

有机覆盖垫用常温固化热解油脲醛树脂 合成工艺及性能研究

刘倩云 韩利平 虞宇翔 常建民* 张 骅

(北京林业大学,北京 100083)

摘 要 以热解油、尿素、甲醛为主要原料,制得常温固化热解油脲醛树脂(CSBUF)有机覆盖垫。研究结果表明:在甲醛:尿素摩尔配合比为1:1.6,热解油加入量为30%,初始pH=8.5的条件下,制得的CSBUF有机覆盖垫的甲醛释放量为1.37mg/L,达到国标E₁级环保标准(≤ 1.5 mg/L);抗压强度为0.72MPa,满足体重100kg实验者行走时承受的强度(最大压力为1300N,受力面积约25cm²,最大压强约0.52MPa),具有较好的应用前景。

关键词 有机覆盖垫,热解油,脲醛树脂,合成工艺

Synthesis technology and characterization of cold setting bio-oil urea-formaldehyde resin for organic mulch mat

Liu Qianyun Han Liping Yu Yuxiang Chang Jianmin Zhang Hua

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

Abstract With the bio-oil, urea and formaldehyde as raw materials, CSBUF was prepared for organic mulch mat. The study showed that the optimal preparation parameters of CSBUF were: 1:1.6 of formaldehyde/urea (F:U) molar ratio, 30% mass fraction of bio-oil and the initial pH 8.5, the formaldehyde emission of organic mulch mat was 1.37mg/L, reaching E₁ standard (≤ 1.5 mg/L). The compressive strength was 0.72MPa higher than the maximum pressure (about 0.52MPa), when the experimental person (100kg of weight) was walking on the ground (the maximum pressure was 1300N, the force area was about 25cm²). Organic mulch mat had good application prospect.

Key words organic mulch mat, bio-oil, urea-formaldehyde resin, synthesis technology

园林绿化废弃物经加工处理后制备的有机覆盖物,可铺设于园艺植物或树木周围土壤表面,起到保持土壤水分、抑制扬尘等作用^[1-3]。然而,散状的有机覆盖物在刮风或下暴雨时容易产生漂移,堵塞城市排水系统,缩短有机覆盖物使用寿命,造成经济损失。因此,需要将散状的有机覆盖物粘接成一定形状的有机覆盖垫,解决其漂移问题。

粘接散状有机覆盖物的粘接剂应具备粘接性能好、固化快、成本低和绿色环保等特性,市场上用于有机覆盖物的粘接剂主要有聚氨酯、聚醋酸乙烯酯(又称白乳胶)和脲醛树脂。其中,聚氨酯无甲醛,施胶量少,粘接强度高,但价格昂贵^[4];聚醋酸乙烯酯环保无污染、固化快,但在高湿度环境中粘接强度急

剧下降,导致制品抗压强度低^[5];脲醛树脂价格低廉,粘接性能好,相比于其他两种粘接剂,其组分内存在的铵态氮溶解在土壤中,可为植物生长提供营养物质^[6],是制备有机覆盖垫用粘接剂的良好选择。

热解油是农林生物质废弃物经快速热裂解获得的液态产物,富含酚类、醛类等多种活性物质。热解油脲醛树脂(CSBUF)制备过程中,其中酚类物质能与甲醛发生反应,降低脲醛树脂的甲醛释放量^[7-12],生成的羟甲基酚能与尿素发生反应,缩聚生成高分子化合物,提高胶粘剂胶接性能。其中的醛类物质也能与尿素发生反应,生成脲醛缩合物,生成有效的缓释氮肥^[13],采用热解油脲醛树脂制备有机覆盖垫

基金项目:北京市科技计划项目(Z161100001316004)

作者简介:刘倩云(1991-),女,硕士,研究方向为木质复合材料与胶粘剂。

联系人:常建民(1956-),博士,教授,博士生导师,研究方向为生物质热裂解炼制及产物利用。

不仅可以降低甲醛释放量,而且可以为植物生长提供更丰富的营养物质,具有广阔的应用前景。

本研究以甲醛与尿素的摩尔配合比、热解油加入量和初始 pH 为正交试验因素,以甲醛释放量和抗压强度为考核指标,采用正交试验优选树脂的最佳合成工艺,研发粘接性能好、固化快、成本低和绿色环保的有机覆盖垫用常温固化热解油脲醛树脂(CSBUF)。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

