

黏合剂

柠檬酸改性聚醋酸乙烯酯胶黏剂的制备和性能

程增会, 高士帅, 王基夫, 张代晖*, 王春鹏

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所 江苏省生物质能源与材料重点实验室 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210042)

摘要: 为提升聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 胶黏剂的耐水性能, 采用柠檬酸 (CA) 对 PVAc 乳液进行改性, 制备了 CA 改性 PVAc 胶黏剂 (PVAc-CA)。采用 SEM 对 CA 改性 PVAc 乳液的粒子形貌进行了表征, 通过 XRD、FTIR、TGA、DSC 以及吸水率、接触角测试考察了 CA 加入量 (以 PVAc 乳液质量计, 下同) 对 CA 改性 PVAc 胶膜结构、热稳定性和疏水性能的影响。将 CA 改性 PVAc 胶黏剂用于胶合板黏合, 测试了其胶合强度。结果表明, CA 能够与 PVAc 中的羟基发生反应, 但对胶黏剂的结晶度影响不大; CA 的添加可以提高 PVAc 的耐热性能; CA 加入量为 5% 制备的 PVAc-CA5 胶膜的玻璃化转变温度从 PVAc-CA0 胶膜 (即 PVAc 胶膜) 胶膜的 39.2 °C 提高到 41.5 °C; PVAc-CA5 胶膜的吸水率最低, 为 7.7%, 水接触角最大, 为 86.9°; 经 PVAc-CA5 胶黏剂黏合的胶合板的湿胶合强度和沸水煮胶合强度分别为 1.22 和 1.08 MPa, 比 PVAc 黏合的胶合板 (湿胶合强度 0.88 MPa, 沸水煮胶合强度 0.71 MPa) 分别提高了 38.6% 和 52.1%。

关键词: 柠檬酸; 聚醋酸乙烯酯; 耐水性; 木材胶黏剂; 强度; 黏合剂

中图分类号: TQ325.5; TQ433.43 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2315-06

Preparation and properties of citric acid-modified polyvinyl acetate adhesives

CHENG Zenghui, GAO Shishuai, WANG Jifu, ZHANG Daihui*, WANG Chunpeng

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass; Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210042, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the water resistance of polyvinyl acetate (PVAc) adhesive, a series of citric acid (CA)-modified PVAc adhesives were prepared, with the morphology was characterized by SEM. The effects of CA addition amount (based on the mass of PVAc emulsion, the same below) on the structure, thermal stability and hydrophobic properties of CA modified PVAc coating were analyzed by XRD, FTIR, TGA, DSC, water absorption and contact angle measurements. The CA modified PVAc adhesive was used to bond plywood for evaluation on its bonding strength. The results showed that while CA reacted with hydroxyl groups in PVAc, it displayed little effect on the crystallinity of adhesive. The addition of CA improved the heat resistance of PVAc, and the PVAc-CA5 coating prepared with 5% addition amount of CA had a glass transition temperature increased from 39.2 °C (PVAc-CA0 coating) to 41.5 °C, the lowest water absorption of 7.7%, and the highest water contact angle of 86.9°. The wet bonding strength and boiling water bonding strength of plywood reached 1.22 and 1.08 MPa, increased by 38.6% and 52.1%, respectively, in comparison to that of PVAc bonded plywood (wet bonding strength 0.88 MPa, boiling bonding strength 0.71 MPa).

Key words: citric acid; polyvinyl acetate; water resistance; wood adhesive; bonding strength; adhesives

收稿日期: 2024-11-20; 定用日期: 2025-01-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240877

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32201508); 江苏省生物质能源与材料重点实验室项目 (JSBEM-202321)

作者简介: 程增会 (1986—), 女, 博士, E-mail: chengzenghui@163.com。联系人: 张代晖 (1986—), 男, 研究员, E-mail: zdh0824@163.com。

聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 乳液是一种重要的胶黏剂产品,一般通过乳液聚合法制备,具有价格低廉、黏结性能好、使用方便、绿色环保等优势,应用广泛。PVAc 是热塑性聚合物,会随着温度升高或降低出现变软或变硬的现象,尽管这个特性对于加工应用有一定的优势,但是在温度和湿度发生变化时,其黏结强度会受到很大的影响,严重制约了其应用范围^[1]。随着胶合板产业的不断升级,木材黏结行业对 PVAc 乳液的性能提出了更高的要求,因此需要对 PVAc 乳液进行改性,提升其性能,从而满足耐水性和黏结强度的要求。目前报道的 PVAc 乳液改性技术有交联、共聚、共混等^[2]。用异氰酸酯类化合物交联 PVAc 可以显著提升其性能。毛国琪等^[3]利用尿素改性 PVAc 乳液,发现可以明显提高 PVAc 膜的耐热性、耐水性和稳定性。碳纳米管、石墨烯、氧化铝粒子等添加到 PVAc 中均可以增强其物化性能。尽管对 PVAc 的改性已有很多报道,但是大多数的改性材料为石油基材料,具有不可再生性。最近,来源于天然产物的改性剂引起了国内外科研人员的关注。KAMBOJ 等^[4]利用纤维素纳米纤维 (CNF)、纤维素纳米晶体 (CNC) 这两种纳米纤维素增强改性 PVAc,研究发现, CNF 和 CNC 能显著提高 PVAc 乳液的黏结弹性和强度。GHOSH 等^[5]利用聚衣康酸改性木质素,并用于提高 PVAc 黏结性能。MORSI 等^[6]利用明胶改性 PVAc,可以改善 PVAc 乳液的热稳定性和湿胶合性能。尽管这些生物基来源的改性剂能够在一定程度上改善 PVAc 的性能,但是很多材料制备过程比较繁琐,或成本较高。

柠檬酸 (CA) 存在于多种水果中,是一种廉价、无毒的天然有机酸。作为一种生物基多元羧酸,每个 CA 分子结构中含有 3 个 $-\text{COOH}$ 和 1 个 $-\text{OH}$,常被用作交联剂,以改善淀粉、纤维素、聚乙烯醇 (PVA)、蛋白质等的力学和热性能^[7-9]。CA 可以与 PVA 等含羟基基团的物质形成强烈的交联作用,且在一定条件下,CA 能够通过羧基与树脂中的羟基发生酯化反应,实现交联作用。VINEETH 等^[10]利用 CA 改性 PVA/纤维素基本材胶黏剂,研究发现,CA 的加入迅速增强了木材胶合强度,在加入量为胶黏剂总质量的 0.5% 时,胶合木材的剪切强度提高了 123%,同时耐热性能提高。研究^[11-12]表明,CA 与木材之间还有一定的化学相互作用,这在一定程度上能够增强胶黏剂与木材的黏结。

本研究拟采用 CA 改性 PVAc 乳液制备共混胶黏剂,并考察了 CA 加入量对共混胶黏剂耐水性能的影响,以期 PVAc 乳液改性工艺提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸乙烯酯 (VAc)、无水 CA (质量分数 $\geq 99.5\%$), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧化氢 (H_2O_2 , 质量分数 30%), 醋酸钠 (NaAc), AR, 南京化学试剂有限公司;七水合硫酸亚铁 (质量分数 $\geq 99\%$)、酒石酸 (质量分数 $\geq 99.5\%$)、丙烯酸 (AA), AR, 国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇 (PVA, 型号 RS2117), 日本 Kuraray 公司;去离子水, 自制。

Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;TG 209 F1 Tarsus 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司;S-3400-I 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司;Miniflex 600 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司;DSA100 型光学接触角测量仪, 德国 KRÜSS 公司;Diamond DSC 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 Perkin Elmer 公司;CMT7504 电子万能试验机, 新三思 (深圳) 实验设备有限公司;DHG-9053A 型电热鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PVAc 乳液的制备

首先,将 PVA (6.00 g) 和去离子水 (120.00 g) 加至四口烧瓶中,搅拌升温至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 溶解得到均一透明的溶液;然后,降温至 $65\text{ }^\circ\text{C}$,依次加入缓冲剂 NaAc (0.05 g)、酒石酸 (0.50 g) 和七水合硫酸亚铁 (0.005 g),再加入 VAc (5.00 g),计量加入过氧化氢 (0.23 g),搅拌引发聚合反应;同时,升温至 $75\text{ }^\circ\text{C}$,待反应瓶中 VAc 开始发生聚合并呈现蓝光且瓶壁无回流时,开始滴加 VAc (108.35 g) 和 AA (1.65 g) 混合单体和引发剂过氧化氢 (0.46 g),滴加时间控制在 4 h 左右,待滴加完毕后,升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 1 h,以提高单体的转化率;最后降至室温,得到 PVAc 乳液^[13]。黏度和固含量利用旋转黏度计和重量法测定,经测定,其黏度为 $2100\text{ mPa}\cdot\text{s}$,固含量为 39.1%, $\text{pH}=3.9$ 。

