

木材胶合技术的发展动向

王金林

(中国林科院木材工业研究所)

一、前 言

木材工业的发展与胶粘剂和胶合技术的进步密切相关,石油化学工业的迅速发展,给木材工业提供了品种多样的胶粘剂。自1909年des H. Baekeland 发明酚醛树脂以后,1930年的尿素树脂、1939年的聚酯酸乙烯树脂、1941年的三聚氰胺树脂,直到间苯二酚、聚酯和环氧树脂以及合成橡胶等胶粘剂的相继出现^[1],推进了胶合技术的进步,不仅增加了木材胶合制品的品种,而且提高了产品的耐水和耐候等性能,从而促进了木材工业的发展。

但是,由于石油是有限资源,世界森林资源也日趋减少,且木材材质下降,社会对木材胶合制品的品种和性能要求越来越高,使胶粘剂和胶合技术的研究开发面临许多新的课题。为了适应形势的需要,许多国家不仅致力于扩大胶粘剂的原料来源、增加胶粘剂的品种和提高胶粘剂质量的研究,而且深入开展胶合机理、胶合技术和扩大应用范围等方面的研究工作,并取得了显著的进展。

二、木材胶粘剂的新进展

1. 低游离甲醛的脲醛树脂

在木质人造板生产中,脲醛树脂的价格低廉、使用方便,因而在许多国家中均占胶粘剂需要量的第一位。但是,脲醛树脂胶合剂制品释放出的甲醛对人体的毒害早已为人们所知,并已成为世界性的问题。美国化学工业毒性研究所的试验报告证实了甲醛对鼠类的致癌作用^[2]。在高浓度下对人体同样是有毒的。

为了减少游离甲醛释放量,通常采用制造低甲醛含量的胶粘剂、使用特殊添加剂及严格控制胶合条件等方法。但是过份强调低甲醛释放量,则胶粘剂的胶合性能和胶合耐久性就难以保证。为此,德

国对甲醛释放量较高的E2、E3级刨花板进行一定的加工处理后(如表面涂装等)也可以用作内部装修材。

在日本,为了减少游离甲醛释放量,将胶合板用脲醛树脂的甲醛对尿素的摩尔比从1.8下降到1.6~1.4^[3],刨花板用的脲醛树脂可低至1.3~1.2。经过种种努力,胶合性能得到补强的“准无臭”型胶粘剂已经在工厂得到使用,并相继开发了“ α 烯炔-无水马来酸树脂胶粘剂”、“水性高分子——异氰酸酯胶粘剂(水性乙烯聚醚胶粘剂)”和“酸固化型醋酸乙烯乳液胶粘剂”等非甲醛系的胶粘剂。

2. 天然植物资源的利用

人们很早就开始研究利用木材和树皮中存在的单宁和木素等多元酚作为胶粘剂的原料,最近,特别是在南非,由于金合欢树皮单宁制备和利用技术的进步,已经在室外用碎料板的制造中得到应用。目前,针叶树单宁的应用研究亦引起了人们的重视,这是由于针叶树的单宁含有与甲醛反应性能良好的均苯三酚(根皮酚)成分之缘故。

南非Pizzi氏^[4]在该领域的研究活动最引人注目。他先后进行了单宁与脲醛树脂混合使用方法、单宁与间位羧基苯胺共缩合的速固化型单宁树脂及用醋酸铈作催化剂的刨花板低温胶合法等项研究开发工作。

3. 异氰酸酯化合物的应用

以异氰酸酯化合物作刨花的结合剂,在用量不足脲醛树脂一半的条件下,制成的刨花板仍具有良好的物理力学性能,其强度可以与酚醛树脂刨花板相比^[5],在氨基树脂中加入少量的二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)可以大幅度提高碎料板的内结合强度^[6]。

异氰酸酯化合物与其它单体组合利用的方法之一,是水性乙烯聚醚(API),这种胶粘剂是

收稿日期:1991.11.5.

