

影响木质—橡胶环保复合材料 甲醛释放量的因子分析

赵 君¹,王向明²,常建民¹

(1 北京林业大学 材料与技术学院,北京 100083; 2 加拿大国家林产工业技术研究院,魁北克,G1P 4R4,加拿大)

[摘要] **【目的】**制备环保低毒的木质—橡胶环保复合材料。**【方法】**采用 Design-expert 的响应曲面试验分析法分析异氰酸酯(PMDI)、脲醛胶(UF)及木刨花与橡胶颗粒质量比(W/R)对木质—橡胶复合材料甲醛释放量的影响,并对这3个因子的影响机理进行探讨。**【结果】**W/R和UF对甲醛释放量影响极显著,PMDI对甲醛释放量有一定的影响;建立了PMDI、UF和W/R对甲醛释放量影响的数学拟合方程;得到了制备木质—橡胶环保复合材料的最佳优化方案:异氰酸酯施胶量为5.966%,脲醛胶施胶量为10.004%,木刨花与橡胶颗粒质量比为60/40,在此优化条件下,甲醛释放量为71.15 mg/kg。**【结论】**PMDI与UF混合胶粘剂可以成功地胶结木刨花和废旧轮胎橡胶颗粒制造低毒环保的复合材料。

[关键词] 木质—橡胶环保复合材料;异氰酸酯—脲醛树脂混合胶;木刨花/橡胶颗粒;甲醛释放量;优化

[中图分类号] TS6

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2008)02-0104-07

Analysis on formaldehyde emission from wood-based rubber environmental composites

ZHAO Jun¹, WANG Xiang-ming², CHANG Jian-min¹

(1 College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2 Forintek Division, Quebec, Canada, G1P 4R4)

Abstract: **【Objective】** Analysis on Formaldehyde Emission[FE] from environmental composite consist of wood-particle and waste tire rubber, which are cured by polymeric methylene diphenyl diisocyanate adhesives(PMDI)and Urea-formaldehyde (UF) resins. **【Method】** The law of formaldehyde emission as affected variables of composite was analyzed and optimized with Response Surface Method (RSM) on the platform of Design-Expert software. Interaction mechanism of 3 variables was probed. **【Result】** The results exhibit that parameters of wood/rubber and UF are remarkably significant to formaldehyde emission of composite; there were some significance on PMDI to formaldehyde emission. Simulated equation was built through the RSM. Optimal parameters of composite: amout of PMDI is 5.966%, UF 10.004%, Wood /Rubber-value is 60/40, and formaldehyde emission-value(FE) 71.15 mg/kg. **【Conclusion】** So wood and waste tire rubber environmental composite can be excellently conducted by PMDI-UF resins.

Key words: wood-based rubber environmental composites; PMDI-UF environmental composite; wood particle/waste tire rubber; formaldehyde emission; optimization

* [收稿日期] 2007-03-21

[基金项目] 中国与加拿大 Forintek 研究院合作项目

[作者简介] 赵 君(1968—),男,山西寿阳人,高级工程师,博士,主要从事高分子复合材料研究。

E-mail: zhaojun200411@yahoo.com.cn.

截止 2005 年底,我国共有人造板生产企业 6 000 多家,生产规模 6 000 多万 m^3 ,已成为世界人造板生产第一大国^[1]。由于脲醛胶对纤维类物质具有良好的适应性且价格低廉,至今在木材加工用胶粘剂中仍然占主导地位,80% 以上的木质人造板使用脲醛胶作为胶粘剂,但使用脲醛胶粘剂会释放游离甲醛(FE),而绝大部分的人造板应用于家具制造和室内装修上,这将造成室内环境污染,危害人体健康^[2-3]。随着人民生活水平的提高,人们的健康意识和环保意识不断增强,研究低游离甲醛释放量的环保型木质材料已经成为生产企业的当务之急。

