

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2026002

脲基超支化氨基树脂与柠檬酸协同改性 pMDI 木材胶黏剂的制备及性能

刘同达¹, 黄腾华², 潘礼成^{3,4}, 张挺⁵, 杜官本¹, 杨龙¹

(1. 西南林业大学 云南省木竹生物质材料重点实验室/生物质材料国际联合研究中心, 云南昆明 650224; 2. 广西壮族自治区林业科学研究院, 广西南宁 530002; 3. 广西广林新材木业集团有限公司, 广西南宁 530022; 4. 崇左广林迪芬新材料科技有限公司, 广西崇左 532200; 5. 索菲亚家居股份有限公司, 广东广州 511358)



摘要: 为解决异氰酸酯类胶黏剂在人造板应用中面临的原料不可再生、成本较高等问题, 进一步拓展其在环保人造板领域的适用范围, 本研究以脲基超支化氨基树脂 (urea-based hyperbranched amino resin, UHA) 和生物质来源的柠檬酸 (citric acid, CA) 为复合改性剂, 对聚合二苯基甲烷二异氰酸酯 (polymeric methylene diphenyl diisocyanate, pMDI) 胶黏剂进行协同改性, 制备三元复配木材胶黏剂 (UHA-CA-pMDI, UCM), 并将其应用于桉木 (*Eucalyptus* sp.) 三层胶合板的制备, 并探究了 UHA 添加量对 UCM 胶黏剂理化性能、微观形貌、化学结构及 UCM 胶合板胶合强度的影响。结果表明: UCM 胶黏剂的最佳质量比为 7: 2: 1 (UHA: CA: pMDI), 此时 pMDI 用量为 10%, 胶黏剂各组分之间形成有效的交联网络, 提升胶黏剂的内聚力与界面结合力。在热压温度 180 °C、热压时间 8min、热压压力 1.5 MPa 的条件下制备的胶合板满足 GB/T 9846—2015《普通胶合板》II 类胶合板要求。试件的干强度、冷水强度、热水强度和沸水强度分别为 1.24 MPa ($P>0.05$)、1.26 MPa ($P<0.05$)、1.08 MPa ($P>0.05$) 和 0.92 MPa ($P>0.05$)。UCM 胶黏剂成本为 pMDI 胶黏剂的 50%, 兼顾了性能和成本, 为开发新的低成本胶黏剂提供了新思路。

关键词: 异氰酸酯胶黏剂; 超支化聚合物; 柠檬酸; 三层胶合板、胶合强度

中图分类号: TQ432.73; TS653.5 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (XXXX) XX-0001-10

Preparation and Performance of Urea-Based Hyperbranched Amino Resin and Citric Acid Synergistically Modified pMDI Wood Adhesives

LIU Tongda¹, HUANG Tenghua², PAN Licheng^{3,4}, ZHANG Ting⁵, DU Guanben¹, YANG Long¹

(1. Yunnan Province Key Lab of Wood Adhesives and Glued Products/International Joint Research Center for Biomass Materials, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China; 2. Guangxi Forestry Research Institute, Nanning 530002, Guangxi, China; 3. Guangxi Guanglin New Material Wood Industry Group Co., Ltd., Nanning 530022, Guangxi, China; 4. Chongzuo Guanglin Difen New Material Technology Co., Chongzuo 532200, Guangxi, China; 5. Suofeiyahomecollection Co Ltd., Guangzhou 511300, Guangdong, China)

Abstract: To address issues such as insufficient sustainability and high raw material costs of isocyanate

收稿日期: 2026-01-15; 修改日期: 2026-02-14

基金项目: 国家重点研发计划项目“基于数字化协同的林木产品智能制造关键技术”(2023YFD2201500); 广西科技计划项目“无醛添加木材胶黏剂及 ENF 级木质板材制造关键技术研究及示范”桂科 XT2503960021。

