

粉状落叶松单宁酚醛树脂胶生产胶合板的研究

孙丰文

(南京林业大学竹材工程研究中心,南京 210037)

摘要: 试验研究了粉状落叶松单宁酚醛树脂胶(TPF)的调胶工艺和胶合板胶合工艺。结果表明:粉状 TPF树脂胶与水按 10:9 的重量比混合均匀并陈放 24 h 后再使用,胶合板的胶合强度比较理想;在胶液中添加 5% 的面粉或 5% 面粉及 5% 木粉,可以改善胶粘剂的性能。最后,确定粉状 TPF树脂胶生产马尾松胶合板的最佳工艺条件。

关键词: 单宁酚醛树脂胶;胶合强度;胶合工艺;胶合板

中图分类号:TS653.3 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2000)06-0006-03

Study on Optimization Technology of Plywood by Using Powder Larch Tannin-PF Adhesive

SUN Feng-wen

(Research Centre of Bamboo Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract The preparation of powder larch (*Larix*) tannin-phenol-formaldehyde (TPF) adhesive and technology of hot pressing of plywood were studied. The results demonstrated that the ideal mixing ratio of powder TPF and water was 10:9 by weight and the bonding strength was improved after laying the blended liquid adhesive for 24 h. Adding flour by 5% or 5% of flour together with 5% of wood powder can strengthen the bonding strength of plywood. The optimum parameters of Masson's Pine (*Pinus massoniana*) plywood manufacturing technology by using TPF adhesive were as following: moisture content of veneer 7%~8%, resin consumption 275 g/m² for double sides, veneers assembly time about 1 h, hot-pressing temperature as 140℃, hot-pressing time as 0.9 min/mm of thickness for general plywood and hot-pressing pressure as 1.0~1.2 MPa.

Key words Tannin-phenol-formaldehyde (TPF) adhesive; Bonding strength; Bonding technology; Plywood

粉状落叶松单宁酚醛树脂胶(TPF)是用落叶松树皮栲胶(单宁含量≥58%)或栲胶浓缩液(栲胶浓度40%左右)替代酚醛胶生产中60%的苯酚,在一定条件下与苯酚、甲醛反应成的液态树脂,再经喷雾干燥后制成的粉状树脂。该粉状树脂(固体含量≥92%)的销售成本在5800元/吨,与传统酚醛树脂相比具有一定的价格优势。初步试验结果表明:落叶松单宁酚醛树脂胶具有较好的胶合性能,可以作为I类结构胶使用^[1-3]。为了更经济科学地使用这种胶粘剂,需要进一步探讨使用TPF生产胶合板时对各工艺参数的影响及变化规律,从而制定最佳胶合工艺。

1 材料和方法

1.1 试验材料

马尾松(*Pinus massoniana*)单板 厚度为1.7±0.05 mm;

粉状落叶松单宁酚醛树脂胶 由内蒙古森工栲胶制品有限责任公司提供 实测指标如下:

固体含量 90.5%, pH值 11.38, 游离苯酚含量 0.38%, 游离甲醛含量 0.32%, 可被溴化物 12.32%, 水混合性>20倍, 贮存期>1年。

1.2 试验方法与检验方法

单因素试验与正交试验结合,试验样板为涂布单宁酚醛树脂胶的无疵马尾松三合板。胶合强度检测依据JAS结构胶合板标准进行。

收稿日期:2000-03-21, 修改稿:2000-10-16
作者简介:孙丰文(1967-),男,南京林业大学竹材工程研究中心助理研究员,博士研究生。

标准试件经沸水煮 4 h,于 (63± 2)℃的干燥箱中干燥 20 h,再于沸水中煮 4 h后,用冷水冲洗至室温进行拉伸破坏试验

2 结果与分析

2.1 单因素试验及结果分析

2.1.1 胶液陈放时间对粘度的影响 称取一定量的粉状单宁酚醛树脂并分成 4份,在每一份中分别加入适量的水,搅拌均匀配制成固体含量分别为 42 47 52和 57%的液体胶,用旋转粘度计测量不同陈放时间后胶的粘度变化,结果见表 1。

