

重组装饰材制备用改性玉米淀粉乳液-脲醛树脂胶

施晓宏, 陆旭晨, 庞小仁, 盛娜

(浙江升华云峰新材股份有限公司, 浙江德清 313220)

摘要:为了解决常规脲醛树脂胶生产重组装饰材料韧性较差等问题,将改性玉米淀粉乳液(CSG)与脲醛树脂(UF)胶混合,并加入聚醋酸乙烯酯乳液(PVAc)、聚乙烯醇水溶液(PVA)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM)等改性剂及多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)增强剂,制备一种改性胶,用于重组装饰材生产。通过试验优选改性胶的配比,制备的装饰薄木比用常规UF胶时柔韧性增强,甲醛释放量达到E₁级,且成本降低。

关键词:重组装饰材;刨切薄木;改性玉米淀粉乳液;脲醛树脂;聚醋酸乙烯酯乳液;改性剂

中图分类号:TQ433; TS653 文献标识码:B 文章编号:1001-8654(2017)06-0046-04

Urea-formaldehyde Adhesives Mixed with Modified Corn-starch Glue for Making Reconstituted Decorative Veneers

SHI Xiao-hong, LU Xu-chen, PANG Xiao-ren, SHENG Na

(Zhejiang Shenghua Yunfeng Greenco CO., Ltd., Deqing 313220, Zhejiang, China)

Abstract: In order to better make reconstituted decorative veneers, a traditionally used urea-formaldehyde resin (UF) was mixed with modified corn-starch emulsions and then reinforced with a polyvinyl acetate emulsion (PVAc), an aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA), an anionic polyacrylamide (APAM) as well as polymethylene polyphenyl isocyanate (PAPI). The results showed that the newly made veneers with the modified adhesive had better flexibility than the controls with less formaldehyde emission.

Key words: reconstituted decorative veneer; sliced veneer; modified corn-starch emulsion; urea formaldehyde resin; polyvinyl acetate emulsion; modifying agent

重组装饰材,俗称“科技木”,是以普通树种或速生树种木材为主要原料,基于天然珍贵木材的特性,通过纹理、颜色与材质的仿真重构,采用先进制造技术而生产的一种新型装饰材料。重组装饰材保留了木材隔热、绝缘、调温、调湿等天然特性,且刨切出的装饰薄木几乎没有木材的天然缺陷,被广泛用于现代集成家居系统的制作与装饰^[1]。

脲醛树脂胶因具有胶合强度高、固化快、胶层无色、操作性能好,及成本低廉、原料来源丰富等特点,是传统制备重组装饰材的主要胶种,但存在胶层硬、脆,制备的装饰薄木韧性差、易开裂,及甲醛释放等问题^[2]。在实际生产中,虽然可以通过加入二甘醇、聚醋酸乙烯酯乳液^[3]等增强胶层的韧性,但此两种改性剂的价格较高,导致生产成本增加,且改善效果不甚理想。

生物质胶黏剂,如改性淀粉胶、大豆蛋白胶等,具有成本低、环保性强等优点,已在木材胶合中得到应用;但由于其要求的固化温度较高,且热压时间长^[4-5],无法用于常温固化的重组装饰材生产。

收稿日期:2017-06-26;修改日期:2017-10-16

基金项目:浙江省科技计划项目“生物质胶粘剂在重组装饰材中的应用研究与产业化示范”(2015C02029)。

作者简介:施晓宏(1987—),女,浙江升华云峰新材股份有限公司工程师。

鉴于此,笔者基于目前重组装饰材生产常用的 UF 胶配方,采用玉米淀粉乳液(CSG)与脲醛树脂(UF)共混,并通过加入多种改性助剂,以期缩短固化时间^[6]、改善胶层柔韧性、增加胶合强度和提高了耐水性^[7],开发一种重组装饰材生产专用的低成本、柔韧性好且甲醛释放量低的环保型常温固化胶黏剂,为环保型重组装饰材的制备,提供适用的胶黏剂产品。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 胶黏剂制备原料

