

研究与开发

改性豆基蛋白胶的热反应特性与胶合工艺

张亚慧, 于文吉, 张方文

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 通过差示扫描量热法(DSC), 测定改性豆基改性蛋白胶的热反应特性, 确定热压温度参数; 并采用正交试验法, 探讨用改性豆基蛋白胶压制杨木胶合板的热压工艺。结果表明: 在压力 1.4 MPa, 温度 165 ℃, 时间 1.4 min/mm, 双面涂胶量 220 g/m² 的条件下, 试板的胶合性能可达到 GB/T 9846-2004 中普通 I 类胶合板的要求。

关键词: 改性豆基蛋白胶; 差示扫描量热法; 杨木; 胶合板; 热压工艺; 胶合强度

中图分类号: TQ432

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2008)01-0023-03

Thermal Characteristics of Modified Soy-based Protein Adhesive and its Optimized Processes for Manufacturing Poplar Plywood

ZHANG Ya-hui, YU Wen-ji, ZHANG Fang-wen

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstracts: The thermal behavior of a modified soy-based protein adhesive was characterized with differential scanning calorimetry (DSC) in this study. After its theoretical curing temperature range from the DSC was identified, the soy-based adhesive was used to manufacture poplar plywood (250 mm × 250 mm × 4mm) in the laboratory. An orthogonal method was used to design an experiment to investigate effects of the process parameters on plywood bonding performance. Optimal process parameters were the press pressure of 1.4 MPa, press temperature of 165 ℃, pressing time of 1.4 min/mm, and adhesive spread of 220 g/m². The result showed that the bonding strength of the plywood, after accelerated aging test (4-hour boiling, 20-hour drying, and 4-hour boiling), exceeded the requirement of the Chinese National standard, GB/T 9846-2004, for type I general purpose plywood.

Key words: soy-based protein adhesive; differential scanning calorimeter; Poplar; plywood; hot-pressing; bonding strength

豆基蛋白胶在木材工业的应用可追溯到 1923 年, 当时是以脱脂大豆粉为基料, 用烧碱进行变性调和而成, 并获得专利。其特点是价格便宜, 原料来源丰富, 资源可再生, 加工制作方便简单。由于胶的黏度大, 一般采用挤出式的施胶方法, 仅适用于胶合板工业。另外, 豆基蛋白胶胶合强度较低, 耐热及耐腐蚀性能差, 尤其是耐水性差, 使之逐渐被合成树脂胶所替代。然

而近年来, 由于合成树脂中含有害挥发物, 严重危害人体健康, 加之石油资源的不可再生性和价格的不断上涨, 使利用价格低廉的可再生资源, 开发环保型胶黏剂, 再次成为木材工业面临的紧迫任务。

前人的研究发现, 通过对大豆蛋白的改性, 可以使豆基蛋白胶具有合成树脂的性能。Roland 等^[1]研究了以水解大豆分离蛋白与苯酚-间苯二酚-甲醛, 组成双组分胶用于生材的端接, 结果表明, 胶合强度和耐久性可满足结构材的要求。Kuo 等^[2]采用 70% 的豆粉和 30% 的酚醛树脂混合, 制成的改性胶用于胶合板生产时, 板材性能接近商用 PF 胶合板。Lo^[3]研

收稿日期: 2007-05-08; 修改日期: 2007-12-13

作者简介: 张亚慧(1983—), 男, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

通讯作者: 于文吉, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士。

究了豆粉与MDI混合,用于硬质纤维板生产,纤维板的胶合强度和耐水性优异。Yang^[4]研制了中性和碱性酚醛大豆蛋白胶,并应用于薄片刨花板制造,经检验,样板的性能符合加拿大CSA O437.2《定向刨花板和华夫板的胶接性能评价标准》中,室外薄片刨花板的要求。Wescott等^[5-6]研究了大豆粉与苯酚共聚所制备的大豆蛋白胶,其性能可以与商用PF胶相媲美。

