

Study on High-Performance Plastic Glulam Puzzle by Corn Starch

Gehui Li

Heilongjiang Baijia Biomass Materials Co., Ltd., Haerbin
Email: jackapple_1974@126.com

Received: Aug. 22nd, 2013; revised: Sep. 2nd, 2013; accepted: Sep. 9th, 2013

Copyright © 2013 Gehui Li. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: A kind of non formaldehyde method of modified polyvinyl alcohol using corn starch was introduced in our research. The influences of the proportion of corn starch and polyvinyl alcohol, and other raw materials on the bonding intensity of the adhesive were analyzed. We get the ideal bonding effect by adding 12% - 15% curing agent. At the same time, the applicable conditions of making plastic glulam puzzle with corn starch polyvinyl alcohol were discussed.

Keywords: Polyvinyl Alcohol; Corn Starch; Plastic Glulam Puzzle; Curing Agent

玉米淀粉为原料制备高性能集成材拼板胶的研究

李阁辉

黑龙江佰嘉生物质材料有限公司, 哈尔滨
Email: jackapple_1974@126.com

收稿日期: 2013年8月22日; 修回日期: 2013年9月2日; 录用日期: 2013年9月9日

摘要: 介绍一种不含甲醛的利用玉米淀粉改性聚乙烯醇的方法, 分析了玉米淀粉与聚乙烯醇的比例及其他原料加入量对粘接强度的影响, 在固化剂加入量为 12%~15% 时得到了理想的粘接效果, 探讨了用玉米淀粉改性聚乙烯醇制作集成材拼板胶的适用条件。

关键词: 聚乙烯醇; 玉米淀粉; 集成材拼板胶; 固化剂

1. 引言

水性高分子——异氰酸酯是一种典型的以聚乙烯醇水溶液为主剂, 以多异氰酸酯为固化剂的胶粘剂。后来主剂扩展到聚酯醋酸乙烯酯等多种乳液和胶乳, 同时, 由于主剂的不同而出现了各种对应的固化剂。1985 年实现产品系列化和 JIS 标准化, 并正式将其命名为水性高分子——异氰酸酯胶粘剂(API)。API 胶粘剂以水为分散介质, 使用安全方便, 对环境无污染; 胶粘剂体系呈中性, 对被胶接材无污染, 因此属于环保型产品^[1]。其突出特点是常温固化, 耐水性、耐热

性和耐老化性能优异, 非常适宜集成材生产用^[2]。另外, 性价比也具有较强的市场竞争力。

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高聚物, 无毒无味, 可用于制备水性环保型胶粘剂。但单纯 PVA 胶耐水性能和粘接性能差, 应用范围有限。PVA 与淀粉以不同比例加入, 可以在一定程度上提高 PVA 胶的耐水性能和粘合性能^[3-6]。利用聚乙烯醇与淀粉分子共同作用, 再用异氰酸酯交联, 制得的胶粘剂有良好的粘接性、耐水性、流动性, 且安全无毒^[7-9]。本文通过一定的方式利用淀粉与聚乙烯醇进行共聚, 在淀粉链上形成高聚物分子链, 从而进一步改善胶粘剂性能。

2. 试验方法

2.1. 试验原理

水性高分子——异氰酸酯拼板胶是以聚乙烯醇和淀粉共聚溶液和乙烯基聚合物乳液等成分为主剂，以异氰酸酯化合物为固化剂的双组分胶粘剂。玉米淀粉与聚乙烯醇在 50℃~55℃ 反应 30~40 min，使淀粉和 PVA 分子共聚，形成高聚物分子。主剂中有含活泼氢基团，木材本身含有羟基、脂肪族羟基等活泼氢基团，这些活泼氢基团与异氰酸酯发生反应，形成网状交联结构，可以产生较高的胶接强度。

2.2. 试验材料

玉米淀粉，长春大成玉米开发有限公司生产；聚醋酸乙烯乳液，自产；聚醋酸乙烯-乙烯乳液，四川维尼纶厂；羧基苯乙烯-丁二烯乳液，兰州化学工业公司；异氰酸酯，德国 Bayer；聚乙烯醇(1792 型)、重质碳酸钙、消泡剂等主要材料均为市售工业品。

