

单宁改性双组份豆粕胶制备中密度纤维板的 工艺优化

陈家宝¹, 王利军¹, 南静娅¹, 王春鹏^{1,2}, 储富祥^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室, 江苏南京 210042;

2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 采用单宁基固化交联剂改性的双组份豆粕胶制备中密度纤维板(MDF)。结果显示, MDF的力学性能随热压时间、热压温度、板坯含水率及密度的提高而逐渐升高, 24 h吸水厚度膨胀率(TS)呈相反的趋势。在热压时间330 s、热压温度190~200 °C, 板坯含水率7%~9%, 密度750~840 kg/m³的条件下, 制备的MDF性能指标满足GB/T 11718—2009《中密度纤维板》中普通型中密度纤维板的要求。

关键词: 单宁; 改性; 豆粕胶; 中密度纤维板; 制备工艺

中图分类号: S792.39; TQ432; TS653.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2020)03-006-04

Manufacturing Technology of Medium Density Fiberboard Bonded with Tannin modified Two-component Soybean Flour-based Adhesives

CHEN Jia-bao¹, WANG Li-jun¹, NAN Jing-ya¹, WANG Chun-peng^{1,2}, CHU Fu-xiang^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry (CAF); National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization, Nanjing 210042, Jiangsu, China; 2. Research Institute of Forestry New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Medium density fiberboard (MDF) samples were manufactured with two-component soybean flour-based adhesives, which were modified with tannin-based cross-linking agent. Effects of manufacturing parameters and board density on physical and mechanical properties of the MDF samples were studied. The results showed that mechanical properties of the MDF samples improved gradually with increasing of hot pressing time, hot pressing temperature, and mat moisture content (MC) and board density, while on the other hand, 24 h thickness swelling (TS) of the MDF samples showed a gradually decline. Under 330 s of hot pressing time, 190~200 °C of hot pressing temperature, 7%~9% of MC and 750~840 kg/m³ of board density, the properties of the MDF samples could meet the requirement of China national standard GB/T 11718—2009.

Key words: tannin; modification; soybean flour-based adhesive; medium density fiberboard; manufacturing technology

收稿日期: 2019-07-24; 修改日期: 2020-03-04

基金项目: 国家重点研发计划“无甲醛绿色木材胶黏剂制造关键技术研究”(2016YFD0600705)。

作者简介: 陈家宝(1992—), 男, 硕士研究生。Email: 15252451980@163.com

责任作者: 储富祥, 男, 研究员。Email: chufuxiang@caf.ac.cn

我国森林资源有限, 为了提高木材综合利用率, 各种人造板材应运而生。中密度纤维板(MDF)因可利用人工林小径材及采伐与加工剩余物等制备, 并具有密度均匀、规格尺寸可设计、物理力学性能

优良等特点, 广泛用于家具、装饰装修等领域^[1-3]。

MDF 生产主要使用传统的脲醛树脂胶 (UF), 价格低、胶合能力强, 但其原料来源于不可再生的石化产品, 且在生产和使用过程中, 会缓慢释放一定量的游离甲醛, 对室内环境和人体健康有一定危害。因此, 开发环保无醛胶黏剂制备 MDF 具有重要意义^[4-7]。

单宁和豆粕粉具有资源丰富、成本低、产量高等优点, 利用这两种生物质资源制备无醛豆粕胶黏剂具有很好的市场前景^[8]。利用单宁的高反应活性, 将单宁引入豆粕胶黏剂体系, 使得单宁中的儿茶酚基团与大豆蛋白发生疏水缔合反应, 形成稳定复合物, 可明显提高豆粕胶黏剂的耐水性能^[9-10]。

鉴于此, 笔者使用单宁改性双组份豆粕胶制备中密度纤维板, 探讨热压工艺参数对 MDF 性能的影响, 旨在为无醛系纤维板的开发、生产和应用提供参考和依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 纤维: 以桉木为主, 纤维长 0.8~1.0 mm, 粗 14~15 μm , 含水率为 8%~10%, 取自广西丰林人造板公司。

2) 豆粕粉: 120 目, 含水率约为 13%, 蛋白质含量约 40%, 河南德邻生物制品有限公司生产。

3) 复合改性胶: 主要成分为水溶性高分子, pH 值 5~6, 黏度 20~50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 固体含量约 12.5%, 工业级, 中国林业科学研究院林产化学工业研究所南京科技开发总公司生产。

4) 单宁基固化交联剂: pH 值 9~10, 黏度 100~300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 固体含量约 20%, 自制。