本研究利用差示扫描量热法(DSC),分析改性豆基蛋白胶的热反应特征,并用改性豆基蛋白胶压制杨木胶合板,探讨最佳热压工艺参数,以期为进一步生产应用提供参考。

1 豆基蛋白胶的热反应特性

1.1 试验材料和方法

- 1) 改性豆基蛋白胶:由试验室制作,黏度1 300~1 500 mPa·s,固体含量36%,pH值10.3;
- 2) 试验设备:DSC-60 差示扫描量热仪,日本岛津公司生产。原理:DSC是在程序控制温度下,测量传输给样品与参比物的热流差,与温度之间关系的一种热分析方法。被测物质发生相变或者化学反应时,产生的吸热或放热效应可引起热流差的变化,在DSC曲线上表现为一个(或多个)吸热(或放热)峰;
- 3) 试验条件:样品质量5~7 mg;起始温度30℃;终止温度250℃;升温速度5℃/min。参比物:α-Al₂O₃。

1.2 DSC结果与分析

通过DSC热分析技术,直接跟踪改性豆基蛋白胶的化学及物理变化的热效应。由图1可见,温度范围在96~135℃之间有一个明显的吸热峰,其反应热为221.26 J/g;在30~96℃之间,主要为胶中游离水的吸热峰。

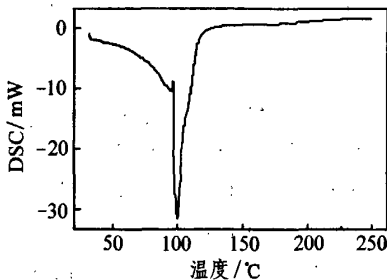


图1 改性豆基蛋白胶的DSC曲线

Fig. 1 DSC diagram of modified soy-based protein

从上述分析可知,改性豆基蛋白胶的固化反应主要在135℃以下进行,所以在对其进行胶合工艺的探讨时,热压温度应考虑在135℃以上,以保证胶能够充分固化,从而达到最佳的胶合效果。

2 豆基蛋白胶的胶合工艺

2.1 材料和方法

- 1) 材料 杨木(*Populus spp.*)单板,取自河北徐水县;幅面250 mm×250 mm,含水率8%~9%,厚度1.3~1.6 mm;胶合板设计厚度4.0 mm,3层。
- 2) 工艺流程 按试验设定的涂胶量(双面)进行涂胶。闭口陈放2 h后,各层单板纵横交错组坯,再按照试验设定的参数进行热压,并检测其性能。
- 3) 方法 按试验选定的因子和水平,采用正交设计L₉(3⁴)进行试验(见表1)。除温度的水平根据DCS分析的结论确定外,其余因子水平的参照胶合板常规制造工艺参数确定。

试件按GB/T 9846.1~9846.8-2004《胶合板》和GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中,I类胶合板的要求进行检测,即将试件放入沸水中煮4 h,然后在(63±3)℃的干燥箱中干燥20 h,再在沸水中煮4 h,取出冷却后进行耐水胶合强度检测,以确定该胶的最佳胶合工艺参数。

表1 正交试验因素与水平
Tab. 1 Factors and levels of the experiments

水平	(A)压力/ MPa	(B)温度/ ℃	(C)时间/ min	(D)涂胶量/ (g·m ⁻²)
1	1.2	150	5	220
2	1.4	165	6	250
3	1.6	180	7	280

2.2 试验结果分析

- 1) 试验结果 杨木胶合板正交试验结果见表2。

表2 杨木胶合板正交试验结果
Tab. 2 Average bonding performance of Poplar plywood following accelerated aging

试验号	A	B	C	D	胶合强度/MPa
1	1	1	1	1	0.63
2	1	2	2	2	0.73
3	1	3	3	3	0.98
4	2	1	2	3	0.69
5	2	2	3	1	0.88
6	2	3	1	2	0.90
7	3	1	3	2	0.71
8	3	2	1	3	0.70
9	3	3	2	1	0.88
k ₁	0.78	0.68	0.74	0.80	
k ₂	0.83	0.77	0.77	0.78	
k ₃	0.76	0.91	0.85	0.78	
极差 R	0.06	0.23	0.11	0.02	
因素(主→次) BCAD					
优方案 A ₂ B ₃ C ₃ D ₁					

从表2得出优方案为 $A_2B_3C_3D_1$, 即热压压力 1.4 MPa, 温度 180 °C, 时间 7 min, 涂胶量 220 g/m²。

为了优化热压工艺中各因素的水平, 进一步为工业化利用提供切实可行的方案, 对所选因素的水平进行适当调整, 作出热压工艺中各因数对胶合强度影响的直观分析图(图2)。

