



麦秆表面特性及麦秆刨花板 胶接机理的研究

刘志明 著
王逢瑚 审

东北林业大学出版社

麦秆表面特性及麦秆刨花板 胶接机理的研究

刘志明 著
王逢瑚 审

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

麦秆表面特性及麦秆刨花板胶接机理的研究/刘志明著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2006

ISBN 7-81076-882-4

I. 麦… II. 刘… III. ①麦-秸秆-表面性质-研究 ②麦-秸秆-刨花板-胶接-机理-研究 IV. TS653.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 079139 号

责任编辑: 张红梅

封面设计: 彭 宇



NEFUP

麦秆表面特性及麦秆刨花板胶接机理的研究

Maigan Biaomian Texing Ji Maigan Baohuaban Jiaojie Jili De Yanjiu

刘志明著

王逢瑚审

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教育厅印刷厂印装

开本 850 × 1168 1/32 印张 6.375 字数 166 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 7-81076-882-4

S·451 定价: 19.50 元



作者简介

刘志明，男，博士，副教授。1971年生，东北林业大学应用化学专业理学学士，林产化学与加工专业工学硕士，木材科学与技术专业工学博士。2002年12月至2004年7月在加拿大国家林产工业技术研究院从事博士后研究工作，并获科艺超卓奖1项。现任东北林业大学材料科学与工程学院材料化学专业负责人，生物质材料科学与技术教育部重点实验室成员。研究领域为生物质材料化学与保护、植物提取。先后主持和承担了教育部留学回国人员科研启动基金项目、黑龙江省博士后基金项目、东北林业大学优秀青年教师创新项目、黑龙江省自然科学基金项目、黑龙江省“十一五”重点攻关项目“生物质新材料研制及配套技术研究”子课题（第二负责人）、东北林业大学教学研究项目各1项。在国内外期刊发表论文9篇，国际会议论文3篇，研究报告5篇，其中SCI收录2篇。

内容提要

本书重点阐述了麦秆表面特性及麦秆刨花板胶接机理的研究成果，主要包括麦秆的表面形貌、化学组成、表面润湿性、酸碱性和胶接机理，采用稀碱喷淋处理和引入硅烷偶联剂两种方法对麦秆胶接界面改性以及改性后的脲醛、酚醛树脂麦秆刨花板的工艺和性能的研究。

本书可供从事木材科学与技术、生物质材料化学方向的科技人员和有关高等院校的师生学习和参考。

前 言

利用农作物秸秆（麦秆、稻草）生产非木质人造板是世界范围内人造板研究领域中的研究热点之一。但由于异氰酸酯的特性及成本等问题，使异氰酸酯麦秆刨花板在国内广泛实现工业化生产和被认同的速度极为缓慢。为了适应市场需求，采用价格低廉的脲醛树脂或酚醛树脂生产麦秆刨花板日益引起人们的重视。胶接理论是研究胶接力形成机理，解释胶接现象的理论。随着胶接工业的飞速发展，胶接技术日益广泛地应用于航天航空、机械、轻工业及木材工业等，同时为胶接机理的研究提供了物质基础，也对胶接理论研究提出了新的课题。胶接技术是一门古老的学科。但是，胶接理论的研究却是近百年来才开始的。直到 20 世纪 40 年代才相继提出了几种学说，其中主要的理论有：20 世纪 40 年代由 Bruyne、McLaren、Tabor、Schonhorn 和 Sharpe 等人提出的吸附理论，Deryaguin 等人提出的静电理论，Voyutskii 等人提出的扩散理论；20 世纪 60 年代前后建立并逐渐完善的化学键理论、弱界面层理论、机械结合理论和胶粘剂流变学理论等。对高聚物胶接这样复杂综合的系统，要想用一个统一万能的理论来解释各种特殊情况，是不合乎事物变化规律的，但是搞清各种特定条件下的共同规律，搞清不同范围内的主要作用，对胶接应用却有指导意义。为此，本书研究以麦秆为原料，从改善麦秆胶接界面性质的角度着手，分别研究了麦秆的表面形貌、化学组成、表面润湿性、酸碱性和胶接机理，采用稀碱喷淋处理和引入硅烷偶联剂两种方法对麦秆胶接界面改性，改性后的脲醛、酚醛树脂麦秆刨花板的物理力学性能显著改善。其中，酚醛树脂麦秆刨花板

