

秸秆粉体优化异氰酸酯木材胶接特性

高飞飞, 邵志江, 夏彤, 陈鹤予*

(西北农林科技大学机械与电子工程学院, 杨凌 712100)

摘要: 为优化无甲醛木材胶黏剂异氰酸酯, 引入小麦秸秆微颗粒作为功能型粉体填料制备复合异氰酸酯, 探究改性复合异氰酸酯胶黏剂胶接特性及作用机制。研究表明, 小麦秸秆粉体复合改性异氰酸酯胶黏剂 (WS-pMDI) 在常规热压压力 (0.8~1.2 MPa) 下的干态、湿态胶合性能均有所提高, 尤其在弱压条件 (低至 0.1 MPa) 下仍能保持有效胶合。其中, 添加 9% 含水率秸秆粉体后, 复合胶黏剂反应活性未明显降低, 在 0.1 MPa 热压下制备的板材干态胶合强度、24 h 冷水浸泡强度、“煮-干-煮”强度分别达到 4.07、3.41、3.23 MPa, 相比于无秸秆对照组强度分别提高 145%、142%、197%。经分析, 小麦秸秆粉体能够在固化过程中与异氰酸酯复配形成稳定的交联结构, 胶接界面胶层连续性显著提升, 弱压条件下仍达到常规热压胶合强度指标。研究结果可为复杂木材界面的高连续性胶接提供参考, 为拓宽异氰酸酯的应用提供理论依据。

关键词: 小麦秸秆; 填料; 异氰酸酯; 人造板; 胶接特性

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202406087

中图分类号: TQ432

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-21-0305-07

高飞飞, 邵志江, 夏彤, 等. 秸秆粉体优化异氰酸酯木材胶接特性[J]. 农业工程学报, 2024, 40(21): 305-311. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202406087 <http://www.tcsae.org>

GAO Feifei, SHAO Zhijiang, XIA Tong, et al. Strengthening the adhesion performance of isocyanate wood adhesive using straw particles[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(21): 305-311. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202406087 <http://www.tcsae.org>

0 引言

随着全球绿色可持续发展理念持续深化, 胶黏剂作为人造板加工工业重要的基础原料, 甲醛系胶黏剂家装制品的甲醛释放问题已成为公众关注的焦点^[1]。因此, 在满足性能的前提下是否无醛逐渐成为消费群体的首要考虑因素, 异氰酸酯 (polymeric diphenylmethane diisocyanate, pMDI) 胶黏剂以其优异的无甲醛、耐水、耐溶剂及高强度特性, 在人造板加工行业占据重要地位^[2]。数据显示, 2022 年全球异氰酸酯市场规模高达 85.6 亿美元, 并预计在 2032 年将增长至 157.4 亿美元, 表明其当前巨大的市场潜力和未来广阔的应用前景^[3]。目前, 异氰酸酯胶黏剂相关技术愈发成熟, 但因其黏度较低以及热压过程中的“过渗透”问题制约异氰酸酯进一步拓宽应用^[4-5]。

添加填料可以显著调控胶黏剂流变学特性^[6], 从而改善木材胶接性能, 降低胶黏剂用量^[7]。为此科研人员曾探索包括淀粉^[8]、蛋白质^[9]、面粉^[10]等不同生物质原料来填充改性异氰酸酯胶黏剂并取得较好效果, 如马来酸酐酯化淀粉改性异氰酸酯, 提高了胶层连续性^[11]; 酪

蛋白改性异氰酸酯, 所制备试样胶合性能显著提升^[12]; 以花生蛋白为原料改性异氰酸酯有效增强胶层耐水性^[13]; 小麦面粉为原料改性异氰酸酯显著提高湿胶合强度和热稳定性^[14]。但淀粉和蛋白质同为食物来源, 面临“与人争粮”的问题, 当前仍需一种兼具非粮可再生、绿色且价格低廉的填料作为改性剂优化异氰酸酯。生物质以其来源丰富、环保可再生、可降解等优点而备受关注^[15]。小麦秸秆 (wheat straw, WS) 作为典型的生物质材料^[16-17], 不仅是低值农业废弃物, 而且量大面广, 其主要化学成分纤维素、半纤维素和木质素富含羟基基团 ($-OH$)^[18], 羟基基团能够与异氰酸酯基 ($-NCO$) 形成稳定的氨酯键^[19], 同时形成的三维交联网络中含有大量氢键, 为小麦秸秆微颗粒作为功能型粉体填料优化异氰酸酯木材胶接提供理论基础^[20]。

本文选用低值农业废弃物小麦秸秆制备秸秆微颗粒, 并将其作为粉体填料与异氰酸酯复配优化。采用傅里叶红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、差示扫描量热分析 (differential scanning calorimeter, DSC) 等方法, 系统研究复合异氰酸酯的反应活性、胶合强度、胶层连续性等性能, 揭示秸秆粉体与异氰酸酯的化学反应历程、固化作用机制和胶接界面特性, 以期优化复杂木材界面环境的高连续性胶接和拓宽异氰酸酯应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

试验选用枫木 (*Acer Saccharum*) 单板, 板幅 100 mm×

收稿日期: 2024-06-13 修订日期: 2024-09-17

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划-青年项目 (2023-JC-QN-0184); 陕西省科技厅资助项目 (QCYRCXM-2022-32); 西北农林科技大学科技发展基金项目 (K5020223368)

作者简介: 高飞飞, 研究方向为生物质基木材胶黏剂。

Email: doufly@163.com

※通信作者: 陈鹤予, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质材料化设计 & 功能化应用研究。Email: chenheyu@nwfufu.edu.cn; heyu.chen@hotmail.com

