

室温固化淀粉基水性异氰酸酯胶的研究

时君友

(北华大学木材科学与工程系, 吉林省吉林市 132013)

摘要: 以复合改性淀粉乳液、乙二酸、聚乙烯醇、聚合异氰酸酯(PMDI)为主要影响因素,以压缩剪切强度为评价指标,通过试验优化出满足 JIS K6806-2003 指标要求的常温固化型淀粉基 API 的配比。经验证试验证明:优化出的较佳配比,在生产中具有可操作性,PMDI 可不经封闭直接使用,能够满足现有的木制品生产工艺的要求。

关键词: 室温固化; 玉米淀粉; 复合改性; 水性高分子异氰酸酯; 压缩剪切强度

中图分类号:TQ433 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2009)01-0014-04

Development of Starch-based Aqueous Polymer Isocyanate Adhesives Curable under Room Temperature

SHI Jun-you

(Department of Wood Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: An aqueous polymer isocyanate (API) adhesive, that cures under room temperature, was developed with modified corn starch as its main component. To meet the specifications required by JIS K6806-2003 for room temperature cured resin, the author optimized the formulation of the API system using an orthogonal experiment. The influential factors evaluated in this study included percentages of modified corn starch, oxalic acid, polyvinyl alcohol (PVA), and polymeric diphenylmethane diisocyanate (PMDI). Three-layer plywood samples were made and their shear strengths under three conditions (normal, 60 °C hot-water immersion, and repeat boil) were evaluated. The results showed that the performance of plywood samples made with the optimized API formulation met the JIS K6806-2003 product specifications.

Key words: room temperature curing; corn starch; modification; aqueous polymer isocyanate (API); compressive shearing strength

采用复合改性玉米淀粉为主要原料,制备水性高分子异氰酸酯(Aqueous polymer isocyanate, API)木材胶黏剂。既发挥了淀粉这一多元醇为单元的天然高分子的作用,在降低传统 API 木材用胶原料成本的同时,进一步提高了 API 的环保性能。依据 API 木材用胶的组成,本试验采用酸解氧化丙烯酰胺接枝改性淀粉为分散相,加入乙二酸中的一个羧基与改性

淀粉的羟基部分酯化^[1]后,另一个羧基与连续相聚乙醇醇部分交联后制成具有亲水胶体性质的主剂,与不经封闭处理的聚合异氰酸酯(PMDI)共同构成淀粉基 API 胶黏剂。笔者以复合改性淀粉、乙二酸、聚乙烯醇和 PMDI 为主要考察因素,以 JIS K6806-2003《木材用水基聚合物异氰酸酯粘合剂》要求的压缩剪切强度为目标,通过正交试验,优化出可满足室内用结构(I类),或非结构(II类)集成材的室温固化型淀粉基 API 的配比和制备工艺。改性后的淀粉基 API 胶黏剂具有较好的稳定性,适用期满足常温固化型胶接工艺的要求。

收稿日期:2008-04-08; 修改日期:2008-12-01

基金项目:农业科技成果转化资金项目(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,北华大学木材科学与工程系教授,博士。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 试材 长白山栎木(*Quercus* spp.), 含水率 6%~12%, 密度 0.67~0.77 g/cm³, 制备成规格为 30 mm×25 mm×10 mm 木块;

2) 原料 玉米淀粉, 工业品, 长春大成淀粉有限公司提供; 聚乙烯醇 1799 型(PVA)、十二烷基磺酸钠、羧甲基纤维素, 乙二酸, NaOH, 均由北京有机化工厂生产, 工业品; 聚合异氰酸酯(PMDI), 上海亨斯有限公司生产, 工业品;

3) 复合改性淀粉 自制^[1], 外观呈乳白色, 不挥发物 33.6%~35.2%, 黏度 1 000~1 500 mPa·s, pH 值 3.5~7.5, 水混合性为 2~4 倍, 贮存稳定性 20~25 h。

1.2 方法

1.2.1 制备工艺

1) PVA 水溶液制备 取一定量 PVA 按 12% 的质量分数, 加入适量水于 1 000 mL 三口烧瓶中, 通过水浴升温至 95 ℃, 保温 1 h, 待其完全溶解后, 加入 PVA 量的 0.1% 的表面活性剂(十二烷基磺酸钠)和 PVA 量的 3% 的增黏剂(羧甲基纤维素), 充分搅拌 30 min 后降至室温放出备用。

