

研究简报

胶合板用淀粉基水性异氰酸酯胶黏剂的研究

时君友^{1,2}, 温明宇², 涂怀刚²

(1. 清华大学, 北京 100084; 2. 北华大学, 吉林省吉林市 132013)

摘要: 对玉米淀粉进行化学改性,通过酸解、氧化、接枝等方法制得酸解氧化淀粉,以其作为 AP 胶的主要成分,应用于杨木单板的胶接,通过正交试验分析各因素对胶合板湿胶合强度的影响。试验结果表明,反应温度、反应时间、玉米淀粉乳浓度对胶合强度的影响较显著,以最佳配方胶黏剂压制的胶合板,其胶合强度达到 GB/T 9846-2004 II 类的要求。

关键词: 玉米淀粉; 酸解; 氧化; 聚乙烯醇; 水性高分子-异氰酸酯

中图分类号: TQ432; TS653.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2008)02-0020-03

Study on Starch-Based Aqueous Polymer Isocyanate Adhesive for Plywood

SHI Jun-you^{1,2}, WEN Ming-yu², TU Huai-gang²

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: A green adhesive, with high corn-starch content, was developed. The resin system was based on acidification and oxidization of a corn-starch solution and co-polymerization with aqueous polymer isocyanate(API). The adhesive was used to make plywood samples to evaluate the bonding property. An orthogonal design experiment was used to evaluate the effect of the selected processing factors on the resin performance. The results showed that the reacting temperature, time, and concentration of the corn latex were the most influential factors. The performance of plywood panels made from the starch-based resin under the optimized process met the national product standard GB/T 9846-2004 for type II plywood.

Key words: corn starch; acid-thinned; oxidation; polyvinyl alcohol; aqueous polymer isocyanate

人造板工业胶黏剂的用量极为庞大。为响应建设资源节约型环境友好型社会的国策,实现木材工业的可持续发展,开发以可再生资源为原料的木材胶黏剂势在必行。玉米淀粉作为一种无毒无害、价格低廉、可生物降解的天然可再生资源,本身就具有作为胶黏剂的潜力。玉米淀粉胶不仅无游离甲醛释放,而且成本低廉,如果能在木材工业中大量应用,将减轻木材胶黏剂对石油资源的依赖,加上对人体无害,对环境无污染,必将产生巨大的经济效益和社会效益。

针对淀粉胶黏剂存在的贮存稳定性差、胶合强度低等缺陷,笔者对玉米淀粉进行酸解、氧化、接枝共聚等多重改性,制得一种酸解氧化淀粉,并以此作为水性异氰酸酯 API(Aqueous Polymer Isocyanate)胶黏剂主剂的主要原料,与聚合异氰酸酯(PMDI)交联剂反应,制备淀粉基 API 木材胶黏剂,用于胶合板的生产。本文对玉米淀粉的改性处理和胶黏剂的制备工艺进行了探讨,旨在为玉米淀粉胶在木材胶合方面的推广和应用提供参考。

收稿日期:2007-06-06; 修改日期:2008-02-25

基金项目:农业科技成果转化资金项目“生物质基玉米淀粉 API 新型秸秆人造板开发”(2007GB2B10078);吉林省科技发展计划重点项目(2040204-2-1)。

作者简介:时君友(1964—),男,清华大学化学工程博士后流动站,北华大学教授。

1 材料与方法

1.1 材料

淀粉,食品级,长春大成淀粉有限公司产;聚乙烯醇(PVA),工业品,北京有机化工公司产;PMDI,工

业级 5091 型,上海亨斯迈公司产;盐酸(HCl)、过硫酸胺((NH₄)₂S₂O₈)、氢氧化钠(NaOH)、草酸(C₂H₂O₄)等,均为市售,分析纯。

1.2 仪器

电热恒稳水浴锅,电动搅拌器,酸度计,旋转黏度计,干燥箱,人造板万能试验机,平板硫化机。

1.3 方法

1.3.1 试验设计 参阅相关文献^[1-2],本试验利用 HCl 作催化剂,(NH₄)₂S₂O₈ 作氧化剂,将酸解氧化后的淀粉和氧化后的 PVA 接枝,采用传统的碱糊化剂——NaOH^[3]来制备改性淀粉。设计正交试验考察淀粉乳质量分数、PVA 质量分数、HCl 浓度、反应温度、(NH₄)₂S₂O₈ 用量(与绝干淀粉的质量比)、反应时间、NaOH 质量分数、糊化时间、搅拌时间等因素对胶黏剂胶合强度的影响,因素与水平见表 1。

