

大豆与木片共磨制备无胶纤维板的工艺研究

王凯文, 杨蕊, 叶芃, 贾翀, 张洋

(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: **目的** 为了解决纤维板中游离甲醛释放的问题, 基于大豆与木片共磨技术开展无胶纤维板研究。**方法** 利用一定比例大豆和木片原料共磨并制备无胶纤维板, 通过对板坯密度、板坯含水率、预处理时间、热压时间、热压温度等几个变量的研究, 分析其对无胶纤维板力学性能的影响。**结果** 在单因素试验范围内, 随着密度和板坯含水率的增加, 板材物理力学性能均有所提升。方差分析表明, 热压温度对板材物理力学性能的影响最大, 在最优条件下压制出来的板材静曲强度为 10.12 MPa、弹性模量为 1653.94 MPa、吸水厚度膨胀率为 19.7%、内结合强度为 0.476 MPa。**结论** 当板材密度为 0.8 g/cm³, 预处理时间为 3 d, 热压时间为 30 min, 热压温度为 180 ℃时, 压制出的无胶纤维板综合性能最佳。

关键词: 大豆; 共磨技术; 无胶; 纤维板

中图分类号: TS653.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)07-0081-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.012

Process of Preparing Glueless Fiberboard by Co-milling of Soybean and Wood Chips

WANG Kai-wen, YANG Rui, YE Peng, JIA Chong, ZHANG Yang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The paper aims to research glueless fiberboard based on the co-milling technology of soybean and wood chips to solve the problem of free formaldehyde release in fiberboard. A certain proportion of soybean and wood chips were used to co-mill and prepare glueless fiberboard. The effects of slab density, slab moisture content, pretreatment time, hot pressing time and hot pressing temperature on the physical and mechanical properties of the glueless fiberboard were analyzed. In the single factor test range, the physical and mechanical properties of the slab increased with the increase of the density and slab moisture content. The analysis of variance showed that the hot pressing temperature had the greatest influence on the physical and mechanical properties of the slab. Under the optimal conditions, the fiberboard had a modulus of rupture (MOR) of 10.12 MPa, an elastic modulus (MOE) of 1653.94 MPa, a water absorption thickness swelling (TS) ratio of 19.7% and an internal bonding (IB) strength of 0.476 MPa. When the density of the sheet is 0.8 g/cm³, the pretreatment time is 3 d, the hot pressing time is 30 min, and the hot pressing temperature is 180 ℃, the pressed glueless fiberboard has the best comprehensive performance.

KEY WORDS: soybean; co-milling; glueless; fibreboard

随着经济的快速发展, 现代社会对于包装材料的
需求量逐年攀升, 木材作为一种生物质材料, 具有良

好的环境性能, 其作为包装材料具有很多性能优势,
如较好的缓冲性、无污染可降解、高强重比等^[1]。由

收稿日期: 2018-11-12

基金项目: 南京林业大学青年教师创新基金 (CX2016019); 苏北专项 (SZ-SQ2018017)

作者简介: 王凯文 (1994—), 男, 南京林业大学硕士生, 主攻材料工程。

通信作者: 贾翀 (1981—), 男, 博士, 南京林业大学高级实验师, 主要研究方向为木质与非木质复合材料。

于实木包装可能携带森林病虫害且成本较高,使其在包装行业的发展受到限制,相比之下经过干燥及热压等工艺后的人造板能解决上述问题,此外,由于我国丰富的农林生物质资源也使得原料来源也更为广泛^[2-3]。

另一方面,目前人造板制备过程中依然添加以“三醛胶”为主的胶黏剂,其释放的游离甲醛危害着人类及环境的健康,近年来国内外很多学者对如何降低纤维板中游离甲醛的方法进行了广泛研究。其中主要方法有无胶胶合法、无游离甲醛胶粘剂热压法、纤维板后期处理法等^[4]。