1.2.2 CA 改性 PVAc 乳液的制备

分别将加入量为 PVAc 乳液质量的 0、1.0%、3.0%、5.0% 和 10.0% 的 CA 添加到 PVAc 乳液中,然后在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 5 min,待搅拌均匀后,室温放置 12 h,得到 CA 改性 PVAc 乳液,分别记为 PVAc-CA0、PVAc-CA1、PVAc-CA3、PVAc-CA5 和 PVAc-CA10。

1.2.3 CA 改性 PVAc 胶膜的制备

称取 10 g CA 改性 PVAc 乳液 (PVAc-CA0、PVAc-CA1、PVAc-CA3、PVAc-CA5 和 PVAc-CA10),

在四氟模具 (6 cm×8 cm) 中流平, 室温晾干后, 在 120 °C 恒温干燥 30 min, 然后进一步在 180 °C 下固化 30 min, 即可得到 CA 改性 PVAc 胶膜, 分别记为 PVAc-CA0 胶膜 (即 PVAc 胶膜)、PVAc-CA1 胶膜、PVAc-CA3 胶膜、PVAc-CA5 胶膜和 PVAc-CA10 胶膜 (膜厚 1 mm)。

1.2.4 胶合板的制备

采用尺寸为 400 mm×400 mm×2 mm、含水率为 8%~12% 的桉木单板制备三层胶合板, 上胶量为双面 300 g/m², 单面辊涂, 先在室温下冷压 1 h, 然后在温度 180 °C、压力 1.0 MPa 条件下热压 6 min, 制得桉木胶合板。

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 全反射模式 (ATR), 波数范围 4000~500 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 36 次。SEM 测试: 将乳液稀释后滴加到干净的硅片上自然干燥后喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线, λ=0.1541 nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 5°~60°。DSC 测试: 干燥样品约 5 mg, 氮气气氛, 先快速升温后降温以消除热历史, 再以 20 °C/min 从 -10 °C 升温至 150 °C, 得到 DSC 曲线。TGA 测试: 氮气气氛, 升温速率 10 °C/min, 温度范围为室温~800 °C。

乳液黏度测定: 利用旋转黏度计测定黏度, 3 号转子, 温度 25 °C。乳液固含量测定: 称取质量 m_0 (g) 的乳液, 在 120 °C 下干燥 2 h, 称重记为 m_1 (g), 根据式 (1) 计算乳液的固含量 (%)。

$$\text{固含量}/\% = m_1/m_0 \times 100 \quad (1)$$

胶膜接触角测定: 将胶膜样品放在载物台上, 调整位置在其比较平整的部位用针管滴 1 滴去离子水, 用接触角测量仪测量水滴接触样品瞬间的液体接触角。胶膜吸水率测定: 将干燥后的胶膜裁剪成 10 mm×10 mm 的形状, 称重为 m_0' (g) 浸泡于盛有 50 mL 水的玻璃器皿中, 在室温下放置 24 h, 取出样品后用滤纸轻轻吸干表面的水分, 立即称重为 m_t (g)。根据式 (2) 计算胶膜吸水率 (%)。

$$\text{吸水率}/\% = (m_t - m_0')/m_0' \times 100 \quad (2)$$

胶合强度测定: 参照 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》II 类胶合板的测试方法测定胶合强度。将样条 [长(100±1) mm, 宽(25±1) mm] 分别浸没在 63 °C 水中 3 h 和 100 °C 的沸水中 2 h 测试其湿胶合强度和 2 h 沸水煮胶合强度, 然后在室温下冷却 10 min, 利用电子万能试验机测试其剪切强度, 拉伸速度为 10 mm/min。每个样品测试 10 个样条, 结果取算数平均值。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 乳液形貌分析

图 1 为 PVAc 乳液的 SEM 图。

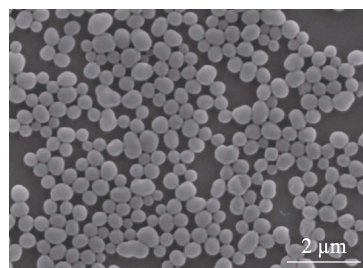


图 1 PVAc 乳液的 SEM 图

Fig. 1 SEM of PVAc emulsion

从图 1 可以看出, PVAc 乳液粒子为圆形, 乳胶粒大小不均一, 有的粒子由于相互黏连导致粒径较大, 其中小的粒子粒径在 600 nm 左右, 大的粒子粒径大于 1 μm, 这种粒径分布结构可以在一定程度上有利于渗入到木材或其他基材的微观裂缝和毛细孔道内, 并且小粒子可以填充到大粒子的堆砌孔隙中, 在胶黏剂成膜过程中也是有利的。

