

魔芋葡甘聚糖/壳聚糖共混 胶黏剂应用于胶合板的研究

王 英¹, 郭康权¹, 李家宁¹, 段新芳², 李艳杰¹

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨陵 712100; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所;

国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 以胶合强度为考察指标, 进行魔芋葡甘聚糖/壳聚糖共混配比胶黏剂工艺的制备研究。试验结果表明, 胶黏剂中各组分用量的较佳参数为: 壳聚糖 1%, 魔芋葡甘聚糖 1.5%, NaOH 为 1%。此配比制备的胶黏剂压制的胶合板, 干状胶合强度最大; 在壳聚糖 1%, 魔芋葡甘聚糖 1.5%, NaOH 为 2% 的配比时, 胶合板的湿状胶合强度最大。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 壳聚糖; 胶合板; 胶合强度

中图分类号: TS653.3; O636.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2009)02-0013-03

Konjac Glucomannan/Chitosan Based Adhesive for Plywood Production

WANG Ying¹, GUO Kang-quan¹, LI Jia-ning¹, DUAN Xin-fang², LI Yan-jie¹

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering; Northwest A&F University, Yangling 712100, Shanxi, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

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

Abstract: The authors developed an environmentally friendly wood adhesive with good water resistance and low cost using natural konjac glucomannan (KGM) and chitosan as the main ingredients and modified them with sodium hydroxide. Detailed chemical processes with different percentages of each component were presented in the paper. The results showed the bonding strength of plywood samples made with the modified adhesive system using 1% Chitosan, 1.5% KGM, and 1% sodium hydroxide produced plywood with the highest dry bonding strength, and the adhesive using 1% Chitosan, 1.5% KGM, and 2% sodium hydroxide produced plywood with the best wet bonding strength.

Key words: konjac glucomannan; chitosan; plywood; bonding strength

使用天然高分子聚合物, 如大豆蛋白等作为木材胶黏剂, 已有较长历史, 但胶合的板材普遍存在粘接强度低和耐水性差等缺点。而目前大量使用的合成树脂胶黏剂, 虽然具有较高的粘接强度和耐水性, 但一般都含有甲醛等有害化学物质。因此, 开发以天然高分子聚合物为原料, 对环境无污染的耐水性胶黏剂

成为当前研究的热点。

壳聚糖(Chitosan)是含氮的多糖类物质, 具有许多独特的生物活性, 且无毒、生物相容性好和易于降解等特点, 是由自然界产量仅次于纤维素的, 可再生的天然高分子材料甲壳素, 在碱性条件下水解脱乙酰基, 而得到的一种生物高分子。近 20 年来, 随着壳聚糖多种性能地发现, 全世界对该类产品的研究十分活跃, 其应用领域也不断拓宽。试验证明, 壳聚糖胶黏剂具有良好的耐水性, 优于普通的酪蛋白和大豆胶^[1-2]。但由单一的壳聚糖溶液制备的胶黏剂, 或由

收稿日期: 2008-05-28; 修改日期: 2009-01-15

作者简介: 王英(1984—), 女, 西北农林科技大学机械与电子工程学院硕士研究生。

通讯作者: 郭康权, 男, 西北农林科技大学机械与电子工程学院教授, 博士生导师。

改性壳聚糖溶液制备的胶黏剂,生产成本较高,不易大量获得和推广。

魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan, KGM)是魔芋(*Amorphallus konjac*)的主要成分。KGM 是自然界中分子量最大,并具有良好的成膜、增稠、共混、定型、胶凝等特性的一种物质^[3],其粘接干强度优于常规生物胶黏剂,但不具备耐水性。

为此,笔者采用魔芋葡甘聚糖/壳聚糖共混改性制备胶黏剂,既可提高耐水性,又降低制胶成本(目前壳聚糖市售 80~90 元/kg,而魔芋精粉仅为 20~30 元/kg)。这种胶黏剂不但能够保证板材的胶合强度,而且对木材有防腐保护作用^[4],更重要的是无甲醛释放。