无胶胶合技术是通过材料本身含有的化学成分而不用通过外加传统胶黏剂,在特定工艺参数下实现“自粘接”的一种技术^[5-6]。无胶人造板成型技术主要分为化学试剂添加法和天然物质转化法。其中,化学试剂添加法通过添加化学试剂对原料单元表面进行活化处理以实现无胶人造板热压成型。代表性的压制方法有氧化结合法、自由基引发法、碱溶液活化法、酸催化缩聚法^[7-11]。无胶人造板成型技术也可以采用天然物质转化法。此类方法是通过添加某些天然成分或刺激材料自身的固有物质,使其在一定工艺条件下转变为具有粘合性能的物质,从而在热压过程中达到自粘合^[12]。Angles 等用经不同程度蒸汽爆破预处理的软木剩余物纤维制备不同木素添加量的无胶纤维板,试验发现板材密度没有明显变化,而耐水性、内结合强度以及其他力学性能却得到很大提升^[13]。

相较于化学试剂添加法,天然物质转化法^[14-18]不但从源头杜绝了游离甲醛,而且也没有因添加化学药剂造成二次污染。课题组发现大豆经热磨后具有一定粘性并能与木材纤维有机结合,而天然的大豆蛋白分子中,由多级结构形成的球蛋白很难形成粘接作用。经后内部多级结构被破坏,结构疏松、棒状分子不对称增加、运动阻力增大,进而粘接性能大为提高。此外,高温处理也使得蛋白分子表面结构发生变化,亲水基团减少,埋在分子内部的疏水基团暴露到分子表面,增加了耐水性。相比于目前的研究热点——将大豆制成大豆蛋白胶后施加到纤维中,该方法不存在施胶工序,而且也可解决大豆胶由于粘度较大而不能很好施胶的缺点。此外,将大豆与木材纤维软化处理后通过热磨机热磨,制得的混合纤维在普通热压机正常的热压条件下可进行无胶纤维板的制造。如果将同等质量的大豆经预先分离后采用施胶的方式加入到纤维中,且在不添加任何添加剂的前提下,则制得的纤维板物理力学性能明显低于共磨制备的无胶纤维板。基于此,课题组认为利用大豆与木片共磨技术制得纤维板的胶合原因可能不仅仅是因为大豆在热磨过程中可分离成大豆蛋白而产生自粘性,大豆对纤维的预处理作用也可能会改变纤维的外部结构进而形成新的结合力,因此有必要对胶合机理进行进一步的研究。

该研究旨在利用大豆和木材纤维共磨、利用大豆自粘特性进行无胶纤维板制造的机理研究^[19],在理论上寻求可提高无胶纤维板自胶合能力的原料、处理工艺以及最佳修饰方法。文中采用一定比例的大豆与木片原料进行共磨,制备无胶纤维板,同时对板坯密度、板坯含水率、预处理时间、热压时间、热压温度等几个变量进行研究,分析其对无胶纤维板物理力学性能的影响,以期在无胶人造板的制备与应用等方面提供依据。

1 试验

1.1 原材料及仪器

材料主要有杨木木片,由大亚人造板集团有限公司提供,木片含水率为 25%,大豆为市场购得,直径为 4~6 mm、色泽淡黄、粗蛋白质量分数 $\geq 44.0\%$ 、粗脂肪质量分数 $\geq 22.0\%$ 。

试验仪器主要有自制纤维分离设备、DGG-9030 干燥箱、CMT-4204 万能力学试验机、HWY25 纤维搅拌机。

1.2 方法

1.2.1 备料方法

将杨木木片和大豆按照 10:1 的质量比混合,经 100 ℃ 水热预处理 20 min 使其软化,再利用自制纤维分离设备将木片与大豆分别加工,分离过程中利用 160~180 ℃ 蒸汽使原料进一步软化,蒸煮压力 1.1 MPa。随后再将一次加工后的粗纤维与大豆粉(70~80 目)进行二次共磨,热磨温度为 160~180 ℃,再经干燥箱干燥到预设含水率。为了豆粉与纤维能够在一定湿度下充分接触反应,将纤维与大豆粉混合料装袋密封静置一段时间(预处理时间)。

