

讨论与建议

环境友好型胶合板用胶黏剂及其改性技术的研究进展

方露, 常亮, 郭文静, 王正

(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: 总结国内外环境友好型胶合板用胶改性技术的研究成果, 重点分析传统“三醛胶”的改性处理、无甲醛生物质胶黏剂和化学胶黏剂的应用以及单板预处理等可以降低胶合板中甲醛释放量的技术措施, 讨论上述处理技术在应用中存在的问题及未来研究方向。

关键词: 胶合板; 环保; 甲醛; 胶黏剂

中图分类号: TS653.3 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2012)05-0022-05

Overview on Adhesives and Relevant Modification for Environmentally-Friendly Plywood

FANG Lu, CHANG Liang, GUO Wen-jing, WANG Zheng

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: The authors reviewed recent progress of environmentally-friendly plywood and focused on the modification of current adhesives used in plywood. There were three important methods used to reduce the emissions of formaldehyde, including modification of traditional formaldehyde-based adhesives, application of biomass-based adhesives and thermo-plastic adhesives as well as pretreatment of veneer. Based on the analysis on these processing methods, the development trend and research directions of the environmentally-friendly plywood were also discussed.

Key words: plywood; environmentally-friendly; formaldehyde; adhesives

我国胶合板产业发展迅速, 2011 年的总产量已达到 9 869.63 万 m^3 , 比 2010 年增长 38.24%^[1], 广泛应用于建筑和装饰装修、包装以及汽车和体育文化用品制造。然而, 我国木材工业所采用的胶黏剂仍以“三醛胶”为主, 尤其是脲醛树脂(UF)胶的用量最大, 占用胶总量的 80% 以上^[2]。用这类胶黏剂制造的胶

合板, 在贮存和使用过程中会释放甲醛, 危害人类健康。使用环保型胶黏剂, 制造无甲醛或低甲醛含量的环境友好型胶合板, 成为近年来人造板用胶黏剂行业研究的热点。

环境友好型胶合板主要有两种制造工艺: 1) 对现有 UF 等含醛胶进行改性处理, 有效降低平衡反应中存在或者树脂固化时产生的甲醛; 2) 采用不含醛的化学或生物质材料, 如淀粉、动植物蛋白或热塑性高分子材料等作为粘接材料, 通过改进的生产工艺制备。此类胶合产品完全无甲醛释放, 但目前对其胶合机理的研究还不够深入。

收稿日期: 2012-01-16; 修改日期: 2012-07-31

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(20100400410)。

作者简介: 方露(1986—), 女, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 王正, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

笔者总结分析各种处理技术在应用过程中的现状、存在问题及发展趋势,以期高性能、环境友好型胶合板的工艺改造提供参考。

1 UF树脂的改性

针对UF胶接制品的甲醛释放问题,国内外科技人员对降低甲醛释放量的方法进行了大量研究。

1.1 合成工艺的优化

降低甲醛与尿素(F/U)的量比、分批加入尿素,是降低甲醛释放量的基本方法。

1) 降低F/U的量比

在20世纪90年代初的研究中发现^[3],当F/U的量比在0.9~1.1之间时,可以获得较低甲醛释放量的人造板。岛根(Shimane)大学的学者^[4]也验证了当F/U的量比由1.27降至0.97时,板材的游离甲醛释放量达到德国标准EN312-1997《Particleboards》中E₁级要求,但板材的静曲强度却降低了29%。

研究结果说明利用降低F/U量比的方法,虽然可有效减少甲醛释放量,但若F/U的量比控制不当,会造成板材的性能大幅降低。因此,需要大量试验确定F/U最佳的量比,以使板材获得最低的甲醛释放和最优的性能。

2) 分批加入尿素

在UF树脂合成过程中,分批加入尿素可以使缩聚反应多次进行,不仅降低树脂中游离甲醛的含量,还能减缓反应速度,减少树脂中醚键的含量,从而减少热压胶合时醚键水解产生的甲醛^[5]。在尿素4次加入,反应温度65~85℃,F/U量比为1.07的条件下合成UF树脂,经测试其游离醛含量<0.2%^[6]。但用该方法制备的UF树脂贮存期很短,通常只有1个月,而且由于尿素加入过程中会有大量的甲醛气体逸出,对操作者的身体有危害。