MDI总溶于聚乙烯醇水溶液和丁苯橡胶的混合液中而形成的一种胶液,可在常温下迅速固化并具有很高的胶合强度,由于它可用于高含水率木材的胶合,所以不仅在各种木工作业而且在胶合木和木质人造板等方面也被广泛地使用。

在异氰酸酯化合物交联反应的试验方面,还有与间苯二酚树脂的反应、与丙酮树脂的反应、与聚醋酸乙烯树脂乳液的组合等。

三、木材胶合技术的发展

1. 木材加热与胶合

为了提高木材干燥效率,通常采用高温干燥。但是,这种方法会引起木材的热变性,给胶合带来很大影响。有关木材干燥和胶合之间的关系,包括由于加热引起的木材化学变化,已经发表了许多文章和报告。

Suchsland等人^[7]就一种松木单板干燥条件和胶合性能进行了研讨,指出:单板经260℃加热干燥,抽提成分的存在成为胶合性能下降的原因之一。Chow^[8]用红外线跟踪在空气及氮气中以100℃~240℃连续加热时的美国云杉木材表面的变化,发现1730cm⁻¹的羰基吸收和3350cm⁻¹的羟基吸收因加热而发生变化,他指出:木材胶合活性的下降是木材表面氧化、羧基显著增加所造成的,而抽提成分可对表面氧化起催化剂作用。

Casilla等人^[9]通过检测圆锥形木材试件以一定的速度向液体中浸渍时力的变化来研究木材的湿润性,研究指出:由于干燥而引起木材湿润性下降的程度因液体pH值的不同而异,所以胶粘剂的pH值差异对于高温干燥材胶合性能的影响也不同。该报告可以用来解释苯酚树脂和氨基树脂对干燥木材胶合性的差异。

Poblete等人^[10]观测了刨花板热压时木材成分的变化情况,结果发现:热压时木材发生酸游离,木材残存的乙酰基减少,其下降的比例在有氯化铵和甲醛存在时就更大;热压过程中半纤维素分解,可溶性的阿拉伯糖和木糖增加,热压时的化学成分变化情况因树种不同而异。热压过程中木材pH值下降,越是在刨花板的心部越大,脲醛树脂的水解是令人担心的。然而,Dinwoodie认为板子性能劣化并不是由于树脂的水解,而是基于胶层的机械破坏。

为防止木材高温干燥时表面活性下降,采用硼砂处理木材表面是有效的方法^[11],其处理效果因

树种不同略有差异,但这种方法似乎可抑制干燥时挥发性脂肪酸和树脂酸的产生。

2. 抽提物成分对胶合的影响

木材中含有的许多成分阻碍它与胶粘剂的亲合、抑制树脂的固化反应,如木材中含有的微量酚类成分就能阻碍聚酯树脂的聚合。今村等人^[12]在有关南洋龙脑香科木材胶合的报告中指出:酚类成分中的阿魏酸、没食子酸和香草醛酸等都会给胶合带来不良影响。

在查找阻碍胶合的物质方面,一般采取向胶粘剂中加入木材的热水、碱和各种溶剂抽提物,以检验其对胶合的影响,然而要鉴别抽提物中哪种成分影响着胶合是困难的。

Plomley等人^[13]在肯宁汉南美杉单板上涂布木材抽提液和单宁,试验其对于酚醛树脂和间苯二酚树脂的胶合性能。试验结果发现水解单宁、鞣花酸、栲精可引起胶合强度的下降,其原因是这些物质使胶粘剂的pH值下降。橡树木材用酚醛树脂胶合困难的原因是木材中含有pH缓冲容量大的抽提成分,若在胶粘剂中添加酪蛋白碳酸钠可以改善其胶合性能。

阿部等人^[14]也研究了南洋龙脑香木材抽提成分对酚醛树脂固化的障碍,认为强酸性的抽提成分影响最大。另外还有报告指出,酚醛树脂的固化状况因抽提物成分的酸度和树脂本身的碱量不同而异,抽提物成分的pH缓冲容量也是影响因素之一。

山岸等人研究了抽提物对脲醛树脂胶粘剂的pH值和凝胶时间的影响。赤池等人的试验证实南洋龙脑香科木材的热水抽提物对脲醛树脂胶粘剂的pH值和凝胶时间有较大的影响。此外还有有关醚类溶剂的抽提物延缓脲醛树脂胶凝的报告。另外,象羯布罗香树属木材的胶合,用疏水性树脂胶涂布的胶合面,胶粘剂中的水分向木材内的渗透受阻,这时只要在胶粘剂中添加少量溶剂,可以改善其胶合状况^[15]。

3. 高含水率木材的胶合

木材的胶合一直是以干材为对象的,但是从节能、提高生产率及木材出材率等方面考虑,湿材胶合更经济、合理。

Murphy等人^[16]在进行高含水率木材胶合的试验中,使用热压机或热风将被胶合的表面加热干燥,用酚醛·间苯二酚树脂作胶粘剂,取得了良好的效果。星通氏用间苯二酚树脂对含水率20%的木

