

讨论与建议

大豆基木材胶黏剂及其产业化应用

桂成胜¹, 刘小青^{1,2}, 吴 颀^{1,2}, 王古月^{1,2}, 朱 锦¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201; 2. 宁波中科朝露新材料有限公司, 浙江宁波 315040)

摘要: 为了应对发达国家严格限制人造板甲醛释放量的法律法规, 解决人造板甲醛释放量超标带来的健康危害, 摆脱醛类胶对不可再生石化资源的依赖, 开发了以豆粕为原料制备的环保大豆无醛胶。通过介绍豆胶的发展历程、粘接机理及改性研究进展、技术指标及应用工艺, 表明豆基胶黏剂经过改性, 完全可以用于胶合板、地板生产等领域, 其产业化前景广阔。

关键词: 大豆胶; 粘接性能; 改性; 工艺参数; 胶合板; 实木复合地板

中图分类号: TQ432.73; TS65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)02-0031-05

Development and Application of Soy-Based Wood Adhesives

GUI Cheng-sheng¹, LIU Xiao-qing^{1,2}, WU Di^{1,2}, WANG Gu-yue^{1,2}, ZHU Jin¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China;

2. Ningbo CAS & Zhaolu New Material Co., Ltd., Ningbo 315040, Zhejiang, China)

Abstract: Formaldehyde-based resins are the predominant adhesives applied in the wood products industry. However, wood products bonded with formaldehyde-based adhesives have the drawback of formaldehyde emission. Many strict regulations have been carried out to limit or reduce the emission of formaldehyde. Furthermore, formaldehyde-based adhesives are derived from fossil resources whose reserves are limited. In order to solve these problems, soy-based wood adhesive without formaldehyde is being explored. The authors review in this paper the following areas that are being explored in soy-based adhesives including the development history, bonding mechanism, modification methods, physical properties and processing parameters. The results showed that modified soy-based adhesive can be used for plywood, flooring production and many other fields.

Key words: soy-based adhesive; bonding performance; modified; process parameter; plywood; laminated wood flooring

据统计, 2012 年我国的人造板总产量达到了 2.23 亿 m³, 其中, 胶合板 1.09 亿 m³, 占 48.9%; 纤维板 0.58 亿 m³, 占 26%; 刨花板 0.23 亿 m³, 占 10.3%^[1]。

人造板制造需使用大量的胶黏剂, 由此估算, 2012 年全国木材胶黏剂产量约为 1 500 万 t (按固体含量 100% 计), 折算为液态胶, 产量超过 3 000 万 t。

在木材胶黏剂中, 醛类胶占据了其绝大部分的份额。由于醛类胶在生产使用过程中, 有游离甲醛释放, 达到一定浓度后会对人类的身体健康造成危害。对此, 发达国家相继出台了严格控制甲醛释放量的法律法规。如日本在 2003 年实施的 F★★★★ 标准; 美

收稿日期: 2014-01-02; 修改日期: 2014-02-07

基金项目: 宁波市重大科技攻关项目“生物基无醛木材胶黏剂产业化关键技术-固态胶黏剂的开发”(2011B1006)。

作者简介: 桂成胜(1988—), 男, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所博士研究生。

责任作者: 刘小青, 男, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员, 博士生导师。

国加州 CARB(California Air Resources Board)在 2007 年出台“空气中有害物质的控制标准”(Airborne Toxic Control Measure);2011 年生效的美国《复合木制品甲醛标准法案》(Formaldehyde Standards for Composite Wood Act)等。这些法律法规的实施,为我国人造板产品的出口设置了“绿色壁垒”。

目前我国的人造板产品标准中,理化性能指标的规定值往往高于国际标准的要求,而环保指标的规定值却远低于国际标准要求。修订国标中甲醛释放量限值的呼声渐高,同时,也为无醛环保生物胶的开发及规模化推广与应用,提供了发展契机。

为此,笔者所在单位经过多年的科研攻关,以天然植物大豆榨油后的剩余物——豆粕为原料,以水为分散介质,制备了一种可满足现有制板工艺要求、性能优异,不含甲醛、苯酚的木材用胶黏剂,并实现了其在胶合板、地板等领域的产业化应用。

