

研究与开发

交联改性大豆蛋白胶胶合板的工艺 及湿剪切强度研究

雷洪, 吴志刚, 杜官本

(西南林业大学材料工程学院, 云南昆明 650224)

摘要: 为了确定应用交联改性大豆蛋白胶制造胶合板的工艺, 采用正交试验, 分析热压工艺参数和涂胶量对胶合板剪切强度的影响。在试验优化的工艺参数: 热压温度 160 °C, 压力 1.5 MPa, 时间 2 min/mm, 双面涂胶量 380 g/m² 等条件下, 胶合板的湿状剪切强度满足 GB/T 9846-2004《胶合板》中 I 类胶合板的要求, 且不会随蒸煮时间的延长而出现明显下降, 耐水性能稳定。

关键词: 交联改性; 大豆蛋白胶黏剂; 胶合板; 热压; 涂胶量; 湿剪切强度

中图分类号: TQ432.73; TS653.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2013)02-0008-04

Effect of Selected Manufacturing Parameters on Wet Shear Strength of Plywood Made with Modified Soy-Based Adhesive

LEI Hong, WU Zhi-gang, DU Guan-ben

(College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China)

Abstract: In order to improve the wet shear strength of soy protein based adhesive, the authors used two resins as a cross-linking agent to modify soy protein based adhesive. The modified soy protein-based adhesive was then used to make plywood samples. The results showed that when processed at 160 °C, 1.5 MPa, 2 min/mm, and 380 g/m² glue spread, the plywood wet shear strength met the National Standard GB/T 9846-2004 requirement for I-level plywood. The cross-linking agent also dramatically improved the bonding performance of the plywood samples in boiling water.

Key words: cross linking; soy protein-based adhesive; plywood; hot pressing; glue spread; wet shear strength

随着人们对人造板环保要求的不断提高, 生物质胶黏剂逐渐成为木材胶黏剂研究领域的重要方向, 其中, 大豆蛋白胶黏剂以其原料易得、性能优良、操作简便等优点, 成为研究热点^[1-3]。目前, 有关大豆蛋白胶

的研究主要集中在改善其耐水性能方面, 主要方法包括解聚改性、交联改性、化学修饰、酶改性等。部分改性大豆蛋白胶已实现了工业化应用^[4]。

交联改性是大豆蛋白胶常用的一种改性方法。交联剂既可以直接与大豆蛋白胶共混使用^[5-6], 也可在大豆蛋白解聚过程中添加。在大豆蛋白解聚过程中加入交联剂, 大豆蛋白与交联剂之间会发生接枝共聚反应^[7-11], 工艺较为复杂。

收稿日期: 2012-10-08; 修改日期: 2013-01-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31170530); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0972); 云南省中青年学术带头人后备人才项目(2011HB024)。

作者简介: 雷洪(1980—), 女, 西南林业大学副教授, 博士。

通讯作者: 杜官本, 男, 西南林业大学教授, 博士。

笔者经长期试验摸索,采用 2 种常用胶黏剂混合,自制复合交联剂,再将其与大豆蛋白胶直接混合,制备一种交联改性大豆蛋白胶,并开展用其压制胶合板的工艺试验研究,旨在为改性大豆蛋白胶的工业化应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 大豆蛋白胶黏剂:自制^[12],依据 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》测试,固体含量 30%,黏度 1.532 Pa·s(室温)。

2) 复合交联剂:主要由环氧树脂和三聚氰胺树脂组成,并以后者为主,固体含量为 38%,添加量为大豆蛋白胶总质量的 15%。

3) 杨木(*Populus spp.*)单板:幅面 300 mm×220 mm,厚度 1.5 mm,含水率 8%~10%,购自江苏。

1.2 设备

电热恒温鼓风干燥箱、旋转式黏度计、实验热压机、万能力学实验机等。

1.3 方法

制备三层胶合板,双面涂胶,闭口陈放 15~20 min 后进行热压。试板目标厚度 4 mm,每个条件制备 2 块。以热压温度、压力、时间和涂胶量为变量因素(表 1),按正交表 $L_{16}(4^4)$ 进行试验。

表 1 正交试验因素水平

变量因子	水平			
	1	2	3	4
A 热压温度/℃	120	140	160	180
B 热压压力/MPa	1.0	1.5	2.0	2.5
C 热压时间/(min·mm ⁻¹)	1.0	1.5	2.0	2.5
D 涂胶量/(g·m ⁻²)	300	340	380	420