2.1.2 胶膜表征分析

图 2a 为 CA 改性 PVAc 胶膜的 FTIR 谱图。图 2b 为 PVAc 和 CA 改性 PVAc 胶膜的 XRD 谱图。

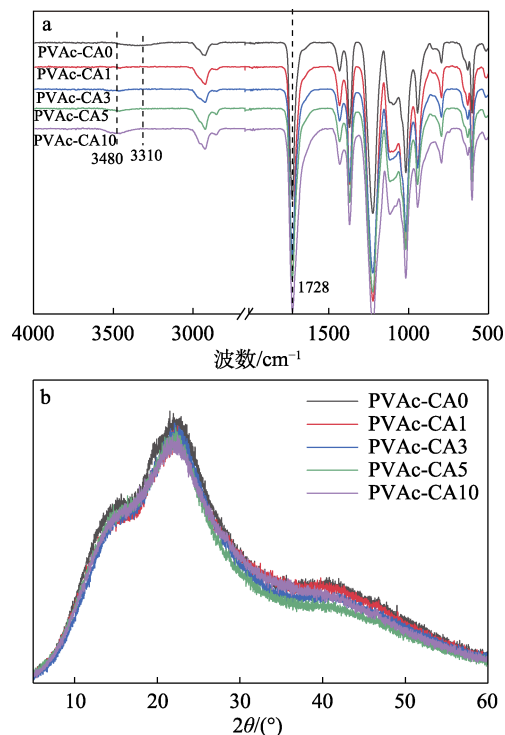


图 2 PVAc 和 CA 改性 PVAc 胶膜的 FTIR 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)

Fig. 2 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of PVAc and CA modified PVAc coatings

从图 2a 可以看出,未加 CA 的 PVAc 胶膜(PVAc 胶膜)与加入 CA 改性的 PVAc 胶膜(PVAc-CA1 胶膜、PVAc-CA3 胶膜、PVAc-CA5 胶膜和 PVAc-CA10 胶膜)的 FTIR 谱图特征峰基本相同。1728 和 1224 cm^{-1} 处分别对应 PVAc 中的 C=O 键和 C—O 键的伸缩振动峰;1370 cm^{-1} 处为—CH₂ 中 C—H 键的特征吸收峰^[14]。不同的是, PVAc-CA0 在 3310 cm^{-1} 处有明显的羟基峰,这是自身水解产生的羟基、PVA 中的羟基和结构中存在的羧基特征峰,单体中所含有的碳碳双键(—C=C—)吸收峰本应出现在 1650~1580 cm^{-1} 附近,在聚合物中没有出现,说明单体已聚合完全。加入 CA 改性后,聚合物在 3310 cm^{-1} 处的峰强度逐渐减弱,当 CA 加入量为 3% 和 5% 时, PVAc-CA3 胶膜、PVAc-CA5 胶膜此处的峰信号基本消失,可能是羟基与 CA 中的羧基反应生成三维网状结构,活性基团被消耗掉所致;同时,加入 CA 后胶膜在 1728 cm^{-1} 处峰强度增大,说明羰基数量增多,与文献[15-16]报道相似。另外,随着 CA 加入量的增加,3480 cm^{-1} 处的峰强度越来越大,这是由过量 CA 中含有的羧基和羟基所致,未发生反应的 CA 在体系中具有增塑作用。

从图 2b 可以看出,PVAc-CA0 胶膜在 $2\theta=12.5^\circ$ 和 21.5° 处低而宽的衍射峰为无定形 PVAc 的衍射峰,这与文献[17]报道一致。PVAc 结晶主要是由侧链的羟基所致,CA 加入后,CA 改性 PVAc 的衍射峰变化不大,但随着 CA 加入量的增大,峰强度小幅下降。这是因为,羟基与 CA 中的羧基发生交联反应,使聚合物链中羟基距离变远,导致其结晶度下降^[18]。

