

应用技术

改性豆基胶杨木胶合板的耐老化性能

曾祥玲, 高强, 李黎, 李建章

(北京林业大学材料科学与技术学院; 木质材料科学与应用教育部重点实验室,
木材科学与工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为探寻豆胶杨木胶合板耐老化性的检测方法, 分别以改性和未改性的豆胶制备杨木胶合板, 以三聚氰胺改性脲醛(MUF)胶胶合板作为对照试样, 采用笔者设计的干湿循环加速老化法, 及将试件置于室内和室外自然条件下一年的自然老化法, 进行老化试验。结果表明: 改性豆胶胶合板的耐老化性能比未改性豆胶提高约 1 倍, 且明显高于 MUF 胶胶合板; 两个加速老化循环后, 改性豆胶胶合板的老化程度与室外放置一年相当。

关键词: 豆胶; 耐老化性能; 改性; 杨木胶合板; 干湿循环加速老化法

中图分类号: S781.65; TS653.3 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2015)04-0047-04

Aging Resistance of Poplar Plywood Manufactured with Modified Soybean Adhesive

ZENG Xiang-ling, GAO Qiang, LI Li, LI Jian-zhang

(College of Material Sciences and Technology, Beijing Forestry University; Key Laboratory of Wooden Material Science and
Application, Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Beijing 100083, China)

豆基胶黏剂研究始于 20 世纪 20 年代, 30~60 年代广泛应用于胶合板生产。由于生物质胶黏剂普遍存在耐水性差、胶合强度低的不足, 因此对豆基胶黏剂的研究主要集中在提高其耐水和胶合性能的改性方面。常用方法: 利用酸、碱、十二烷基硫酸钠等使蛋白质变性改性^[1-4], 与蛋白质分子发生接枝、乙酰化等化学反应改性^[5-6], 与 PF 树脂、碱性熟化阳离子树脂等共混的复合改性等^[7-8]。改性豆胶的耐水性和胶合强度几乎和醛类胶相当。

胶合板在使用过程中, 胶层随环境温湿度变化而产生的应力, 可使板材的胶合强度下降。因此, 研究豆基胶黏剂制备胶合板的耐老化性能, 对豆基胶的推广和应用具有重要意义。已有的相关研究中, 鲜见对豆胶制备胶合板的耐老化性能的研究报道。

目前, 常用的耐老化性检测方法为实验室加速老化法, 包括: 美国 ASTM D 1037-2006《Standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials》、英国 BS EN 321-2002《Wood-based panels-determination of moisture resistance under cyclic test conditions》等, 这几项标准中的检测条件相对苛刻, 检测时间偏长, 无法满足生产中快速检测的要求。

鉴于此, 笔者采用与交联剂共混的复合改性法对豆胶进行改性, 用于制备杨木胶合板, 利用自行设计的干湿循环加速老化法, 进行胶合板加速老化试验, 同时进行胶合板室内和室外的自然老化试验, 为制备豆胶胶合板提供技术参考, 同时探寻该加速老化方法和自然老化法的相关度。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杨木(*Populus tomentosa*)单板: 外购, 含水率 8%~10%, 幅面 400 mm×400 mm, 厚度 1.5 mm。

收稿日期: 2014-10-13; 修改日期: 2015-06-08

基金项目: 林业公益性行业科研专项经费项目“家具用速生材改性及应用关键技术研究示范”(201204702)。

作者简介: 曾祥玲(1991—), 女, 北京林业大学硕士研究生。

责任作者: 李黎, 男, 北京林业大学教授, 博士生导师。

- 2) 豆粕粉:豆蛋白含量 43%,外购。
- 3) MUF 树脂:外购,E₀级,F/(M+U)量比 1.0。
- 4) 交联剂:环氧树脂,质量分数 15%,自制。
- 5) 填料:面粉,外购。
- 6) 固化剂:氯化铵,分析纯,外购。

1.2 试验装置

单层液压热压机;木工圆锯机;电热恒温鼓风干燥箱;木材万能力学试验机等。

1.3 试验方法

1.3.1 胶黏剂调制

1) 改性豆胶(100 g):将 28 g 豆粕粉与 72 g 交联剂溶液混合,室温搅拌约 20 min 即可。胶黏剂指标:黏度 22 Pa·s,固体含量 36%,pH 值 7。

