

热解油脲醛树脂有机覆盖垫制备工艺研究

韩利平 刘倩云 虞宇翔 陈 超 常建民*

(北京林业大学,北京 100083)

摘 要 以园林废弃物为原料,热解油脲醛树脂作为胶粘剂,制备了一种新型的裸土覆盖用有机覆盖垫产品。以热压温度、热压压力、热压时间及施胶量为考察因素,以抗压强度、保水性和甲醛释放量为评价指标,优选出有机覆盖垫的最佳制备工艺。结果表明,有机覆盖垫的最佳制备工艺为热压温度 140℃,热压压力 0.7MPa,热压时间 7min 和施胶量 10%(相对于有机覆盖垫原料质量百分数)。在此工艺条件下制备的有机覆盖垫强度大于体重 100kg 实验者行走时对地面的最大压强(约 0.52MPa),甲醛释放量达到国标 E₁ 级标准($\leq 1.5\text{mg/L}$),保水性良好($\geq 40\%$)。

关键词 热解油,脲醛树脂,有机覆盖垫,制备工艺

Preparation and process of organic mulch mat bonded by bio-oil urea-formaldehyde resin

Han Liping Liu Qianyun Yu Yuxiang Chen Chao Chang Jianmin

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract A new organic mulch mat used for bare soil coverage was prepared used the garden waste as main raw material and the bio-oil urea-formaldehyde resin as adhesive. The hot pressing temperature, hot pressing pressure, hot pressing time and sizing amount were chosen as experimental factors to carry out the orthogonal tests based on their compressive strength, water retention and formaldehyde emission content. The results showed that the optimal heat pressing temperature, pressure, time and adhesive content were 140℃, 0.7MPa, 7min and 10% (percentage of raw material mass relative to an organic mulch mat), respectively. Under the optimized condition, the compressive strength of organic mulch mat was higher than the maximum pressure (about 0.52MPa) when the experimental person (100kg of weight) was walking on the ground. The formaldehyde emission content was corresponded to E₁ level ($\leq 1.5\text{mg/L}$) of national standard and the water retention performance of mat was nice ($\geq 40\%$).

Key words bio-oil, urea-formaldehyde resin, organic mulch mat, preparation process

裸露土地不仅会造成严重的水土流失问题,而且容易形成扬尘,是目前我国城市环境的重要污染源。采取必要措施以最大限度减少城市裸露绿地,加强裸土地表覆盖工作,对控制我国城市水土流失及扬尘污染具有重要意义^[1-3]。有机覆盖物是目前国内外城市应用比较广泛的裸土覆盖产品,具有抑制杂草、美化环境等功能^[4-5],但在使用过程中多呈散状分布,刮风或下暴雨时容易发生漂移问题,堵塞城市排水系统,造成经济损失。有机覆盖垫是采用胶粘剂将有机覆盖物粘接成型的一种裸土覆盖产品,具有覆盖性能好、不产生漂移等优点,但目前市场上有机覆盖垫(如生态垫)价格昂贵,这限制了其

大规模应用^[6-8]。因此,寻求一种成本低、性能好、原料来源广泛的有机覆盖垫对城市裸土治理具有重要意义。

园林废弃物是指在城市绿化进程中产生的乔灌木修剪物、枯枝、落叶等废弃物^[9-10],随着城市绿化的不断发展,园林废弃物急剧增多,据北京市园林绿化局统计,2012 年北京市园林绿化废弃物总量约 569 万 t^[11]。但目前园林废弃物的处理方式大部分都是填埋或焚烧处理,不仅造成资源浪费,更加剧了大气污染。将园林废弃物进行堆肥处理或制备生物质能源等虽然可以使其资源化利用,但目前仍处于初步探索阶段^[12-13]。因此,如何实现园林废弃物高

基金项目:北京市科技计划项目(Z161100001316004)

