

CÔNG NGHỆ TẠO KEO MELAMINE UREA FORMALDEHYDE (MUF) CHO SẢN XUẤT VÁN DÁN THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG ĐÁP ỨNG TIÊU CHUẨN XUẤT KHẨU (CARB - P2/E0 /F*** /F****)

Nguyễn Hồng Minh, Tạ Thị Thanh Hương

Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng

Từ khóa: Quy trình tổng hợp keo, keo Melamine Urea Formaldehyde (MUF), hàm lượng dư formaldehyde, ván dán, tiêu chuẩn CARB - P2/E0/F****

Keywords: Adhesive synthesis process, Melamine Urea Formaldehyde (MUF) adhesive, free formaldehyde content, plywood, CARB - P2/E0/F*** /F**** standard

TÓM TẮT

Xuất phát từ yêu cầu thực tiễn công nghiệp sản xuất ván gỗ dán xuất khẩu dùng cho đồ mộc nội thất cao cấp với hàm lượng phát thải formaldehyde dư siêu thấp, phải đạt $\leq 0,04 - 0,07$ ppm tương ứng với các cấp CARB - P2/E0/F**** theo quy định của Mỹ, châu Âu và Nhật Bản; nghiên cứu hoàn thiện công nghệ tổng hợp keo dán gỗ Melamine Urea Formaldehyde (MUF) đã đánh giá tác động của việc thay đổi theo hướng giảm tỷ lệ nguyên liệu Formaldehyde đối với Urea + Melamine (F/U+M) và tăng melamine ở quy mô sản xuất công nghiệp 3.000 kg/mẻ đến hàm lượng formaldehyde dư của keo và ván gỗ dán. Các kết quả nghiên cứu cho phép tạo sản phẩm keo dán MUF, dùng cho sản xuất ván dán đạt cấp chất lượng hàm lượng formaldehyde dư ở mức 0,03 - 0,06ppm. Ván gỗ dán có giá trị cường độ chịu lực cao, độ bền uốn tĩnh MOR 70 Mpa, modul đàn hồi MOE 10234 Mpa, độ trương nở ván đạt mức thấp 6,5%; cường độ dán dính đạt mức Class 1 theo EN 314 - 1 & 2. Với các đặc tính chất lượng nêu trên, ván gỗ dán được sản xuất từ keo dán MUF tổng hợp hoàn toàn đáp ứng tiêu chuẩn xuất khẩu đến thị trường lớn của Việt Nam như Mỹ, EU và Nhật Bản.

Synthesis technology of melamine urea formaldehyde adhesive (MUF) for eco - friendly plywood production meeting export requirement (CARB/E0/F****)

As derived from the practical requirements of the industry for exporting plywood with super low free formaldehyde emissions, it must be less than 0.04 - 0.07ppm corresponding to the levels of CARB - P2/E0/F****, according to the regulations of US, Europe and Japan; Researching on synthesis technology of Melamine Urea Formaldehyde (MUF) wood adhesive to evaluate the impact of changing toward reducing the mole ratio of Formaldehyde to Urea + Melamine (F/U+M), while increasing melamine content in industrial production process (scale of 3,000 kg/batch) to free formaldehyde content of the adhesive and plywood product. The research results showed that the MUF glue product, used for plywood production, to reach super low free formaldehyde content of the plywood at 0.03 - 0.06ppm. The plywood was made with high mechanical strength properties: modulus of rupture MOR = 70 Mpa, modulus of elasticity MOE = 10,234 Mpa, swelling coefficient is as low as 6.5% and the adhesion strength meet Class 1 according to EN 314 - 1 & 2. Applying the synthesized MUF adhesive produced successfully plywood, which meet the export standards to for major export markets of Vietnam such as: USA, EU and Japan.

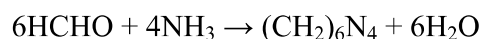
I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Yêu cầu đối với sản phẩm ván gỗ dán xuất khẩu dùng cho đồ mộc nội thất cao cấp cần phải đạt hàm lượng phát thải formaldehyde dư ở mức siêu thấp, < 0,04 - 0,007ppm tương ứng với các cấp F****/CARB - P2/E0 theo quy định của Nhật Bản, Mỹ và châu Âu. Hiện nay, do chưa làm chủ được công nghệ sản xuất keo dán nhiệt rắn gốc formaldehyde chất lượng cao, nên các doanh nghiệp sản xuất ván gỗ dán xuất khẩu ở Việt Nam thường phải mua keo của các công ty nước ngoài sản xuất keo tại Việt Nam, như AICA (Nhật Bản), Hearin (Hàn Quốc), Better Resin, Quang Minh (Trung Quốc),... hoặc nhập khẩu từ Akzo Nobel (Thụy Điển), Dynea (Na Uy). Giá các loại keo này thường cao nên giá thành sản phẩm ván gỗ dán bị nâng lên và sức cạnh tranh thấp. Việc làm chủ công nghệ sản xuất keo dán có hàm lượng formaldehyde dư siêu thấp cho phép sản xuất ván gỗ dán đạt tiêu chuẩn xuất khẩu CARB P2, E0, F**** với giá thành nguyên liệu đầu vào giảm, tăng giá trị gia tăng cho sản phẩm; do đó đạt hiệu quả kinh tế cao hơn cho các doanh nghiệp.