2.2 胶膜吸水率分析

图 3 为 CA 改性 PVAc 胶膜的吸水率测定结果。

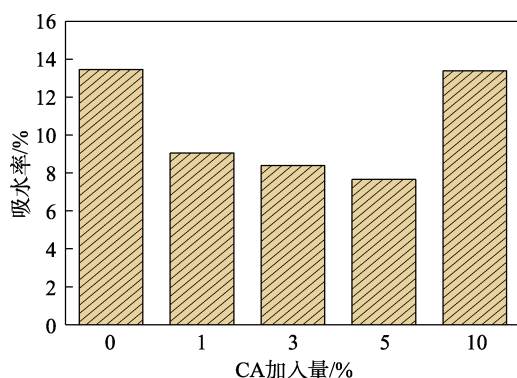


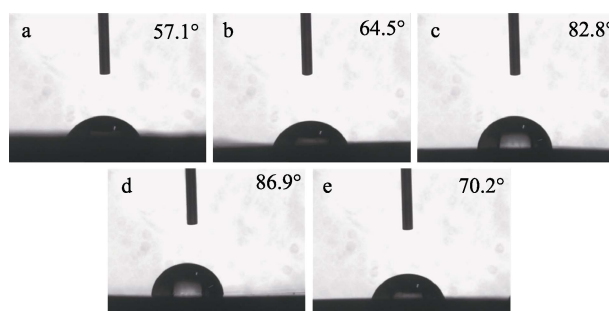
图 3 CA 改性 PVAc 胶膜吸水率随 CA 加入量的变化
Fig. 3 Change of water absorption rate of CA modified PVAc coatings with CA addition amount

由于 PVAc 的合成中需要用 PVA 作为保护胶体,而 PVA 中含有大量的羟基,容易导致其极易吸水,严重影响到 PVAc 的性能。从图 3 可以看出,

随着 CA 加入量的增加,CA 改性 PVAc 胶膜的吸水率先减小后增大。当 CA 加入量为 5% 时, PVAc-CA5 胶膜的吸水率最低,为 7.7%;当 CA 加入量为 10% 时, PVAc-CA10 胶膜的吸水率上升到 13.4%。这是因为,CA 加入量较低时,CA 的交联反应占主导作用,使聚合物之间产生交联网状结构,导致胶膜吸水率随着 CA 加入量的增加而下降,随着 CA 加入量的不断增加,CA 的交联作用逐渐饱和,其本身的亲水性占主导作用,导致胶膜吸水率升高。

2.3 胶膜水接触角分析

图 4 为 CA 改性 PVAc 胶膜的水接触角测定结果。



a—PVAc-CA0 胶膜; b—PVAc-CA1 胶膜; c—PVAc-CA3 胶膜;
d—PVAc-CA5 胶膜; e—PVAc-CA10 胶膜

图 4 CA 改性 PVAc 胶膜水接触角测定结果

Fig. 4 Water contact angle test results of CA modified PVAc coatings

从图 4 可以看出,未经 CA 改性的 PVAc-CA0 胶膜的水接触角为 57.1° ,具有较强的润湿性,这是因为,制备 PVAc 乳液过程中要用到 PVA 作保护胶体,而 PVA 中含有大量的羟基。经 CA 改性的 PVAc 胶膜的水接触角随着 CA 加入量的增加而明显增大, PVAc-CA5 胶膜的水接触角最大,为 86.9° ,表现出一定的疏水特性,这是因为,CA 中的羧基与乳液中保护胶体 PVA 链上的一OH 形成交联作用,减少了亲水性羟基基团数量,从而提高了基体的表面疏水性^[19];但当 CA 加入量为 10% 时, PVAc-CA10 胶膜的水接触角略微降至 70.2° ,这是因为,CA 加入量过多胶膜表面含有较多的未反应的羧基,导致亲水性上升,这也与胶膜吸水率测定和 FTIR 谱图结果一致(图 2)。

2.4 胶膜热稳定性分析

图 5a 为 CA 改性 PVAc 胶膜的 TG 曲线。图 5b 为 PVAc-CA0 胶膜、PVAc-CA5 胶膜和 PVAc-CA10 胶膜的 DSC 曲线。

从图 5a 可以看出,CA 改性 PVAc 胶膜热失重过程分为 3 个阶段:第一阶段在 30~200 $^\circ\text{C}$,主要是水分和小分子物质的挥发阶段;第二阶段在 200~400 $^\circ\text{C}$,此阶段质量损失最明显,主要是 PVAc 聚合物链的断裂和分解,PVAc-CA0 胶膜、PVAc-CA1