甲醛溶液(37%,分析纯),广东汕头市西陇化工厂有限公司;尿素、盐酸、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵,均为分析纯,北京化学试剂有限公司;热解油(pH=2~3,其中酚类含量为34.59%,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%),实验室自制;园林绿化废弃物(毛白杨,粉碎后原料尺寸:长10~30mm,宽1~2mm,厚0.5~1mm,含水率为10%),北京市香山公园管理处。

1.2 正交试验设计

正交试验因素水平表见表1。从表1可知,以甲醛与尿素的摩尔配合比、热解油加入量和初始 pH 等3个关键工艺参数为正交试验因素,以有机覆盖垫甲醛释放量和抗压强度作为考核指标,设计三因素三水平正交试验,优选 CSBUF 的最佳合成工艺条件。

表1 正交试验因素水平表

水平	A 甲醛:尿素	B 热解油加入量/%	C 初始 pH
1	1:1.5	20	8.0
2	1:1.6	30	8.5
3	1:1.7	40	9.0

1.3 CSBUF 制备

在三口烧瓶中加入甲醛溶液、第一批尿素(总添加量的75%,摩尔百分数,下同)与第一批热解油(总添加量的60%),采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)进行搅拌。用10%(wt,质量分数,下同)NaOH溶液调节反应体系 pH 至一定值,升温至85~90℃,保温反应40min。用10%甲酸溶液调节反应体系 $4.5 < \text{pH} < 5$,升温至85~90℃,保温反应50min。用NaOH溶液调节反应体系 pH=8,并加入第二批尿素(20%),保温反应30min,降温至

70~80℃。加入第二批热解油(40%)和第三批尿素(5%),调节反应体系 pH=8,降温至70℃,继续反应30min后,立即降温至40℃以下后出料,即制得CSBUF。

1.4 CSBUF 有机覆盖垫制备

称取一定量粉碎处理后的园林废弃物、CSBUF(为园林废弃物质量分数的30%)、双组分固化剂氯化铵和磷酸(质量配合比为1:1,总添加量为CSBUF用量的3%,wt,质量分数,下同)采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)搅拌均匀后,放入尺寸为200mm×200mm×20mm的塑料模具中,加压12500Pa,在阴凉干燥处自然风干20h,密度为0.25g/cm³,即制得CSBUF有机覆盖垫。

1.5 CSBUF 测试

按照 GB/T 14074—2006 标准对 CSBUF 的黏度、固体含量、羟甲基含量和固化时间进行测试。采用傅里叶红外光谱仪(Vertex70型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。

1.6 CSBUF 有机覆盖垫性能测试

1.6.1 抗压强度测试

由于国内外没有相关有机覆盖垫的抗压强度测试标准,因此参照 GBT 25993—2010 透水砖标准的基础上,经过多次测试确定以下标准:将200mm×200mm,长30cm的试样放置在万能材料试验机(XWW-20A型,承德金建检测设备有限公司)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。抗压强度计算见式(1)。

$$\sigma = P/A \quad (1)$$

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,mm²。

1.6.2 甲醛释放量测试

由于国内外没有相关有机覆盖垫的甲醛释放量测试标准,因此参照 GB/T 17657—2013 标准中干燥器法对样品进行甲醛释放量测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

正交试验结果见表2。从表2可知,在甲醛:尿素为1:1.6、热解油加入量为30%、初始 pH=8.5条件下,5#样品的甲醛释放量为1.37mg/L,抗压强度达到0.72MPa,具有较好的性能。

表 2 正交试验结果

方案	因素			性能结果	
	A	B	C	甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	抗压强度/MPa
1 [#]	1:1.5	20	8.0	1.46	0.42
2 [#]	1:1.5	30	8.5	1.39	0.60
3 [#]	1:1.5	40	9.0	1.54	0.56
4 [#]	1:1.6	20	9.0	1.48	0.62
5 [#]	1:1.6	30	8.5	1.37	0.72
6 [#]	1:1.6	40	8.0	1.56	0.63
7 [#]	1:1.7	20	9.0	1.64	0.54
8 [#]	1:1.7	30	8.0	1.50	0.69
9 [#]	1:1.7	40	8.5	1.65	0.61