作者简介: 刘同达 (1996—), 男, 博士研究生。Email: tongdaliu@swfu.edu.cn

通讯作者: 杨龙, 男, 研究员。Email: lyang@swfu.edu.cn

adhesives in manufacturing of wood-based panels, while further expanding their environmental friendliness, this study used urea-based hyperbranched amino resin (UHA) and biomass-derived citric acid (CA) as composite modifiers to synergistically modify polymeric methylene diphenyl diisocyanate (pMDI) adhesives. A ternary wood adhesive (UCM) was successfully developed and applied in the production of three-layer *Eucalyptus* plywood. The influence of UHA addition amount on the microstructure, physical and chemical properties, chemical structure of UCM, as well as the bonding strength of UCM plywood was investigated. The results indicated that the optimal compounding process for the UCM adhesive was a UHA-CA-pMDI mass ratio of 7:2:1 (with the pMDI content being only 10%), and the various components of the adhesive form an effective cross-linked network, enhancing the adhesive's cohesion and interface bonding strength. The optimal process conditions for preparing the glued specimens using this adhesive system are a hot-pressing temperature of 180 °C, a hot-pressing time of 8 minutes, and a hot-pressing pressure of 1.5 MPa. Under this condition, the plywood could comply with with the standard GB/T 9846—2015 "Plywood for genera luse". The dry strength, cold water strength, hot water strength, and boiling water strength of the specimens were 1.24 MPa($P>0.05$), 1.26 MPa($P<0.05$), 1.08 MPa($P>0.05$), and 0.92 MPa($P>0.05$), respectively. This study effectively reduced the usage of pMDI adhesive, demonstrating excellent economic benefits and providing new ideas for the development of new low-cost adhesives.

Key words: isocyanate adhesive; hyperbranched polymer; citric acid; three-layer plywood; bonding strength

人造板工业作为木材资源高效转化与综合利用的核心环节，其规模化发展高度依赖高性能木材胶黏剂^[1-2]。当前，脲醛树脂（urea-formaldehyde resin, UF）、酚醛树脂（phenol-formaldehyde resin, PF）占据市场主导地位^[3-6]，但生产原料高度依赖不可再生化石资源，受能源结构与市场价格波动影响显著。

在此背景下，开发兼具高胶合强度与环保的新型胶黏剂，已成为推动木材工业绿色转型的关键方向^[7-8]。异氰酸酯类胶黏剂虽凭借优异的胶合性能与无甲醛释放的优点应用于高端人造板制造领域，但其原料同样源于不可再生石油资源，且生产成本高昂，难以满足工业发展中资源节约的要求^[9-11]。现有异氰酸酯类胶黏剂改性研究多聚焦于单一改性剂对胶黏剂综合性能的增强^[12]，而以降低异氰酸酯用量、降低胶黏剂成本为目标的研究仍相对有限。同时，现有研究对生物质材料替代化石基原料的利用程度不足，尚未实现胶黏剂性能与资源节约的协同优化，因而难以兼顾胶黏剂性能与资源节约的双重需求。

超支化聚合物具有高固体含量、低黏度的突

出性能优势，支化结构能为交联网络提供了充足的强度支撑^[13]，同时氨基可与聚合二苯基甲烷二异氰酸酯（polymeric methylene diphenyl diisocyanate, pMDI）发生高效交联反应进一步实现胶合性能增强^[14]。而柠檬酸（citric acid, CA）为生物质基多元酸，分子结构富含多个羧基等活性官能团，且来源于生物质具备绿色可持续性^[15]，CA提供的酸性条件可使部分氨基发生质子化^[16]，从而与调控pMDI的反应速率，同时羧基同样可以与pMDI有效交联，进而形成更均匀的交联网络^[17]。基于上述特性，研究构建了脲基超支化氨基树脂（urea-based hyperbranched amino resin, UHA）-CA-pMDI（UCM）三元复配体系，提出了“UHA主导交联、CA调控反应”的协同机制，在引入生物质材料实现部分化石基原料替代的同时，仍保持了优异的胶合性能，为环保型木材胶黏剂的研发提供新路径，对推动木材胶黏剂领域的资源节约、成本控制与环境友好发展具有重要的理论指导意义与实际应用价值。

