, melamine and appending a small quantity of toluene diisocyanate. And it was discovered that the concentration of exonerative formaldehyde of the urea-formaldehyde resin synthesized reaches the F1 target of environmental protection, the initial adhesive force and gluing intensity is up to the national standard, but the cost of the resin is reduced obviously.

**Key words:** lower cost; urea-formaldehyde resin; environmental protection

脲醛树脂(简称 UF)是尿素与甲醛通过缩聚反应而成的热固性树脂,于 1844 年由 B. Tollens 首次合成<sup>[1]</sup>。由于其具有固化后强度高、制造简便、原料来源丰富等优点,已广泛用于木材黏结加工及装饰行业。但脲醛树脂在使用过程中会释放出大量的游离甲醛,刺激人的眼睛及呼吸系统,危害人体健康,对环境污染严重。对此,我国制定了《室内装饰装修

材料人造板及其制品甲醛释放限量》强制国家标准,要求制备的脲醛树脂含有极低浓度的游离甲醛,达到环保标准<sup>[2]</sup>。

目前,环保型脲醛树脂的制备通常采用加大尿/醛摩尔比的方法,可有效降低产品中游离甲醛的含量。但尿/醛比的增加会引起产品初始黏结力、胶合强度下降等问题,为了解决这个问题,通常人们在合

收稿日期: 2005-02-21

作者简介: 周安安(1973—),男,浙江江山人,博士,讲师,主要从事精细化学制品的合成及理论研究。

成过程中加入适量的三聚氰胺、苯酚、聚乙烯醇等改性剂<sup>[3,4]</sup>,并取得了理想的效果。然而,这些改性剂价格昂贵,从而使得环保型脲醛树脂的生产成本大幅增加,这对微利的脲醛树脂行业是一个致命的打击。因此,合成低成本的环保型脲醛树脂受到普遍关注。

笔者发现,通常的环保型脲醛树脂中,由于尿/醛比高,且添加了改性剂,固含量比传统非环保的脲醛树脂高 15%~20%<sup>[3]</sup>。因此,在不引起胶合板压板时起泡的前提下,适当降低环保型脲醛树脂的固含量,并增加改性剂的用量,以保证合成树脂的初始黏结力及胶合强度满足要求,是降低环保型脲醛树脂成本切实可行的办法。为此,笔者进行了一系列探索性实验,并取得了良好的成果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

尿素:镇海炼油化工股份有限公司,含量 98%,工业级;甲醛:衢州化工集团公司,含量 37%,工业级;聚乙烯醇(21-99):云南云维集团有限公司,工业级;三聚氰胺:河南中原大化集团公司,工业级;甲苯二异氰酸酯:上海新华化工厂,工业级;氢氧化钠:西安化学试剂厂,化学纯;氯化铵:上海试剂四厂,化学纯;草酸:上海试剂四厂,化学纯;面粉:市售,工业级;单板:桦木,中板厚度 1.2 mm,面、背板厚度 0.9 mm,含水率 10%。

### 1.2 聚合工艺

采用碱—酸—碱工艺路线合成,尿素分三批加入,聚乙烯醇、三聚氰胺和甲苯二异氰酸酯则一批加入。

碱性加成阶段:在 250 mL 的三口烧瓶中,先加入计量的甲醛、聚乙烯醇,升温至 45℃,搅拌反应 20~30 min。用 20% 的 NaOH 溶液调整反应液 pH 值到 8.0~8.5,并加入计量的第一批尿素、三聚氰胺,升温至 85℃,保温反应 30 min。再加入计量的第二批尿素,在 85℃ 继续保温反应 30 min,则加成反应结束。加入计量的水,调整固含量。

酸性缩聚阶段:在加成阶段结束以后,用 20% 氯化铵溶液调整反应液的 pH 值为 6,温度保留在 85~90℃,缩聚 30 min。再继续调整反应液的 pH 值为 5.5,缩聚 30 min。最后调整 pH 值为 5,缩聚,直至反应体系的黏度达 20 s(涂 4 黏度计),缩聚反

应结束。

碱性后反应阶段:在酸性缩聚阶段结束以后,用 NaOH 溶液中和反应液至 pH 值为 7.5,然后加入第三批尿素以及适量的甲苯二异氰酸酯,并在 65℃ 下保温反应 30 min,反应结束。降温至 40℃,出料。