Chất lượng keo dán Melamine Urea Formaldehyde (MUF) bị ảnh hưởng bởi lượng tỷ lệ mol của urea, melamine với formaldehyde, hàm lượng và thời điểm sử dụng melamine biến tính trong keo, nhiệt độ, thời gian phản ứng và môi trường pH phản ứng,... Keo Urea Formaldehyde biến tính với melamine có thể được tạo thành với phát thải formaldehyde thấp (Joakim, J. 2012; Zhang, J. *et al.*, 2013; (N. T. Paiva *et al.*, 2012; Hse, C. Y., 2008; Cơ sở hóa học các hợp chất cao phân tử, 1997). Nghiên cứu tạo keo MUF - E1. M13 (Nguyễn Hồng Minh *et al.*, 2021) đã cho phép tạo keo cho sản xuất ván gỗ dán nội thất đạt tiêu chuẩn E1 của châu Âu với hàm lượng formaldehyde tự do ở mức 1,15% trong keo và 0,09ppm trong ván gỗ dán. Các nghiên cứu đã áp dụng tỷ lệ mol giữa F/(U+M) ở mức 1,4 và hàm

lượng melamine chiếm 12%. Ở mức độ áp dụng tỷ lệ melamine cao như vậy cho phép keo tạo ván dán có cường độ chịu lực và chống ẩm rất cao (Class 2 - EN 314). Tuy nhiên, melamine là nguyên liệu đắt hơn urea khá nhiều và việc tạo ra loại keo biến tính MUF cho sản xuất đồ mộc nội thất đa phần xuất khẩu tới các quốc gia ôn đới có độ ẩm môi trường thấp không cần chống ẩm ở mức cao như vậy, nhưng lại đòi hỏi mức độ phát thải formaldehyde siêu thấp để giảm thiểu tác động đến sức khỏe con người. Do đó, nghiên cứu hoàn thiện công nghệ tạo keo Urea formaldehyde biến tính với melamine này dựa trên nền tảng tạo keo MUF - E1. M13 sẽ tập trung nghiên cứu xác định tỷ lệ melamine cần thiết tối thiểu với vai trò đảm bảo cường độ dán dính của ván dán cho đồ mộc nội thất. Melamine có thể được đưa vào cuối quá trình tổng hợp keo ở nhiệt độ tăng cường và phản ứng triệt để với lượng formaldehyde còn dư. Bên cạnh đó tỷ lệ mol giữa F/(U+M) tiếp tục được nghiên cứu giảm thiểu để tiếp cận mục tiêu tạo keo MUF với phát thải formaldehyde siêu thấp theo tiêu chuẩn yêu cầu.

Urotropin đã được sử dụng trong các nghiên cứu trước đây (Nguyễn Hồng Minh *et al.*, 2021) với vai trò môi trường làm quá trình phản ứng tạo keo được diễn ra với tốc độ vừa phải, ngăn ngừa đóng rắn tức thời và cục bộ keo trong nồi phản ứng. Tuy nhiên giá thành urotropin rất cao, do đó cần được thay thế giảm thiểu. Amoniac là một trong những chất có thể được sử dụng trong quy trình công nghệ tạo keo MUF có formaldehyde siêu thấp. Amoniac có thể là chất môi trường thay thế cho urotropin nhờ thuộc tính môi trường kiềm nhẹ và phản ứng với formaldehyde dư theo phương trình phản ứng sau đây để tạo ra Hexamethylenetetramine và 6 phân tử nước (Mary Lillian Boyd, 1945).



II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu, thiết bị

Hóa chất tổng hợp keo dán MUF

Formalin (37%), urea, melamine, và các chất phụ trợ khác (amoniac 20%, NaOH 20%, NH₄Cl) là các nguyên liệu công nghiệp được bán sẵn có trên thị trường.

