

异氰酸酯树脂胶粘剂刨花板制板工艺研究

顾继友* 高振华 谭海彦 艾军

摘要 研究了用异氰酸酯树脂胶粘剂制造刨花板的工艺条件,详细讨论了热压温度、热压时间、密度、含水率、施胶量和施蜡量对刨花板物理力学性能的影响。结果表明:刨花含水率是继热压工艺三个因素之后的重要影响因子。研究中还发现了“厚度膨胀率平行性”现象,对其进行的深入分析研究揭示了不可逆厚度膨胀率与24 h吸水厚度膨胀率的关系,总结出板材24 h吸水厚度膨胀率的改善只能通过改善不可逆厚度膨胀率获得。研究结果还表明,利用YQJ-A树脂胶粘剂可制造出符合DIN 68763 V 100要求的杨木刨花板。

关键词 刨花板;热压工艺;含水率;异氰酸酯胶粘剂;厚度膨胀率平行性

Studies on Production Technology of Particleboard with Isocyanate Resins

Gu Jiyu Gao Zhenhua Tan Haiyan Ai Jun

(College of Forest Products Industry, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract The production technology for making particleboard with isocyanate resin(YQJ-A) was studied. The effects of hot-pressing temperature, hot-pressing time, density, moisture content(MC), adhesive consumption and wax consumption were discussed in details. The results showed that the hot-pressing conditions and MC of particles in manufacturing particleboard were the most important factors influencing panel's performances. A phenomenon of thickness swell(TS) parallelism was found and analyzed. The relation between irreversible thickness swell and 24 hr. thickness swell were obtained. 24 hr. thickness swell were improved by enhancing the irreversible thickness swell. The test result indicated that poplar particleboard by using YAJ-A resin could meet the demands of Standard of DIN 68736 V100.

Keywords Particleboard; Hot-pressing; Moisture content; Isocyanate resin; TS Parallelism

刨花板用途广泛,在我国一直被认为是具有发展前景的产品^[1],其年产量仅次于胶合板。随着我国木材工业整体水平的提高,人们对刨花板的质量提出了更高的要求,特别是游离甲醛的公害问题已引起普遍关注。因此,开发非甲醛系合成树脂胶粘剂是彻底解决人造板游离甲醛和游离酚污染的有效途径。30年来,许多国家就异氰酸酯树脂胶粘剂在木材加工领域的应用进行了广泛的研究,并取得了许多的成果。到目前为止,世界上已有8个以上的生产厂家以聚异氰酸酯(PMDI)树脂为胶粘剂制造刨花板^[2],我国尚处于试验阶段,无应用实例。

异氰酸酯胶粘剂具有无游离甲醛释放、耐水性和耐

老化性能好、施胶量低、热压周期短、刨花含水率范围广(0~35%)等优点,尤其是对农业剩余物如蔗渣、麦秸、稻秆、麻屑、稻壳等具有良好的粘接性能。此外,异氰酸酯胶粘剂中的API(水性高分子异氰酸酯)已广泛用于胶合木、木质复合材料、层压制品、静电植绒、纸张、涂料生产^[4]。国内近年来API多用于指接材、胶合木等的生产。

本研究对笔者自行开发研制的异氰酸酯树脂胶粘剂用于木质刨花板的制造工艺进行了探讨,特别对刨花板的尺寸稳定性进行了深入研究。

1 试验材料和方法

1.1 材料

1.1.1 刨花 实验室自制,所使用树种:

① 混杂木片,购自小兴安岭,为杨木(*Populus*)、桦木(*Betula* spp.)、椴木(*Tilia* pp.)、水曲柳(*Fraxinus*)

收稿日期 1998-11-26
本研究为国家“九五”科技攻关“人造板胶粘剂制造技术研究”专题的一部分。
* 东北林业大学林产工业学院教授,哈尔滨 150040

mandshurica)、柞木(*Quercus mongolica*)混和

② 小黑杨(*Populus simonni*),采自哈尔滨植物园

2种刨花板筛分值及外观形状见表 1

1.1.2 胶粘剂 自行研制的异氰酸酯树脂胶粘剂(YQJ-A),其性能指标如下:

粘度 /mPa·s, 20℃

78~ 190

NCO含量 %

10~ 15

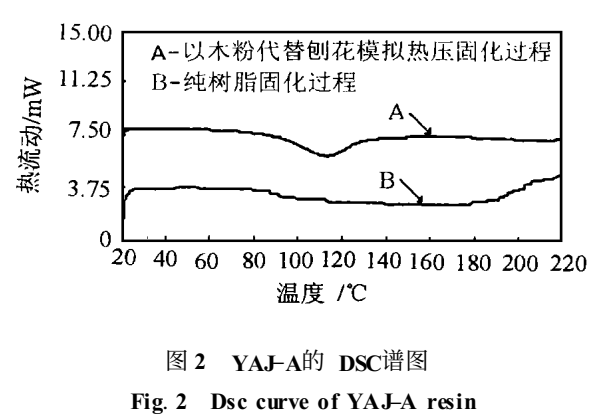
固体含量 %

70± 1.0

1.1.3 防水剂 液体石蜡.

1.1.4 脱模剂 自制.

1.2 试验方法



刨花种类	重量 %								
	+ 4目	+ 6目	+ 8目	+ 10目	+ 16目	+ 20目	+ 30目	+ 40目	- 40目
混杂刨花	12.9	14.8	13.9	9.6	20.7	10.5	8.5	2.8	6.3
纯杨木刨花	7.4	12.9	13.5	11.2	22.8	8.2	11.4	3.7	7.8
外观形状	宽薄片	宽薄片	宽长片	宽长片	窄长	窄长	细针杆状	细针杆状	针状细末

1.2.1 制板条件 试验板幅面为 325 mm× 355 mm,名义厚度 12 mm;施胶量 3%~ 6%,施蜡量 1%~ 3%;热压温度 130~ 170℃,热压时间 2~ 6 min,热压压力 3.6 MPa 热压工艺曲线见图 1

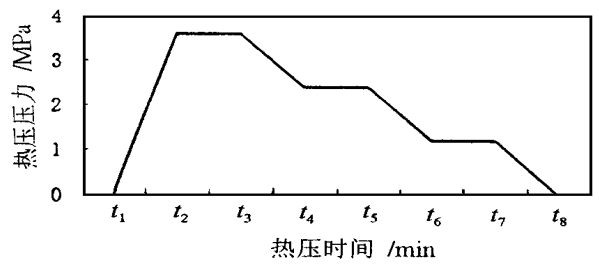


图1 热压工艺曲线

Fig. 1 Hot-pressing technical curve

1.2.2 制板工艺流程

刨花制备→施胶→铺装→预压→热压→检测

按 GB/T 4897-92测定板材静曲强度、内结合强度、密度和含水率;按德国 DIN 68763 V 100测量其吸水厚度膨胀率、湿内结合强度和不可逆厚度膨胀率

表2 热压温度与刨花板物理力学性能的关系

Tab. 2 Relations between properties of PB and hot-pressing temperature

热压温度 /℃	密度 /kg·m ⁻³	静曲强度 /MPa	弹性模量×10 ³ /MPa	内结合强度 /MPa	湿内结合强度 /MPa	2 h吸水厚度膨胀率 %	24 h吸水厚度膨胀率 %	不可逆厚度膨胀率 %
125	612	25.89	2.52	0.79	0.27	6.04	10.96	4.64
130	651	28.18	2.66	0.92	0.34	5.17	13.30	4.80
140	655	28.94	2.81	0.91	0.31	6.16	14.28	5.70
150	668	30.32	2.96	0.86	0.34	5.28	13.79	5.36
160	673	32.28	3.12	0.96	0.34	5.38	14.63	5.80
170	685	34.14	3.23	0.96	0.40	5.18	14.82	6.78

注:板名义厚度 12 mm,施胶量 5%,施蜡量 1%,刨花含水率 12.6%,热压时间 3.5 min;* 为纯杨木刨花,含水率 9.7%,热压时间 5 min,余相同.

2 结果和讨论

2.1 热压温度对刨花板性能的影响

为准确选定异氰酸酯树脂胶粘剂制造刨花板的适宜热压温度,采

用 Perkin-elmer DSC-7差式扫描量热仪 YAJ-A进行 DSC分析 (见图 2).