### 1.3 胶合板的压制

调胶:将所制的树脂与一定量的面粉、复合固化剂(氯化铵与草酸的质量比为 2:1)混合均匀。

压板:采用 100 t 小型试验热压机压板(电加热),胶合板试样的幅面为 50 cm×50 cm,三层,手工涂胶,涂胶量为 130 g/m<sup>2</sup>(单面),涂胶后在室温下放置 30 min。胶压条件,①冷压时,压力为 1 MPa,常温,5 h;②热压时,压力为 1 MPa,温度为 110~115℃,3 min。

### 1.4 性能测试

脲醛树脂性能按 GB/T 14074.1~16—93 标准测定,胶合板胶合强度按 GB/T 9846.12—88 标准测定,胶合板甲醛释放量按 GB/T 18580—2001 标准测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低成本环保型脲醛树脂合成工艺研究

对环保型脲醛树脂已有大量的研究<sup>[3,4]</sup>,一般采用碱—酸—碱工艺合成,尿/醛比取 1.05:1(摩尔比)左右,尿素分三批加(质量比分别为 4:3:3 左右),并在反应初期加入聚乙烯醇 2% 左右(相对于尿素的质量比,下同)及三聚氰胺 12% 左右(相对于尿素的质量比,下同),分别提高脲醛树脂的初始黏结力及胶合强度。由于尿素用量的增加及添加剂的使用,使得合成的环保型脲醛树脂固含量达 65%~68%,比传统非环保型脲醛树脂高出 15%~20%。

本研究采用上述普通的环保型脲醛树脂基本合成工艺及尿/醛比,以保证合成树脂的甲醛释放量达到环保要求。在碱性加成阶段结束后添加适量水,调整树脂最终固含量为 50% 左右,与传统的非环保型脲醛树脂持平,这样,既可以降低成本,又不至于因树脂中水量过分增加而引起胶合板压板时的起泡问题。

由于降低树脂固含量的同时会带来树脂初始黏结力及胶合强度下降的问题,因此,在反应阶段适当增加聚乙烯醇、三聚氰胺用量,并在碱性后反应阶段



添加少量的甲苯二异氰酸酯<sup>[5,6]</sup>。

根据上述低成本环保型脲醛树脂的研究思路可以知道,本研究的核心问题为:与普通环保型脲醛树脂相比,在调整树脂最终固含量为 50%的前提下,聚乙烯醇、三聚氰胺和甲苯二异氰酸酯三者用量的确定,使得既要保证树脂的综合性能符合要求,又要控制成本。

2.1.1 PVA 用量的影响 以普通不加水的环保型脲醛树脂工艺配比以及在此基础上加水调整固含量的工艺配比分别进行反应(均不加甲苯二异氰酸酯),同时变化两者的聚乙烯醇添加量,得到一系列脲醛树脂,将这些树脂配用 20%的面粉、1%的固化剂(相对于树脂的质量分率),涂胶后,进行冷压,时间为 5 h,得到冷压板。再测试冷压板的胶合强度,以判定脲醛树脂的初始黏结力。得到的冷压板胶合强度随聚乙烯醇用量的变化曲线如图 1。