1 材料与方法

1.1 材料

单板:杨木(*Populus spp.*),旋切加工成幅面为 11 cm×11 cm,厚度 1.5 mm 单板。

魔芋葡甘聚糖:市售魔芋精粉,含葡甘聚糖 80%~90%,80 目乳白色粉末,在 1%的水溶液中 pH 值为 8.9。

壳聚糖:武汉华东化工有限公司产,脱乙酰度 80%~90%。在 1%的冰醋酸溶液中 pH 值为 3.95。

助剂:NaOH、冰醋酸(分析纯)。

1.2 仪器及设备

天平、pH 计、电热恒温水浴锅、精密定时电动搅拌机、热压机、万能力学试验机。

1.3 试验设计

1) 壳聚糖胶黏剂制备

本试验选取壳聚糖用量(A)、葡甘聚糖用量(B)和 NaOH 用量(C)3 个因素。壳聚糖用量若太少,易导致胶合强度不够,反之则增加溶解难度;葡甘聚糖参照其最大黏度范围及溶解程度;而 NaOH 作为葡甘聚糖的溶剂,根据葡甘聚糖的溶解黏度选取。

采用 $L_9(3^3)$ 正交设计,拟定的因素与水平见表 1。

表 1 试验因素与水平

Tab. 1 Factors and their percentage levels in the experiment

水平	因素		
	A,壳聚糖/%	B,葡甘聚糖/%	C,NaOH/%
1	0.5	0.5	0.5
2	1.0	1.0	1.0
3	1.5	1.5	2.0

壳聚糖只能溶解于稀酸溶液,故选用质量分数为 1.0%的冰醋酸溶液溶解壳聚糖,在 20 ℃环境下,搅

拌至完全溶解。同时,用设定的 NaOH 溶液溶解葡甘聚糖,不断搅拌至完全溶解后备用。

制成后的壳聚糖胶溶液为透明液体,长时间的放置,会引起壳聚糖在稀酸溶液中水解,分子量降低,同时壳聚糖的氨基也会发生水解,影响胶合板的湿状胶合强度;而葡甘聚糖溶液静置后流动性变小,因此,应在制胶后及时用于压板。

2) 胶合工艺

胶合层数为 3 层,涂胶方法为:表板和背板单面涂布葡甘聚糖胶,芯板双面涂布壳聚糖胶,总涂胶量约为 800 g/m²,涂胶后陈放 10 min。

热压工艺参数:热压温度 120 ℃,压力 4.5~5.5 MPa,热压时间总共为 10 min。其中升压、保压阶段为 8 min。降压采用 3 段降压法:第 1 段降压至 3 MPa,保压 1 min,第 2 段降至 1 MPa,保压 1 min,然后卸压。

1.4 胶合强度检测

试件制作参照 GB/T 9846.7-2004《胶合板》进行,胶合强度测定参照 GB 9846.12-88 进行。

2 结果与分析

试验结果见表 2。其中,干状胶合强度是将试件直接进行检测;湿胶合强度是按照 II 类胶合板的测试要求,将试件放在(63±3)℃的热水中浸渍 3 h,取出后在室温下冷却 10 min 后检测。

表 2 杨木胶合板试验及胶合强度检测

Tab. 2 Average bonding strengths of Poplar plywood samples

试验号	A	B	C	胶合强度/MPa	
				干状	湿状
1	(1)0.5	(1)0.5	(1)0.5	1.17	0.45
2	(1)0.5	(2)1.0	(2)1.0	1.28	0.52
3	(1)0.5	(3)1.5	(3)2.0	1.32	0.58
4	(2)1.0	(1)0.5	(2)1.0	1.39	0.61
5	(2)1.0	(2)1.0	(3)2.0	1.50	0.81
6	(2)1.0	(3)1.5	(1)0.5	1.51	0.70
7	(3)1.5	(1)0.5	(3)2.0	1.28	0.65
8	(3)1.5	(2)1.0	(1)0.5	1.36	0.62
9	(3)1.5	(3)1.5	(2)1.0	1.49	0.67

2.1 胶合强度分析

1) 壳聚糖用量

从图 1 可见,在本试验区间内,随着壳聚糖用量的增加,板的干状和湿状胶合强度均呈现先上升后下降的现象。

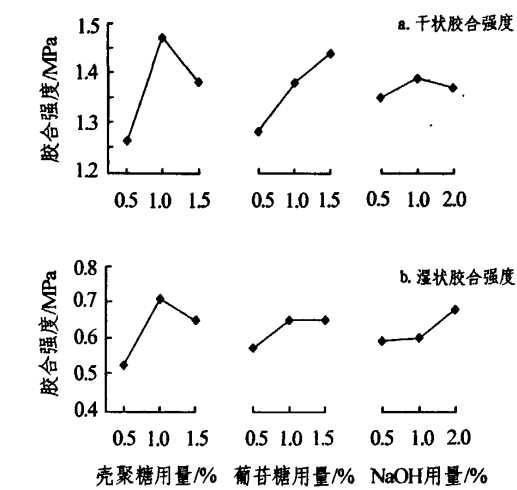


图 1 各因素用量对胶合强度的影响
Fig.1 Effect of adhesive modification parameters on plywood bonding strength

