文章编号：1674－9057(2014)01－0146－05 doi:10.3969/j.issn.1674－9057.2014.01.024

木薯淀粉基环保型木材胶粘剂的合成研究(Ⅱ)
——基于淀粉水解液改性脲醛树脂的配方优化

潘礼成[1]，甘卫星[1,2]，莫德旺[1]，苏发导[1]，赵仁杰[2]，罗东华[3]

(1. 广西大学 林学院，南宁 530004；2. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院，长沙 410004；
3. 桂林理工大学 土木与建筑工程学院，广西 桂林 541004)

摘 要：以木薯淀粉水解液及少量三聚氰胺对脲醛树脂进行改性，制得性价比良好的环保型木材胶粘剂。研究水解液的水解程度及添加量、甲醛/尿素（F/U）摩尔比等因素对胶合强度的影响，并采用正交设计法优化试验配方。结果表明：(1) 水解液粘度为40.0～45.0 s（涂－4杯，30 ℃）时改性效果较好；(2) 优化后配方是甲醛与尿素的摩尔比为1.3，水解液和三聚氰胺分别占胶粘剂总量的25.5%、3.6%；(3) 所压制桉树三层胶合板胶合强度达到国家Ⅱ类板要求，游离甲醛释放量达到E_2—E_1级。

关键词：木薯淀粉；水解；改性；UF树脂胶；正交设计

中图分类号：TQ437 **文献标志码**：A

我国人造板用胶粘剂以“三醛胶”为主，其中脲醛树脂胶粘剂占人造板工业用胶粘剂总用量的90%以上[1]。近年来，脲醛树脂在生产成本、胶合强度、游离甲醛释放等方面得到了有效改进[2]，利用可再生的生物质资源参与改性或共聚缩合制备高性价比的环保型木材胶粘剂的研究也取得了一定的进展[3－5]。

淀粉是高等植物主要的贮存性多糖，具有资源丰富、价格便宜、用途广泛、无异味、无污染等优点，加之其无毒环保的优点，在木材胶粘剂的应用研究领域具有较大的开发潜力[6]。目前，国内外主要利用异氰酸酯[7－8]、六甲氧基甲基三聚氰胺[9]等交联剂对淀粉进行酯化、氧化、接枝等化学改性[10]，使淀粉基木材胶粘剂的胶合强度和耐水性均有所提高，然而其成本过高、与人造板现有生产工艺相容性差、贮存稳定性差等问题阻碍了其发展和应用。淀粉基木材胶粘剂必须在耐水性、胶合强度、贮存稳定性、生产工艺相容性、生产成本等方面有所突破，除了高振忠等[11]采用的交联共聚法外，很少有此类研究报道。

笔者在酸性条件下对木薯淀粉进行水解和氧化处理后获得木薯淀粉水解液，辅以少量三聚氰胺对脲醛树脂进行改性。试验探讨了淀粉水解程度、水解液添加量和三聚氰胺的添加量对改性脲醛树脂胶合强度的影响，采用正交设计法，从胶合强度、游离甲醛释放量等方面考虑，探求性价比高且实用的配方。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

木薯淀粉(食品级)、尿素(工业级)、甲醛(工业级)、三聚氰胺(工业级)、盐酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、桉树单板(市售商品，厚度2.2 mm，幅面为425 mm×425 mm)、面粉(食品级)等。

收稿日期：2013－08－12
基金项目：国家林业公益性行业科研专项（201004070）；国家自然科学基金项目（31360158）；广西科技开发项目（桂科攻10100022－26；桂科能1298025－11）；广西林业科研项目（桂林科字［2010］5；［2009］15；［2008］12）；南宁市科技局科研项目（200901026A；201003065G）；南宁市环保局科研项目（南财经［2011］470）
作者简介：潘礼成（1989—），男，硕士研究生，林业工程专业，plc57gux@163.com。
通讯作者：甘卫星，研究员，gwxgxdx@126.com。
引文格式：潘礼成，甘卫星，莫德旺，等. 木薯淀粉基环保型木材胶粘剂的合成研究（Ⅱ）——基于淀粉水解液改性脲醛树脂的配方优化［J］. 桂林理工大学学报，2014，34（1）：146－150.