1.2.2 无胶纤维板制备及力学性能测试

称取一定量二次共磨的纤维与大豆粉混合料,经纤维搅拌机搅拌 5~8 min 后均匀铺装在特定模具中(250 mm×250 mm),设定板材目标厚度为 10 mm(由厚度规控制),热压压力为 4.5 MPa。密度、板坯含水率、热压温度及时间和预处理时间等变量参照试验设计中的参数。采用三段式热压方式,压制过后的无胶纤维板经过平衡处理,按照 CB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能测试方法》,在新三思 MWD-10 万能力学试验机上测定无胶纤维板的静曲强度、弹性模量、内结合强度以及 24 h 吸水厚度膨胀率等 4 项物理力学性能指标。

1.2.3 单因素试验设计

采用单因素试验方案研究板坯密度及板坯含水

率对板材物理力学性能的影响，试验中热压温度为 150 ℃、热压时间为 20 min、预处理时间为 2 d。单因素水平设置见表 1。

表 1 单因素试验方案
Tab.1 Single factor test scheme

板坯密度/(g·m ³)	板坯含水率/%
0.5	10
0.6	20
0.7	30
0.8	40
0.9	50

1.2.4 正交试验设计

采用 L9 (3⁴) 正交试验方案研究热压时间、热压温度、预处理时间对板材物理力学性能的影响。具体因子水平见表 2，对试验结果进行方差分析，优选最佳制板工艺条件。