改性原理是基于在热压过程中,环氧树脂分子间及其与蛋白质分子发生反应,形成交联体系,同时将蛋白质的疏水基团暴露,阻止水分进入,从而提高改性豆胶的耐水性。

2) 未改性豆胶(100 g):将 28 g 豆粕粉与 72 g 水混合,室温搅拌约 20 min 即可。黏度 44 Pa·s,固体含量 28%,pH 值 7。

3) MUF 胶:按照 MUF 树脂、氯化铵、面粉的质量比为 100:0.6:20 混合,搅拌 15 min。黏度 420 mPa·s,固体含量 53%,pH 值 8。

1.3.2 胶合板制备

压制 5 层胶合板,手工涂胶,单面涂胶量为 180 g/m²,改性豆胶、未改性豆胶、MUF 胶的有效成分分别为:64.8、50.4、95.4 g/m²。板坯在 5 MPa 压力下预压 10 min。

依据预试验结果,设置热压压力和时间(表 1),温度固定为 120 ℃。压力降为 0 后,胶合板置于闭合的压板中 5 min 后再卸板。试板幅面 400 mm×400 mm,厚度 6.5 mm。

1.4 检测方法

以胶合强度随时间延长的变化趋势表征胶合板的老化性能,分别采用两种方法对试件进行处理:

1) 加速老化法 参考 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中“4.17 浸渍剥离性能测定”,并对其进行了调整,用来模拟室内人造板的使用条件,并将其极端化(极湿和极干状态),加速试件老化:

表 1 热压工艺参数

Tab. 1 Parameters of hot pressing

热压工艺阶段	时间/s	压力/MPa
升压	10	1.0
保压	510	1.0
降压	520	0.6
保压	550	0.6
降压	560	0
保温	860	0

将试件完全浸泡于(25±3) ℃水中 12 h 后取出,擦拭表面水分;置于 120 ℃下干燥 12 h,此为一个循环。每个循环后,取出相同的 6 个试件测试胶合强度,测试结果取平均值(下同)。

2) 自然老化法 将试件分为两组,分别置于室内阴凉干燥通风处和室外有少量日晒雨淋、自然通风处进行老化试验,每隔 4 个月,检测试样的胶合强度。

按照 GB/T 9846.7-2004《胶合板 第 7 部分 试件的锯制》的要求,制备 A 型试件。按照 GB/T 9846-2004《胶合板》,分 2 组检测试板的表层和芯层的胶合强度。每组试件 120 个。

2 结果与分析

2.1 加速老化法

干湿循环加速老化后,3 种胶黏剂胶合板的表层和芯层胶合强度测定结果,如图 1 所示。

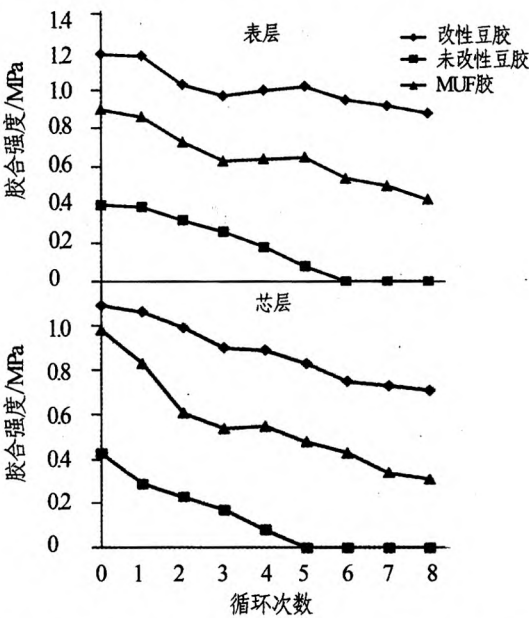


图 1 加速老化法杨木胶合板的表层和芯层胶合强度
Fig. 1 Bonding strength of plywood samples after accelerated aging test

由图1看出,未进行老化试验前,改性与未改性豆胶胶合板的胶合强度均达到了GB/T 9846-2004中Ⅱ类胶合板的要求($>0.7\text{MPa}$),其中改性豆胶试板的强度是未改性豆胶胶合板的2~3倍,且高于MUF胶胶合板。因此,豆胶改性效果明显。

随循环老化次数的增多,试样的胶合强度呈下降趋势。从下降斜率看,未改性豆胶与MUF胶胶合板的胶合强度下降趋势大致相同,说明二者的耐老化性能相当。改性豆胶胶合板的耐老化性最优,经过8次循环老化后,其胶合强度仍满足GB/T 9846-2004中Ⅱ类胶合板的要求。