2.3. 玉米淀粉和 PVA 共聚物乳液的制备

玉米淀粉的用量可影响淀粉与 PVA 共聚物乳液的黏度。本试验分别取质量百分比为 40、50、60、70 的玉米淀粉按配比制备四份不同粘度的玉米淀粉和 PVA 共聚物乳液，在三口瓶中按比例加入水，同时启动搅拌器，加 PVA 和重质碳酸钙，加热到 80℃ 时保温 1 h，降温至 50℃~55℃ 加入玉米淀粉和水的溶解液，反应 30~40 min。反应结束后降温放料。所得玉米淀粉和 PVA 的共聚物乳液外观呈白色液体。

2.4. 实验操作

将计量的各种乳液按比例加入反应釜中启动搅拌，加入制得的玉米淀粉与 PVA 共聚物乳液，反应时间 1 h，控制粘度为 8000~12,000 mPa·S，即得主剂。固化剂采用分子中含有两个以上异氰酸酯基官能团的甲苯二异氰酸酯或二苯甲烷-4,4 二异氰酸酯，供应商已经配制完备。涂胶前将主剂和固化剂按预定比例充分混合，即得拼板胶。

2.5. 测试用木材及工艺参数要求

进行实验的所有木材含水率控制在 8%~12% 之间，木材加工精度 < 0.1 mm，拼接时保证顺向性，涂

胶量为 180~200 g/m²，开闭合时间 < 8 min，硬木粘接压力 1.0~1.5 MPa，施压时间 45 min，养生 72 h 后按 JAS 标准进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. 主剂原料的选择

聚醋酸乙烯-乙烯乳液具有低温成膜，柔韧性好，耐水解性能强，抗蠕变优，但其耐热性较差；聚醋酸乙烯乳液与木材有良好的粘接强度，固化速度快，不易出现缺胶，但其耐水、耐热差；羧基苯乙烯-丁二烯乳液耐热性好，具有一定的极性，粘附力强。玉米淀粉与 PVA 共聚物溶液具有很好的润湿性、稳定性、柔韧性，也有很高的拉伸强度、撕裂强度，赋予胶粘剂流畅性和合适的粘度，便于手工和机器上胶。共聚物与木材粘接强度好，固化速度快，胶膜硬度高。综合考虑各种乳液的优缺点，通过反复实验确定聚醋酸乙烯乳液、聚醋酸乙烯-乙烯乳液、羧基苯乙烯-丁二烯乳液比例为 100:400:100。淀粉与 PVA 的比例为 60:140。

3.2. 外观及胶接性能测试结果

用不同玉米淀粉量改性聚乙烯醇后，乳液外观和各种胶粘剂的外观及理化指标测试结果如表 1，主剂和固化剂比例为 100:12 条件下胶接强度测试结果见表 2。

从表 1 可见，粘度和固含量均随玉米淀粉量的增加而增大。外观和 PH 值指标几乎不发生改变。

从表 2 可见，玉米淀粉的加入对胶接强度并不是随含量有规律的改变。

3.3. 固化剂用量对粘接性能的影响

由表 3 可以看出固化剂比例增加，胶接强度随着

Table 1. Exterior and physicochemical properties of adhesive
表 1. 外观及胶粘剂理化性能测试

玉米淀粉用量	产品外观	粘度/ mPa·S (25℃)	PH 值	固含量%
40	光滑均一液体	9600	6~7	42
50	光滑均一液体	10,300	6~7	45
60	光滑均一液体	11,000	6~7	48
70	光滑均一液体	11,200	6~7	50

Table 2. The adhesive intensity test: curing agent ratio 100:12, boiling peel percentage

表 2. 胶接强度测试：以固化剂比例 100:12 测试，沸水剥离率

玉米淀粉用量	适用期 min	剪切强度 MPa	木破率%	剥离率%
40	88	8.0023	66	2
50	73	8.5568	75	0
60	66	9.1022	90	0
70	54	8.6756	78	0

Table 3. The relation between adhesive performance and the curing agent: corn starch 50 percent

