

秸秆板贴面用异氰酸酯胶的改性

唐朝发, 沈德君

(北华大学, 吉林省吉林市 132013)

摘要: 通过对异氰酸酯(API)主剂进行改性,从而减少交联剂的用量,降低 API 胶黏剂的生产成本。将改性 API 胶黏剂用于秸秆板薄木贴面的试验表明,当主剂、交联剂、填料之比为 100:4:30,热压温度为 60~110℃时,秸秆板的贴面效果达到相关国标要求。

关键词: API; 改性; 秸秆板; 贴面

中图分类号: TS6; TQ433 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2011)02-0043-03

Modifying and Application of Aqueous Polymer Isocyanate Adhesive for Strawboard Veneer Overlaying

TANG Zhao-fa, SHEN De-jun

(Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: The main aqueous polymer isocyanate (API) adhesive ingredient was modified to reduce the cross-linking agent usage and the API adhesive cost. The modified API was then used to bond wood veneers to straw board substrates. Test results showed that the veneer overlaid straw board bonding performance could meet the requirements of the National Standard GB/T 15104-2006.

Key words: aqueous polymer isocyanate; modification; straw board; overlaying

薄木贴面装饰可大大提高人造板产品的附加值,但由于秸秆表面含有蜡质和二氧化硅等物质,当采用醋酸乙烯树脂、脲醛树脂胶进行人造板贴面时,对后续的板材表面涂饰工序有影响,尤其是使用水性涂料时,板材表面局部易产生鼓泡等缺陷^[1-3]。而使用水性高分子异氰酸酯胶(Aqueous Polymer Isocyanate, API),可以解决贴面板材的表面鼓泡问题,但 API 价格较高,且在薄木贴面时易出现透胶,而造成粘板。利用聚四氟乙烯薄膜或喷洒脱模剂等方法虽可以克服粘板,但导致生产成本大大增加。

已有研究证明,对聚乙烯醇进行交联改性,可提高其自身的耐水性,并有效地减少交联剂的加入量,降低 API 胶的成本^[4-7]。API 胶黏剂主剂的主要成分——TDI 交联聚乙烯醇,是一种可溶于水的无毒多

羟基聚合物,有优良的成膜性、粘接力和乳化性,胶层有一定的强度、韧性及耐磨性,但胶层的耐水、耐潮湿性能较差,胶合湿强度较低。

为此,笔者对 TDI 交联聚乙烯醇进行改性,以期在保证产品贴面性能的前提下,减少交联剂的用量,同时解决粘板问题,为扩大秸秆板的应用领域,提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) MDI 胶合的秸秆板,规格(长×宽×厚)2 440 mm×1 220 mm×18 mm,万华生态板业有限公司生产;

2) 水曲柳(*Fraxinus mandshurica* Rupr.)薄木,规格(长×宽×厚)2 500 mm×200 mm×0.3 mm,市售。

1.2 主要试剂

聚乙烯醇 20-99 (PVA); 甲苯-2,4-二异氰酸酯

收稿日期: 2010-04-13; 修改日期: 2011-01-25

基金项目: 国家农业科技成果转化资金资助项目(2008GB2B100082); 北华大学科研基金重点资助项目(200890)。

作者简介: 唐朝发(1965—),男,北华大学教授。

(TDI);多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI);

乳化剂:辛烷基酚聚氧乙烯醚(Emulsifier OP-10,OP-10);

交联剂:邻苯二甲酸二丁酯(DBP);

填料:玉米淀粉;轻质碳酸钙(600目);面粉;

助剂:胶乳,可提高胶黏剂的耐水性能;流动剂,用于改善胶黏剂的辊涂性能;干燥胶接防止剂,延长胶层的活性时间。上述试剂均为市售;FH复合型催化剂,自制。

1.3 试验设备

制胶设备,自制;NDJ-1型黏度计;SYSMEN-N智能控制实验压机;CMT 5105微机控制万能试验机。

1.4 API胶黏剂合成工艺

1) 将PVA加入水中,边搅拌边升温至90℃,保温至PVA完全溶解,控制PVA质量分数在5%~10%;

2) 在搅拌的状态下,加入乳化剂OP-10,冷却至30~50℃;

3) 加入FH复合型催化剂和TDI-DBP,保温并搅拌30~90 min。TDI添加量为PVA用量的2%~3%,得到TDI交联的PVA乳液,具有较好的耐水性和较高的胶接强度。

