

研究与开发

玉米淀粉改性 UF 树脂胶合高含水率单板

时君友

(北华大学, 吉林 132013, 吉林)

摘要: 采用半酯化的玉米淀粉与脲醛树脂(UF)共聚改性,探讨加入量、脲醛树脂的量比、混合比、热压条件等对胶液的黏度、稳定性、固化时间及胶合质量的影响。结果表明:当单板含水率提高到 16%~18%时,用改性 UF 树脂生产的多层胶合板,其物理力学性能指标达到 GB/T 9846.1~12-88 中 II 类胶合板的要求,并大幅度地降低了胶合板的制造成本。

关键词: 玉米淀粉; 酯化; 脲醛树脂; 高含水率单板; 胶合

中图分类号: TQ433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2005)05-0013-04

Gluings High Moisture Content Veneer with Corn Starch Modified UF Resin

SHI Jun-you

(Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: Generally, moisture content of veneer for plywood bonded with conventional UF resin is required to be less than 8%. In this study, UF resin was modified by copolymerization with semi-esterified corn starch. Effects of amount of semi-esterified corn starch, molar ratio of UF resin, mixture proportion and hot-pressing parameters on glue properties, such as viscosity, stability, curing time and bonding quality, were investigated. The results showed that when moisture content was increased to 16%~18%, physical and mechanical properties of the plywood conformed with the standard of GB/T 9846.1~12-88 and manufacturing cost of the plywood could be reduced.

Key words: corn starch; esterification; UF resin; high moisture content veneer; gluing

在胶合板生产中,如果可以将单板的终含水率由常规的 8%左右,提高到 16%~18%或再高一些,不仅可以降低单板的干燥破损率,还可以节省能源以及提高干燥机的生产能力,解决的方法是实现高含水率单板的胶合。使用常规 UF 树脂胶合高含水率单板,热压时胶液向木材内部渗透,造成胶层缺胶,加上水分蒸发需大量吸热,导致胶层温度上升缓慢,固化速度降低,胶层固化不充分,板内蒸汽压力增大,易鼓泡,使胶合强度下降。

提高 UF 树脂的缩聚度,可以解决上述问题而实现高含水率单板的胶合,但也存在作用使树脂贮存性下降,水溶性降低,造成涂胶设备难于清洗。同时热压时胶液不易转移渗透,易导致胶合不良。

针对以上问题,本研究采用半酯化玉米淀粉与改性后的 UF 树脂共聚的方法,既可使 UF 树脂实现高含水率单板的胶合,又能改善其贮存性,易清洗和防止局部缺胶现象。使用半酯化玉米淀粉改性 UF 树脂,胶合含水率 16%~18%的单板,所压制的胶合板物理力学性能符合 GB/T 9846.1~12-88 标准要求。经生产性应用证明,玉米淀粉改性后的 UF 树脂性能稳定,贮存期长,适合高含水率单板胶合的要求,经济效益可观。

1 材料与方法

1.1 试验材料

半酯化玉米淀粉(ECS)乳液 自制^[1-2],其主要性能:外观呈乳白色黏稠状液体;黏度 30~80 s(涂-4 杯,25℃);固体含量>40%;粘合强度(干状)>0.7 MPa;流动性 0.1~0.2 m/min(25℃)。

脲醛树脂(UF) 自制^[3],其主要性能:外观呈乳

收稿日期:2005-02-25;修改稿:2005-08-23

基金项目:吉林省科技发展重点项目(20040204-2-1)。

作者简介:时君友(1964—),男,北华大学教授,东北林业大学博士研究生。

白色黏稠状液体;黏度 22~24 s(涂-4 杯, 25 ℃);固体含量 52%~55%;游离甲醛 0.3%~0.5%;固化时间 69~100 s;羟甲基含量 10%~13%。