表 1 陈放不同时间后胶液的粘度
Tab. 1 Viscosity of mixed TPF adhesive laying for different time

固体含量 %	粘度 /m Pa° s							
	4 h	12 h	36 h	60 h	84 h	108 h	180 h	252 h
42	525	525	600	638	663	690	775	875
47	1 400	1 375	1 750	1 588	1 563	2 100	2 325	3 100
52	3 950	3 800	4 000	3 300	3 800	5 000	7 600	10 000
57	16 000	11 250	11 000	12 500	13 000	流动差	流动差	流动差

注:陈放温度 (28± 2)℃,测试温度 25℃。

表 1可见,胶液固体含量较低时,胶液粘度随陈放时间的延长逐渐增大,增势缓慢;当固体含量≥ 47%时,胶液粘度在最初一段时间内稍有起伏,总的增幅不大,至 84 h后胶液粘度显著增大,说明前期的陈放有助于胶粒的进一步溶融,后期胶液从溶融均匀化向自缩聚过程转变。从工艺性考虑,以配制成固体含量为 47%左右为宜。

2.1.2 胶液陈放时间对胶合板胶合强度的影响 粉状树脂与水按 1∶ 1的重量比配制成固体含量约 45%的胶液,经不同陈放时间后按双面涂胶量 300 g / m²、热压温度 140℃、单位压力 1.2 MPa 热压时间 6 min制成三层胶合板,检测其胶合强度,结果见表 2。

表 2 胶液陈放时间对胶合板胶合强度的影响
Tab. 2 Effects of laying time of mixed TPF on bonding strength of plywood

陈放时间	胶合强度 /M Pa				木破率 %
	最大	最小	平均	CV %	
0	1.30	0.72	1.00	17.44	2.5
24h	1.58	0.81	1.24	24.30	35.8
48h	1.46	0.90	1.24	14.07	10.8
40h	1.34	0.74	1.00	17.70	0

注:陈放温度 8~ 20℃。

2.1.3 粉状树脂与水的配比对胶合强度的影响 粉状树脂与水按不同重量比配制成均匀的胶液,陈放 24 h后压制三层胶合板,工艺条件为:双面涂胶量 (以固体含量计) 135 g / m²,热压工艺与 2.1.2相同。

胶合强度测试值如表 3

表 3 粉状 TPE树脂与水的配比对胶合强度的影响
Tab. 3 Effects of mixing ratio of powder TPF to water on bonding strength of plywood

粉状胶∶水	固体含量 %	涂胶量 g / m ²	胶合强度 /MPa				木破率 %
			最大	最小	平均	CV %	
10∶ 10	45.0	300	1.58	0.81	1.24	24.30	35.8
10∶ 9	47.4	285	1.50	1.13	1.29	8.00	50.0
10∶ 8	50.0	270	1.80	1.21	1.49	14.30	34.2

2.1.4 添加剂种类及用量对胶合强度的影响 粉状树脂与水按 1∶ 1的重量比配制成均匀的胶液,陈放 24 h后分别加入面粉、木粉或二者的混合物并搅拌均匀,涂胶制成三层胶合板。双面涂胶量 300 g / m²,热压工艺与 2.1.2中相同,胶合强度测试结果见表 4。

表 4 添加剂种类及用量对胶合强度的影响
Tab. 4 Effects of filler's type and consumption amount on bonding strength of plywood

添加剂及用量 (以胶液重量计)	胶合强度 /M Pa				木破率 %
	最大	最小	平均	CV %	
空白	1.58	0.81	1.24	24.3	35.8
5%面粉	1.67	1.30	1.48	9.6	18.3
10%面粉	1.58	0.92	1.25	17.2	85.8
5%木粉	1.48	0.99	1.26	13.0	55.0
5%面粉+ 5%木粉	1.76	1.40	1.58	9.9	63.3

2.2 正交试验及结果分析

根据马尾松胶合板生产的实际经验,选取单板含水率 (A)、单板涂胶量 (B)、涂胶单板陈化时间 (C)、热压温度 (D)、热压时间 (E)和单位压力 (F)等 6个因子进行试验,各因子的水平如表 5。其中单位压力根据普通胶合板 (如混凝土模板)和某些高强度或高模量胶合板的需要分别设计为 1和 2两个水平。