1.2　试验仪器

四口烧瓶(1 000 mL)、JJ－1 精密增力电动搅拌器(40 W)、Sartorius group 分析天平(精度 0.1 mg)、XND－1 涂－4 杯、PT－90D 数字式木材测湿仪、MJ－263C1－28/45 精密推台锯、101A－2B 电热鼓风干燥箱、HH－S4 电热恒温水浴锅、XLB100－D 热压机、CMT5504 微机控制电子万能实验机等。

1.3　胶粘剂合成

1.3.1　水解液的制备　将一定量水、盐酸和木薯淀粉加入四口烧瓶中，开启搅拌机并缓慢升温，在 85～88 ℃保温 40 min 后，测其粘度（涂－4 杯，30 ℃），直至达到试验设计要求，用 30%（质量浓度，下同）的 NaOH 溶液调 pH＝7.0 后终止反应，降温至 40 ℃左右放料。

1.3.2　水解液的氧化　将 30% 双氧水和 30% NaOH 溶液加入水解液中，在 67 ℃氧化保温，直至粘度达到 16～45 s（涂－4 杯，30 ℃），用 30% 的 NaOH 溶液调 pH＝7.0，降温至 40 ℃放料。

1.3.3　改性脲醛树脂胶的制备　将甲醛加入四口烧瓶中用 30% 甲酸溶液调 pH＝4.0，第 1 次加入尿素，缓慢升温至 55 ℃保温 30 min；用 30% 的氢氧化钠溶液调 pH＝7.5 后第 2 次加入尿素，升温到 86 ℃保温 30 min，直至粘度达到 16～18 s（涂－4 杯，30 ℃）；用甲酸溶液调 pH＝5.0 后升温至 86 ℃，直至粘度达到 28～36 s（涂－4 杯，30 ℃），加入经氧化的淀粉水解液，用氢氧化钠溶液调 pH＝7.5；升温至 80 ℃后加入三聚氰胺并保温 20 min；第 3 次加入尿素后在 83 ℃下保温 25 min，调 pH＝8.5 降温至 40 ℃左右放料。

1.4　胶合板制备

用合成的改性胶粘剂制备桉树 3 层胶合板。树脂用量 100 质量份，加 12 质量份填充剂和 1 份固化剂，搅拌均匀后使用。

选用桉树单板的含水率为 8%～12%，芯板涂胶，双面施胶量 332 g/m^2，3 层组坯，预压 20 min 后进行热压。热压压力为 1.2 MPa，温度为 120 ℃，时间为 68 s/mm。

1.5　性能测试

胶粘剂的外观、粘度、固体含量等理化性能按 GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》进行检测；胶合强度及游离甲醛释放量分别按 GB/T 9846.1～9846.8—2004《胶合板》、GB/T 17657—1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》和 GB 18580—2001《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》进行检测，以胶合强度和游离甲醛释放量作为衡量树脂主要性能指标。

1.6　试验方法

采用单因素试验探讨木薯淀粉水解液水解、氧化程度对改性胶粘剂的胶合强度及贮存期的影响；在单因素试验研究的基础上，拟定正交设计方案安排试验，以板材的胶合强度为衡量指标，优化工艺参数，寻求较优配方并加以验证。

通过性价比分析，获得生产实用的优化配方；对正交优化配方及实用配方采用双因素试验探究固化剂、热压温度对改性胶粘剂所压制胶合板胶合强度的影响，对优化方案合成改性胶粘剂的环保性能进行检测。

2　结果分析与讨论

2.1　水解程度影响改性效果的分析

以水解粘度为木薯淀粉水解程度的表征依据，经多次单因素试验探讨了一定粘度范围内木薯淀粉水解液参与改性胶粘剂的胶合效果，同时探讨水解液经氧化后对改性效果是否有促进作用。试验方案及其结果如表 1 所示。