1.2 试验仪器

人造板万能力学试验机; 低温恒温槽; 搅拌机; 烘干机; 电子水分计等。

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计

根据前期观察试验, 在木纤维含水率 9%($\pm 1\%$)、纤维板密度 800 kg/m^3 、热压温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 、热压时间 330 s 的条件下, 制备豆粕胶 MDF 的物理力学性能较优, 因此, 在此基础上, 对以上四个因素进行单因素分析, 探究其对板材性能的影响。因试板厚度

采用厚度规控制, 本试验暂未讨论热压压力的影响。试验因素及水平见表 1。

表 1 试验因素及水平
Tab.1 Experiment factors and levels

因素	水平					
	1	2	3	4	5	6
热压时间/s	210	240	270	300	330	—
热压温度/ $^{\circ}\text{C}$	160	170	180	190	200	—
板坯含水率/%	5	7	9	11	13	—
密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	740	760	780	800	820	840

注: 加粗字体表示其他因素水平变化时, 该因素选取的水平。

1.3.2 豆粕胶 MDF 的制备工艺

按照木纤维: 复合改性胶: 单宁基交联剂: 豆粕粉=1 340: 160: 11: 96 的比例, 首先将木纤维倒入搅拌机中, 用喷枪分别将复合改性胶和单宁基交联剂喷入搅拌机, 搅拌均匀; 在 50~55 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 8~12 min 后, 加入豆粕粉, 再次搅拌均匀。

将拌胶纤维手工铺装在 400 mm $\times$ 400 mm $\times$ 400 mm 模具内, 预压成型后板坯送入热压机, 使用厚度规控制试板厚度为 13.5 mm。每个条件压制三块板, 并随机抽取两块试板进行检测。

1.4 性能测试

参照 GB/T 11718—2009《中密度纤维板》, 测试板材的内结合强度 (IB)、静曲强度 (MOR)、弹性模量 (MOE)、表面结合强度 (SBS) 以及 24 h 吸水厚度膨胀率 (TS)。其中 MOR 和 MOE 测试 4 个试件, 其余性能指标测试 8 个试件, 结果取有效检测试件的平均值。

2 结果与分析

2.1 制板工艺参数的影响

2.1.1 热压时间的影响

不同热压时间下, 单宁改性双组份豆粕胶制备 MDF 的性能测试结果, 见表 2。

表 2 显示, 随着热压时间的延长, MDF 的物理力学性能呈明显升高的趋势, TS 呈相反的趋势。主要原因是热压时间延长, 板坯表面受热时间和热量传递时间延长, 使纤维、豆粕、交联剂三者之间的交联反应更加充分。

主要体现在两个方面:

表2 热压时间对单宁改性豆粕胶制备 MDF 性能的影响

Tab.2 Effect of hot pressing time on properties of MDF samples bonded with tannin modified soybean adhesives

热压 时间/s	实际密度/ (kg·m ⁻³)	IB/ MPa	MOR/ MPa	MOE/ MPa	SBS/ MPa	TS/ %
210	796.7	0.29	12.2	1052.3	0.36	42.06
240	807.3	0.62	18.9	1422.7	0.71	35.45
270	803.0	0.89	26.5	2469.9	0.77	17.93
300	798.2	1.15	30.2	2869.5	1.16	17.63
330	815.9	1.49	32.9	3311.3	1.73	10.77

1) 单宁基固化交联剂中含有大量的羟基及邻苯二酚结构, 能够与富含亲水性基团的大豆蛋白发生交联反应, 还能与木质纤维中的羟基等亲水基团产生很强的氢键作用;

2) 单宁基固化交联剂中的邻苯二酚基团自身拥有孤对电子, 能够与其他氢供体的氢原子产生氢键作用, 并且邻苯二酚基团与木质纤维中的芳烃衍生物接触时, 还能够产生 π - π 共轭作用, 进一步提高胶黏剂体系与木质纤维之间的胶合能力^[11-12]。

综合板材性能、生产效率和热能消耗, 豆粕胶 MDF 较优的热压时间确定为 330 s。

2.1.2 热压温度的影响

不同热压温度对豆粕胶 MDF 性能的影响, 测试结果见表 3。

表3 热压温度对单宁改性豆粕胶制备 MDF 性能的影响

Tab.3 Effect of hot pressing temperature on properties of MDF samples bonded with tannin modified soybean adhesives

热压 温度/℃	实际密度/ (kg·m ⁻³)	IB/ MPa	MOR/ MPa	MOE/ MPa	SBS/ MPa	TS/ %
160	809.2	1.05	27.6	2462.4	1.02	20.42
170	805.9	1.14	31.2	2739.5	1.15	19.17
180	810.8	1.26	33.3	2765.0	1.31	17.86
190	809.2	1.30	35.7	3041.2	1.51	12.81
200	808.6	1.48	40.7	3129.1	1.81	12.34

