

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021180

碳酸钙微晶改性玉米芯粉制备脲醛树脂胶黏剂填料的研究

严晨亮, 孙丰文, 魏信义, 林捷

(南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037)



摘要: 我国人造板工业每年消耗大量的工业面粉作为胶黏剂的填料。以资源丰富的玉米芯粉为主要原料, 采用 CaCl_2 和 Na_2CO_3 两相无机盐溶液浸渍改性玉米芯粉, 并作为脲醛树脂胶(UF)的填料制备胶合板。结果表明: 采用 CaCl_2 和 Na_2CO_3 水溶液两次浸渍干燥工艺, 成功地在玉米芯粉内部孔隙中形成碳酸钙微晶; 250目的改性玉米芯粉在UF胶中分散均匀; 改性玉米芯粉作为填料时, 可以有效防止UF胶的预固化, 同时起到明显的降稠作用; 与面粉填料相比, 改性玉米芯粉制备胶合板的胶合强度提高了18.8%, 甲醛释放量降低27.1%。

关键词: 玉米芯; 碳酸钙微晶; 胶黏剂填料; 粒度; 胶合强度; 甲醛释放量

中图分类号: TS653.3; TQ450.4

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694(2022)04-0045-06

Study on Corn Cob Modified by Calcium Carbonate Microcrystals and Its Preparation as Adhesive Filler for Urea-Formaldehyde Resin Adhesive

YAN Chen-liang, SUN Feng-wen, WEI Xin-yi, LIN Jie

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: In China, the wood-based panel industry consumes a large amount of industrial-grade flour as the adhesive filler every year. In this paper, corn cob powder was modified by impregnating with CaCl_2 and Na_2CO_3 two-phase inorganic salt solution and used as UF filler for manufacturing plywood. The results showed that calcium carbonate microcrystals were successfully formed in the inner pores of corn cob powder by impregnating and drying calcium chloride and sodium carbonate aqueous solution twice. 250 purposely modified corn cob powder was evenly dispersed in urea-formaldehyde glue. When the modified corn cob powder was used as filler, it effectively prevent UF glue from precuring and significantly reduced the viscosity. The adhesive strength of the plywood was increased by 18.8% and the formaldehyde emission was decreased by 27.1%.

Key words: corn cob; calcium carbonate microcrystals; adhesive filler; particle size; bonding strength; formaldehyde emission

收稿日期: 2021-12-27; 修改日期: 2022-03-02

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目“高性能生物基建材制备技术的集成创新及产业化”(2019JZZY010305)。

作者简介: 严晨亮(1996—), 男, 硕士研究生。Email: nanlincy@163.com

通讯作者: 孙丰文, 男, 教授。Email: sunfw@njfu.edu.cn

木材胶黏剂是人造板工业的基础和关键性原材料, 对人造板质量有着重大影响^[1]。目前, 国内人造板胶黏剂仍然以醛系合成树脂胶黏剂为主, 即脲醛树脂胶黏剂、酚醛树脂胶黏剂和三聚氰胺树脂胶黏剂, 其中脲醛树脂胶黏剂及其改性胶占

人造板工业胶黏剂总用量的75%以上^[2-3]。

胶合板在制备过程中需加入填料,以增加树脂初黏性、提高板材预压性、防止透胶、减少树脂收缩、降低游离甲醛含量等^[4]。我国胶合板生产大多采用面粉作为填料,添加量一般在10%~20%,高者可达25%^[5-6]。据相关资料,每年约350万t的面粉被用于人造板工业,加剧了粮食资源紧张^[7]。近些年,国外有采用烟草^[8]、树皮粉^[9-10]、纳米材料^[11]等作为脲醛树脂胶黏剂的填料,而国内仍主要采用面粉^[12]及少量的木粉^[13-14]和矿物质粉体^[15]等作为填料。因此,开发替代面粉且具多功能的填料具有重要意义。