1.4 性能测试

参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》,检测胶合板的剪切强度。其中,干状剪切强度按 IV 类胶合板进行测定;湿状剪切强度采取快速检验方法测定,即试件在沸水中煮 3 h,后于室温下放置 10 min,测量结果乘以系数 0.9 作为试样的剪切强度。

每张试板取 6 个试件,结果取平均值。

2 结果与讨论

试板剪切强度的测试结果、极差分析及方差分析结果,分别列于表 2、3。

表 2 胶合板剪切强度测试结果与极差分析

Tab. 2 Results of shear strength of plywood samples

试验号	变量因子与水平				干状剪切强度/MPa	湿状剪切强度/MPa
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	1.60	0.83
2	1	2	2	2	1.54	0.97
3	1	3	3	3	1.21	0.82
4	1	4	4	4	1.15	0.92
5	2	1	2	3	1.27	0.92
6	2	2	1	4	1.28	1.04
7	2	3	4	1	1.05	0.92
8	2	4	3	2	1.13	0.83
9	3	1	3	4	1.72	1.19
10	3	2	4	3	1.67	0.99
11	3	3	1	2	1.16	0.82
12	3	4	2	1	1.42	0.80
13	4	1	4	2	1.36	0.67
14	4	2	3	1	1.59	0.94
15	4	3	2	4	1.15	1.03
16	4	4	1	3	1.20	0.87
k _{干状1}	1.38	1.49	1.31	1.42		
k _{干状2}	1.18	1.52	1.35	1.30		
k _{干状3}	1.49	1.14	1.41	1.34		
k _{干状4}	1.33	1.22	1.31	1.32		
t _{湿状1}	0.89	0.90	0.89	0.87		
t _{湿状2}	0.93	0.98	0.93	0.82		
t _{湿状3}	0.95	0.90	0.95	0.90		
t _{湿状4}	0.88	0.86	0.88	1.05		
R _{干状}	0.31	0.38	0.10	0.12		
R _{湿状}	0.07	0.13	0.07	0.22		

表 3 胶合板剪切强度的方差分析

Tab. 3 Variance of analysis of shear strength

指标	因素	平方和	自由度	F	F _{0.05}	显著性
干状 剪切 强度	A	0.19	3	7.920	9.280	显著
	B	0.42	3	17.000	9.280	
	C	0.03	3	1.160	9.280	
	D	0.03	3	1.200	9.280	
	误差	0.68	3			
湿状 剪切 强度	A	0.01	3	1.037	4.760	显著
	B	0.04	3	2.593	4.760	
	C	0.01	3	0.963	4.760	
	D	0.11	3	8.148	4.760	
	误差	0.03	6			

2.1 热压温度的影响

试板的剪切强度随热压温度的变化趋势如图 1 所示。在本试验条件下,随着热压温度的升高,胶黏剂固化充分,胶合板的剪切强度提高,但增幅不明显;

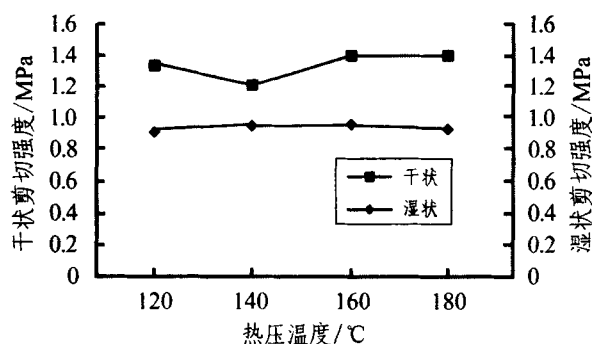


图1 热压温度对胶合板剪切强度的影响

Fig. 1 Effects of hot-press temperature on shear strengths

表2、3亦显示,热压温度对试板的干、湿状剪切强度均无显著影响。剪切强度在热压温度为160℃时达到最大。热压温度过高,易引起单板表面炭化,影响试板强度,并增加生产能耗。

2.2 热压压力的影响

表2、3结果显示,热压压力仅对试板的干状剪切强度产生显著影响。由图2可以看出,当热压压力为1.5 MPa时,试板的干、湿状剪切强度均达到最大。由于交联改性大豆蛋白胶自身的黏度较大,压力增加,胶黏剂在单板表面流展充分,从而剪切强度提高;但压力过大,易导致单板表面局部缺胶,胶合板的剪切强度反而下降。