表 2 正交试验因素与水平
Tab.2 Orthogonal experimental factors and level

水平	热压温度/℃	热压时间/min	预处理时间/d
1	120	10	1
2	150	20	2
3	180	30	3

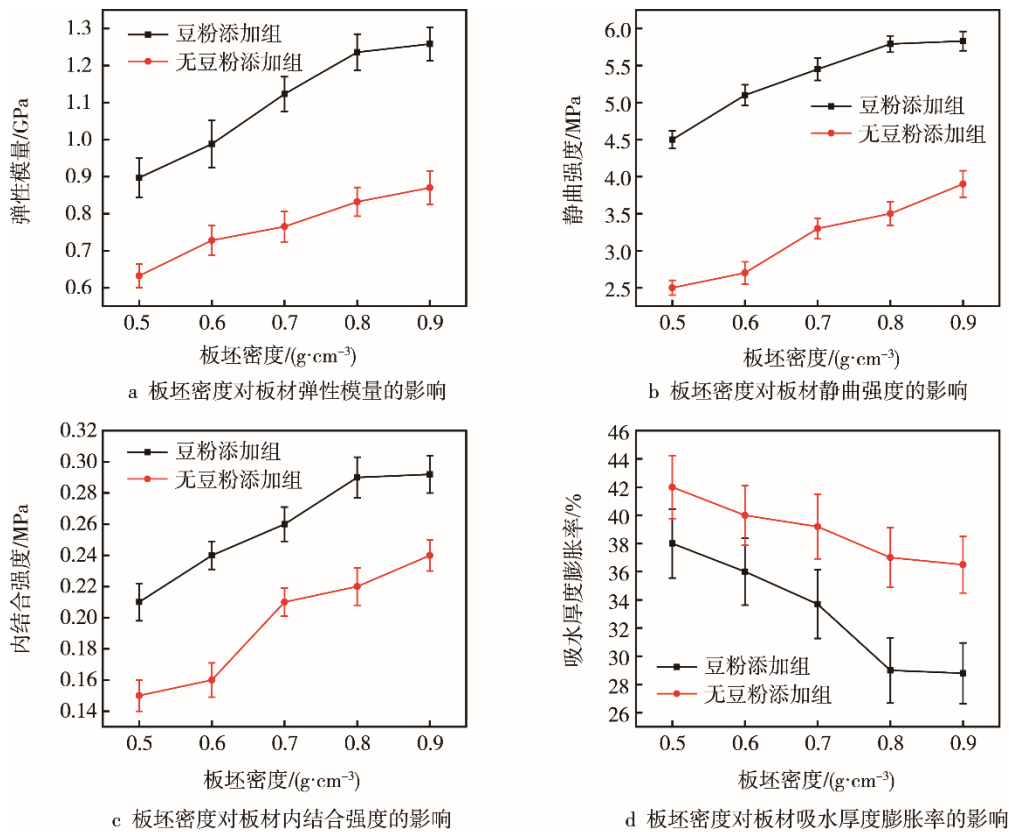


图 1 纤维板密度与物理力学性能的关系

Fig.1 Relationship between density of fiberboard and its physical and mechanical properties

2 结果与讨论

2.1 单因素试验分析

2.1.1 密度对板材性能的影响

板材密度与无胶纤维板物理力学性能的关系见图 1，与普通的纤维板一样，无胶纤维板的弹性模量、静曲强度、内结合强度随着密度增大而增大。主要原因是随着密度增大，纤维板的压缩比随之增大，纤维的压缩更为紧密、导热率增大，进而导致更多化学物质降解，接触面积变大，为纤维和纤维之间、纤维和大豆蛋白分子之间更多氢键及范德华力的产生提供了必要条件。吸水厚度膨胀率随着密度增大有所降低，主要是因为随着密度的增大，碎料之间的间隙减小，碎料板内部结合性能增强，致使水分到渗透板内部的趋势和速率减小。一般来说，对于纤维板或硬质板，吸水厚度膨胀率会随板材密度增大而呈增大趋势，因为密度越大纤维的反弹越大。然而，在该试验中无胶纤维板的吸水厚度膨胀率随密度的增大呈减小的趋势。这说明对无胶板而言，相比于纤维的反弹，在较高密度时，更好的自胶合效果发挥了更重要的作用。在试验研究范围内通过密度对板材性能的影响试验，分析发现在试验范围内，当密度由 0.8 g/cm³ 提升至 0.9 g/cm³ 时，板材的各项物理力学性能趋于平缓，考虑到能耗成本因素，故选择密度为 0.8 g/cm³ 为最佳条件。

2.1.2 板坯含水率对板材性能的影响

板坯含水率与物理力学性能的关系见图2。由图2可知,在试验研究范围内,随着含水率从10%增加到40%,弹性模量、静曲强度和内结合强度都呈现总体上升的趋势,当板坯含水率超过40%时趋于平缓。当板坯含水率为50%时,静曲强度、弹性模量达到最高值。这是由于在无胶纤维板热压过程中,水分作为主要的传热介质,其含量越高热传导效果以及对纤维的可塑性越明显,可在纤维之间生在“水桥”,进而形成结合力较强的氢键。此外,水分也会参与纤维素与半纤维素间的水解反应,使得木素更好的塑化、流展,实现板材的无胶粘合。当含水率为40%时,内结合强

度达到最高值,随着含水率达到50%有所下降,推测可能是水分过高导致纤维素和半纤维素过度降解所致。

和普通含胶纤维板一样,吸水厚度膨胀率随着原料含水率的提高而降低。当含水率超过40%之后趋于平缓。通过板坯含水率对板材性能的影响试验且考虑到能耗成本因素,在试验范围内确定板坯含水率为40%时,板材的综合物理力学性能最好。

