

P7型刨花板用大豆胶的开发及应用

高振华¹, 张冰寒¹, 范铂¹, 李锦¹, 李铭¹, 顾继友¹, 赵士猛²

(1. 东北林业大学, 黑龙江哈尔滨 150040; 2. 吉林森工露水河刨花板分公司, 吉林白山 134500)

摘要:为改善大豆胶制备刨花板的施胶效果及提高热压效率, 用改性聚酰胺交联改性大豆胶, 并通过液化大豆蛋白、控制脱脂豆粕、添加固化剂等措施, 制备大豆胶刨花板, 得到优化的刨花板生产线用大豆胶配方为, MPA: 脱脂豆粕: 固化剂=100:28:4~6, 一次施胶工艺; 在 185 ℃、250 s 的热压条件下, 制备的 15.5 mm 厚试板满足 GB/T 4897-2015 中 P7 型环保刨花板的要求 (潮湿状态下使用的承载型刨花板, 且耐受 2 h 沸水煮)。

关键词:大豆胶; 脱脂豆粕; 刨花板; 耐水性; 制备技术

中图分类号: TS653; TQ432.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654 (2018) 01-0036-04

Development of Soybean Adhesives for Making P7 Type Particleboard

GAO Zhen-hua¹, ZHANG Bing-han¹, FAN Bo¹, LI Jin¹, LI Ming¹, GU Ji-you¹, ZHAO Shi-meng²

(1. Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China;

2. Lushuihe Particleboard Branch, Jilin Sengong Co Ltd., Baishan 134500, Jilin, China)

Abstract: A soybean adhesive modified with polyamide (MPA) was developed to make P7 type particleboard. In the same time, liquefied soybean protein, defatted soybean flour and curing agent were all added to improve adhesive spreading and hot-pressing efficiency. The optimal manufacturing parameters were as follows: MPA solution : soybean flour : curing agent = 100 : 28 : 4~6. The manufacturing parameters with 185 ℃ hot pressing for 250 s were successfully applied in a particleboard production line. Testing results of the 15.5 mm thick particleboards under 2 h water boiling showed that the properties of the particleboard could meet the specifications of P7 type according to Standard GB/T 4897-2015.

Key words: soybean adhesive; soybean flour; particleboard; water resistance; manufacturing technology

大豆蛋白作为一种生物大分子, 使大豆胶的黏度高达 75 000 mPa·s 以上, 不仅不利于润湿而影响胶合强度, 还难以被均匀有效地喷施到刨花、纤维等大比表面积的胶接单元上, 因此, 大豆胶目前主要应用在普通胶合板、细木工板、集成材等便于涂胶的人造板企业中^[1], 在刨花板、定向刨花板、纤维

板等企业中, 尚难以实现工业化生产。

为了降低大豆胶的黏度, 通常将大豆胶的固体含量降到 10%~15%^[2-3], 以满足其在刨花板和纤维板制备中的施胶要求。但大豆胶固体含量低, 使板材的热压排气时间延长, 导致生产能耗增加、效率降低, 不利于工业化生产。因此, 在确保刨花板热压效率的前提下, 降低大豆胶的黏度, 以满足喷胶要求, 成为豆胶刨花板制备的一个技术瓶颈。

提高大豆胶刨花板热压效率的核心是, 使大豆胶在热压过程中快速且充分地交联固化, 有效提高刨花板的初始内结合强度, 使刨花板在卸压前能够

收稿日期: 2017-08-07; 修改日期: 2017-11-15

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项 (201504502); 东北林业大学研究生自主创新基金 (2572017AB12); 国家级大学生创新训练项目 (201710225063)。

作者简介: 高振华 (1976—), 男, 东北林业大学教授。

抵抗蒸汽压力而不发生鼓泡。

基于大豆蛋白或豆粉所具有的功能基（羟基、胺基、羧基），可以选用改性聚酰胺树脂（MPA）、多异氰酸酯、环氧树脂、甲醛系合成树脂等作为交联改性剂^[4]。其中 MPA 改性的大豆胶的固体含量高（可达 32.3%）、黏度低（约 1 080 mPa·s），易于均匀喷施；适用期长（≥8 h），固化速度和固化温度与脲醛树脂胶相当；耐水性能良好^[5]。