作者简介:韩利平(1992-),女,硕士,研究方向为木质复合材料与胶粘剂。

联系人:常建民,男,博士,教授,博士研究生导师,研究方向为生物质热裂解炼制及产物利用。

值化利用已成为国内外探讨的重点课题。

热解油是农林生物质废弃物快速热解的液态产物,成本低廉可再生,含有大量的酚类、醛类等活性物质,可替代传统化石资源用于合成树脂^[14-16]。热解油脲醛树脂以其成本低、甲醛释放量低、胶合性能好等优点,被用于替代传统胶粘剂生产人造板^[17-19],同时其制备过程中热解油含有的醛类物质还能与尿素反应生成稳定的酰胺和胺,可作为有效缓释氮肥^[20-21],对土壤微环境起到生物调节功能。但目前尚未用于制备有机覆盖垫。

本研究以园林废弃物为原料,热解油脲醛树脂作为胶粘剂,制备一种新型的有机覆盖垫产品。以热压温度、热压压力、热压时间及施胶量为考察因素,以抗压强度、甲醛释放量和保水性为评价指标,优选出有机覆盖垫的最佳制备工艺参数,旨在开发一种成本低、性能优良的新型有机覆盖垫产品,并为园林废弃物高值化利用开辟一条新途径。

1 实验部分

1.1 材料

甲醛(分析纯),广东汕头市西陇化工厂有限公司;甲酸、氯化铵、尿素,均为分析纯,北京化工厂;氢氧化钠(分析纯),广东汕头市西陇化工厂有限公司;热解油(棕褐色,pH 为 2~3,其中酚类含量为 34.59%(wt,质量分数,下同),酮类含量为 17.53%,醛类含量为 11.31%,醇类含量为 6.55%,有机酸类含量为 6.04%,由落叶松木材经快速热解冷凝自制;园林绿化废弃物(毛白杨,*Populustomentosa*,粉碎后原料尺寸长度为 10~30mm,宽度 1~2mm,厚度 0.5~1mm,含水率为 10%),北京市香山公园管理处。

1.2 仪器

电子分析天平(BS124S 型),德国 Sartorius 公司;旋转黏度仪(NDJ-5S 型),上海上海昌吉地质仪器有限公司;酸度计(PB-10 型),赛多利斯科学仪器有限公司;喷雾式拌胶机(FTR250),西德 Siempelkamp 公司;电热鼓风干燥箱(101-2A 型),北京利康达圣科技发展有限公司;数显水浴锅(NH-4 型),金坛荣华仪器制造有限公司;精密推台锯(MJ61),济南试金集团有限公司;人造板万能力学实验机(WDW-SOD 型),济南试金集团有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 热解油脲醛树脂的制备

按照 $n(\text{甲醛}):n(\text{尿素})=1.2:1$ 、 $n(\text{热解油}):$

$n(\text{尿素})=0.25:1$ 合成热解油脲醛树脂。

首先将计量好的甲醛、总量 60% 的第一批尿素与总量 55% 的第一批热解油同时投入反应釜中,开动搅拌器,用氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=8.0$,40min 内均匀升温至 88~92℃,保温 30min;然后用甲酸溶液调节 pH 为 3.8~4.5,升温至 85~90℃,保温 40min;用氢氧化钠溶液调节反应体系 $\text{pH}=8.0$,并加入总量 25% 的第二批尿素,升温至 85~88℃,保温 30min;加入总量 45% 的第二批热解油和总量 15% 的第三批尿素,调节反应体系 $\text{pH}=8.0$,降温至 70℃,保温 30min;立即降温至 40℃ 以下后出料,得到热解油脲醛树脂。

1.3.2 有机覆盖垫的制备

称取一定量的园林废弃物置于喷雾式拌胶机中,采用喷雾式施胶工艺进行施胶,手工铺设成板坯(200mm×200mm)。首先将板坯在压力 0.3MPa、时间 5min 工艺条件下进行预压,然后热压,制成 15mm 厚的有机覆盖垫(采用厚度规控制厚度)。

1.3.3 正交试验设计

本研究选取热压温度、热压时间、热压压力和施胶量 4 个关键的热压工艺参数为考察因素,以抗压强度、甲醛释放量和保水性 3 个关键的性能作为考核指标,设计四因素三水平正交试验因素与水平表(见表 1)。