由图 2可见,YAJ-A纯树脂的固化反应不明显,但在有水分存在的实际热压过程中,其固化反应明显且激烈,反应从 65℃开始,在 112.6℃时反应最剧烈,到 147.47℃时固化反应结束,体系形成强有力的体形结构.因此热压温度选择 150℃

混杂刨花(以下除标明用纯杨木刨花外,均为混杂刨花)在 130~ 170℃压制刨花板,其性能见表 2

表 2中试验数据表明,热压温度对刨花板的各项性能有一定影响.当热压温度为 130℃,胶粘剂即固化良好,与 DSC差热分析结果相吻合,除 24 h吸水厚度膨胀率外,板子的各项性能均大大超过德国 DIN 68763 V 100类刨花板的要求,随着热压温度的提高,刨花板的各项性能指标总体上都呈增大趋势.因为热压温度升高,增加了板内刨花的可恢复变形和塑性变形成分,同时使异氰酸酯树脂的固化机理也略有改变,如各种取代脲的形成,使胶粘剂内部交联度增大,内聚力也相应提高.二者共同作用使刨花板的各项性能呈增大趋势,同时也造成了内应力增大,致使 24 h吸水厚度膨胀率和不可逆厚度膨胀率增大.试验还表明,当热压温度降至 125℃,热压时间 5 min,施胶量 5%时,用纯杨木刨花制板,虽然刨花板的各项性能会略微下降,但仍可满足德国 DIN 68763 V 100的要求.

2.2 热压时间对刨花板性能的影响

不同热压时间压制的刨花板的性能见表3

上述试验表明,热压时间小于3 min时,刨花板虽然也具有较好的综合性能,但因板坯含水率较高,排汽时间不足,易发生鼓泡。而热压时间大于4 min时,卸压后板的终含水率较低,板的整体收缩加大,致使其可恢复弹性变形部分也相应增加,结果导致刨花板的吸水厚度膨胀率呈提高的趋势。因此热压时间在3~4 min内刨花板具有最好的综合性能。

2.3 施胶量与和施蜡量对刨花板性能的影响

不同施胶量和施蜡量时,刨花板的性能测试结果见表4与表5

试验结果表明,在一定范围内施胶量明显地影响刨花板的各项性能,施蜡量对板的性能无显著影响。施胶量大于5%、施蜡量大于1%,板的性能无明显提高。但施蜡量过多易污染界面,提高成本且对提高胶

合强度无益;施胶量低时,虽能满足强度要求,却无法形成一定量的胶接盈余,以抗衡在潮湿环境下的强大应力释放,板的厚度膨胀率明显增大。

2.4 密度对刨花板性能的影响

刨花板密度与板性能的关系见表6

表6表明,异氰酸酯树脂胶粘剂刨花板的密度对刨花板性能的影响规律与常规胶粘剂刨花板如脲醛胶刨花板规律相近。

2.5 含水率与对刨花板性能的影响

刨花含水率对板性能的影响见表7

表7表明,刨花含水率是影响板材性能的一个显著因子。当刨花含水率为10%~16%时,具较好的综合性能;刨花含水率过低,刨花弹性变形大,塑性变形小,导致刨花板内应力大。在相同条件下所压制的刨花板密度趋小,同时伴随着各项性能的下降。随着刨花含水率的增加,刨花的塑性变形成分增加,有利于

板的密实化,因此有利于板的性能提高,尤其对降低刨花板24 h吸水厚度膨胀率有效。然而随刨花含水率的增大,水与异氰酸酯反应,使有效的化学键结合减少,致使刨花板的内结合强度、静曲强度和弹性模量下降。在本试验条件下,当刨花含水率进一步提高到接近纤维饱和点时,其性能又有提高的趋势。这是因为虽然化学键结合减少,但含水率的提高大大降低了半纤维素和木素的玻璃化温度^[3],使木材的流动性增加,更有利于塑性变形的形成,且具有木素结合的可能,结果使刨花板的尺寸稳定性有所提高。不过由于有效的化学键结合减少,导致刨花板力学性能下降。