4) 在搅拌条件下,将胶乳、填料、流动剂、干燥胶接防止剂等,加入到制备好的TDI交联PVA乳液中,在50~60℃下反应50~60 min,获得主剂。

5) 在PAPI中加入DBP,既起到稀释剂作用,又可作为交联剂中的隐弊剂及胶黏剂中的增塑剂,减少PAPI与主剂中的水发生过多的副反应。

改性API胶的主要技术指标,见表1。

表1 改性API胶的主要技术指标
Tab.1 Modified API adhesive performances

试剂	固体含量/% (105±1.5)℃	黏度/Pa·s (25±0.5)℃	pH	水混和 性/倍	贮存 期/d	-NCO/ %
主剂	>45	0.4~0.7	5.5~8.5	>2	>30	
交联剂		0.6~0.8			180	>20

1.5 试验设计

根据预备试验结果,确定贴面工艺的主剂用量为100 g,单面涂胶量100 g/m²,热压压力1.0 MPa,热压时间2.5 min。采用L₉(3³)正交试验法,考察热压温度(60、85、110℃)、填料加量(20、30、40 g)、交联剂加量(3、4、5 g)等因子,对秸秆板薄木贴面质量的影响。

1.6 性能检测

按照GB/T 15104-2006《装饰单板贴面人造板》,进行贴面麦秸板的浸渍剥离长度、表面胶合强度检测及冷热循环试验。

2 结果与分析

2.1 填料类型对API胶黏度的影响

按照设定的m(主剂):m(交联剂):m(填料)=20:1:4的比例,分别选择轻质碳酸钙、玉米淀粉和面粉作为填料,进行调胶。测量在20℃下,随时间延长,调制的API胶黏剂的黏度变化情况,检测结果列于表2。

表2 不同填料种类下改性API胶黏度的变化

Tab.2 Modified API adhesive viscosity

填料种类	黏度/Pa·s			
	5 min	1 h	2 h	3 h
轻质碳酸钙	12.2	13.5	14.7	15.4
玉米淀粉	13.9	15.6	19.5	22.1
面粉	29.4	75.7	95.0	膏状
对照组	7.8	8.1	8.5	8.9

注:黏度测定选用4号转子,转速为6 r/min。

通过表2的数据可知,添加轻质碳酸钙和玉米淀粉后,API胶的黏度缓慢增加,并且二者的适用期均超过3 h;添加面粉的API胶,黏度增长相对较快、适用期短;未添加填料的对照组,黏度增长很慢,适用期超过3 h。

主要原因是,轻质碳酸钙几乎不与API胶反应,API胶黏度的变化主要是由其自身引起的;而玉米淀粉和面粉均会与API中的交联剂产生交联反应,但玉米淀粉的增稠作用,及其与交联剂的反应能力均较差,因此,与面粉相比,玉米淀粉对API胶的黏度影响较小。综上所述,宜采用轻质碳酸钙或玉米淀粉作为填料。

2.2 饰面秸秆板的贴面性能

按正交试验设定的工艺参数,进行秸秆板的贴面试验。试板放置48 h后,其各项性能的测试结果见表3。表3显示:1) 表面胶合强度:3个因子对试材表面胶合强度的影响排序:交联剂用量>填料用量>温度,所有样板的表面胶合强度,均满足GB/T 15104-2006的规定值0.40 MPa。

2) 冷热循环试验:试板的冷热循环试验检测结果为全部合格,试件表面无开裂、鼓泡、起皱和变色等缺陷。

表 3 薄木贴面秸秆板的主要性能测定

Tab. 3 Veneer overlaid straw particleboard bonding properties

试验号	交联剂加量/g	填料加量/g	热压温度/℃	单边最大剥离长度/mm	表面胶合强度/MPa	冷热循环试验
1	5	20	60	0	0.88	合格
2	5	30	85	0	0.81	合格
3	5	40	110	7	0.83	合格
4	4	20	85	0	0.82	合格
5	4	30	110	0	0.76	合格
6	4	40	60	21	0.59	合格
7	3	20	110	17	0.65	合格
8	3	30	60	46	0.56	合格
9	3	40	85	75	0.52	合格
K ₁	7	17	67			
K ₂	21	46	75			
K ₃	138	103	24	166(T)	6.42(T)	
K ₁ '	2.52	2.35	2.03			
K ₂ '	2.17	2.13	2.15			
K ₃ '	1.73	1.94	2.24			
R	43.70	28.60	17.00			
R'	0.26	0.13	0.07			