由表 3 可知, 随着热压温度的升高, 豆粕胶 MDF 的 IB、MOR、MOE 及 SBS 均逐渐升高, 而 TS 呈下降趋势。

温度升高可加快热量传递, 芯层温度升高, 豆粕、单宁基固化交联剂以及纤维之间发生固化交联的速度加快且彻底, 从而使得 MDF 的力学性能提高, TS 降低。

综合考虑各性能指标和能耗等因素, 建议豆粕胶 MDF 较优的热压温度为 190~200 ℃。

2.1.3 板坯含水率的影响

不同板坯含水率时, 制备豆粕胶 MDF 性能的测试结果, 列于表 4。

表4 板坯含水率对单宁改性豆粕胶制备 MDF 性能的影响

Tab.4 Effect of mat moisture content on properties of MDF samples bonded with tannin modified soybean adhesives

实测板坯 含水率/%	实际密度/ (kg·m ⁻³)	IB/ MPa	MOR/ MPa	MOE/ MPa	SBS/ MPa	TS/ %
4.96	802.4	1.04	32.0	2714.9	1.13	14.88
6.96	810.2	1.13	32.7	2893.8	1.31	11.16
9.04	804.9	1.40	33.4	3221.2	1.46	11.12
10.89	811.4	1.26	31.9	3366.7	1.42	11.25
12.88	803.9	1.03	33.3	3251.0	1.11	15.00

表 4 显示, 豆粕胶 MDF 的 IB、MOR、MOE、SBS 随着含水率的增大呈先增后减的趋势, TS 呈相反的趋势。在板坯含水率为 7%~9%时, MDF 的综合性能最优。

在高温高压作用下, 板坯内部热量主要靠水分作介质来实现传递。水分在热量的作用下, 汽化形成蒸汽, 促使纤维活化和形成氢键, 从而加快胶黏剂体系的交联固化反应^[13]。随着板坯含水率的升高, 热传导加快, 表层固化的同时, 热量向芯层传递的越多, 芯层固化交联越充分; 但含水率过高时, 芯层聚集过多的水蒸气不能及时排出, 板材易发生“鼓泡”现象, 反而降低板材性能。

2.1.4 板材密度对豆粕胶 MDF 性能的影响

不同密度豆粕胶 MDF 性能的测试结果, 列于表 5。

表5 密度对单宁改性豆粕胶制备 MDF 性能的影响

Tab.5 Effect of board density on properties of MDF samples bonded with tannin modified soybean adhesive

密度/(kg·m ⁻³)	IB/MPa	MOR/MPa	MOE/MPa	SBS/MPa	TS/%
723.4	0.58	25.7	2 168	0.96	12.81
748.6	0.77	26.4	2 509	1.17	12.30
774.8	0.84	28.9	2 788	1.22	11.90
792.6	0.87	30.9	2 849	1.49	11.11
816.4	1.07	29.2	2 878	1.57	11.05
839.5	1.26	31.5	3 115	1.79	8.68

由表5中可知,豆粕胶MDF的IB、MOR、MOE、SBS值,均随板材密度的升高而明显增长,TS缓慢降低。

板坯密度高,同等配比混合的木质纤维用量增加,导致在热压过程中,纤维间及与胶黏剂之间的空隙减小,接触面积变大,木质纤维之间的氢键结合力以及胶黏剂与木质纤维间的机械结合力升高。

在相同的热压条件下,胶黏剂与木质纤维的配比不变,胶黏剂与木纤维之间的固化交联基本一样,但由于密度增加而空隙减小,水分浸入纤维板中的量变少,纤维板的物理膨胀减小,所以其TS值减小。

综合板材性能、生产效率和热能消耗,建议豆粕胶MDF适宜的板材密度是750~840 kg/m³。

2.2 工艺优化验证试验

根据前述试验得到的各因素较优水平,进行优化工艺的验证试验:板坯含水率7%~9%,密度750~840 kg/m³,热压时间330 s、热压温度190~200℃,制备三块试样的性能指标检测结果,列于表6。

表6 优化工艺制备单宁改性豆粕胶MDF的性能

Tab.6 Properties of soybean based MDF samples bonded with tannin modified soybean adhesives manufactured with optimized technological parameters

	密度/ (kg·m ⁻³)	IB/ MPa	MOR/ MPa	MOE/ MPa	SBS/ MPa	TS/ %
MDF	789.6	0.91	29.8	2 808	1.38	11.25
标准限值	—	0.50	24.0	2 400	0.60	15.00