单板 由吉林省敦化金海木业有限公司提供,树种:白桦 (*Betula platyphylla*) 和青杨 (*Populus cathayana*),厚度 2.0 mm;幅面:400 mm×400 mm 和 1 220 mm×2 440 mm 2 种规格;含水率 8%~12%。

1.2 试验方法

施胶前将单板置于恒温恒湿箱中进行调湿处理,根据试验要求调制不同含水率单板。按常规胶合板制造工艺压制 3 层胶合板,并依据 GB/T 9846—88《胶合板》、GB/T 17657—1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》分别检测胶合强度、木破率,按 GB 18580—2001《室内装饰装修材料—人造板及其制品中甲醛释放限量》检测甲醛释放量;测试值均为 6 个试件的平均值。

2 实验室试验

2.1 试验步骤

2.1.1 ECS 乳液的制备 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 2 000 mL 四口反应烧瓶中,首先加入一定量的玉米淀粉和氢氧化钠溶液,开启搅拌,水浴慢慢升温,待物料均匀并达到一定反应温度时加入次氯酸钠。随着反应的进行,物料黏度逐渐增加。为加速传质、传热,减少瓶壁滞留层的厚度,在反应中、后期应提高搅拌转速。另外,根据反应情况,可在物料中滴加少许消泡剂。待反应完毕,加入硼砂,搅拌均匀出料,待用。

2.1.2 UF 树脂的制备 在与上述相同的装置中,加入尿素和甲醛,然后升温并开启搅拌。严格控制物料的 pH 值在 4.6~5.2 期间的反应时间,采用甲酸与乌洛托品进行调节。在一定温度下,反应一定时间即可出料。为降低产品中游离甲醛含量,投料初期加入少量三聚氰胺(约为尿素量的 3%)。

2.1.3 改性 UF 树脂的制备 将 ECS 和 UF 按一定比率混合、充分搅拌,经过对胶黏剂理化性能检测及胶合高含水率单板的性能测试,确定出较佳配比的玉米淀粉改性 UF 树脂的配方。

2.2 ECS 乳液与 UF 树脂的配比确定

在固定各自的反应时间,混合后的反应时间及终点黏度、调胶方法及单板含水率(16%~18%)等条件下,调整 ECS 乳液与 UF 树脂初期聚合物的混合比,UF 树脂的量比等。压板工艺条件为:杨木单板含水率 16%~18%;双面涂胶量 260~280 g/m²;热压温

度 105~115 ℃,压力 1.0 MPa,时间 6 min。试验结果见表 1。

表 1 改性 UF 树脂与胶合板的性能

Tab. 1 Relations between modified UF resin and properties of plywood

$n(F) : n(U)$	$n(UF) : n(ECS)$	胶合强度/MPa	木破率/%	甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)
1.50	8 : 2	1.26	90	4.92
	7 : 3	0.98	90	4.24
1.40	8 : 2	1.18	80	3.62
	7 : 3	0.92	75	3.26
1.30	8 : 2	0.98	60	2.86
	7 : 3	0.82	50	2.64
1.20	8 : 2	0.86	70	2.48
	7 : 3	0.78	65	2.12
1.10	8 : 2	0.82	65	1.62
	7 : 3	0.76	60	1.04
1.05	8 : 2	0.55	40	0.82
	7 : 3	0.42	40	0.74

注:UF 与 ECS 混合温度为 45 ℃。

从表 1 的胶合强度看,F 与 U 的量比越高,胶合强度及木破率越高,但甲醛释放量也越高。在相同的物质的量比下,UF 树脂与 ECS 乳液混合比为 7 : 3 时,胶合强度及甲醛释放量均降低。但当 $n(F) : n(U) = 1.1$, $n(UF) : n(ECS) = 7 : 3$ 时,胶合强度及甲醛释放量已达到 E1 要求。