表 5 因子水平
Tab. 5 Contrast of factors and levels

水平	因子					
	A %	B /(g° m ⁻²)	C /min	D /℃	E /(min° mm ⁻¹)	F /M Pa
1	4~ 5	200	0	120	0.7	1.0~ 1.2
2	7~ 8	275	60	130	0.9	2.5~ 3.0
3	10~ 11	350	—	140	1.1	—
4	13~ 14	425	—	150	1.3	—

根据 L₁₆(4³× 2³)正交表^[4]安排试验,每组重复 1次,锯制 24个试件进行检测。根据每组试验数据及其平均值分别进行方差分析和直观分析 (见表 6和图 1)。由于在实际生产中,常常根据产品的性能需要,分别采用试验的两个单位压力水平,因此将单位压力按水平数分解,做出单位压力确定时其他因子对胶合强度作用的直观分析图 (图 2)。

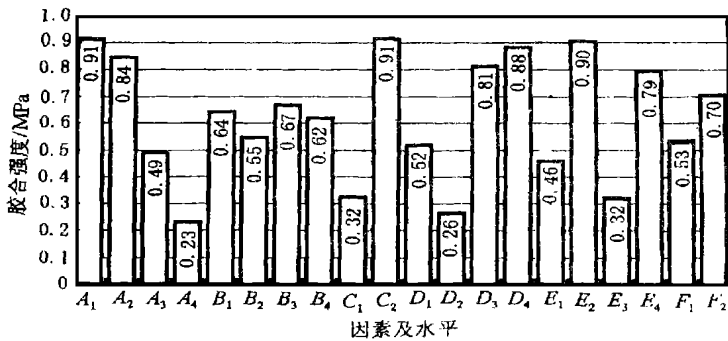


图 1 工艺因素对胶合强度的影响

Fig. 1 Effects of factors on bonding strength

表 6 方差分析

Tab. 6 Square variation analysis of test results

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
因素 A	30.4012	3	10.1337	92.5653	F _{0.99}
因素 B	0.2758	3	0.0919	0.9102	
因素 C	26.5988	1	26.5988	263.3545	F _{0.99}
因素 D	25.9519	3	8.6506	85.6498	F _{0.99}
因素 E	7.4283	3	2.4761	24.5158	F _{0.99}
因素 F	2.4003	1	2.4003	23.7653	F _{0.99}
误差 e ₁	1.0609	1	1.0609		
误差 e ₂	36.2047	368	0.0984		
误差 e ₁₊₂	37.2656	369	1.1593		

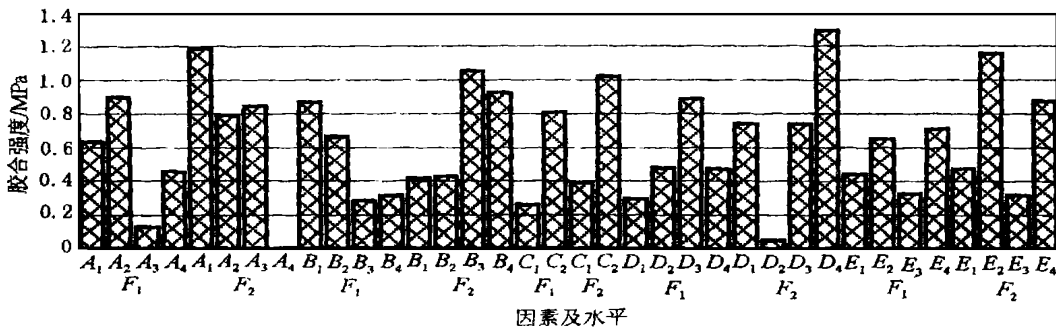


图 2 压力确定时其它因素对胶合强度

Fig. 2 Effects of factors on bonding strength as pressure of hot-pressing constant

根据两个压力水平下其它各因素的效应,确定每个压力水平时的最优胶合工艺方案,并求得置信度为 0.95 时的胶合强度估计值。以最优工艺参数压制胶合板,检测其胶合强度(见表 7)。