目前,人造木质板材游离甲醛释放量已成为社会关注的热点,国内外学者在这方面进行了大量的研究工作。Tomas 在 1964 年提出了一个预测刨花板甲醛散发能力的数学模型^[4];但 Kazahavics^[5] 和 Mabutzky^[6] 认为,甲醛含量和甲醛散发量之间可建立起某种数学模型,这种数学模型仅仅在一定范围内才是有效的;Myers^[7] 研究表明,施胶量是影响人造板甲醛散发能力的重要因子,施胶量增大,人造板的甲醛散发量增加,但二者之间不存在稳定的线性关系;Ceorg 等^[8] 经过大量研究发现,制备一般要求的低毒脲醛胶可选择尿素与甲醛物质的量比为 1:1.4~1:1.2,并可兼顾胶接性能。卢庆曾等^[9] 在总结国外研究结果时指出,游离甲醛含量在尿素与甲醛物质的量比为 1:2~1:1.5 时急剧下降,小于 1:1.3 或 1:1.2 则降低很少。李光沛^[10] 采用甲醛消纳剂,可生产出低游离甲醛释放量的人造板。顾继友等^[11] 对低甲醛释放脲醛树脂的固化机理进行了深入研究,并在理论上有一定的突破。由此可知,专家学者对降低甲醛释放量进行了大量的研究。随着环保意识的不断加强,异氰酸酯(PMDI/MDI)越来越受到专家学者的关注,并对其使用进行了大量研究。

花军^[12] 对 PMDI 独特的胶接特性进行研究发现,PMDI 是制造非木质刨花板最好的胶粘剂,并且不散发有害气体——游离甲醛。王伟宏^[13] 借助多种先进分析手段,论述了脲醛胶(UF)、MDI、水和木材之间的反应关系,阐述了 MDI 与 UF 发生化学反应将减少游离甲醛释放量的机理。Yang 等^[14] 采用 MDI 胶合麦秸—废弃轮胎复合板,结果表明,麦秸—废弃轮胎复合板无毒,并且具有较好的隔音、绝缘、抗腐蚀、抗腐烂等特性。Grigoriou^[15] 利用 PMDI 与 UF 的混合胶粘剂压制麦草—木材刨花板,得到了胶接效果较为满意的环保型复合材料。但以上

研究中 PMDI 的施胶量均较大,成本较高。本试验研究异氰酸酯(PMDI)、脲醛胶(UF)及木刨花与橡胶颗粒质量比(W/R)对木质—橡胶复合材料甲醛释放量的影响,以期制备环保低毒的木质—橡胶环保复合材料提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

试验用木刨花取自内蒙古大兴安岭落叶松(*Larlx gmelini*),其几何形态为普通工业生产用针状刨花,长 3~25 mm,宽 1.0~2.5 mm,厚 0.2~0.8 mm,木刨花含水率为 6%~9%。

橡胶颗粒原料取自普通废旧轮胎,将废弃轮胎中的加强筋经专用机械除去后,制成粒径 1~7 mm 的橡胶颗粒。

UF 的性能指标为:黏度 150 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,pH 值 8.0~9.0,密度 1 190~1 210 kg/m^3 ,含体积分数 0.3% 游离甲醛和质量分数 60% 的固体。PMDI 的性能指标为:含质量分数 30.77% 的—NCO,黏度 4.7 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50 $^{\circ}\text{C}$),当量为 142,密度 1 240 kg/m^3 ,官能度 2.7。固化剂为氯化铵(中国医药(集团)上海化学试剂公司生产),将其用蒸馏水配制成质量分数 20% 的氯化铵溶液后与 UF 混合,氯化铵溶液的施加量为 5 mL/L。石蜡溶液(北京燕山化工厂生产)作为防水剂,直接与 UF 胶混合,石蜡溶液施加量为 5 mL/L