玉米芯是由玉米棒脱粒加工而得,具有来源广泛、价格低廉等优点^[16]。玉米芯纤维含量高达70%以上,是一种非常重要的可回收利用资源,但我国的玉米芯没有得到有效的资源化利用^[17]。直接使用玉米芯粉作为脲醛胶填料时,容易吸胶,造成增稠,其在胶液中的分散性差,易在胶液表面形成浮沉。

碳酸钙作为一种无机功能性助剂,其作为改性剂时分散性好,广泛应用于塑料、橡胶、胶黏剂等领域。因此,本研究采用碳酸钙微晶对玉米芯粉进行改性,探究改性后玉米芯粉作为脲醛树脂胶填料的可行性,旨在寻找替代工业面粉填料制备脲醛树脂胶提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米芯:剥去玉米粒后晾干至含水率为8%,粉碎成规格为3 cm×1 cm×2 cm(长×宽×高)的块状。产自山东临沂市。

脲醛树脂(urea-formaldehyde adhesive, UF)胶黏剂:呈乳白色,黏度125.3 mPa·s,固体含量50%;购自太尔化工(南京)有限公司。

无水氯化钙(CaCl₂),无水碳酸钠(Na₂CO₃),均为化学纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

面粉,250目,松散堆积密度是0.219 g/cm³;去离子水等,均外购。

杨木(*Populus spp.*)单板:幅面300 mm×300 mm×20 mm,含水率10%。

1.2 设备仪器

电热鼓风干燥箱、恒温水浴锅、旋转黏度计、超微粉碎机、振动筛、万能力学试验机、傅里叶变化红外光谱仪(FT-IR)、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等。

1.3 试验方法

1.3.1 改性玉米芯粉的制备

改性原理: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$, 即利用氯化钙和碳酸钠水溶液通过二次浸渍使碳酸根离子和氯离子进入玉米芯粉孔隙结构内部,原位反应形成不溶性碳酸钙分子,对玉米芯粉进行填充改性。

将玉米芯小块称质量并放入真空压力浸渍罐中,抽真空时罐内负压为-0.09 MPa,然后将质量分数为40%的氯化钙水溶液通过硅胶管注入浸渍罐,保持负压40 min;关闭抽真空阀,充入氮气加压至1.5 MPa,保压40 min;卸压,将溶液中水过滤掉;把玉米芯小块干燥后,根据式1计算得到增重率为40%。

$$\text{WPG} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:WPG为改性玉米芯的增重率,%; m_1 、 m_2 为玉米芯浸渍前、后的绝干质量,g。

第二次浸渍时采用质量分数为25%的碳酸钠水溶液,重复上述操作;二次浸渍后的玉米芯经干燥称重,计算得到增重率为38.8%。使用超微粉碎机粉碎,筛分出不同粒度(150、200、250和300目)的改性和未改性玉米芯粉,放置自封袋中备用。250目的未改性与改性玉米芯粉实物图见图1。



图1 未改性玉米芯粉(左)与改性玉米芯粉(右)
Fig.1 Unmodified corn cob powder (left) and modified corn cob powder (right)

1.3.2 玉米芯粉改性UF胶的调制

采用不同粒度(150、200、250和300目)和不同用量(UF胶质量的0%、5%、10%、15%、20%、25%)的改性玉米芯粉加入到UF胶中,搅拌均匀后备用。250目的未改性玉米芯粉以及面粉加入到UF胶中,拌均匀后作为对照。

1.3.3 胶合板的制备

以添加量为20%的改性玉米芯粉(250目)为填料制备的UF胶压制5层杨木胶合板,双面涂胶量为 280 g/m^2 。添加20%的面粉填料制备的UF胶压制的胶合板作为对照样品。每个条件制备3块板材。

制备工艺:涂胶→组坯→陈放20 min→热压→冷却。热压工艺:热压压力1.2 MPa,热压温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,热压时间10 min。