表 7 最优工艺参数及其胶合强度预测值和实测值

Tab. 7 Optimum parameters and bonding strength of plywood

单位压力 M Pa	最优方案	最优值 及偏差 /M Pa	实测值 /M Pa	木破率 %
			最大 最小 平均	
1.0~1.2	A ₂ B ₂ C ₂ D ₃ E ₂	1.162~2.398	2.07 1.19 1.62	58.3
2.5~3.0	A ₁ B ₃ C ₂ D ₄ E ₂	2.164~3.500	2.57 1.64 2.26	72.5

3 结论

上述试验和分析结果表明:

(1) 涂胶单板的陈化时间对胶合板胶合强度的影响最大,涂胶单板陈化 1 h 后胶合强度显著增大。

(2) 单板含水率对胶合强度的影响高度显著,含水率较低时胶合性能较好。当压力为 1.0~1.2 MPa 时,含水率以 7%~8% 为宜;当压力为 2.5~3.0 MPa 时,含水率以 4%~5% 更佳,否则易产生鼓泡。

(3) 热压温度和热压时间对胶合强度有显著影响,前者的作用更明显;采用较高的热压温度可获得更高的胶合强度。

(4) 在不同的热压压力水平下,板的胶合强度有明显差异。单位压力增大,胶合强度增大;压力为低水平时,单板涂胶量可以适当减少,但压力较高时涂胶量需适当增大可获得更高的胶合强度。

(5) 在本试验范围内,涂胶量对胶合强度作用效应很小,可能与涂胶量较大时,涂层上胶粘剂被挤出有关,这种现象在涂胶单板不经陈化而直接加压时表现尤为明显。

2.3 最优工艺参数的确定

1) 粉状单宁酚醛树脂胶与水按重量配比 10:9 配制、放置 24 h 后使用为宜。

2) 在胶液中加入 5% 的面粉或者 5% 的面粉及 5% 的木粉,可以改善胶合性能。

3) 单板含水率和涂胶单板陈化时间对胶合强度的影响高度显著;热压三要素中温度的作用最为显著,其次分别为热压时间和单位压力;涂胶量对胶合强度的效应明显小于其它因素的影响。

4) 普通胶合板(单位压力 1.0~1.2 MPa 时)的最佳工艺条件为:单板含水率 7%~8%,单板涂胶量 275 g/m²,涂胶后陈化时间 1 h,热压温度 140℃,热

(下转第 14 页)

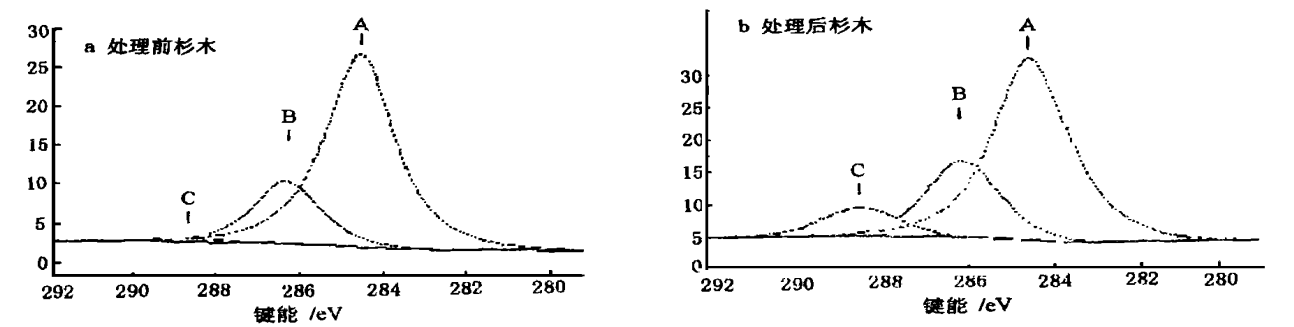


图 2 乙酰化处理前后杉木 ESCA C_{1s}信号的分峰特征曲线

Fig. 2 Curve-resolved ESCA C_{1s} signal of Chinese Fir before and after treatment