胶膜、PVAc-CA3 胶膜、PVAc-CA5 胶膜和 PVAc-CA10 胶膜失重 5% 时的温度分别是 234.9、260.8、290.7、305.0 和 206.9 °C, 可以看出, 随着 CA 加入量的增大, CA 改性 PVAc 胶膜热稳性先升高后降低, 热稳定性的提高是因为, 交联反应导致分子间作用力和分子内作用力增强, 在热解过程中需要消耗更多的热量^[20], 当 CA 加入量为 10% 时, 胶膜的热稳定性下降, 主要是因为体系中未反应 CA 中的羧基导致 PVAc 胶膜极性增大, 小分子的 CA 在 PVAc 分子链中产生了一定增塑作用; 第三阶段在 400~800 °C, 主要失重为分子链结构的炭化和降解^[21-22]。

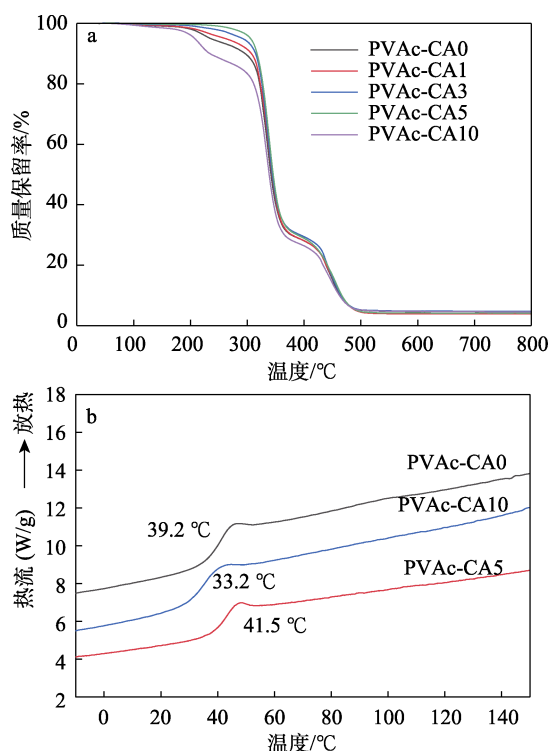


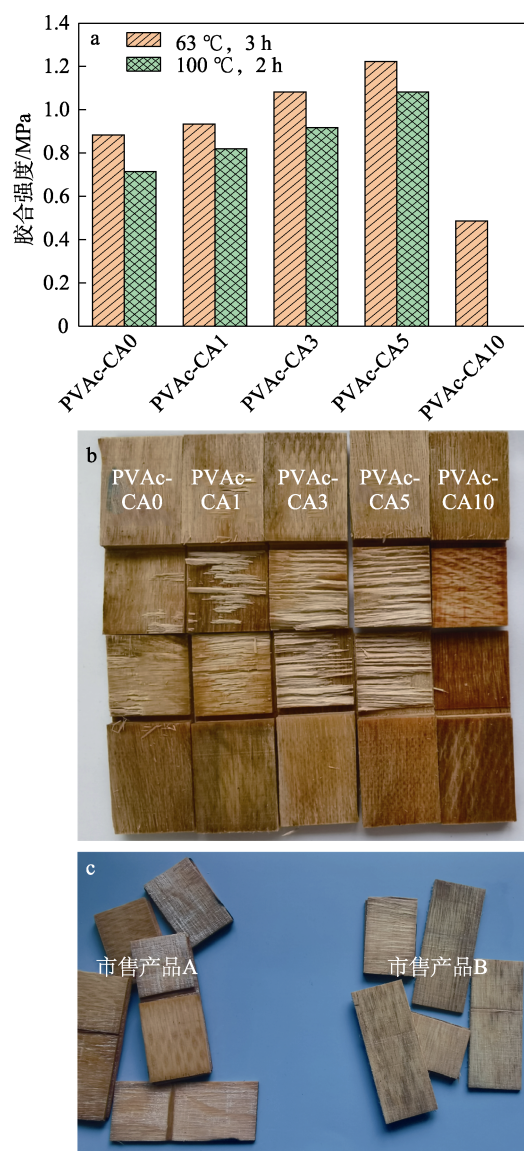
图 5 CA 改性 PVAc 胶膜的 TG 曲线(a)和 DSC 曲线(b)
Fig. 5 TG curves (a) and DSC curves (b) of CA modified PVAc coatings