因此，笔者采用 MPA 改性大豆胶，并对其配方和刨花板施胶工艺进行优化，以改善大豆胶的施胶性能和提高板材的热压效率，旨为制备耐水性（P7 型）大豆胶刨花板提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 豆粉：脱脂豆粉，200 目，蛋白质质量分数 54.6%；大豆分离蛋白（SPI），100 目，蛋白质质量分数 93.4%；外购。

2) 改性剂：两种，均自制。

① 改性聚酰胺树脂 A（MPA-A），固体含量 41.5%，黏度 600~700 mPa·s，pH 值 3.5~4；

② 改性聚酰胺树脂 B（MPA-B），固体含量 25.3%，黏度 60~100 mPa·s，pH 值 3.0~3.5。

3) 刨花：杨木刨花，实验室自制；松木刨花，取自露水河刨花板分公司；含水率均在 2% 以下。

4) 固化剂：由 NaOH 和乙醇胺复配，固体含量 30%，代号 CA-I。

5) 其他试剂：氢氧化钠（NaOH，质量分数 98.5%）、亚硫酸钠（质量分数 98.5%）、十二烷基硫酸钠（SDS，质量分数 98.5%）、尿素（质量分数 98%）、甲酸（质量分数 85%）、乙醇胺（质量分数 98.5%），均为工业品；石蜡乳液，自制，固体含量 33.0%。

1.2 大豆胶的制备

1.2.1 大豆蛋白液化

在三口瓶中加入水 360 g、亚硫酸钠 12 g、SDS 8 g 及尿素 40 g，搅拌溶解，升温到 75 ℃；逐次加入：① SPI 100 g，质量分数为 30% 的 NaOH 溶液 25 g，75 ℃ 保持 1 h；② 加入 SPI 60 g，NaOH 溶液 25 g，在 75 ℃ 左右保持 1 h；③ 再加入 SPI 40 g 和 NaOH 溶液 25 g，在 75 ℃ 左右保持 1 h；降温到 50 ℃ 以

下，用甲酸调节 pH 值到 6.5~7，得到透明、褐色的液化大豆蛋白液（L-SOY），其固体含量约 41.4%、黏度 210~450 mPa·s。

1.2.2 豆胶配制

1) 液化大豆蛋白胶（SOY-A）：在室温下将 100 份 L-SOY 与不同比例的改性剂 MPA-A 混合均匀，形成固体含量约 41.4%、黏度 362~650 mPa·s、适用期大于 8 h 的大豆胶 SOY-A。

2) 脱脂豆粉胶黏剂（SOY-B）：在 100 份 MPA-B 中加入不同比例脱脂豆粉，室温下搅拌均匀，再加入 40 份水，以及不同比例的 CA-I，形成固体含量为 28.1%~32.3%、黏度为 1 300~2 600 mPa·s 和适用期大于 8 h 的 SOY-B。

根据施胶工艺不同，也可将脱脂豆粉和其他组分（MPA-B、水和 CA-I）分开，分别添加到刨花中，喷胶使用口径 2.0 mm 喷枪，施胶工艺详见表 1。

表 1 试验因素及水平

Tab.1 Experimental factors and levels

试验编号	因素	水平
SOY-A	MPA-A/%	0、10、20、30、40
	脱脂豆粉/%	20、24、28、30
SOY-B	CA-I/%	0、2、4、6、8
	施胶工艺	B1、B2、B3