1) 主剂

① 脲醛树脂(UF),常温固化型,黏度 304 mPa·s, pH 值 7.2,固化时间 65 s,固体含量 60.8%,外购。

② 改性玉米淀粉乳液(CSG),黏度 1 780 mPa·s, pH 值 6.7,固体含量 35.2%。依据专利技术自制^[8]。

③ 聚醋酸乙烯酯乳液(PVAc),黏度为 14 950 mPa·s, pH 值 6.9,固体含量 38.1%,外购。

2) 助剂

改性剂:① 聚乙烯醇 1799(PVA-1799),配制成质量分数为 10%的溶液备用(PVA-10%);② 阴离子聚丙烯酰胺(APAM)。

增强剂:多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)。

固化剂:有机酸溶液(柠檬酸、磷酸二铵)。

填料:面粉。

改性剂、增强剂及填料等均为工业级,外购。

1.1.2 阿尤斯(*Triplochiton* spp.)单板 长 2 580 mm、宽 360 mm、厚 0.75 mm,经漂白、烘干,控制含水率范围 10%~12%。

1.2 试验设备

涂胶机,冷压机,刨切机, VIS-7220 可见分光光度计,万能力学试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 改性胶的制备

胶黏剂的配方包括多种成分,对其性能的影响因素较多。试验主要探讨主剂及各种助剂用量的影响,故分两步进行正交试验,因子与水平列于表 1。UF 胶、固化剂、填料的质量配比不变,分别为 100、5、10 g。

表 1 两组试验的因子及水平

Tab.1 Factors and levels of experiments

试验 步骤	变量因子	水平			考核指标
		1	2	3	
一	A m(CSG) /g	50	75	100	改性胶的固化时间; 重组木方的加压养护 时间; 重组装饰薄木的胶合 强度、甲醛释放量及 柔韧性
	B m(PVAc)/g	50	75	100	
	C m(PVA) /g	20	25	30	
二	D m(APAM) /g	0.4	0.6	0.8	
	E m(PAPI) /g	20	25	30	

为了便于对比,制备了常规重组木方生产用的常温固化型 UF 胶。即将 100 份 UF 树脂、10~20 份 PVAc 乳液与 2~6 份二甘醇混合,搅拌均匀,再加入 10 份面粉、5 份固化剂搅拌均匀即制得。其主要技术指标为:固体含量 55.3%,黏度 2 670 mPa·s, pH 值 6.8,固化时间 93 s。

1.3.2 重组装饰材的制备

按工艺要求进行单板修补、整理、涂胶(双面涂胶量 140~150 g/m²)、组坯,加压 4 h,压制成 60 cm 厚木方;在温度 25~30 ℃、湿度 60%~65%的条件下,加压养护 10~15 d,待胶黏剂充分固化后拆去模具。

养护完成的木方通过四边锯切、刨切加工,制得厚度 0.35 mm 的重组装饰薄木。每种试验条件的薄木试样数量 30~50 片。

1.4 性能检测

1) 改性胶固化时间:参照 GB/T 14074-2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》测定。平行测定三次,取其算术平均值。

2) 木方加压养护时间:从涂胶组坯后开始计时,完成压机加压后取出木方,继续在模具作用下保压养护,直至木方能刨切出完整薄木所用时间。

3) 薄木胶合强度:参照 GB/T 9846-2015《普通胶合板》测定。

4) 薄木甲醛释放量:参照 GB/T 28999-2012《重组装饰单板》,采用干燥器法测定。

5) 薄木柔韧性:按企业质检标准方法,薄木裁成长 50 mm(顺纹方向)、宽 20 mm 的小试片,按顺纹方向拉直,固定其中一端,另一端向固定端卷曲缩进。在不发生开裂的前提下,薄木缩进的长度越长,表明柔韧性越好,以常规 UF 胶重组薄木为对照。每组分别取两组试件测试,结果取平均值。

缩进长度划分为 4 档: <30 mm、30~35 mm、35~40 mm、>40 mm, 对应的柔韧性评价分别为: 较差、一般(合格)、较好、好。

2 结果与讨论

2.1 主剂配比优选

用不同主剂配比的改性胶压制重组装饰薄木, 改性胶固化时间、重组木方养护时间及薄木的性能检测结果及极差分析, 分别列于表 2 与表 3。

表 2 主剂配比优选试验的检测结果

Tab.2 Results of resin optimization experiments

样号	因子与水平	固化时间/s	加压养护时间/d	胶合强度/MPa	甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	柔韧性评价
1	A ₁ B ₁	128	12	0.64	1.31	一般
2	A ₁ B ₂	132	12	0.64	1.25	一般
3	A ₁ B ₃	136	13	0.66	1.18	一般
4	A ₂ B ₁	139	13	0.60	1.08	一般
5	A ₂ B ₂	143	13	0.61	0.99	较好
6	A ₂ B ₃	149	14	0.63	1.04	较好
7	A ₃ B ₁	157	15	0.54	0.97	较好
8	A ₃ B ₂	159	15	0.55	1.01	好
9	A ₃ B ₃	160	15	0.57	1.02	好
对照试样		93	7	0.76	2.87	一般