Nguyên liệu ván mỏng

Nguyên liệu gỗ được sử dụng để tạo sản phẩm ván dán thí nghiệm là ván mỏng có chiều dày (1,7 ± 0,2) mm và (2 ± 0,2) mm từ gỗ Keo tai tượng (*Acacia mangium*), độ ẩm ván mỏng ≤ 8%

Thiết bị tổng hợp keo MUF

Việc tổng hợp keo ở quy mô 3.000 kg/m³ được thực hiện trên hệ thống nồi tổng hợp keo ở doanh nghiệp với các đặc tính: tốc độ khuấy cho phép 55 vòng/phút; bộ phận gia nhiệt cung cấp hơi nước quá nhiệt; bộ điều khiển bán tự động điều chỉnh được nhiệt độ tối đa 100°C, hệ thống sinh hàn thu hồi formaldehyde dư, hệ thống làm mát tuần hoàn, bồn chứa kết hợp cân định lượng formaldehyde được bao gồm.

2.2. Tổng hợp keo dán gỗ MUF

Nghiên cứu khảo nghiệm thông số công nghệ tạo keo ở quy mô sản xuất 3.000 kg/m³ được thực hiện với 3 công thức tổng hợp keo (CT1, CT2, CT3), có sự thay đổi tỷ lệ giữa Formaldehyde - (Urea + Melamine) và tỷ lệ Melamine như trong bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ biến tính melamine trong tổng hợp keo Urea Formaldehyde

Tỷ lệ	Formaldehyde/(Urea + Melamine)	Melamine, %
CT1 - MUF 4.1	1.1	5
CT2 - MUF 4.2	1	7
CT3 - MUF 4.3	0.9	7

Việc thực hiện tổng hợp keo MUF ở các công thức không thay đổi: tốc độ khuấy, tốc độ gia nhiệt, thời gian duy trì trong quá trình tổng hợp.

Các mẫu keo tạo thành từ các công thức được sử dụng để dán ép nhiệt tạo ván gỗ dán và được kiểm tra các đặc tính chất lượng ván. Các yếu tố được chọn không đổi là chế độ ép nhiệt (nhiệt độ, áp suất, thời gian ép), lượng keo tráng, chiều dày ván, số lớp ván. Số lượng thí nghiệm lặp được thực hiện 02 lần ở quy mô 3.000 kg/m³.

Việc tổng hợp keo với lượng nguyên liệu xác định, được thực hiện theo các bước lần lượt như bảng 2.

Bảng 2. Công thức tổng hợp keo MUF E1

Quy trình	Nguyên liệu	CT1	CT2	CT3
GD 1: Nhiệt độ môi trường	Fomanlin (kg)	1.500	1.400	1.400
	Melamine 1 (kg)	76	106	102
	Ure 1 (kg)	425	425	460
	Amoniac (kg)	180	180	150
Tăng nhiệt đến 75°C				
GD 2: 75°C duy trì 30 phút	Ure 1 (kg)	425	425	425
	Melamine 2	45	64	62
GD 3: 85°C duy trì 30 phút	U3, 3B	120	120	125
	Melamine 3	30	42	42
GD 4	Amoniac	100	100	100
	NaOH	60	60	60

2.3. Kiểm tra các chỉ tiêu kỹ thuật chất lượng keo MUF

Sau khi keo được tổng hợp theo 3 công thức trên ở quy mô 3.000 kg/m³, keo MUF được làm mát và được xác định các tính chất của keo như: Xác định hàm lượng khô của keo: dùng phương pháp cân sấy; xác định độ nhớt: Sử dụng máy đo độ nhớt mã hiệu VISCOTESTER-34503; xác định giá trị pH của keo: Giấy đo pH và Máy đo pH METTLER TOLDEO SevenCompact; xác định hàm lượng formaldehyde dư trong keo - phương pháp chuẩn độ axit dư; xác định thời gian sống của keo.

2.4. Đánh giá chất lượng ván dán sử dụng keo MUF tổng hợp

Keo MUF tạo thành sau khi tổng hợp, được sử dụng để ép nhiệt tạo ván dán và được kiểm tra theo các điều kiện như sau:

Ép nhiệt tạo sản phẩm:

Ván dán được ép để kiểm tra chất lượng dán dính của keo, việc xếp ván mỏng được thực hiện theo kết cấu ván dán 7 lớp: 1,7 - 1,7 - 2 - 2 - 2 - 1,7 - 1,7. Độ ẩm ván được kiểm tra bằng máy đo độ ẩm cầm tay Ligno.

Máy ép nhiệt của Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng được sử dụng để tạo ván dán với sản phẩm keo MUF đã được tổng hợp. Chế độ ép ván được lựa chọn như sau: Áp lực ép: 11 kgf/cm²; nhiệt độ ép: 125°C; thời gian ép: 2,5 phút/mm chiều dày sản phẩm.