淀粉的水解首先是在热和水的作用下，水分子进入淀粉粒子的非结晶区，发生糊化，同时在酸

表 1　水解试验结果分析

Table 1　Hydrolysis test results

试　验	1	2	3	4	5	6	7	8	9
水解粘度/s	16	20	25	30	35	40	40	45	50
氧化时间/min	30	30	–	–	30	30	40	40	40
树脂贮存期/d	45～55	40～45	30～40	25～30	25～35	20～30	25～30	20～25	3～6
胶合强度/MPa	0.425	0.651	0.642	0.665	0.717	0.638	0.831	0.756	0.792
胶合强度均方差	0.083	0.101	0.091	0.126	0.087	0.202	0.107	0.114	0.211

注：用 XND－1 涂－4 杯在 30 ℃时测定水解液的粘度值。

的催化作用下，非结晶区的淀粉进行水解反应，随着水解反应的深入，结晶区也同样发生糊化、水解反应，产生大量小分子链段，生成的中间产物大致是糊精、低聚糖、麦芽糖，最后生成葡萄糖，分子链不断缩短，粘度逐渐降低[12-13]。淀粉水解即是控制水解条件，将淀粉根据应用的需要进行适度水解，获得不同的适用产品[14]。

由试验结果发现，对木薯淀粉水解至 16 s(涂-4 杯，30 ℃)后，其水解粘度趋于稳定不变，因此可认为此时木薯淀粉趋于完全水解成为葡萄糖的状态。若将木薯淀粉水解至 16 s 再参与改性胶粘剂的合成，其改性效果较差；对木薯淀粉仅水解至 50 s（涂-4 杯，30 ℃）时，虽胶合强度达到国家标准，但其贮存期较短，仅为 3~6 d，难以满足实际应用需求。由表 1 可知：当木薯淀粉水解液粘度为 40.0~45.0 s（涂-4 杯，30 ℃）时，贮存期长、改性效果好。对酸水解后的淀粉液进行氧化后再参与改性，有一定的促进作用，氧化处理效果有待进一步研究。应用酸法进行水解还会出现葡萄糖的复合和分解反应现象，且不完全水解的木薯淀粉含有呈还原性的葡萄糖、麦芽糖和低聚糖等，使水解液具有还原性，故水解程度对改性胶粘剂合成机理的影响也有待深入探讨。

2.2 正交试验结果与分析

本研究选取甲醛/尿素(F/U)的摩尔比(X)、三聚氰胺添加量(Y)和木薯淀粉水解液添加量(Z)3 个影响因素，根据多次前期试验结果和性价比预算分析，确定各因素水平的取值范围(其加入量以占改性树脂的质量分数计算)，在此范围内设置适当的水平，最后选择 $L_9^*(3^4)$ 安排试验方案（每组试验重复 3 次，其中每次压制 2 张胶合板，每张板材按国家标准裁切并检验试件 6 块，最后得到平均胶合强度)，以进一步优化工艺条件。正交试验方案设计及结果分析如表 2、表 3 所示。

由表 3 的极差分析结果可知 3 个因素对改性胶粘剂的胶合强度影响大小分别是：木薯淀粉水解液添加量 > F/U（摩尔比） > 三聚氰胺的添加量。由此得出试验优化方案（A）为：$X_1Y_3Z_1$，即甲醛与尿素摩尔比为 1.3，三聚氰胺添加量占胶粘剂总量的 3.6%，木薯淀粉水解液添加量占胶粘剂总量的 25.5%。各因素与改性胶粘剂的胶合强度关系如图 1 所示。