由此可见,调整UF树脂的合成工艺,虽然是一种有效的降低游离甲醛释放量的措施,但会造成树脂综合性能降低。

1.2 改性剂的使用

在UF胶黏剂中添加高反应活性的物质,或者在调胶过程中加入适量的甲醛吸收剂,也是有效降低游离甲醛释放的方法之一。

三聚氰胺树脂易与甲醛发生加成反应,目前世界发达国家已将三聚氰胺改性的UF胶(MUF)广泛用于各类人造板的生产中。日、法、韩等国已正式将MUF胶用于胶合板生产,并制定了相应的标准。韩国岭南大学(Yeungnam)^[7]研发的MUF胶,其甲醛释放量在0.3~0.4 mg/L之间,生产的胶合板可以达到韩国标准KS F 3101:2002《Ordinary plywood》≤0.4 mg/L的要求。

我国在MUF胶的开发应用方面,也做了很多工作,并将其用于胶合板、浸渍纸、刨花板和层积材的生产中。东北林业大学^[8]采用先共聚后共混的方法,将三聚氰胺改性后的UF和三聚氰胺树脂按照2:1质量比混合,用该改性胶压制板材的游离甲醛释放量达到了日本标准JAS MAFF, Notification NO. 920《地板》的FC₂级要求,接近FC₁级;且板材经沸水煮2 h后,平均湿强度为0.17 MPa,达到一级耐水板的要求。说明以三聚氰胺作为UF树脂的改性剂,不仅可以实现降低游离甲醛释放的目的,而且能满足板材防水和防潮的要求。

但MUF胶存在成本偏高等问题,一些学者采用原料成本低、来源广泛的无机矿物作填料,进行降低甲醛释放量的可行性探讨。如土耳其黑海大学(Karadeniz Technical University)^[9]根据日本标准JIS A5908-2003《Particleboards》,评价了硼砂对UF树脂的甲醛释放量的影响。试验发现这种矿物的改性效果显著:当F/U的量比为1.74时,桦木和桉木胶合板的甲醛释放量分别由5.46、6.89 mg/L,降低为4.39、5.42 mg/L;当F/U的量比为1.32,两种胶合板的甲醛释放量分别由3.28、5.74 mg/L,降低为2.9、4.71 mg/L。但由于硼砂密度较大,易造成胶黏剂的沉淀和分层,因此,该方法在实际生产使用时,操作上有一定的难度。

2 生物质胶黏剂

上述各种处理方法虽然可以减慢甲醛的释放速度,达到降低游离甲醛释放量的目的,但都无法从根本上解决甲醛对人体和环境的危害。随着人们环保意识的增强,国内外对利用非石油基可再生资源制备的环境友好型胶黏剂更为关注,尤其是改性大豆基胶黏剂和淀粉胶黏剂等生物质胶黏剂。

2.1 大豆基木材胶黏剂

大豆生长周期短、来源丰富、价格低廉,是理想的制胶原料;但是大豆基胶黏剂(以下简称豆胶)存在粘接强度低、耐水性差等问题,达不到工业应用的要求。研究者通过碱改性、尿素改性等方法,对大豆产品(大豆粉或分离大豆蛋白)进行处理,一定程度上提高了豆胶的粘接强度和耐水性^[10-11],但是改性剂通常会对蛋白质分子造成一定程度的破坏,因此,改善的程度有限。

为了进一步提高豆胶耐水性和粘结强度,俄勒冈州立大学(Oregon State University)从豆胶新型交联体系的构建入手,以一种阳离子高聚物——聚酰胺聚胺表氯醇(Polyamide polyamine epichlorohydrin, PAE)作为碱改性分离大豆蛋白(Soy protein isolate, SPI)的固化剂,并按照美国 Voluntary Product Standard PS 1-95《Construction and Industrial Plywood》的沸水循环(4 h 沸水煮→63 ℃干燥→4 h 沸水煮)试验方法,评价了固化剂对豆胶性能的影响^[12]。结果表明,SPI-PAE 胶黏剂的耐水性能优异,沸水循环后,试件未开胶且强度可达 2 MPa,能够满足干燥状态下结构板的使用要求。

由于 SPI 的成本太高,限制了其商业应用,随后该研究小组又对价格较低的大豆粉(Soybean flour, SF)新型交联体系进行了探索性研究,制备了以氯醇和氨水的反应产物作为 SF 固化剂的豆胶^[13],压制板材的性能达到美国标准 ANSI/HPVA HP-1-2004《Hardwood and Decorative Plywood》中室内胶合板用材的要求,3 次浸泡(24 ℃水浸泡 4 h→49~52 ℃干燥 19 h)循环后基本不开胶。以聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)和马来酸酐(Maleic anhydride, MA)复合作为固化剂,制备了 SF-MA-PEI 胶,用其压制的胶合板经过 3 次浸泡及沸水试验后,亦基本未出现开胶现象,耐水性能优异^[14]。但这两种胶黏剂体系的反应时间长、能耗高。