- Keo dán MUF được lựa chọn từ các chế độ tổng hợp với chất lượng ổn định nhất từ các lần tổng hợp lặp. Chất đóng rắn NH₄Cl 20% được pha vào keo MUF với tỷ lệ 3% so với tổng khối lượng dung dịch. Lượng keo tráng được dùng ở mức 170 g/m².

Ván sau khi ép được để ổn định trong thời gian ít nhất 24h, sau đó được cắt mẫu và kiểm tra các tính chất cơ lý của sản phẩm theo các tiêu chuẩn hiện hành đã xác định.

Các tiêu chuẩn/phương pháp kiểm tra chất lượng sản phẩm ván dán:

- Chất lượng dán dính theo EN 314 - 1:2004 và EN 314 - 2:1993;

- Độ bền uốn tĩnh (MOR) và modul đàn hồi uốn tĩnh (MOE) được xác định theo TCVN 12446:2018 (ISO 16978:2003), được đo trên máy thử cơ lý INSTRON 5569;

- Độ trương nở chiều dày được xác định theo TCVN 12445:2018 (ISO 16983:2003);

- Khối lượng thể tích được xác định theo EN 323:1993 (TCVN 7756 - 4:2007), sử dụng cân điện tử Ohaus chính xác tới 0,0001 g;

- Độ ẩm của ván được xác định theo EN 322: 1993, sử dụng tủ sấy mẫu Memmert;

- Hàm lượng formaldehyde phát thải tự do theo EN 717 - 3:1996, sử dụng máy đo quang phổ UV-VIS GENESYS 20 để đo độ hấp thụ quang của dung dịch hấp phụ Formaldehydet, tủ khí hậu SPX-250B, SHKT. Bộ dụng cụ thí nghiệm xác định formaldehyde dư: Bình định mức, cốc đong, pipet thẳng, pipet bầu, micro pipet, máy khuấy từ.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu đến chất lượng keo dán MUF

Keo MUF được tạo thành từ 3 công thức tổng hợp keo được kiểm nghiệm đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của keo; kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả xác định các thông số chất lượng keo MUF ở quy mô 3.000 kg/m³

Chỉ tiêu đánh giá	Đơn vị tính	CT 01	CT 02	CT 03
Màu sắc	-	Trắng trong	Trắng trong	Trắng trong
Hàm lượng khô	%	54,22	55,41	56,27
Hàm lượng Formaldehyde dư sau 48h	%	0,40	0,23	0,13
Độ nhớt (ở 25°C) thang đo 5, sau 1 ngày	mPa.s	35	36	41
Độ nhớt (ở 25°C) thang đo 3, sau 4 tuần	mPa.s	241	238	245
Độ pH sau khi tổng hợp		9,49	9,53	9,42
Độ pH sau 2 tuần		8,22	8,11	8,04
Thời gian sống ở 25 - 28°C (gelling time), ngày		70 - 75	55 - 60	55 - 60

Hàm lượng formaldehyde tự do: Kết quả đo hàm lượng formaldehyde dư trong keo ở 3 công thức tổng hợp keo đạt mức siêu thấp so với các loại keo CARB/E0 trên thị trường ở mức 0,13 - 0,40%. Sản phẩm keo MUF thu được đáp ứng được yêu cầu rõ rệt theo quy chuẩn yêu cầu về mức giới hạn hàm lượng Formaldehyde tự do trong sản phẩm keo dán gỗ chứa Formaldehyde < 1,4% (Theo quy định tại Quy chuẩn QCVN 03-01:2022/BNNPTNT

Độ pH: Để đảm bảo có thể kéo dài thời gian sống của keo, NaOH được bổ sung để đạt độ pH ≥ 9, làm chậm quá trình đa tụ keo và kéo dài thời gian bảo quản keo. Keo dán MUF với thời gian bảo quản sau 2 tuần có thể đạt độ pH xấp xỉ 8 trong điều kiện thời tiết cuối mùa hè (25 - 32°C).

Hàm lượng khô: Với các công thức đơn keo đã xác định như trên cho thấy hàm lượng khô của keo ở các công thức đạt được ở mức xấp xỉ 55%, được đánh giá là mức giới hạn trên tương đương với cùng loại keo trên thị trường. Việc thay đổi hàm lượng và thời điểm nạp melamine và ure ảnh hưởng không đáng kể đến hàm lượng khô của keo sau khi tổng hợp.

