

木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂 制备工艺研究

李婷婷¹, 虞宇翔¹, 姚娟¹, 李本¹, 常建民^{1*}, 韩树文²

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 河北省平泉县林业局, 河北 平泉 067500)

摘要:以生物质热解油、木薯淀粉为主要原料, 制备木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂(CSBOS)。以热解油加入后反应pH、热解油质量分数及热解油与淀粉乳液反应时间等3个关键参数为实验因素, 以压缩剪切强度为考核指标进行正交试验, 得到CSBOS胶粘剂优化制备工艺:pH为4.5, 热解油质量分数为25%, 反应时间为35 min。研究表明, 热解油加入后反应体系pH对压缩剪切强度影响最为显著, 制备的热解油淀粉胶粘剂物质分布均匀, 具有良好的贮藏稳定性和储存期, 压缩剪切强度达到HG/T 2727—1995标准中Ⅱ类胶粘剂的要求。

关键词:热解油; 淀粉; 胶粘剂; 常温固化; 制备工艺

中图分类号:S784; TQ432.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0125-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.030

Preparation of cold setting bio-oil-starch based adhesive for wood

LI Ting-ting¹, YU Yu-xiang¹, YAO Juan¹, LI Ben¹, CHANG Jian-min^{1*}, HAN Shu-wen²

(1. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Forestry Bureau of Pingquan Country, Pingquan 067500, China)

Abstract: The cold setting bio-oil-starch-based adhesive(CSBOS) for wood is prepared with the bio-oil and corn starch as raw materials. With compressing shear strength of CSBOS as evaluation indicator, the effects of pH, the amount of bio-oil and reaction time are investigated by orthogonal experiment. The optimal parameters for preparation of CSBOS are: 4.5 of pH value, 25% mass fraction of bio-oil and 35 min of reaction time. Moreover, pH has a great impact on the compressing shear strength of CSBOS. Under the optimal conditions, the resultant CSBOS has a uniformly distributed ingredients, good storage stability and storage life. The compressing shear strength of adhesives can reach index requirement of Ⅱ type adhesive in HG/T 2727—1995 standard.

Key words: bio-oil; starch; adhesive; cold setting; preparation process

淀粉胶粘剂作为一种重要的生物质胶粘剂, 具有环保性能优越、成本低、原料来源广、工艺简单等特点^[1]。然而, 由于其耐水性差、流动性不好、胶接强度低及易霉变等不足, 严重制约了淀粉胶粘剂在木材加工领域的广泛应用^[2-5]。为此, 一些研究者对用于木材加工领域的淀粉胶粘剂进行较多的研究。李兆丰、汪振炯等^[6-10]以淀粉为主要原料, 先对淀粉进行酸解、氧化、糊化等变性, 再与不同的接枝单体(醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、叔碳酸乙烯酯等)进行接枝共聚, 最后加入各种助剂, 制备常温固化淀粉胶粘剂。由于制备后期需要加入各种化学助剂, 工艺较复杂, 制备成本较高, 环保性不够理想。

热解油是农林剩余物等原料通过快速热解得到的液态产物, 具有价格低廉、可再生等优点。热解油中含有酚类、醛类、酸类、酮类等物质, 这种特性使其具备替代传统化石原料制备生物质胶粘剂的潜

质^[12-13]。研究者^[14-15]利用热解油对淀粉乳液进行改性处理, 制备出适用于国标Ⅱ类和Ⅲ类胶合板用的热解油淀粉胶粘剂。但对满足木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂的研究未见报道。木材工业常温固化胶粘剂在木家具制作、单板贴面、木制门窗贴面以及家装等领域使用广泛, 但缺少价格低、环境友好型常温固化胶粘剂, 因此, 开发低成本、绿色环保木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂很有意义。