表 1 正交试验因素及水平

Tab. 1 Factors and levels used for the experimental design

因素	水平		
	1	2	3
A 淀粉乳质量分数 / %	30	40	50
B PVA 质量分数 / %	2	3	4
C HCl 浓度 / (mol · L ⁻¹)	0.3	0.4	0.5
D 反应温度 / °C	55	60	65
E (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 用量 / %	1.75	2.25	2.75
F 反应时间 / min	40	60	80
G NaOH 质量分数 / %	8	12	16
H 糊化时间 / min	40	80	120
I 搅拌时间 / h	1	2	3

1.3.2 胶黏剂的制备 在烧杯中按比例配制淀粉乳,搅拌均匀待用。在装有搅拌器、温度计的三口反应瓶中按比例投入 PVA 和水,升温至 90 °C 溶解,待其完全溶解后降温备用。按照干基比例为 25 : 1 投入淀粉糊和 PVA 溶液,加入一定浓度的 HCl 调节 pH 值为 3~4,升温至反应温度后,再加入一定量的 (NH₄)₂S₂O₈,反应一段时间后,加入一定浓度的 NaOH 溶液进行糊化反应一定时间,降温至 40 °C,加入质量分数为 10% 的 C₂H₂O₄ 溶液,调 pH 值至 7~7.5,搅拌一定时间,降温后出料。

调胶时按照 9 : 1 : 1 的质量比,加入淀粉乳液、乙烯-醋酸乙烯共聚乳液(VAE)和 PMDI,加入适量的淀粉,调黏度达到 2 400 mPa · s(室温)时备用。正交表中每种条件做 3 次平行试验,结果取平均值。

1.3.3 试板制作及性能检验 用制得的改性胶压制杨木三层胶合板。制板工艺:单板厚度 1.5 mm,幅面 300 mm×300 mm,含水率 8%~10%,双面涂胶

量为(250±10)g/m²,单位压力(0.8±0.1)MPa,热压温度 105~110 °C,热压时间 6 min。

参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》制作试件,并按照 GB/T 9846-2004《胶合板》中Ⅱ类胶合板的要求,检测湿胶合强度。

2 结果与分析

试验结果及对结果的极差分析、方差分析见表 2~3。

从表 2、3 可知,各因素对湿胶合强度的影响的主次是:C、A、B、G、F、H、I、E、D,主要影响因素对胶合强度的影响如图 1 所示。根据试验结果得出各因素的最佳组合为:A₂B₁C₁D₁E₃F₂G₂H₃I₂。

根据最佳配比进行验证试验,结果表明:胶黏剂(pH 值 6.8,固体含量 42%)黏度 2 400 mPa · s 时,

表 2 正交试验设计与胶合板湿胶合强度检测结果

Tab. 2 Bonding strengths of plywood panels

试验 序号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	湿胶合强 度/MPa
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.64
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	1.10
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	0.76
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	0.51
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	0.67
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	0.73
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	0.62
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	0.59
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	0.71
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	0.65
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	0.81
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	0.79
13	2	2	3	1	1	2	3	1	2	0.35
14	2	2	3	1	2	3	1	2	3	0.61
15	2	2	3	1	3	1	2	3	1	0.68
16	2	3	1	2	1	2	3	1	2	1.05
17	2	3	1	2	2	3	1	2	3	0.72
18	2	3	1	2	3	1	2	3	1	0.69
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	0.69
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	0.33
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	0.58
22	3	2	1	3	1	3	2	1	3	0.67
23	3	2	1	3	2	1	3	2	1	0.43
24	3	2	1	3	3	2	1	3	2	0.54
25	3	3	2	1	1	3	2	1	3	0.73
26	3	3	2	1	2	1	3	2	1	0.49
27	3	3	2	1	3	3	1	3	2	0.68
K ₁	6.33	6.35	6.60	6.04	5.91	5.66	5.72	5.73	6.09	
K ₂	6.35	5.19	6.06	5.97	5.75	6.12	6.52	5.85	6.11	
K ₃	5.14	6.28	5.16	5.81	6.16	5.95	5.59	6.24	5.62	
k ₁	0.70	0.71	0.73	0.67	0.66	0.63	0.64	0.64	0.68	
k ₂	0.71	0.58	0.67	0.66	0.64	0.69	0.72	0.65	0.68	
k ₃	0.57	0.70	0.57	0.65	0.68	0.66	0.62	0.69	0.62	
R	1.21	1.16	1.44	0.23	0.41	0.55	0.93	0.51	0.49	