表 1 正交试验因素与水平

水平	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素
	热压温度/℃	热压压力/MPa	热压时间/min	施胶量/%
1	120	0.3	6	6
2	130	0.5	7	8
3	140	0.7	8	10

1.4 有机覆盖垫性能测试

1.4.1 抗压强度测试

关于有机覆盖垫的抗压强度测试,目前国内外并没有相关标准。本研究在参考 GBT 25993—2010 透水砖标准基础上,经过多次测试确定以下标准:将幅面为 200mm×200mm 的试件放置在试验机下压板的中心位置,然后将垫压板放在试样的上表面中心对称位置。启动试验机,均匀施加载荷,直至试样被破坏,记录试样破坏时的破坏载荷(P)。每组测量 3 次,取平均值。抗压强度按式(1)进行计算。

$$\sigma = P/A \tag{1}$$

式中, σ 为试件的抗压强度, MPa; P 为破坏荷载, N; A 为试样的受压面积, mm^2 。

1.4.2 甲醛释放量测试

关于有机覆盖垫的甲醛释放量测试, 目前国内外没有相关标准。本研究参照 GB/T 17657—2013 标准中干燥器法进行测定。

1.4.3 保水性测试

关于有机覆盖垫的保水性测试, 目前国内外没有相关标准。本研究参考椰丝生态垫保水性测试方法[22]进行测定。在尺寸为 $95\text{mm} \times 95\text{mm}$ 的塑料保鲜盒中, 加入 100g 左右接近绝干状态的育苗土, 记干燥前育苗土和保鲜盒总质量计为 k_1 ; 每个保鲜盒中各加入 40g 水, 覆盖不同工艺条件下制备的有机覆盖垫试件(幅面为 $200\text{mm} \times 200\text{mm}$, 含水率 10%), 放入电热鼓风干燥箱中, 80°C 干燥 3h 后, 记育苗土、水和保鲜盒的总质量为 k_2 , 通过质量变化的百分比来表征材料的保水性能。并以未施加覆盖垫的试样作为空白试验。每组测量 3 次, 取平均值。保水性按式(2)进行计算。

$$B = \frac{k_2 - k_1}{m} \times 100\% \tag{2}$$

式中, B 为试样保水率, %; m 为喷洒蒸馏水质量, g; k_1 为干燥前育苗土和保鲜盒总质量, g; k_2 为干燥后育苗土、水和保鲜盒总质量, g。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

正交试验结果见表 2。

表 2 正交试验结果

试验号	抗压强度/MPa	甲醛释放量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	保水率/%
1 [#]	0.59	1.21	40.90
2 [#]	1.06	1.42	48.70
3 [#]	1.12	1.46	51.60
4 [#]	0.88	1.54	45.10
5 [#]	0.89	1.01	45.80
6 [#]	1.11	1.42	50.40
7 [#]	0.95	1.23	44.10
8 [#]	1.15	1.45	50.60
9 [#]	1.08	0.98	50.90

由表 2 可知, 在上述 9 种实验条件下, 8[#] 有机覆盖垫的抗压强度最大为 1.15MPa, 1[#] 有机覆盖垫

的抗压强度最小为 0.59MPa。4[#] 有机覆盖垫的甲醛释放量最大为 1.54 mg/L , 9[#] 有机覆盖垫的甲醛释放量最小为 0.98 mg/L 。3[#] 有机覆盖垫的保水率最大为 51.60%, 1[#] 有机覆盖垫的保水率最小为 40.90%。

2.2 各因素对有机覆盖垫抗压强度的影响

各因素对抗压强度的极差分析、方差分析结果分别见表 3、表 4。

表 3 抗压强度的极差分析

因素	A	B	C	D
K1	0.923	0.807	0.950	0.853
K2	0.960	1.033	1.007	1.040
K3	1.060	1.103	0.987	1.050
极差	0.137	0.296	0.057	0.197