2.6 纯杨木刨花制板试验

利用纯杨木刨花压制12 mm厚刨花板。刨花含水率11%~13%,施胶量3%,施蜡量1%,热压温度150℃,热压时间为3.5 min。所制得的纯杨木刨花板性能: $d=0.709\text{ g/cm}^3$, $MOR=39.80\text{ MPa}$, $MOE=4.17\times 10^3\text{ MPa}$, $IB=0.7\text{ MPa}$,湿 $IB=0.34\text{ MPa}$,2 h $TS=3.97\%$,24 h $TS=11.17\%$,不可逆 $TS=1.68\%$ 。可见虽然热压时间缩短为3.5 min,纯杨木刨花的性能亦达到了DIN 68763 V100标准。

2.7 “厚度膨胀率平行性”现象及讨论

将2.1~2.5试验结果中的“24 h吸水厚度膨胀率”和“不可逆厚度膨胀率”指

表3 热压时间与刨花板物理力学性能的关系

Tab. 3 Relations between properties of PB and hot-pressing time

热压时间	密度 kg/m ³	静曲强度 M Pa	弹性模量×10 ³ M Pa	内结合强度 M Pa	湿内结合强度 M Pa	2 h吸水厚度膨胀率/%	24 h吸水厚度膨胀率/%	不可逆厚度膨胀率/%
2.0	619	21.65	2.18	0.57	0.25	4.78	11.20	4.00
3.0	636	25.07	2.55	0.77	0.33	4.48	11.98	4.01
4.0	653	26.63	2.72	0.83	0.32	4.24	12.21	5.11
5.0	677	26.34	2.81	0.81	0.30	4.62	12.43	3.86

注:刨花含水率16.4%,热压温度170℃,余同表2

表4 施胶量与刨花板物理力学性能的关系

Tab. 4 Relations between properties of PB and adhesive consumption

施胶量/%	密度 kg/m ³	静曲强度 M Pa	弹性模量×10 ³ M Pa	内结合强度 M Pa	湿内结合强度 M Pa	2 h吸水厚度膨胀率/%	24 h吸水厚度膨胀率/%	不可逆厚度膨胀率/%
3	629	22.07	2.53	0.57	0.07	20.44	25.09	17.69
4	626	23.64	2.57	0.58	0.17	14.15	17.58	10.14
5	615	28.05	3.03	0.76	0.31	8.79	13.31	6.17
6	669	28.54	3.11	1.21	0.34	5.71	11.59	4.53

注:刨花含水率12.4%,热压温度170℃,余同表2

表5 施蜡量与刨花板物理力学性能的关系

Tab. 5 Relations between properties of PB and wax consumption

施蜡量/%	密度 kg/m ³	静曲强度 M Pa	弹性模量×10 ³ M Pa	内结合强度 M Pa	湿内结合强度 M Pa	2 h吸水厚度膨胀率/%	24 h吸水厚度膨胀率/%	不可逆厚度膨胀率/%
1	669	28.54	3.11	1.21	0.34	5.71	11.59	4.53
2	640	28.53	3.23	1.35	0.35	4.25	11.40	4.51
3	666	28.98	3.17	1.28	0.39	4.08	11.80	4.59

注:施胶量6%,刨花含水率24.4%,热压温度170℃,余同表2

表6 板密度与刨花板物理力学性能的关系

Tab. 6 Relations between properties of PB and board densities

密度 kg/m ³	静曲强度 M Pa	弹性模量×10 ³ M Pa	内结合强度 M Pa	湿内结合强度 M Pa	2 h吸水厚度膨胀率/%	24 h吸水厚度膨胀率/%	不可逆厚度膨胀率/%
420	3.86	0.22	0.08	0.06	9.88	11.90	4.45
539	16.04	1.61	0.41	0.18	9.92	12.89	5.87
649	27.52	3.00	0.83	0.33	10.19	14.42	7.18
752	32.73	3.73	0.97	0.45	8.40	14.44	7.35
797	33.92	3.62	0.74	0.52	6.81	10.64	3.53

