

大豆基木材胶黏剂的发展历程及应用进展

陈锡建, 成宇, 杨立新

(郑州佰沃生物材料有限公司, 河南郑州 450000)

摘要: 简要回顾了传统大豆基木材胶黏剂的发展历程、研究进展, 总结了改进新型豆基胶产品的工艺技术和产品特性, 指出产品性能可满足相关标准要求, 接近脲醛树脂胶产品, 甲醛释放量远低于 E₁ 级脲醛产品, 初步具备在人造板生产领域大规模应用的条件。

关键词: 大豆基胶黏剂; 改性; 产业化; 前景

中图分类号: TQ432.73; TS653 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2016) 02-0054-03

Development and Application of Soybean-based Wood Adhesive

CHEN Xi-jian, CHENG Yu, YANG Li-xin

(Zhengzhou BIO biologic materials Co., Ltd., Zhengzhou 450000, Henan, China)

1 大豆基木工胶的发展历程

1.1 发展历程

早在 20 世纪 20 年代初期, 大豆基木材胶黏剂(豆胶)在胶合板制造领域就得到了广泛应用, 到 40 年代, 豆胶的用量已占到美国胶合板用胶市场的 85%^[1]。由于当时的豆胶初粘性差、活性期短、耐水性差、制备工艺复杂, 随着脲醛树脂胶(UF)等化学合成树脂胶进入市场, 以其胶合强度高、防水性好、工艺适应范围广、价格低廉的优势, 逐渐取代豆胶, 成为人造板工业的主要用胶。近几年, 随着人们对环境质量的重视, 人们再次把目光转向环境友好型的豆胶。

到 90 年代, 以美国为代表的发达国家率先开展了新型环保大豆蛋白胶的研究, 并在胶合强度及耐水性等方面取得了阶段性的研究成果^[2-3]。我国的豆胶改性研究始于本世纪初, 由一批归国学者率先开展, 随后国内的一些大专院校和科研院所亦相继开始自主研发。

近年来豆胶的研发与应用均得到较快的发展。

美国目前的豆胶产能已经达 10 万 t/年, 产量约 3~5 万 t/年。我国是人造板生产大国, 2014 年的产量达 3 亿 m³^[7], 折合成胶黏剂用量约 3500 万 t, 也是木材胶黏剂的使用大国。我国自 2010 年起开始豆胶工业应用, 产能亦达到 10 万 t/年的规模, 但目前的年产量仅 2~3 万 t。

1.2 存在问题

1.2.1 豆胶改性技术

最初的豆胶改性主要是对大豆蛋白质进行碱改性, 这种改性方法可有效延展大豆蛋白的分子链, 提高了豆胶的初黏性, 但也对蛋白质的二级结构造成不可逆的损伤, 使大量的亲水基团暴露, 这也是传统豆胶耐水性较差的主要原因。

为了克服传统豆胶耐水性较差的不足, 新型豆胶主要通过物理、化学或生物化学等手段, 对大豆蛋白质分子进行物理变性、酶改性、化学变性、化学改性和共混改性。

目前主要采取的是化学方法改性大豆蛋白分子结构。其中一类是采用化学合成树脂, 如 UF、酚醛树脂(PF)等, 与大豆粉或初步改性的豆胶进行共混或接枝反应。这种方法的优点是改善了豆胶的工艺适用性和耐水性, 缺点是未能从根本上解决胶黏

收稿日期: 2015-12-16; 修改日期: 2016-02-05

作者简介: 陈锡建(1960—), 男, 郑州佰沃生物材料有限公司董事长。

剂的甲醛释放问题。

另一类是使用大豆蛋白分子变性剂，如尿素、表面活性剂、酸酐类物质，使蛋白质分子充分延展，将疏水基团暴露在外，屏蔽亲水基团，提高胶黏剂的耐水性^[4-6]。经过这种方法改性的豆胶，胶合强度有很大提高，但也存在对原材料要求高、工艺适应性差等不足。