1 材料与方法

1.1 试验原料

桉木 (*Eucalyptus* sp.) 单板尺寸为 150 mm×150 mm×2.4 mm (长×宽×厚)，含水率为 12±3%，购买自中国广西；柠檬酸、丙烯酸甲酯、尿素、四亚乙基五胺，外购；聚合二苯基甲烷二异氰酸酯胶黏剂 (黏度为 150~250 mPa·s (25 °C)，异氰酸根 (—NCO) 含量为 30.5%~32.0%，密度为 1.22 g/cm³~1.25 g/cm³ (25 °C))，采购自万华化学集团。

1.2 主要仪器与设备

数控万能力学试验机 (ETM 10B)，傅里叶红外光谱仪 (IRXross)，X 射线光电子能谱仪 (K-Alpha)，凝胶渗透色谱 (GPC 50)，差示扫描量热仪 (DSC 300 Caliris)，扫描电子显微镜 (SEM,

Sigma 300) 等。

1.3 试验方法

1.3.1 脲基超支化氨基树脂的制备

如图 1 所示，参照已报道的超支化聚合物的制备方法^[13,18]，在公斤级规模上制备了脲基超支化氨基树脂 (UHA)。具体步骤是将四亚乙基五胺和丙烯酸甲酯以物质的量比为 1: 0.3 进行混合，充分搅拌 12 h 后加热至 100 °C 进行反应 2 h，随后加热至 140 °C 继续反应 2 h，得到淡黄色液体即为超支化多胺。将制备的超支化多胺与尿素按质量比例为 1: 0.5 进行混合，在 135 °C 反应 5 h 得到 UHA，将制备的 UHA 配置成质量分数为 60% 的水溶液用于胶黏剂的制备。

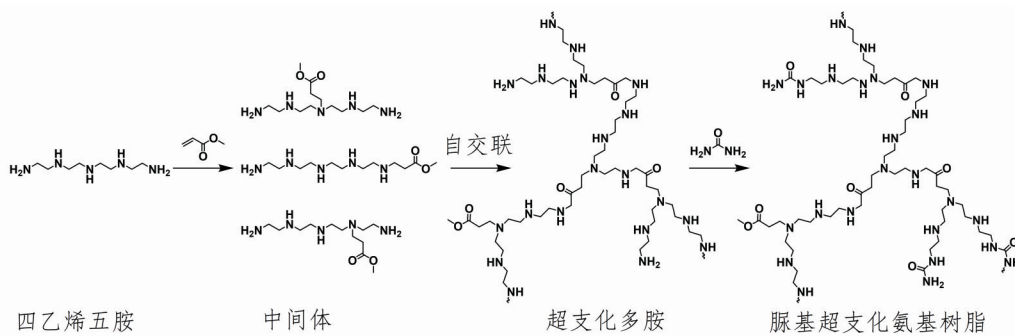


图 1 脲基超支化氨基树脂的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of UHA

1.3.2 UCM 胶黏剂的制备

将 CA 配成质量分数为 50% 的水溶液后与 UHA 溶液进行均匀混合得到混合液，然后将 pMDI 加入到混合液中并搅拌均匀得到 UCM 胶黏剂，具体的配比 (质量比) 如表 1 所示。

1.3.3 胶合板的制备

将制备好的 UCM 胶黏剂按 128 g/m² 的施胶量均匀喷涂在桉木单板表面上，随后按相邻单板的

木纹方向相互垂直的方式进行组坯。在 1.5 MPa 压力和 180 °C 温度条件下热压 8 分钟，制成桉木三层胶合板，每种胶黏剂各制备 7 块尺寸为 150 mm×150 mm 胶合板。为消除内部应力，将胶合板置于室温环境中静置 24 小时，参照国家标准 GB/T 17657—2022 《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》制备标准试样尺寸，用于胶合强度测试。