1 豆基胶的胶合机理及改性方法

1.1 豆基胶的胶合机理

豆胶通常以脱脂豆粉作为原料,其粘接作用主要来自大豆中的蛋白质,豆粉中的糖类物质不具粘接性,仅提供粘稠性^[2]。

天然大豆蛋白分子中,其多肽链上绝大多数的极性和非极性基团通过范德华力、氢键及疏水作用、静电作用等,构成稳定的多级结构(图 1),进而形成致密结合的球体,并不具备粘接作用。因此,利用大豆制备胶黏剂时,需要先通过水解、碱解等作用,将蛋白质分子分散和展开,使极性和非极性基团暴露,再使这些活性基团发生化学反应,为大豆蛋白的改性提供可能。而改性后的大豆蛋白才能体现出优异的粘接性能。

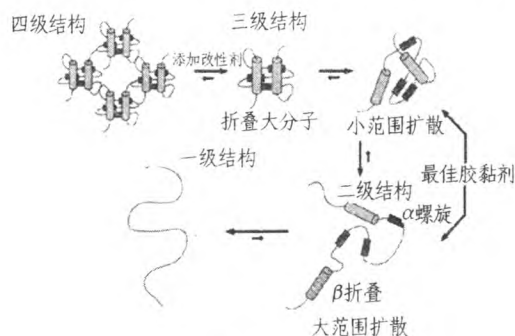


图 1 蛋白质的变性^[3]

Fig. 1 Modification of proteins

1.2 豆基胶的改性

早在 20 世纪 20 年代初期,豆胶就在胶合板制造领域得到广泛应用。到 50 年代,豆胶的用量占美国胶合板用胶市场的 85%。但由于当时的豆胶适用期短、耐水性差,后逐渐被合成的醛类树脂胶取代^[4]。90 年代以来,随着石化资源日渐枯竭,以及市场对环保胶黏剂需求的增加,豆胶再次进入研究者的视野,研究热点集中在改善豆胶的耐水性能。

2005 年,美国 Columbia Forest Products 公司将基于聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)改性的豆胶,用于胶合板及地板制造,产品的耐水性显著提高^[5],产品一经问世就迅速得到市场的认可。据北美阔叶木胶合板与单板协会(Hardwood Plywood & Veneer Association of North America)估计,2010 年,北美地区使用豆胶制造的阔叶木胶合板,占胶合板总产量的 50%以上。随着研究的深入、新型改性方法的不断开发,在降低豆胶黏度、提高固体含量、提高稳定性等方面,均取得长足的进步,并有豆胶在刨花板、纤维板生产中应用的文献报道^[3]。

国内外的豆胶改性研发,主要体现在如下方面。

1.2.1 化学试剂对豆胶的改性

温和的碱(pH 值 10, 50 °C)改性和胰蛋白酶改性,均能提高豆基蛋白分离物(Soy Protein Isolate, SPI)的胶接强度和耐水性^[6];对碱改性的 SPI,再用一定浓度的 NaCl、Na₂SO₄ 或 Na₂SO₃ 等进行二硫键的裂解处理后, SPI 的黏度可进一步降低^[7]。

尿素、盐酸胍、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)亦均能对 SPI 进行改性^[2,8]。随着改性剂浓度的增大,球蛋白二级结构展开的程度也越大;然而,改性剂浓度过高,又会引起豆胶胶接强度和耐水性的下降。说明在豆胶的胶接作用中,二级结构中疏水键的暴露,可改善蛋白胶的耐水性,但须保留一定数量未展开的二级结构,这是使豆胶具有一定粘接强度的保证。

1.2.2 层状硅酸盐对豆胶的改性

层状硅酸盐是高分子材料广泛使用的改性剂,由其制得的高分子纳米复合材料具有高强度、高阻隔性和高阻燃性。层状硅酸盐也广泛用于胶黏剂的改性,通过离子交换作用,使层状硅酸盐在豆胶体系中形成剥离或插层结构,与大豆蛋白形成纳米复合结构,改

善大豆胶的初黏性,强化了冷压效果;而且可阻隔水分对胶层的浸入,提高豆胶的耐水性能^[9]。

1.2.3 合成树脂对豆胶的改性

用酚醛(PF)树脂胶和豆粉交联,配成低黏度、可喷涂的胶黏剂,适用于中密度纤维板(MDF)的制造。这种大豆-酚醛树脂胶,可取代 70% 的人造板用 PF 胶,所生产的 MDF 符合 ASTM D 1037《木质纤维板和刨花板材料性能的评价方法》的使用要求^[10]。

采用 PAE 作为豆胶的固化剂,可使豆胶的耐水性满足 ANSI / HPVA HP-1《美国硬木和装饰胶合板检测标准》中,对室内用阔叶木胶合板的要求^[5]。也有文献报道,异氰酸酯亦可显著提高豆胶的耐水性^[11]。

