

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

Nguyễn Hồng Minh^{1*}, Tạ Thị Thanh Hương¹

TÓM TẮT

Đã thực hiện việc nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp keo, bao gồm tỷ lệ nguyên liệu; số lần, lượng và thời điểm phối trộn urea và melamine trong nồi phản ứng; ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ và tốc độ khuấy của quá trình tổng hợp; ảnh hưởng độ pH đến chất lượng keo MUF cho ván dán ở các quy mô thí nghiệm từ nhỏ đến lớn: 2, 100, 1.000 kg/m³ (2018 - 2019). Việc xây dựng, khảo nghiệm và hoàn thiện quy trình công nghệ tổng hợp keo được áp dụng vào quy mô sản xuất công nghiệp 3000 kg/m³. Các kết quả nghiên cứu cho phép tạo sản phẩm keo dán MUF – E1. M13, dùng cho sản xuất ván dán đạt cấp chất lượng dán dính cao trong điều kiện sử dụng ẩm ướt Class 2 theo EN 314 – 1 & 2; hàm lượng formaldehyde tự do 1,15 mg/100 g ván khô kiệt theo EN 717 – 3, (~ 0,07 ppm, ASTM D 6007), đạt tiêu chuẩn E1 của châu Âu (< 9 mg/100 g hoặc < 0,1 ppm). Ván dán có giá trị cường độ chịu lực cao ở mức độ bền uốn MOR đạt 77 Mpa, mô đun đàn hồi MOE đạt 9770 Mpa.

Từ khóa: Quy trình tổng hợp keo, keo Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF), hàm lượng dư formaldehyde, ván dán, tiêu chuẩn E1.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chiếm tỷ trọng đáng kể trong ngành gỗ phải kể đến việc phát triển và sử dụng keo dán gỗ trong công nghiệp sản xuất và xuất khẩu ván dán. Keo dán melamine urea formaldehyde (MUF) là một loại polyme nhiệt rắn được sản xuất bởi phản ứng giữa urê, melamine và formaldehyde, chất lượng MUF bị ảnh hưởng bởi lượng tỷ lệ mol của Urea, Melamine với Formaldehyde ở mỗi giai đoạn phản ứng (Zhang, J. và cộng sự, 2013). Keo Urea Formaldehyde biến tính với Melamine có thể được tạo thành với phát thải Formaldehyde thấp.

Melamine có mức độ phản ứng cao hơn urea do đó thu giữ được nhiều formaldehyde và kết quả là làm giảm lượng phát thải khí formaldehyde. Hơn thế nữa, sự góp mặt của melamine trong quá trình tổng hợp keo làm tăng số lượng mạch liên không gian trong keo và tăng khả năng tạo liên kết dán dính. Tuy nhiên, melamine đắt hơn urea khá nhiều nên các nghiên cứu thường tập trung nghiên cứu tỷ lệ melamine, giai đoạn cho vào dùng để biến tính keo

UF với một lượng nhỏ nhất có thể mà vẫn đảm bảo vai trò của melamine trong keo.

Các nghiên cứu cơ bản đã chỉ ra các yếu tố quan trọng nhất quyết định tính năng tạo cấu trúc liên kết trong phản ứng là: Tỷ lệ mol giữa M/U/F; giá trị pH của môi trường phản ứng đa tụ; nhiệt độ, thời gian và tốc độ khuấy, nồng độ các chất phản ứng. Các yếu tố này ảnh hưởng đến tốc độ tăng phân tử lượng của keo MUF, vì thế mức độ đa tụ khác nhau tính năng của keo chênh lệch rất lớn, đặc biệt là độ hòa tan, độ nhớt, giá trị pha loãng nước và tốc độ đóng rắn của keo. Những tính năng này ở mức độ rất lớn quyết định bởi phân tử lượng và phân bố phân tử lượng của keo. Trong đó, tỷ lệ mol giữa F/(U+M) là yếu tố quyết định đến kết cấu và tính chất của sản phẩm (Zhang, J. và cộng sự, 2013). Nó ảnh hưởng trực tiếp đến cường độ dán dính, tốc độ đóng rắn và hàm lượng formaldehyde tự do - một yếu tố quan trọng trong việc sản xuất và sử dụng các loại keo có thành phần Formaldehyde. Hơn thế nữa, khi các yếu tố khác được khống chế (nhiệt độ, thời gian nấu, độ pH và tốc độ khuấy) thì khi tăng hàm lượng melamin trong tổng hợp keo MUF làm cho độ bền cơ lý của sản phẩm ván ép tăng lên; độ bền uốn và độ bền nén của các mẫu ép sử dụng keo MUF đều cho kết quả tốt hơn hẳn so với mẫu ép sử dụng keo UF.