表 4 抗压强度的方差分析

差异源	均方	自由度	F 值	F 临界值	显著性
温度	0.030	2	6.067	$F_{0.1}=9.000$	* *
压力	0.144	2	28.167		
时间	0.005	2	1.000	$F_{0.05}=19.000$	
施胶量	0.074	2	14.167		*
误差	0.01	2			

由表 3、表 4 可知, 各因素对抗压强度的影响程度由大到小依次是: 热压压力 > 施胶量 > 热压温度 > 热压时间, 热压压力对抗压强度影响非常显著, 施胶量影响显著, 而热压时间和热压温度影响不显著。随着热压压力的升高, 抗压强度显著提高。当热压压力为 0.7MPa 时, 有机覆盖垫的抗压强度达到最好。这主要是由于随着热压压力的升高, 使相同体积内园林废弃物原料增加, 有机覆盖垫的密度增大, 内部结合更加紧密, 从而提高有机覆盖垫的抗压强度。随着热压温度及施胶量的增加, 抗压强度增大。这主要是由于热压温度升高, 胶粘剂分子之间缩聚反应加快, 内摩擦力迅速增加, 胶粘剂的固化速度加快, 固化程度得到提高; 同时, 热压温度升高, 木材的塑性增加, 板坯便于压紧, 有机覆盖垫抵抗压力破坏的能力随之提高, 抗压强度增大。随着施胶量的增加, 使相同体积内施胶量增加, 园林废弃物原料之间的胶合点数量增多, 胶合面积增大, 内部胶合更加紧密, 有机覆盖垫的抗压强度提高。随着时间的延长, 抗压强度先增大后减小, 但变化幅度较小, 可能的原因是热压时间的适当延长, 蒸汽迅速向中

心移动,板坯表层与芯层的温度梯度逐渐减小,促使胶粘剂充分固化,抗压强度提高,但过长的延长热压时间,可能会造成胶粘剂过度固化而变脆,有机覆盖垫抗压强度降低。

2.2 各因素对有机覆盖垫甲醛释放量的影响

各因素对甲醛释放量的极差、方差分析结果分别见表 5、表 6。

表 5 甲醛释放量的极差分析

因素	A	B	C	D
K 1	1.363	1.327	1.360	1.067
K 2	1.323	1.293	1.313	1.357
K 3	1.220	1.287	1.233	1.483
极差	0.186	0.040	0.127	0.416

表 6 甲醛释放量的方差分析

差异源	均方	自由度	F 值	F 临界值	显著性
温度	0.033	2	11.333		*
压力	0.003	2	1.000	$F_{0.1}=9.000$	
时间	0.025	2	8.333	$F_{0.05}=19.000$	
施胶量	0.274	2	91.750		* *
误差	0.01	2			

由表 5、表 6 可知,各因素对甲醛释放量的影响程度由大到小依次是:施胶量>热压温度>热压时间>热压压力,施胶量对甲醛释放量影响非常显著,热压温度影响显著,而热压压力和热压时间影响不显著。随着施胶量的增加,甲醛释放量显著增加。当施胶质量为 6%时,有机覆盖垫的甲醛释放量达到最低。其原因是随着胶粘剂用量增加,未参与固化反应的游离甲醛含量增加,导致有机覆盖垫甲醛释放量升高。随着热压温度的升高,甲醛释放量逐渐降低。热压温度的升高使胶粘剂的固化反应充分,充分吸收了热解油脲醛树脂中未参与反应的游离甲醛。热解油脲醛树脂的—CH—O—CH—键裂解,和—CHOH 基团缩聚交联成—CH₂—,都可以释放出甲醛,同时,板坯在热压过程中,随着温度的升高,蒸发的水分增多,热解油脲醛树脂中游离甲醛随着水分向外部释放到空气中的越多^[23-24],而热压时间的延长使胶粘剂缩聚反应完全,—CH₂—键多,—CH₂—O—CH₂—键少,从而减少了甲醛释放量^[25]。而热压压力升高,有机覆盖垫甲醛释放量有所降低但变化不明显。