分析原因,板材浸泡时,胶黏剂发生水解和溶胀,高温干燥时,胶层产生后固化和热分解;多次浸泡和干燥过程中,木材和胶层均产生内应力,胶层老化,胶合强度降低。

未改性豆胶与MUF胶试板在干湿循环老化过程中,产生的内应力和水解作用导致试板胶合强度明显下降;而改性豆胶形成的交联体系有效阻止水分进入,同时,在高温干燥中产生明显的后固化,从而表现出较优的耐老化性能。

2.2 自然老化法

室内与室外自然老化的胶合板胶合强度检测结果,如图2、3所示。

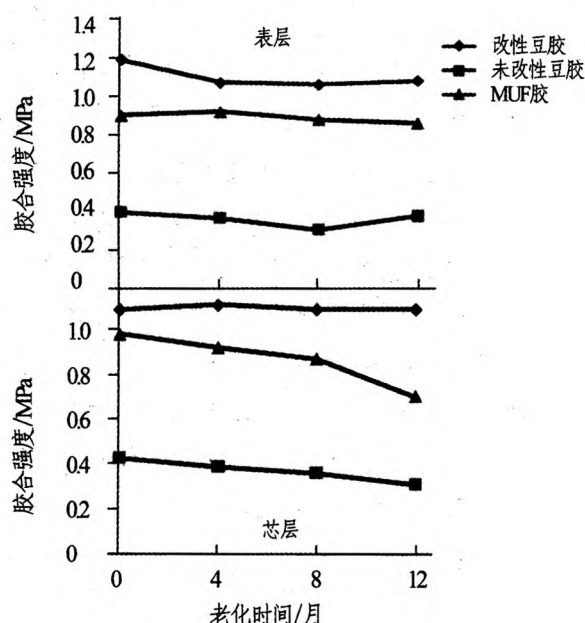


图2 室内自然老化胶合板的表层和芯层胶合强度

Fig. 2 Bonding strength of samples after indoor exposure test

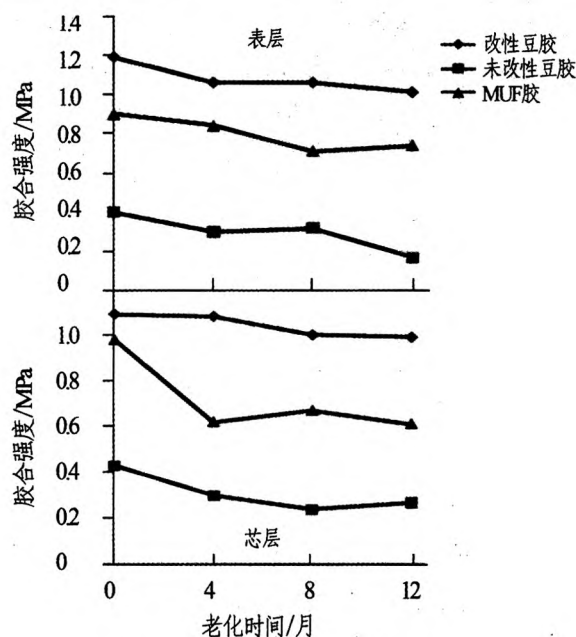


图3 室外自然老化胶合板的表层和芯层胶合强度

Fig. 3 Bonding strength of samples after outdoor exposure

由图2可见,随时间延长,改性与未改性豆胶胶合板的表层和芯层胶合强度均略有下降,MUF胶胶合板8个月后,芯层胶合强度明显下降,但其表层胶合强度变化不明显。可能是因为水分进出MUF胶胶合板表层胶层较容易,而芯层胶层残留的水分子,破坏了胶黏剂的部分氢键,导致芯层胶合强度较低。

从图3看出,室外老化条件下,随时间延长,改性豆胶胶合板的表层和芯层胶合强度降幅低于未改性豆胶,MUF胶胶合板表层胶合强度略有下降,芯层胶合强度则明显下降。

在室外自然老化条件下,试件的胶合强度变化趋势不规律,是因为室外自然气候的温湿度变化不规律,以及水分子进入胶层的难易程度不同,因而对胶黏剂的氢键产生不同程度的破坏,导致胶合强度降低^[9]。

2.3 老化方法比较

采用两种方法进行老化试验后,试样的胶合强度检测结果,列于表2。从表2来看,2个加速老化循环后,改性豆胶胶合板试样的老化程度与室外一年的老化程度相当;未改性豆胶胶合板在1个加速老化循环后,其老化程度和室内一年的老化程度相当。说明干湿循环加速老化法与自然老化法具有一定的相关性,且较目前国内外常用的加速老化方法简便,更适合用于室内用人造板耐老化性能的快速监测。