表 2 正交试验设计及结果

Table 2 Orthogonal experiment design and results

试验号	X (F/U)	Y/%	Z/%	胶合强度/MPa
1	1.3	2.4	25.5	0.888 7
2	1.3	3.0	30.0	0.712 1
3	1.3	3.6	34.5	0.788 9
4	1.4	2.4	30.0	0.819 3
5	1.4	3.0	34.5	0.711 7
6	1.4	3.6	25.5	0.759 5
7	1.5	2.4	34.5	0.397 4
8	1.5	3.0	25.5	0.747 5
9	1.5	3.6	30.0	0.779 0

表 3 胶合强度的极差分析结果

Table 3 Results of bonding strength by range analysis

因素	K_1	K_2	K_3	极差 R	平均极差 R
X	2.389 7	2.290 5	1.923 9	0.465 8	0.155 3
Y	2.105 4	2.171 3	2.327 4	0.222 0	0.074 0
Z	2.395 7	2.310 4	1.898 0	0.497 7	0.165 9

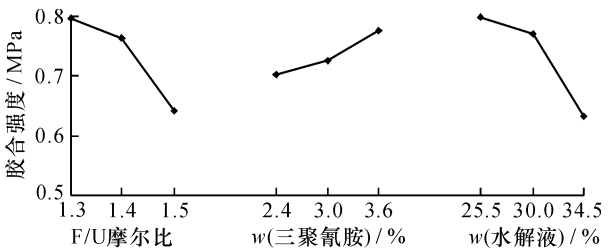

图 1 各因素与胶合强度的关系

Fig. 1 Relationship between various factors and the bonding strength

目前胶合板用脲醛树脂胶粘剂的实际生产配方通常采用 F/U（摩尔比）为 1.1~1.3，过低会提高成本。考虑到实际生产工艺的成熟性，以及木薯淀粉水解液有可能以一定形式参与反应，本试验选用 F/U（摩尔比）为 1.3 作为设计水平下限。三聚氰胺添加量的提高对胶合强度的提高是正相关的，但生产成本也会提高；木薯淀粉水解液添加量从 25% 增加到 30% 时胶合强度变化较小，故水解液添加量以控制在 30% 以内为佳。此外，对改性胶粘剂的外观、粘度、pH 值、固体含量、贮存期及所压制胶合板胶合强度等也进行了检测。从表 4 可知，正交设计所得优化配方经验证可行。

2.3 实用配方与热压工艺探讨

减少三聚氰胺的添加量或增加水解液添加量都会降低改性胶粘剂的原料成本。为降低胶粘剂生产成本和满足胶合性能，除了验证正交优化配方

表 4　胶粘剂理化性能

Table 4　Physicochemical properties of the adhesive

试验序号	外观	涂-4 杯粘度值，30 ℃/s	pH	固含量/%	贮存期/d	胶合强度/MPa
1	白色液体	60.0	7.5	48.62	4 ~ 5	0.888 7
2	白色液体	25.0	7.0	48.99	30 ~ 35	0.712 1
3	白色液体	28.0	7.0	50.04	25 ~ 30	0.788 9
4	白色液体	25.0	7.0	47.39	35 ~ 40	0.819 3
5	白色液体	24.5	7.0	46.20	35 ~ 40	0.711 7
6	白色液体	23.5	8.0	46.45	20 ~ 25	0.759 5
7	白色液体	23.0	8.0	44.61	25 ~ 30	0.397 4
8	白色液体	22.0	8.0	47.01	35 ~ 40	0.747 5
9	白色液体	29.0	8.0	45.93	30 ~ 35	0.779 0
10	白色液体	28.4	8.0	49.81	20 ~ 25	0.878 0

注：10 号为验证试验。

A（甲醛与尿素的摩尔比为 1.3，水解液和三聚氰胺分别占胶粘剂总量的 25.5%、3.6%），还拟定了生产实用配方 B（F/U = 1.3，水解液和三聚氰胺分别占胶粘剂总量的 30.0%、2.4%）和生产实用配方 C（F/U = 1.3，水解液和三聚氰胺分别占胶粘剂总量的 34.5%、2.4%）。基于 3 种试验优化配方，设计双因素对比试验，初步探讨了热压温度和固化剂对改性胶粘剂胶合强度的影响，其工艺参数和试验结果如表 5 所示。