100 mm, 厚度 3 mm, 含水率 9%; 小麦秸秆 (wheat straw, 含水率 12%~15%) 经粉碎并通过孔径 0.1 mm 的标准筛, 于 105 °C 烘至绝干后备用; 异氰酸酯 (pMDI, I-BOND OSB PM4300, 异氰酸酯基含量为 30.73%) 由美国 Huntsman 公司提供; 二正丁胺、甲苯、盐酸均购自上海麦克林生物化学有限公司。

1.2 秸秆复合异氰酸酯胶黏剂制备

首先将过筛的绝干小麦秸秆粉末置于不同相对湿度环境 (绝干、30%、60%、90%) 中平衡含水率, 以制备具有不同含水率的粉体填料 (含水率为 0%、7%、9%、22%)。随后, 以 90:10 (质量比) 的比例将异氰酸酯与不同含水率的粉体填料利用机械搅拌器混合 5 min, 从而得到秸秆粉体复合异氰酸酯, 标记为 WS-pMDI-x (x 代表平衡麦秸粉体所需要环境的相对湿度值), 而未经任何处理的异氰酸酯胶黏剂标记为 pMDI。

1.3 胶合板的制备

枫木单板含水率平衡至 7% 后, 将新制备的秸秆粉体复合异氰酸酯均匀涂抹在单板上, 胶黏剂均一性好, 无明显分层, 施胶量为 120~160 g/m², 陈化 3 min, 三层单板按照木材横纹相互平行的方式进行组坯, 置于实验室小型热压机中热压, 热压温度 150 °C, 热压时间 1 min/mm。热压结束后, 在温度 25 °C、湿度 50% 下静置 24 h, 得到三层胶合板。

1.4 分析与测试

1.4.1 黏度测试

胶黏剂黏度参照 ASTM D4889-21 标准进行测试。在 25 °C 环境中准备适量胶黏剂样品, 采用旋转黏度计 (NDJ-8S 型, 湖南力辰科技有限公司) 测试样品黏度, 使得胶黏剂样品浸没主轴浸入标记, 记录第 15 秒时黏度数据, 重复测定 3 次, 结果取平均值, 待测样品均预先搅拌均匀静置 3 min, 稳定后进行测试, 样品中秸秆粉体分散性较好, 无明显分层现象。

1.4.2 异氰酸酯基含量测试

异氰酸酯基含量参照 ASTM D5155-19 标准进行测试。取新制备的 3.25 g 胶黏剂样品溶解于 25 mL 无水甲苯中, 加入 25 mL 二正丁胺-甲苯溶液摇晃反应 15 min。随后加入异丙醇和指示剂, 用盐酸标准溶液滴定至溶液颜色由蓝变黄, 记录滴定空白液消耗的盐酸体积, 以计算异氰酸酯基含量。异氰酸酯基 (-NCO) 以异氰酸酯基的质量分数计, 按公式 (1) 计算:

$$I = \frac{4.202N(B-S)}{W} \quad (1)$$

式中 I 为异氰酸酯基的质量分数, %; B 为空白试验消耗盐酸标准溶液体积, mL; S 为样品试验消耗盐酸标准溶液体积, mL; N 为盐酸标准溶液浓度, mol/L; W 为样品质量, g。

1.4.3 秸秆粉体填料化学成分分析

参照 GB/T 35 818-2018、GB/T 35 816-2018 标准方法测定秸秆粉体填料综纤维素、木质素、苯醇抽提物及其灰分含量, 其中半纤维素含量由综纤维素与硝酸-乙醇法^[21]

测得纤维素的含量做差获得。每组平行 3 次, 结果取平均值。

1.4.4 FT-IR 分析

通过傅里叶红外光谱仪 (Vertex70 型, 德国 Bruker 公司) 对固化前后的胶黏剂进行红外光谱分析。将不同样品干燥至质量恒定, 使用溴化钾压片法制备测试样品, 在透射模式下, 扫描次数为 64 次/s, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹。

1.4.5 差示扫描量热测试

通过差示扫描量热仪 (TA Q2000 型, 美国 TA 公司) 测试不同复合异氰酸酯的固化行为, 测试条件: N₂ 保护, 连续升温模式, 测试温度范围为 50~250 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.4.6 胶合强度测试

参照 GB/T 17 657-2013 标准方法测定胶合板胶合强度, 分别测试干强度、24 h 冷水浸泡强度、“煮-干-煮”强度。其中, 24 h 冷水浸泡为试样在 (20±3) °C 条件下浸渍 24 h; “煮-干-煮”强度处理细节为试样微沸水中浸渍 4 h, 取出后置于 (60±3) °C 的鼓风干燥箱中干燥 16~20 h, 微沸水中再浸渍 4 h, 之后置于冷水中浸渍 1 h。浸渍处理后拭去表面水分, 试件中心与试验机夹具轴线重合, 每个试样以 5 mm/min 加载速率在 30 秒内拉伸断裂, 记录最大载荷值, 精确至 10 N。试样的胶合强度按公式 (2) 计算:

$$X = \frac{P_{\max}}{bl} \quad (2)$$

式中 X 为试件的胶合强度, MPa; P_{\max} 为最大破坏载荷, N; b 、 l 分别为试件剪断面的宽度、长度, mm。24 h 冷水浸泡强度表征室外或结构用 III 类胶合板的耐水性能; “煮-干-煮”强度其表征室外或结构用 I 类胶合板的耐水性能。每组试样分别准备 8 个测试样品, 剔除非正常破坏数据后取平均值。