2.2 不同因素对 CSBUF 有机覆盖垫甲醛释放量的影响

不同因素对 CSBUF 有机覆盖垫甲醛释放量的影响见图 1。从图可以看出,在甲醛:尿素摩尔配合比为 1:1.6,热解油加入量为 30%,初始 pH=8.5 条件下,CSBUF 有机覆盖垫的甲醛释放量最小为 1.37mg/L。由于甲醛用量是确定的,不断加入热解油和尿素的同时,体系内的酚类物质会不断增多,与甲醛反应的酚类物质更多,剩余的游离甲醛含量降低,而热解油和尿素加入量过大,酮类、酯类等低聚物含量增加,会阻碍整个反应过程的顺利进行^[11],甲醛反应不充分,剩余的游离甲醛含量升高,导致 CSBUF 有机覆盖垫的甲醛释放量升高,但是 pH 对 CSBUF 有机覆盖垫甲醛释放量的影响却较小。

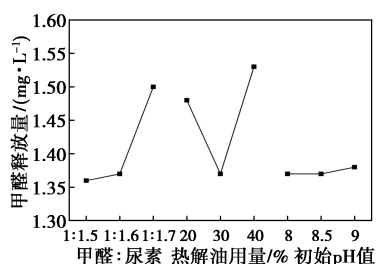


图 1 不同因素对 CSBUF 有机覆盖垫甲醛释放量的影响

2.3 不同因素对 CSBUF 有机覆盖垫抗压强度的影响

不同因素对 CSBUF 有机覆盖垫抗压强度的影响见图 2。从图可以看出,在甲醛:尿素摩尔配合比为 1:1.6,热解油加入量为 30%,初始 pH=8.5 条件下 CSBUF 有机覆盖垫的抗压强度最大达到 0.72MPa;随着热解油用量的增加,CSBUF 有机覆盖垫抗压强度呈先增大后减小的趋势,主要原因是

随着热解油用量增加,酚类物质不断增多,酚类物质参与到树脂反应体系使树脂性能增强,在热解油用量为 30% 时,热解油中的酚类物质能够与甲醛充分反应,树脂性能达到最佳,当热解油加入量继续增大时,体系中未参与反应的多元酚和低聚物含量增加,导致树脂抗压强度减弱;随着甲醛:尿素摩尔配合比增大,CSBUF 有机覆盖垫的抗压强度呈先增大后减小趋势,主要原因是随着甲醛用量的增加,树脂中可发生聚合反应的羟甲基含量增加,在固化时能够形成致密的网状结构,当甲醛:尿素摩尔配合比为 1:1.6 时,羟甲基含量最多,CSBUF 有机覆盖垫抗压强度达到最大,当甲醛:尿素摩尔配合比继续增加时,树脂体系中酚类物质不足,反应不充分,导致抗压强度降低;随着初始 pH 的增加,抗压强度呈先增大后不变趋势,由于 pH 的增加使碱的催化作用增强,有利于形成一羟甲基脒和二羟甲基脒,从而有助于树脂的合成,当 pH=8.5 时,碱的催化作用达到最强,pH 再增大,碱催化作用也不再增强,故 CSBUF 有机覆盖垫的抗压强度也不会再增大。

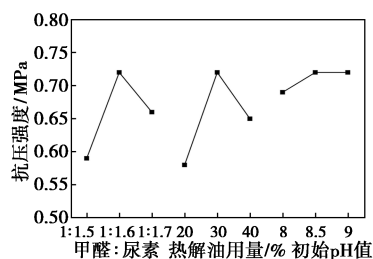


图 2 不同因素对 CSBUF 有机覆盖垫抗压强度的影响

综上所述,以甲醛释放量和抗压强度为基准,确定 CSBUF 有机覆盖垫的最佳合成工艺条件为: A₂B₂C₂,即在甲醛:尿素摩尔配合比为 1:1.6,热解油加入量为 30%,初始 pH=8.5 条件下,CSBUF 有机覆盖垫的甲醛释放量为 1.37mg/L,达到国标 E₁ 级环保标准 (≤ 1.5mg/L); 抗压强度为 0.72MPa,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 0.52MPa)^[14-16]。

2.4 FT-IR 分析

对脲醛树脂(UF)与 CSBUF 进行红外表征,见图 3。从图可以看出,UF、CSBUF 两者的谱图相似,相比 UF,引入热解油后,CSBUF 峰值整体增强^[17-18],说明 CSBUF 具有更致密的结构,从而增加了树脂整体的交联度,不易被破坏,两者都在 3300~3360cm⁻¹ 范围内有一个较宽的吸收带,这是由于氨基(N—H)、胺基(N—H)和羟基(O—H)之间形成