1.2 方 法

1.2.1 木质—橡胶复合板的制备 首先采用分别施胶法对木刨花和橡胶颗粒进行处理,橡胶颗粒中施加 PMDI,PMDI 施胶量(%)以 PMDI 质量与橡胶颗粒质量的百分比表示;木刨花中施加 UF,UF 施胶量(%)以 UF 质量与木刨花质量的百分比表示。由于 PMDI 在热压时将发生粘板现象,因此在热压前,既在热压板的上下表面喷洒硅油,又将含蜡的光亮纸覆于板坯两面,采用这 2 种方法共同脱模,脱模效果较好。然后将施胶均匀的木刨花与橡胶颗粒原材料,手工铺成 300 mm×300 mm 的共混体毛坯,目标密度设为 1 000 kg/m^3 。将毛坯板在 1.5 MPa 压力下预压 30 s。然后迅速放入热压机中,设定最小热压压力为 4.0 MPa,最大压力 8.0 MPa,保压段压力为 5.0 MPa,热压温度为 170 $^{\circ}\text{C}$,热压闭合时间小于 20 s,经热压固化 300 s,板坯厚度由厚度规控制为 12 mm,制备成木质—橡胶复合板。

1.2.2 甲醛释放量的测定 全部试验样品均在温

度为(20±3)℃、相对湿度为(50±2)%的环境下进行甲醛释放量测定。

甲醛释放量采用穿孔萃取法检测,分析时采用碘量法测定。首先,将试件锯成 20 mm×20 mm 的方块,每组试件质量为 105~108 g,再将试件放在甲苯中沸腾下蒸煮,试件中纤维素大分子所含还原性基团(如甲氧基)将断裂或通过水解而产生醛酮或醇类产物,经穿孔萃取转移至水中与碘反应,这样滴定的结果均被视作甲醛。GB 18580—2001^[16]中对甲醛释放量作了强制性规定,又规定对其检测采用 GB/T 17657—1999 标准^[17]。甲醛释放量≤90 mg/kg 为 E1 级,≤300 mg/kg 为 E2 级。

1.2.3 Design-Expert 7.01 试验统计分析法 采用 Design-Expert 的响应面分析法(RSM)对甲醛释放量和影响因素进行分析,RSM 是国内外近几年

来新型的集数学和统计学方法于一体的优化方法^[18-19]。通过描绘响应值对考察因素的效应面,从效应面上选择较佳的效应区,从而推出自变量取值范围,即最佳试验条件。

1.2.4 影响甲醛释放量的因子及其水平 现选用 PMDI、UF、木刨花(Wood-Particle)、橡胶颗粒(Rubber Crumb)为原料制备复合材料。制备工艺选用热压温度 170℃,热压时间 300 s,目标密度 1 000 kg/m³。在进行影响木质—橡胶复合材料甲醛释放量的试验因子和水平设计时,由于橡胶颗粒对甲醛释放量几乎没有影响^[14],因此不将其列入影响因子。现将 PMDI 施胶量、UF 施胶量、木刨花与橡胶颗粒质量比(W/R)进行 3 因素 3 水平的 RSM 试验设计(表 1)。每种试验样品重复制作 3~5 块,测试结果取其平均值。

表 1 影响木质—橡胶复合材料甲醛释放量的响应面分析试验因子及其水平

水 平 Lever	因 素 Factor		
	PMDI 施胶量/% Amount of PMDI	UF 施胶量/% Amount of UF	W/R
低 Low (—)	4	8	50/50
中 Middle(0)	6	10	60/40
高 High (+)	8	12	70/30

2 结果与分析

2.1 不同材料因子对甲醛释放量(FE)的影响

采用 RSM 试验设计方法,对 PMDI 施胶量、UF 施胶量和 W/R 3 种因子进行试验,研究其对木

质—橡胶复合材料甲醛释放量的影响,结果见表 2。由表 2 可知,PMDI 施胶量为 6%,UF 施胶量为 8%,W/R 为 50/50 时,木质—橡胶复合材料甲醛释放量最小,为 63 mg/kg。

表 2 影响木质—橡胶复合材料甲醛释放量的响应面分析法试验结果

序号 No.	PMDI 施胶量/% Amount of PMDI	UF 施胶量/% Amount of UF	W/R	FE/(mg·kg ⁻¹)
1	6	12	70/30	94
2	6	8	70/30	81
3	8	12	60/40	85
4	4	10	70/30	91
5	6	8	50/50	63
6	6	12	50/50	69
7	8	10	50/50	65
8	6	10	60/40	71
9	6	10	60/40	71
10	6	10	60/40	71
11	6	10	60/40	71
12	4	12	60/40	90
13	8	10	70/30	85
14	8	8	60/40	67
15	4	10	50/50	65
16	4	8	60/40	68
17	6	10	60/40	71