1.4.7 扫描电子显微镜测试

试样横截面微观形貌采用扫描电子显微镜 (Nano-450 型, 日本 Hitachi 公司) 进行观测, 测试前对样品喷金处理, 加速电压为 15 kV。

2 结果与分析

2.1 秸秆粉体复合异氰酸酯胶黏剂基本性能

为探明秸秆粉体对胶黏剂基本性能的影响, 制备了复合异氰酸酯胶黏剂。对其黏度、异氰酸酯基含量进行测试, 胶黏剂样品均为新制试样, 结果如表 1 和图 1 所示。

如图 1 所示, 对照组 pMDI 胶黏剂外观为棕黄色透明液体, 但随着粉体填料的加入, 胶黏剂外观发生相应变化, 逐渐变得不透明。表 1 可以看出引入粉体填料能够显著提高改性胶黏剂的起始黏度, 且与粉体填料的含水率有关, 增大含水率黏度进一步上升。分析其可能因为秸秆微颗粒的加入阻碍流体流动, 且含水率增加进一步增强微颗粒表面的极性, 使得 pMDI 在不规则含水

微颗粒表面难以润湿，进一步阻碍了流体流动，从而增加了黏度^[22]；随着混合时间延长，4 h 样品黏度粉体填料含水率的增大，黏度逐步增大，这进一步表明常温条件下异氰酸酯与秸秆粉体之间发生了化学反应，且与粉体填料中水分有关，与水分反应和羟基共同反应导致胶黏剂的固化，因此秸秆粉体含水率不宜过高。

表 1 胶黏剂基本性能
Table 1 Main properties of the adhesives

| 胶黏剂编号 Adhesive No. | 含水率 Moisture content/% | 起始黏度/(mPa·s) Starting viscosity/(mPa·s) | 4 h 黏度/(mPa·s) 4 h viscosity/(mPa·s) | NCO 含量/% NCO content/% | 外观 Appearance |
|-----------------------|---------------------------|--|---|---------------------------|------------------|
| pMDI | — | 289 (±7) | 376 (±5) | 30.730 | BY/T |
| WS-pMDI-0 | 0 | 1 343 (±18) | 1 432 (±16) | 27.668 | BY/O |
| WS-pMDI-30 | 7 | 2 963 (±25) | 3 271 (±27) | 27.623 | BY/O |
| WS-pMDI-60 | 9 | 3 158 (±23) | 3 617 (±30) | 27.641 | BY/O |
| WS-pMDI-90 | 22 | 5 593 (±58) | 25 093 (±315) | 27.635 | BY/O |

注：pMDI 表示未经任何处理的异氰酸酯胶黏剂，WS-pMDI-x 表示经不同湿度处理的秸秆（WS）粉体复合异氰酸酯（pMDI），其中 0、30、60 和 90 分别对应 0%、30%、60% 和 90% 的秸秆粉体处理条件。BY/T 表示样品为棕黄色透明状态；BY/O 表示样品为棕黄色不透明状态，下同。
Note: pMDI refers to the untreated isocyanate adhesive, and WS-pMDI-x refers to the wheat straw (WS) powder based isocyanate composites treated under varied humidity conditions, 0, 30%, 60%, and 90%. BY/T refers to a brown-yellow clear state; while BY/O refers to an opaque brown-yellow appearance, same below.

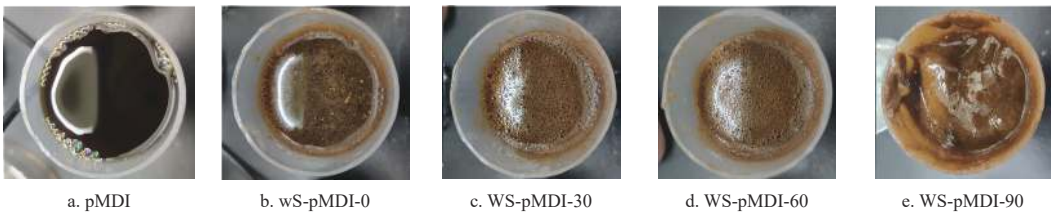


图 1 不同胶黏剂的外观状态
Fig.1 Appearance of different adhesives

而添加秸秆粉体前后胶黏剂反应活性无显著变化，即粉体填料对异氰酸酯含量影响不大。与对照组相比，改性组异氰酸酯含量略微降低，这可能由于粉体填料替代了部分异氰酸酯所引起的。4 h 后，黏度随含水率的增大进一步增大，施胶窗口期稳定性有所下降，黏度最高达到（25 093±315）mPa·s。这是由于秸秆颗粒中的自由水与异氰酸酯发生反应，胶黏剂体系中分子量增大，导致黏度上升；其中异氰酸酯基与水分的反应生成 CO₂，而未能及时排出的 CO₂ 微小气泡会像固体颗粒般阻碍流动，这同样增强了胶黏剂的表现黏度^[23]，但较低含水率对黏度影响不大。综上，室温下适当含水率的秸秆粉体填料不会明显降低异氰酸酯基含量，除 WS-pMDI-90 组因秸秆含水量引入过高易短时间发生交联，其余组稳定性较好，复合胶黏剂的黏度虽然会随混合时间延长而增大，但选择适当含水率的秸秆粉体可以减缓这种现象，如 4 h 内 WS-pMDI-60 组上升幅度较小（低于 14.53%）。

2.2 秸秆粉体复合异氰酸酯胶黏剂化学结构分析

秸秆粉体的添加会改变复合胶黏剂的固化反应过程，进而对其胶接性能产生影响。为此，研究了秸秆粉体原料、胶黏剂及其固化产物的主要官能团，测定了秸秆原料的化学成分。

小麦秸秆粉体化学成分主要为纤维素、半纤维素和木质素，质量分数分别为 36.83%、20.98% 和 17.63%，其中麦秸的灰分质量分数为 11.71%，明显高于木材原料。研究表明麦秸的灰分中 60% 以上为 SiO₂，大量 SiO₂ 会形成非极性表层结构，一定程度上促进异氰酸酯胶黏剂的浸润能力^[24]，提高秸秆粉体在异氰酸酯中的分散程度，进而保证复合异氰酸酯在施胶期间的均一稳定性。此外，