表 3 主剂配比优选试验结果的极差分析

Tab.3 Range analyses on resin optimization

性能指标	因子	均值 1	均值 2	均值 3	极差
固化时间/s	A	132.0	143.7	158.7	26.7
	B	141.3	144.7	148.3	7.0
加压养护时间/d	A	12.3	13.3	15.0	2.7
	B	13.3	13.3	14.0	0.7
胶合强度/MPa	A	0.647	0.613	0.553	0.094
	B	0.593	0.600	0.620	0.027
甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	A	1.247	1.037	1.000	0.247
	B	1.120	1.083	1.080	0.040

由表 2 及表 3 结果可知, 两因子对改性胶固化时间、重组木方加压养护时间、重组薄木胶合强度与甲醛释放量的影响程度均为: A>B。

随着因子 A 玉米淀粉乳液(CSG)用量的增加, 重组薄木试样的甲醛释放量降低, 可达到 E₁ 级≤1.5 mg/L 的要求; 而在相同工艺条件下, 采用常规 UF 胶制备重组薄木, 甲醛释放量为 E₂ 级。

但随着 A 用量增多, 重组薄木的胶合强度降低, 固化时间相对延长, 导致生产周期延长, 生产效率降低, 因此用量不宜过多。

因子 B 聚醋酸乙烯酯乳液(PVAc)的用量对各项指标的影响不明显, 但可改善 CSG 的初黏性, 并且有协同增加胶层柔韧性的作用。

综上结果, 权衡考虑改性胶、重组木方及薄木试样的各项指标, 优选 A₂B₂ 作为主剂配比, 即 CSG 与 PVAc 的用量均为 75 g。按此配比制得的重组装饰薄木的甲醛释放量为 0.99 mg/L; 但木方的加压养护时间为 13 d, 薄木的胶合强度为 0.61 MPa, 亦未达到企业生产要求(胶合强度≥0.70 MPa)。

因此, 第二步试验是在此基础上, 选择加入合适的助剂, 以解决木方养护时间长、薄木胶合强度偏低的问题。

2.2 助剂配比优选

根据第一阶段优选出的主剂配比, 分别加入 PVA、APAM 及 PAPI, 考察助剂添加量对胶黏剂及重组装饰薄木性能的影响。

不同因子组合试验的结果及分析, 分别列于表 4 与表 5。

1) 对于改性胶的固化时间和木方的养护时间, 均以因子 D (APAM) 的影响最大。这是由于 APAM 可吸收胶黏剂中的水分, 利于胶黏剂中乳液成分干燥速率加快, 从而有效缩短固化时间, 达到了通过 APAM 缩短固化时间的目的。

表 4 助剂配比优选试验的检测结果

Tab.4 Results of additives used in experiments

样号	因子与水平	固化时间/s	加压养护时间/d	胶合强度/MPa	甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	柔韧性评价
1	C ₁ D ₁ E ₁	124	12	0.64	0.99	较好
2	C ₁ D ₂ E ₁	119	11	0.63	0.94	较好
3	C ₁ D ₂ E ₂	112	10	0.75	0.96	一般
4	C ₁ D ₃ E ₃	109	10	0.69	1.01	一般
5	C ₂ D ₁ E ₁	126	12	0.61	0.97	好
6	C ₂ D ₂ E ₂	114	11	0.70	1.05	较好
7	C ₂ D ₃ E ₃	111	10	0.72	1.00	较好
8	C ₃ D ₁ E ₂	125	12	0.69	0.96	好
9	C ₃ D ₂ E ₂	115	10	0.74	0.93	好
10	C ₃ D ₃ E ₂	112	10	0.71	0.95	好
对照试样		93	7	0.76	2.87	一般

表 5 助剂配比优选试验结果的极差分析
Tab.5 Range analyses on additives used

性能指标	因子	均值 1	均值 2	均值 3	极差
固化时间/s	C	116.0	117.0	117.3	1.3
	D	125.0	115.0	110.7	14.3
	E	123.0	115.6	110.0	13.0
加压养护时间/d	C	10.8	11.0	10.7	0.3
	D	12.0	10.5	10.0	2.0
	E	11.7	10.6	10.0	1.7
胶合强度/MPa	C	0.678	0.677	0.713	0.036
	D	0.647	0.705	0.707	0.060
	E	0.627	0.718	0.705	0.091
甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	C	0.975	1.010	0.947	0.063
	D	0.973	0.970	0.987	0.017
	E	0.967	0.970	1.010	0.043