2) 乙二酸溶液制备 乙二酸按 30% 的质量分数加入适量水, 继续搅拌并升温至 50 ℃, 保温至乙二酸全部溶解, 室温备用。

3) 淀粉基 API 主剂制备^[2]

① 取一定量复合改性淀粉加入到 1 000 mL 三

口烧瓶中, 搅拌并加热升温至 45 ℃ 保温;

② 加入原淀粉, 以保证主剂不挥发物不低于 30%, 用 3% 的 NaOH 溶液调节 pH 值 8.5;

③ 保持搅拌状态, 在 20 min 内均匀导入 PVA 水溶液; 然后在 120 min 内, 每隔 10 min 交替加入 NaOH 和乙二酸, 即加入碱液使 pH 上升到 9, 再加入乙二酸使 pH 降到 6, 再次加入碱液和乙二酸;

④ 加入绝干玉米淀粉总量 0.1% 的食用防腐剂苯甲酸钠, 搅拌 30 min, 即制得淀粉基 API 主剂。

1.2.2 试验设计 选定复合改性淀粉乳液、乙二酸、PVA 和交联剂 PMDI 为因素, 采用 L₁₆(4⁵) 正交设计安排试验, 压制 3 层胶合木。胶接工艺参数为: 单面涂胶量(125±25)g/m², 室温加压 1.2 MPa, 时间 24 h。

通过大量探索性试验, 确定本试验各因素的质量分数为: 复合改性淀粉 35%、乙二酸 30%、PVA 12%, 构成淀粉基 API 主剂; 主剂中不挥发物含量≥30%, 交联剂 PMDI 加入量为 5%~20%。

1.2.3 性能检测 压缩剪切强度(压剪强度)参照 JIS K6806-2003, 进行 3 种状态下的检测: ① I 类常态室温; ② II 类(60±3)℃ 热水浸渍; ③ I 类沸水煮 4 h 后, 在(60±3)℃ 空气中对流干燥 20 h, 再在沸水中煮 4 h, 取出后冷却至室温。

2 结果与分析

按照正交设计表进行试验, 检测结果见表 1; 各因素对 I、II 类常态, II 类热水浸渍, I 类反复煮沸试件压剪强度性能的影响见图 1。

表 1 正交试验结果与分析
Tab. 1 Design and results of the orthogonal experiment

序号	改性淀粉/g	乙二酸/g	PVA/g	PMDI/%	压剪强度/MPa		
					I、II 类常态	II 类热水浸渍	I 类反复煮沸
1	1(50)	1(6)	1(15)	1(20)	9.95	8.04	6.28
2	1	2(8)	2(20)	2(15)	10.51	6.87	5.83
3	1	3(10)	3(25)	3(10)	11.24	6.33	5.26
4	1	4(12)	4(30)	4(5)	11.87	6.01	4.87
5	2(55)	1	2	3	11.55	7.08	5.99
6	2	2	1	4	10.72	7.56	5.73
7	2	3	4	1	12.06	8.52	6.48
8	2	4	3	2	12.28	8.15	6.02
9	3(60)	1	3	4	11.41	5.84	5.15
10	3	2	4	3	11.02	6.75	5.59
11	3	3	1	2	10.06	7.69	5.84
12	3	4	2	1	10.15	8.22	6.11
13	4(65)	1	4	2	10.44	6.98	4.98
14	4	2	3	1	10.86	7.06	5.82
15	4	3	2	4	10.22	5.71	4.55
16	4	4	1	3	10.09	6.29	4.78