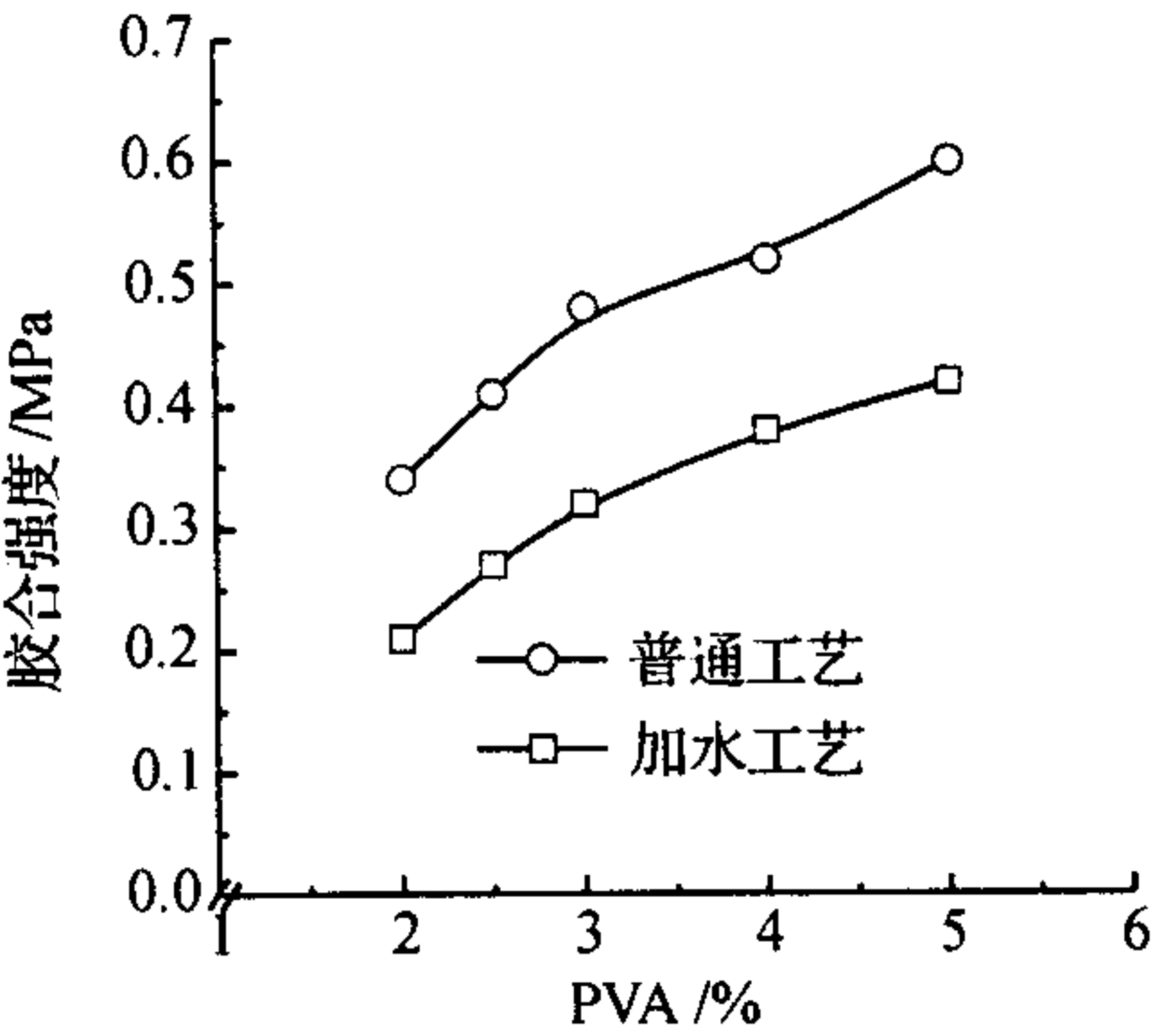


图 1 PVA 用量对初始黏结力的影响

从图 1 发现,随着聚乙烯醇用量的增加,两种工艺得到的冷压板的胶合强度均逐步提高,而对于相同的 PVA 用量,两者强度值相差较大。这说明添加 PVA 对提高脲醛树脂初始黏结力有重要作用<sup>[1]</sup>,而降低脲醛树脂固含量则对初始黏结力有较大的影响。

对于不加水的普通工艺,PVA 用量在 2%时,冷压板的胶合强度就达到 0.34 MPa,满足目前市售标准样品的水平(一般 0.3 MPa 以上即可满足使用要求)。而对于加水工艺,当 PVA 用量提高到 3%时,冷压板的胶合强度值为 0.32 Mpa,也可满足要求。

2.1.2 三聚氰胺用量的影响 在上述两种工艺配比中,固定 PVA 用量为 3%,同时变化三聚氰胺添加量进行反应,得到试样。再配用面粉、固化剂后涂胶,进行冷压、热压,得到胶合板。测试其胶合强度,