注 B1：豆粉与 MPA-B 及 CA-I 混合后一次喷胶；

B2：二次施胶，先在刨花中喷加 MPA-B 和 CA-I 后，再混豆粉；

B3：二次施胶，先将刨花与豆粉混合，再喷加 MPA-B 和 CA-I。

1.3 豆胶刨花板制备

杨木单层刨花板，尺寸规格 420 mm×420 mm×15.5 mm，以喷胶方式施加两种大豆胶，施胶量（改性剂与豆粉之和占绝干刨花的比例）为 8%。施胶刨花铺装后，在 0.8 MPa 下预压 1 min；厚度规控制厚度，在 185 ℃、2.8 MPa 的条件下，热压 250~510 s，每种条件压制试板 2 张。

1.4 性能检测

按照 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》，测量密度（6 块）、干态内结合强度（IB-d，6 块）、水煮 2 h 内结合强度（IB-b，4 块）、静曲强度（MOR，3 块）、弹性模量（MOE，3 块）、2 h 吸水厚度膨胀率（TS-2 h，3 块）和 24 h 吸水厚度膨胀率（TS-24 h，3 块）。

2 结果与讨论

2.1 SOY-A 刨花板

不同改性剂 MPA-A 用量下, 由 SOY-A 制备的刨花板性能, 如表 2 所示。

表 2 MPA-A 加量对刨花板性能的影响

Tab.2 Effects of MPA-A usage on particleboard properties

MPA-A 用量/%	热压 时间/s	密度/ (g·cm ⁻³)	IB/MPa		MOR/ MPa	MOE/ GPa	TS/%	
			干状	湿状			2 h	24 h
0	510	0.69	0.36	NA	24.37	4.20	19.26	28.53
10	420	0.72	0.64	NA	28.83	4.93	12.33	20.07
20	360	0.73	0.84	0.07	31.88	5.68	9.14	15.64
30	300	0.73	1.02	0.25	30.72	5.87	7.15	10.90
40	300	0.73	1.16	0.27	30.15	5.66	5.36	9.72

注: NA 表示试样在煮沸过程中开裂。

由表 2 可知, 未添加 MPA-A 时, 制备刨花板的热压时间很长 (510 s), 以排除板内水分, 避免发生鼓泡现象; 除密度和静曲强度外, 其他性能均未达到国标要求。这是由于大豆胶对木材胶接主要依赖于大豆蛋白分子的相互纠缠及其与木材表面的吸附作用^[6], 蛋白之间难有化学交联存在, 只有通过热压将板内的水分充分排除后, 才能获得胶接力。

添加了 MPA-A 后, 液化蛋白分子之间形成交联, 提高了热压板材的初始强度, 缩短了热压时间。随着 MPA-A 用量增加, 交联程度逐渐增加, 热压时间从 510 s 逐渐降到 300 s, 且制备板材的 IB、耐水性、TS 不断提升。当用量达到 30% 时, 板材的各项性能均满足 GB/T 4897-2015《刨花板》中 P7 型环保刨花板 (潮湿状态下使用的承载型刨花板) 的要求。

2.2 SOY-B 刨花板

液化大豆蛋白虽然有效地解决了大豆胶喷胶的问题, 同时成功制备出 P7 型刨花板, 但成本达 800 元/m³, 远高于脲醛树脂刨花板成本 (235 元/m³)。鉴于此, 笔者采用廉价的脱脂豆粉代替液化大豆蛋白, 制备大豆胶。

2.2.1 脱脂豆粉加量的影响

脱脂豆粉的加量直接影响 SOY-B 的黏度 (图 1), 而改性剂 MPA-B 对豆粉有增溶降黏的效应。

图 1 显示, 随着脱脂豆粉用量增加, SOY-B 的黏度和固体含量逐渐增加。喷胶试验表明: 当豆粉用量占 MPA-B 质量的 28% 时, 大豆胶的黏度为 2 080 mPa·s, 能够实现喷雾施胶; 当豆粉用量增加到 30%,