的物理力学性能已十分接近木质刨花板国家标准中 A 类中的二等品。

全书共由 8 章组成：第 1 章绪论，第 2 章试验材料与研究方法，第 3 章麦秆表面形貌的研究，第 4 章麦秆的化学特性，第 5 章麦秆的润湿性，第 6 章麦秆胶接机理的研究，第 7 章麦秆刨花板工艺及性能研究，第 8 章结论及展望。

在本书编写过程中得到东北林业大学材料科学与工程学院和东北林业大学出版社的同仁和朋友们的支持与帮助，特别是博士生导师王逢瑚教授给予了指导和全面审改，在此一并致谢。

本书可供从事木材科学与技术、生物质材料化学方向的科技人员和有关高等院校的师生学习和参考。

由于水平所限，书中疏漏与不当之处，恳请读者批评指正。

著 者

2006 年 5 月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 概述.....	(1)
1.2 非木质刨花板研究综述.....	(2)
1.3 聚合物基复合材料界面研究概述.....	(7)
1.4 木质及非木质材料表面的润湿性研究综述.....	(17)
1.5 胶接理论综述.....	(19)
1.6 本书的主要研究内容.....	(33)
2 试验材料与研究方法	(36)
2.1 试验材料及仪器.....	(36)
2.2 主要研究方法.....	(38)
3 麦秆表面形貌的研究	(50)
3.1 麦秆的宏观构造.....	(50)
3.2 试验材料及仪器.....	(52)
3.3 麦秆横切面的组织结构.....	(52)
3.4 麦秆外表面的组织结构.....	(53)
3.5 麦秆内表面的组织结构.....	(55)
3.6 麦秆处理后的表面形貌.....	(57)
3.7 麦秆刨花板平面抗拉后的表面形貌.....	(57)
3.8 不同温度下麦秆的表面形貌.....	(58)
3.9 麦秆的密度.....	(59)
3.10 小结.....	(59)
4 麦秆的化学特性	(61)
4.1 麦秆的表面元素分析.....	(61)

4.2	麦秆的化学组成分析	(68)
4.3	麦秆乙醚抽提物分析	(82)
4.4	麦秆的酸碱性质	(88)
4.5	小结	(91)
5	麦秆的润湿性	(93)
5.1	固体(麦秆)表面上液体的平衡	(93)
5.2	试验材料及方法	(95)
5.3	麦秆润湿模型	(96)
5.4	麦秆的比表面自由能(表面张力)	(106)
5.5	麦秆表面的最大胶接功、胶接张力分析	(110)
5.6	小结	(115)
6	麦秆胶接机理的研究	(117)
6.1	脲醛树脂、酚醛树脂、异氰酸酯树脂的 合成原理	(117)
6.2	纤维素与胶粘剂反应的红外光谱 及固体核磁共振分析	(131)
6.3	麦秆刨花板界面模型胶接机理研究	(144)
6.4	小结	(158)
7	麦秆刨花板工艺及性能研究	(160)
7.1	麦秆胶接模型的胶接强度研究	(160)
7.2	麦秆刨花板的工艺及性能	(164)
7.3	小结	(170)
8	结论与展望	(172)
	附录	(178)
	参考文献	(189)

1 绪 论

1.1 概 述

森林资源作为对全球变化最有影响的陆地生态系统组成部分,具有涵养水源、保持水土、防风固沙、改良土壤、调节气候和净化空气等多种功能,同时可为人类提供可再生的木材及产品资源。因此它的可持续发展对人类社会的可持续发展有着重大的意义(杨礼旦等,1999;周晓峰,1999)。我国是一个少林国家,森林覆盖率仅为16.55%。可供采伐的过熟林更少,只有 $3.5 \times 10^{10} \text{ m}^3$ 左右,而且每年以 $2 \times 10^8 \text{ m}^3$ 的速度在消耗。据有关专家预测,到2010年,我国木材的供需缺口达6000万 m^3 ,加上每年进口原木和木制品2000万 m^3 ,也还有4000万 m^3 的缺口,同时天然林地生产力下降,木材供需矛盾日益尖锐(汪华福,1998)。加之几十年来的过量采伐,森林涵养水源的能力越来越小,造成严重的水土流失,生态体系脆弱,自然灾害发生频繁。因此,国务院决定自1998年9月1日起在我国黑龙江、四川、云南等省部分地区首先实施“天然林保护工程”,封山造林,实施可持续发展的战略。