2.2 不同材料因子对甲醛释放量影响的方差分析

PMDI、UF、木刨花与橡胶颗粒质量比 (W/R) 对木质—橡胶复合材料甲醛释放量(FE)影响的方差分析结果如表 3 所示。由表 3 可知,木刨花与橡

胶颗粒质量比(W/R)和 UF 对甲醛释放量的影响均极显著($P\leqslant0.01$),PMDI 有一定的影响但不显著,各复合因子间的交互作用影响均不显著。

表 3 不同材料因子对木质—橡胶复合材料甲醛释放量影响的方差分析结果

Table 3 ANOVA of different processing parameters for FE of wood-rubber composite					
变差来源 Source	方差和 Sum of squares	自由度 df	均方 Mean squares	F 值 F -Value	P 值 P-value
模型 Model	16.84	9	1.87	20.95	0.000 3
PMDI	0.4	1	0.4	4.54	0.070 7
UF	4.5	1	4.5	50.4	0.000 2
W/R	10.13	1	10.13	113.4	< 0.000 1
PMDI×UF	0.063	1	0.063	0.7	0.430 4
PMDI×W/R	0.12	1	0.12	1.37	0.279 8
UF×W/R	0.12	1	0.12	1.37	0.279 8
PMDI ²	0.63	1	0.63	7.08	0.032 4
UF ²	0.48	1	0.48	5.37	0.053 6
(W/R) ²	0.24	1	0.24	2.66	0.146 9

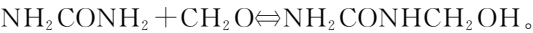
2.3 不同材料因子对甲醛释放量影响的分析

2.3.1 W/R 对甲醛释放量的影响 图 1 显示,当 PMDI 施胶量(6%)保持不变、UF 施胶量为 8%、W/R 为 50/50 时,甲醛释放量最小(63 mg/kg);随着 W/R 的增加,甲醛释放量持续增大,其主要原因归于 UF 施胶量的增加。这是因为在制备木质—橡胶复合材料时,对木刨花和橡胶颗粒采用的是分别施胶法,随着材料中木刨花比例的增加,UF 的施胶量增大,因此甲醛释放量也相应增加。

2.3.2 UF 对甲醛释放量的影响 图 1 显示,随着 UF 施胶量的增加,甲醛释放量持续增加。这种现象首先要从 UF 的合成机理来解释。

尿素和甲醛之间的反应分为 2 个阶段:第 1 阶段是在中性或弱碱性介质中,首先进行加成(羟甲基化)反应,生成初期中间体——一羟甲基脲、二羟甲基脲和三羟甲基脲同系物,这些羟甲基衍生物是构成未来缩聚产物的单体;第 2 阶段是在酸性介质中,羟甲基化合物分子之间脱水聚合,生成水溶性树脂,这种树脂状产物在加热或酸性固化剂存在的情况下,转变为不溶不熔的交联树脂。总的反应历程如下。

(1)尿素与甲醛的加成反应。1 mol 尿素与不足 1 mol 的甲醛反应,生成一羟甲基脲:



如果甲醛物质的量大于 1 mol,则一羟甲基脲与甲醛反应生成二羟甲基脲:



若尿素与甲醛物质的量比大于 1 : 1,上述平衡

组成会发生变化,尤其在尿素与甲醛物质的量比大于 1 : 2 时,二羟甲基脲与甲醛反应生成三羟甲基脲:



(2)尿素与甲醛通过缩聚反应合成脲醛树脂的过程是羟甲基化合物形成大分子的反应过程,该反应在酸性和碱性条件下均可以进行,但由于在碱性条件下反应速度非常慢,工业上均采用在酸性条件下进行^[2]。

UF 释放甲醛的原因可归纳为以下 3 个方面:

(1)材料中释放的游离甲醛。尿素和甲醛的加成反应是一个可逆平衡过程,这就决定了在脲醛树脂中永远存在有游离甲醛,这部分甲醛会从材料中释放出来。

(2)醚键断裂释放甲醛。通常情况下 UF 的缩聚过程是通过亚甲基(-CH₂)的形成来增加分子链长度,但也有一些增长链段是通过形成醚键来完成的。顾继友等^[20]认为,在碱性条件下,UF 缩聚过程中通过醚键的形成来增加分子链长度的反应更容易发生,且 pH 值越高反应速度越快。醚键的形成,不仅影响 UF 结构和内聚力,而且由于醚键的不稳定性,会分解产生甲醛,尤其是在酸性介质及有水分存在的条件下,更易于分解。

(3)尿素与甲醛物质的量比是标定甲醛释放量的一个重要指标。在 UF 树脂中有羟甲基存在,固化时就会有游离甲醛产生。人造板工业最早使用的尿素与甲醛物质的量比为 1 : 1.8(或者大于 1.8),用该树脂制备的人造板力学性能好,但胶中的游离

甲醛含量过高。制备低甲醛释放量人造板的首要条件是必须降低胶中的游离甲醛含量,当尿素与甲醛物质的量比为 1 : 1.5~1 : 2.0 时,随着甲醛用量的减少,游离甲醛含量迅速降低;当尿素与甲醛物质的

量比小于 1 : 1.5 时,则游离甲醛含量降低得比较缓慢。所以,制备一般要求的低毒 UF 可选择尿素与甲醛物质的量比为 1 : 1.4~1 : 1.2,以兼顾胶接性能^[8]。

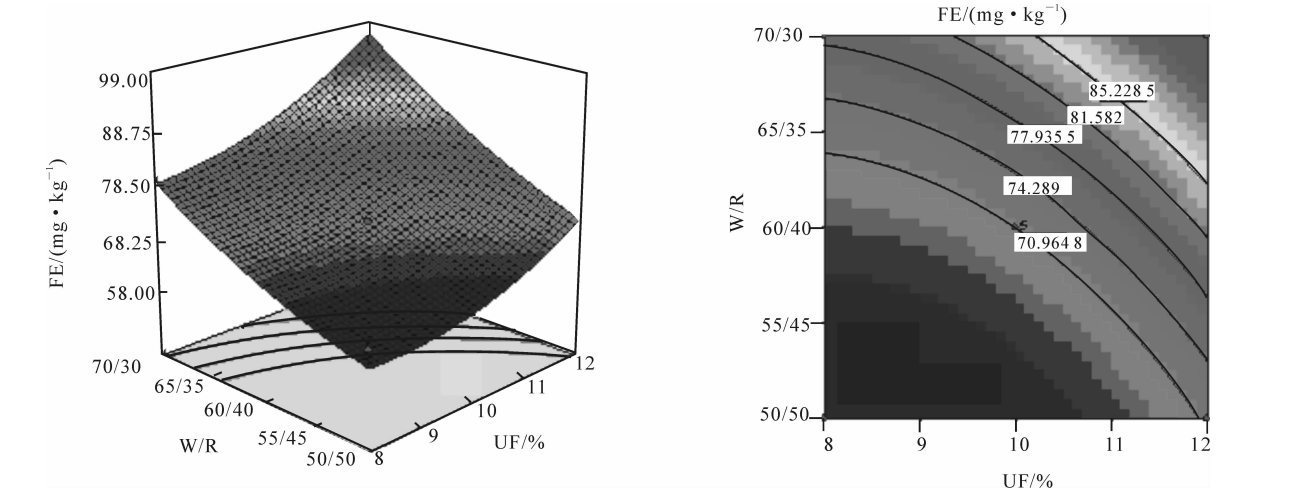


图 1 W/R 和 UF 对甲醛释放量影响的等高线图和三维响应面效果图

Fig. 1 Response surface and contour plots of FE in wood-rubber composite as affected by W/R and UF