Độ nhớt: Với việc xác định các tỷ lệ nguyên liệu, khác nhau không lớn; tốc độ khuấy và nhiệt độ tổng hợp, keo MUF được tổng hợp ở quy mô 3.000 kg/m³ có độ nhớt tương đối đồng đều. Do đó độ nhớt của dung dịch keo MUF được xác định sau khi tổng hợp 02 ngày, có giá trị ở mức 35 - 41 mPa.s (trục đo 5). Việc kết thúc phản ứng với mức độ polymer thấp, cho phép keo có thể lưu trữ sử dụng được 02 tháng. Càng về cuối quá trình lưu trữ keo, mức độ polymer hóa tăng dần làm tăng độ nhớt của keo đạt mức 240 - 245 mPas.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu tổng hợp keo đến các đặc tính của sản phẩm ván gỗ dán sử dụng keo MUF tổng hợp

3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu tổng hợp keo đến hàm lượng formaldehyde phát thải từ ván gỗ dán

Các kết quả đo hàm lượng phát thải formaldehyde dư từ ván gỗ dán sử dụng 03 công thức keo tổng hợp cho thấy hàm lượng formaldehyde phát thải theo EN 717 - 3 có giá trị đạt ở mức siêu thấp là 0,78 - 0,39 mg/100g ván khô kiệt; và tương đương ở mức 0,06 - 0,03ppm theo ASTM D-6007, TPC-43, ICTT.

Bảng 4. Kết quả xác định hàm lượng formaldehyde dư phát thải của ván gỗ dán keo sử dụng keo MUF ở quy mô quy mô 3.000 kg/m² với các công thức thử nghiệm

Công thức	CT1	CT2	CT3
Hàm lượng HCHO dư phát thải từ ván dán	0,78 mg/100g (0,06ppm)	0,52 mg/100g (0,04ppm)	0,39 mg/100g (0,03ppm)
Đạt cấp chất lượng	E0 (EU, ≤ 0,07ppm)	CARB (Mỹ)/E0 (EU) và F****, ≤ 0,04ppm)	CARB (Mỹ)/E0 (EU) và F****, ≤ 0,04ppm)
Hàm lượng HCHO dư từ keo, %	0,40	0,23	0,13

Kết quả cho thấy hàm lượng formaldehyde dư giảm khi tăng hàm lượng melamine. Điều này đạt được là do nhiều nhóm chức amino (-NH₂) trong cấu trúc phân tử Melamine (Zhang *et al.*, 2013) dễ phản ứng với formaldehyde (HCHO), trong khi đó phân tử Urea CO(NH₂)₂ chứa nhóm (-NH₂) khi kết hợp formaldehyde (HCHO) liên kết CO kém bền, rất dễ bị thủy phân ở môi trường axit và giải phóng formaldehyde (hiện tượng methylol hóa ngược). Melamine có hoạt tính cao hơn và ổn định hơn so với urea. Bởi vậy, khi melamine được đưa vào quá trình tổng hợp sớm, và có đủ thời gian để phản ứng với formaldehyde, sẽ làm tăng cơ hội tương tác giữa melamine và phân tử formaldehyde, mức độ hấp thụ phản ứng của melamine với formaldehyde triệt để hơn, dẫn đến độ bền liên kết cao hơn và hàm lượng formaldehyde phát thải thấp hơn trong cùng một cấp quy mô.

Việc thay đổi tỷ lệ mol giữa nguyên liệu F/(U+M) giảm dần từ 1,1 - 1,0 - 0,9 cho phép giảm tỷ lệ thuận đến tối thiểu lượng formaldehyde đã tham gia phản ứng tạo keo; kết quả nghiên cứu cho thấy độ giảm thiểu siêu thấp ở mức 0,40 - 0,23 - 0,13% tương ứng.

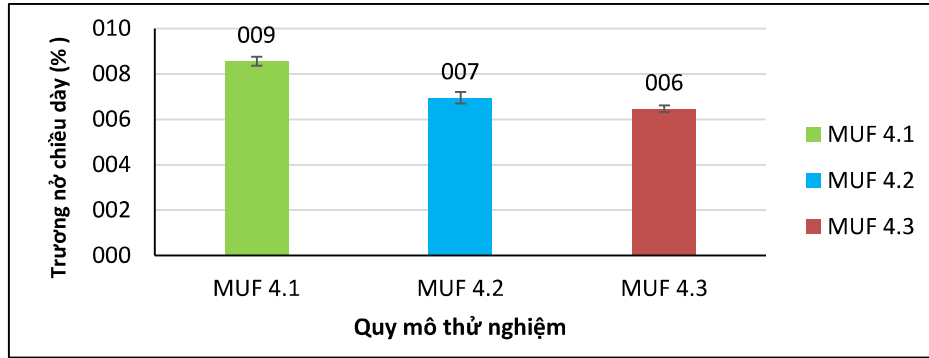
Các hoạt chất amoniac được đưa vào giai đoạn cuối của quy trình tổng hợp keo cũng cho phép làm giảm thiểu lượng formaldehyde còn dư trong keo.