2.2 正交试验分析

按照试验设计工艺进行压板,正交试验结果见表3,各因素对性能的影响趋势见图3。

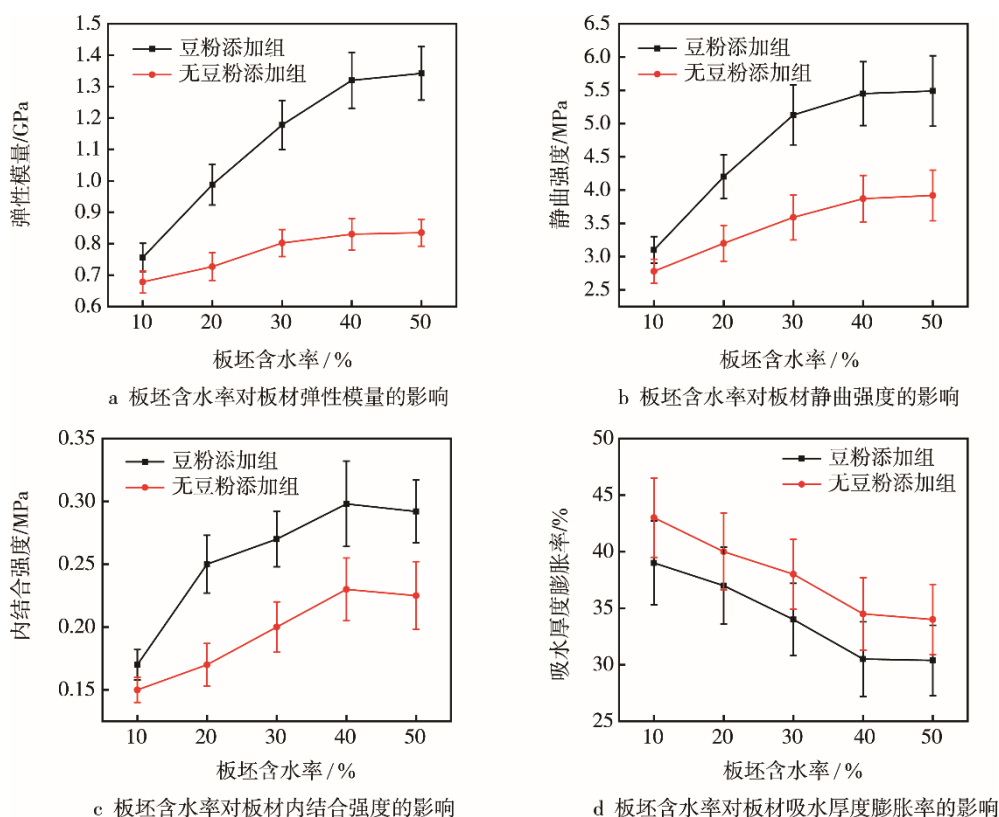


图2 板坯含水率与物理力学性能的关系

Fig.2 Relationship between moisture content of slab and its physical and mechanical properties

表3 正交试验结果

Tab.3 Orthogonal experimental results

试验号	热压温度 (A)/°C	热压时间 (B)/min	预处理 时间(C)/d	静曲 强度/MPa	弹性 模量/MPa	吸水厚度 膨胀率/%	内结合 强度/MPa
1	120	10	1	6.55	997.78	25.12	0.228
2	120	20	2	6.96	1081.69	24.23	0.265
3	120	30	3	7.32	1142.23	23.20	0.278
4	150	10	2	8.34	1259.74	23.60	0.342
5	150	20	3	8.55	1397.56	22.70	0.349
6	150	30	1	8.21	1425.78	23.80	0.398
7	180	10	3	9.44	1479.84	20.10	0.434
8	180	20	1	9.32	1497.55	22.62	0.421
9	180	30	2	9.86	1607.82	21.81	0.456