面对如此严峻的形势,开发其他材料替代木材势在必行。在诸多代木材料中,如竹类、禾草类、韧皮类、籽毛类及其他非木质材料中,麦秆是最受人们欢迎同时又与木材性能极为相近的一年生禾本科植物。我国小麦种植面积仅次于水稻,居农作物第二位。根据最新资料统计,全国农作物副产的秸秆每年在6.5亿t

左右,其中玉米秸秆在1.3亿t,麦秆和稻草约4.2亿t,其他秸秆约1亿t(于文吉,2004)。据国家统计局,我国传统上用作燃料、造纸原料、饲料和肥料的农业剩余物麦秆每年产量约2亿t,约占主要农业剩余物的1/3。如取其5%的收集物即有1000万t,可以生产出大约1000万m³人造板,以1m³人造板代替3m³原木计算,可代替3000万m³原木(张在新,1990)。由于农民生活水平的提高,用能方式的转变,近年来各地均出现了农民将农作物秸秆废弃于田间地头直接燃烧的现象,严重污染环境,妨碍正常的社会经济活动,影响极坏。另外,随着我国环保政策、法规的相继出台,大量以麦秆为主要原料的小型造纸厂被强制关闭,使以往最大的麦秆销路中断。这给素有“第二森林”美誉之称的农作物秸秆(麦秆、稻草等)资源提供了开发利用的契机。由于麦秆资源丰富、价格低廉,且经济效益显著,目前已成为极具潜力的发展领域。其中发展麦秆人造板生产可以减少资源的浪费,在一定程度上缓解木材短缺的问题,保护生态,保护环境,具有良好的经济效益和社会效益,必将有很好的应用前景(戈登,1984;刘光生,1997;华毓坤,1999)。

1.2 非木质刨花板研究综述

木材在当今四大材料(钢材、木材、水泥和塑料)中具有特殊的优势,一直是人们喜爱的传统材料。但由于天然林资源的迅速减少,自然环境日益恶化,人们对森林资源危机和环境危机越来越感到困扰和不安。保护资源、保护环境、充分开发、合理利用天然资源和再生资源已是人们不懈追求的目标。利用农作物秸秆生产非木质刨花板以部分或全部替代木质刨花板,已引起世人关注(Fleury, 1995; John 等, 1995; Deppe, 1997; David, 1998)。我国政府和有关部门拨巨资用于农作物秸秆新产品的开发,使国内