上述三种常用豆胶改性方法各有利弊。如胰蛋白酶改性的 SPI,使得胶黏剂的原料成本提高,且改性过程相对复杂;单纯利用层状硅酸盐改性,虽可大幅改善豆胶的初黏性,但是在制胶过程中,如何保证形成稳定、均一的纳米复合结构是关键;PF 树脂能显著提高豆胶的强度,但仍需使用甲醛、苯酚等,同样存在一定的健康风险;异氰酸酯改性的豆胶,其适用性和储存性尚待解决;PAE 改性豆胶时,用量大、成本高,且豆胶的涂覆性能待改进。

2 豆胶的性能指标及应用工艺

2.1 豆胶的综合改性

使用单一的改性方法很难制备出性能优良的豆胶,对此,笔者根据大豆胶的胶接原理,采用了蛋白质水解改性、交联、纳米复合等综合改性手段,成功研制出自主品牌的大豆无醛胶产品,并实现了产业化应用。其改性原理如图 2 所示。

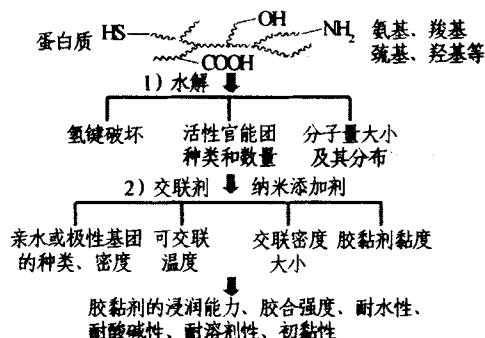


图 2 生物基无醛大豆胶的改性工艺路线

Fig. 2 Preparation process of the soy-bean adhesive

生产过程:首先,采用酸或碱水解的方法,破坏大豆蛋白中的氢键,同时使分子链断裂,以调节分子量大小,使其活性官能团,如羟基、羧基、氨基、巯基等充分暴露;并通过调节水解条件,控制官能团的数量;

第二,加入合适的有机、无机交联剂,调节豆胶的黏度、pH 值等,使制备的豆胶性能符合相关要求,并易于涂布。

2.2 豆胶的技术指标

根据豆胶的不同用途,笔者开发了三个产品系列:液体豆胶、粉末豆胶和贴面板专用豆胶。其技术指标:

1) 液体豆胶:固体含量 32%~38%;pH 值 5~7,外观为淡黄色至浅棕色粘稠流体,贮存期 15 天,属单组份胶黏剂。其初黏性优但流动性略差,适用于普通涂胶机进行单板表面涂胶。

2) 粉末豆胶:针对液体胶在运输过程中,尤其是高温天气容易发酵、储存时间短、运输成本高的缺点,在原有液体豆胶的基础上,通过添加改性剂,再用冷冻干燥或喷雾干燥的方法制备而成。

粉末豆胶储存时间超过 4 个月,使用时,加水搅拌调制即可,根据用途不同,粉末豆胶的固体含量可在 27%~45% 内调节,pH 值 5~7。调制好的豆胶为淡黄色或土黄色粘稠流体。

加入改性剂修饰后的粉末胶,可表现出比液体胶更优异的涂覆性能、热压性能、粘接强度(与液态胶对比数据见表 1)、耐水性能等。

3) 贴面专用豆胶:针对地板或装饰面板贴面的需要而研发。以液态豆胶为基体,添加适量高分子改性剂,搅拌均匀即可。固体含量 40%~45%,pH 值 5~7,贮存期 15 天。对于部分不易胶合树种的面板,专用豆胶亦表现出优异的面板与基材的粘合性能。

2.3 豆胶的应用工艺

2.3.1 胶合板制造

采用豆胶制备意杨(*Populus euramevicana*)和小叶桉(*Eucalyptus exserta*)多层胶合板,制板设备、工艺条件均与 UF 胶胶合板相似^[12],制板工艺参数及胶合强度检测结果^[11]见表 1。