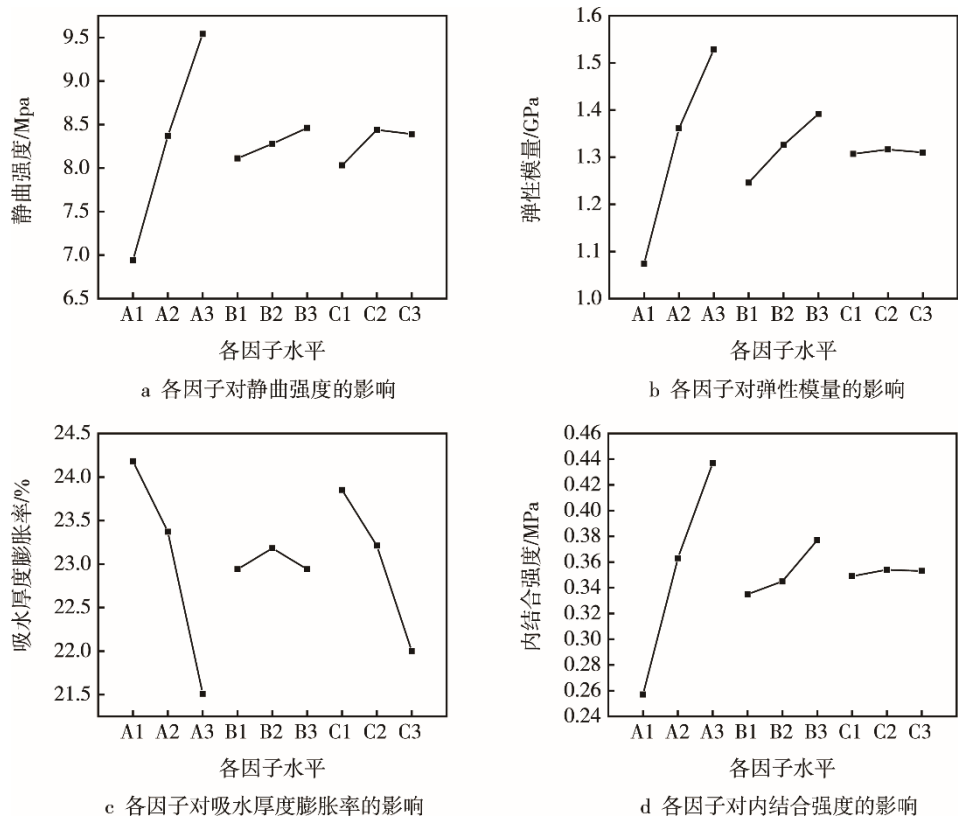


图 3 各因素对性能的影响趋势
Fig.3 Trends in the impact of various factors on performance

试验方差分析见表 4。对于纤维板来说，弹性模量、静曲强度、吸水厚度膨胀率和内结合强度都是其主要性能，所以试验运用了 4 个指标。试验需要运用方差分析，并用 F 值进行检验，如果试验所得 F 值比表 4 中相对应的 F 值大，说明影响显著，该因素对试验指标影响大；若 F 值比表 4 中小，说明该因素对试验指标影响小，即对试验影响不显著。通过表 4 可得到以下结论。

表 4 试验方差分析
Tab.4 Test variance

指标	变差来源	均方	F 值	显著性
静曲强度	热压温度 (A)	5.072 63	351.45	显著
	热压时间 (B)	0.093 73	6.49	不显著
	预处理时间 (C)	0.150 10	10.40	显著
	误差	0.014 43		$F(2.2) = 9$
弹性模量	热压温度 (A)	154 008	167.99	显著
	热压时间 (B)	17 778	19.39	显著
	预处理时间 (C)	499	0.54	不显著
	误差	917		$F(2.2) = 9$
吸水厚度膨胀率	热压温度 (A)	0.000 568	26.32	显著
	热压时间 (B)	0.000 006	0.27	不显著
	预处理时间 (C)	0.000 262	12.17	显著
	误差	0.000 022		$F(2.2) = 9$
内结合强度	热压温度 (A)	0.024 556	60.58	显著
	热压时间 (B)	0.001 486	3.67	不显著
	预处理时间 (C)	0.000 025	0.06	不显著
	误差	0.000 405		$F(2.2) = 9$