2.3 各因素对有机覆盖垫保水性的影响

各因素对保水性的极差分析、方差分析结果分别见表 7、表 8。

表 7 保水性的极差分析

因素	A	B	C	D
K 1	47.067	43.367	47.300	45.867
K 2	47.100	48.367	48.233	47.733
K 3	48.533	50.967	47.167	49.100
极差	1.466	7.600	1.066	3.233

表 8 保水性的方差分析

差异源	均方	自由度	F 值	F 临界值	显著性
温度	4.207	2	2.075		
压力	89.520	2	44.164	$F_{0.1}=9.000$	* *
时间	2.027	2	1.000	$F_{0.05}=19.000$	
施胶量	15.807	2	7.798		
误差	2.03	2			

由表 7、表 8 可知,各因素对保水性的影响程度由大到小依次是:热压压力>施胶量>热压温度>热压时间,热压压力对保水性影响非常显著,而热压时间、热压温度和施胶量影响不显著。随着热压压力的升高,试件的保水能力增强。当热压压力为 0.7MPa 时,有机覆盖垫的保水性达到最好。原因是随着热压压力的升高,原料之间的接触面积增加,有机覆盖垫的密度增大,使得其透水透气能力相应降低。随着热压温度及施胶量的增加,水分流失的速率逐渐减小,试件的保水能力增强。随着热压温度的升高,胶粘剂固化程度更高,增加了胶粘剂与园林废弃物原料之间的胶层厚度,有机覆盖垫内部的空隙减少,渗透能力降低。随着施胶量的增加,更多地填充了原料之间的空隙,并在原料表面形成致密的胶层,减少了木材内部结构孔隙与水分之间的接触,从而使得有机覆盖垫的保水性提高。热压时间为 8min 的试件的保水性略低于热压时间为 7min 的试件,但变化不显著,推测原因是热压时间的过度延长造成了胶粘剂的热分解,胶层内部出现孔隙,增加了水分流失的速率,导致有机覆盖垫的保水性降低。

2.4 验证实验

综合热压工艺对有机覆盖垫各项性能指标的影响情况,以抗压强度和保水性为基准,确定热解油脲醛树脂胶粘剂制备有机覆盖垫的最佳工艺为

$A_3B_3C_2D_3$, 即热压温度 140℃, 热压压力 0.7MPa, 热压时间为 7min 和施胶质量为 10%。按照此工艺条件进行验证实验, 制备的有机覆盖垫抗压强度为 1.27MPa, 甲醛释放量为 1.44mg/L, 保水性为 53.10%, 其强度满足体重 100kg 实验者行走时的承受强度(最大压力为 1300N, 受力面积约 25cm², 最大压强约为 0.52MPa)^[26-28], 甲醛释放量达到国标 E₁ 级环保标准 (≤ 1.5 mg/L), 保水性良好 ($\geq 40\%$)。

3 结论

热解油脲醛树脂有机覆盖垫的最佳制备工艺条件为热压温度 140℃, 热压压力 0.7MPa, 热压时间 7min 和施胶质量为 10%; 按最佳工艺条件制备的有机覆盖垫, 抗压强度达到 1.27MPa, 满足体重 100kg 实验者行走时的承受强度, 甲醛释放量为 1.44mg/L, 达到国标 E₁ 级环保标准, 保水性达到 53.10%, 即保水性良好。