注:刨花含水率21.2%,热压温度170℃,余同表2

表 7 刨花板含水率与刨花板物理力学性能的关系

Tab. 7 Relations between properties of PB and MC of particles

刨花含水率 %	密度 kg/m ³	静曲强度 M Pa	弹性模量×10 ³ M Pa	内结合强度 MPa	湿内结合强度 MPa	2 h 吸水厚度膨胀率 %	24 h 吸水厚度膨胀率 %	不可逆厚度膨胀率 %
1.6	594	15.31	1.83	0.45	0.11	13.35	23.82	16.87
6.8	631	27.72	2.97	0.99	0.32	6.23	20.18	12.09
10.8	639	26.91	2.92	1.04	0.28	6.16	17.58	10.89
16.3	634	25.57	2.61	0.85	0.19	9.57	17.97	11.64
19.9	629	22.24	2.29	0.66	0.19	7.54	14.59	7.79
24.4	633	22.28	2.25	0.65	0.22	8.15	13.99	7.34
29.7	659	22.31	2.20	0.64	0.25	8.75	13.38	6.88

注: 热压温度 170℃, 余同表 2

标作图, 回归后得到两条平行或近似平行的曲线, 这种现象被称为“厚度膨胀率平行曲线”现象, 如图 3 所示。这种现象说明:

① 刨花板的热压过程中, 热压时间、热压温度、施

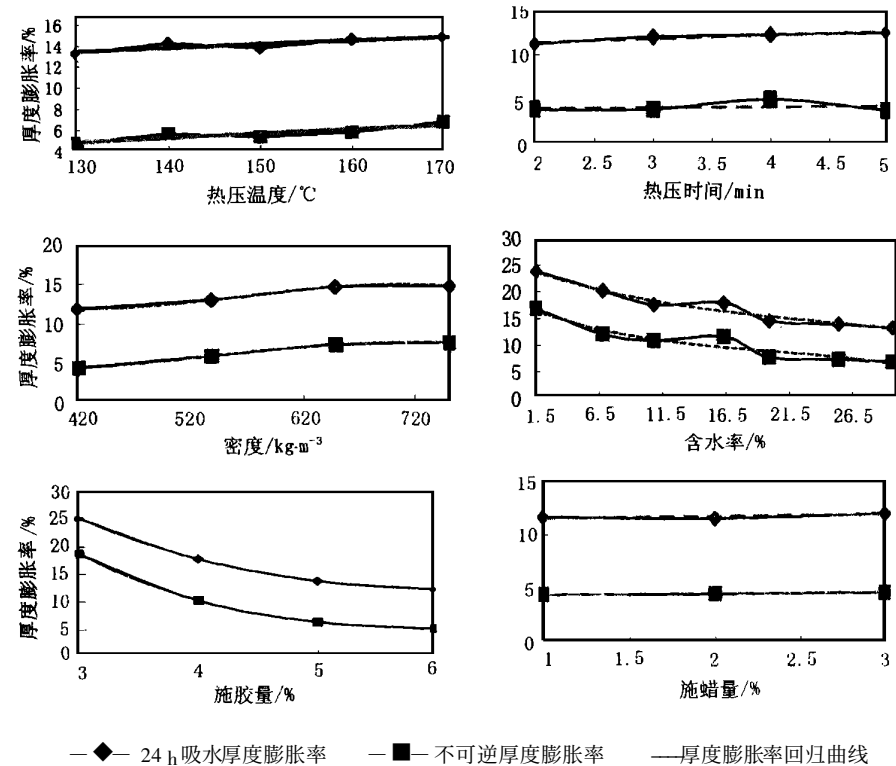


图 3 制板工艺与刨花板 24 h 吸水厚度膨胀率及不可逆厚度膨胀率的关系

Fig. 3 Relations among manufacturing conditions and TS/ITS

胶量、施蜡量、刨花板的密度及刨花含水率对刨花板 24 h 吸水厚度膨胀率和不可逆厚度膨胀率的影响具有相同的规律, 两者之间存在着一个恒定的差值。

② 刨花板 24 h 吸水厚度膨胀率由可逆厚度膨胀率和不可逆厚度膨胀率所构成。可逆厚度膨胀率为一个常数, 主要与所用木材的树种有关, 即与高分子材料自身的弹塑性相关。用混杂刨花制造异氰酸酯树脂胶粘剂刨花板时, 根据对试验数据的统计分析, 其可逆厚度膨胀率约为 $(7.2 \pm 0.6)\%$ 。不可逆厚度膨胀率产生的原因有: a. 可恢复变形的恢复; b. 胶接点破坏产生的不可逆性变形; c. 氢键经“破坏—形成”而造成