表6结果显示,按照本试验确定优化工艺条件制备的豆粕胶MDF,其性能满足GB/T 11718—2009《中密度纤维板》中普通中密度纤维板的要求。

3 结论

1)随着热压时间、热压温度和板坯密度的增加,豆粕胶MDF的力学性能基本呈现逐渐升高的趋势,TS逐渐下降的趋势;随着板坯含水率的增加,豆粕胶MDF的力学性能先增后减,TS呈相反趋势。

2)本试验范围内的优化工艺:热压时间330 s、热压温度190~200℃,板坯含水率7%~9%,密度750~840 kg/m³,在此条件下,制备的豆粕胶MDF的物理力学性能指标,均满足GB/T 11718—2009中普通MDF的要求,可用于家具及装饰材料基材。

参考文献:

- [1] 陈画. 2018 中国无醛人造板及其制品产业发展高峰论坛暨湖南粮食集团“粘出板材”品牌发布会盛大举行[J]. 国际木业, 2018, 48(3): 9-10.
- [2] 肖俊华, 左迎峰, 刘文杰, 等. 秸秆人造板用胶黏剂研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(17): 78-83.
XIAO J H, ZUO Y F, LIU W J, et al. Research progress of adhesives for strawboard[J]. Stanford Materials, 2016, 30(17): 78-83.
- [3] 李志仁. 加强人造板工业环境治理保障职业健康安全[J]. 木工机床, 2018(1): 1-4.
LI Z R. Strengthening the environmental management of wood-based panel industry and ensuring occupational health and safety[J]. Woodworking Machinery, 2018(1): 1-4.
- [4] Ayilimis N, Kaptı T, Gürel A, et al. Reducing formaldehyde emission from wood-based panels by modification of UF and MUF resins with condensates obtained from kiln-drying of wood[J]. Holzforschung, 2018, 72(9): 753-757.
- [5] 吴俊华, 高金贵, 张健, 等. 热压工艺参数对中密度纤维板弹性模量的影响[J]. 林产工业, 2016, 43(9): 15-18.
WU J H, GAO J G, ZHANG J, et al. Effect of hot pressing process parameters on MOE of medium density fiberboard[J]. China Forest Products Industry, 2016, 43(9): 15-18.
- [6] 庞艳芳, 徐伟涛, 李琪, 等. 生物基木材胶黏剂研究进展[J]. 林产工业, 2018, 45(4): 5-9.
PANG Y F, XU W T, LI Q, et al. Research progress of bio-based wood adhesives[J]. China Forest Products Industry, 2018, 45(4): 5-9.
- [7] 周定国, 张晓伟, 徐咏兰, 等. 杨木/狼尾草复合中密度纤维板工艺研究[J]. 林业工程学报, 2007, 21(5): 58-60.
ZHOU D G, ZHANG X W, XU Y L, et al. Study on the technology of MDF poplar and pennisetum am ericanum Stalk[J]. Journal of Forestry Engineering, 2007, 21(5): 58-60.
- [8] Yusiatı L M, Kurniawati A, Hanim C, et al. Protein binding capacity of different forages tannin[J]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2018, 119(1): 1-5.
- [9] 李艳, 巩世磊, 高焕园, 等. 单宁酸对酪蛋白酸钠的作用方式分析[J]. 现代食品科技, 2015(6): 111-115.
LI Y, GONG S L, GAO H Y, et al. Analysis of action mode of tannic acid on sodium caseinate[J]. Modern Food Science and Technology, 2015(6): 111-115.
- [10] 吴志刚, 席雪冬, 雷洪, 等. 单宁-大豆蛋白胶黏剂基胶合板等离子体改性研究[J]. 西南林业大学学报, 2017, 37(4): 199-205.
WU Z G, XI X D, LEI H, et al. Study on plasma modification of tannic soybean protein based plywood[J]. Journal of Southwest University, 2017, 37(4): 199-205.
- [11] LIU C, ZHANG Y, LI X, et al. A high-performance bio-adhesive derived from soy protein isolate and condensed tannins[J]. RSC Advances, 2017, 7(34): 21226-21233.
- [12] CHANG L, YI Z, LI X, et al. “Green” bio-thermoset resins derived from soy protein isolate and condensed tannins[J]. Industrial Crops & Products, 2017(108): 363-370.
- [13] 高星, 李敏, 甘雪菲, 等. 中密度纤维板含水率对其力学性能的影响[J]. 木材工业, 2017, 31(4): 32-34.
GAO X, LI M, GAN X F, et al. Effects of moisture content on mechanical properties of medium density fiberboard[J]. China Wood Industry, 2017, 31(4): 32-34.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)