关于农作物秸秆产业化技术研发进入了一个崭新的阶段。

多年来,许多国家对利用农业剩余物生产刨花板进行了研究。1905年,德国曾将麦秆和胶粘剂混合制成板材。其后美国在三四十年代研究了用麦秆生产绝缘板。1948年比利时首次用亚麻下脚料生产亚麻屑刨花板。到20世纪60年代,人们注意到了甘蔗渣、棉秆和稻壳生产人造板的问题。1968年,丹麦科学家对稻草刨花板的生产进行了可行性研究。研究表明:稻草刨花板中关键的技术难题是如何使得胶粘剂和刨花间有较高的胶接强度。Finn Rexen等人研究认为,草类刨花板质量-内结合强度、静曲强度等性能取决于许多因子:草的种类、热压条件,而胶粘剂的种类最为重要。为此,他们特别对胶粘剂进行了探讨,研究出一种适于草类刨花板的改性脲醛胶。20世纪70年代,美国又对麦秆用于结构性板材的可行性进行了研究。英国 Ramesh Vasishth 博士,发明了一种异氰酸胶新配方,成本和酚醛胶接近,但因含量非常高(80%~95%),所以适于农业剩余物原料胶粘(Ramesh, 1974)。进入20世纪80年代,德国、法国、英国和美国等对农作物秸秆制板都发生了很大兴趣,对亚麻秆、甘蔗渣、棉秆、麦秆、稻壳等原料的人造板生产工艺理论分别进行过研究(Samuel, 1972; Ramesh, 1974; 伯林克曼, 1990; Fleury, 1995; 古德等, 1997)。前苏联、日本对稻草、稻壳原料的刨花板生产技术进行了研究(黑川寿美等, 1987; 藤本勝等, 1988)。特别是欧洲一些比较有实力的人造板设备制造厂,投入大量资金专门研究农作物秸秆制板的技术与设备,并先后在少林的发展中国家建厂,如印度、中国、孟加拉国、巴基斯坦等国。其中著名的有德国 Bison 公司、Siempelkamp 公司、英国 Compak 公司、瑞典 Daproma 公司、加拿大 Isoboard 公司、美国 Phenixbiocomp 公司等。1975年,德国将异氰酸酯胶正式用于普通刨花板的制造。美国于1973年开始试验麦秆刨花板,1979年进入工业化生产阶段。

20 世纪 90 年代, 人们利用异氰酸酯作为胶粘剂生产禾秆类刨花板。其中, 德国、美国、日本和英国等工业发达国家进行了大量研究 (Deppe 等, 1971; Antrag, 1981; 黑川寿美等, 1987; 藤本胜等, 1988), 已到实用阶段。瑞典 Daproma 公司 1995 年在美国 Wahpeton (ND) 建成年产 4 万 m^3 麦秆刨花板厂 (Rich, 1995); 英国 Compak 公司已能供应麦秆刨花板生产设备; 1998 年 8 月, 加拿大 Isoboard 公司完成了世界最大的麦秆刨花板生产线的安装和试车, 生产线的设计能力为 660 m^3/d (John, 1998)。在生产设备方面, 国外几大人造板设备制造商都曾尝试生产秸秆人造板的专用设备, 但是在实践中也都遇到了程度不同的困难, 主要问题集中在原料制备、施胶系统、板坯运输系统以及脱膜系统。目前荷兰的 AFS 公司正在与加拿大艾伯塔省研究院 (ARC) 林产品研发中心合作进行麦秆中密度纤维板和麦秆定向刨花板的产业化推广工作。

我国开发非木质人造板始于 20 世纪 50 年代, 特别是近十几年来, 得到了长足的发展, 陆续推出了竹材胶合板、棉秆板、花生壳板等 10 余种非木质人造板 (向仕龙, 1995)。1985 年以来, 分别对亚麻秆、甘蔗渣、棉秆等原料的人造板生产工艺和制造工艺进行了大量研究 (王天佑等, 1991; 杨振雄, 1988; 陆仁书等, 1988, 1990, 1997, 2004; 濮安彬等, 1995)。在利用甘蔗渣、亚麻屑和棉秆等原料生产人造板技术方面取得了成功的经验并大面积推广, 相继在黑龙江、新疆、内蒙古、山东、河北、广东、广西等地, 利用亚麻秆、甘蔗渣、棉秆等为原料生产刨花板, 并具有一定规模和成熟的生产工艺、设备。对稻草、麦秸板的研究, 由于当时受胶粘剂市场环境以及国内木质材料供应市场环境的影响, 在初始阶段研究人员主要尝试以脲醛树脂通过改性的途径使板的物理力学性能达到国家相关标准的要求, 当时进行相关研究的科研单位主要有中国林科院、江西省建筑材料科学