上述独特的交联体系,使豆胶得到了一定的市场化应用。哥伦比亚于 2006 年用该胶黏剂,取代了部分甲醛基胶黏剂,使胶合板厂的有毒物排放降低了 50%~90%。结果验证了新型交联体系对提高豆胶性能的作用,但由于原料或改性剂的成本偏高,还不能实现全球产业化。

此外,俄勒冈州立大学还发现,将河蚌蛋白中的巯基引入到大豆蛋白中,也是改善豆胶耐水性能的有效方法^[15]。利用这种仿生改性的方法,用于指导基因调控大豆蛋白中的氨基酸组成,对大批量生产这类性能优良的胶黏剂,具有深远的意义。但该方法涉及生物仿真、生物物理学和生物大分子等方面的知识,尚需科研工作者的更多探索和努力,才能促进豆胶改性在实际生产中的应用。

国内的研究者在豆胶改性方面也做了相关研究,并根据标准 GB/T 9846-2004《胶合板》,评价其性能。在豆胶中加入纳米级 SiO₂ 粒子,可以增强胶黏剂与木材的相互作用,减少木材表面的孔隙,从而改善豆胶的粘结强度^[16]。当纳米级 SiO₂ 粒子添加量达到 1%时,豆胶的干强度可以提高 40%,但改性豆胶的耐水性能仍然很差,不能满足实际应用的要求。而利用酸、盐、碱对豆粉进行联合改性,可以使豆胶的耐水性达到标准中 II 类胶合板的要求^[17],且改性工艺简单,适用于各种木材加工产品的生产。

与传统的“三醛胶”相比,这些改性豆胶的性价比仍较低,是豆胶产品难以普遍推广的原因之一。

2.2 淀粉基木材胶黏剂

淀粉作为胶黏剂,在纸张、瓦楞纸板、标签等领域已有应用,但是由于其耐水性较差,还不能满足人造板行业的要求。

为了开发经济高效的淀粉基木材胶黏剂,科研者在淀粉中添加适当的改性剂,通过氧化、酯化、接枝等手段,对淀粉主链上的羟基进行封闭处理,以达到改性的目的。其中异氰酸酯因具有较高的反应活性,成为研究的热点。

印度学者以马铃薯淀粉为原料,在无机强酸的催化作用下,合成生物多元醇,与脂肪酸进行酯化后,再与 2,4-二异氰酸酯复合成多元醇聚氨酯木材胶黏剂^[18]。该胶黏剂性能稳定,粘接强度高,耐水性好;但是酯化剂易残留,环保性受限,且使用时温度高达 170 ℃,能耗较大。

东北农业大学研究人员用玉米淀粉、聚乙烯醇、异氰酸酯和羧基丁苯胶乳等合成胶黏剂,并分析了原料配方和反应温度对胶接木质材料湿强度的影响^[19]。当淀粉质量分数 13%、聚乙烯醇 4%、异氰酸酯 5%、胶乳 3%、反应温度 58 ℃时,胶黏剂的性能较

佳。按照 HG/T 2727-2010《聚乙酸乙烯酯乳液木材胶黏剂》进行测试,其平均湿强度可达到 3.96 MPa。

在淀粉中引入异氰酸酯,可以有效提高淀粉胶的粘结性能,但是由于异氰酸酯价格较高,影响了胶黏剂的竞争优势。

物理共混也是淀粉胶改性的一个方向,既能保留基质各自的性能优势,又能使基质彼此之间发生协同作用。法国研究了酚醛-玉米淀粉-单宁复合胶黏剂的性能^[20],¹³C NMR 谱表明,三者之间没有明显的化学反应发生,但胶黏剂的性能得到较大的改善。当三者以 15 : 5 : 8 的质量比制胶,经沸水循环后,其胶合强度可以达到 1.75 MPa,比市售的 PF 胶高出 1.22 MPa。但是这种复合胶黏剂中酚醛的成分很高,仍然有 1.92 mg/(m² · h) 的甲醛释放量。随后,该实验室又研究了玉米淀粉-单宁共混胶黏剂的性能^[21],发现用该胶制造的胶合板,可以达到欧洲标准 EN 314-2:1993《Plywood-bonding Quality, Part 2: Requirements》中室内用材的要求。