从图 5b 可以看出, PVAc-CA0 胶膜、PVAc-CA5 胶膜和 PVAc-CA10 胶膜的 DSC 曲线均只有一个热转变峰, 玻璃化转变温度 (T_g) 分别为 39.2、41.5 和 33.2 °C。PVAc-CA5 胶膜的 T_g (41.5 °C) 比 PVAc-CA0 的 T_g (39.2 °C) 提高 2.3 °C。这是因为, CA 中的功能基团在混合体系中起到了交联作用, 对聚合物分子链热运动起到限制作用, 从而提高了 PVAc 胶膜的耐热性。而随着 CA 加入量的继续增大, PVAc-CA10 的 T_g (33.2 °C) 下降。这是因为, CA 加入量过高, 小分子的 CA 能够渗透到聚合物分子链中, 起到增塑聚合物的作用, 从而导致 T_g 下降^[10]。

2.5 胶合板胶合强度分析

图 6 为桉木胶合板的胶合强度测试结果。

从图 6a 可以看出, 不同 CA 加入量改性的 PVAc 乳液对桉木胶合板胶合强度有一定的影响。桉木胶合板的湿胶合强度和 2 h 沸水煮胶合强度均随着 CA 加入量的增加呈现先增大后减小的趋势。当 CA 加入量为 5% 时, 经 PVAc-CA5 黏合的胶合板湿胶合强度和沸水煮胶合强度分别为 1.22 和 1.08 MPa, 较 PVAc-CA0 黏合的胶合板 (湿胶合强度 0.88 MPa, 沸水煮胶合强度 0.71 MPa) 分别提高了 38.6% 和 52.1%, 胶合强度能够达到国家二类板的强度要求^[23]。当 CA 加入量为 10% 时, 经 PVAc-CA10 黏合的胶合板湿胶合强度仅为 0.48 MPa, 在沸水煮的过程中胶合板发生开裂, 无法进行强度测试。



a—不同 CA 加入量改性 PVAc 乳液黏合的桉木胶合板胶合强度;
b—湿态剪切破坏实验后的胶合试件; c—市售 PVAc 乳液胶合试件
图 6 桉木胶合板的胶合强度测试结果

Fig. 6 Test results of bonding strength of eucalyptus plywooda

木破率是指在测试胶合强度时, 通过目测方法估计试件剪切破坏面上木材纤维被胶黏连或撕裂下

来的部分占试件受剪切面积的百分数。从图 6b 可以看出,木材木破率随着 CA 加入量的增大而先增加后减小,当 CA 加入量为 10% 时,木破率为 0,表明 PVAc-CA10 胶合性能较差。经与市售两款 PVAc 乳液胶黏剂黏合的桉木胶合板相比,经 63 °C 热水浸泡 3 h 后,市售样品制备的胶合板已开胶(在万能试验机上已无法测出)没有强度(图 6c),表明本文制备的 PVAc-CA5 具备优良的耐水性能。

综上所述,CA 改性 PVAc 乳液中 CA 最佳加入量为 5%。

3 结论

采用 CA 改性 PVAc 乳液制备了性能优良的木材胶黏剂。

(1) CA 中的羧基在 PVAc 乳液中能够与体系中的羟基发生反应,可以提高 PVAc 胶膜的耐水性,随着 CA 加入量的增加,CA 改性 PVAc 胶膜的水接触角先增加后减小,PVAc-CA5 胶膜的水接触角最大,为 86.9°。

(2) CA 改性 PVAc 胶黏剂的热分析表明,CA 的加入能够提高胶黏剂的热稳定性,PVAc-CA5 胶膜的热稳定性最好,玻璃化转变温度最大,为 41.5 °C。

(3) 经 PVAc-CA5 黏合的胶合板的湿胶合强度和沸水煮胶合强度分别为 1.22 和 1.08 MPa,较 PVAc-CA0 黏合的胶合板分别提高了 38.6% 和 52.1%。

本文制备的 CA 改性 PVAc 胶黏剂可用于木材工业中,并为胶黏剂改性提供了一种新思路。

参考文献:

- [1] BARBOUTIS I, KAMPERIDOU V. Shear strength of beech wood joints bonded with commercially produced PVAc D3 adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2021, 105: 102774.
- [2] ZHANG X, BAI L, SUN J X, *et al.* Design and fabrication of PVAc-based inverted core/shell (ICS) structured adhesives for improved water-resistant wood bonding performance: II. Influence of copolymerizing-grafting sequential reaction[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 99: 102571.
- [3] MAO G Q (毛国琪), GU J Y (顾继友), LIU H Y (刘海英). Polyvinyl acetate emulsion modified by urea[J]. *Journal of Northeast Forestry University (东北林业大学学报)*, 2011, 39(2): 82-85.
- [4] KAMBOJ G, GAFF M, SMARDZEWSKI J, *et al.* Effect of cellulose nanofiber and cellulose nanocrystals reinforcement on the strength and stiffness of PVAc bonded joints[J]. *Composite Structures*, 2022, 295: 115821.
- [5] GHOSH T, ELO T, PARIHAR V S, *et al.* Poly(itaconic acid) functionalized lignin/polyvinyl acetate composite resin with improved sustainability and wood adhesion strength[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115299.
- [6] MORSI S M M, HUSSEIN A I, ZHOU X, *et al.* Improving the adhesion strength and moisture resistance of poly(vinyl acetate) latex as wood adhesive via blending with gelatin[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2024, 132: 103675.
- [7] SHAO H, SUN H, YANG B, *et al.* Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity via cross-linking with citric acid[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(5): 2395-2401.
- [8] HAO Z T, XI X D, HOU D F, *et al.* A fully bio-based soy protein wood adhesive modified by citric acid with high water tolerance [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127135.
- [9] LIU M Y, YAO W R, SHAN J Y, *et al.* Preparation of high-performance antibacterial/antifungal citric acid-starch adhesives based on physical entanglement and chemical crosslinking[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 279: 135560.
- [10] VINEETH S K, GADHAVE R V, GADEKAR P T. Polyvinyl alcohol-cellulose blend wood adhesive modified by citric acid and its effect on physical, thermal, mechanical and performance properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(7): 8013-8030.
- [11] ANDO D, UMEMURA K. Bond structures between wood components and citric acid in wood-based molding[J]. *Polymers*, 2021, 13(1): 58.
- [12] CHEN Z H (陈自豪), DAI L (戴磊), LONG Z (龙柱), *et al.* Modification of wood flour and effect on packaging base paper [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(3): 654-659.
- [13] CHENG Z H (程增会), LIN Y C (林永超), LIU M H (刘美红), *et al.* Synthesis of D3-level polyvinyl acetate emulsion adhesive with water resistance[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2014, 24(3): 40-44.
- [14] JIA Z (加朝), ZHANG X (张霄), WANG Y F (王逸峰), *et al.* Fabrication of PVAc-based emulsion with small particle size and controlling mechanism[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(6): 2242-2248.
- [15] ROTO R, RIANJANU A, RAHMAWATI A, *et al.* Quartz crystal microbalances functionalized with citric acid-doped polyvinyl acetate nanofibers for ammonia sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(6): 5687-5697.
- [16] ALI A, BANOO M, BANOO H, *et al.* Fabrication and characterization of citric acid crosslinked, sea buckthorn leaves extract incorporated PVA-based films with improved antioxidative and UV-shielding properties for food packaging applications[J]. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2024, 8: 179-193.
- [17] MAJUMDAR S, TOKAY B, MARTIN-GIL V, *et al.* Mg-MOF-74/polyvinyl acetate (PVAc) mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116411.
- [18] BARDAK T, TANKUT A N, TANKUT N, *et al.* The effect of nano-TiO₂ and SiO₂ on bonding strength and structural properties of poly(vinyl acetate) composites[J]. *Measurement*, 2016, 93: 80-85.
- [19] XU S J, ZHANG P, MA W Z, *et al.* High water resistance polyvinyl alcohol hydrogel film prepared by melting process combining with citric acid cross-linking[J]. *Polymer Science, Series B*, 2022, 64(2): 198-208.
- [20] LI W (李巍), ZHANG Y C (张玉苍), LAO B S (劳邦盛). Preparation of polymer vinyl acetate membrane based on banana pseudo-stem polyols[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(1): 174-178.
- [21] CHERIFI B I, BELBACHIR M, RAHMOUNI A, *et al.* Improvement of the viscoelastic and thermal properties of polyvinyl acetate reinforced with organophilic clay (Algerian MMT)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1252: 132100.
- [22] ZENG N (曾念), XIE J J (谢建军), DING C (丁出), *et al.* Preparation and properties of blending adhesives for PVAc latex/modified soy protein isolate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2014, 33(12): 3368-3373.
- [23] WU H, DUAN Z, HUANG H, *et al.* Tannin-based non-isocyanate polyurethane wood adhesive rich in complicated cross-linked networks with ultra-strong bonding property and excellent water resistance by introducing poly-urea structure[J]. *Industrial Crops and Products*, 2025, 223: 120177.