笔者利用醋酸乙烯酯和丙烯酸丁酯为接枝单体制备变性淀粉乳液, 再加入热解油进行共聚制备木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂(CSBOS)。以热解油加入后反应pH、热解油质量分数、热解油与淀粉乳液的反应时间为实验考察因素, 以压缩剪切强度为考核指标, 采用正交实验法获得成本低廉、稳定性好、力学性能优异的绿色环保木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂制备工艺。并通过扫描电镜

收稿日期: 2015-09-01

基金项目: 国家林业局林业科学技术推广项目([2015]03)

作者简介: 李婷婷(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为木质复合材料与胶粘剂, 115899262@qq.com; 常建民(1955-), 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质热裂解炼制及产物利用, 通讯联系人, cjianmin@bjfu.edu.cn。

(SEM)和原子力显微镜(AFM)对 CSBOS 流延膜表面形貌和特征进行分析,考察了热解油的加入对胶粘剂性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

木薯淀粉,工业级,广西红枫淀粉有限公司生产;浓盐酸,分析纯,天津化学试剂厂生产;过硫酸铵,分析纯,沈阳化学试剂厂生产;醋酸乙烯酯,分析纯,上海化学试剂厂生产;丙烯酸丁酯,分析纯,上海化学试剂厂生产;聚乙烯醇,工业级,山西三维集团股份有限公司生产;压缩剪切强度试件,罗马尼亚红榉(含水率为 8%~10%);落叶松热解油,实验室自制。

1.2 实验设备

BS124S 型电子分析天平,德国 Sartorius 公司生产;WDW-SOD 型人造板万能力学试验机,济南试金集团有限公司生产;NDJ-5S 型旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司生产;101-2A 型电热鼓风干燥箱,北京利康达圣科技发展有限公司生产;6980/5973N 气相色谱—质谱联用仪(GC-MS),美国 Agilent 公司生产;PB-10 型酸度计,德国 Sartorius 公司生产;NH-4 型数显恒温水浴锅,金坛荣华仪器制造有限公司生产;S-3400N 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司生产;SPM-9600 扫描探针显微镜,日本 Shimadzu 公司生产。

1.3 热解油淀粉胶粘剂制备

用盐酸和过硫酸铵对原淀粉进行酸解氧化,再与醋酸乙烯酯和丙烯酸丁酯进行接枝共聚,得到复合变性淀粉乳液。取一定量落叶松热解油,以质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液调节 pH,再将其加入反应容器(先缓慢加入热解油总量的 1/10,根据黏度变化控制加入速度,剩余的热解油在体系黏度稳定后可快速加入),30 min 内加完,反应一定时间得 CSBOS 胶粘剂。工艺流程如图 1 所示。

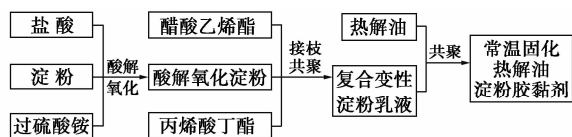


图 1 CSBOS 胶粘剂合成工艺流程

1.4 正交实验设计

选取热解油加入后反应 pH、热解油质量分数及热解油与淀粉乳液的反应时间 3 个关键工艺参数为实验因素,以压缩剪切强度为考核指标,设计三因素

三水平正交实验因素水平表,结果如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表

水平	pH(A)	w(热解油)(B)/%	反应时间(C)/min
1	3.5	25	30
2	4.5	30	35
3	5.5	35	40

注:热解油质量分数为相对于淀粉质量。

1.5 胶粘剂性能检测

黏度:按照 GB/T 11175 标准,利用旋转黏度计进行测定;不挥发物固体含量:按照 GB/T 11175 标准进行测定;胶粘剂压缩剪切强度:按照 HG/T 2727—2010 标准中 6.3 压缩剪切强度测试进行,采用木材力学万能实验机进行测定。