上述研究证明,物理共混是一种具有发展潜力的改性方法,寻找一种理想的共混基质,是日后淀粉胶改性研究工作的重点和难点。

2.3 其他生物质胶黏剂

近年来,国内外的学者还对利用农作物加工剩余物作为木材胶黏剂的可行性进行了探讨。如以米糠为主要原料,制备生物质基胶黏剂^[22]。该胶黏剂的干强度可达 1 MPa,但基本没有湿强度;经甲苯二异氰酸酯改性后,胶黏剂的耐水性能仍较差,63 °C 水煮后湿强度仅为 0.4 MPa,达不到 GB/T 9846-2004 中 II 类胶合板的要求。

日本学者以洋麻纤维粉末作为胶黏剂,制备了干强度为 0.7 MPa 的雪松胶合板^[23],但经 60 °C 水煮 3 h 后,强度仅为 0.4 MPa,耐水性能达不到 JAS-1992《Ordinary plywood》中 II 类胶合板的要求。

巴西研究人员验证了蓖麻油作为木材胶黏剂的可行性^[24],发现用蓖麻油胶制造的桉木胶合板,强度达到 ABNT-NBR 9532, (1986)⁶《Plywood specifications》对户外用材的要求。

以农作物加工剩余物作为木材胶黏剂,为无甲醛胶合板的制备提供了新的研究方向。但是,目前这种工艺仍处于实验室阶段,技术还不成熟。

3 热塑性高分子胶黏剂

以热塑性高分子材料替代常规普通人造板胶黏剂,可从根源上杜绝游离甲醛污染的问题。1990 年,京都大学通过试验验证了聚丙烯 (Polyethylene, PE) 和改性聚丙烯,可以作为木材胶黏剂使用^[25]。

PE 作为一种结构最简单的热塑性高分子,近年来成为研究的热点。中国林科院木材工业研究所开发新型的热压技术,以 PE 薄膜作为胶黏剂,成功制备无醛胶合板,彻底解决了传统胶合板游离甲醛释放问题^[26]。为了进一步优化生产工艺,该科研小组又分析了热压温度、时间和 PE 薄膜用量对胶合板性能的影响^[27]。通过大量的试验证明,当热压温度 140 °C、热压时间 3 min、塑料加入量 0.34 kg/m² 时,以低密度 PE 薄膜胶合的胶合板,强度可以达到 GB/T 9846-2004 中 II 类胶合板的性能要求。以 PE 薄膜直接作为木材胶黏剂,安全环保、生产工艺简单,具有极大的发展潜力,但是,由于非极性的 PE 薄膜和极性的木材单板在热力学上不相容,因此目前该胶合板仅应用于室内。

近年来,一些学者利用各种方法对单板或 PE 薄膜进行改性研究。如利用机械互锁的原理,在单板的胶合面上轧制针孔,使胶黏剂在单板中形成胶钉结合。制备的胶合板经 63 °C 水煮后,平均强度可以达到 1.17 MPa,沸水煮 1 h 强度无明显变化^[28]。但这种物理的改性方法不能从根本上解决 PE 薄膜与木材单板间不相容的问题,产品的强度仍然难以达到户外材要求。

利用原位氯化接枝共聚方法,对 PE 进行化学改性处理,可提高胶合板的强度。当热压温度为 160~165 °C,热压时间为 5 min,氯含量为 3% 时,用 PE 作为胶黏剂制备的胶合板,可以达到 GB/T 17657-1999 中 I 类胶合板的要求。但是这种方法破坏了 PE 薄膜的本体结构,并且制板工艺复杂,改性成本较高^[29]。因此,要解决 PE 在人造板行业的应用问题,今后的工作重点应在木材或者 PE 薄膜的表面改性上,寻找提高木材与 PE 薄膜胶接性能的最优方案。

除了 PE 薄膜外,印度的学者研究了天然反式-1,4-异戊二烯橡胶 (TIR) 和合成 TIR 作为木材胶黏剂的性能,发现两种胶黏剂的粘接性能相当,均能达到 SNI 01-5008. 2-99《Indonesian Plywood Standard》

中室内用 I 类和 II 类胶合板的强度要求。用 MA 对两种胶黏剂进行改性后,以天然 TIR 压制的胶合板的性能可以达到户外用 II 类胶合板的要求,而合成 TIR 压制的胶合板的性能仅达到户外用 I 类胶合板的要求^[30]。

