

固化剂对低摩尔比脲醛树脂固化特性的影响

徐力峥 李建章 张世锋 白有秀

(北京林业大学材料科学与技术学院, 木质材料科学与应用教育部重点实验室)

摘要:为了解决低摩尔比脲醛树脂固化速度慢、胶接制品胶合强度低的问题, 该文采用甲酸铵、乙酸铵与过硫酸铵组成复合固化剂, 与传统氯化铵固化剂作比较, 研究了不同固化体系对5种摩尔比脲醛树脂的固化性能及胶合板的胶接强度与甲醛释放量的影响。结果显示: 以甲酸铵或乙酸铵与过硫酸铵混合作为脲醛树脂的固化剂, 固化时间和适用期可以调控以满足胶合板生产需要, 固化后体系的pH值高于以氯化铵为固化剂时体系的pH值, 胶合板甲醛释放量明显低于以氯化铵作为固化剂的甲醛释放量。

关键词:脲醛树脂; 固化剂; 固化时间; 胶合强度; 甲醛释放量

中图分类号: TS653.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2009)03-0124-05

XU Li-zheng; LI Jian-zhang; ZHANG Shi-feng; BAI You-xiu. **Effects of curing agents on curing characteristics of low molar ratio urea-formaldehyde resin.** *Journal of Beijing Forestry University* (2009) 31(3) 124-128 [Ch, 10 ref.] College of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Wood Material Science & Application of Ministry of Education, 100083, P. R. China.

To solve the problem of low curing rate and bonding strength of low molar ratio urea-formaldehyde (UF) resins, ammonium formate, ammonium acetate, ammonium persulfate, and their composites were used as new catalysts for UF resin. These new catalysts were compared with traditional ammonium chloride curing agent. The effects of these new catalysts on the curing characteristics of five low molar ratio UF resins, the bonding strength, and the plywood formaldehyde emissions were studied. The results indicated that ammonium formate or ammonium can be mixed with ammonium persulfate as UF resin catalyst. The gel time and pot time of UF resins can be controlled to meet the need of plywood production. The pH value of cured UF resin with new catalyst was higher than that catalyzed by ammonium chloride, and the formaldehyde emission of plywood with new catalyst was lower than that catalyzed by ammonium chloride.

Key words urea-formaldehyde resin; catalyst; gel time; bonding strength; formaldehyde emission

脲醛树脂具有胶接力好、中等耐水、固化快、颜色浅、水混溶性好、易调制合适的粘度、成本低廉、原料来源丰富等优点, 广泛应用于人造板工业。但脲醛树脂也存在胶接制品甲醛释放量高, 耐水胶接强度差等问题。

脲醛树脂固化时, 常采用酸或可以放出酸的物质作为固化剂, 固化剂的种类直接影响着树脂的固化过程与胶接制品的胶合强度。固化后凝聚在胶层内部的酸会加速脲醛树脂降解, 从而释放出甲醛并使胶合强度降低^[1]。

目前, 企业普遍使用氯化铵(NH_4Cl)作为脲醛树脂固化剂, 但对于低摩尔比脲醛树脂存在着固化慢、胶合强度低的问题^[2-4]。

本文使用几种单一与复合固化剂: ①甲酸铵, ②乙酸铵, ③过硫酸铵, ④甲酸铵+过硫酸铵, ⑤乙酸铵+过硫酸铵, 采用摩尔比为0.8、0.9、1.0、1.1和1.2的5种脲醛树脂胶黏剂, 研究不同固化体系对不同摩尔比脲醛树脂的固化性能及其胶接胶合板性能的影响。

收稿日期: 2008-05-20

<http://www.bjfujournal.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B09)、北京市教委共建项目“生物质废弃物高效利用研究”。

第一作者:徐力峥。主要研究方向: 木材胶黏剂与木质复合材料。电话: 010-62391344 Email: xulizheng-123@163.com 地址: 100083 北京林业大学 1083 信箱。

责任作者:李建章, 博士, 教授。主要研究方向: 木材胶黏剂与木质复合材料。电话: 010-62338083 Email: lijianzhang126@126.com 地址: 100083 北京林业大学材料科学与技术学院。