2.3.3 PMDI 对甲醛释放量的影响 图 2 显示,随着 PMDI 施胶量的增加,甲醛释放量逐渐减少,尤其

当 PMDI 施胶量为 6% 时下降幅度最大。

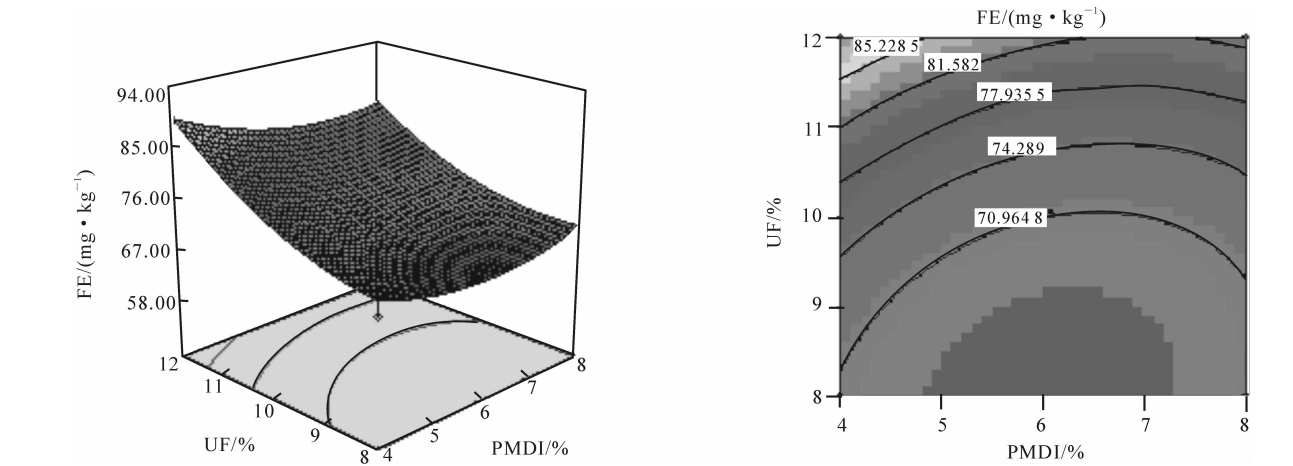


图 2 PMDI 和 UF 对甲醛释放量影响的等高线图和三维响应面效果图

Fig. 2 Response surface and contour plots of FE in wood-rubber composite as affected by PMDI and UF

王伟宏^[13]采用热差分析法(DSC)分析 MDI-UF 混合胶粘剂认为,在混合胶固化过程中,随温度的升高,水与-NCO 发生反应,但绝对不会占主导地位。因为在水与 MDI 反应之前,UF 与 MDI 已经开始反应,从 75℃ 一直延续到 130℃,而水的主要反应阶段在 125℃ 附近。混合胶吸收较少能量就可以完成反应,即反应容易进行;而水则要吸收较多能量才能完成反应,其反应速度相对 UF 中其他基团而言较慢。Pizzi 等^[21]认为,UF 与 PMDI 共聚反应的主要结合方式之一是一-NCO 基团与 UF 中的一

CH₂OH 反应,另一种结合方式是 UF 中-CH₂OH 与 PMDI 中活化了的芳香环反应。

通过以上学者对基本理论的阐述, PMDI 对甲醛释放量影响的原因主要可归纳为以下 4 个方面:

(1) PMDI 的苯环与 UF 的羟甲基和木材里的羟基反应,生成较为稳定的亚甲基。UF 氨基上的氢与-NCO 基团反应也符合 PMDI 反应类型。PMDI 在 UF 与木材之间架起化学键的桥梁。同时也说明,UF 在非酸性条件下能够快速固化,完全是由于 PMDI 介入的结果。从键型上看,UF 固化所

含有的亚甲基醚键、羟甲基、氨基均减少,取而代之的是相对稳定的酯基和亚甲基,这是 PMDI-UF 混合胶粘剂使木质—橡胶复合材料甲醛释放大幅度下降的主要原因。

(2) 采用 PMDI 和 UF 混合胶胶合木材与橡胶颗粒,将降低 UF 的施胶量,减少游离甲醛的产生,添加 PMDI 则可起到增强作用,提高材料的力学性能。由于 PMDI 与 UF 及木材胶接时,具有化学和物理作用,当发生反应时,连接价键数增多,且不易水解,从而使游离甲醛释放量减少。