2 结果与讨论

2.1 热解油化学成分分析

对落叶松热解油进行 GC-MS 分析,得到的总离子流 TIC 图,如图 2 所示。

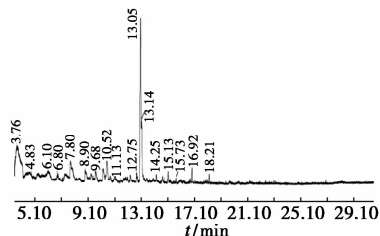


图 2 落叶松热解油 GC-MS 总离子流 TIC 谱图

根据总离子流 TIC 谱图,得到落叶松热解油的主要化学组成。采用峰面积归一法得到各成分相对质量分数,结果如表 2 所示。

表 2 落叶松热解油主要化学组成

序号	类别	化合物名称	相对质量分数/%
1		4-甲基愈创木酚	2.72
2		4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	2.14
3		4-乙基愈创木酚	2.13
4		2-甲氧基苯酚	1.88
5		2,6-二甲基苯酚	1.49
6	酚类 (16.32%)	4-甲基邻苯二酚	1.43
7		4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	1.25
8		邻苯二酚	0.87
9		对甲苯酚	0.62
10		丁香酚	0.58
11		苯酚	0.53
12		3,4-二甲基苯酚	0.52
13		2-甲酚	0.16

续表

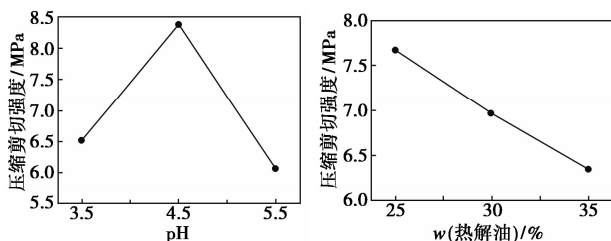
序号	类别	化合物名称	相对质量分数/%
14		羟丙酮	15.90
15	酮类	4-羟基-3-甲氧基苯丙酮	3.56
16	(20.49%)	3-甲基-1,2-环戊二酮	0.59
17		3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮	0.44
18	醛类	羟乙醛	14.52
19	(17.74%)	丙醛	3.22
20	酸类	乙酸	13.04
21	(16.56%)	乙酰氧基乙酸	3.52
22	糖类	<i>d</i> -甘露糖	5.22
23	(10.32%)	1,6-酞- <i>B-D</i> -吡喃(型)葡萄糖	5.10

2.2 实验因素对压缩剪切强度的影响

正交实验结果与分析如表3所示,各因素对压缩剪切强度的影响如图3所示。

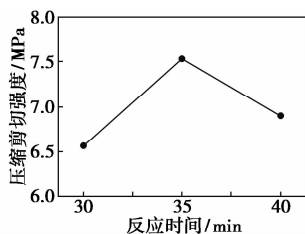
表3 正交实验结果与分析

因素	A	B	C	压缩剪切强度/MPa
实验1	3.5	25	30	6.901
实验2	3.5	30	35	6.497
实验3	3.5	35	40	6.183
实验4	4.5	25	35	10.003
实验5	4.5	30	40	8.399
实验6	4.5	35	30	6.778
实验7	5.5	25	40	6.114
实验8	5.5	30	30	6.017
实验9	5.5	35	35	6.099
均值1	6.527	7.673	6.565	
均值2	8.393	6.971	7.533	
均值3	6.077	6.353	6.899	
极差	2.316	1.320	0.968	



(a) pH

(b) 热解油质量分数



(c) 反应时间

图3 各因素对压缩剪切强度的影响

2.2.1 反应 pH 对压缩剪切强度的影响

由表3、图3(a)可知,随 pH 的升高,压缩剪切强度呈先增大后减小的趋势。当 pH 为 4.5 时,压缩剪切强度达到最大。主要原因是:在 pH 为 4.5 时,可促进淀粉分子中接枝支链和均聚物自身和两者间的相互交联,形成交联的空间网状结构,使胶粘剂内聚强度增大,有利于提高其压缩剪切强度;另外,还可促进热解油中酸、醛与淀粉分子中亲水性基团羟基反应,降低了体系中亲水性基团羟基的数量,增强了胶粘剂体系的稳定性,提高了压缩剪切强度。但是,热解油呈酸性,过高的 pH 会中和部分热解油,使热解油中有利成分损失,造成压缩剪切强度降低。