的厚度差。

刨花板具有三种变形, 即弹性变形、可恢复变形及永久变形。当刨花板从热压机卸出后, 弹性变形立即伴随着应力的平衡而基本上得以消除, 因此残留于板中的只剩下可恢复变形和永久变形。永久变形不可恢复, 因此影响不可逆厚度膨胀率的只能是可恢复变形。当弹性变形消失后, 板内的应力和变形都暂时达到一个平衡状态, 随着时间的推移, 伴随可恢复变形的缓慢恢复, 板内的应力和变形又达到一个新的平衡, 只是变形的减少是以应力的增大为代价 (在 2~3 天的时间内, 可忽略蠕变和松弛的影响)。当刨花板浸入水中或受潮时, 水分进入板内, 刨花吸水膨胀引起应力释放, 促使进一步的变形恢复, 伴随着应力变化还会造成胶接点的破坏。由于水分大量的进入, 刨花板内的氢键遭到破坏, 当干燥时, 随着含水率的降低, 氢键又逐渐形成。此时, 虽然刨花内部的氢键基本上不受影响, 但刨花之间氢键的可逆性差, 从而产生一个厚度差。刨花板吸水后产生的应力释放导致了刨花板的不可逆厚度膨胀, 所以减少刨花吸水厚度膨胀率关键在于最大限度地减少其内部残余应力。

因此, 凡能降低不可逆厚度膨胀率的措施如降低热压温度、缩短热压时间、提高胶的内聚强度、改善界面胶接等都能改善 24 h 吸水厚度膨胀率。

3 结论

- 1) 利用混杂刨花和自行合成的异氰酸酯树脂胶粘剂, 在热压温度为 150℃, 热压时间为 3.5 min, 施胶量 5%, 施蜡量 1% 条件下, 可制得符合德国 DIN 68763 中 V 100 标准的防水板。用此工艺压制的纯杨木刨花板亦能达到同样效果。
- 2) 异氰酸酯树脂胶粘剂具有热压温度低、热压时间短的特点; 刨花含水率对刨花板的性能影响明显大于使用其它胶种的刨花板。

(下转第 2 页)

4.3 断裂力学在胶合工艺上的应用

木材胶合是木制品和家具广泛应用的生产工艺。胶合系统的胶合强度是胶合质量的重要性能指标。并在胶合过程中,往往由于气泡或胶合面的收缩而出现裂纹,并在一定条件下,进一步扩展直至破坏。通过对胶合系统和刨花板断裂韧性的测试^[21],不仅可以评价刨花板质量,而且可以选择优化胶合工艺,保证足够的胶合强度和较好的抵抗裂纹扩展能力。

5 结束语

断裂力学是固体力学与工程实际紧密结合的产物。从提出至今 50年来,研究工作十分活跃,在木材科学中的进展更是引人注目。尽管在理论、测试技术、计算方法上存在争议和不成熟之处,但断裂力学对于木材加工工艺的改进,木材及木制构件的安全性和使用寿命的评价将起着越来越重要的指导作用。

6 参考文献

- 1 胡传炯.断裂力学及其工程应用.北京:北京工业大学出版社, 1989
- 2 孙艳玲.木材断裂力学的研究.北京林业大学学报, 1997, 19(3): 85~ 92
- 3 Parhizgar S, Zachary L W, Sun C T. Application of the Principle of Linear Fracture Mechanics to the Composite Materials. Int. J. Fract., 1982, 20: 3~ 15
- 4 Triboulot P, Jodin P, Pluvinaige G. Validity of Fracture Mechanics Concepts Applied to Wood by Finite Element Calculation. Wood Sci. and Tech., 1984, 18: 51~ 58
- 5 John K, Madsen B. Duration of Load Effects in Lumber. Part I: A Fracture Mechanics Approach. Can. J. Civil Eng., 1982, 9(3): 502~ 514
- 6 Smith I, Chui Y H. Factors Affecting Mode I Fracture Energy of Plantation-grown Red Pine. Wood Sci. and Tech., 1994, 28: 147~ 157
- 7 Schniewind A P, Ohgama T, Aoki T, et al. Effect of Specific Gravity, Moisture Content, and Temperature on Fracture Toughness of Wood. Wood Sci., 1982, 15(2): 101~ 109