参考文献

- [1] 黄嫣雯. 城市地面扬尘的估算与分布特征研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2006.
- [2] 王新民, 王文娟, 李杰, 等. 我国城市扬尘污染及其控制对策研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(s2): 588-592.
- [3] 杨群良. 城市水土流失和水土保持措施[J]. 珠江水运, 2015, (19): 80-81.
- [4] 黄利斌, 李荣锦, 王成. 国外城市有机地表覆盖物应用研究概况[J]. 林业科技开发, 2008, 22(6): 1-8.
- [5] Chalker-Scott L. Impact of mulches on landscape plants and the environment-a review[J]. Journal of Environmental Horticulture, 2007, 25(4): 239-249.
- [6] Sung C T B, Joo G K, Kamarudin K N. Physical changes to oil palm empty fruit bunches (EFB) and EFB mat (ecomat) during their decomposition in the field[J]. Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science, 2010, 33(1): 39-44.
- [7] Tan Z, Yi Y, Wang H, et al. Physical and degradable properties of mulching films prepared from natural fibers and biodegradable polymers[J]. Applied Sciences, 2016, 6(5): 147.
- [8] 岳睿, 李留振, 李阿根, 等. 生态垫的特点及其研究与应用[J]. 浙江农业科学, 2010, 1(5): 1165-1166.
- [9] 张志卿, 于光辉, 熊天龙, 等. 园林废弃物资源化利用进展[J]. 四川环境, 2015, 34(2): 154-158.
- [10] 石红旗, 苗峰. 园林植物废弃物利用综述[J]. 科技情报开发与经济, 2012, 22(23): 126-128.
- [11] 王瑶, 米锋. 园林绿化废弃物资源化利用的贡献度研究-基于减轻北京城市生活垃圾处理压力的视角[J]. 资源开发与市场, 2016, 32(4): 443-446, 477.
- [12] 曲晓华, 王虎太, 徐建美. 园林废弃物的资源化利用探讨[J]. 现代园艺, 2016, 8(16): 151-152.
- [13] 周丽. 城市园林绿化植物废弃物资源化利用现状[J]. 江苏林业科技, 2016, 43(4): 49-52.
- [14] Cheng S, Yuan Z, Anderson M, et al. Synthesis of biobased phenolic resins/adhesives with methylolated wood-derived bio-oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(1): 431-441.
- [15] 伊江平, 李本, 王宇飞, 等. 可发性生物油-酚醛树脂制备工艺研究[J]. 热固性树脂, 2013, 28(4): 29-33.
- [16] 张琪, 常建民, 张继宗. 室内胶合板用生物油-淀粉胶黏剂的合成工艺[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2014, 38(6): 121-124.
- [17] Li B, Zhang J, Ren X, Chang J, et al. Preparation and characterization of bio-oil modified urea-formaldehyde wood adhesives[J]. BioResources, 2014, 9(3): 5125-5133.
- [18] 田启魁, 李欣茹, 何亮, 等. 落叶松生物油改性脲醛树脂胶粘剂的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(4): 5-8.
- [19] 杜洪双, 徐昱涛, 拱国华, 等. 生物油脲醛树脂胶合成研究[J]. 木材加工机械, 2012, 23(5): 59-61.
- [20] Radlein D, Piskorz J, Majerski P. Method of producing slow release nitrogenous organic fertilizer from biomass: US, 5676727[P]. 1997-10-14.
- [21] Bridgewater T. Slow release fertilizers by pyrolytic recycling of agricultural wastes[J]. PyNe Newsletter, 2000, 10: 9.
- [22] 张峰, 赵阳, 张丽, 等. 椰丝生态复合片材制备及应用性能研究[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(28): 146-149.
- [23] 陆仁书. 刨花板制造学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1994, 45-48.
- [24] 沈哲红, 姜年春, 陈黎, 等. E1 级防潮型中密度纤维板的工艺因子对甲醛释放量的影响[J]. 浙江林学院学报, 2005, 22(2): 203-206.
- [25] 黄河浪, 周晓芸, 薛丽丹, 等. 热压工艺参数对竹地板甲醛释放量的影响[J]. 中国人造板, 2006, 13(12): 6-7, 11.
- [26] 李艳霞, 刘颖, 韩涛, 等. 肥胖青年平地自然行走时足底压力分析与步态特征[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(15): 2870-2874.
- [27] 李国强. 人体行走时不同负重方式对足底压力影响的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2013.
- [28] 李爱萍, 胡军, 刘合荣. 基于三维测力台系统的人体步态分析[J]. 微计算机信息, 2010, 26(13): 226-228.