¹ Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

*Email: nguyenhm@vafs.gov.vn

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu hóa chất

2.1.1. Hóa chất tổng hợp keo dán MUF

Formalin (37%), urea, melamine, urotropin và các chất phụ trợ khác (NaOH, NH_4Cl) được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Better Resin - chi nhánh Bắc Ninh.

2.1.2. Nguyên liệu ván mỏng

Nguyên liệu gỗ được sử dụng để tạo sản phẩm ván dán thí nghiệm là ván mỏng có chiều dày $(1,7 \pm 0,2)$ mm và $(2,2 \pm 0,2)$ mm từ gỗ keo tai tượng (*Acacia mangium*) 6 tuổi, độ ẩm ván mỏng $\leq 8\%$.

2.2. Thiết bị thực nghiệm

2.2.1. Nồi tổng hợp keo



Hình 1. Thiết bị tổng hợp keo ở quy mô thực nghiệm 3000 kg/mẻ (Công ty Cổ phần Việt Nhật Hi - Tech)

Việc tổng hợp keo được thực hiện trên hệ thống nồi tổng hợp keo có công suất 10.000 kg/mẻ với các đặc điểm cấu tạo: Tốc độ khuấy cho phép 50-60

vòng/phút. Bộ phận gia nhiệt xung quanh vỏ nồi được cấp bởi hơi nước quá nhiệt. Bộ điều khiển nhiệt độ điều khiển van hơi cấp nhiệt, có cảm biến nhiệt tự ngắt khi đạt yêu cầu và điều chỉnh được nhiệt độ tối đa 100°C. Hệ thống hút chân không được thiết kế ở phần trên của nồi tổng hợp nhằm tránh phát thải ra môi trường và thu hồi formaldehyde trở lại nồi tổng hợp keo.

2.2.2. Các thiết bị thí nghiệm khác

Tủ sấy mẫu Memmert; nhiệt kế điện tử; máy đo pH METTLER TOLEDO Sevencompact; máy đo độ ẩm cầm tay Ligno; cân điện tử Ohaus chính xác tới 0,0001 g; máy đo độ nhớt VISCOTESTER-345030.

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.

Máy ép nhiệt của Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng hoặc các nhà máy đối tác tạo ván dán với sản phẩm keo MUF đã được tổng hợp.

Cường độ uốn tĩnh, modul đàn hồi và cường độ dán dính của ván dán được đo trên máy thử cơ lý INSTRON 5569.

Máy đo quang phổ UV-VIS GENESYS 20 để đo độ hấp thụ quang của dung dịch hấp phụ Formaldehyde.

2.3. Thực nghiệm tạo keo dán và ván dán

Tổng hợp keo dán gỗ MUF

Bảng 1. Công thức tổng hợp keo MUF E1

Chế độ tổng hợp	ĐE1/ MUF11	ĐE1/ MUF12	ĐE1/ MUF13	ĐE1/ MUF14	ĐE1/ MUF15
GĐ1: Nhiệt độ phòng	F: 1835 kg U1: 355 kg M1: 138 kg Uro: 90 kg	F: 1820 kg U1: 363 kg M1: 180 kg Uro: 90 kg	F: 1840 kg U1: 355 kg M1: 180 kg Uro: 90 kg	F: 1820 kg U1: 363 kg M1: 275 kg Uro: 90 kg	F: 1840 kg U1: 355 kg M1: 270 kg Uro: 90 kg
GĐ2: 75°C duy trì 30 phút	U2: 355 kg M2: 138 kg	U2: 363 kg M2: 180 kg	U2: 355 kg M2: 180 kg	U2: 363 kg M2: 90 kg	U2: 355 kg M2: 90 kg
GĐ3: 85°C duy trì 30 phút 20 kg NaOH	U3: 180 kg	M3: 95 kg	U3: 90 kg	M3: 90 kg	U3: 90 kg

Nghiên cứu hoàn thiện quy trình sản xuất keo ở quy mô sản xuất được thực hiện với 5 công thức tổng hợp keo (Bảng 1), có sự thay đổi số lần, định lượng và thời điểm nạp nguyên liệu urea và melamine; ở quy mô sản xuất 3.000 kg/mẻ. Các mẫu keo được sử

dụng để dán dính tạo ván dán và kiểm tra các đặc tính chất lượng của ván dán tạo thành.

- Yếu tố cố định: Tổng hợp keo MUF: Tỷ lệ thành phần nguyên liệu, tốc độ khuấy, tốc độ gia nhiệt, thời gian duy trì trong quá trình tổng hợp.

Ép nhiệt tạo ván: chế độ ép nhiệt (nhiệt độ, áp suất, thời gian ép), lượng keo tráng, chiều dày ván, số lớp ván.