Căn cứ vào Giới hạn phát thải Formaldehyde, được quy định: nhỏ hơn 0,10ppm (WHO); nhỏ hơn 0,14ppm (E1 - EU); nhỏ hơn 0,07ppm, (E0 - EU); nhỏ hơn 0,05ppm (CARB-P2 /EPA TSCA TILE VI - Cục Bảo vệ Môi trường Mỹ; nhỏ hơn 0,04ppm (F**** - Nhật Bản); có thể kết luận đối với keo dán được tổng hợp từ nghiên cứu này như sau:

- Ván dán sử dụng đơn keo tổng hợp CT1 đạt cấp độ E0 < 0,07ppm (EU);
- Ván dán sử dụng đơn keo tổng hợp CT2 và CT3 đạt cấp độ < 0,05ppm (CARB-P2 (Mỹ) /E0 (EU) và F****(Nhật Bản)

3.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu tổng hợp keo đến trương nở chiều dày của ván dán

Kết quả cho thấy độ trương nở chiều dày của ván đạt từ 6,5 - 8,5% (Hình 01). Sự chênh lệch giữa các công thức thí nghiệm cho thấy độ trương nở chiều dày có giảm khi tăng hàm lượng nguyên liệu Melamin từ 5% đến 7%. Điều này có thể được giải thích với việc gia tăng hàm lượng melamine có tác dụng làm tăng tính kỵ nước và tăng chất lượng dán dính của keo MUF (Cloeser *et al.*, 2007, Dyana *et al.*, 2013) Kết quả xác định độ trương nở chiều dày của ván dán 7 lớp (ngâm 24h trong nước) cho kết quả như hình 1 mô tả.

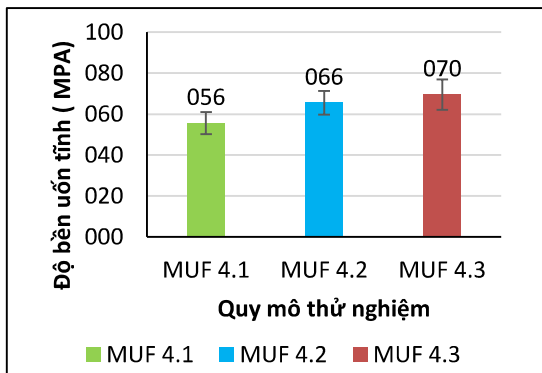


Hình 1. Biểu đồ xác định trương nở chiều dày ván dán gỗ keo sử dụng keo MUF được tổng hợp từ quy mô 3.000 kg/m³ với các công thức thử nghiệm

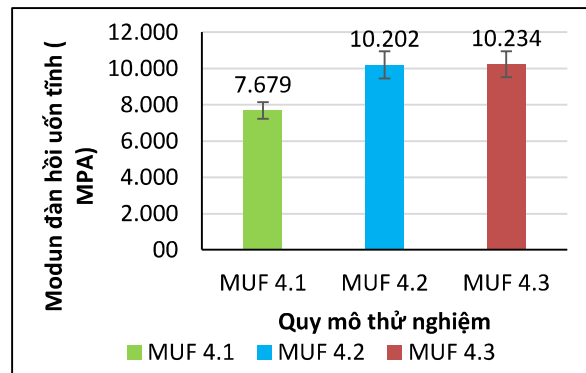
Keo UF thông thường có tính chịu ẩm kém, do cấu trúc của sản phẩm có chứa nhóm -CH₂OH, liên kết ete, kết cấu này không chặt chẽ, các liên kết dễ bị phá hủy bởi độ ẩm môi trường. Việc tăng cường sử dụng melamine là một tác nhân chính, tác động vào cấu trúc phân tử của keo UF, nhằm tăng liên kết mạng không gian để khắc phục tính hấp thụ nước và tăng một số tính chất cơ lý.