较高纤维素含量理论上能一定程度提升胶层的力学性能，较高木质素含量提升胶层结合能力^[25]。而秸秆粉体的纤维素、木质素、灰分的固有比例适中，使得优化后胶黏剂的结合能力、分散性能、力学强度达到更佳的应用状态。

由图 2 可以发现，小麦秸秆（WS）与 pMDI 的典型特征峰包括：2 930 cm⁻¹ 处的 C-H 伸缩振动吸收峰，3 413 cm⁻¹ 处的 O-H 伸缩振动吸收峰；1 595 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动吸收峰；1 049 cm⁻¹ 附近的 C-O-C 伸缩振动吸收峰；2 265 cm⁻¹ 处的异氰酸酯基-NCO 的伸缩振动吸收峰。与未固化的 pMDI 谱图相比，pMDI/水固化产物与 WS-pMDI-90 固化产物在 2 265 cm⁻¹ 处的不对称伸缩振动吸收峰消失，表明复合异氰酸酯中异氰酸酯基-NCO 几乎反应完全，1 695 cm⁻¹ 处强烈的伸缩振动吸收峰为聚脲结构中的 C=O，表明异氰酸酯与水反应产物以聚脲为主。与小麦秸秆相比，1 662 cm⁻¹ 处取代脲中的 C=O 伸缩振动吸收峰和 1 605 cm⁻¹ 处氨基甲酸酯中的 C=O 的伸缩振动吸收峰有所增强，表明异氰酸酯基-NCO 与秸秆微颗粒反应形成了氨基甲酸酯结构与脲结构。1 709 cm⁻¹ 处缩二脲结构伸缩振动吸收峰以肩峰形式存在，说明异氰酸酯与水反应形成的产物进一步与异氰酸酯发生反应，形成缩二脲结构。这些变化促进胶层形成三维网络结构，即稳定的交联结构，有利于提高胶层耐水性。为了从分子层面解释复合异氰酸酯陈放过程中化学结构的变化，揭示复合异氰酸酯黏度逐渐增大的原因，不同陈放时间复合异氰酸酯红外光谱图如图 3 所示，2 265 cm⁻¹ 处异氰酸酯基-NCO 相对吸收峰强度有所减弱，且 1 709 cm⁻¹ 处缩二脲结构相对吸收峰强度逐渐增强，

表明复合异氰酸酯在室温存放时与秸秆中水分反应为主, 形成聚脲结构。

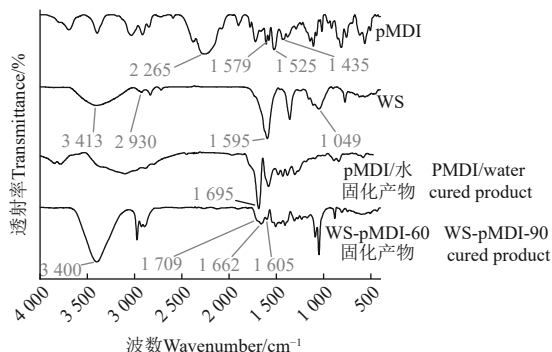


图2 胶黏剂组分及胶黏剂固化产物 FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of the adhesive main components and adhesive cured products

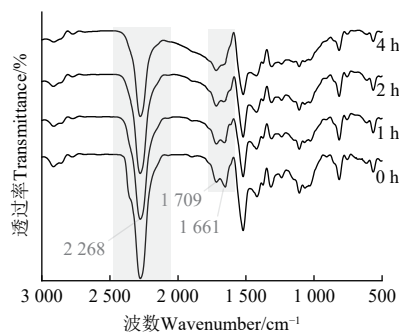


图3 不同陈放时间复合异氰酸酯的 FT-IR 光谱

Fig.3 FT-IR spectra of isocyanate composites with different aging time

pMDI 主要由 MDI 单体及其低聚物构成, 其中单体组分约占 45%~50%, 主要包括 4,4'-MDI、2,4'-MDI 和 2,2'-MDI。异氰酸酯基团作为活性基团, 能够与含活泼氢的有机物发生反应。这一反应过程归因于氧原子的高电负性, 使其成为亲核中心, 吸引氢原子形成羟基。然而, 不饱和碳原子上的羟基结构并不稳定, 易于重排形成氨基甲酸酯。与此同时, 碳原子由于其较低电子云密度, 表现出较强的正电性, 成为亲电中心, 易于受到亲核试剂的攻击。异氰酸酯与活泼氢化合物之间的反应正是由含活泼氢化合物分子中的亲核中心对异氰酸酯基团中碳原子的攻击所引发的。因此, 结合上述 FT-IR 谱图分析及有机基本原理, 推测 pMDI 与水分、木材及其秸秆粉体发生反应, 形成复杂的聚脲和聚氨酯三维网络结构, 这种结构的形成对可靠的胶接强度起到了积极作用。

2.3 秸秆粉体复合异氰酸酯固化性能

图4为添加秸秆粉体填料前后胶黏剂固化性能测试结果。由图4可知, pMDI 胶黏剂在 80~220 °C 范围内无明显的放热峰, 这一定程度上反映了 pMDI 自身在无水/羟基环境下, 几乎不发生固化反应。秸秆粉体复合异氰酸酯胶黏剂的固化过程属于放热反应。WS-pMDI-0 仅有一个固化放热峰, 在 209 °C 左右, 这是由于异氰酸酯基与秸秆粉体中羟基形成聚氨酯所释放的化学热。而 WS-pMDI-30、WS-pMDI-60 出现两段固化反应峰, 第一