- Yếu tố thay đổi: Khảo sát thay đổi số lần, lượng và thời điểm cho urea và melamine trong quá trình tổng hợp keo theo 5 công thức CT11-15 (ĐE1/ MUF 11 – 15). Số lượng thí nghiệm lập được thực hiện 02 lần ở qui mô 3000 kg/m². Chi tiết các công thức tổng hợp keo được tính toán và định lượng dựa trên đặc tính nguyên liệu như trong bảng 1. Trong quá trình tổng hợp cần phải kiểm soát nhiệt độ, tốc độ tăng nhiệt, tốc độ khuấy trộn và đặc biệt là giá trị pH, những yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng quá trình tổng hợp keo.

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

Sau khi keo được tổng hợp theo 5 công thức trên ở quy mô 3.000 kg/m², 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.

2.5. 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:

- Kết cấu ván dán 7 lớp: 1,7-1,7-2,2-2,2-1,7-1,7.
- Chất đóng rắn NH₄Cl 20% được pha vào keo MUF với tỷ lệ chiếm (3) %/tổng khối lượng dung dịch.
- Lượng keo tráng 170 g/m².

- Chế độ ép: Áp lực ép: 110 kgf/cm²; nhiệt độ ép: 115°C; thời gian ép: 2 phút/mm chiều dày sản phẩm.

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

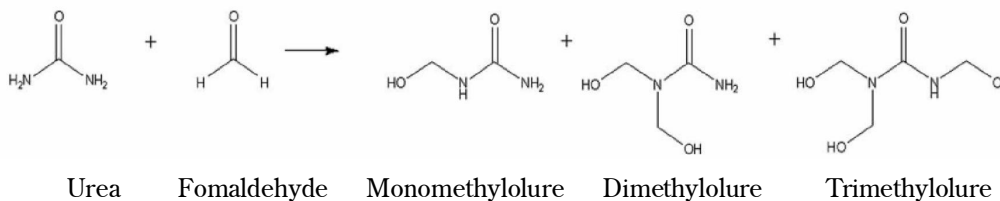
- Chất lượng dán dính theo EN 314-1:2004 và EN 314-2:1993;
- Độ bền uốn tĩnh và (MOR) và modul đàn hồi uốn tĩnh (MOE) theo EN 310:1993;
- Độ trương nở chiều dày theo EN 317:1993;
- Khối lượng thể tích theo EN 323:1993;
- Độ ẩm của ván theo EN 322: 1993;
- Hàm lượng formaldehyde phát thải tự do theo EN 717-3:1996.

2.6. Hoàn thiện quy trình công nghệ tổng hợp keo dán melamien urea formaldehyde MUF-E1. M13

Dựa trên các kết quả nghiên cứu, kết hợp với việc khảo nghiệm trên các thiết bị tổng hợp keo thông dụng ở các đơn vị thử nghiệm: Công ty Cổ phần Việt Nhật Hi-Tech, Công ty TNHH Wood Panel Thăng Long, Công ty Cổ phần Đầu tư GOVINA, Công ty Cổ phần Đầu tư Xây dựng và Chế biến lâm sản Thăng Long; quy trình công nghệ tổng hợp keo được hoàn thiện dựa trên cơ sở các quy trình công nghệ tổng hợp keo đã được thực nghiệm, khảo nghiệm ở quy mô sản xuất 3000 kg/m² để tạo keo dán MUF - E1. M13; đáp ứng được đồng thời các tiêu chí tạo sản phẩm keo dán: (1) Keo dán MUF E1 đạt tiêu chuẩn EN 314 Class 2 về ván dán chống ẩm, chịu nước; (2) Keo dán MUF E1 được sử dụng tạo ván dán có hàm lượng phát thải formaldehyde ở mức phát thải an toàn, thấp hơn 9 mg/100 g ván khô kiệt hoặc nhỏ hơn 0,1 ppm; (3) Giá thành keo thấp hơn sản phẩm có chất lượng tương đương cùng loại trên thị trường 10% (Báo cáo tính toán giá thành keo dán MUF - E1. M13, 2020).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

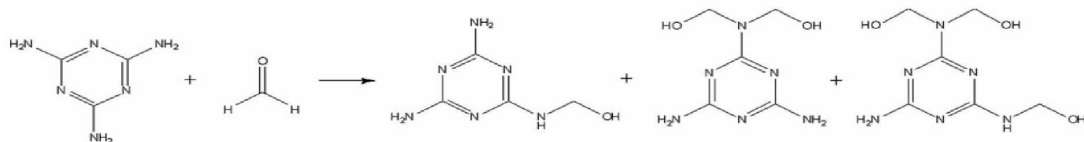
3.1. Đánh giá chất lượng sản phẩm và qui trình kỹ thuật tổng hợp keo MUF E1