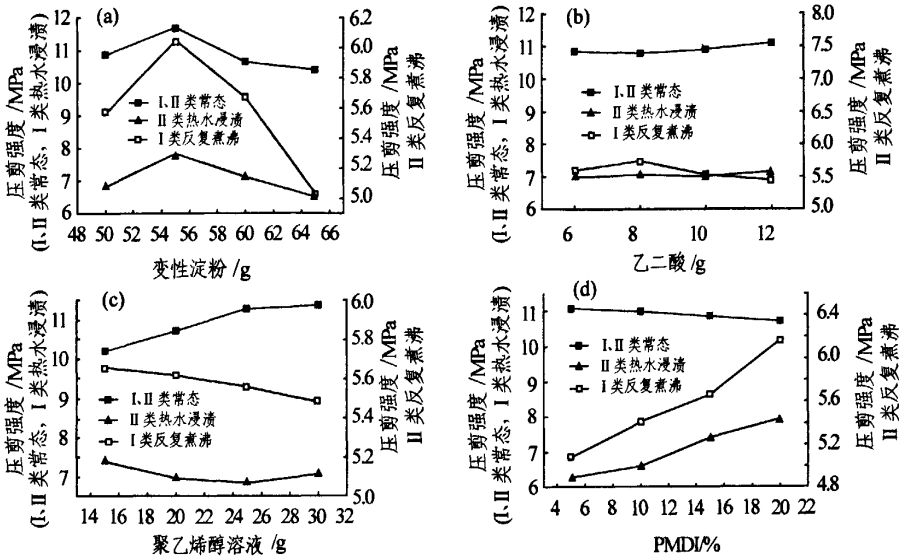


图1 常温固化淀粉基 API 树脂组分配比与试块压剪强度的关系
Fig.1 Effects of formula parameters on plywood shear strengths

由表1得出, I、II类常态试件压剪强度的影响因素依次为:改性淀粉>PVA>PMDI>乙二酸, II类热水浸渍试件压剪强度的影响因素依次为:PMDI>改性淀粉>PVA>乙二酸; I类反复煮沸状态下影响压剪强度的因素依次为:PMDI>改性淀粉>乙二酸>PVA。

2.1 复合改性淀粉用量对压剪强度的影响

含有大量羟基基团的复合改性淀粉分子,在连续相的PVA水溶液中呈非连续相分散。因复合改性淀粉分子量高,又富含羟基、羧基、羰基、酰胺基等极性官能团,制约着淀粉基API内聚强度、粘附强度、胶接强度的大小。所以在一定范围内,提高复合改性淀粉的含量,可明显提高淀粉基API的干、湿状压剪强度。由表1和图1(a)可见,复合改性淀粉在淀粉基API主剂中的用量增加到一定数量后,因亲水性官能团(如羟基)相对于异氰酸酯基过量,胶黏剂固化反应后剩余,导致湿强度降低。

2.2 乙二酸用量对压剪强度的影响

由表1和图1(b)所示,乙二酸的用量对室温固化型的I类、II类常态试件压剪强度的影响显著,但是对II类热水浸渍和I类反复煮沸试件的压剪强度影响不显著。随着乙二酸用量的增加, I类、II类常态和II类热水浸渍试件的压剪强度呈现小幅增加,而I类反复煮沸压剪强度则呈现先增加后降低的趋势。乙二酸通过两个羧基与复合改性玉米淀粉中的羟基、PVA分子上的羟基、溶胀后的玉米原淀粉上大量羟

基的酯化反应,实现了部分交联。将分散相的复合改性淀粉、PVA及玉米原淀粉交联成一定的三维结构,提高了淀粉基API的内聚强度。因酯化反应在碱性条件下易于进行,所以采用3%的NaOH与乙二酸交替加入到乳液中的办法,以实现复合改性淀粉与PVA的酯化交联。I类反复煮沸试件的压剪强度呈

先增加后降低的趋势,主要原因是乙二酸过量后,亲水性羧基剩余引起。

2.3 PVA用量对压剪强度的影响

由图1(c)可看出,随着PVA用量的增加, I、II类常态试件的压剪强度呈直线上升。而II类热水浸渍和I类反复煮沸试件的压剪强度则呈逐渐降低的趋势。这是因为富含羟基的PVA在木材界面上较易产生吸附作用,提高PVA用量,常态试件压剪强度随之稍有增加;又因所产生的吸附力易被水分子解吸,导致热水浸渍和反复煮沸试件的压剪强度随PVA用量的增加而下降。

2.4 API用量对压剪强度的影响

API的用量对I、II类常态试件的压剪强度影响不显著,但对II类热水浸渍和I类反复煮沸试件压剪强度影响较大。由图1(d)可见,API用量对反复煮沸试件压剪强度的影响高度显著,但对I、II类常态试件压剪强度的影响则是诸因素中最弱的。这是因为淀粉胶黏剂的干状压剪强度,已经通过氢键的结合而达到较高的程度,而交联剂PMDI的加入,是以一NCO聚合反应产生的连接点,替代等物质量的羟基(—OH)产生的氢键连接点,故在干燥状态下并不能使压剪强度有明显的提高。但在湿状态下则不同,氢键连接点可轻易地被水所破坏,而一NCO的连接点在水分的作用下,仍然保持很好的强度,成为保证被胶接材料具有较高耐水压剪强度的关键因素。因此,API的用量对耐水压剪强度的影响高度显著。