结果显示,试样的湿强度远高于 GB/T 9846.4-2004《胶合板 第 3 部分:普通胶合板通用技术条件》中 II 类板的要求。

表 1 豆胶胶合板的制板工艺参数及胶合强度

Tab. 1 Parameters and bonding strength of plywood bonded with soy-based adhesive

胶种	胶合板	涂胶量/ (g·m ⁻²)	热压压力/ MPa	热压时间/ (s·mm ⁻¹ 板厚)	热压温度/ ℃	Ⅱ类板 湿强度/MPa
液态豆胶	杨木 5 合板	340	0.9	70	105	1.10
	杨木 9 合板	360	1.0	70	105~110	1.15
	杨木 13 合板	360	1.0	70	105~110	1.13
	桉木 9 合板	390	1.0	70	115	1.10
粉末豆胶	桉木 9 合板	390	1.0	70	115	1.50
国标规定值						>0.7

注:单板厚度 2.0 mm,含水率 12%~14%,双面涂胶。

2.3.2 实木复合地板贴面

多层实木复合地板一般采用珍贵木材对基材进行贴面装饰,由于不同树种木材的材性各异,在基材贴面时,易产生较大的内应力而影响贴面质量。采用贴面专用豆胶,其独特的高耐水性(浸渍剥离),保证了不同树种、不同厚度面板(0.6~2.0 mm)用于基材贴面时的适用性及稳定性。

贴面工艺参数及地板的浸渍剥离性能检测结果见表 2,结果显示,满足 GB/T 18103-2000《实木复合地板》的要求。

表 2 豆胶用于实木复合地板贴面的工艺参数及浸渍剥离性能指标

Tab. 2 Parameters and properties of engineered flooring bonded with soy-based adhesive

胶种	表板 树种	涂胶量/ (g·m ⁻²)	热压压力/ MPa	热压时间/ s	热压温度/ ℃	浸渍 剥离
UF 胶	柞木	160~170	1.0~1.3	140~180	95~105	合格
豆胶	花梨 枫木	180~200	1.2~1.3	200~240	105~115	合格
国标 规定值	合格试件数/块					≥5

注:表板厚均为 2.0 mm;冷压时间 30 min,压力 1.0~1.2 MPa;试件总数 6 块。

3 豆基胶黏剂的产业前景

3.1 木工胶市场现状及发展趋势

随着人造板行业的不断发展,木材用胶黏剂的产量将继续保持稳定增长。目前,虽然醛类胶仍是国内木工行业使用的主要胶种,但其发展面临越来越大的挑战。特别是一些生产专业化程度低、产品品质差的胶黏剂产品,不仅严重影响人造板产品的质量,且污染环境、有害健康,不利于人造板行业的创新与升级,必将被高附加值、多功能性、环保、可持续发展的新型

产品替代。生物基胶黏剂、高效助剂等新技术、新产品将逐步得到行业的认可并被推广应用。

3.2 豆基蛋白胶的研发方向

与传统的醛类胶相比,发挥豆基蛋白胶的主要优势:

- 1) 以可再生的农副产品豆粕为原料,减少了胶黏剂对石油资源的依赖,有利于节约资源和保护环境,符合国家发展战略的需求;
- 2) 制胶过程相对简单,以水为介质,无需使用和排放有机溶剂,生产过程无污染;
- 3) 无需生产设备的改造和更新,可以利用现有有人造板的加工设备和工艺进行生产,操作简单,容易推广;
- 4) 生产的无甲醛胶合板、地板等产品,健康环保,商业附加值大大提高。

豆基蛋白胶今后的主攻研究方向:

进一步提高豆胶产品的性价比(见表 3);缩短热压时间,提高生产效率;改善涂布性,降低黏度,使其可在刨花板、纤维板等领域推广使用等。此外,还需加大宣传力度,提高消费者对其环保特性的认知度。

表 3 地板基材胶合板生产的单位面积胶耗成本对比

Tab. 3 Unit adhesive cost of plywood bonded with different adhesives

胶种	总耗胶量/ (kg·m ⁻²)	胶黏剂单价/ (元·t ⁻¹)	用胶成本/ (元·m ⁻²)
豆胶	1.26~1.33	5500	6.93~7.32
E ₁ 级 UF 胶	1.26~1.33	3800	4.78~5.05
E ₀ 级 UF 胶	1.26~1.33	4200	5.30~5.59
PF 胶	1.26~1.33	4800	6.05~6.38

注 1:地板基材胶合板为 8 合板(包括底面板),厚 14 mm,双面涂胶量 360~380 g/m²;