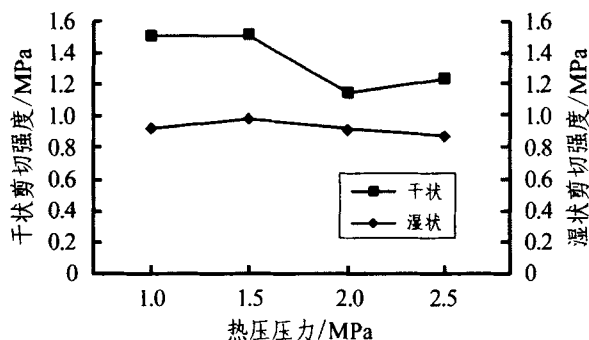


图2 热压压力对胶合板剪切强度的影响

Fig. 2 Effects of hot-press pressure on shear strengths

2.3 热压时间的影响

图3所示试板的剪切强度随热压时间变化的趋势。热压时间短,胶黏剂固化不充分,剪切强度略有下降;但总体上,热压时间对试板的干、湿状剪切强度均无显著影响。在热压时间为2 min/mm时,试板的剪切强度最高,说明胶黏剂已基本完成固化反应。考

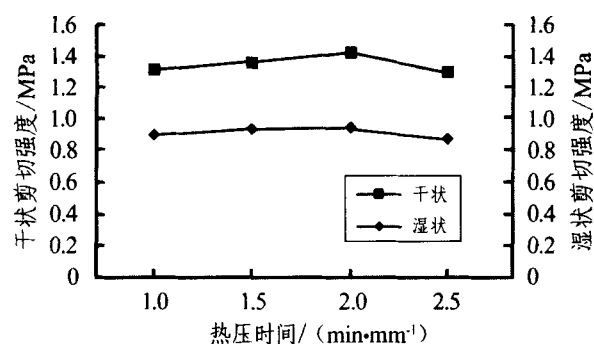


图3 热压时间对胶合板剪切强度的影响

Fig. 3 Effects of hot-press time on shear strengths

考虑到生产效率,交联改性大豆蛋白胶的热压时间可选择1~2 min/mm。

2.4 涂胶量的影响

表2、3结果表明,涂胶量仅对试板的湿状剪切强度影响显著。由图4可见,试板的湿状剪切强度随涂胶量的增加而呈上升趋势。通常情况下,涂胶量越大,单板之间形成的粘接点越多,强度越高;但若涂胶量过大,胶黏剂固化后,胶层厚度增加,导致内应力增大,反而致使试板的剪切强度降低,同时成本增加。综合考虑试板的干、湿状剪切强度,确定涂胶量380 g/m²为适宜参数。

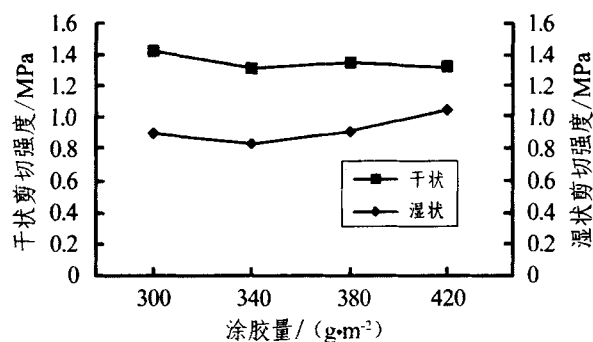


图4 涂胶量对胶合板剪切强度的影响

Fig. 4 Effects of adhesive contents on shear strengths

2.5 验证试验

综合各变量对试板剪切强度的影响,确定优化工艺参数为:热压温度160℃,热压压力1.5 MPa,热压时间1~2 min/mm,涂胶量380 g/m²。本研究为了保证胶黏剂固化完全,选择热压时间为2 min/mm。验证试验压制试板的剪切强度测试结果,列于表4。

表4 优化工艺制备胶合板的剪切强度

Tab. 4 Shear strength made under optimized parameters

大豆蛋白 胶种类	干状剪切 强度/MPa	不同水煮时间的湿状剪切强度/MPa						
		1 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
未改性胶	0.53	全部开胶						
交联改性胶	1.11	0.96	1.08	1.10	1.01	1.02	0.98	0.94
GB/T 9846.3-2004		≥0.70						