得到的胶合板的胶合强度随三聚氰胺用量的变化曲线如图 2。

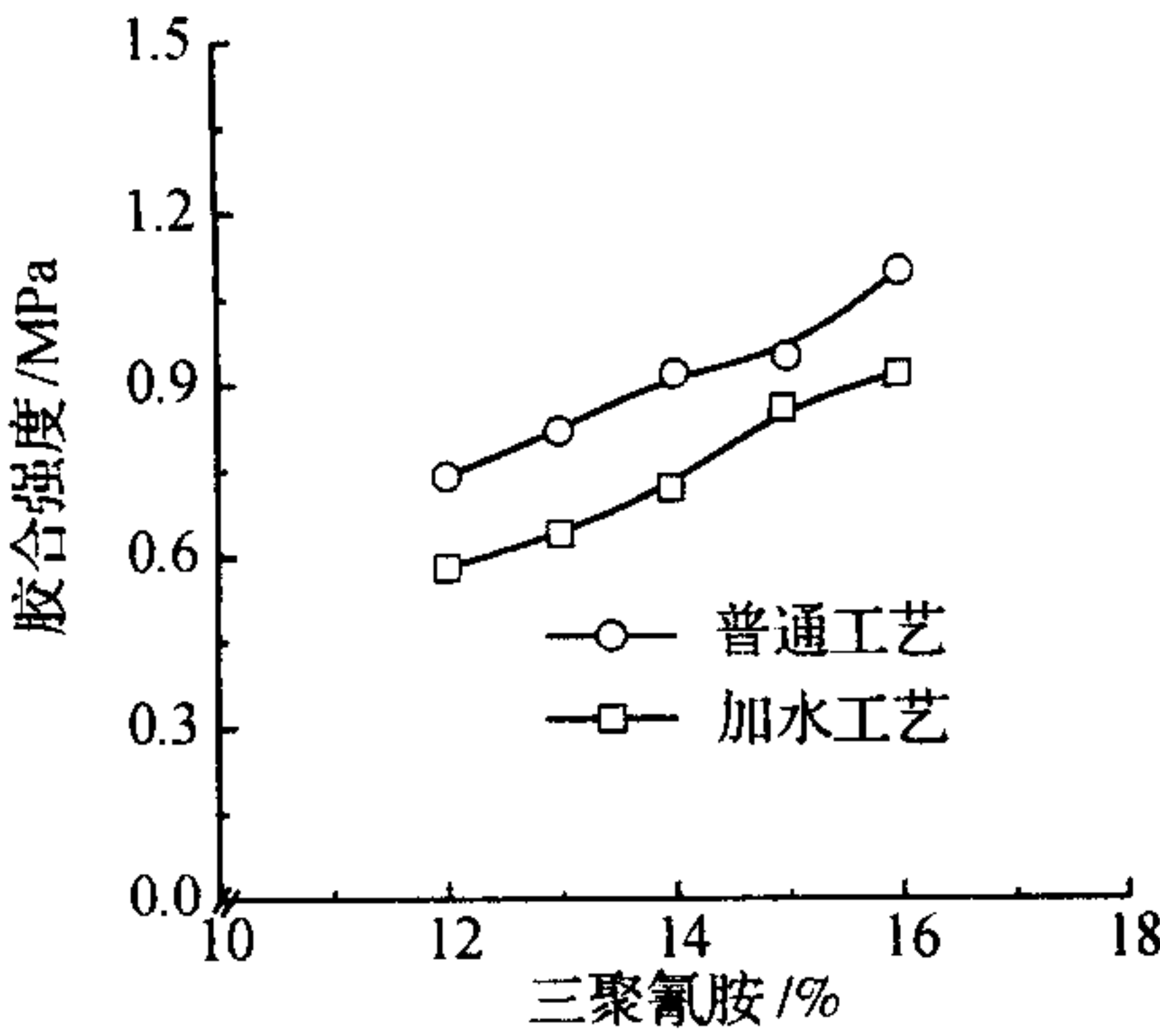


图 2 三聚氰胺用量对胶合强度的影响

从图 2 发现,随着三聚氰胺用量的增加,两种工艺得到的胶合强度均逐步提高,而对于相同的三聚氰胺用量,两者胶合强度有一定的差距,这说明三聚氰胺是提高脲醛树脂胶合强度的有效手段<sup>[3]</sup>,而降低树脂固含量对胶合强度有一定的影响。这是由于在固化时间内,固含量的降低对树脂固化反应完成程度有影响;同时在正常的涂胶量范围内,树脂固含量的降低引起固化后胶层厚度的减少,对胶合强度也有影响。