段出现在 149 °C 附近, 主要是异氰酸酯与秸秆粉体中水分形成聚脲、缩二脲的反应, 第二段在 209 °C 附近, 与 WS-pMDI-0 相同, 主要发生的是异氰酸酯与羟基的反应。WS-pMDI-90 同样仅有一个单一的固化放热峰, 在 143 °C 左右, 主要发生的是异氰酸酯与水之间的反应, 与 WS-pMDI-0 相比, WS-pMDI-90 整个放热峰向低温方向转移, 且秸秆粉体含水率越高, 放热量越大。由此可见含水秸秆粉体能够有效促进异氰酸酯固化过程, 固化温度随秸秆粉体含水率升高而降低。结合复合异氰酸酯基本性能、化学结构分析结果可知, WS-pMDI-90 的固化温度虽然略低于其余组, 但存在黏度较大、活性期短等不足, 而 WS-pMDI-60 组同时包含异氰酸酯-羟基/水两种反应^[26], 既保证形成高氢键密度的聚脲结构, 又能与秸秆表面羟基反应, 提高秸秆/异氰酸酯界面相容性而使胶层成为一个整体。因此选用基本性能适中的 WS-pMDI-60 进行后续胶接特性分析。

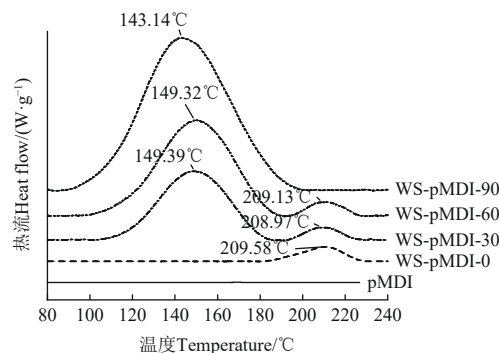


图4 不同胶黏剂 DSC 测试结果

Fig.4 DSC test results of different adhesives

2.4 秸秆粉体复合异氰酸酯胶接特性

图5给出了不同热压压力对胶合强度的影响。随热压压力的降低, 单独施加 pMDI 的试样胶合强度呈下降趋势, 干态胶合强度由 4.19 降低至 1.71 MPa, 力学强度数据离散程度随之升高。这是由于木材具有各向异性, 在高温、含水率分布不均等条件下木材单板的翘曲现象较为明显, 热压过程中木材水分急剧变化, 木材发生翘曲^[27], 产生局部内应力, 导致试样强度的下降, 胶层连续性弱, 且试样胶合强度不稳定。其次, 高温下 pMDI 黏度急剧降低, 渗透性随热压压力减小进一步增强, 使得固化后胶层缺胶, 胶层连续性不足, 形成的胶钉密度减少, 胶合强度下降。综合来看, 这是由 pMDI 本身“易渗透”与木材热压翘曲共同导致的结果。然而, 经过小麦秸秆粉体填料改性的胶黏剂, 在相同热压参数下干态胶合强度显著提升, 且当热压压力从 0.8 逐步降低至 0.1 MPa 压力时, 干态胶合强度仅仅从 4.97 下降至 4.07 MPa, 弱压条件下干态胶合强度几乎不受影响。为系统性研究秸秆粉体填料强化胶接机制, 极端低压的热压条件 0.1 MPa 下, 选取了纯 pMDI 和添加粉体填料的复配型 pMDI 进行对照分析, 探究秸秆粉体对胶黏剂干态、湿态胶合性能的影响。

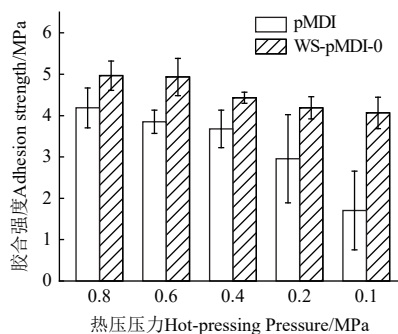


图 5 不同热压压力制样条件下秸秆粉体对胶合强度的影响

Fig.5 Filler effect on bonding strength under different hot-pressing pressures

胶黏剂的胶合强度与胶黏剂本身的内聚力和胶黏剂与基材的胶接力有关, 由于 pMDI 含有高反应活性的异氰酸酯基 ($-NCO$), 能够与羟基 ($-OH$)、水等反应形成共价键, 故而 pMDI 胶黏剂湿强度本身较高, 但因过渗透导致的胶接面连续性下降会使得胶合强度大幅降低。

从图 6 可以看出, 制得的复合异氰酸酯胶黏剂的干态胶合强度、24 h 冷水浸泡强度、“煮-干-煮”强度均随绝干秸秆粉体的加入而显著提高, 分别提高了 138%、90%、136%。在 0.1 MPa 热压压力下干强度从 1.71 上升至 4.07 MPa; 这说明秸秆粉体在很大程度上提高了胶层连续性, 能够替代一部分 pMDI 来填充基体表面的间隙; 其次由于随秸秆粉体的加入, 能很好的提高 pMDI 的起始黏度, 在一定程度上减小了在施胶过程中 pMDI 在基体上的渗透, 保证了在热压过程中胶层界面含有更多的活性异氰酸酯基团; 秸秆粉体的存在能够促进胶层在热压固化过程中黏度的上升, 防止胶层在较短的固化时间内过度渗透到基体中或未固化完全胶黏剂在 CO_2 排出时被带出。对秸秆粉体的含水率而言, WS-pMDI-60 湿态胶合强度相比 WS-pMDI-0 进一步增大, 24 h 冷水浸泡强度从 2.68 上升至 3.41 MPa, “煮-干-煮”强度从 2.57 上升至 3.23 MPa, 相比于单独施加 pMDI 的干态胶合强度、24 h 冷水浸泡强度、“煮-干-煮”强度分别提高 145%、142%、197%。这是由于引入含水秸秆粉体后, 秸秆中的水分能够在热压前期较快与 pMDI 反应, 迅速提高胶