表 3. 粘结性能与固化剂用量的关系：以玉米淀粉用量 50 方案做主剂

主剂:固化剂	适用期 min	剪切强度 MPa	木破率%	剥离率%
100:8	104	2.8309	58	6
100:10	89	4.5382	67	4
100:12	72	8.6824	78	0
100:15	56	14.2765	92	0

注：操作温度：25℃。

增加，但随之而来的是胶粘剂的适用期缩短。为提高集成材拼板胶的剪切强度，延长其适用期，提高其综合利用性能，确定主剂:固化剂 = 100:(12~15)的配方调制胶粘剂，根据实际生产及季节的需要调制胶液配比。

胶粘剂的粘结性能随固化剂的用量而变化，因此必须选择适当、适量的固化剂。固化剂用量不足，胶粘剂达不到耐沸水的要求；固化剂用量太多，则导致胶粘剂的适用期短，使其粘接体系粘度大幅度上升，特别是在气温较高的夏天，粘结性能会大受影响，同时胶层发脆。由实验数据分析固化剂的用量为 12%~15%时粘接效果最佳。

3.4. 耐水性结果

用玉米淀粉用量为 50 的集成材拼板胶主剂，与固化剂按不同比例调制胶黏剂粘接柞木试块，室温养生 72 h 后放在 100℃的沸水中煮 4 h，在室温水浸泡 1 h，然后放在 70℃干燥箱中烘 18 h，测其剥离率。检测标准为单条胶线剥离率小于 1/4，平均剥离率小于 5%，检测结果如表 4 所示。

从表 4 的试件检测结果来看，在煮沸试验中均未出现试件剥离的现象，经 70℃干燥箱中烘 18 h 后，100:(12~15)试件也没有出现剥离现象。以柞木为材质

Table 4. Test results according to the Japanese JAS

表 4. 按日本 JAS 检测结果

主剂:固化剂	水煮剥离率%				烘干剥离率%			
100:8	0	0	0	0	10	10	0	0
	0	0	0	0	0	8	10	10
100:10	0	0	0	0	0	10	0	10
	0	0	0	0	0	0	12	0
100:12	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0
100:15	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0

的拼板胶均符合日本 JAS 的检测标准。

4. 结论

1) 多种乳液的搭配使用，优势互补，可以保证胶粘剂品质的优势。

2) 使用适量玉米淀粉对 PVA 进行改性，能大幅度提高胶粘剂的综合性能，特别是粘接强度。

3) 淀粉和 PVA 共聚物溶液能够有效改善胶粘剂的可操作性，并赋予胶粘剂较高的粘接强度。

4) 固化剂的用量对胶粘剂影响很大，可根据实际需要调整主剂和固化剂比例以达到最佳的利用效果。

5) 该胶粘剂环保、粘接力强，特别适用于高硬度木材的粘接。在一定程度上扩大了拼板胶的应用范围。

参考文献 (References)

- [1] 顾继友, 吴伟剑, 田锋, 刘海英. API 胶接硬木的耐久耐热性能研究[J]. 林产工业, 2007(1): 31-34.
- [2] 蒋兴兵, 向洪文, 邝共房. 高性能集成材拼板胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(7): 21-23.
- [3] 时君友, 李春风. 玉米淀粉为原料制备 AIP 胶主剂的研究[J]. 木材工业, 2006, 20(6): 8-10, 19.
- [4] 时君友, 李文娟. 以聚乙烯醇接枝玉米淀粉为主剂的 API 胶粘剂[J]. 粘接, 2005, 26(6): 21-23.
- [5] 宋长春, 王晓鹏. 新型淀粉胶粘剂的制备[J]. 化学与粘合, 2001, 4: 181-182.
- [6] 刘光远. 利用玉米淀粉生产耐水性胶粘剂的研究[J]. 林产工业, 1999, 26(6): 13-16.
- [7] 杜拴丽, 张春燕. 改性聚乙烯醇/淀粉无醛胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2003, 13(1): 11-13.
- [8] 顾继友, 周广荣. 水性高分子——异氰酸酯拼板胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2005, 6: 29-30.
- [9] 时君友, 韦双颖. 水性改性淀粉: 多异氰酸酯胶粘剂的研究[J]. 林业科学, 2003, 39(5): 105-110.