在壳聚糖用量从 0.5% 增大到 1.0% 的过程中, 试件的干状和湿状胶合强度均有显著增加, 表现出壳聚糖胶良好的粘接性能和耐水性; 板材的湿状胶合强度在壳聚糖用量达到 1% 时接近 0.7 MPa。

壳聚糖用量从 1.0% 增大到 1.5% 的过程中, 试件的干、湿状胶合强度均有缓慢下降, 这与壳聚糖在冰醋酸稀溶液中的水解有关。而且, 壳聚糖用量 $\geq 1.5\%$ 后, 溶液呈黏稠状, 不利于涂胶操作和涂胶量控制。

2) 葡萄糖聚糖用量
考察葡萄糖聚糖的用量在 0.5%~1.0% 内, 由于葡萄糖聚糖用量的增加, 引起黏度增大, 试件的干状胶合强度显著上升, 湿状胶合强度也有所上升。

而在用量由 1.0% 上升到 1.5% 的过程中, 试件的干状胶合强度继续增长, 而湿状胶合强度基本没有增长。表明葡萄糖聚糖用量对板材的耐水性能没有太大的改善。

3) NaOH 用量
NaOH 对板材胶合强度影响并不显著, 但数据显示, NaOH 用量从 1% 增加到 2%, 对试件的湿状胶合强度却有一定的改善作用。

2.2 极差分析

由表 3 可知, 干状胶合强度极差最大的为因素 A, 其次为 B 和 C, 说明壳聚糖用量的改变, 对胶合板

的干状胶合强度影响最大, 各因素水平的最佳组合为 $A_2B_3C_2$ 。

湿状胶合强度极差最大的也是因素 A, 其次为 C 和 B, 说明壳聚糖用量对板的湿状胶合强度影响最大, 其次为 NaOH 和葡萄糖聚糖的用量, 各因素水平的较佳组合为 $A_2C_3B_{2(3)}$ 。

表 3 胶合强度极差分析
Tab.3 Analysis of variance of bonding strength

方差分析	干状胶合强度/MPa			湿状胶合强度/MPa		
	A	B	C	A	B	C
k_1	1.26	1.28	1.35	0.52	0.57	0.59
k_2	1.47	1.38	1.39	0.71	0.65	0.60
k_3	1.38	1.44	1.37	0.65	0.65	0.68
极差 R	0.21	0.16	0.04	0.019	0.004	0.005
主次因素	ABC			ACB		
较佳方案	$A_2B_3C_2$			$A_2C_3B_{2(3)}$		

为考察上述工艺条件的稳定性, 按优选出的较佳工艺参数进行 2 次重复试验, 并进行胶合强度测定。其干状胶合强度平均值为 1.50 MPa, 湿状胶合强度平均值为 0.81 MPa, 结果显示确定的工艺参数稳定可靠。

3 结论与建议

1) 胶黏剂中壳聚糖的用量, 对胶合板干、湿状胶合强度的影响较大, 其次为葡萄糖聚糖和 NaOH 的用量。

2) 各因素水平组合为 $A_2B_3C_2$ 时, 板材的干状胶合强度最大; 而 $A_2C_3B_{2(3)}$ 水平组合时, 板材的湿状胶合强度最大。

3) 为使新型生物质胶黏剂能够推广应用到生产中, 还需在胶的储存方式、生活期及涂胶量控制等方面, 进行更深入的研究。

参考文献:

[1] 李家宁. 漆酶催化置备壳聚糖/酚聚合物生物质胶黏剂及胶合强度评价[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007.
[2] Svetlana P K, Li Kai-chang. Investigation of chitosan-phenolics systems as wood adhesives[J]. Journal of Biotechnology, 2003 (102):199-207.
[3] 祁黎, 李光吉. 植物聚多糖葡萄糖聚糖的性质与应用[J]. 高分子通报, 2004(12):73-77.
[4] 李家宁, 段新芳. 壳聚糖及其金属配位聚合物在木材工业中的应用现状与展望[J]. 林产工业, 2006, 33(6):8-12.

(责任编辑 鲍加芬)

订阅、投稿、发布信息和刊登广告, 请登录: www.cwjournal.com