1.2.2 豆胶应用

豆胶目前的应用领域还限于胶合板和细木工板等采用辊式涂胶的产品。另外，由于价格和工艺适应性等原因，目前豆胶的国内市场占有率不足 1%。豆胶的工业应用主要存在问题：

1) 产品价格高

美国研发的豆胶的主要原料为分离大豆蛋白，原料成本及化学改性剂价格较高，造成产品成本高于 UF 胶，接近 PF 胶，制约了豆胶的推广普及。

2) 工艺复杂要求高

豆胶用于胶合板生产时，对原料单板质量、单板开口陈放时间、热压温度、热压时间的要求均高于 UF 胶、PF 胶和三聚氰胺树脂胶 (MF)，且成品板压缩比较大，影响到生产效率和生产成本。

3) 适用性有限

目前豆胶固含量低、黏度高，对于要求喷、拌施胶的碎料尚不能满足使用要求，限制了豆胶在纤维板和刨花板生产上的应用。

4) 稳定性待改进

制胶过程中需对关键工艺严格把控，否则易导致产品质量不稳定。

5) 产品易霉变

需采取有效的防腐技术，以免大豆蛋白受微生物作用产生发霉、变质等，从而影响人造板产品的质量。

2 大豆基木工胶的研究进展与应用拓展

2.1 研究进展

针对上述问题，近年来的研发工作着重从技术原理、生产工艺、产品配方入手，并已取得了突破。特别是在豆胶胶合板制造方面的应用，已逐渐成熟，产品的胶合强度和耐水性都已满足国家相关标准的要求，已有领先企业步入了工业化生产阶段。

改进的主要技术手段及效果^[8-9]：

- 1) 产品成本：采用油脂工业副产物豆粕为原料，每吨成本可降低 1 000 元；
- 2) 陈放时间：对大豆蛋白分子中羟基和羧基进行定向修饰，使改性后的豆胶具有不溶于水的特性，陈放时间从 30 min 左右可延长至 2~3 h；
- 3) 固化条件：通过改性固化剂，增加交联反应基团，从而提高豆胶的固化反应特性，缩短固化时间、降低固化温度。固化条件从 130 ℃，180 s/mm 降为 100 ℃，60 s/mm；
- 4) 固体含量及黏度：采用纳米技术改性豆胶，并改进施胶系统，固体含量从 20%提高至 50%左右；黏度从 20 000 mPa·s 降低至 4 000 mPa·s 左右；
- 5) 产品霉变：在胶黏剂配方中加入合成类防腐剂 and 生物防腐剂，使豆胶产品保质期从 7 d 延长至 60~180 d；制备的豆胶胶合板，防腐性能接近 UF 胶胶合板。

经过全面改进，豆胶的产品综合性能与 UF 胶已非常接近；与 PF 胶相比，在耐高温水煮方面，仍有改进空间。利用豆胶制造人造板的生产工艺和产品特性已逐步被人造板生产商所认可，具备了规模化应用和产业化应用的基础。

表 1 为笔者公司改进豆胶与市场上某 E₁ 级 UF 胶制备胶合板的工艺参数和产品性能对比。

表 1 UF 胶与豆胶胶合板的工艺参数及产品性能对比
Tab.1 Parameters and performance of plywood bonded with UF and soybean-based adhesives

指标	E ₁ 级 UF 胶	新型豆胶
涂胶量/(g·m ⁻²)	290~340	330~380
热压压力/(kg·cm ⁻²)	6~12	6~12
热压温度/℃	105~130	95~130
热压时间/(s·mm ⁻¹)	50~60	50~60
生产设备	通用	通用
胶合强度/MPa	0.7~1.4	0.7~1.4
甲醛释放量(干燥器法) /(mg·L ⁻¹)	0.5~1.5	0.03~0.1
浸渍剥离(耐水性)/mm	0~15	0~15
耗胶量/(kg·m ⁻³)	120	135
市场参考售价/(元·t ⁻¹)	2 000~2 500	4 000~5 000
耗胶成本/(元·m ⁻³)	270	608
板材参考售价/(元·m ⁻³)	2 800	4 000

注：耗胶成本计算时，UF 胶以 2 250 元/t，豆胶以 4 500 元/t 计。

由表1可知,虽然豆胶成本高于UF胶,但豆胶胶合板售价可为E₁级UF胶产品的1.2~1.5倍;且产品工艺参数与UF胶产品基本相同,生产设备可通用;产品性能上,甲醛释放量明显低于UF胶,胶合强度和耐水性能已非常接近UF胶。