1.4 性能表征

1.4.1 玉米芯粉性能表征

1) 微观形貌

采用SEM观察碳酸钙微晶在玉米芯粉(250目)内部的分布情况。

2) 化学性能

① 利用X-射线衍射仪对未改性与改性玉米芯粉(均为250目)的晶型及晶体结构进行表征分析,结合XRD图谱分析粉末中出现的衍射峰。

② 采用傅里叶变换红外光谱仪对未改性与改性玉米芯粉(均为250目)的化学官能团进行分析,结合图谱分析粉末中出现的特征峰。

1.4.2 胶黏剂性能表征

1) 称取UF胶质量的0%、5%、10%、15%、20%、25%的未改性和改性玉米芯粉(均为250目)以及面粉,分别加入到60 g的UF胶中,搅拌均匀。

① 对比添加不同填料后UF胶的体积增加情况。

② 参照GB/T 14074—2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》,测试添加不同填料后UF胶的黏度和固化时间。

2) 将7.5 g的不同粒度的改性

玉米芯粉、250目的未改性玉米芯粉以及面粉分别加入到50 g的UF胶中,搅拌均匀后,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥1 h,将其初步固化成块后取出,切成3 mm厚的薄片,然后再放回干燥箱中加热至完全固化。将薄片放于扫描电镜中观察填料在UF胶中的分布情况。

1.4.3 胶合板性能表征

将胶液质量20%的未改性和改性玉米芯粉(均为250目)及面粉加入到UF胶中,搅拌均匀后制备胶合板。

1) 参照GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中II类胶合板的胶合强度指标值测定试件的胶合强度,采用A型试件进行测试,一块板材取10个试件。

2) 参照GB/T 17657—2013,采用干燥器法定胶合板的游离甲醛释放量,测试数量为2组,每组10个试件。

2 结果与分析

2.1 改性玉米芯粉性能

1) 微观形貌

图2为未改性与改性玉米芯粉的电镜图。

从图2中可以明显看出,在改性玉米芯粉内部的孔隙结构中成功沉积了碳酸钙,呈现单个方块状,其少量呈现圆球形。

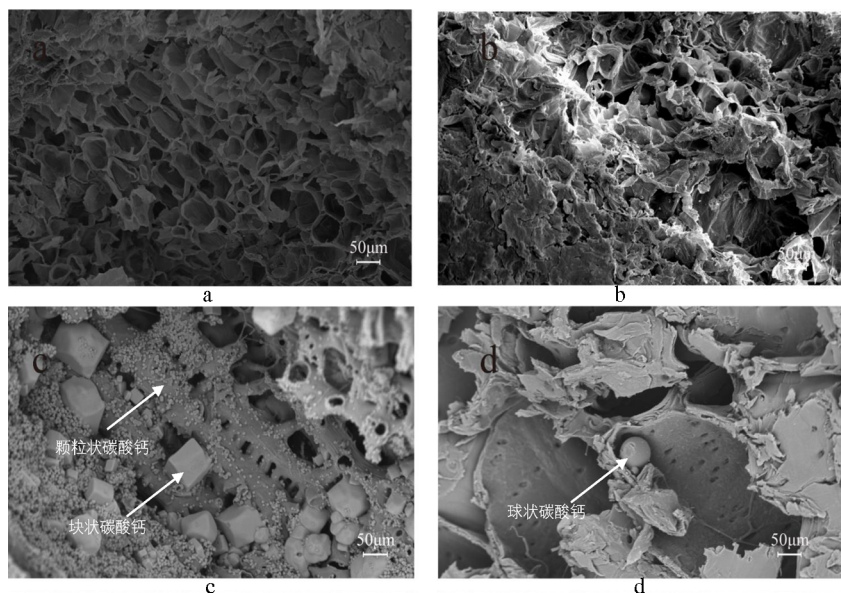


图2 未改性玉米芯(a,b)与改性玉米芯(c,d)的电镜图

Fig.2 SEM of unmodified corn cob (a,b) and modified corn cob (c,d)