2.2.2 热解油质量分数对压缩剪切强度的影响

由表3、图3(b)可知,随热解油质量分数的增加,压缩剪切强度呈逐渐减小的趋势。当热解油质量分数为 25% 时,压缩剪切强度达到最大。这是由于热解油中醛类物质与淀粉分子发生交联,形成稳定的空间网状结构,同时,酸类物质与复合变性淀粉发生酯化反应,形成的化学键较氢键结合力强,2 种反应共同作用提高了胶粘剂的压缩剪切强度^[17]。当热解油质量分数继续增大时,热解油与淀粉之间的反应已经达到饱和,同时,热解油中含有不参与反应的小分子物质,从而使胶粘剂的压缩剪切强度降低。

2.2.3 反应时间对压缩剪切强度的影响

由表3、图3(c)可知,随反应时间延长,胶粘剂的压缩剪切强度呈先增大后减小的趋势。当反应时间为 35 min 时,压缩剪切强度达到最大。主要原因是随着反应时间的延长,胶粘剂体系中聚合物交联程度增大,且热解油中的酸、醛与淀粉分子中的羟基反应更加充分,增加了胶粘剂体系的稳定性,提高了胶粘剂的压缩剪切强度。但反应时间过长,淀粉中聚合物相互交联程度增大,胶粘剂渗透性变差,不易渗透到木材中形成稳定的“胶钉”,导致压缩剪切强度下降^[21]。

2.3 最佳工艺的确定与对比验证

根据正交实验结果,确定 CSBOS 的最佳合成工艺为 $A_2B_1C_2$,即反应 pH 为 4.5,热解油质量分数为 25%,反应时间为 35 min。为验证热解油对淀粉胶粘剂的影响,制备了与本实验工艺相同,但未添加热解油的纯淀粉胶粘剂(SA),二者性能比较如表4所示。由表4可知,CSBOS 压缩剪切强度较 SA 明显提高,压缩剪切干强度达到 7.96 MPa,压缩剪切湿

强度达到 2.47 MPa, 满足标准 HG/T 2727—1995 中 II 类胶粘剂的指标要求; 同时, CSBOS 的储存期也较 SA 显著提高, 达 60 d。

表 4 CSBOS 与 SA 性能对比

项目	黏度/ (mPa·s)	固含量/ %	储存期/ d	压缩剪切干 强度/MPa	压缩剪切湿 强度/MPa
CSBOS	4690	37.71	60	7.96	2.47
SA	12000	41.02	15	6.46	1.33

为考察热解油对改善胶粘剂性能的作用机理, 对 CSBOS 和 SA 流延膜进行了扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜分析 (AFM), 结果如图 4 和图 5 所示。由图 4(a) 和图 5(a) 可见, SA 胶粘剂中物质有团聚现象, 导致流延膜表面凹凸不平。由图 4(b) 和图 5(b) 可见, CSBOS 流延膜表面较为平整, CSBOS 中物质分布较为均匀, 说明热解油的加入促进了各组分在淀粉基胶粘剂中的反应, 使胶粘剂体系分子质量分布较为均一^[17], 有利于胶粘剂具有均衡稳定的胶接强度, 同时, 能够增加胶粘剂贮藏稳定性, 延长储存期。

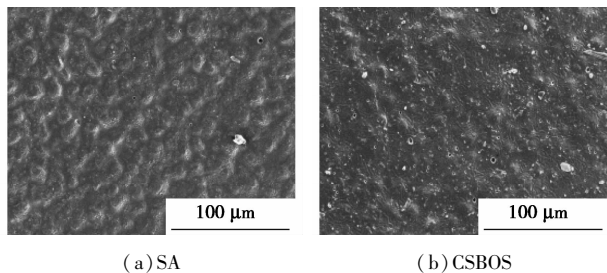


图 4 SA 和 CSBOS 的流延膜表面形态 (×500)