2.2 应用拓展

经过技术升级后的豆胶已经在普通胶合板、细木工板、重组装饰材、三层实木复合地板和多层实木复合地板的基材和贴面等生产领域得到应用。

表2为笔者公司的改性豆胶近3年来在不同产品中的应用情况。

表2 豆基木工胶的应用领域

Tab.2 Application of soybean based wood adhesive

适用产品	适用工艺参数	产品性能
普通胶合板	涂胶量(双面): 350~400 g/m ² ;	胶合强度: 1.0~1.3 MPa;
	热压温度: 95~115 ℃;	甲醛释放量: 0.01~0.02 mg/L
	热压时间: 60 s/mm	
细木工板	热压温度: 110~150 ℃	满足 GB/T 5849-2006《细木
	板芯成型时间: 5~8 min;	工板》要求;
	表、芯复合热压时间: 7~9 min	甲醛释放量: 0.01~0.02 mg/L
4 mm厚柞木单板贴面三层实木复合地板	涂胶量(双面): 350~400 g/m ² ;	浸渍剥离性能满足 GB/T
	热压温度: 95 ℃;	18103-2000《实木复合地
	热压时间: 7~8 min	板》要求
2 mm厚山核桃薄木贴面多层实木复合地板	涂胶量(双面): 350~400 g/m ² ;	满足 GB/T 18103-2000《实
	热压温度: 115 ℃;	木复合地板》要求
	热压时间: 6~7 min	
重组装饰材	涂胶量(双面): 160~180 g/m ² ;	满足刨切加工要求: 板坯含
	板坯固化成型: 常温 7~10 d	水率大于 30%时无崩口现
		象, 刨切装饰单板无撕裂

3 大豆基木工胶的产业前景

随着各方面对豆胶产业关注度的增加,及豆胶性能的逐步优化和完善,豆胶制备技术已日趋成熟,其性能指标已完全能够满足使用要求,具备了产业化发展的条件。在全民关注、政府推动、行业促进、企业奋进的大环境下,大力发展豆胶产业正当其时。面对资源紧缺和环境污染的双重问题,推广和使用具有经济效益和社会效益的新型豆胶,是木材胶黏剂未来的发展方向之一。随着技术进步和人造板行

业的升级换代,豆胶将迎来飞跃式的增长。

未来豆胶将在人造板工业领域的应用:

1) 竹材餐具、竹胶合板、竹地板等竹制品

我国自然资源有限,大力发展竹材人造板是人造板工业未来的发展方向。豆胶对竹材的粘接效果优于UF胶,这是豆胶应用于竹材粘接的一个优势。如南方某竹地板企业采用豆胶粘接的三层结构竹地板浸渍剥离强度优于E₁级UF胶。

2) 普通刨花板和定向刨花板

通过降低豆胶黏度、提高固体含量,使豆胶能够应用于普通刨花板和定向刨花板的拌胶或喷胶,满足刨花板的生产和产品质量标准。

3) 重组木

目前已经通过浸胶和模压小试阶段试验,在工艺技术上基本不存在障碍。

4) 中密度纤维板

研发适用于纤维施胶和干燥系统技术要求的豆胶,或进一步改进豆胶的施胶方式和干燥系统,如湿法施胶,是豆胶应用于中密度纤维板生产的技术关键。

参考文献:

- [1] Sun X S, Wang D, Zhang L, et al. Morphology and phase separation of hydrophobic clusters of soy globular protein polymers[J]. Macromolecular Bioscience, 2008, 8(4): 295-303.
- [2] Sun X, 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.
- [3] Liu Y, Li K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(1): 59-67.
- [4] 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.
- [5] Franzen K L, Kinsella J E. Functional properties of succinylated and a cetylated soy protein[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976, 24(4): 788-795.
- [6] Huang W, Sun X. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(7): 705-708.
- [7] 2014 我国人造板产量呈现增长[J]. 木材工业, 2015, 29(3): 58.
- [8] 杨立新, 陈锡健. 基础生物质合成树脂及其制备方法和应用[P]. ZL200910165325.4.
- [9] 刘大刚. 大豆蛋白质-碳酸钙纳米胶黏剂及其制备方法和应用[P]. ZL201010289400.0.

(责任编辑 姜征、劳万里)