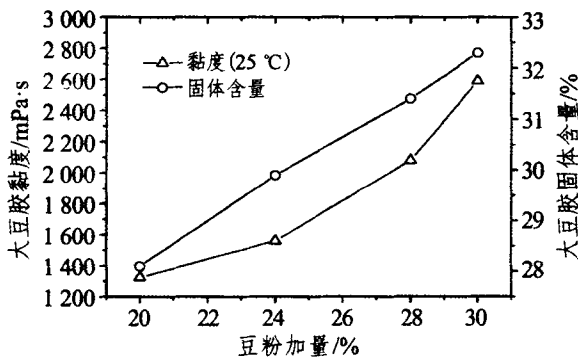


图 1 豆粉加量与大豆胶黏度及固体含量的关系

Fig.1 Relationships among soybean flour usage, viscosity and solid content of soybean adhesives

则黏度明显增加, 喷胶困难, 施胶刨花出现结团现象, 制备的刨花板表面存在胶斑。

不同豆粉加量豆胶制备刨花板的性能检测结果, 列于表 3。

表 3 豆粉用量对大豆胶刨花板性能的影响

Tab.3 Effects of soybean flour usage on particleboard properties

豆粉用 量/%	热压时 间/s	密度/ (g·cm ⁻³)	IB/MPa		MOR/ MPa	MOE/ GPa	TS/%	
			干状	湿状			2 h	24 h
20	330	0.73	1.12	0.22	31.23	5.36	4.26	6.21
24	330	0.72	1.15	0.24	30.46	5.11	4.98	6.63
28	300	0.73	0.98	0.24	30.52	5.07	4.81	6.55
30	300	0.71	0.63	0.13	25.27	4.33	9.24	15.80

注: 大豆胶调制过程中未使用固化剂, 一次施胶工艺。

喷胶试验表明: 豆粉用量低于 28% 时, 大豆胶的施胶效果理想, 但其固体含量较低, 热压时间增加 30 s (表 3); 此时, 大豆胶中的改性剂含量相对较高, 有利于大豆蛋白充分交联, 因此刨花板的强度和 TS 很好; 当豆粉用量为 28% 时, 热压时间为 300 s, 制备的刨花板满足 GB/T 4897-2015 中 P7 型的要求; 进一步增加豆粉用量到 30%, 喷施效果不理想, 胶黏剂在刨花中分布不均, 导致板材的性能明显降低, TS 未达标。因此, 适宜的豆粉加量为 28%。

2.2.2 固化剂的影响

提高大豆胶的 pH 值, 能够加速 MPA-B 的反应速率, 加快胶黏剂的固化, 进一步缩短大豆胶刨花板的热压时间。不同固化剂加量时, 豆胶刨花板的性能列于表 4。

表 4 显示, 随着固化剂用量从 0 逐渐增加到 6%, 热压时间逐渐缩短至 250 s; 进一步增加固化剂用量,

表 4 固化剂用量对大豆胶刨花板性能的影响

Tab.4 Effects of curing agent usage
on particleboard properties

固化剂 用量/%	热压时 间/s	密度/ (g·cm ⁻³)	IB/MPa		MOR/ MPa	MOE/ GPa	TS/%	
			干状	湿状			2 h	24 h
0	300	0.73	0.98	0.24	30.52	5.07	4.81	6.55
2	285	0.72	0.91	0.21	28.19	4.88	4.57	6.98
4	260	0.72	0.76	0.19	24.80	5.19	6.06	9.25
6	250	0.73	0.62	0.18	22.38	4.68	6.61	10.38
8	250	0.72	0.41	0.11	16.65	4.06	8.81	14.77

注：脱脂豆粉用量 28%，一次施胶工艺。

热压时间基本不变，反而会使改性剂之间的扩链反应比例增加，改性剂与大豆蛋白之间交联降低，导致板材的力学性能降低、TS 增加。

综合板材的性能与热压效率，较为适宜的固化剂用量为 4%~6%。

2.2.3 施胶工艺的影响

三种施胶工艺压制刨花板的性能列于表 5。

表 5 施胶工艺对大豆胶刨花板性能的影响

Tab.5 Effects of adhesive spreading methods
on particleboard properties

施胶 工艺	热压时 间/s	密度/ (g·cm ⁻³)	IB/MPa		MOR/ MPa	MOE/ GPa	TS/%	
			干状	湿状			2 h	24 h
B1	260	0.72	0.76	0.19	24.80	5.19	6.06	9.25
B2	260	0.71	0.43	0.08	19.59	4.26	7.35	12.05
B3	260	0.71	0.50	0.07	18.21	4.27	7.24	11.32