1 材料与方法

1.1 脲醛树脂的合成

1.1.1 原料

尿素、甲醛，工业级；甲酸、氢氧化钠，分析纯。

1.1.2 脲醛树脂的合成工艺

将甲醛加入 3 口瓶，搅拌，调 pH 为 7.5~8.0，加入第 1 次尿素，在 40~60 min 内缓慢升温至 90℃，保温 60 min；调 pH 为 4.2~4.8，反应至出现混浊点；调 pH 为 7.0~7.5，加入第 2 次尿素，在 70~80℃ 继续反应 40 min，保持 pH 为 7.0~7.5；然后降温至 60℃，加入第 3 次尿素，反应 30 min；调 pH 为 7.2~7.8，冷却至 40℃ 出料。

1.2 固化剂的组成

将几种固化剂分别配成不同浓度的水溶液，备用。使用的几种固化剂溶液的浓度分别为：①甲酸铵 55%，②乙酸铵 60%，③过硫酸铵 45%，④氯化铵 25%。采用摩尔比为 0.8、0.9、1.0、1.1 和 1.2 的 5 种脲醛树脂胶黏剂，固化剂在脲醛树脂中的添加比例为每 100 份树脂 1 份固化剂（固体）。固化剂及其构成成分如表 1 所示。

表 1 固化剂及其构成成分
TABLE 1 Catalyst and its components

编号	固化剂及其构成成分
1	甲酸铵（或乙酸铵）100%
2	甲酸铵（或乙酸铵）80%+过硫酸铵 20%
3	甲酸铵（或乙酸铵）60%+过硫酸铵 40%
4	甲酸铵（或乙酸铵）40%+过硫酸铵 60%
5	甲酸铵（或乙酸铵）20%+过硫酸铵 80%
6	过硫酸铵 100%
7	氯化铵 100%

1.3 固化时间测定

参照 GB/T14074—2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》^[5]测定脲醛树脂固化时间的方法，按表 1 所示固化剂配比量，测定 5 种不同摩尔比脲醛树脂固化时间。

1.4 固化后树脂 pH 值测定

将固化剂与摩尔比为 1.2 的脲醛树脂混合，室温下固化。将固化后的胶块制成粉末，取 2 g 粉状的树脂与 20 mL 蒸馏水混合，磁力搅拌 3 min 及静置 6 h 再次搅拌均匀后，分别测量 pH 值。

1.5 胶合板制造

单板：杨木，含水率 8%，厚度 1.5 mm，尺寸 35 cm × 35 cm。

面粉添加量：脲醛树脂的 15%。

施胶量：220~260 g/m²，开口陈化 20~30 min。

热压工艺：温度 120℃，压力 1.0~1.2 MPa，时间 5 min。

1.6 胶合板胶合强度测定

按 GB/T17657—1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》^[6]测定胶合强度。

1.7 胶合板甲醛释放量测定

参照 GB/T17657—1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》^[6]。

2 结果与讨论

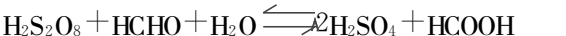
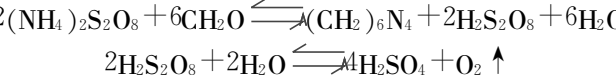
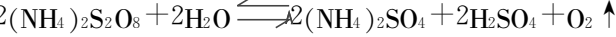
2.1 脲醛树脂的固化时间与适用期

氯化铵作固化剂时，脲醛树脂的固化机理为：



可见，氯化铵主要通过和甲醛反应生成盐酸，从而促进了脲醛树脂的固化，所以树脂中游离甲醛的含量是决定树脂固化速度的关键。然而，在低摩尔比(F/U)脲醛树脂中，由于游离甲醛含量低，氯化铵通过反应难以提供树脂固化所需的酸值，进而导致固化不完全，因此对于低摩尔比的脲醛树脂固化，氯化铵已难以适应需求^[7]。另外，以氯化铵为固化剂胶接的木制品在回收燃烧过程中会产生剧毒物质二噁英，因此在欧盟、加拿大、新西兰等地正逐步采用新型固化体系取代氯化铵^[8-9]。