注: K₁~K₃ 单边最大剥离水平和, K₁'~K₃' 表面胶合强度水平和; R 单边最大剥离极差, R' 表面胶合强度极差。

3) 浸渍剥离试验: 各因子对贴面板材浸渍剥离性能的影响更明显, 其中交联剂用量的影响最大, 填料用量和热压温度次之。在本试验范围内, 当交联剂用量降至 3 g 时, 饰面秸秆板的单边最大剥离长度分别达 46 mm 和 75 mm, 大大超过标准中要求的 <25 mm。

主要是因为 API 的主剂和交联剂混合后, 以聚乙烯醇溶液为连续相, 胶乳为分散相, 聚乙烯醇与异氰酸酯化合物产生交联反应, 水和部分异氰酸基反应形成取代脲、缩二脲等结合键, 并分散在连续的聚乙烯醇相中。

未反应的异氰酸基仍存在于连续相中, 其中活性—NCO 与麦秸板表面的活性羟基等发生反应, 而当交联剂加入量减少时, 内部交联度和反应活性均降低, 使胶层的耐水性能降低, 导致板材的浸渍剥离试验不合格。

当交联剂用量 ≥ 4 g 时, 随着填料用量的增加, 试件的浸渍剥离长度亦增加, 但仍在标准要求的范围之内。在胶黏剂中添加填料, 可增加胶层的弹性, 提高胶液的固体含量, 减小透胶, 但填料加量过多, 胶黏剂的黏度增加, 润湿性下降, 胶黏剂中有效成分减少, 从而导致胶合强度减弱。

热压温度对秸秆板材贴面性能的影响不显著, 热压温度的升高, 可以促进 API 胶黏剂自身, 及胶黏剂

与木材间的交联反应, 提高饰面秸秆板的浸渍剥离性能。但热压温度过高, 胶黏剂黏度大幅降低, 易导致产品表面透胶和粘板。特别是当薄木厚度 < 0.3 mm 时, 在不采取其他预防措施的情况下, 极易引起粘板。

2.3 成本分析

API 胶黏剂目前的市场售价为 1.0~1.8 万元/t, 交联剂加量通常为主剂用量的 10%~15%。其中交联剂的成本占 API 胶黏剂总成本的 1/3 以上。本研究改性的 API 胶, 交联剂用量可以降至 3%~5%, 同时根据实际生产要求, 可加入 20~40 份的填料, 从而使 API 胶的成本降低。

3 结论

1) 综合考虑生产成本等因素, 主剂为 100 g, 轻质碳酸钙填料为 30 g; 交联剂 4 g 时, 调制的胶黏剂黏度适中, 调制后的 4 h 内, 薄木贴面麦秸板的贴面性能指标, 均符合标准要求。

2) 将改性 API 胶黏剂应用于麦秸板的薄木贴面加工, 降低了饰面成本, 并有效解决了粘板、胶黏剂适应期短等问题。

3) 以轻质碳酸钙为填料, 胶层固化后颜色发白, 若贴面板在后续加工中对胶层颜色有要求, 可采用胶黏剂染色工艺加以解决。对不易采用染色工艺或要求胶黏剂固化后基本无色时, 可选择玉米淀粉作为填料, 但成本略有提高。

4) 用于粘贴 < 0.3 mm 厚的薄木贴面时, 特别是环孔材薄木时, 仍有透胶、粘板现象发生, 需进一步研究解决。

参考文献:

[1] 顾继友, 高振华, 谭海彦. 异氰酸酯稻草刨花板制造工艺的研究[J]. 林产工业, 2000, 27(3): 13-17.
[2] 李凯夫, 彭万喜. 国内外秸秆制造人造板的研究现状与趋势[J]. 世界林业研究, 2004, 17(2): 34-36.
[3] 周定国. 关于稻秸秆人造板的几个问题[J]. 林产工业, 2008, 35(1): 3-6.
[4] 唐朝发, 刘彦龙, 李杉, 等. 低成本水性高分子异氰酸酯胶黏剂的研究[J]. 林产工业, 2003, 30(2): 27-29.
[5] 刘彦龙, 唐朝发, 刘明利. TDI 交联 PVA 乳液生产柔性集成材刨切薄木的研究[J]. 林业科技, 2008, 33(3): 36-37.
[6] 陈莫宇, 石金梅. 甲苯二异氰酸酯改性聚乙烯醇胶黏剂的研究[J]. 应用化工, 2007, 36(1): 38-43.
[7] 夏赤丹. 甲苯二异氰酸酯交联聚乙烯醇木材粘合剂[J]. 林产工业, 2003, 30(3): 33-35.

(责任编辑 张一萍、姜征)