3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu tổng hợp keo đến độ bền uốn tĩnh (MOR) và modul đàn hồi uốn tĩnh (MOE)

Các kết quả xác định MOR và MOE của ván dán 7 lớp, gỗ keo sử dụng keo dán MUF được tổng hợp theo các công thức thử nghiệm với quy mô 3.000 kg/m³ cho thấy; khi hàm lượng melamine tăng từ 5% đến 7% trong các công thức tổng hợp keo, cường độ uốn tĩnh và modul đàn hồi của ván có tăng khi tăng như hình 02 - A, B:



(A)



(B)

Hình 2. Biểu đồ xác định độ bền uốn tĩnh (A) và modul đàn hồi (B) của ván dán gỗ keo sử dụng keo MUF được tổng hợp từ quy mô 3.000 kg/m³ với các công thức thử nghiệm

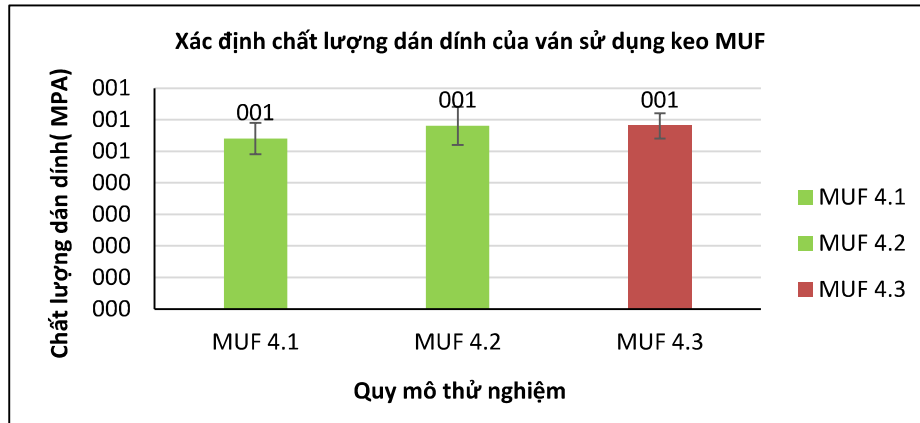
Đánh giá, phân hạng ván dán theo tiêu chuẩn EN 636:2003 cho thấy: Ván dán có giá trị cường độ chịu lực cao ở mức độ bền uốn MOR đạt 55 - 70 N/mm² (F40 - F50), mô đun đàn hồi MOE đạt 7679 - 10234 N/mm² (E100). Đối với trường hợp thay đổi tỷ lệ nạp nguyên liệu tổng

hợp keo theo hướng tăng hàm lượng melamin cho thấy chất lượng ván ép về độ bền uốn tĩnh và modul đàn hồi có sự cải thiện khá lớn: khả năng chịu lực uốn tăng lên khi gia tăng hàm lượng Melamin đồng thời giá trị đo Modul đàn hồi cũng được gia tăng đáng kể.

3.2.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu tổng hợp keo đến chất lượng dán dính

Cường độ dán dính của ván được xác định tiêu chuẩn EN 314 - 1,2:2004 với hạng chất lượng

theo Class 1 (Hình 3). Kết quả xác định cho thấy ở tất cả các đơn tổng hợp keo thí nghiệm, Ván dán sử dụng keo MUF biến tính đều có cường độ kéo trượt > 0,54 Mpa đối với Class 1 (sau khi ngâm nước 24h).



Hình 3. Chất lượng dán dính của ván dán gỗ keo sử dụng keo các đơn keo MUF Class 1 theo EN 314 1, 2 được tổng hợp từ quy mô 3.000 kg/m³

Các kết quả đạt được đối với ván dán sử dụng keo tổng hợp đều đạt cường độ dán dính Class 1 là hoàn toàn phù hợp với cấp chất lượng ván dán sử dụng keo tương đương trên thị trường đối với độ bền dán dính của ván gỗ dán cho đồ mộc nội thất xuất khẩu. Kết quả này có thể được giải thích như sau: Do mức đổi thay đổi melamine và tỷ lệ F/(U+M) khác nhau không đáng kể nên sự khác biệt trong cường độ dán dính của ván dán thu được khác nhau không đáng kể. Ván dán có tỷ lệ melamine cao hơn (7%) có xu hướng cường độ dán dính đạt được cao hơn (Cloeser *et al.*, 2007, Dyana *et al.*, 2013).

IV. KẾT LUẬN

Việc giảm tỷ lệ F/(U+M) và tăng tỷ lệ melamine trong tổng hợp keo MUF kết hợp với điều chỉnh quy trình công nghệ có ảnh hưởng tích cực, làm giảm hàm lượng formaldehyde dư của keo và ván gỗ dán tạo thành.

Các hoạt chất amoniac được đưa vào giai đoạn cuối của quy trình tổng hợp keo cũng cho phép làm giảm thiểu lượng formaldehyde còn dư trong keo.