Hình 2. Phản ứng methylation hóa ở điều kiện pH thấp

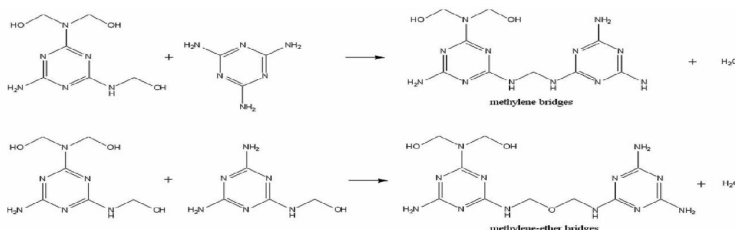
Chất lượng của keo urea formaldehyde biến tính với melamine được dựa trên việc phân tích, đánh giá cơ chế phản ứng hình thành urea formaldehyde và melamine urea formaldehyde. Nghiên cứu đã thiết

lập và tạo nên các điều kiện tổng hợp keo, tuân thủ theo các cơ chế phản ứng như trong hình 2, 3 và 4 (N. T. Paiva và cộng sự, 2012; Cơ sở hoá học các hợp chất cao phân tử, 1997).



Melamine Fomaldehyde Monomethylolmelamine Dimethylolmelamines Trimethylolmelamines

Hình 3. Phản ứng methylolureas ở điều kiện pH trung tính



Hình 4. Quá trình condensation của các methylolureas và methylolmelamines để hình thành nên các methylene-ether bridges và methyleners bridges

Keo MUF được tạo thành từ 5 công thức tổng hợp keo được kiểm nghiệm đánh giá dựa theo các

tiêu chuẩn kỹ thuật của keo; các thông số công nghệ được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Tổng hợp tính chất keo dán của 5 công thức keo dán MUF được tổng hợp ở quy mô 3000 kg

Chỉ tiêu đánh giá	ĐE1/ MUF11	ĐE1/ MUF12	ĐE1/ MUF13	ĐE1/ MUF14	ĐE1/ MUF15
Màu sắc	Trắng trong	Trắng trong	Trắng trong	Trắng trong	Trắng trong
Hàm lượng khô (%)	49,2	54,8	54,0	55,0	53,4
Độ nhớt sau 01 ngày (ở 25 ⁰ C), mPa.s	40	45	44	47	43
Độ nhớt sau 4 tuần (ở 25 ⁰ C), mPa.s	210	245	230	250	225
Độ pH	9,17	9,25	9,12	9,19	9,23
Hàm lượng formaldehyde tự do (%)	0,67	0,64	1,08	1,10	0,96
Thời gian sống (ngày)	55	48	50	45	52

Độ pH: Trong quá trình sản xuất keo UF và MUF, khống chế giá trị pH của dung dịch phản ứng là vấn đề có tính then chốt. Joakim, J., (2012) đã chỉ ra rằng ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình cũng phụ thuộc vào giá trị pH của hỗn hợp phản ứng.

Kết quả cho thấy, keo dán MUF được tạo thành từ cả 5 đơn keo dán MUF sau khi tổng hợp đều có độ pH $\geq 9,0$ là do ở giai đoạn cuối trong quá trình tổng hợp keo, NaOH được bổ sung để làm chậm quá trình đa tụ keo và kéo dài thời gian bảo quản keo.

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 từ 49-55%. Thông thường hàm lượng khô của keo dán ảnh hưởng bởi hàm lượng melamine thêm vào. Hàm lượng khô của keo tăng lên khi lượng urea hoặc melamine tăng lên.

Độ nhớt: Độ nhớt của dung dịch keo MUF được xác định sau khi tổng hợp 01 ngày, có giá trị ở mức 40-47 mPa.s (trực đo 5). Việc kết thúc phản ứng với mức độ polymer thấp, cho phép keo có thể lưu trữ với thời gian sống dài tới mức 7 tuần. Với việc cố định tốc độ, thời gian và nhiệt độ tổng hợp, độ nhớt của keo MUF được tổng hợp ở các công thức khác nhau có sự chênh lệch không đáng kể. Càng về cuối quá trình lưu trữ keo, khi thời gian sống của keo giảm,

mức độ polymer hóa tăng dần làm tăng độ nhớt của keo lên tới mức 210 – 250 mPas.

Hàm lượng formaldehyde tự do: Các liên kết của một methylene carbon với một nhóm amit từ một vòng melamine ổn định hơn các liên kết với nitơ từ urea, những chất dễ bị thủy phân và có thể giải phóng formaldehyde do một phản ứng methyl hóa ngược lại. Vì vậy, keo MUF có hàm lượng formaldehyde thấp hơn so với keo UF nhưng sự phát thải formaldehyde của ván dán được kết dính bởi nhựa MUF tăng lên khi bổ sung melamine ở giai đoạn sau. Kết quả đo hàm lượng formaldehyde dư

trong keo ở 5 công thức tổng hợp keo đạt 0,64– 1,1%. Do đó sản phẩm keo MUF thu được đạt 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 Thông tư số 40/2018/TT-BNNPTNT và QCVN 03-01: 2018/BNNPTNT); đảm bảo yêu cầu về an toàn sản phẩm khi sử dụng không gây tác động ảnh hưởng tới sức khỏe người dùng và môi trường.