注 2:豆胶市场售价为笔者合作公司提供,其他胶种价格为根据资料报道测算。

4 结语

随着公众环保意识的增强、各国法规的日趋严格,开发更加健康、环保的木材胶黏剂是大势所趋。豆基胶黏剂经过几十年的发展已日趋成熟,其性能指

标也能完全满足使用要求,有关产品业已实现产业化。有理由相信,随着木材、化工、生物、材料等行业科技工作者的通力合作,豆基胶性能的进一步优化和完善指日可待,且必定会在木材胶黏剂系列中占有重要地位。

参考文献:

- [1] 国家林业局. 2012年全国林业统计年报分析报告[R], 2013.
- [2] 桂成胜, 朱锦, 刘小青. 大豆基木材胶黏剂的研究进展[J]. 粘接, 2011(4): 67-72.
- [3] Huang W, Sun X. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2000, 77(1): 101-104.
- [4] Weacott J, Frihart C. Competitive soybean flour/phenol-formaldehyde adhesives for oriented strandboard [C]. Washington: 38th International Wood Composites Symposium Proceedings, 2004: 199-206.
- [5] Li K, Peshkova S, Geng X. Investigation of soy protein-kymene? adhesive systems for wood composites[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2004, 81(5): 487-491.
- [6] Frihart C, Birkeland M, Allen A, et al. Soy adhesives that can form durable bonds for plywood, laminated wood flooring, and particleboard[C]. Geneva: Proceedings of the International Convention of the Society of Wood Science and Technology and United Nations Economic Commission for Europe-Timber Committee, 2010: 12.
- [7] Hettiarachchy N, Kalapathy U, Myers D. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1995, 72(12): 1461-1464.
- [8] Kalapathy U, Hettiarachchy N, Myers D, et al. Alkali-modified soy proteins: effect of salts and disulfide bond cleavage on adhesion and viscosity [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1996, 73(8): 1063-1066.
- [9] 桂成胜, 刘小青, 吴頔, 等. 钠基蒙脱土增强豆胶的耐水性研究[J]. 林产工业, 2012, 39(6): 23-34.
- [10] Kuo M, Stokke D. Soybean based adhesive resins for composite products[M]. Madison: Forest Products Society, 2001.
- [11] Zhang Y, Zhu W, Lu Y, et al. Water-resistant soybean adhesive for wood binder employing combinations of caustic degradation, nano-modification, and chemical crosslinking [J]. BioResources, 2013, 8(1): 1283-1291.
- [12] 吴頔, 于志方, 刘小青. 无醛大豆胶制备胶合板工艺及性能探究[J]. 林产工业, 2012, 39(1): 15-18.

(责任编辑 姜征、张一萍)

行业简讯

意大利木工机械协会 2014 年展会推广计划

意大利木工机械协会(Acimall)一直致力于在全球推广“意大利制造”,产品的80%用于出口,是意大利木机行业的显著特点。

2014年,意大利木工机械协会将更加关注市场推广活动,并已制定两项举措:

1) 建立专门的“意大利展区”,向观众提供意大利展团的全面信息,以提高展商知名度;

2) 利用所有展会契机,招募意大利产品代理商。

针对部分意大利企业难以开拓的市场,协会将协力开展市场推广活动,特别关注新兴市场的展会,如印度和俄罗斯就是意大利技术未来重点开拓的市场。多家意大利企业和公司将参加2014年2月印度的Indiawood展和10月莫斯科的展览。

Acimall与意大利贸易委员会(Ice)、意大利对外贸易机构合作,还将参加3月在哥伦比亚、7月在巴西等地的展览,并计划在2014年9—11月展会活动较集中的时间,开展一些特别推广活动。具体展会计划见下表。

2014年 Acimall 参展计划

展会	地点	时间
INDIAWOOD	Bangalore(印度)	2月21—25日
M&M	Bogotá(哥伦比亚)	3月12—15日
TIMBER & WOODWORKIN	Almaty(哈萨克斯坦)	6月11—14日
FORMOBILE	Sao Paulo(巴西)	7月29—8月1日
IWF	Atlanta(美国)	8月20—23日
WOODWORKING	Minsk(白俄罗斯共和国)	9月30—10月3日
LIGNUM EXPO	Nitra(斯洛伐克共和国)	9月30—10月3日
W14	Birmingham(英国)	10月5—8日
ASEANWOOD	Kuala Lumpur(马来西亚)	10月8—11日
LES DREVMASH	Moscow(俄罗斯)	10月20—23日
FENAFOR	Lima(秘鲁)	10月23—25日
EXPOBOIS	Paris(法国)	11月17—20日
MYANMARWOOD	Yangon(缅甸)	12月4—7日

孟凡丹译