院、西北人造板机械厂、东北林业大学以及南京林业大学等相关科研单位。1988年,东北林业大学陆仁书教授和汪孙国博士对稻草刨花板的制造工艺进行了研究。结果表明:①用DN-1低毒脲醛树脂作胶粘剂,当施胶量为15%、密度为 $0.70 \sim 0.80 \text{ g/cm}^3$ 时,板可获得较佳物理力学性能。②稻草本身蜡质层和 SiO_2 的存在,对板的性能有不利影响,用一般脲醛树脂难以适应(陆仁书等,1988)。1988年,四川省林科院的石锐研究了用异氰酸酯作胶粘剂生产刨花板的工艺,结果表明,用异氰酸酯作胶粘剂生产刨花板在理论和实践中是可行的(石锐,1988)。1992年,齐维君对稻草刨花板的工艺进行研究,所用胶粘剂为MN-12脲醛胶。结果表明:当施胶量为13%,密度为 0.85 g/cm^3 时,脲醛胶稻草刨花板也难以达到木材刨花板的质量指标要求(齐维君,1992)。1993年,郝丙业、刘正添等探讨了以脲醛树脂和以聚异氰酸酯(PMDI)改性的UF胶制造稻草刨花板的可行性。得出结论:使用常规的刨花板胶粘剂和制板条件难以制造出合格的稻草刨花板,需要寻找新的粘附性强、胶合强度高的胶粘剂品种,以明显改善板的质量(郝丙业等,1993)。进入20世纪90年代后期,由于国外使用异氰酸酯生产麦秆板取得了成功的经验,并开始进行大规模的产业化生产。另外,在20世纪90年代后期,随着我国人造板工业的快速发展,木质原材料供应日趋紧张,并且由于麦秆焚烧带来的污染引起了政府部门的高度重视,基于上述内部和外部环境因素,我国秸秆人造板的研制进入了第二个快速发展阶段。中国林科院、南京林业大学、东北林业大学、东大公司、河北曲周赛博板业集团在此方面都进行了有益的探索。1996年,东北林业大学濮安彬博士进行了异氰酸酯胶芦苇刨花板生产工艺的研究;1997年,陆仁书教授、濮安彬等人将异氰酸酯胶应用到稻草刨花板的制造上,研究结果表明:当施胶量为5%,密度为 0.75 g/cm^3 时,稻草刨花板的物理力学性能指标达到刨花

板国家标准 A 类二等品的要求 (陆仁书等, 1997)。韩广萍 (韩广萍等, 1995; Han 等, 1998) 等人研究了稻草和麦草刨花板的制造工艺。这之后, 花军博士对异氰酸酯麦秆刨花板的加工工艺理论进行了研究 (花军, 1999); 艾军博士对脲醛树脂麦秆纤维板制造工艺进行了研究 (艾军, 2001); 南京林业大学张洋博士也对麦秆刨花板加工工艺进行了研究 (张洋, 2001); 黑龙江省林产工业研究所王戈、刘振国等人研究了麦秆刨花板生产工艺及设备 (王戈等, 2000)。科研论文、成果鉴定和专利等越来越多的资料显示, 在稻草、麦秆等禾秆研究利用方面, 我国已取得阶段性成果。

目前, 异氰酸酯类胶麦秆刨花板的质量可达到木材刨花板国家标准, 且耐潮性优于标准要求, 无甲醛气体释放, 属绿色环保产品。但用异氰酸酯胶生产人造板尚存在以下问题: ①异氰酸酯胶成本高, 并需要一定的安全防护措施。②具有很强的化学反应活性, 尤其可与水发生反应, 需采用不同于醛类胶粘剂的输胶设备。③生产过程中需使用脱模剂 (内脱模剂和外脱模剂) 等。④生产过程中的施胶均匀性问题。从异氰酸酯的价格及板材性能两种因素考虑, 现在胶粘剂的施加量一般控制在 4% 左右, 异氰酸酯绝对施胶量只有液体脲醛树脂的 $1/4 \sim 1/5$, 如此小的施胶量能否均匀分散于表面积巨大的麦秆碎料上, 在工艺和设备上都面临着一定困难。⑤麦秆碎料板坯的运输问题。当麦秆原料含水率很低时, 使用异氰酸酯胶制板时, 由于施胶量小, 导致铺装好的板坯基本上不具有初始强度, 易发生“散坯”现象, 严重影响了生产过程中的板坯运输性能。因此, 在中国市场上推广异氰酸酯麦秆刨花板还有一定的工作要做。本书研究以此为背景, 从麦秆原料的表面特性着手, 试图分别使用一般的脲醛树脂、酚醛树脂和异氰酸酯树脂为胶粘剂, 借助于胶接模型及现代分析手段对三种不同胶粘剂与麦秆的胶接机理进行分析; 试图对麦秆表面改性及