Keo Melamine Urea Formaldehyde được tổng hợp ở quy mô công nghiệp đạt được mức độ phát thải formaldehyde siêu thấp đáp ứng các tiêu chuẩn xuất khẩu cho ván dán như sau:

- Ván dán sử dụng đơn keo tổng hợp CT1 đạt cấp độ E0 < 0,07ppm (EU);
- Ván dán sử dụng đơn keo tổng hợp CT2 và CT3 đạt cấp độ < 0,05ppm (CARB (Mỹ) /E0 (EU) và F*****

Khi tăng hàm lượng nguyên liệu melamine, sản phẩm keo MUF được tổng hợp đạt chất lượng tăng cường về cường độ chịu lực, độ bền uốn MOR đạt 55 - 70 N/mm² (F40 - F50), mô đun đàn hồi MOE đạt 7679 - 10234 N/mm² (E100). Cường độ dán dính của ván dán đạt EN 314 - 1&2 Class 1, tương đương với cấp chất lượng dán dính của các loại ván CARB/E0/F***** trên thị trường.

Keo MUF nghiên cứu đạt được thời gian sống (2 tháng) dài hơn, hàm lượng khô của keo đạt 54 - 56%, độ pH của keo sau khi tổng hợp > 9, độ nhớt 35 - 41 mPa.s.

Chất lượng keo MUF trong nghiên cứu này đảm bảo được quy định của Quy chuẩn Việt Nam về keo dán gỗ năm 2022 đồng thời đáp ứng được rất tốt yêu cầu của keo dán cho ván gỗ dán (CARB - P2/E0/F****) xuất khẩu dùng cho đồ mộc nội thất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cơ sở hóa học các hợp chất cao phân tử, 1997. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
2. Dyana J Merline, Sulafudin Vukusic and Ahmed A Abdala, 2013. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. The Society of Polymer Science, Japan (SPSJ). Polymer Journal (2013) 45.
3. Hse, C. Y.; Fu, F.; Pan, H., 2008. Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particle boards. Forest Prod J, 58, 56.
4. Joakim Jeremejeff, 2012. Investigation of UF-resins - the Effect of the Formaldehyde/Urea Molar Ratio during Synthesis. Master of Science Thesis, Stockholm, Sweden.
5. Lars Kloeser, Ursula Kües, Christian Schöpfer, Hossein Hosseinkhani, Stefan Schütze, Sebastian Dantz, Ithzaz Malik, Hubert Vos, Michael Bartholme, Cora Müller, Andrea Polle and Alireza Kharazipour, 2007. Panel Boards and Conventional Adhesives. In book: Wood production, wood technology, and biotechnological impacts. Chapter: Panel Boards and Conventional Adhesives. Publisher: Universitätsverlag Göttingen, Editors: Ursula Kües.
6. Mary Lillian Boyd, 1945. Kinetic studies on the formation of hexamine. Doctoral thesis, Faculty of Graduate Studies and Research of McGill University.
7. Nguyễn Hồng Minh và Trần Đức Trung, 2021. Ảnh hưởng của tỷ lệ các thành phần nguyên liệu đến chất lượng keo Melamine Urea Formaldehyde cho sản xuất ván dán chống ẩm và thân thiện môi trường. Tạp chí Khoa học Lâm nghiệp, ISSN: 1859 - 0373, Số 1 - 2021, trang 100 - 110.
8. Nguyễn Hồng Minh và Tạ Thị Thanh Hương, 2021. Quy trình công nghệ tổng hợp keo urea formaldehyde biến tính melamine (MUF - E1. M13) cho sản xuất ván dán chống ẩm và thân thiện môi trường. Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, ISSN: 1859 - 4581, Số 401 năm 2021, trang 105 - 112.
9. Paiva, N. T., Pereira, J., Ferra, J. M., Crsuz, P., Carvalho, L. and Magalhães, F. D., 2012. Study of influence of synthesis condition on properties of melamine-urea formaldehyde resins.
10. Thông tư số 16/2022/TT-BNNPTNT của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn: Ban hành Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về keo dán gỗ QCVN 03 - 01:2022/BNNPTNT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về keo dán gỗ.
11. QCVN 03-01-2002/BNNPTNT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về keo dán gỗ
12. Tiến bộ kỹ thuật đối với sản phẩm keo Melamine Urea Formaldehyde (MUF-E1. M13) dùng cho sản xuất ván dán theo Quyết định Số: 417 /QĐ-TCLN-KH&HTQT, ngày 24 tháng 12 năm 2020.
13. Zhang, J., Wang, X., Zhang, S., Gao, Q., and Li, J., 2013. "Effects of melamine addition stage on performance and curing behavior of melamine urea formaldehyde MUF resin," BioResources 8 (4), 5500 - 5514. DOI: 10.15388/biore.8.4.5500 - 5514.

Email tác giả chính: minh_nguyenhong@yahoo.com

Ngày nhận bài: 23/12/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 25/12/2022

Ngày duyệt đăng: 30/01/2023