2) 晶体结构

采用X-射线衍射仪对未改性与改性玉米芯粉进行晶体结构测定和物相分析,结果如图3所示。

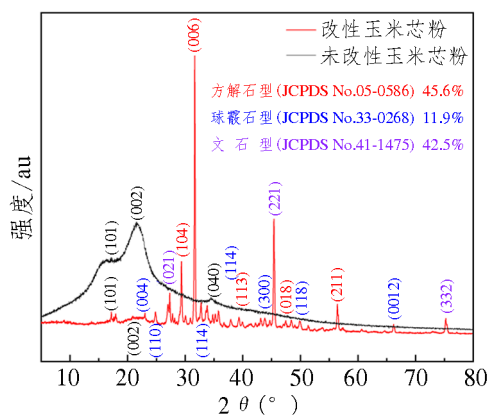


图3 未改性玉米芯粉和改性玉米芯粉的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of modified and unmodified corn cob powder

图3显示,在 2θ 角为 16.9° 、 21.6° 和 34.7° 出现的衍射峰分别对应的是玉米芯粉中纤维素I型的典型晶面(101)、(002)和(040)。玉米芯粉经过改性后,纤维素I型的典型晶面出现非常细小的移动。晶面(004)、(110)、(114)、(300)、(118)和(0012)对应着的衍射峰 2θ 分别为 21.0° 、 24.9° 、 32.3° 、 43.8° 、 50.1° 和 66.1° ,通过对比可知与球霏石型 CaCO_3 (JCPDS No.33-0268)的XRD衍射特征峰一致^[18];而晶面(021)、(221)和(332)对应着的 2θ 衍射峰的角分别为 27.2° 、 45.9° 和 75.3° ,通过对比可知与文石型 CaCO_3 (JCPDS No.41-1475)的XRD衍射特征峰一致^[18];而晶面(104)、(006)、(113)、(018)和(211)对应着的衍射峰的 2θ 分别为 29.4° 、 31.4° 、 39.4° 、 47.5° 和 56.6° ,通过对比可知与方解石型 CaCO_3 (JCPDS No.05-0586)的XRD衍射特征峰一致^[19],说明碳酸钙微晶成功沉积到了玉米芯粉内部。使用JaDe6.5对改性玉米芯粉的碳酸钙不同晶型之间的占比进行分峰拟合分析,得出11.9%为球霏石型碳酸钙,42.5%为文石型碳酸钙,45.6%为方解石型碳酸钙。其中方解石型碳酸钙最为稳定,其次是文石型,球霏石型碳酸钙最不稳定。

3) 化学官能团

采用傅里叶红外光谱对未改性与改性玉米芯粉的化学官能团进行分析,结果如图4所示。

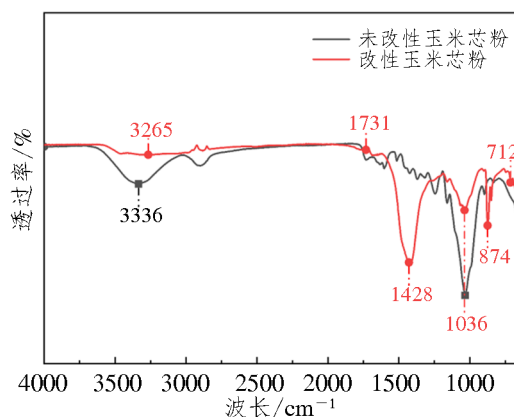


图4 未改性与改性玉米芯粉的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of modified and unmodified corn cob powder

图4显示,未改性玉米芯粉的FT-IR图谱中 $3\,336\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要来自于玉米芯粉氢键中的羟基,而改性玉米芯粉在 $3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰强度明显降低, $3\,265\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为改性玉米芯粉氢键中的羟基,并且改性后玉米芯粉氢键中的羟基发生了偏移,同时碳酸钙的加入使得羟基减弱且发生了偏移。