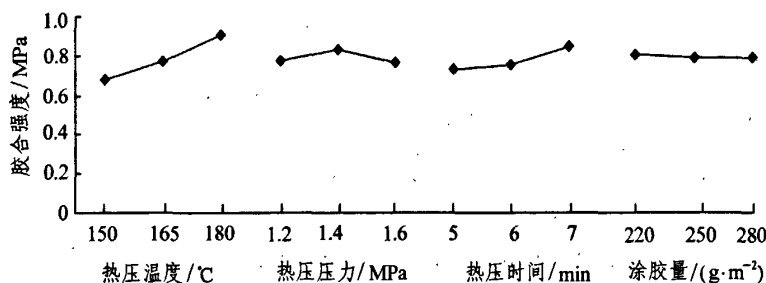


图2 各因素对杨木胶合板胶合强度的影响

Fig. 2 Effect of each processing parameter on the bonding strength of Poplar plywood

迅速固化, 提高了胶合强度。

热压压力对胶合强度的影响不显著, 各个水平的压力下的胶合强度均已达到国标的要求。其中在 1.4 MPa 时, 胶合强度达到最大值 0.83 MPa。

热压时间对胶合强度的影响不明显, 整体增长趋势缓慢。随着热压时间的延长, 试板胶合强度有一定程度的增加。

涂胶量对试板的胶合强度影响甚微。原因是, 涂胶量增大只增大胶层厚度, 而根据胶原理, 在被胶合表面能形成均匀胶膜的前提下, 胶层越薄, 胶合性能越好。

综合考虑热压能耗和改性豆基蛋白胶的耐水胶合性能, 确定合适的胶合工艺为热压压力 1.4 MPa, 温度 165 °C, 热压时间 1.4 min/mm, 双面涂胶量 220 g/m²。

2.3 验证试验

根据上述胶合工艺, 进行验证试验, 测得试板的耐水胶合强度为 0.81 MPa, 证实该工艺条件可靠。

3 结论及建议

1) 通过差示扫描量热法(DSC), 测定豆基改性蛋白胶的热反应特性为, 温度范围在 96~135 °C 之间有一个明显的吸热峰, 其反应热为 221.26 J/g, 从而确定正交试验方案中的热压温度水平应 > 135 °C, 减少了试验次数, 简化了试验方案。

2) 对于杨木胶合板来说, 综合考虑热压能耗和改性豆基蛋白胶的耐水胶合性能, 其适宜的胶合工艺为: 热压压力 1.4 MPa, 温度 165 °C, 热压时间 1.4

2) 因数分析 由表2和图2可知, 热压温度对胶合强度的影响显著。当热压温度为 165 °C 时, 其胶合强度已达到 GB/T 9846-2004 中 I 类杨木普通胶合板胶合强度 0.7 MPa 的要求。原因是, 热压温度的升高, 使板坯表芯层温度梯度加大, 从而使热量由板坯表层向芯层迅速传导, 促使板坯表、芯层的胶黏剂

min/mm, 双面涂胶量 220 g/m²。按此工艺压制的杨木胶合板, 其耐水胶合强度可以满足国标 I 类普通胶合板的要求。

3) 工业化应用可能存在的问题: ①由于改性豆基蛋白胶的固体含量较低, 单板涂胶后含水率升高, 热压过程易出现“放炮”现象; ②按现经济价格测算, 豆粉的成本比苯酚约低 65%。但压制胶合板过程中, 所需热压温度较高, 能耗增加, 从而增加产品成本。因此, 还需进一步改进工艺。

参考文献:

- [1] Roland E K, Pert-us J S, Richard W H. End jointing green lumber with Soy bond[J]. Residual Wood Conference Proceedings, Richmond, BC, 1997 (2): 28-36.
- [2] Kuo M L, Stokke D D. Soybean-based adhesive resins for composite products[C]. Wood Adhesives 2000, Madison: Forest Products Society, 2001: 163-165.
- [3] Lo S F. Feasibility study of enhancing natural-adhesive through chemical modification[D]. Iowa: Iowa State University, 1999.
- [4] Yang I. Soybean-based wood adhesive for structure panels[D]. Iowa: Iowa State University, 1999.
- [5] Wescott J M, Frihart C R. Competitive soybean flour/phenol-formaldehyde adhesives for oriented strandboard[C]. 38th International Wood Composites Symposium, Wash: Washington State University, 2004: 199-206.
- [6] Frihart C R, Wescott J M. Improved water resistance of bio-based adhesives for wood bonding [C]. International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products, Oporto: Fernando Pessoa University, 2004: 293-302.

(责任编辑 姜征、赖威)