的分子间氢键产生的缔合现象所引起的,同时CSBUF吸收峰面积增大,这可能归因于反应初期位于酰胺基和羟甲基上的大多活泼氢都同羟基发生反应,这表明热解油中活性酚类物质与甲醛反应,导致CSBUF特征峰增强^[19],CSBUF在 1600cm^{-1} 处有一个较强的特征峰,为苯环骨架振动($\text{C}=\text{C}$)所引起,结合 3350cm^{-1} 附近的羟基吸收峰,证明CSBUF中含有一定的酚羟基,但是在UF的谱线中并没有酚羟基的存在,表明热解油中的酚类物质已经被引入到CSBUF结构中,使得CSBUF的交联度提高,固体含量增加,胶接性能增强,有利于提高CSBUF有机覆盖垫的抗压强度。

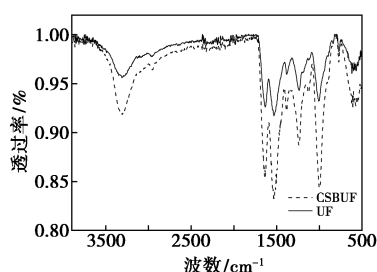


图3 UF、CSBUF的FT-IR谱图

3 结论

采用正交试验优选树脂的最佳合成工艺,研发了粘接性能好、固化快、成本低和绿色环保的有机覆盖垫用CSBUF。

常温固化CSBUF优化合成工艺条件为:甲醛:尿素摩尔配合比为1:1.6,热解油加入量为30%,初始 $\text{pH}=8.5$,制得的CSBUF有机覆盖垫的甲醛释放量为 1.37mg/L ,达到国标 E_1 级环保标准($\leq 1.5\text{mg/L}$);抗压强度为 0.72MPa ,满足体重 100kg 实验者行走时承受的强度(最大压力为 1300N ,受力面积约 25cm^2 ,最大压强约 0.52MPa)。

CSBUF的成功制得不仅可以降低甲醛释放量,而且可以为植物生长提供丰富的营养物质,具有较好的应用前景。

参考文献

[1] Linda C S. Impact of mulches on landscape plants and the environment-a review[J]. Journal of Environmental Horticulture, 2007, 25(4): 239-249.

[2] 阙丽艳,奚霄松,何晓颖.有机覆盖物对城市园林植物土壤养分状况的影响[J].上海交通大学学报,2014,32(1):79-88.

[3] Bowden W B, Fahey B D, Kanayake J E, et al. Hill slope and wetland hydrodynamics in a tussock grassland, south island, new zealand[J]. Hydrological Processes, 2001, 15(10): 1707-1730.

[4] 王丽.脲醛缓释肥料的发展现状及专利技术[J].化肥设计, 2012, 50(6): 51-53.

[5] 耿志忠,顾继友,高振华,等.木材用聚氨酯胶黏剂的研究进展[J].化学与黏合, 2007, 29(2): 113-116.

[6] 郝留成,冯焕丽,郭润德,等.聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂的改性研究进展[J].中国胶黏剂, 2004, 13(3): 49-53.

[7] 王文亮,虞宇翔,常建民,等.两种树皮热解微晶结构及生物油组分对比[J].燃料化学学报, 2013, 41(11): 1310-1315.

[8] 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.

[9] 田启魁,李欣茹,何亮,等.落叶松生物油改性脲醛树脂胶黏剂的制备与性能研究[J].中国胶黏剂, 2012, 21(4): 5-8.

[10] 杜洪双,徐显涛,拱国华,等.生物油脲醛树脂胶合成研究[J].木材加工机械, 2012(5): 59-61.

[11] 常建民,姚思旭,伊江平,等.一种生物油改性脲醛树脂的胶黏剂制备方法:CN 102633970B[P]. 2013-10-16.

[12] Li B, Zhang J Z, Ren X Y, et al. Preparation and characterization of bio-oil modified urea-formaldehyde wood adhesives[J]. Bioresources, 2014, 9(3): 5125-5133.

[13] 冯守疆,石元亮,邱慧珍.常压下尿素与醛的适宜反应条件研究[J].土壤通报, 2007, 38(1): 206-208.

[14] 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 赵临五,王春鹏.脲醛树脂胶黏剂-制备、配方、分析与应用[M].北京:化学工业出版社, 2009, 52-58.

[18] 陈玉竹,范东斌,秦特夫,等.脲醛树脂室温下的固化机制[J].南京林业大学学报, 2015, 39(6): 169-172.

[19] 李爱萍,阙成友,杜奕,等.脲醛树脂合成反应过程的FT-IR研究[J].物理化学学报, 2006, 22(7): 873-877.

收稿日期:2016-11-30

修稿日期:2017-12-26