过硫酸铵虽然也是强酸弱碱盐，但其能够分解产生 S₂O₈²⁻，S₂O₈²⁻ 本身具有较强的氧化特性。因此，过硫酸铵作固化剂时，可能发生如下反应^[7]：



因此，使用过硫酸铵，体系的 pH 值下降很快，树脂在很短时间内就固化成不溶不熔的体型结构。

甲酸铵、乙酸铵同氯化铵作为固化剂的作用机理相似：



由于甲酸、乙酸的酸性都比盐酸弱，所以甲酸铵、乙酸铵作为固化剂时，脲醛树脂固化后胶层酸性较弱，对木材友好，有利于保证胶接制品的胶合强度与降低甲醛释放量。另一方面，同氯化铵一样，甲酸铵或乙酸铵作为固化剂时，脲醛树脂中游离甲醛的含量是决定固化速度的关键，对于低摩尔比脲醛树脂往往也存在固化慢的问题。

从表 2 中可以看出，与氯化铵相比，使用甲酸铵或乙酸铵作为固化剂时，脲醛树脂固化时间明显较长。当摩尔比为 0.8 和 0.9 时，脲醛树脂难以固化。而使用过硫酸铵作为固化剂时，即使摩尔比为 0.8、0.9 的脲醛树脂也能快速固化，但同时其适用期较短。

表 2 单组分固化剂脲醛树脂的固化时间与适用期
TABLE 2 Gel time and pot life of UF resin using single catalyst

摩尔比	甲酸铵 100%		乙酸铵 100%		过硫酸铵 100%		氯化铵 100%	
	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h
F/U=1.2	2.25(膏状)	19	4.00(膏状)	35	0.68	3.5	1.17	20
F/U=1.1	2.32(膏状)	25	5.00(膏状)	37	0.77	4	1.45	23
F/U=1.0	2.40(膏状)	30	5.00(膏状)	39	0.78	6	1.52	30
F/U=0.9	3.23(膏状)	—	(膏状)	—	1.02	9	2.00	48
F/U=0.8	4.20(膏状)	—	(膏状)	—	1.05	13	2.07	>48

表 3 甲酸铵与过硫酸铵复合体系脲醛树脂的固化时间与适用期
TABLE 3 Gel time and pot life of UF resin using ammonium formate and ammonium persulfate composite

摩尔比	甲酸铵 80%+过硫酸铵 20%		甲酸铵 60%+过硫酸铵 40%		甲酸铵 40%+过硫酸铵 60%		甲酸铵 20%+过硫酸铵 80%	
	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h
F/U=1.2	1.78	18	1.50	16	1.18	11	1.03	9
F/U=1.1	1.93(膏状)	22	1.6	18.5	1.27	12	0.93	10
F/U=1.0	2.42(膏状)	24	1.63(膏状)	22	1.37(膏状)	19	1.05	12
F/U=0.9	2.30(膏状)	60	1.98(膏状)	44	1.38(膏状)	36	1.05	25
F/U=0.8	2.50(膏状)	61	2.33(膏状)	45	1.50(膏状)	42	1.23	37

表 4 乙酸铵与过硫酸铵复合体系脲醛树脂的固化时间与适用期
TABLE 4 Gel time and pot life of UF resin using ammonium acetate and ammonium persulfate composite

摩尔比	乙酸铵 80%+过硫酸铵 20%		乙酸铵 60%+过硫酸铵 40%		乙酸铵 40%+过硫酸铵 60%		乙酸铵 20%+过硫酸铵 80%	
	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h	固化时间/min	适用期/h
F/U=1.2	2.50	32	1.73	20	1.27	12	1.05	8
F/U=1.1	2.17	28	2.08	20	1.50	16	0.88	10
F/U=1.0	2.67(膏状)	36	1.80(膏状)	26	1.25	20	0.88	15
F/U=0.9	2.55(膏状)	43	1.97(膏状)	40	1.52	49	1.07	45
F/U=0.8	4.00(膏状)	43	2.50(膏状)	42	2.00(膏状)	61	1.23	44

由表 3、4 可以看出,采用过硫酸铵与甲酸铵或乙酸铵复合固化体系时,对于摩尔比为 1.2、1.1 和 1.0 的脲醛树脂,相对于使用甲酸铵或乙酸铵单一固化体系固化时间缩短,与单独使用过硫酸铵相比适用期延长,能够满足工厂生产实践的需要。