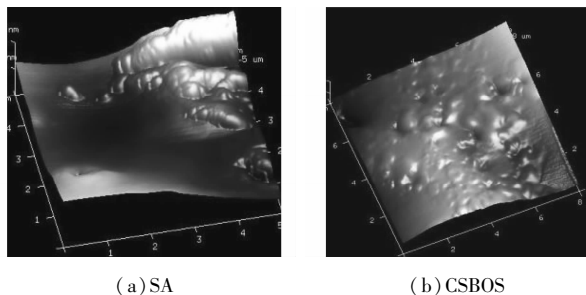


图 5 SA 和 CABOS 的表面形态

3 结论

(1) 利用热解油对淀粉胶粘剂进行改性, 制备出一种成本低, 绿色环保, 可用于木器家具制作、单板贴面、木制门窗贴面以及家装等领域的木材用常温固化热解油淀粉胶粘剂。

(2) CSBOS 的制备工艺条件: 反应 pH 为 4.5, 热解油质量分数为 25%, 反应时间为 35 min。该工艺制备的胶粘剂中各物质分布均匀, 具有良好的贮藏稳定性和储存期, 压缩剪切强度达到 HG/T 2727—1995 标准中 II 类胶粘剂的要求。

(3) SEM 和 AFM 分析表明, 热解油的加入促进了物质在淀粉基胶粘剂中的反应, 使胶粘剂体系分子质量分布较为均一, 有利于胶粘剂具有均衡稳定的胶接强度, 同时, 能够增加胶粘剂贮藏稳定性, 延长储存期。

参考文献

- [1] 张玉龙, 李长德, 张振英, 等. 淀粉胶粘剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1-5.
- [2] 刘玉环. 淀粉基木材胶粘剂研究现状与展望 [J]. 化学与黏合, 2005, 27(6): 358-361.
- [3] 王俊丽, 扶雄. 淀粉基木板胶粘剂的研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(1): 45-48.
- [4] 张天昊, 张求慧, 赵广杰. 大豆基生物质胶粘剂研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(3): 51-55.
- [5] 张亚慧, 于文吉. 生物质胶粘剂研究与应用现状分析 [J]. 粘接, 2008, 29(4): 39-42.
- [6] 李兆丰, 顾正彪. 酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应研究 (II) [J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(5): 25-30.
- [7] 王嫣, 顾正彪. 淀粉接枝醋酸乙烯酯胶粘剂的性能优化 [J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(6): 25-30.
- [8] 刘志敏. 淀粉基木材胶粘剂配方和工艺的优化及产品性能的研究 [D]. 无锡: 江南大学食品学院, 2009.
- [9] 王辉. 淀粉基木材胶粘剂的合成工艺优化及其性能的研究 [D]. 无锡: 江南大学食品学院, 2011.
- [10] Wang Zhenjiang, Li Zhaofeng, Gu Zhengbiao, et al. Preparation, characterization and properties of starch-based wood adhesive [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(2): 699-706.
- [11] Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading [J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 38: 68-94.
- [12] 王文亮, 虞宇翔, 常建民, 等. 两种树皮热解微晶结构及生物油组分对比 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11): 1310-1315.
- [13] 张继宗, 张琪, 常建民. 生物油淀粉胶粘剂制备工艺研究 [J]. 现代化工, 2013, 33(6): 62-67.
- [14] 张琪, 常建民, 张继宗. 室内胶合板用生物油-淀粉胶粘剂的合成 [J]. 南京林业大学学报 (自然科学版), 2014, 38(6): 121-124.
- [15] 高雪景, 常建民, 许守强, 任学勇. 酚醛树脂用生物油反应活性的测试与分析 [J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(5): 5-8.
- [16] Joo-Sik Kim. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil-A review [J]. Bioresource Technology, 2015, 178: 90-98.
- [17] Kamke F A, Lee J N. Adhesive penetration in wood-A review [J]. Wood and Fiber Science, 2007, 39(2): 205-220. ■