1.4 结构和性能与表征

1.4.1 胶黏剂结构和性能

1) 结构表征。①UHA 的分子量及分子量分布通过凝胶渗透色谱测试，样品浓度为 1.5~2.5 mg/mL，进样量为 20 μL，通过配套色谱工作站计算得到样品的数均分子量，重均分子量及分子量分布指数。②将胶黏剂烘干制备成长、宽、高均≤1cm 块状样品，经喷金处理后，使用导电胶固定于样品台后进行 SEM 观察。③采用的红外光谱仪对

表 1 胶黏剂配比

Table 1 Adhesive formulation

| 胶黏剂样品 | UHA (60% 水溶液) | CA (50% 水溶液) | pMDI |
|-----------|---------------|--------------|------|
| 1 pMDI | - | - | 1 |
| 2 UCM25 | 1 | 2 | 1 |
| 3 UCM50 | 3 | 2 | 1 |
| 4 UCM62.5 | 5 | 2 | 1 |
| 5 UCM70 | 7 | 2 | 1 |
| 6 UCM75 | 9 | 2 | 1 |

胶黏剂进行官能团表征，将1~2 mg的胶黏剂样品以及200 mg的纯KBr进行均匀研磨，并分别压制成透明薄片。波数范围为4 000~400 cm^{-1} ，分辨率比为4 cm^{-1} ，扫描次数为32次。④选取适量样品(UCM70.0)粉末进行压片，并将其固定在样品板上，然后放入XPS仪器的样品室中。当样品室内的压力小于 2.0×10^{-7} mbar时，样本放置至分析室，其光斑尺寸为400 μm 。其中灯丝电流为6 mA，工作电压为12 kV，全谱扫描能量为150 eV，步长为1 eV，窄带扫描能量为50 电子伏，步长为0.1 eV。数据使用Avantage分析软件进行处理。

2) 理化性能表征。①胶黏剂的黏度使用黏度计进行测定，每个样品测量3次，取平均值。②胶黏剂的理论固体含量为固体质量占总质量的百分比；实际固体含量按照GB/T 14074-2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》进行测定。③采用差示扫描量热仪在氮气氛围中进行差示扫描量热分析，升温速率为5 K/min。胶黏剂样品封装在铝制DSC坩埚中，并从30 $^{\circ}\text{C}$ 加热至250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.2 胶合板理化性能测试

根据GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》分别测定胶合板的胶合强度，其中未经预处理的记为干强度，冷水浸泡后的记为冷水强度，热水浸泡后的记为热水强度。此外，参照已报道的相关文献^[9]探究了沸水3 h浸泡（微沸水中浸渍3 h，取出后室温条件下冷却10 min）后的胶合强度，记为沸水强度。采用数控万能力学试验机进行强度测试，每个试样以2 mm/min的速度在(30±10) s内拉伸断裂。本研究中，胶合强度基于7组平行实验的平均值计算，以标准差表征误差离散程度。

2 结果与分析

2.1 UCM胶黏剂的结构

2.1.1 分子量及分子量分布

UHA的分子量及分子量分布情况如图2所示，UHA的数均分子量(M_n)为9780，质量均分子量(M_w)为11800，分散性指数(PDI)为1.20。表明所合成的UHA具有较窄的分子量分布，分子链长短均一性良好，体系中大分子与小分子组分分

布相对集中。较低的PDI值有利于保证聚合物结构规整、性能稳定，可减少因分子量不均一导致的粘度波动、交联效率差异等问题，为后续与CA、pMDI构建三元复配体系提供了良好的结构基础。

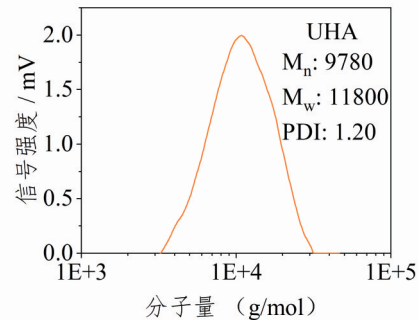


图2 UHA的分子量及分子量分布

Fig. 2 Molecular weight and molecular weight distribution of UHA

2.1.2 微观形貌

扫描电子显微镜(SEM)分别观测了固化后pMDI胶黏剂和UCM胶黏剂的微观形貌。如图3a所示，固化后pMDI胶黏剂的微观形貌呈现出大量不规则分布的孔洞缺陷，其尺寸从数十微米至数百微米不等，且分布具有明显的非均质性。这些孔洞的形成可能归因于pMDI与水分反应释放的 CO_2 气体未能及时逸出。