层体系黏度, 相比于 WS-pMDI-0 更快到达凝胶点, 减少因热压挤出而造成的胶层连续性下降; 同时结合固化性能分析, WS-pMDI-60 同时包含的两种反应, 形成了聚脲/氨酯-秸秆的一体网络结构, 使得胶层力学性能得到提高。结果表明秸秆粉体填料能够显著提升异氰酸酯胶黏剂的干态、湿态胶合性能, 且含水秸秆粉体能够进一步提升复合异氰酸酯湿态胶接性能。

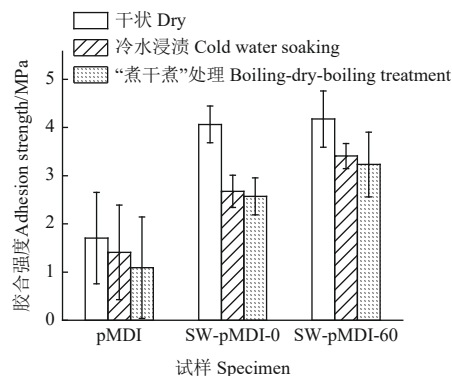


图 6 低压 0.1 MPa 条件下含水秸秆粉体对胶黏剂胶合强度的影响

Fig.6 Filler effect on the bonding strength using a weak hot-pressing pressure of 0.1 MPa

2.5 改性胶黏剂胶层微观形貌分析

为了探明秸秆粉体填料对 pMDI 胶黏剂胶接面的影响, 采用 SEM 对 pMDI 胶黏剂和 WS-pMDI 胶黏剂制备的试样横截面进行了观测, 结果如图 7 所示。从图 7a 可以看到未经秸秆改性胶黏剂处理的试样胶接线不连续, 能够观察到明显的缺胶现象, 且可以观察到胶黏剂渗透到木材导管内腔中, 这是由于反应前期未充分反应的低黏度 pMDI 通过毛细作用在木材细胞壁、导管内腔内快速渗透^[28]; 由此推断胶层不连续现象大大削弱了 0.1 MPa 热压条件下 pMDI 胶合强度。由图 7b 可以看到提高热压压力胶层厚度变薄, 胶层连续性略微增强, 过渗透情况仍存在。这是由于胶黏剂与木片之间依靠压力接触更加紧密。但压力增大, 利于凝胶向木片中渗透, 异氰酸酯发生凝胶化时形成的胶钉数目增多, 胶钉更深入^[29]。

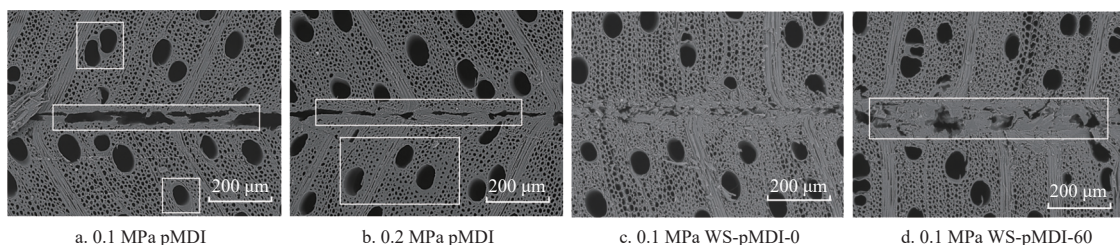


图 7 不同胶黏剂试样胶层电镜扫描图

Fig.7 SEM images of adhesive bonding interfaces

从图 7c、7d 可以看出, 经秸秆改性胶黏剂处理的试样, 木材可以和胶黏剂之间形成连续的胶层, 且渗透情况得到改善, 未出现大范围胶合线缺胶的情况, 胶层附近木材导管中胶黏剂渗透情况减缓。这是由于改性后秸秆微颗粒填充了部分间隙形成胶钉且增加胶层连续性,

并且含水秸秆在热压过程中, 水分释放促进了 pMDI 胶黏剂的反应, 缩短达到凝胶点所需要的时间, 防止未反应单体过度渗透导致胶层缺胶, 同时能够改善胶黏剂流变特性, 降低施胶过程所带来的胶层胶量损失。这种既促进了胶层固化, 又能填充部分间隙, 共同增强机械锁

合, 更好的解释了经秸秆复合改性后, 试样的性能指标得到加强, 同时这种低压条件下胶层的高连续性为稳定的胶合强度提供稳固的界面基础。

3 结 论

本论文利用农林废弃物小麦秸秆化学结构优势, 制备了功能型秸秆粉体并将其作为填料与异氰酸酯胶黏剂进行复配, 通过研究秸秆复合异氰酸酯胶合强度、固化行为、胶层连续性等内容揭示复合胶黏剂的胶接特性与秸秆粉体的优化作用机制。并得出以下结论:

1) 室温下秸秆粉体的引入对胶黏剂反应活性无显著影响, 胶黏剂黏度随混合时间的延长而增大, 黏度变化程度与秸秆粉体的含水率选取有关。综合考虑 WS-pMDI-60 组较优, 施胶窗口期稳定性较好;

2) 秸秆粉体的添加全面增强了胶合强度, 强化程度在低于正常压力条件下尤为明显, 耐水性同步得到强化。0.1 MPa 热压条件下 WS-pMDI-60 组干态胶合强度、24 h 冷水浸泡强度、“煮-干-煮”强度分别提高了 138%、90%、136%, 0.1 MPa 热压条件下制备的胶合板仍满足 GB/T 9846-2015 中 I 类板要求;