未改性大豆蛋白胶压制的试板,干状剪切强度尚未达到 GB/T 9846.3-2004 的要求,试样置于沸水中不到 1 h 即全部开胶;而采用交联改性大豆蛋白胶压制的试板,剪切强度明显提高,达到 GB/T 9846.3-2004 要求。即使经过 8 h 水煮试验,其湿状剪切强度亦无明显下降,表明胶合板的耐水性能稳定。

2.6 成本分析

改性前大豆蛋白胶的成本约 2 500 元/t;采用笔者自制复合交联剂对大豆蛋白胶进行改性处理,每吨大豆蛋白胶所用交联剂的成本约 1 200 元,故改性大豆蛋白胶的成本约 3 700 元/t,介于脲醛树脂和酚醛树脂之间。

3 结论

1) 在本试验范围内,采用交联改性大豆蛋白胶制备胶合板的优化工艺参数为:热压温度 160 °C,压力 1.5 MPa,时间 2 min/mm,双面涂胶量 380 g/m²,按此工艺制备胶合板的湿状剪切强度满足 GB/T 9846.3-2004 中 I 类胶合板的要求,且未随着蒸煮时间的延长而出现明显下降现象,耐水性能稳定。

2) 交联剂在改性大豆蛋白胶的生产成本中所占比重较大,而且,交联改性后大豆蛋白胶存在黏度大、

固体含量低等特点,今后仍需从降低交联剂的用量和减少涂胶量等方面,进一步研究采用大豆蛋白胶制造人造板的优化工艺,以降低生产成本。

参考文献:

- [1] 张亚慧,祝荣先,于文吉. 改性豆基蛋白胶杨木刨花板的制造工艺[J]. 木材工业,2010,24(3):4-6.
- [2] Jian Huang, Kaichang Li. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood[J]. JAOCS, 2008, 85(1): 63-70.
- [3] 陈奶荣,林巧佳,卞丽萍. 改性豆胶胶合板热压工艺优化及固化机理分析[J]. 农业工程学报,2012,28(11):248-253.
- [4] Kaichang Li, Svetlana Peshkova, Xingliang Geng. Investigation of soy protein-kymene adhesive systems for wood composites[J]. JAOCS, 2004, 81(5): 487-491.
- [5] Xiuzhi Sun. Adhesives from modified soy protein; United States, 7416598 B2[P]. 2008-08-26.
- [6] Yonghwan Jang, Jian Huang, Kaichang Li. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011, 31(7):754-759.
- [7] 贺宏彬,王晓光,宋阳. 一种大豆蛋白接枝共聚乳液胶黏剂及其制备方法和应用:中国,200610045866. X[P]. 2007-08-29.
- [8] Steinmetz L, Krinski T. Modified protein adhesive binder and process for producing; United States, 4554337[P]. 1985-10-19.
- [9] Yuan Liu, Kaichang Li. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(1):59-67.
- [10] 唐蔚波,周华,周翠,等. 接枝改性大豆蛋白胶黏剂的合成及性能研究[J]. 大豆科学,2008,27(6):1032-1036.
- [11] 雷文,杨涛,王考将,等. 一种单体共聚改性大豆蛋白胶黏剂及其制备方法:中国,200910024577[P]. 2009-07-22.
- [12] H Lei, A Pizzi, P Navarrete, et al. Gluten protein adhesives for wood panels[J]. Journal of Adhesion Science and Technology. 2010, 24(8-10):1583-1596.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)

行业简讯

2012年福建出口家具增长

据福州海关统计,2012年福建省出口家具及零配件 38.8 亿美元,同比增长 14.6%。主要出口至美国、欧盟、东盟等国家和地区,对拉丁美洲、非洲等新兴市场的出口亦增长迅猛。

2012年福建省对美国出口家具 11 亿美元,同比增长 0.1%,占总值的 28.3%;对欧盟出口 9 亿美元,同比下降 1.6%,占 23.2%;对东盟出口 5 亿美元,同比增长 29.8%,占 12.9%;对拉丁美洲出口 3.3 亿美

元,同比增长 38%;对非洲出口 1.9 亿美元,同比增长 1.1 倍。

分析原因是由于全球经济触底回升,推动了家具出口的增长。但业内专家提醒,出口企业应关注国外设置的“绿色门槛”。如美国对甲醛释放量更严格的要求;欧盟要求木制品所用的原辅材料,必须经过森林认证。这些法规都增加了对欧美市场出口家具的阻力。

张一萍 摘编