对于不加水工艺,三聚氰胺用量在 12%时,胶合强度已达 0.74 MPa,满足 0.7 MPa 的国家标准值。而对于加水工艺,三聚氰胺用量达到 14%时,胶合板的胶合强度为 0.72MPa,也能满足要求。

2.1.3 甲苯二异氰酸酯用量的影响 在碱性后反应阶段,添加少量的甲苯二异氰酸酯可增加脲醛树脂的胶合强度,但同时会降低树脂的稳定性<sup>[5,6]</sup>。在 PVA 用量 3%,三聚氰胺用量 12%,变化甲苯二异氰酸酯用量,加水降低固含量进行聚合,将得到的树脂制备胶合板。测定胶合板胶合强度及树脂的储存稳定性结果见表 1。从表 1 发现,甲苯二异氰酸酯用量取 0.2%时(相对于尿素的质量比),合成脲醛树脂的胶合强度可满足要求,而储存稳定性也合适。

表 1 甲苯二异氰酸酯用量对反应的影响

甲苯二异氰酸酯 / %	0	0.2	0.4
胶合强度 / MPa	0.58	0.75	0.94
储存稳定性 / d	20	15	5

2.2 综合性能比较

结合上述结果,考虑成本因素,取聚合条件: PVA 用量 3%,三聚氰胺用量 13%,甲苯二异氰酸

酯用量 0.2%，加成阶段结束后加水，调整固含量为 50%。制备得到低成本的环保型脲醛树脂，树脂与

市售标准样品的综合性能比较及由两者制备的胶合板的综合性能比较均见表 2。

表 2 实验合成样品与市售样品综合性能的比较

性能比较	指标名称	市售标准样品	实验合成样品
树脂性能比较	外观	浅黄色均匀乳液	乳白色均匀乳液
	黏度(25℃)/mPa·s	180	200
	pH	8.0	7.5
	固含量/%	68.3	50.5
	游离甲醛/%	0.07	0.05
	固化时间/s	151	163
	适用期/h	8	9
	储存期(25℃)/d	15	14
制成胶合板性能比较	起泡性	不起泡	不起泡
	初始黏结力/MPa	0.33	0.35
	胶合强度/MPa	0.82	0.85
	甲醛释放量/mg/L	0.6	0.4

注：甲醛释放量，欧洲 1 级标准为 1.5 mg/L，2 级标准为 5 mg/L；日本 1 级标准为 0.5 mg/L。

从表 2 发现，笔者制备的低成本环保脲醛树脂的各项指标均能达到甚至超过市售的标准样品，符合国家标准要求，也不存在起泡问题，甲醛释放量甚至达到目前国际上最严格的 F1 水平。而成本相对于普通的环保型脲醛树脂而言，则降低 5%~8%，这对于脲醛树脂这个微利行业的发展，具有重要的实用价值。

### 3 结 论

本文在脲醛树脂合成过程中加入适量的水，调整树脂的固含量，同时，适当增加聚乙烯醇、三聚氰胺用量，添加少量的甲苯二异氰酸酯，制备出游离甲醛释放量、初始黏结力、胶合强度等综合指标均能符合要求的低成本环保型脲醛树脂。研究发现：采用 PVA 用量 3%，三聚氰胺用量 13%，甲苯二异氰酸酯用量 0.2%，树脂固含量调整为 50%是较为合适

的工艺配比。甲醛释放量可达到 F1 水平，成本降低 5%~8%。

### 参考文献：

- [1] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 人造板生产手册(下册)[M]. 北京:中国林业出版社, 1983.
- [2] 张 方. 环保型脲醛胶的发展及其对甲醛行业的影响[J]. 甲醛与甲醇, 2003, (2): 31—33.
- [3] 车广波, 刘春波, 崔运成, 等. 环保型脲醛树脂胶粘剂的研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2003, (2): 39—43.
- [4] 牛永生, 卫爱民. 低游离甲醛高强度耐水脲醛胶粘剂研究[J]. 西南工学院学报, 1998, 13 (2): 26—27.
- [5] 马天信. 甲苯二异氰酸酯对聚乙烯醇缩醛胶粘剂改性研究[J]. 黏接, 1997, (3): 10—13.
- [6] 杨明平, 彭荣华, 李国斌. 环保型脲醛树脂胶粘剂合成工艺的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2003, 18 (3): 92—94.