以弹性模量为指标时,因素 A 和 C 显著,根据极差分析结果,影响次序为 $A_3C_2B_3$;以静曲强度为指标时, A, B 显著,根据极差分析结果,影响次序为 $A_3B_3C_2$;以吸水厚度膨胀率为指标时, A, C 显著,根据极差分析结果,影响次序为 $A_3C_3B_2$;以内结合强度为指标时,仅有 A 显著,根据极差分析结果,影响次序为 $A_3B_3C_2$ 。因为 A 对所有性能影响皆为最显著,则确定热压温度为 180 ℃,且因素 B 对于静曲强度的影响大于对弹性模量、吸水厚度膨胀率、内结合强度的影响。则确定热压时间为 30 min。C 对于吸水厚度膨胀率的影响大于对弹性模量、静曲强度、内结合强度的影响,则确定预处理时间为 3 d。为了验证优选出来工艺参数的可靠性,以该工艺条件安排试验,在最优工艺参数下,压制出来的纤维板静曲强度为 10.12 MPa、弹性模量为 1653.94 MPa、吸水厚度膨胀率为 19.7%、内结合强度为 0.476 MPa。

3 结 语

1) 在试验范围内随着板坯密度的增大,静曲强度、弹性模量和内结合强度这 3 个物理力学性能均有明显提高。同时,吸水厚度膨胀率有所降低。

2) 在试验范围内随着板坯含水率提高,静曲强度、弹性模量、内结合强度均有明显提高。吸水厚度膨胀率降低。

3) 热压温度对于板坯物理性能的影响皆为显著且影响最大;热压时间对于静曲强度的影响大于对其他性能的影响;预处理时间对于吸水厚度膨胀率的影响大于对其他性能的影响。

4) 较优工艺参数组合为:板材密度 0.8 g/cm³、板坯含水率 40%、预处理时间 3 d、热压时间 30 min、热压温度 180 ℃。

天然物质转化法由于不引入化学试剂造成二次污染、成本较低,更符合制备无胶人造板的初衷。从国内外研究发展来看,更侧重于利用木材自身的成分转化制备无胶人造板的研究,但倘若添加一定化学助剂能使得无胶人造板兼顾其他特性,如阻燃、防腐等,也将具有极大的研究价值。

课题组所使用的大豆与纤维共磨方法(原料都是纯天然物质),利用大豆代替传统胶黏剂的作用,其无醛环保的特点符合现在发展的趋势。其次在热磨工艺上采用共磨的方式不仅省掉了施胶的工序且使得大豆和纤维充分接触,节省成本的同时提高性能。且试验过程中的各项工艺处理依靠现在的技术及设备也完全可行。为了进一步扩大无胶纤维板的使用范围,进一步应用到家具用材甚至建材领域,课题组正在积极探索利用大豆与木片共磨制造无胶纤维板的工艺及提升性能的新方法,目前主要考虑在之前试验基础上尝试引入酸/碱溶液进行酸/碱改性,目前已取

得一定突破,制得的板材物理性能都有较大提升。随后还将尝试其他方法,在满足板材力学性能的同时兼顾其他性能,如耐水、防腐等,以期为无胶人造板制备提供参考依据。

参考文献:

- [1] 张方文,于文吉.木质包装材料的发展现状和前景展望[J].包装工程,2007,28(2):27—30.
ZHANG Fang-wen, YU Wen-ji. Development Status and Prospects of Wood Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2): 27—30.
- [2] 高德,周建伟,张萍,等.植物秸秆绿色包装材料的研究现状与发展前景[J].包装工程,2008,29(12):30—34.
GAO De, ZHOU Jian-wei, ZHANG Ping, et al. Research Status and Development Prospect of Plant Straw Green Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 30—34.
- [3] 王启慧,朱典想,潘昌怀,等.防白蚁胶合板的制备及性能研究[J].包装工程,2014,35(9):18—26.
WANG Qi-hui, ZHU Dian-xiang, PAN Chang-huai, et al. Study on Preparation and Properties of Anti-termite Plywood[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 18—26.
- [4] 金春德.无胶人造板工艺的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2002.
JIN Chun-de. Study on the Process of Glueless Wood-based Panels[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2002.
- [5] 徐剑莹,钟柱,廖瑞,等.天然物质转化法制造无胶人造板研究进展[J].林业科技开发,2014,28(4):1—5.
XU Jian-ying, ZHONG Zhu, LIAO Rui, et al. Progress in the Manufacture of Non-adhesive Wood-based Panels Using Natural Matter Conversion Method[J]. Forestry Science and Technology Development, 2014, 28(4): 1—5.
- [6] 刘杨,杨洁,赵方,等.人造板生产中的无胶胶合技术的研究与发展前景[J].木材加工机械,2011,22(2):35—39.
LIU Yang, YANG Jie, ZHAO Fang, et al. Research and Development Prospects of Adhesive-free Gluing Technology in the Production of Wood-based Panels[J]. Woodworking Machinery, 2011, 22(2): 35—39.
- [7] SUZUKI S, SHINTANI H, PARK S, et al. Preparation of Binderless Bboards from Steam Exploded Pulps of Oil Palm (*Elaeis Guneensis* Jaxq) Fronds and Structural Characteristics of Lignin and Wall Polysaccharides in Steam Exploded Pulps to Be Discussed for Self-bindings[J]. Holzforschung, 2007, 52: 417—426.
- [8] ANGLES M N, REGUANT J, MONTANE D, et al. Binderless Composites from Pretreated Residual Softwood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,