2.3 ECS 加入量的确定

在确定 F 与 U 的量比为 1.1 条件下,按 $n(UF) : n(ECS)$ 为 6 : 4、5 : 5、4 : 6 的 3 种混合比,在 40 ℃条件下反应一定时间,以达到理想的黏度为终点。压板工艺:桦木、杨木混合;热压温度 110 ℃,压力为 1.0 MPa,时间 6 min;加入 5%复合固化剂;双面涂胶量 260~280 g/m²。单板含水率为 16%、18%、20%时,测得胶合强度及甲醛释放量见表 2。

表 2 ECS 加入量与胶合板的性能

Tab. 2 Relations between amount of semi-esterified corn starch and properties of plywood

$n(UF) : n(ECS)$	单板含水率/%	胶合强度/MPa	木破率/%	甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)
6 : 4	16	0.82	75	1.26
	18	0.74	60	1.48
	20	0.58	20	1.54
5 : 5	16	0.66	40	1.08
	18	0.54	30	1.22
	20	0.50	10	1.52
4 : 6	16	0.46	20	0.62
	18	0.38	10	0.78
	20	0.22	0	0.82

由表 2 可见,随着 ECS 加入量的增加,胶合强度明显降低,甲醛释放量也呈现下降的趋势。固定 ECS 的加入量,合板的胶合强度随着单板含水率的

提高而下降,甲醛释放量随着单板含水率的增加而增加。当 $n(\text{UF}):n(\text{ECS})=6:4$, 单板含水率 16%~18% 时板的性能最好。

2.4 缩合程度的影响

在配比固定的情况下,缩合程度以黏度为表征。
2.4.1 ECS 乳液的黏度对混合胶液黏度的影响
依据以上试验结果,确定 $n(\text{UF}):n(\text{ECS})=6:4$, 固定 UF 树脂的缩合度,改变 ECS 乳液的黏度,得到的结果见表 3。

表 3 ECS 乳液的黏度对混合后胶液黏度的关系

Tab.3 Relations in viscosity between ECS emulsion and mixed adhesive

编号	ECS 黏度/(mPa·s)	混合后黏度/(mPa·s)	稳定性/d
1	420	350	2 d 后即分层
2	560	420	25
3	740	638	7
4	1480	1210	2

注:稳定性指室温下黏度变化率在 20% 之内,胶不出现分层现象的贮存时间;下表同。

由表 3 可见,ECS 乳液的黏度过大和过小,混合后的胶液稳定性均不好。因此在 ECS 乳液黏度 560 mPa·s 附近选择了 460、480、520 mPa·s,测得混合后的胶液黏度分别为 380、390、400 mPa·s,胶液的稳定性在 30、35、40 d。由此确定 ECS 乳液黏度为 460~560 mPa·s。

2.4.2 UF 树脂初期缩合度对胶液贮存稳定性的影响
取 ECS 乳液黏度为 520 mPa·s,确定 $n(\text{UF}):n(\text{ECS})=6:4$ 。改变 UF 树脂的缩合度,即控制 UF 树脂的终点黏度,得到的结果见表 4。

表 4 UF 树脂初期缩合度对胶液贮存稳定性的影响

Tab.4 Effect of primary condensation degree of UF resin or, mixed adhesive stability

编号	ECS 黏度/(mPa·s)	混合后黏度/(mPa·s)	稳定性/d
1	120	420	35
2	180	680	7
3	240	860	3
4	320	1260	0

从表 4 结果可见,UF 初期树脂缩合度越大,混合后的胶液贮存稳定性越差。

2.5 改性 UF 树脂工艺性试验

2.5.1 固化剂的选择 由于改性 UF 树脂中游离甲醛含量过低,若采用单一 NH_4Cl 为固化剂,固化时间过长,不能满足工艺要求;又木材在强酸性条件下易水解,故需采用复合固化剂^[4]。经试验确认,采用 20% 硫酸铵+10% 磷酸+10% 酒石酸+5% 草酸+55% 水(代号 GJ-1)所构成的复合固化剂,加入量为
万方数据