材进行了指接试验; Troughton等人^[17]用苯酚·间苯二酚树脂胶, 将含水率为170%的针叶树材置于烘箱中在加热状态下进行了胶合试验。

通常, 甲醛缩合树脂胶粘剂的固化受水分的影响, 含水率高则固化程度低, 同时水分又促进胶粘剂向木材内渗透, 所以胶合性能就差。为此, 湿材的胶合宜用聚氨酯和环氧树脂胶粘剂。唐泽等人有关湿材胶合的评价, 名取氏有关湿材加工胶合木的报告都认为聚氨酯和环氧树脂胶粘剂是适合湿材胶合的。

高含水率木材在胶合方面必须解决的技术问题还很多, 特别是胶合耐久性等应着重考虑。

4. 无胶胶合

利用与传统的胶粘剂概念不同的材料进行木材胶合称为无胶胶合。例如利用硫的胶合和通过对木材表面氧化处理增加活性进行的胶合。

Meyer等人^[18]在分别用硫胶合木材和用硫置换部分脲醛树脂胶制华夫板的试验中, 发现华夫板的物理力学性能与仅用脲醛树脂的板材相近。从喇曼光谱的分析结果发现, 形成了 CH_2-S 结合, 从而带来了胶合效果。

Johns等人^[19]对木材表面氧化处理增加活性进行了胶合试验。首先用过氧化氢或硝酸处理木材表面, 接着再用木素磺酸铵、糠醇及马来酸或无水马来酸进行处理。Young等人^[20]为探讨其胶合机理, 利用电子光谱检测木材表面, 发现其表面存在许多木素和抽提物, 因而成为疏水性表面。Roffael等人^[21]用显微镜观察了用六亚甲基四胺和硫酸处理的橡木刨花板的胶层, 发现胶层是由析出的苯酚性成分构成的。这样的胶合方式若用单宁作交联剂, 将提高板子的胶合耐水性能。

5. 快速固化胶合技术

为了提高人造板和木材胶合的生产率, 工艺方面强烈希望研究开发快速胶合方法。目前实际所采取的有: 脲醛树脂和固化剂二液分别涂布法。

Baxter等人^[22]开发的以间位氨基苯酚和苯酚的共缩合树脂为A组分、以间苯二酚和苯酚的共缩合树脂为B组分的密月胶粘剂。A、B两种组分一边混合一边涂布于木材表面, 胶液可以在短时间内固化; Pizzi等人则利用间位羧基苯胺和苯酚、间苯二酚及单宁组合成常温固化型的胶粘剂。

Pizzi等人^[23, 24]以加入适量固化剂调整pH值为8左右的苯酚·间苯二酚共缩合树脂作为A组分, 将不加固化剂、pH值调整约为11的苯酚·间

苯二酚共缩合树脂作为B组分, 然后分别将它们涂布于胶合表面, 通过加压的方式可在短时间内制成胶合层积材。另外, 用单宁代替间苯二酚树脂, 胶合30分钟后即可进行机械加工。这种方式在南非已经达到了实用化的阶段。为了弥补使用单宁时胶层易干的缺点, 常在胶粘剂中加入醛糖, 糖醛还可以用来减缓蜜月型胶粘剂的固化速度。

以上介绍了目前木材胶粘剂和胶合技术的发展动向, 另一方面, 从近年来国外在胶合板、刨花板、单板层积材、家具和建筑等方面所用胶粘剂的组成来看, 出现了单一型胶粘剂减少、复合型胶粘剂增加的趋向。例如, 为了防止热固性的脲醛树脂老化而加入热塑性的聚醋酸乙烯或聚乙烯醇。今后木材工业对胶粘剂的需求将是多用途、多品种的。另外, 由于木质材料与非木质材料的复合制品不断增加, 因而新型的复合胶粘剂也将逐渐出现。

近年来, 利用核磁共振波谱(NMR)分析甲醛缩合树脂胶粘剂结构的研究取得了显著进展, 同样对各种胶粘剂的胶合固化机理和结构也应是经常性的研究课题。

此外, 利用天然资源和木材液化制造胶粘剂的研究也将寄予很大的希望。

(责任编辑 姜征)

参 考 文 献

- [1] 半井勇三, 1977, 木材胶合和胶粘剂, 日本森北出版株式会社。
- [2] 富田文一郎, 1987, 木材胶合动向, 木材科学, 4。
- [3] 小西信, 1985, 胶粘剂的进展, 木材工业(日), 11: 552-555。
- [4] 田村靖夫, 1985, 木材胶合的最新发展, 木材学会志, 7: 521-527。
- [5] 滝钦二, 1988, 木材工业的最前沿-3. 胶合, 木材工业(日), 11: 531-536。
- [6] Deppe, H.J., 1977, Ibid, 35: 295-299。
- [7] Suchsland, O. and Stevens, R.R., 1968, Ibid, 18: 38-42。
- [8] Chow S.Z., 1971, Wood Sci, 5: 27-39。
- [9] Casilla, R.C. and Chow S., 1981, Wood Sci. Technol., 15: 31-43。
- [10] Poblete, H., Roffael, E., 1985, Holz als Roh-und, Werkst., 43: 57-62。
- [11] Chow S., 1975, Forest Prod. J., 25: 41-48。
- [12] 今村博之等, 1970, 林试研报, 232: 65-96。