(3) 随着 PMDI 施胶量的提高,木刨花和橡胶颗粒的表面被很好地包裹,并且材料之间的空隙将被多余胶粘剂填充形成光滑的外表面,材料间的结合更加强有力,使游离甲醛难以释放出来。

(4) 从提高胶接耐水性,降低甲醛释放量的角度考虑,PMDI 应该是分子中含有 2 个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯。使用异氰酸酯基含量高的

PMDI,则更有利于降低甲醛释放量。

2.4 不同材料因子对木质—橡胶复合材料甲醛释放量影响的数学模型

采用 RSM 法得到不同材料因子与木质—橡胶复合材料甲醛释放量的数学模拟方程:

$$R_{FE}=17.975\ 00-0.437\ 50\times PMDI-1.650\ 00\times UF-0.207\ 50\times (W/R)-0.031\ 250\times PMDI\times UF-0.000\ 875\times PMDI\times (W/R)+0.000\ 875\times UF\times (W/R)+0.096\ 875\times PMDI^2+0.084\ 375\times UF^2+0.000\ 237\ 5\times (W/R)^2$$

式中: R_{FE} 为甲醛释放量。

根据 RSM 法,可得到影响木质—橡胶复合材料各因子的优化值:在 PMDI 施胶量为 5.966%,UF 施胶量为 10.004%,木刨花与橡胶颗粒的质量比为 60/40 条件下,制备复合材料甲醛释放量的最佳期望值为 71.15 mg/kg(表 4)。

表 4 木质-橡胶复合材料甲醛释放量及其影响因子的最佳期望值

Table 4 Optimal prediction of FE and parameters for wood-rubber composite

项目 Item	PMDI 施胶量/% Amount of PMDI	UF 施胶量/% Amount of UF	W/R	FE/(mg·kg ⁻¹)
优化值 Excellent value	5.966	10.004	60/40	71.15
最低值 Mix value	4	8	50/50	—
最高值 Max value	8	12	70/30	—

3 结 论

本研究采用 PMDI-UF 混合胶制备木质—橡胶环保复合材料,分析了 PMDI、UF、木刨花与橡胶颗粒质量比(W/R)对木质—橡胶复合材料甲醛释放量的影响,并确定显著性影响因素为 W/R 和 UF;在理论上阐述了不同材料因子对甲醛释放量影响的机理;采用全新的响应面试验分析法研究 PMDI、UF 和 W/R 对木质—橡胶复合材料甲醛释放量的影响,并根据甲醛释放量确定了木质—橡胶复合材料中 PMDI、UF 和 W/R 的优化值:PMDI 施胶量 5.966%,UF 施胶量 10.004%,木刨花与橡胶颗粒的质量比为 60/40,在此条件下,制备的木质—橡胶复合材料甲醛释放量的最佳期望值为 71.15 mg/kg。

由于尿素与甲醛、PMDI 与 UF 的反应过程极其复杂,本研究只是从宏观上就不同因子对甲醛释放量的影响进行了探讨。关于 PMDI、UF 的固化反应历程及其对胶接性能及甲醛释放量的影响,还需要从化学结构、微观结构等方面进行进一步研究。

集团提供木材原料,在此对他们一并表示感谢。

[参考文献]

[1] 杨正东,李 刚,田力学. 浅谈我国刨花板生产现状及发展[J]. 人造板通讯,2005,12(4):15-17.
Yang Z D,Li G,Tian L X. Present situation and future development of particleboard production [J]. China Wood-based Panels,2005,12(4):15-17. (in Chinese)

[2] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京:中国林业出版社,1999.
Gu J Y. Adhesive and dope [M]. Beijing:China Forestry Publishing House,1999. (in Chinese)

[3] 李凯夫. 人造板甲醛释放机理与检控[J]. 木材工业,1988(2):23-25.
Li K F. Mechanism and control of formaldehyde emission from wood based panels[J]. Wood Industry,1988(2):23-25. (in Chinese)

[4] 周定国. 国外人造板甲醛散发研究现状[J]. 世界林业研究,1995(5):9-17.
Zhou D G. National status of formaldehyde emission from wood based panels[J]. World Forestry Study,1995(5):9-17. (in Chinese)

[5] Kazahavics A A R. The rate of formaldehyde emission from chip-board[J]. Holzforschung,1979,3(5):155-158.