改性 UF 树脂的 5%,调制后的改性胶固化时间与适用期之比为较佳。涂胶后的板坯在室温下(20℃)预压 45 min 即可成型。

2.5.2 填料种类的确定 为提高改性 UF 树脂的固化速度及固体含量,又保证胶液在室温下具有足够的适用期,改性 UF 树脂在使用前应进行适当调制。采用杨木单板、控制含水率在 16%~18% 时制得的胶合板的强度值,以及不同填料调制的改性 UF 树脂胶,在室温下由流动态转变成凝胶状的时间见表 5。

表 5 填料对改性胶适用期的影响

Tab.5 Effect of filler on application deadline of modified adhesive

编号	填料种类	适用期/h	胶合强度/MPa	木破率/%
1	面粉	5	0.68	60
2		3	0.82	75
3	PM-1	4	0.78	80

注:填料加入量为树脂量的 15%;PM-1 为 30% 膨润土+20% 磷酸盐木质素+50% 面粉。

因压制胶合板用胶的适用期要求 4~6 h,由表 5 可见,复合填料 PM-1 最佳。

2.5.3 热压条件的确定 借鉴实际生产经验,经过反复探索,确定热压条件为:温度 100℃;时间 1.0 min/mm 板厚;压力:杨木 0.6 MPa,桦木 1.0 MPa。

3 生产性试验

在吉林市辰龙化工有限公司制胶厂和敦化市金海木业有限公司胶合板厂进行中试,所用设备均为工厂生产性设备。

依据实验室拟定的工艺参数,按要求的技术指标分别制备 ECS 和 UF 树脂,以 $n(\text{F}):n(\text{U})=1:1$,混合比 $n(\text{UF}):n(\text{ECS})=6:4$;共生产玉米淀粉改性 UF 树脂胶黏剂 2.5 t,封存了 5 kg 胶样来观察贮存稳定性。改性 UF 树脂的主要指标为:黏度 480 mPa·s;固体含量 51%;pH 值 7~8;固化剂为自制的 GJ-1 号;填料为 PM-1。采用单板含水率 16%~18%,双面涂胶量 280 g/m²,室温下预压 50 min,并用以上确定的热压工艺参数,压制 7 层全杨木胶合板 20 m³。

从生产情况看,改性 UF 树脂制作工艺简单,胶液性能稳定,贮存稳定性良好(35 天内黏度变化率为 15%)。胶黏剂的各项性能基本满足了胶合板生产工艺的要求,具有较强的可操作性。所压制的 20 m³ 杨木胶合板无一张发生开胶、鼓泡现象。产品经国家人造板质量监督检测中心测试,胶合板各项物理力学指标均达到Ⅱ类标准要求,甲醛释放量为 1.2 mg/L,达到 E1 要求。

4 结论

- 1) 玉米淀粉改性 UF 树脂制备方法简单,在原制胶设备的基础上,无需增添新的设备即可进行。
- 2) 单板含水率由 8%~12% 提高到 16%~18%,使干燥机生产能力提高 30%。在气温较高的春夏季节,单板只需室外晾置一定时间即可满足工艺要求。
- 3) 由于单板含水率的提高,单板干缩率相应降低 50%~60%,降低了破损率,提高单板利用率。

(上接第 3 页)

参考文献：

[1] Lambuth A L. Soybean glues [M]. // Skeist I. Handbook of Adhesives. 2nd ed. New York: Van Norstrand,1977: 172-180.

[2] Kumar R, Choudhary V, Mishra S. Adhesive and Plastic from Soybean Protein[J],Industrial Crops and Products, 2002 (16): 155-172.

[3] Kalapathy U, Hettiarachchy N S , Myers D J, et al. Alkali Modification of Soy Proteins: Effects of Salts and Disulfide Bond Cleavage on Adhesion and Viscosity[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996(73): 1063-1066.

[4] Hinterwaldner R. Plant Proteins as Resources for Innovation in Backbone Binders[J]. Coating, 1997(30): 323-325.