- 73: 2485—2491.
- [9] PHILIPPOU J L. Bonding of Particleboard Using Hydrogen Peroxide, Lignosulfonates and Furfural Alcohol: Effects of Chemical Composition of Bonding Materials[J]. Forest Products Journal, 2005, 32(5): 55—61.
- [10] 张贵麟, 徐咏兰, 刘飞鹏. 无胶杨木中密度纤维板工艺和结合机理的初步研究[J]. 木材工业, 2000, 4(3): 3—8.
- ZHANG Gui-lin, XU Yong-lan, LIU Fei-peng. Preliminary Study on the Process and the Bonding Mechanism of MDF-free Medium Density Fibreboard[J]. Timber Industry, 2000, 4(3): 3—8.
- [11] 杜安磊, 谢力生, 唐忠荣. 无胶人造板的研究进展与展望[J]. 中南林业科技大报, 2012, 32(1): 130—133.
- DU An-lei, XIE Li-sheng, TANG Zhong-rong. Research Progress and Prospects of Non-adhesive Wood-based Panels[J]. Journal of Central South Forestry University, 2012, 32(1): 130—133.
- [12] 杜安磊. 纤维板自粘合形成工艺及其机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- DU An-lei. Research on Self-adhesive Forming Process and Mechanism of Fiberboard[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2012.
- [13] ANGLES M N, REGUANT J, MONTANE D, et al. Binderless Composites from Pretreated Residual Softwood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 73: 2485—2491.
- [14] 牛琦. 蔗渣无胶碎料板制造工艺及胶合机理的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2013.
- NIU Qi. Research on Manufacturing Process and Bonding Mechanism of Bagasse without Glue Particleboard[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2013.
- [15] 任博文. 三种非木质材料制备无胶碎料板的加工工艺[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2010.
- REN Bo-wen. Processing Technology of Three Kinds of Non-wood Materials for Preparing Glueless Particleboard[D]. Xi'an: Northwest A&F University, 2010.
- [16] WIDYORINI R, XU J Y, WATANABE T, et al. Chemical Changes in Steam-pressed Kenaf Core Binderless Particleboard[J]. Journal of Wood Science, 2005, 51: 26—32.
- [17] PLAZA-RECOBERT M, TRAUTWEIN G, PÉREZ-CADENAS M, et al. Preparation of Binderless Activated Carbon Monoliths from Cocoa Bean Husk[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 243: 28—38.
- [18] NONAKA S, UMEMURA K, KAWAI S. Characterization of Bagasse Binderless Particleboard Manufactured in High-temperature Range[J]. Journal of Wood Science, 2013, 59(1): 50—56.
- [19] 张亚慧, 于文吉. 大豆蛋白胶粘剂在木材工业中的研究与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 20—23.
- ZHANG Ya-hui, YU Wen-ji. Research and Application of Soy Protein Adhesive in Wood Industry[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(5): 20—23.