在本试验条件下,随着 APAM 用量的增加,改性胶试样的固化时间及木方的养护时间均明显缩短,改性胶的黏度增加了 500~2 000 mPa·s。当 APAM 的用量增加到 0.8 g 时,胶的黏度增加影响了涂胶。而以 APAM 用量为 0.6 g 时,改性胶的黏度适中,为 7 650 mPa·s,木方的养护时间为 10 d,重组薄木的胶合强度亦达到生产要求。

2) 对于重组装饰薄木的胶合强度,以因子 E (PAPI) 的影响最突出。当 PAPI 用量为 25.0 g 时,薄木的胶合强度最高,达到企业实际生产要求,亦超过未添加增强剂时制备的对照薄木(表 2),说明 PAPI 作为增强剂的作用明显。

3) 各种助剂用量对薄木的甲醛释放量没有明显影响,薄木的甲醛释放量基本保持在 1.0 mg/L 以内。

4) 对于薄木的柔韧性,以因子 C (PVA) 的影响较明显。这是因为聚乙烯醇具有保护胶体、增强胶体柔韧性的作用。当 PVA 用量增加到 30 g 时,薄木的柔韧性最好。

以上分析表明,影响改性胶固化时间及重组装饰薄木各性能参数的主要因子各不相同,验证了不同助剂的作用。

综合考虑成本等因素,优选助剂配比为 $C_3D_2E_2$,即 PVA、APAM、PAPI 的用量分别为 30、0.6、25 g。按此配比进行应用验证试验,制得改性胶的黏度为 7 650 mPa·s,重组装饰薄木的柔韧性等级为“好”,养护时间缩短至 10 d,胶合强度提高到 0.74 MPa,甲醛释放量为 0.93 mg/L,均达到实际生产要求。

2.3 成本分析

同样生产 E_1 级重组装饰材,如采用常规 UF 胶,添加各种助剂后的总成本为 3 770~3 870 元/t;而本研究开发的改性胶,因为增加了大量玉米淀粉乳液和聚乙烯醇,且所用主剂 UF 的胶成本也下降,故改性胶的总成本可降低至 3 430 元/t。

3 结论

1) 在重组装饰材生产常用的 UF 树脂胶中,加入改性玉米淀粉乳液,既可降低胶黏剂的成本,又提升产品的环保性能。

2) 依据优选的配比制备重组装饰材生产用胶,重组装饰材木方的养护时间可缩短 23%;重组装饰薄木的胶合强度满足实际生产要求,柔韧性明显改善,甲醛释放量 ≤ 1.00 mg/L,达到 E_1 级要求。

参考文献:

- [1] 庄启程. 科技木-重组装饰材[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004.
- [2] 王恺. 木材工业实用大全: 胶粘剂卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- [3] 胡玉安, 朱庆忠, 张立芳, 等. 聚醋酸乙烯酯改性脲醛树脂胶黏剂试验[J]. 林业科技开发, 2011, 25 (5): 87-90.
- [4] 何泽森, 孙瑾, 樊奇, 等. 我国淀粉基木材胶黏剂的研究与应用[J]. 木材工业, 2017, 31 (1): 32-36.
- [5] 李惠连, 刘国军, 张桂霞, 等. 淀粉胶黏剂的最新研究进展[J]. 化学与粘合, 2008, 30 (5): 50-53.
- [6] 司红岩, 王娅楠. 聚丙烯酰胺掺杂对玉米淀粉胶黏剂性能的影响[J]. 广州化工, 2015, 43 (12): 81-83.
- [7] 张彦华, 顾继友, 邸明伟, 等. 异氰酸酯改性脲醛树脂胶黏剂的研究进展[J]. 粘接, 2008, 29 (4): 32-35.
- [8] 顾水祥. 一种木材用改性淀粉胶黏剂的制备方法[P]. 中国专利: 201010171082.8, 2010-05-12.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

投稿请认准本刊唯一官网: mcgy.criwi.org.cn 全国各地邮局订阅 邮发代号: 2-311

也可关注本刊微信公众号: mucaigongye 通过微信订阅更便捷、更优惠