- 8 Wu E M. Application of Fracture Mechanics to Anisotropic Plates. Am. Soc. Mech. Eng., J. Appl. Mech., 1967, 34(4): 967~ 974
- 9 Walsh P F. Linear Fracture Mechanics in Orthotropic Materials. Eng. Fract. Mech., 1972, 4: 533~ 541
- 10 Mandei J F, McGarry F J, Wann S S, et al. Stress Intensity Factors for Anisotropic Fracture Test Specimens of Several Geometries. J. Composite Mater., 1974, 8: 106~ 116
- 11 Domel D R, Smith F W. Effect of Orthotropic Material Properties on Stress Intensity Factor Calculations. Dept. of Mech. Eng. Colorado State Univ., Ft. Collins. Colo., 1988
- 12 Motoi Yasumura, Laurent Daudeuille. Fracture Analysis of Bolted Timber Joints under Lateral Force Perpendicular to the Grain, 1996, 42(3): 225~ 233
- 13 Stanzl-Tschegg S E, Tan D M, Tschegg E K. New Splitting Method for Wood Fracture Characterization 1995, 29(1): 31~ 50
- 14 Barrett J D. Effect of Crack-front Width on Fracture Toughness of Douglas-fir. Eng. Fract. Mech., 1976, 8(4): 711~ 717
- 15 Boatright S W J and Garrett G G. On the Statistical Approach to Fracture Toughness Variations with Specimen in Wood. Eng. Fract. Mech., 1980, 13: 107~ 110
- 16 Stanzl-Tschegg S E, Tan D M, Tschegg E K. Mode II Fracture Tests on Spruce Wood. Mokuzai Gakkaishi, 1996, 42(7): 642~ 650
- 17 Boatright S W J, Garrett G G. The Effect of Knots on the Fracture Strength of Wood. II: A Comparative Study of Methods of Assessment, and Comments on the Application of Fracture Mechanics to Structural Timber. Holzforschung, 1979, 33(3): 72~ 77
- 18 Murphy J F. Using Fracture Mechanics to Predict Failure of Notched Wood Beams. Proc. 1st Inter. Conf. On Wood Fracture, Banff, Alberta, 1979, 159~ 173
- 19 Foschi R O, Barrett J D. Glued-laminated Beam Strength: A model. J. of the Struct. Div., Am. Soc. Civil Eng., 1980, 106(ST8): 1735~ 1754
- 20 Triboulot P, Asano I, Ohta M. An Application of Fracture Mechanics to the Wood Cutting Process. Mokuzai Gakkaishi, 1983, 29(2): 111~ 117
- 21 Zlezwioz L B, Wilson J B. Fracture Mechanics of Particleboard Using Nonlocal Theory. Wood Sci., 1981, 14(2): 65~ 72

(上接第 10页)

3) 24 h 吸水厚度膨胀率由可逆厚度膨胀率和不可逆厚度膨胀率构成,可逆厚度膨胀率可为一个常数。凡能降低不可逆厚度膨胀率的措施都能改善 24 h 吸水厚度膨胀率。

参加本试验的还有王东香、方玉华同志。

4 参考文献

- 1 朱元鼎.我国人造板工业现状与发展趋势.林产工业, 1998, 25(4): 1~ 3
- 2 高桥昭博.木质人造板用异氰酸酯胶粘剂.旧木材工业, 51(12): 575~ 576
- 3 冉全印.木材用水基聚氨酯胶粘剂技术进展.粘接, 1994, 15(3): 22~ 24, 38
- 4 陆文达.木材改性工艺学.哈尔滨:东北林业大学出版社, 1993, 52~ 55