[5] 唐星华. 木材用胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.

[6] 张立武. 水基胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[7] Sun X Z . New Soy Protein Adhesive Water Resistant; Strong and Non-toxic [EB/OL]. Manhattan, KS; Media Relations and Marketing, (1998) [1998-08-24]. Http://www.newss.ksu.edu/WEB/NewsReleases/adhesive8238. html.

[8] Russell C W. The Straw Resource: A New Fiber Basket[C]. Proceeding of the Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium 30th, 1996: 183-190.

[9] Rowell R M, Young R A, Rowell J K. Paper and Composite

参考文献：

[1] 时君友,韦双颖. 水性改性淀粉:多异氰酸酯胶粘剂的研究[J]. 林业科学,2003,39(5):105-110.

[2] 时君友,韦双颖. 酯化玉米淀粉乳液的改性[J]. 林产工业, 2003,30(6):34-36.

[3] 时君友. 环保型脲醛树脂胶粘剂的研究[J]. 国际木业,2003,33(7):17-20.

[4] Sadek M M. Industrial Applications of Adhesive Bonding[M]. New York: Elsevier Applied Science, 1987.

(责任编辑 鲍加芬)

from Agro-based Resources [M]. CRC Press, Boca Raton, FL, 1997: 383-387.

[10] Mo X Q, Hu J, Sun X S, et al. Compression and Tensile Strength of Low-density Straw-protein Particleboard [J]. Industrial Crops and Products, 2001(14):1-9.

[11] Cheng E Z, Sun X Z, Karr S G. Adhesive Properties of Modified Soybean Flour in Wheat Straw Particleboard [J]. Composites; Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(3): 297-302.

[12] Lambuth A L. Protein Adhesives for Wood[M]. // Pizzi A, Mittal K L. Advanced Wood Adhesive Technology. New York: Marcdel Dekker Inc, 1994: 259-281.

[13] Zhong Z, Sun X S, Fang X, et al. Adhesion Properties of Soy Protein with Fiber Cardboard[J]. J. Am. Oil Chem. Soc. , 2001(78): 37-41.

[14] Zhong Z K, Sun X S, Wang D H, et al. Wet Strength and Water Resistance of Modified Soy Protein Adhesives and Effects of Drying Treatment[J]. Journal of polymers and Environment, 2003, 11 (4) :137-144.

[15] Hettiarachchy N S, Kalapathy U,Myers D J. Alkali-Modified Soy Protein with Improved Adhesive and Hydrophobic Properties[J]. JAOCS. 1995, 72(12):1461-1464.

(责任编辑 姜 征)

2006 年《林业科技开发》杂志征订启事

《林业科技开发》由南京林业大学与国家林业局科技司等单位合办的技术开发指导性刊物,1987 年创刊,列入中国科技核心期刊、《中国林业文摘》核心期刊,并被《中文科技期刊数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊全文数据库》等重要数据库收录。以面向全国、注重开发、推广成果、服务生产为办刊宗旨,着重报道经济林、用材林、防护林、园林绿化以及木竹材加工、人造板制造方面的成果与经验,同时提供各种信息服务,如专利介绍、科技鉴定消息、苗木信息等。

期刊特点:面向基层,服务生产,内容实用、新颖、广泛,信息量大,可读性强。适合于从事林业科研、技

术开发、园林绿化、苗木生产经营、行政管理等各类人员阅读参考,同时对木材加工企业、林业院校的师生有很强的指导作用。

双月刊,标准 16 开,88 页,公开发行,刊号 CN 32-1160/S,逢单月 25 日出版。邮发代号 28-103,单价:6 元/册,全年价 36 元。欢迎各位读者到当地邮局(所)订阅,亦可直接向本刊发行组订阅(每册另加发行费 1 元)。

地 址:南京市龙蟠路 159 号南京林业大学内(210037)
电 话:025-85427227,85427298
Email:lkkf@vip.163.com; http://www.lkkf.cn