3) 含水秸秆粉体有效促进了异氰酸酯固化过程, 固化温度随秸秆粉体含水率升高而降低。固化后异氰酸酯反应并生成了稳定的聚氨酯/聚脲结构, 为形成连续稳固胶层提供良好的化学反应基础; 秸秆粉体既促进了胶层固化, 同时填补胶接缺陷, 共同增强机械锁合, 显著改善胶接界面胶层连续性, 最终有效缓解 pMDI 自身“过渗透”所导致的胶合强度下降现象。

参 考 文 献

- [1] 吴志刚, 陈思成, 梁坚坤, 等. 木质素-苯酚-甲醛树脂胶黏剂的性能与合成机理[J]. 农业工程学报, 2020, 36(21): 308-315.
WU Zhigang, CHEN Sicheng, LIANG Jiankun, et al. Properties and synthesis mechanism of lignin-phenol-formaldehyde resin[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(21): 308-315. (in Chinese with English abstract)
- [2] 刘德军, 董彬, 李文斌, 等. 无醛无毒防火秸秆人造板的制备与性能试验[J]. 农业工程学报, 2017, 33(1): 301-307.
LIU Dejun, DONG Bin, LI Wenbin, et al. Preparation and performance test of formaldehyde-free innocuous and nonflammable straw particleboard[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(1): 301-307. (in Chinese with English abstract)
- [3] 陈义桢, 陈婷婷, 曾雍, 等. 异氰酸酯改性大豆油基木材胶黏剂的制备与性能[J]. 农业工程学报, 2022, 38(13): 313-318.
CHEN Yizhen, CHEN Tingting, ZENG Yong, et al. Effects of isocyanate usage on the properties of soybean oil-based adhesives and their plywoods[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(13): 313-318. (in Chinese with English abstract)
- [4] 范铂. PAE 树脂的优化制备及其对无醛木材胶黏剂的增效机制研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.
FAN Bo. Optimized Preparation of PAE Resin and the Structure-activity Mechanism for PAE Modified Formaldehyde-free Wood Adhesives[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2022. (in Chinese with English abstract).
- [5] 常亮, 任一萍, 陈雪琦. 一种降低聚合异氰酸酯胶合板施胶量的方法: CN202211693518.9[P]. [2022-12-28]
- [6] CHEN H Y, NAIR S S, CHAUHAN P, et al. Lignin containing cellulose nanofibril application in pMDI wood adhesives for drastically improved gap-filling properties with robust bondline interfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 393-401.
- [7] CHEN H Y, YAN N. Application of western red cedar (*Thuja plicata*) tree bark as a functional filler in pMDI wood adhesives[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 113: 1-9.
- [8] 刘玉环, 阮榕生, 刘成梅, 等. 淀粉基聚酯型耐水性木材胶黏剂[J]. 农业工程学报, 2008, 24 (9): 309-312.
LIU Yuhuan, ROGER Ruan, LIU Chengmei, et al. Starch based polyester type water resistant wood adhesive[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2008, 24(9): 309-312. (in English with Chinese abstract). (in Chinese with English abstract)
- [9] MARY A, BLANCHET P, PEPIN S, et al. Industrial byproducts as adhesive allies: Unraveling the role of proteins and isocyanates in polyurethane wood bonding[J]. *Bioresources*, 2024, 19(2): 3520-3542.
- [10] BAI Y M, ZHAO F, SHEN J, et al. Improvement of water resistance of wheat flour-based adhesives by thermal-chemical treatment and chemical crosslinking[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(20): 1-10.
- [11] QIAO Z B, GU J Y, LV S S, et al. Preparation and properties of normal temperature cured starch-based wood adhesive[J]. *Bioresources*, 2016, 11(2): 4839-4849.
- [12] HA Y N, LEE S M, HYANG-YEOL L. Synthesis of wood adhesive derived from the milk protein and the blocked isocyanate[J]. *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, 2013, 30(3): 551-559.
- [13] KAN Y C, CHEN F S, LIU B Y. Novel adhesive for label derived from peanut meal and MDI[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 35(21): 2362-2374.
- [14] HOSSEINPOURPIA R, ECEIZA A, ADAMOPOULOS S. Polyurethane wood adhesives prepared from modified polysaccharides[J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 539.
- [15] 田明华, 郑婕妤, 莫昕芃, 等. 双循环新格局视角下我国木质人造板高质量发展路径研究[J]. 林产工业, 2023, 60(9): 74-82.
TIAN Minghua, ZHENG Jieyu, MO Xinpeng, et al. Study on the path of high-quality development of China's wood-based panels from the perspective of the new pattern of dual circulation[J]. *China Forest Products Industry*, 2023, 60(9): 74-82. (in Chinese with English abstract)
- [16] 雍宸, 杜珂珂, 孙恩惠, 等. 羽毛角蛋白改性脲醛树脂模压秸秆花盆力学及降解性能[J]. 农业工程学报, 2021, 37(12): 223-229.
YONG Cheng, DU Keke, SUN Enhui, et al. Mechanical and degradation properties of molded straw flowerpot prepared by modified urea-formaldehyde adhesive with feather keratin[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(12): 223-229. (in Chinese with English abstract)
- [17] SHAO Z J, GNANASEKAR P, TRATNIK N, et al. Low-temperature torrefaction assisted with solid-state KOH/urea pretreatment for accelerated methane production in wheat straw anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 377: 128940.