依据 JIS 6806-2003 要求,在充分考虑到原料成本的前提下,经正交试验优化出 3 种不同用途室温固化型淀粉基 API 木材胶黏剂配比,如表 2 所示。

3 验证试验

将获得的不同用途常温固化型淀粉基 API 的较佳制备配比及工艺,进行验证试验,结果见表 3。

表 2 常温固化型不同用途的淀粉基 API 的较佳配比

Tab. 2 The optimum starch-based API formulations for different applications

用途	改性淀粉/g	乙二酸/g	PVA/g	PMDI/%
I、II 类常态	55	12	30	10
II 类热水浸渍	55	12	15	15
I 反复煮沸	55	8	15	20

表 3 室温固化型淀粉基 API 验证试验

Tab. 3 Performance of starch-based API with optimized formulation

项目	I、II 类常态			II 类热水浸渍			I 类反复煮沸		
	平均值	标准差	变异系数/%	平均值	标准差	变异系数/%	平均值	标准差	变异系数/%
不挥发物/%	32.50	0.937 8	2.8	36.50	0.871 4	3.5	44.50	0.881 3	4.2
黏度/mPa·s	1 260	26.46	2.1	4 200	35.21	2.6	12 730	62.35	5.2
pH 值	6.82	0.332 1	3.0	7.24	0.356 5	2.8	7.65	0.374 4	4.2
水混合性(倍)	2.81	0.422 4	1.8	2.54	0.535 2	2.2	2.64	0.678 8	2.7
贮存稳定/h	37.20	0.881 7	4.3	26.80	0.789 2	5.2	19.20	0.638 1	4.8
适用期/min	68.40	1.260 1	3.5	60.50	1.093 1	4.3	41.20	2.007 0	5.8
压剪强度/MPa	13.61	0.938 5	1.2	7.32	0.900 2	1.6	6.53	0.876 2	0.9

表 3 数据与 JIS K6806-2003 规定的各项物理力学性能指标基本吻合,表明淀粉基 API 可以用于木材胶接。本试验确定的室温固化型不同用途的淀粉基 API 的配比具有较高的可靠性和稳定性。

4 结论

1) 采用不封闭的 PMDI 为交联剂,确定 3 种不同用途的室温固化型淀粉基 API 胶的较佳配比,API 胶的活性期在室温下可达到 2.5 h。

2) 胶接木材采用不同配比的室温固化型淀粉基 API 胶,可满足 JIS K6806-2003 规定的相关压剪强度要求。

参考文献:

[1] 时君友. 淀粉基 API 木材胶黏剂及其固化与老化机理研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2007: 33-58.
[2] 时君友,韦双颖. 水性改性淀粉-多异氰酸酯胶黏剂的研究[J]. 林业科学,2003,39(5):105-110.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 13 页)

非木质人造板的设计与制备,制成具有高性能并可节约或替代化石、矿产材料的生物质结构材料、功能材料、环境材料和装饰材料。

7) 生物质基复合材料的设计与制备。研究开发生物质原料与其他增强体、功能体组元复合的原理与方法,制成具有新性能的生物质基金属复合材料、生物质基无机非金属材料、生物质基有机高分子材料、生物质基纳米复合材料、生物质基化石矿产材料等。

8) 生物质材料的先进制造技术和无损检测技术。以现代化技术、计算机技术为手段,进行生物质材料产品的现代设计理论和方法研究、先进加工制造技术研究、及产品无损检测技术的研究。

9) 生物质材料的标准化。开展木材、竹材与藤材及其衍生的重组材料、复合材料、合成材料的标准化研究、关键技术指标研究、及标准的制定与修订。

参考文献:

[1] 中国林科院《引领创新五十年》编委会. 中国林业科学研究院木材工业研究所引领创新 50 年[C]. 北京:中国林科院木材工业研究所,2007.
[2] 中国科学院《植物研究所志》编委会. 中国科学院植物研究所志[M]. 北京:高等教育出版社,2008.
[3] 王凤翔. 我国人造板的科学研究[C]. 中国林业科技三十年(1949-1979). 北京:中国林科院科技情报研究所,1979: 422-441.
[4] 王培元. 中国林科院建院三十周年纪念文集(1958-1988)[C]. 北京:中国林科院,1988: 219-230.
[5] 鲍甫成. 发展生物质材料与生物质材料科学[J]. 林产工业,2008,55(4):3-7.
[6] 鲍甫成. 50 载铸就中国木材科学与技术华章[N]. 中国绿色时报,2008-10-23(01).
[7] IAWS. Constitution and Bylaws of the IAWS[C]. Membership Directory, IAWS, 2006.

(责任编辑 姜征、张一萍)