2.2 树脂固化后 pH 值

由于甲酸 pKa 值为 3.75,而乙酸 pKa 值为 4.75^[10],甲酸在水中更易电离,因此甲酸酸性比乙酸强。甲酸铵作为固化剂时脲醛树脂的 pH 值低于相同条件下乙酸铵作固化剂的 pH 值,而过硫酸铵作固化剂时固化后脲醛树脂的酸性最强。氯化铵作固化剂所得脲醛树脂固化物的 pH 值为 2.57(表 5),复合固化体系下,胶层 pH 值在 2.63 ~ 3.65 之间

表 5 甲酸铵与过硫酸铵复合体系脲醛树脂固化后的 pH 值
TABLE 5 pH values of cured UF resin using ammonium formate and ammonium persulfate composite

编号	固化剂及其构成成分	pH(混合后静置 3 min)	pH(混合后静置 6 h)
1	甲酸铵 100%	2.51	2.62
2	甲酸铵 80%+过硫酸铵 20%	3.13	3.11
3	甲酸铵 60%+过硫酸铵 40%	3.08	3.06
4	甲酸铵 40%+过硫酸铵 60%	3.00	2.99
5	甲酸铵 20%+过硫酸铵 80%	2.73	2.70
6	过硫酸铵 100%	2.30	2.35
7	氯化铵 100%	2.57	2.54

(表 6),较以氯化铵作固化剂条件下树脂固化后的 pH 值要高,有利于减少脲醛树脂的降解,提高胶层耐久性,降低甲醛的释放速度。

表 6 乙酸铵与过硫酸铵复合体系脲醛树脂固化后的 pH 值
TABLE 6 pH values of UF resin using ammonium acetate and ammonium persulfate composite

编号	固化剂及其构成成分	pH(混合后静置 3 min)	pH(混合后静置 6 h)
1	乙酸铵 100%	4.15	3.87
2	乙酸铵 80%+过硫酸铵 20%	3.65	3.63
3	乙酸铵 60%+过硫酸铵 40%	3.27	2.98
4	乙酸铵 40%+过硫酸铵 60%	2.76	2.81
5	乙酸铵 20%+过硫酸铵 80%	2.63	2.78
6	过硫酸铵 100%	2.30	2.35
7	氯化铵 100%	2.57	2.54

2.3 复合固化剂体系下胶合板的胶合强度

如图 1、2 所示,采用甲酸铵(或乙酸铵)与过硫酸铵复合固化体系,随着脲醛树脂摩尔比升高,胶合板胶合强度增大。摩尔比为 1.2 与 1.1 的脲醛树脂胶接胶合板的强度大于 0.7 MPa,均达到了Ⅱ类胶合板的要求。摩尔比为 1.0 以下的脲醛树脂由于难以形成交联结构,耐水胶接强度较差。

采用过硫酸铵作为固化剂时,胶合板的胶合强度低于相同条件下以氯化铵作为固化剂的胶合强度。

采用甲酸铵与过硫酸铵复合固化体系,与氯化

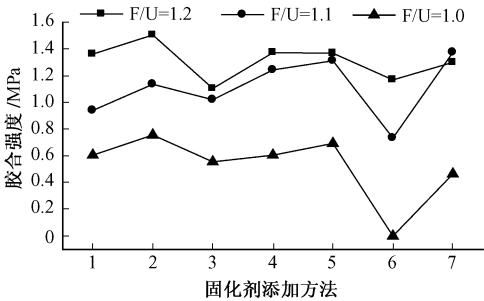


图1 甲酸铵固化体系下胶接胶合板的胶合强度

FIGURE 1 Bonding strength of plywood with UF resin using ammonium formate and ammonium persulfate composite

注:1为甲酸铵100%;2为甲酸铵80%+过硫酸铵20%;3为甲酸铵60%+过硫酸铵40%;4为甲酸铵40%+过硫酸铵60%;5为甲酸铵20%+过硫酸铵80%;6为过硫酸铵100%;7为氯化铵100%。

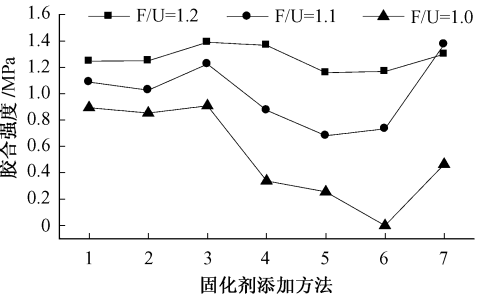


图2 乙酸铵固化体系下胶接胶合板的胶合强度

FIGURE 2 Bonding strength of plywood with UF resin using ammonium acetate and ammonium persulfate composite