总之,用热塑性高分子作为木材胶黏剂,具有广阔的市场前景,但目前还需要大量的理论和试验数据支撑,才能使该技术逐步完善并用于生产。

4 其他处理方式

环保型胶合板既可以利用环境友好型胶黏剂来制备,又可以通过单板处理或无胶胶合技术实现。

如在制备胶合板前,用硼砂对单板进行浸渍预处理^[9]。由于硼砂不仅可以促进单板中的乙酰基水解成为醋酸与甲醛发生反应,而且可以削弱 UF 树脂的水解,从而达到降低甲醛释放量的目的。

相关研究还发现,单板的干燥温度也会影响甲醛释放量。随着干燥温度的提高,胶合板的甲醛释放量增加^[31]。但是这些处理方法较为复杂,且改性效果并不十分明显,在实际生产中很少采用。

中南林业科技大学^[32]根据植物纤维的自粘胶合理论基础,对无胶胶合板的工艺条件进行了研究,但制备的板材强度仅为 0.1~0.2 MPa,只能作为室内用材。

5 结语

利用单板预处理、胶黏剂改性、板材后期处理等治标不治本的方法,对胶合板甲醛释放的控制效果并不理想。木材胶黏剂急需寻求新的原料来源,以替代现有的“三醛胶”。最大限度地利用天然高分子材料自身的潜能,开发木材胶黏剂,并摆脱对有害石化原料的依赖,是今后的研究方向。

生物质木材胶黏剂的研究还处于研发阶段,对其粘接机理的研究有待进一步深入,以解决其耐水性能和胶合强度的问题。

以热塑性高分子为胶黏剂制备环境友好型胶合板,是一种极具潜力的新方法,利用新型的表面活性剂及接枝改性技术,提高界面结合强度,将是该领域今后研究的重点。

参考文献:

- [1] 2011 年我国木材及人造板产量[J]. 中国人造板, 2012, 19(7): 37.
- [2] 周雪平. 木材用胶黏剂行业发展应关注的问题[J]. 人造板通讯, 2002, 9(1): 12-13.
- [3] Pizzi A. A molecular mechanics approach to the adhesion of urea formaldehyde resins to cellulose[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1990, 4(7): 589-595.
- [4] Que Z, Furuno T, Katoh S, et al. Effects of urea-formaldehyde resin: mole ratio on the properties of particleboard[J]. Building and Environment, 2007, 42(3): 1257-1263.
- [5] Kim S, Kim H J. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins[J]. Bioresource Technology, 2005(96): 1457-1464.
- [6] 杜育红. 低毒脲醛树脂生产工艺的研究[J]. 福州大学学报, 2002, 30(1): 115-118.
- [7] Yong-Sung O, Kyung-Hee K. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resin for plywood flooring adhesive application[J]. Scientia Forestalis, 2011, 39(90): 199-203.
- [8] 顾继友, 林昌镇. 三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂在中密度纤维板上的应用研究[J]. 林产工业, 2002(1): 23-26.
- [9] Colak S, Colakoglu G. Volatile acetic acid and formaldehyde emission from plywood treated with boron compound [J]. Building and Environment, 2004, 39(5): 533-536.
- [10] Hettiarachchy N S, Kalapathy U, Myers D J. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties [J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(12): 1461-1464.
- [11] Sun X, Bian K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives[J]. J Am Oil Chem Soc, 1999, 76(8): 997-980.
- [12] Li K, Peshkova S, Geng X. Investigation of soy protein-kymene® adhesive systems for wood composites[J]. J Am Oil Chem Soc, 2004, 81(5): 487-491.
- [13] Jang Y, Huang J, Li K. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, 31(7): 754-759.
- [14] Huang J, Li K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2008, 85(1): 63-70.
- [15] Liu Y, Li K. Modification of soy protein for wood adhesives using mussel protein as a model: the influence of a mercapto group [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(21): 1535-1538.
- [16] Xu H N, Ma S F, Lv W P, et al. Soy protein adhesives improved by SiO₂ nanoparticles for plywoods [J]. Pigment & Resin Technology, 2011, 40(3): 191-195.