在合适的热压工艺下，3 个优化方案所制备的改性胶粘剂的胶合强度能达到国家标准（GB/T 14732—2006）Ⅱ类胶合板（≥0.7 MPa）要求。热压温度在 120 ℃时添加 1.0% ~ 1.5% NH_4Cl 有助于胶合强度的提高，而热压温度上升至 130 ℃时添加 1.0% 或不添加固化剂更有助于胶合强度的提高。

2.4　游离甲醛释放量分析

抽取部分木薯淀粉水解液改性胶粘剂压制的胶合板进行了游离甲醛释放量的测定，采用 GB/T 17657—1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中的干燥器法测定，检测结果如表 6 所示。

木薯淀粉水解液改性胶粘剂所压制胶合板的游离甲醛释放量达到了 E_2—E_1 级（检测温度 21 ℃，空气湿度 62%），水解液添加量仅增加 4.5%，甲醛释放量则减少了 0.6 ~ 0.75 mg/L，由此可见水解液添加量与游离甲醛释放量的关系显著，本试验所合成改性胶粘剂的甲醛释放机理也需进一步研究与探讨。

表 5　优化方案试验结果

Table 5　Results of the optimization solution

工艺参数	正交优化配方 A					实用配方 B		实用配方 C		
	A_{10}	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	B_{15}	B_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}
热压时间/(s · mm^{-1})	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
热压温度/℃	120	120	130	130	130	120	130	120	130	130
NH_4Cl 添加量/%	1.0	1.5	1.5	1.0	–	1.0	1.5	1.0	–	1.5
胶合强度/MPa	0.878	0.868	0.694	1.143	1.151	0.753	0.631	0.695	0.796	0.541
胶合强度均方差	0.146	0.103	0.112	0.206	0.141	0.107	0.173	0.098	0.089	0.094

表 6　游离甲醛释放量检测结果

Table 6　Results of free formaldehyde emission

树脂批次	F/U 摩尔比	M 添加量/%	水解液添加量/%	甲醛释放量/(mg · L^{-1})	等级评定[15]
1	1.3	3.6	25.5	2.55	E_2
2	1.3	2.4	30.0	1.80	E_2
3	1.3	2.4	34.5	1.20	E_1
4	1.3	3.6	34.5	1.04	E_1

注：M 代表三聚氢胺。

3　结　论

（1）用木薯淀粉水解液、三聚氰胺改性的脲醛树脂木材胶粘剂外观为白色液体，固体含量为 45.93% ~ 50.04%，pH 值为 7.0 ~ 8.0；胶粘剂粘度为 22.0 ~ 29.0 s（涂 -4 杯，30 ℃），水溶性好，贮存期在 20 d 以上，胶合强度（湿状）在 0.7 MPa 以上，超过了国家标准（GB/T 14732—2006）Ⅱ类胶合板要求，甲醛释放量达到 E_2—E_1 级标准。

（2）正交设计得到优化改性合成条件为：F/U（甲醛与尿素的摩尔比）为 1.3，三聚氰胺添加量占胶粘剂总量的 3.6%，木薯淀粉水解液添加量占胶粘剂总量的 25.5%；当改性脲醛树脂胶粘剂在 120 ℃添加 1.0% ~1.5% 的固化剂，或者在 130 ℃下不添加固化剂、热压时间为 68.2 s/mm 时，胶合效果较好。

（3）水解液添加量与改性胶粘剂所压制胶合板游离甲醛释放量关系显著，在一定范围内减少三聚氰胺添加量、增加水解液添加量可兼顾胶粘剂的使用性能和环保性能，且降低生产成本。

参考文献：

[1] 张忠涛. 我国木材工业用胶黏剂产业现状及发展趋势［J］. 林产工业，2011，38（3）：7－9.