表 2 加速老化和自然老化后胶合板表芯层的胶合强度

Tab. 2 Comparison of bonding strength of samples after accelerated aging and exposure test

胶种	胶层	胶合强度/MPa			
		加速老化		自然老化	
		1次循环	2次循环	室内一年	室外一年
改性 豆胶	表层	1.18±0.21	1.03±0.18	1.08±0.07	1.01±0.16
	芯层	1.06±0.06	0.99±0.12	1.09±0.08	0.99±0.12
未改性 豆胶	表层	0.39±0.12	0.32±0.02	0.38±0.03	0.17±0.15
	芯层	0.29±0.06	0.23±0.05	0.31±0.01	0.27±0.04
MUF胶	表层	0.86±0.11	0.73±0.16	0.86±0.01	0.74±0.05
	芯层	0.83±0.11	0.61±0.05	0.70±0.01	0.61±0.05

3 结论

1) 加速老化试验中,改性豆胶杨木胶合板的胶合强度大大优于未改性豆胶,耐老化性能优异;室内自然老化试验中,两种豆胶胶合板的胶合强度均略有下降;室外自然老化试验中,改性豆胶胶合板胶合强度明显优于未改性豆胶试板。

2) 本试验范围内,改性豆胶试板 2 个加速老化循环后,其老化程度与室外老化一年相当;未改性豆胶试板经 1 个加速老化循环后,其老化程度与室内老化一年相当。

3) 干湿循环加速老化法操作简单方便,检测周

期较短,与自然老化法具有一定的相关度,建议可供相关标准修订时参考。

参考文献:

[1] 黄友如, 华欲飞. 大豆分离蛋白的改性及其对功能性质的影响[J]. 中国油脂, 2003(4): 17-19.

[2] 刘玉环, 蒋启海, 罗爱香. 大豆球蛋白变性剂等对豆胶黏度的影响[J]. 林业科技, 2006, 31 (4): 48-51.

[3] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77: 705-708.

[4] Sun X Z, Bian K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1999, 76 (8): 977-980.

[5] Liu Y, Li K C. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27 (1): 59-67.

[6] Coco C E, Graham P M, Krinski T L. Modified protein adhesive binder and method of producing[P]. US Patent 4474694, 1984.

[7] Yang I, Kuo M, Myers D J. Bond quality of soy-based phenolic adhesives in southern pine plywood[J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83: 231-237.

[8] Li K C, Peshkova S, Geng X L. Investigation of soy protein-Kymene® adhesive systems for wood composites[J]. J Am Oil Chem Soc, 2004, 81: 487-491.

[9] 严志云. 湿热环境对胶粘剂吸水性及其胶接性能的影响研究[D]. 上海: 同济大学机械工程学院, 2009.

(责任编辑 张一萍)

行业简讯

第 35 届广州家具展 CIFI 落幕

2015 年 4 月,第 35 届中国(广州)国际家具和生
产设备及配料展(CIFF)在广州广交会展馆圆满落
幕。此届展会规模超过 34 万 m²,再次以其品牌含金
量高、规模大、参展商多和专业观众广、展品种类全而
领衔全球家具展,来自全球 32 个国家与地区的 2 120
家参展商贯通家具行业上下游,联接全产业链。

家具生产设备及配料展——亚洲旗舰盛会

被誉为“亚洲旗舰盛会”的广州展,卓越的参展效
果以及与 interzum 的强强联合,展出规模高达 14 万
m²。国内知名设备、配料企业及首次参展的德国、意
大利等全球知名制造商、来自印度、巴西等国的代表,
使展会的集成效应进一步凸显,题材优势进一步强
化,为供需双方创造更多商机。

办公环境展——名家荟萃、精彩无限

办公环境展已经成为全球规模最大的办公及商
用家具展览会,每一届都云集了众多品牌的参展商。
第 35 届办公环境展不仅推出办公家具、酒店家具及
公共家具琳琅满目的设计新品,还集中展现整个办公
生态环境的创新成果,呈现办公家具及办公环境的发
展变化,成为引领中国办公环境观念提升的重要标
杆,同期,国内外多名专业人士还共同参与了相关主
题的 4 场论坛和 6 场演讲。

该展会将继续于 2015 年 9 月 8—12 日在上海虹
桥及 2016 年 3 月 18—22 日在广州琶洲展馆如期
而至。

王超摘编