在 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 处的C=O键的伸展振动明显降低,由于半纤维素中木聚糖的羰基在偏碱性浸渍溶液中溶解造成的,表明通过改性处理在玉米芯粉内部成功沉淀了碳酸钙。在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 、 874 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 处的吸收峰是碳酸钙特有的吸收峰,其中 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 处的明显振动峰是方解石型碳酸根的C=O振动峰, $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是方解石型碳酸钙晶体的 ν_3 特征吸收峰,代表C-O键的不对称伸缩振动; 874 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 的吸收峰分别为方解石晶体中的 ν_2 和 ν_4 吸收峰, ν_2 峰强而尖锐, ν_4 峰尖锐但强度不及 ν_2 ,其与C-O键的弯曲振动有关。这进一步说明经过两步真空加压法浸渍改性成功将碳酸钙沉积在玉米芯粉的细胞腔内。

2.2 胶黏剂性能

1) 微观形貌 未改性玉米芯粉和面粉在UF胶中的分布情况,见图5;不同粒度改性玉米芯粉在UF胶中的分布情况,见图6。

图5显示,未改性玉米芯粉和面粉在UF胶中均出现团聚现象,主要是由于未改性玉米芯粉和面粉的密度较低。

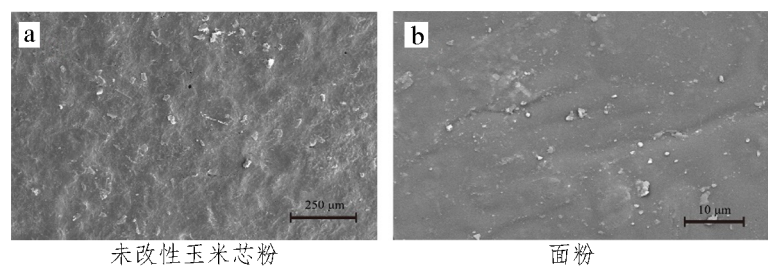
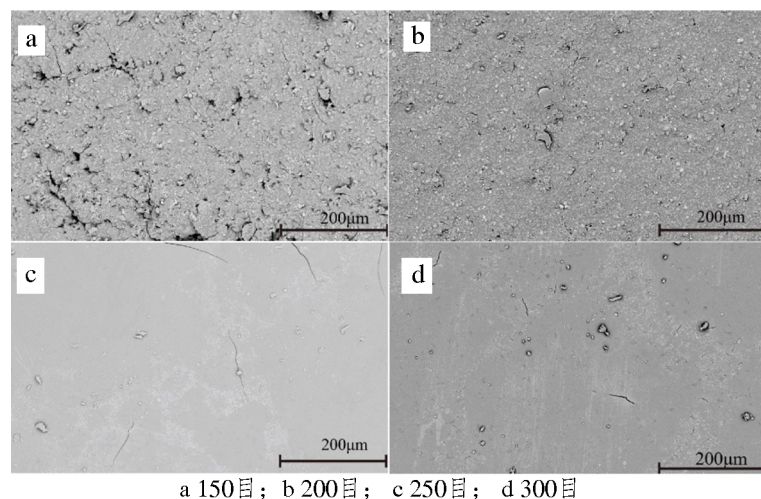


图5 未改性玉米芯粉和面粉在UF胶中的分布情况

Fig.5 Distribution of unmodified corn cob powder and flour in UF solution



a 150目; b 200目; c 250目; d 300目

图6 不同粒度改性玉米芯粉在UF胶中的分布情况

Fig.6 Distribution of modified corn cob powder with different particle sizes in UF solution

图6显示,随着改性玉米芯粉粒度减小,其在UF胶中的分散性越来越好,固化后其表面越细腻;另外,观察固化前胶液发现,浮在胶黏剂表面的改性玉米芯粉体减少。粒度越小的改性玉米芯粉体加入脲醛胶后,其化学活性越大,更容易与脲醛胶发生反应。但进一步细化后(300目)容易出现团聚现象。总体来看,250目的改性玉米芯粉在UF胶中不易结块,具有良好的分散性,能与胶黏剂快速地混合,不会影响施胶均匀性。