[2] 陈耀，胡孝勇，张银钟，等. 三聚氰胺改性脲醛树脂胶粘剂的研究进展［J］. 粘接，2010，31（12）：77－79.

[3] 甘卫星，苏发导，汤衍荣，等. 木薯淀粉基环保木材胶粘剂的合成研究（Ⅰ）——基于均匀设计的配方优化［J］. 中南林业科技大学学报，2011，31（9）：128－132.

[4] 甘卫星，唐贤明，伍能文，等. 蔗糖－三聚氰胺－甲醛共缩聚树脂胶粘剂的合成工艺及结构表征［J］. 桂林理工大学学报，2011，31（8）：423－429.

[5] 马庆，甘卫星，潘礼成，等. 基于响应曲面法用甘蔗汁制备 SMF 共缩聚树脂胶粘剂［J］. 桂林理工大学学报，2013，33（1）：112－117.

[6] 白小琼，董佳，唐俞，等. 淀粉基木材胶粘剂研究进展［J］. 粮食与食品工业，2011，18（2）：20－24.

[7] 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.

[8] Sandip D D，Anurag L E，Vijay K S. Biomaterial based polyurethane adhesive for bonding rubber and wood joints［J］. Journal of Polymer Research，2003，10（4）：275－281.

[9] Imam S H，Gordon S H，Mao L，et al. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer：characteristics and optimization［J］. Polymer Degradation and Stability，2001，73（3）：529－533.

[10] 伍波，张求慧，张双保，等. 化学改性淀粉胶粘剂的研究进展［J］. 粘接，2009，30（4）：77－79.

[11] 高振忠，孙伟圣. 木材用改性淀粉胶粘剂的制备［J］. 林业科学，2009，45（7）：106－110.

[12] 高振忠，孙伟圣. 激光粒度分析仪在玉米淀粉水解研究中的应用［C］//第十五届全国分子光谱学术报告会议论文集. 北京，2008：533－534.

[13] 张树河，李海明，潘世明，等. 木薯淀粉酶解糖化工艺研究［J］. 福建农业学报，2011，26（5）：818－821.

[14] 罗明朗. 淀粉水解产品的生产与应用［J］. 粮食与饲料工业，1995，17（7）：37－41.

[15] GB 18580—2001，室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量［S］.

Sythesis of environment-friendly wood adhesive based on cassava（Ⅱ）
—Formula optimization through starch hydrolysate modified urea-formaldehyde resin

PAN Li-cheng[1]，GAN Wei-xing[1,2]，MO De-wang[1]，SU Fa-dao[1]，ZHAO Ren-jie[2]，LUO Dong-hua[3]

（1. *College of Forestry*，*Guangxi University*，*Nanning* 530004，*China*；2. *School of Material Science and Engineering*，*Central South University of Technology*，*Changsha* 410004，*China*；3. *College of Civil Engineering*，*Guilin University of Technology*，*Guilin* 541004，*China*）

Abstract：Cassava starch hydrolysate and a small amount of melamine were used to modify the urea-formaldehyde resin adhesive to produce a modified resin adhesive which possesses a high performance price ratio and environmental friendly quality. Effects of the hydrolysis degree，the addition of hydrolysate，the molar ratio of formaldehyde to urea（F/U）on bonding strength of the modified urea-formaldehyde resin were investigated. Their formulations were further optimized in orthogonal design. It is shown that cassava starch hydrolysate is optimal when viscosity falls between 40.0 s and 45.0 s（Tu－4 cup，30 ℃）for UF adhesive modification. The optimal formulation is F/U = 1.3 when melamine is 3.6% of the UF glue in proportion and starch hydrolysate is 25.5%. The bonding strength of repression eucalyptus plywood is up to the requirement of Plywood Ⅱ in National Standard，while the emission of free formaldehyde of the plywood satisfies $E_2 - E_1$.

Key words：cassava starch；hydrolysis；modified；UF resin adhesive；orthogonal design