- [18] J D ROBLES, Q TARRES, M ALACALA, et al. Development of high-performance binderless fiberboards from wheat straw residue [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 232: 117247.
- [19] 顾继友, 耿志忠, 高振华. DSC 法研究苯基异氰酸酯与木素、纤维素、木粉的反应特性[J]. *林业科学*, 2007, 43(9): 57-62. GU Jiyu, GENG Zhizhong, GAO Zhenhua. DSC Characterization of the reactions of phenyl isocyanate with lignin cellulose and wood powder[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2007, 43(9): 57-62. (in Chinese with English abstract)
- [20] 肖俊华, 左迎峰, 刘文杰, 等. 秸秆人造板用胶黏剂研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(9): 78-83. XIAO Junhua, ZUO Yingfeng, LIU Wenjie, et al. Research progress of adhesives for strawboard[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(9): 78-83. (in Chinese with English abstract)
- [21] 王林凤, 程远超. 硝酸乙醇法测定纤维素含量[J]. *化学研究*, 2011, 22(4): 52-55, 71. WANG Linfeng, CHENG Yuanchao. Determination the content of cellulose by nitric acid-ethanol method[J]. *Chemical Research*, 2011, 22(4): 52-55, 71. (in Chinese with English abstract)
- [22] 安卓卿, 张延玲, 李琦, 等. 固体颗粒含量和形状对流体黏度的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(1): 46-52. AN Zhuoqing, ZHANG Yanlin, LI Qi, et al. Effect of particle fraction and shape on fluid viscosity[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2015, 20(1): 46-52. (in Chinese with English abstract)
- [23] 徐磊. 二维平行平板内分散气泡对液相表观黏度影响的数值研究[J]. *化工进展*, 2016, 35(10): 3065-3071. XU Lei, PANG Mingjun. Numerical study on influence of dispersed bubbles on liquid-phase apparent viscosity in two-dimensional parallel plate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(10): 3065-3071. (in Chinese with English abstract)
- [24] LIU Z M, WANG F H, WANG X M. Surface structure and dynamic adhesive wettability of wheat straw[J]. *Wood and Fiber Science*, 2004, 36(2): 239-249.
- [25] 袁丛军, 任藩韬, 杨守禄, 等. 花椒剩余物作为刨花板生产原料的应用研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(Z2): 536-541. YUAN Congjun, REN Fantao, YANG Shoulu, et al. Study on the application of pepper residue as raw material for particle board production[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(Z2): 536-541. (in Chinese with English abstract)
- [26] CHEN H Y, GNANASEKAR P, NAIR S S, et al. Lignin as a key component in lignin-containing cellulose nanofibrils for enhancing the performance of polymeric diphenylmethane diisocyanate wood adhesives[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(46): 17165-17176.
- [27] RINDLER A, VAY O, HANSMANN C, et al. Adhesive-related warping of thin wooden bi-layers[J]. *Wood Science and Technology*, 2019, 53(5): 1015-1033.
- [28] JAKES J E, HUNT C G, YELLE D J, et al. Synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy in conjunction with nanoindentation to study molecular-scale interactions of phenol-formaldehyde in wood cell walls[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(12): 6584-6589.
- [29] VEGABAUDIRT J, NAVARROBANO V, VAZQUEZ P. Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006, 26(5): 378-387.

Strengthening the adhesion performance of isocyanate wood adhesive using straw particles

GAO Feifei, SHAO Zhijiang, XIA Tong, CHEN Heyu*

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Wood adhesives can serve as one of the key components to manufacture wood composites. Their selection has a profound impact on the resulting wood products. Wood composites are also required for the fundamental yield, high value-added, and cost-effective production. At the same time, some issues are increasingly concerned on the formaldehyde emissions from wood composites, since formaldehyde was already recognized as a cancerogen to human beings back in 2004. As a result, the wood composites processing has been shifted to formaldehyde-free adhesives in recent years. Polymeric diphenylmethane diisocyanate (pMDI) can serve as the isocyanate wood adhesive in the wood industry, due to its exceptional water and solvent resistance, formaldehyde-free nature, and high strength. World demand for isocyanates is expected to increase significantly to 15.74 billion U.S. dollars by the next decade, indicating the large market potential of isocyanates and their wide application prospects. Despite the advancements in isocyanate adhesive technologies, the inherent low viscosity of pMDI and the "over-penetration" during hot-pressing have posed great challenges to the widespread applications. Alternatively, wheat straw is normally perceived as low-value agricultural waste, due to its chemical composition of cellulose, hemicellulose, and lignin, all of which contain hydroxyl groups. These hydroxyl-rich components can react with isocyanate groups to form strong carbamate bonds, thus resulting in a complex three-dimensional cross-linked network that is reinforced by hydrogen bonding. In this study, wheat straw microparticles were introduced to incorporate as a functional filler in the isocyanate wood adhesives, in order to strengthen the adhesion performance of the products. The results showed that the dry/wet bonding properties of straw-modified isocyanate adhesive were improved under conventional hot-pressing pressures (0.8-1.2 MPa) at weak pressure conditions (0.1 MPa). Moreover, the reactivity of the modified adhesive remained after adding straw with 9% moisture content; On the contrary, the dry strength, 24 h cold water soaking strength, and "boiling-drying-boiling" strength reached 4.07, 3.41 and 3.23 MPa, respectively, under weak pressing condition of 0.1 MPa. The strengths increased by 145%, 142%, and 197% after straw particles, respectively, compared with the control group without straw. Further characterizations indicated that the straw particles formed a stable crosslinked structure with isocyanate in the curing process, which significantly promoted the consistency of bonding interfaces; Therefore, the weak hot-pressing pressure was achieved in the high adhesive strength of wood adhesives.

Keywords: wheat straw; filler; isocyanate; wood-based panels; bonding characteristics