注:1为乙酸铵100%;2为甲酸铵80%+过硫酸铵20%;3为甲酸铵60%+过硫酸铵40%;4为甲酸铵40%+过硫酸铵60%;5为甲酸铵20%+过硫酸铵80%;6为过硫酸铵100%;7为氯化铵100%。

铵固化体系相比较,相同摩尔比脲醛树脂胶接胶合板胶合强度相差不大。

如图2,乙酸铵与过硫酸铵复合固化体系中,乙酸铵60%、过硫酸铵40%时获得的胶合强度较高。

2.4 胶合板的甲醛释放量

采用甲酸铵/乙酸铵与过硫酸铵复合固化体系,摩尔比为1.2的脲醛树脂胶接胶合板甲醛释放量如图3所示。可以看出,甲酸铵与过硫酸铵复合固化体系下,胶合板甲醛释放量明显低于以氯化铵作为固化剂的甲醛释放量。甲酸铵20%、过硫酸铵80%时的复合固化体系,胶合板的甲醛释放量最低。乙酸铵与过硫酸铵复合固化体系所得胶合板的甲醛释放量,比氯化铵作固化剂时要低,但高于只加过硫酸铵作固化剂所得的甲醛释放量。

甲酸铵与过硫酸铵复合体系所得胶合板甲醛释放量,低于相同条件下乙酸铵与过硫酸铵复合固化体系的甲醛释放量。可能是由于相同质量的固化剂,甲酸铵所含摩尔数较多,消耗甲醛的量也多,使得胶合板中的游离甲醛量降低。

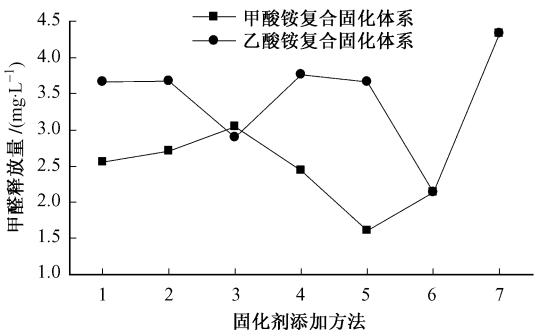


图3 胶合板甲醛释放量

FIGURE 3 Formaldehyde emission of plywood with UF resin in two group curing systems

注:1为甲酸铵(或乙酸铵)100%;2为甲酸铵(或乙酸铵)80%+过硫酸铵20%;3为甲酸铵(或乙酸铵)60%+过硫酸铵40%;4为甲酸铵(或乙酸铵)40%+过硫酸铵60%;5为甲酸铵(或乙酸铵)20%+过硫酸铵80%;6为过硫酸铵100%;7为氯化铵100%。

3 结 论

1)过硫酸铵与甲酸铵或乙酸铵混合组成不同配比的复合固化剂,可以调控脲醛树脂的固化速度与适用期,满足胶合板生产需要。

2)采用复合固化体系,脲醛树脂胶层的pH值高于以氯化铵为固化剂时胶层的pH值。

3)使用甲酸铵(或乙酸铵)作固化剂,或采用过硫酸铵比例较低的复合固化剂,脲醛树脂胶接胶合板的胶合强度良好。

4)甲酸铵(或乙酸铵)与过硫酸铵复合固化体系,胶合板甲醛释放量明显低于以氯化铵作为固化剂的甲醛释放量。甲酸铵与过硫酸铵复合体系所得胶合板甲醛释放量低于相同条件下乙酸铵与过硫酸铵复合固化体系的甲醛释放量。

参 考 文 献

[1] 梁亮.脲醛树脂胶黏剂用固化剂及填料[J].现代化工,1996,16(1):49-50.
LIANG L. Curing agent and filler of urea-formaldehyde resin adhesives [J]. Modern Chemical Industry, 1996, 16(1): 49-50.

[2] PIZZI A, LIPSHIT L, VALENZUELA J. Theory and practice of the preparation of low formaldehyde emission UF adhesives [J]. Holzforschung, 1994, 48: 254-261.