Các kết quả đo kiểm tra các đặc tính chất lượng ván dán sử dụng keo MUF tổng hợp được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Bảng tổng hợp kết quả các tính chất cơ lý của ván dán sử dụng 5 công thức keo MUF được tổng hợp ở quy mô 3000 kg

Chỉ tiêu	Đơn vị tính	ĐE1/MUF11	ĐE1/MUF12	ĐE1/MUF13	ĐE1/MUF14	ĐE1/MUF15
Khối lượng thể tích	g/cm ³	0,692	0,690	0,705	0,702	0,687
Độ ẩm	%	10,56	10,28	10,39	10,23	10,46
Trương nở chiều dày	%	8,95	7,89	8,09	7,70	8,27
Độ bền kéo trượt màng keo (EN 314 1&2, Class 1)	MPa	2,14	2,36	2,30	2,40	2,25
Độ bền kéo trượt màng keo (EN 314 1&2, Class 2)	MPa	1,03	1,35	1,21	1,38	1,19
MOR	MPa	72,15	79,63	77,09	83,57	76,15
MOE	MPa	8062,9	9937,8	9770,4	10020,2	9667,2
Hàm lượng F tự do	mg/100 g	0,64	0,637	1,15	1,2	0,94

Khối lượng thể tích ván dán: Kết quả cho thấy với cùng một chế độ ép (nhiệt độ 115°C, áp lực 1,1MPa, thời gian ép 25 phút), sản phẩm ván dán có khối lượng thể tích tương đối đồng đều và đạt giá trị sấp xỉ 0,69-0,7 g/cm³, đáp ứng được yêu cầu của ván dán dùng cho đồ mộc và xây dựng.

Độ trương nở chiều dày của ván dán: Độ trương nở chiều dày của ván đạt từ 7,70-8,95% và có xu hướng giảm xuống khi lượng melamine được bổ sung vào lần 3 trong quá trình tổng hợp keo. Tuy nhiên việc tăng thêm melamine ở giai đoạn 3 làm tăng giá thành keo. Việc 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 hạn chế hấp thụ nước và tăng một số tính chất cơ lý. Điều này đạt được là do melamine có nhiều nhóm hoạt động hơn urea, hoạt tính mạnh mẽ của melamine sẽ tạo cơ hội cho melamine phản ứng với formaldehyde trước và nhiều hơn urea, hình thành mạng liên kết giữa các phân tử dày đặc hơn, do đó độ bền, khả năng chống chịu ẩm ướt của sản phẩm ván dán tốt

hơn ván dán sử dụng keo UF không biến tính melamine (độ trương nở 12-14%).

Độ ẩm ván dán: Với độ ẩm ván mỏng và chế độ ép nhiệt nêu trên, độ ẩm trung bình đối với ván dán gỗ keo sử dụng keo tổng hợp MUF ở các công thức thí nghiệm cùng quy mô khảo nghiệm đạt 10,2% - 10,6%. Độ ẩm ván sau khi ép nhiệt khác nhau không đáng kể ở các trường hợp, do về cơ bản có cùng điều kiện ép ván, chỉ có hàm lượng khô của 5 sản phẩm keo khác nhau không đáng kể

Chất lượng dán dính: Các kết quả cho thấy keo urea formaldehyde được biến tính với melamine cho kết quả dán dính rất cao (> 2,1 N/mm²) với điều kiện ván dán ngâm nước lạnh 24 giờ (EN 314-1,2:2004 - Class 1) ở tất cả các công thức keo UF biến tính melamine (Bảng 3).

Với điều kiện EN 314-1,2:2004 – Class 2, ván dán sử dụng keo MUF được kiểm nghiệm đo cường độ kéo trượt màng keo của ván sau 6 giờ ngâm nước sôi, các kết quả đo cường độ kéo trượt màng keo của ván

dán tạo thành đạt giá trị 1 - 1,4 Mpa; vượt cấp độ lớn nhất theo tiêu chuẩn yêu cầu (>1 Mpa).

Các công thức tổng hợp keo có sự thay đổi số lần, lượng và thời điểm nạp liệu (melamine và urea) vào các giai đoạn phản ứng khác nhau. Do cấu trúc phân tử melamine có nhiều nhóm chức amino ($-NH_2$), liên kết mạch vòng cacbon khá bền vững (Zhang et al., 2013) khi phản ứng với formaldehyde (HCHO), trong khi đó phân tử Urea $CO(NH_2)_2$ chứa nhóm $(-NH_2)$ 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). Do đó melamine có hoạt tính cao hơn và ổn định hơn so với urea.