表 3 乙酰化处理前后杉木、杨木表面各种类型的碳、氧原子比率

Tab. 3 Ratios of carbon and oxygen in Chinese Fir and Poplar before and after treatment

树种	C ₁ %		C ₂ %		C ₃ %		O ₁ %		O ₂ %	
	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
杉木	75.597	66.090	22.879	24.882	1.524	9.028	12.794	10.090	87.206	89.910
杨木	61.289	72.701	32.352	17.520	6.359	9.779	9.946	14.067	90.054	85.933

增加 表 3列出了乙酰化处理前后杉木、杨木表面各种类型的碳、氧原子比率

对表 3的结果分析表明,乙酰化处理后的木材表面发生了明显的化学变化,即处理后表示 O—C=O 结构的 C₃相对含量均有不同程度的增加,说明木材表面酯类官能团的含量有所增加 表示羟基含量的 C₂因树种不同所表现出的变化也不相同,杨木在处理 后 C₂相对含量从 32.352%降 17.520%,有较大幅度降低,而杉木却有所增加 其原因可能是杉木的树脂类抽出物含量较高,处理前覆盖在木材组织表面,处理过程中抽出物发生迁移,使原来被掩盖的纤维素等分子中的羟基裸露出来,而纤维素中的羟基在乙酰化过程中不易与乙酰基发生酯化反应^[7],导致杉木中 C₂含量在处理 后增加。碳原子化学位移的变化,明确地反映出乙酰化处理对木材表面非极性化程度的影响,以及处理前后表面化学特征的变化

3 结论

ESCA显示杉木和杨木的表面化学特征具有较大差别,杉木表面碳原子的相对含量较杨木表面高,

而氮原子和氧原子的相对含量较杨木表面低。在杨木表面有钙原子的存在

经乙酰化处理 后木材表面化学特征发生变化,非极性的 O—C=O结构相对含量均有不同程度的增加

参考文献:

[1] Buchert J, Carlsson G, Viikari L, et al. Surface Characterization of Unbleached Kraft Pulp by Enzymatic Peeling and ESCA [J]. *Holzforschung*, 1996, 50: 69~ 74.

[2] Simonsen J, Zhenqiu Hon, Timothy G, et al. The Properties of the Wood-Polystyrene Interphase Determined by Inverse Gas Chromatography [J]. *Wood and Fiber Sciences*, 1997, 29(1): 75 ~ 84.

[3] 方桂珍,等. 多元羧酸与木材酯化反应化学分析光电子能谱 ESCA的研究 [J]. *木材工业*, 1999, 13(2): 24~ 26.

[4] 秦特夫,等. 木材表面非极性化原理的研究 I .木材乙酰化过程中化学官能团的变化 [J].*木材工业*, 1999, 13(4): 17~ 20.

[5] 李坚,等. 木材科学 [M].哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994.

[6] 鲍甫成,江泽慧,等. 中国主要人工林树种木材性质 [M].北京: 中国林业出版社, 1998.

[7] 秦特夫,等.木材表面非极性化原理的研究 III .各化学组分在乙酰化过程中酯化能力的差异 [J].*木材工业*, 2000, 14(4): 13~ 15.

参考文献:

[1] 张齐生,等. 单宁酚醛树脂胶粘剂在竹材胶合板中的应用研究 [J]. *林产工业*, 1991, 18(4): 11~ 14.

[2] 孙达旺,焦世任. 落叶松单宁胶粘剂在几种人造板中的应用研究 [C]. 中国林学会木材工业分会论文集 (7), 1992. 32~ 34.

[3] 孙丰文,高宏,等. 几种低成本改性酚醛胶及其胶合性能的研究 [J]. *林产工业*, 1999, 26(3): 14~ 16.

[4] 庄楚强,吴亚森. 应用数理统计基础 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992,第 1版: 460~ 463.

(上接第 8页)

压时间 0.9 min/mm;高力学性能胶合板(如竹木复合集装箱底板,单位压力 2.5~ 3.0 MPa)的最佳工艺条件为:单板含水率 4%~ 5%,单板涂胶量 350 g/m²,涂胶后陈化时间 1 h,热压温度 150℃,热压时间 0.9 min/mm