[3] 周文瑞,李建章,李文军,等.脲醛树脂胶黏剂及其制品低毒化研究新进展[J].中国胶黏剂,2004,13(1):54-58.
ZHOU W R, LI J Z, LI W J, et al. The new progress of urea-formaldehyde resin with low formaldehyde content and its wood-products with low formaldehyde emission [J]. China Adhesives, 2004, 13(1): 54-58.

[4] 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,2006,13(8):33-36.
FAN D B, LI J Z. The research development of low molar ratio urea-formaldehyde resin adhesive [J]. China Adhesives, 2006, 13(8): 33-36.

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T14074—2006 木材胶黏剂及其树脂检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T14074-2006 Testing methods for wood adhesives and their resins [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T17657—1999. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T17657-1999. Test methods of evaluating the properties of wood-based panels and surface decorated wood-based panels[S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.

[7] 刘宇, 高振华, 顾继友. 低甲醛释放脲醛树脂的固化剂体系及其固化特性[J]. 中国胶黏剂, 2006, 15(10): 42-46.
LIU Y, GAO Z H, GU J Y. The curing agent systems and curing characteristics for urea-formaldehyde resin with low formaldehyde emission[J]. China Adhesives, 2006, 15(10): 42-46.

[8] 殷苏州, 汤禅娟, 韩书广, 等. 硫酸铵与氯化铵对脲醛树脂胶黏剂性能影响的比较[J]. 林产工业, 2004, 31(5): 20-23.
YIN S Z, TANG C J, HAN S G, et al. Comparison of the influences of ammonium chloride and ammonium sulphate on the properties of urea-formaldehyde adhesive[J]. China Forest Products Industry, 2004, 31(5): 20-23.

[9] 王烨, 焦志锋, 毛孝明, 等. 试析二恶英污染的产生与治理[J]. 电子质量, 2001(10): 127-137.
WANG Y, JIAO Z F, MAO X M, et al. A study on the formation and harnessing approaches of dicxin pollution [J]. Electronics Quality, 2001(10): 127-137.

[10] 汪小兰. 有机化学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1997.
WANG X L. Organic chemistry [M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 1997.

(责任编辑 李文军 赵 勃)

关于召开第三届“森林文化学术研讨会”的通知

为进一步推进国内外对森林文化的研究,使森林文化在我国和谐社会建设中发挥应有的作用,北京林业大学将与浙江林学院联合召开第三届“森林文化学术研讨会”。此次会议有 3 个主题:森林文化、林业史及森林与环境法律问题,详细内容如下:

- 一、森林文化
- 1)森林生态文化,如森林作为一个独立的生态系统,如何促进自然生态系统的平衡,以及在社会主义和谐社会的建设中如何发挥其应有的作用。
- 2)森林行为文化,包括当代如何促进森林文化的教育、传播、认可及交流。
- 3)森林动植物文化,包括森林中的动物文化、植物文化、花文化、茶文化、竹文化等。
- 4)森林游憩文化,包括通过旅游等体验活动,人们所感知的森林之美,如森林美学与文学研究。
- 5)森林民俗文化,包括各地如何通过建立乡规民约来约束大众对森林的利用及其这种规范对森林保护的意义的。
- 6)森林利用文化,包括森林、植物、动物、木材在园林、建筑、家具、用具中的应用文化。

- 二、林业史
- 1)生态资源史,包括我国及世界历史上森林资源和湿地的分布与变迁,以及这种变迁对生态环境造成的影响。
- 2)林木管理培育史,包括我国及世界历史上对林木的培育管理、相关的林业法规和赋税等内容。
- 3)森林利用史,包括我国及世界历史上的木材采伐运输、竹木加工利用、林特产品加工利用方式和木材经营贸易。
- 4)园林与风景名胜史,包括我国及世界历史上的园林造景、园林植物应用及风景名胜的历史等。
- 5)其他与林业相关的历史研究。

- 三、森林与环境法律问题
- 1)林权改革的法律保障问题研究。
- 2)森林法及环境法修改的立法建议。
- 拟参会的同志可登陆本刊网址查看关于此次会议的详细情况,网址:<http://journal.bjfu.edu.cn/sk>。