Độ bền uốn tĩnh (MOR) và modul đàn hồi uốn tĩnh (MOE): Đánh giá, phân hạng ván dán theo tiêu chuẩn EN 636: 2003 cho thấy: Ván dán 7 lớp từ gỗ Keo tai tượng sử dụng chất kết dính MUF thu được giá trị cường độ chịu lực ở mức cao với độ bền uốn MOR có giá trị dao động ở mức F_{50} : 75 (N/mm²); mô đun đàn hồi MOE đạt mức E_{90} : 9.000 (N/mm²) (Bảng 3). Khi hàm lượng melamine được sử dụng tăng trong công thức tổng hợp keo, ván dán sử dụng keo có cường độ chịu lực tăng rõ rệt.

Bảng 4. Hàm lượng formaldehyde phát thải của ván dán gỗ keo sử dụng keo MUF

Ký hiệu công thức	ĐE1/MUF 11, mg/100 g	ĐE1/MUF1 2, mg/100 g	ĐE1/MUF1 3, mg/100 g	ĐE1/MUF1 4, mg/100 g	ĐE1/MUF 15, mg/100 g
	0,64	0,64	1,15	1,20	0,94

Hàm lượng formaldehyde tự do: Các kết quả thu được cho thấy hàm lượng formaldehyde phát thải

Bảng 5. So sánh một số tiêu chí giữa keo MUF-E1. M13 chất lượng cao dùng cho sản xuất ván dán và keo MUF thông dụng

Tiêu chí so sánh	Sản phẩm keo MUF thông dụng	Sản phẩm keo MUF-E1. M13
Độ ổn định của sản phẩm	- Thời gian bảo quản ngắn, dưới 20 ngày ở điều kiện bình thường trên thị trường	Ưu việt: Sản phẩm có thời gian bảo quản dài tối đa 7 tuần ở điều kiện nhiệt độ 20°C -30°C với pH của keo = 9
Hàm lượng khô	- Thông thường đạt 50%.	Ưu việt: Hàm lượng khô đạt 54%.
Chất lượng dán dính	Class 2, EN 314 1&2	Class 2, EN 314 1&2
Hàm lượng formaldehyde tự do từ keo	- Keo MUF dùng cho ván cấp pha có hàm lượng formaldehyde tự do > 1,4%, vượt mức quy định theo QCVN 03-01:2018/ BNNPTNT	Ưu việt: Keo MUF-E1. M13 có hàm lượng formaldehyde tự do: 1,08%

theo EN 717-3 của sản phẩm ván dán sử dụng 5 công thức keo dán MUF được tổng hợp từ nghiên cứu có giá trị đạt 0,637-1,2 mg/100 g ván khô kiệt (Bảng 4).

Đối chiếu với bảng giá trị so sánh các tiêu chuẩn cho thấy keo MUF được tổng hợp có giá trị formaldehyde phát thải đều nhỏ hơn 9 mg/100 g ván khô kiệt (quy đổi tương đương nhỏ hơn 0,10 ppm theo EN1333 hoặc ASTM D 6007), cho phép ván dán đạt tiêu chuẩn châu Âu về giảm thiểu phát thải Formaldehyde ở mức E1.

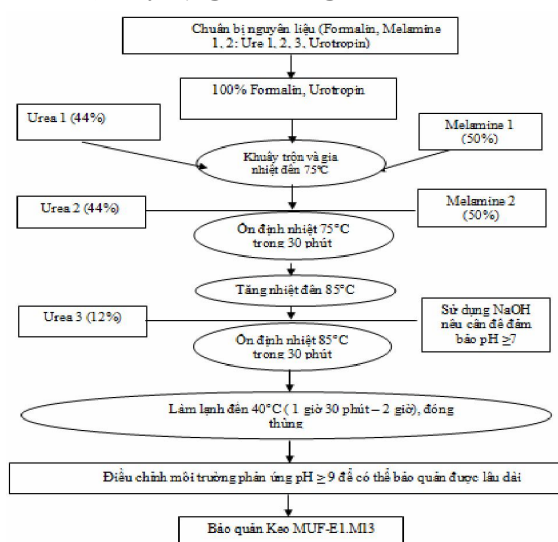
3.2. Quy trình tổng hợp keo Melamine Urea Formaldehyde MUF-E1. M13

Căn cứ từ kết quả nghiên cứu thực nghiệm thu được đã nhận thấy 5 đơn keo được tổng hợp trong báo cáo đều thỏa mãn yêu cầu về chất lượng sản phẩm theo yêu cầu đề tài cấp Bộ đã phê duyệt. Hàm lượng formaldehyde tự do theo tiêu chuẩn EN 717 - 3 tương đương cấp độ E1 theo tiêu chuẩn của châu Âu (< 9 mg/100 g hoặc < 0,1 ppm); tính chất cơ lý và cường độ dán dính của ván dán đạt Class 2 theo tiêu chuẩn EN 314 - 1, 2: 2004 - điều kiện ván dán sử dụng ngoài trời có mái che.