引入化学助剂来改善脲醛树脂、酚醛树脂麦秆刨花板的物理力学性能。

1.3 聚合物基复合材料界面研究概述

1.3.1 复合材料概述

材料的复合化是材料发展的必然趋势之一。古代就出现了原始型的复合材料,如用草茎和泥土作建筑材料;砂石和水泥基体复合的混凝土也有很长历史。19 世纪末复合材料开始进入工业化生产。20 世纪 60 年代由于高新技术的发展,对材料的性能要求日益提高,单质材料很难满足性能的综合要求和高指标要求,复合材料因具有可设计性的特点受到各发达国家的重视,开发出了许多性能优良的先进复合材料,各种基础性研究也得到发展。

复合材料(Composite materials)是由两种或两种以上不同物理、化学性质的以微观或宏观的形式复合组成的多相材料。简言之,即是由两种或两种以上异质、异形、异性的材料复合而成的新型材料。一般由基体单元与增强体或功能组元所组成(王荣国等,2000;吴人洁,2000)。复合材料可经设计,即通过对原材料的选择、各组分分布的设计和工艺条件的保证等,使原组分材料优点互补,因而呈现了出色的综合性能。复合材料按用途可分为结构复合材料和功能复合材料。目前结构复合材料占绝大多数,而功能材料有广阔的发展前景。结构复合材料基本上由增强体和基体组成。增强体承担结构使用中的各种载荷,基体则起到粘接增强体予以赋形并传递应力和增韧的作用。常用的基体有高分子化合物,也有少量金属、陶瓷、水泥和碳(石墨)。基体分类见图 1.1。

木质及非木质人造板,都属于聚合物基复合材料。

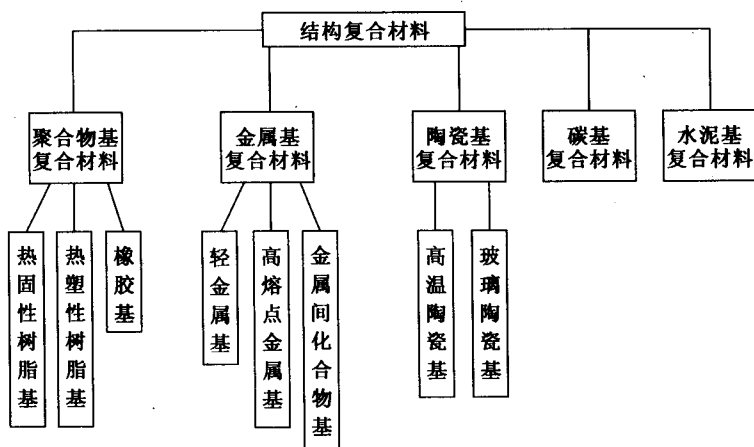


图 1.1 结构复合材料按不同基体分类

Fig. 1.1 Category of structural composite materials according to different foundations

聚合物基复合材料是目前复合材料的主要品种，其产量远远超过其他基体的复合材料。习惯上常把橡胶基复合材料划入橡胶材料中，所以聚合物基体一般仅指热固性（树脂）聚合物和热塑性（树脂）聚合物。实验中所用脲醛树脂、酚醛树脂和异氰酸酯树脂均属于热固性树脂。

1.3.2 刨花板界面及改性方法

1.3.2.1 刨花板的界面

从晶体几何学的观点看，界面是三维晶格周期性排列从一种规律转变为另一种规律的几何分界面。从物理化学角度看，界面是指任意两相之间的接触面或交界区。根据相的不同，可以有固-固、固-液、固-气、液-液、液-气五种界面。而表面通常是指凝聚相和气相之间的分界面。根据研究的需要，分为理论表面和实际表面。理论表面是指物体与真空、本身的饱和蒸气相接触的