[6] Mabutzky R. The properties of UF-resins with low formaldehyde content and particleboards bound with these resins:part

致谢:本试验中烟台万华集团提供 PMDI,内蒙古森工

- 1: Influence of the molar ratio on the properties of uncondensed resins [J]. Holzals R-W, 1979, 37, 303-307.
- [7] Myers G E. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: A literature critique[J]. Forest Products Journal, 1984, 34(5): 35-42.
- [8] Ceorg E, Myers. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: A literature critique[J]. Forest Products Journal, 1989, 39(5): 35-91.
- [9] 卢庆曾, 季仁和. 国外木工胶粘剂文集[M]. 北京: 中国林业出版社, 1991.
- Lu Q Z, Ji R H. Foreign wood adhesives[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1991. (in Chinese)
- [10] 李光沛. 环保阻燃胶的开发[J]. 林产工业, 2002, 29(3): 24-26, 31.
- Li G P. Development of environmental-friendly flame-retardant adhesive [J]. China Forest Products Industry, 2002, 29(3): 24-26, 31. (in Chinese)
- [11] 顾继友, 朱丽滨, 小野扩邦. 低甲醛释放脲醛树脂固化反应历程的研究[J]. 林产化学与工业, 2005(4): 11-16.
- Gu J Y, Zhu L B, Xiaoye kuobang. Study on curing mechanism of low-formaldehyde emission urea-formaldehyde resins[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005(4): 11-16. (in Chinese)
- [12] 花 军. 异氰酸酯胶麦秆刨花板施胶量的研究[J]. 林产工业, 2001, 28(5): 36-42.
- Hua J. Study on resin content in preparing MDI bonded wheat straw particleboard[J]. China Forestry Products Industry, 2001, 28(5): 36-42. (in Chinese)
- [13] 王伟宏. UF-MDI 混合胶低毒刨花板胶接机理和工艺理论的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2002.
- Wang W H. Study on bonding mechanism and processing of low poison particleboard bonded with UF-MDI [D]. Haierbing: Northeast Forestry University, 2002. (in Chinese)
- [14] Yang H S, Kim D J, Lee Y K. Possibility of using waste tire composites reinforced with rice straw as construction materials [J]. Bioresource Technology, 2004(95): 61-65.
- [15] Grigoriou A H. Straw-wood composites bonded with various adhesive systems[J]. Wood Science and Technology, 2000, 34: 355-365.
- [16] 中国标准化委员会. GB 18580—2001 室内装饰装修材料—人造板及其制品中甲醛释放限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- Standardization Committee in China. GB 18580—2001 Indoor decorating and refurbishing materials-Limit of formaldehyde emission of wood-based panels and finishing products [S]. Beijing: Standard Publish House in China, 2001. (in Chinese)
- [17] 中国标准化委员会. GB/T 17657—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.
- Standardization Committee in China. GB/T 17657—1999 Test methods of evaluating the properties of wood-based panels and surface decorated wood-based panels [S]. Beijing: Standard Publish House in China, 1999. (in Chinese)
- [18] Song X M, Hwang J Y. Mechanical properties of composites made with wood fiber and recycled tire rubber [J]. Forest Prod J, 2001, 51(5): 45-51.
- [19] Dabiri. Optimization of microwave-assisted extraction for alizarin and purpurin in Rubiaceae plants and its comparison with conventional extraction methods [J]. J Sep Sci, 2005(28): 387-396.
- [20] 顾继友, 朱丽滨. 脲醛树脂化学构造与胶接性能、甲醛释放量及固化特性关系的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2003, 13(3): 1-7.
- Gu J Y, Zhu L B. Relations of chemical structures of urea-formaldehyde resin with their bonding performances, formaldehyde emission and curing characters[J]. China Adhesives, 2004, 13(3): 1-7. (in Chinese)
- [21] Pizzi A, Walton T. Non-emulsifiable, water-based, diisocyanate adhesive systems for exterior plywood, part I: novel reaction and mechanisms and their chemical evidence [J]. Holzfor-schung, 1992, 46(6): 541-547.