表3 胶合板湿胶合强度的方差分析

Tab. 3 Variance of analysis on wet bonding strengths

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	均方比 F 值	显著性
A	0.103	2	0.052	2.47	
B	0.094	2	0.047	2.24	
C	0.135	2	0.068	3.24	*
D	0.003		0.002	0.10	
E	0.009		0.005	0.24	
F	0.017		0.009	0.43	
G	0.069		0.035	1.67	
H	0.016		0.008	0.38	
I	0.017		0.009	0.43	
误差	0.287	20	0.021		
总和	0.750	26			

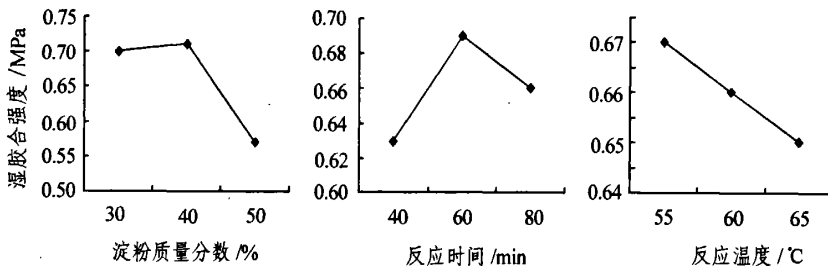
注: $F_{0.1}(2, 20) = 2.59$ 

图1 淀粉乳浓度、反应时间、反应温度与湿胶合强度的关系

Fig. 1 Effects of starch concentration, reacting time and temperature on wet bonding strengths

将其用于压制胶合板, 3次重复试验, 检测湿胶合强度的平均值为 1.49 MPa, 达到 GB/T 9846-2004 对 II 类胶合板的要求。

3 结论

1) 玉米淀粉经化学改性后, 作为 API 胶黏剂的主剂, 可制备出耐水性能良好的淀粉基 API 木材胶黏剂。

2) 在本试验范围内, 以化学改性玉米淀粉作为 API 胶的主剂, 得出 API 胶的最佳制备工艺为: 淀粉乳质量分数 40%, PVA 质量分数 2%, HCl 浓度 0.3 mol/L, 反应温度 55 °C, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量(与绝干淀粉的质量比) 2.75%, 反应时间 60 min, NaOH 质量分数 12%, 糊化时间 120 min, 搅拌时间 2 h。

3) 用改性胶所压制的胶合板, 其胶合强度能够达到 GB/T 9846-2004 对 II 类胶合板的要求。

参考文献:

- [1] 李兆丰, 顾正彪. 酸解氧化淀粉的制备及其性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(2): 14-11.
- [2] 时君友, 李文娟. 以聚乙烯醇接枝玉米淀粉为主剂的 API 木材胶黏剂[J]. 粘接, 2005, 26(6): 21-23.
- [3] 张玉龙, 李长德, 张振英, 等. 淀粉胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 15.

(责任编辑 向琴)

(上接第 10 页)

3 结论

1) 混合树种木材胶合是可行的。本试验设计的 15 组不同混合树种胶合木材的剪切强度, 除杉木与柠檬桉组合的未达到 JAS SE-9 对同等密度木材的要求之外, 其他 14 组的均达到标准要求;

2) 不同密度木材组合类别对混合树种胶合木材胶合性能的影响显著, 15 组混合树种木材胶合的剪切强度和木破率差异明显;

3) “中/中”和“低/低”密度组合的混合树种胶合木材的胶合性能较好, 在实际生产中, 可选择中等密度木材或低密度木材相互搭配, 避免低密度与高密度木材的组合。

参考文献:

- [1] Sellers T J, Mcswen J R, Neam W T. Gluing of eastern hardwood; a review[R]. General Technical Report SO-71, Southern

Forest Experiment Station, Forest Service, U S Department of Agriculture, 1988: 30.

- [2] Castro G, Paganini F. Poplar-eucalyptus glued laminated timber [C]. Proceedings of the euro wood technical workshop on 'Industrial end-uses of fast-grown species', Florence, May 31-June 1, 1999: 47-166.
- [3] Castro G, Paganini F. Mixed glued laminated timber of polar and E. grandis clones[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2003, 61 (4): 291-298.
- [4] McNamara W S, Waters D. Comparison of the rate of glue-line strength development for oak and maple[J]. Forest Products Journal, 1970, 20(3): 34-35.
- [5] 赵喜龙, 傅峰, 张海升. 人工林杨树胶合工艺及不同纹理方向胶合性能研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2004, 25(2): 91-94.
- [6] 张玉萍, 傅峰. 不同水性高分子异氰酸酯胶对人工林木胶合性能的影响[J]. 林产工业, 2006, 33(3): 30-33.
- [7] 张玉萍, 傅峰. 四种桉树木材实木胶合性能研究[J]. 木材工业, 2007, 21(1): 24-26.

(责任编辑 向琴)