(下转第 31 页)

严格按照质量控制体系进行生产,操作人员应经过培训、考核之后上岗;选择经过干燥、杀菌、灭虫处理的材料,采用先进的设备和生产工艺进行生产;确保绳索、小零件、可移动部件的使用说明书和警示语,能充分反映婴儿床的使用特点。

4) 产品检测方面

确保各项指标符合标准要求,并对检测结果进行分析,不断改进生产工艺;出口时,请进口商明确验收产品所依据的全部技术法规和标准,以免因要求含糊不清,导致货品不符合用户要求而引起的索赔、产品召回,甚至卡关等问题。

同时,政府、行业协会等相关部门,也应大力开展风险评估,及时发布风险预警信息,指导企业积极应对,帮助企业采取行之有效的措施规避风险,减少被进口国退运或通报等情况的发生。

我国相关标准的制定和发布,是促进企业改进、规范婴儿床生产工艺和市场的重要保障。面对日益严峻的婴儿床技术壁垒,需加强学习国外的先进标准及法规,制定专门针对婴儿床产品的国家标准。

具有技术能力的企业,应积极参与婴儿床标准的制定,提升我国的婴儿床产品的质量,并针对婴儿床

出口企业面对的技术壁垒,提出解决方案。

3 结论

婴幼儿用品安全一直都是世界各国关注的焦点。欧美各国、澳大利亚及其他国家和地区,均设立了各种法规和标准,严格要求其市场上的婴幼儿用品安全。我国生产的婴幼儿用品,在世界市场中占较高比例,因此,相关企业务必时刻关注并积极应对各国婴儿床法规和标准的制/修订动态,加强对标准的研究,严格按照强制性标准进行生产,加强产品检测和风险控制,从而提高我国婴儿床产品质量,并促进企业出口业务的增长。

参考文献:

- [1] 袁凤. 欧盟提出为婴儿和幼儿睡眠产品制定新的安全标准[J]. 中国个体防护装备, 2009(5): 33-34.
- [2] 浙江出入境检验检疫局政策研究室(WTO研究室). 婴儿床生产企业应关注加拿大出口新规[Z]. 技术性贸易措施动态, 2009:4.
- [3] 中华人民共和国商务部. 国别贸易投资环境报告 2010[R]. 北京:人民出版社, 2010: 114.

(责任编辑 张一萍、姜征)

(上接第26页)

- [17] 林巧佳,陈奶荣. 一种用酸盐碱联合改性的大豆胶黏剂及其制备方法[P]. 中国,101402842 2009-04-08.
- [18] Desai S D, Patel J V, Sinha V K. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003 (23): 393-399.
- [19] 李丽霞,贾富国,孙培灵,等. 提高淀粉基木材胶黏剂耐水性的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 299-303.
- [20] Moubarik A, Pizzi A, Allal A. Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production[J]. Industrial Crops and Products, 2009(30): 188-193.
- [21] Moubarik A, Allal A, Pizzi A, et al. Characterization of a formaldehyde-free cornstarch-tannin wood adhesive for interior plywood[J]. Wood Prod, 2010(68): 427-433.
- [22] Wang W H, Zhang X Q, Li X P. A novel natural adhesive from rice bran[J]. Pigment & Resin Technology, 2008, 37(4): 229-233.
- [23] Ando M, Sato M. Manufacture of plywood bonded with kenaf core powder[J]. Wood Science, 2009(55): 283-288.
- [24] Dias F M, Rocco Lahr F A. Alternative castor oil-based polyurethane adhesive used in the production of plywood [J]. Materials Research, 2004, 7(3): 413-420.
- [25] Han G S. Preparation and physical properties of moldable wood-plastic composites[D]. Japan: Kyoto University, 1990.
- [26] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 环保型胶合板生产工艺: 中国, 00134681. 4[P]. 2000-12-05.
- [27] 常亮, 王正, 郭文静, 等. 木塑复合胶合板热压复合因子研究[J]. 木材加工机械, 2009(6): 12-15.
- [28] 林群祥. 高密度聚乙烯胶合板生产方法: 中国, 200710100722. 4 [P]. 2007-04-13.
- [29] Liang Tang, Zhao-gang Zhang, Jiao Qi, et al. The preparation and application of a new formaldehyde-free adhesive for plywood [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011(31): 507-512.
- [30] Febrianto F, Karliati T, Sahri M H, et al. Trans-1, 4-isoprene rubber as hot melt adhesive [J]. Biological Sciences, 2006, 6 (3): 490-500.
- [31] Aydin I, Colakoglu G. Formaldehyde emission, surface roughness, and some properties of plywood as function of veneer drying temperature[J]. Drying Technology, 2005, 23(5): 1107-1117.
- [32] 程良松. 环保型无胶胶合板的研究[D]. 湖南: 中南林业科技大学, 2006.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)