Tuy nhiên, đơn keo ĐE1/MUF13 với melamine chiếm 12% đáp ứng tiêu chí giá thành ≤ 10% so loại keo cùng loại trên thị trường và có quy trình tổng hợp keo đơn giản hơn cả. Các nghiên cứu tính toán giá thành này cũng đã được kiểm nghiệm thực tế ở các đơn vị sản xuất, phối hợp với đề tài. Vì vậy, quy trình tổng hợp và công thức tổng hợp keo ĐE1/MUF13 được lựa chọn làm quy trình hoàn thiện. Tính ưu việt của sản phẩm keo MUF-E1. M13 so với keo MUF thông thường được trình bày trong bảng 5.

Quy trình công nghệ tổng hợp keo MUF	<ul style="list-style-type: none"> - Chưa tối ưu hóa tỷ lệ mol nguyên liệu - Nguyên liệu được đưa vào nồi phản ứng chỉ 1 hoặc 2 lần: mức độ đa tụ keo không đồng đều, khó khống chế giảm thiểu formaldehyde dư trong keo thành phẩm. - Sản phẩm keo tạo ra dễ bị phân lớp, kết tủa, làm giảm hiệu quả dán dính của keo thành phẩm. - Quy trình có thời gian tổng hợp keo 2 giờ 45 phút 	<p>Ưu việt: Có tính toán tỷ lệ mol nguyên liệu F/U+M = 1,4 nhằm giảm thiểu formaldehyde dư trong keo và trong sản phẩm ván dán</p> <p>Ưu việt: Urea được cấp vào nồi phản ứng ở 3 giai đoạn phản ứng theo tỷ lệ $U_1:U_2:U_3=44:44:12$ (%). Melamine được cấp vào nồi phản ứng ở 2 giai đoạn phản ứng theo tỷ lệ $M_1:M_2=50:50$ (%).</p> <p>Nhờ đó, urea và melamine phản ứng triệt để với Formaldehyde trong nồi phản ứng, giảm thiểu hàm lượng Formaldehyde dư. Nhiều chuỗi polyme mạch đồng đều được tạo thành và hiệu suất phản ứng tạo keo tăng.</p> <p>Ưu việt: Quy trình có thời gian tổng hợp keo 2 giờ 15 phút, giảm thời gian tổng hợp so với quy trình thông thường khoảng 30 phút.</p>
Chất lượng ván Dán	<ul style="list-style-type: none"> - Ván dán thông thường, dày 12 mm, có các tính chất cơ lý đạt mức: - Độ ẩm ván xấp xỉ 11%; - Độ bền kéo trượt màng keo: $\geq 1,0$ MPa; - Độ bền uốn tĩnh: 60 – 70 MPa; - Mô đun đàn hồi uốn tĩnh: 7000 – 8000 Mpa. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ván dán dày 12mm, sử dụng keo MUF-E1. M13 có các tính chất cơ lý đạt mức: - Độ ẩm ván: 10,5%; - Độ bền kéo trượt màng keo: $\geq 1,2$ MPa; - Ưu việt: Độ bền uốn tĩnh: 77 MPa; - Ưu việt: Mô đun đàn hồi uốn tĩnh: 9770 Mpa.
Hàm lượng formaldehyde tự do từ ván dán	- Ván cấp pha sử dụng keo MUF có hàm lượng formaldehyde > mức E2 (> 0,38 ppm)	- Ưu việt: ván dán sử dụng keo MUF-E1. M13 có hàm lượng formaldehyde tự do 1,15 mg/100 g tương đương < 0,1 ppm cấp độ E1

Các bước thực hiện trong quy trình tổng hợp keo urea formaldehyde biến tính melamine (MUF-E1. M13) được xây dựng như trong hình 5.



Hình 5. Sơ đồ quy trình tổng quát tổng hợp keo Melamine Urea Formaldehyde

4. KẾT LUẬN

Quy trình công nghệ tổng hợp keo MUF-E1.M13 đã tích hợp, điều chỉnh và bổ sung một số bước công nghệ mới; chia nguyên liệu melamine thành 2 giai đoạn và urea thành 3 giai đoạn cấp nguyên liệu; cho phép tăng cường phản ứng methylol hóa, chất lượng keo đồng đều. Việc bổ sung urea vào giai đoạn cuối quá trình tổng hợp cho phép phản ứng triệt để làm giảm thiểu formaldehyde dư trong nồi phản ứng đến mức thấp nhất: Hàm lượng formaldehyde trong keo đạt 1%, phù hợp với QCVN/2017/BNNPTNT, 2017). Hàm lượng phát thải formaldehyde từ ván dán đạt 115 mg/100 g ván khô kiệt (tương đương tiêu chuẩn châu Âu ở mức E1 < 0,1 ppm). Ván dán sử dụng keo MUF-E1. M13 đạt chất lượng cơ lý cao trong điều kiện sử dụng ẩm ướt. Thời gian ván chịu nước sôi ≥ 6 giờ, đáp ứng tiêu chuẩn EN 314 - 1&2, Class 2. Keo dán MUF-E1. M13 có thời gian sử dụng lâu dài 1-1,5 tháng, thuận tiện cho việc vận chuyển, lưu trữ. Hàm lượng khô của keo dán ở mức 54% cho phép dễ ép ván ở nhiệt độ cao.