(下转第53页)

表3 干燥工艺调整系数

加热温度及系数		单板密度及系数		含水率及系数			
温度(℃)	系数	密度(g/cm ³)	系数	初含水率(%)	系数	终含水率(%)	系数
140	1.333	0.350	0.70	50	0.675	20	0.745
151	1.230	0.400	0.80	60	0.795	18	0.780
159	1.149	0.450	0.90	70	0.900	16	0.815
167	1.089	0.500	1.00	80	1.000	14	0.860
173	1.047	0.550	1.10	90	1.100	12	0.900
176	1.000	0.600	1.20	100	1.200	10	0.945
190	0.939	0.650	1.30	110	1.290	8	1.000
200	0.872	0.700	1.40	120	1.380	6	1.070
230	0.676	0.750	1.50	130	1.453	4	1.150
250	0.556	0.800	1.60	140	1.520	2	1.260

经长期实验,用上式调整的干燥工艺基本准确,也易于掌握。表3为干燥工艺调整系数。⑤薄木修整:包括剪除毛边和缺陷及拼接。

二、薄木的使用

1.拼接:指将两张以上的薄木拼接成幅面较大的整张薄木。使用的拼接材料有热熔胶线或胶纸,用胶纸拼接须砂光。此外,还可利用刨切薄木的边角余料拼成各种图案,胶贴在底层纸上,再贴覆于被装饰物上,可大大提高珍贵木材的利用率。

2.胶贴

①直接胶贴:即薄木不经过拼接而直接胶贴在被装饰物上。此法一般用于手工制作家具的表面装饰。使用的胶种一般有PVC乳胶,骨胶及冷固性脲醛树脂与乳胶的混合胶,胶贴后必须施压使其结合紧密。

②先拼后贴:一般用于大幅面、大批量的机械化生产,如人造板的表面装饰、板式家具生产以及近年兴起的大幅面地板块装饰等。使用的胶种一般为热固性改性脲醛树脂,在热压机内热压胶合。

三、讨论

1.刨切薄木的加工和使用提高了优良树种的利用率及人造板和家具等产品的表面质量和装饰效果。如用4m³、直径为40cm的一级水曲柳原木仅能生产2m³胶合板,但刨切厚0.4mm的薄木可达2500m²,可用作7m³、4'×8'胶合板的表板。可见其经济效益和社会效益。

2.由于木材本身和加工过程中产生的缺陷,可产生约占原木材积20%的小规格边角“废料”,若将其进一步加工成小工艺品(如木扇、木书签等),则可大大提高薄木的利用率和生产效益。

3.我国南方适合生产薄木的树种很多,生产厂家可组织技术力量深入林区了解资源,开发适用的树种,进一步扩大原料来源。

4.目前我国尚无统一的薄木生产产品标准,在生产和销售环节上造成无章可循的混乱现象。因此,必须尽快制订统一的产品标准。

(责任编辑 姜征)

(上接第43页)

[13] Plomley, K.F., Hillis, W.E., 1976, Holz-forschung, 30: 14-19.

[14] 阿部颯, 秋元直司, 1976, 木材学会志, 22: 191-196.

[15] 田村靖夫等, 1983, 木材工业〔日〕, 38: 59-65.

[16] Murphy, W.K. et al., 1971, Forest Prod. J., 21-8: 56-59.

[17] Troughton, G.E., Casilla R.C., 1983, Forest Prod. J., 33-5: 38-44.

[18] Meyer, B. and Johns W.E., 1978, Holz-forschung, 32: 102-106.

[19] Johns, W.E. et al., 1978, Holzforschung, 32: 162-166.

[20] Young, R.A. et al., 1982, Wood Sci., 14: 110-119.

[21] Roffael, E. and Parameswaran N., 1981, Adhaesion, 286-289.

[22] Baxter, C.F., Kreibich R.E., 1973, Forest Prod. J., 23-1: 17-22.

[23] Pizzi, A. et al., 1983, Holz als Rohund Werkst., 41: 61-63.

[24] Pizzi A., Ororan E., Cameron F.A., 1984, Holz als Roh-und Werkst., 467-472.