2) 添加不同填料后UF胶的体积增量

胶黏剂黏度越高,胶液越浓稠,其体积越小,即胶液的增量越低。

原胶液体积为200 mL,添加胶液质量20%的未改性、改性玉米芯粉(均为250目)以及面粉作为填料,测试UF胶的体积变化结果,见表1。

表1显示,添加碳酸钙改性玉米芯粉填料的UF胶的体积变化最大;添加未改性玉米芯粉填料的UF胶的体积变化最小,是因为未改性玉米芯粉

容易吸胶,造成增稠,而碳酸钙改性可以适当降低玉米芯粉的黏度,起到一定的降稠效果,达到体积增加的目的。

3) 添加不同填料后UF胶的黏度和固化时间

添加未改性、改性玉米芯粉以及面粉填料后UF胶的黏度测试结果列于表2。

表2显示,随着未改性、改性玉米芯粉以及面粉填料添加量的增大,UF胶的黏度随之增加,说明填料对脲醛树脂胶有增黏的作用;随着未改性玉米芯粉添加量从15%~25%时,UF胶的黏度急剧增加,流动性变差,从而导致UF胶涂胶困难且不均匀。

当改性玉米芯粉添加量为15%~20%时,UF胶的黏度在3 620~7 776 mPa·s之间;相同面粉添加量时UF胶的黏度在4 560~9 450 mPa·s之间,表明改性玉米芯粉可以起到明显的降稠作用。在本试验范围内,此时改性玉米芯粉加入UF胶后的黏度用来施胶最佳。

表1 添加不同填料后UF胶体积增量

Tab.1 UF colloidal volume increment after adding different fillers

填料	面粉	未改性玉米芯粉	改性玉米芯粉
UF胶的体积/mL	230	205	240

表2 不同填料添加量对UF胶黏度的影响

Tab.2 Effects of different fillers on UF adhesive viscosity

填料	不同填料添加量UF胶的黏度/mPa·s					
	0%	5%	10%	15%	20%	25%
未改性玉米芯粉	125.3	1 205	4 265	7 145	11 200	27 800
改性玉米芯粉	125.3	753	2 060	3 620	7 760	12 500
面粉	125.3	862	3 275	4 560	9 450	21 200

4) 添加不同填料后UF胶的固化时间

添加250目未改性、改性玉米芯粉以及面粉后UF胶固化时间的测试结果,如图7所示。

图7显示,在添加未改性、改性玉米芯粉以及面粉后,UF胶的固化时间均比未添加填料的固化时间长。

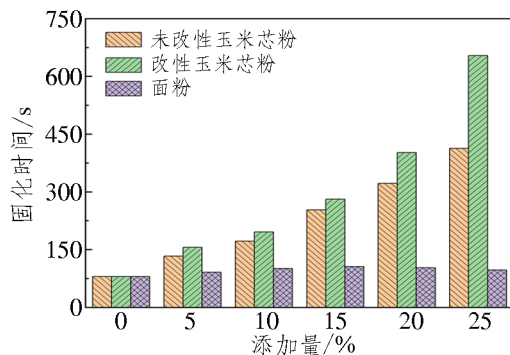


图7 填料添加量对UF胶固化时间的影响

Fig.7 Effect of filler proportional amounts on the curing time of UF adhesive

随着面粉添加量的进一步增大,固化时间虽有延长但效果不明显,尤其当面粉添加量增大到25%时,UF胶的固化时间略有缩短,可见面粉作为填料时,UF胶具有较为稳定的固化时间。

未改性与改性玉米芯粉作为填料时,UF胶的固化时间明显延长,说明未改性与改性玉米芯粉可以延长UF胶的固化时间,有效防止UF胶预固化。

2.3 胶合板性能

添加量为20%的改性玉米芯粉和面粉作为填料时,UF胶制备胶合板的密度、胶合强度和甲醛释放量的测试结果,列于表3。

表3 改性玉米芯粉和面粉作为填料时UF胶制备胶合板的胶合强度和甲醛释放量

Tab.3 UF adhesive strength and formaldehyde emission of plywood prepared with modified corn cob powder and flour as fillers