注：脱脂豆粉用量 28%，固化剂用量 4%。

表 5 显示，一次喷胶工艺中，改性剂与脱脂豆粉调混均匀，且均匀地分散在刨花中，能够最大限度地与豆粉进行交联，因此，制备的刨花板性能最优；采用 B2 或者 B3 工艺时，改性剂与豆粉分开施加，无法充分混合，交联程度降低，导致板材的性能明显低于 B1 喷胶工艺；先加改性剂，使其更多渗入刨花中，与后加的豆粉混合不均匀。因此，最为适宜的喷胶方式是，改性剂与豆粉调好后一次喷施。

2.3 中试验证试验

使用上述优化配方及施胶工艺，先后两次在吉林森工股份有限公司露水河刨花板分公司，成功进行了大幅面刨花板（15 m×2.5 m×16 mm）的中试生产试验。

技术参数：松木三层结构刨花板，一次喷胶方式，施加 SOY-B，表层施胶量 9%、芯层施胶量 7%，

表、芯层施蜡量 1%；在 185 ℃和 2.1 MPa 的条件下，热压时间从 540 s 开始，每 30 s 为一个梯度，逐渐降低至出现鼓泡为止（约 240 s）。每个热压时间压制刨花板 5 张。

结果发现，热压时间在 270 s 及以上时，刨花板均不会发生鼓泡；热压时间在 300 s 及以上时，可生产出满足 GB/T 4897-2015 要求的 P7 型刨花板。说明 SOY-B 可用于刨花板的工业化生产。

2.4 成本估算

以 2017 年 4 月的化工工业原料价格计算，采用优化工艺制备大豆胶刨花板成本约为 490 元/m³，虽高于脲醛树脂刨花板成本（235 元/m³），但低于酚醛树脂刨花板成本（550 元/m³），具有较好的市场前景。

3 结论

1) 液化大豆蛋白胶黏剂和脱脂豆粉胶黏剂均能成功制备 P7 型刨花板，后者无需液化操作，制备工艺更为简单易行。

2) 自行研制的交联改性剂 MPA，解决了常规大豆胶施胶困难的问题，能够适应现有刨花板生产线的工业生产要求。

3) 采用一次喷胶技术， m (改性剂)： m (脱脂豆粉)： m (固化剂)=100：28：(4~6)，在 185 ℃、250 s 的热压条件下，制备厚度为 15.5 mm 的刨花板，性能满足 GBT 4897-2015 中 P7 型刨花板（潮湿状态下使用的承载型刨花板，且耐受 2 h 沸水煮）的要求。

4) 使用脱脂豆粉胶黏剂制备 P7 型刨花板，其胶黏剂成本明显低于液化大豆蛋白胶，介于脲醛树脂和酚醛树脂之间。

参考文献：

- [1] 陈锡建，成宇，杨立新. 大豆基木材胶黏剂的发展历程及应用进展[J]. 木材工业，2016，30(2)：54-56.
- [2] Khosravi S, Khabbaz F, Nordqvist P, et al. Protein-based adhesives for particleboards[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32(2): 275-283.
- [3] Li X, Li Y, Zhong Z, et al. Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(14): 3556-3562.
- [4] 高振华. 大豆蛋白基高分子材料[M]. 北京：科学出版社，2016.
- [5] 李杉，赵士猛，丁子峰，等. 大豆基胶黏剂木质刨花板的研究[J]. 林产工业，2017，44(3): 8-10.
- [6] 高强，李建章，Sheldon Shi, 等. 大豆蛋白基木材胶黏剂耐水胶接实践与理论[M]. 北京：煤炭工业出版社，2014.

（责任编辑 孟凡丹、向琴）