Quy trình công nghệ sản xuất keo MUF-E1.M13 hoàn toàn được áp dụng trên nền dây chuyền thiết bị sản xuất keo rất phổ biến tại Việt Nam. Tác động ô nhiễm môi trường được hạn chế và kiểm soát ở mức cho phép. Việc tổng hợp keo Urea Formandehyd biến tính với Melamine (MUF-E1. M13), áp dụng cho công nghiệp sản xuất ván gỗ dán, đáp ứng được đồng thời các tiêu chí tạo độ bền chống chịu ẩm ướt, tối thiểu hóa phát thải khí độc Formandehyd ở mức E1 và chi phí giá thành cạnh tranh, tạo ra triển vọng mới trong sản xuất keo cho đồ mộc sử dụng ván gỗ nhân tạo cao cấp ở Việt Nam và xuất khẩu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cơ sở hoá học các hợp chất cao phân tử, 1997. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
2. Joakim Jeremejeff, 2012. Investigation of UF-resins - the Effect of the Formaldehyde/Urea Molar Ratio during Synthesis. Master of Science Thesis, Stockholm, Sweden.
3. Nádia Paiva, João Pereira, Ferra João, Paulo Cruz, Luisa Hora Carvalho, Fernão D. Magalhães, 2012. Study of influence of synthesis condition on properties of melamine-urea formaldehyde resins. International Wood Products Journal, Volume 3.
4. Nguyễn Hồng Minh và các cộng sự, 2020. Báo cáo tổng hợp Nghiên cứu tổng hợp keo urea formaldehyde biến tính melamine. Hợp phần nghiên cứu thuộc đề tài KHCN trọng điểm cấp Bộ: *"Nghiên cứu công nghệ sản xuất keo Urea Formaldehyde (UF) chất lượng cao dùng trong sản xuất ván nhân tạo"*. Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng.
5. BS EN 636:2003: Phân hạng ván dán theo độ bền uốn tĩnh và mô đun đàn hồi uốn tĩnh.
6. EN 717-3:1996-Part 3: Formaldehyde release by the flask method.
7. EN 314-1:2004-Part 1: Test methods; EN 314-2:1993-Part 2: Requirements.
8. EN 310:1993, *Wood based panels determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength*.
9. EN 323:1993, *Wood based panel Determination of density*.
10. EN 317:1993, *Particleboards and fibreboards Determination of swelling in thickness after immersion in water*.

ADHESIVE SYNTHESIS TECHNOLOGY OF MELAMINE UREA FORMALDEHYDE FOR PLYWOOD USED IN FRIENDLY ENVIRONMENT AND HUMID CONDITIONS

Nguyen Hong Minh, Ta Thi Thanh Huong

Summary

As derived realistic demand of high-class quality plywood industry, the Research Program on Melamine Urea Formaldehyde adhesive (MUF-E1. M13), the Key Ministry-level science and technology project has been implemented at Forest Industry Research Institute (RIFI) on: "Research on technology to produce high quality Urea Formaldehyde (UF) glue for use in manufacturing wood-based panel". The research has carried out the factors study affecting the adhesive synthesis process including the proportion of raw materials; reaction time, quantity and number of time for mixing urea and melamine in the reactor; the effects of time, temperature and stirring speed of the synthesis; pH influence on MUF glue quality for plywood at the small to large experimental scales: 2,100; 1,000 kg/batch (2018 - 2019). The making process protokol, re-testing and complishing of the adhesive synthesis technology process was then applied to the industrial production scale of 3,000 kg/batch. The research prooved high-class addhesive product MUF - E1. M13, for the manufacturing plywood with high adhesion quality under Class 2 - humid use condition in accordance with EN 314 - 1 & 2; free formaldehyde content is as low as 1.15 mg/100 g dry board according to EN 717-3, (~ 0.07 ppm, ASTM D 6007), meeting European E1 standard (<9 mg/100 g or <0.1 ppm). Meanwhile research showed that reducing at least 10% of the adhesive product cost compared to the same product on the market was dertemined. The plywood has high mechanial properties of MOR - 77 Mpa and MOE= 9770 Mpa.

Keywords: *Adhesive synthesis process, Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF), glue, free formaldehyde content, plywood, E1 standard.*

Người phản biện: PGS.TS. Vũ Huy Đại

Ngày nhận bài: 16/11/2020

Ngày thông qua phản biện: 18/12/2020

Ngày duyệt đăng: 25/12/2020