填料	密度/(g·cm ⁻³)	胶合强度/MPa	甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)
改性玉米芯粉	0.71	1.58	0.96
面粉	0.62	1.33	1.22

从表3中可以得出,改性玉米芯粉作为填料时,其胶合强度大于面粉填料,并且符合国标要求(0.7 MPa)。这是因为玉米芯粉中的纤维素和半纤维素含量较高^[20],粉碎至250目的改性玉米芯粉有着较好的填充作用,可以减小胶合界面间的应力^[21],提高胶合强度。而且玉米芯粉中有大量的环类物质^[22],在高温下与脲醛树脂反应,交联密度提高,从而改善了胶合板的胶合强度。

不论是改性玉米芯粉还是面粉作为填料制备胶合板的甲醛释放量均小于1.5 mg/L,这是由于改

性玉米芯粉的增量性能优于面粉,涂胶量少,故改性玉米芯粉的UF胶制备胶合板的甲醛释放量更低。

3 结论

1) 采用氯化钙和碳酸钠水溶液两次浸渍干燥工艺,可以在玉米芯粉内部孔隙中形成碳酸钙微晶,实现对玉米芯粉的改性;XRD和FT-IR分析结果表明:玉米芯粉内部形成的碳酸钙晶型主要为稳定的方解石型和文石型(占比45.6%和42.5%),不稳定的球霏石型碳酸钙仅占11.9%。

2) 碳酸钙微晶改性玉米芯粉在脲醛树脂胶中有良好的分散性,但进一步细化粉体容易形成团聚,建议选择改性玉米芯粉的粒度为250目。

3) 与面粉和未改性玉米芯粉比较,改性玉米芯粉具有良好的降稠作用,其添加量在15%~20%之间时,适于胶合板的涂胶工艺。

4) 与面粉比较,改性玉米芯粉作为填料时,可延长UF胶的固化时间,有效防止UF胶预固化;其制备胶合板的胶合强度满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》的要求,且提高了18.8%,甲醛释放量降低了27.1%。

参考文献:

- [1] LI W Z, ZHANG Z, ZHOU G Q, et al. Understanding the interaction between bonding strength and strain distribution of plywood[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 98: 102506.
- [2] 陈惠煌. 无机改性大豆蛋白胶黏剂合成与性能研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2010.
- [3] 朱益萍, 邱伟剑, 张四辈, 等. 竹粉填充对脲醛树脂胶黏剂性能的影响[J]. 森林与环境学报, 2016, 36(3): 277-282.
- [4] ZHU Y P, QIU W J, ZHANG S B, et al. Effects of mixing the bamboo powder on properties of urea formaldehyde adhesive[J]. Journal of Forest and Environment, 2016, 36(3): 277-282.
- [5] 李晓娜, 李建章, 李炯炯. 无机添加剂改性脲醛树脂胶黏剂研究进展[J]. 林业工程学报, 2021, 6(3): 28-34.
- [6] LI X N, LI J Z, LI J J. Research progress of urea formaldehyde resin modified by inorganic additives[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(3): 28-34.
- [7] Hong M K, Park B D. Effect of urea-formaldehyde resin adhesive viscosity on plywood adhesion[J]. Journal of the Korean Wood Science and Technology, 2017, 45(2): 223-231.
- [8] 顾继友. 我国木材胶黏剂的开发与研究进展[J]. 林产工业, 2017, 44(1): 6-9, 19.
- [9] GU J Y. The development and research progress of domestic wood adhesives[J]. China Forest Products Industry, 2017, 44(1): 6-9, 19.
- [10] Kawalerczyk J, Dziurka D. Flour Fillers with Urea-Formaldehyde Resin in Plywood[J]. Bioresources, 2019, 14(3): 6727-6735.

(下转第69页)