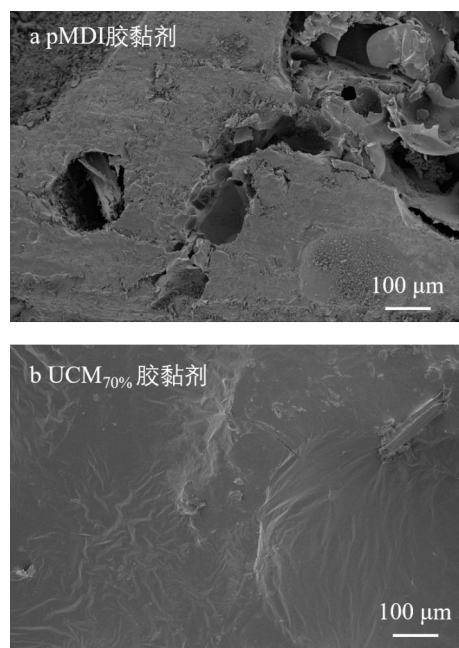


图3 pMDI和UCM70胶黏剂的SEM图像

Fig. 3 SEM images of pMDI and UCM70 adhesives

如图3b所示，在扫描电子显微镜下，固化后UCM胶黏剂的微观形貌呈现出相对致密且连续的基体结构，未观察到大规模孔洞，整体均匀性优于传统pMDI胶黏剂体系。胶层表面及断面分布着大量细密的褶皱与波纹状起伏，这类特征贯穿不同观察尺度，推测是固化过程中高分子链段的取向、收缩或相分离行为所致，也可能与固化放热引发的局部流动与再分布过程相关，反映出胶层在固化阶段具有一定的塑性变形能力，而非完全脆性的固化行为。局部区域可见少量孤立的微小缺陷，尺寸多在数微米级，分布稀疏且未形成连通的缺陷网络，表明固化过程中气体逸出、收缩应力等诱导缺陷的因素得到了有效控制，胶层致密性整体良好。这些微小缺陷可能源于未完全分散的填料颗粒、残留的溶剂气泡或局部固化反应不完全的区域，对整体结构连续性的影响有限。相较于pMDI体系中普遍存在的大尺寸孔洞，UCM胶黏剂的微观结构更均匀、缺陷更少，这预示其在力学强度、韧性及耐候性等方面可能具备更优的综合性能，为其在木材胶黏等领域的应用提供了结构层面的支撑。

2.1.3 红外光谱分析

如图4所示，本研究测试了pMDI及添加不同量UHA制备UCM胶黏剂的红外光谱。在pMDI的红外谱图中， $2\ 276\ \text{cm}^{-1}$ 处的最典型吸收峰归属于异氰酸酯基团(-N=C=O)的伸缩振动^[20]。对比谱图结果显示，随着UHA添加量的增加，该异氰酸酯基团特征峰的信号逐渐减弱，同时伴随出现N-H、C=O及C-N等特征吸收信号，并且在 $1\ 700\text{--}1\ 725\ \text{cm}^{-1}$ 范围内观察到明显的羧基/羰基振动峰^[21]。这些变化证明pMDI分别与UHA和CA发生反应，生成了脲键和酰胺键。

当UHA添加量达到70%时， $2\ 276\ \text{cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯特征峰完全消失，表明此时pMDI中的活性-NCO基团已被完全消耗，生成了以聚脲/酰胺为主的新化合物。在此基础上继续增加UHA添加量，由于体系中已无剩余的-NCO基团可供反应，过量的UHA可能无法有效参与交联网络的形成，而以游离状态存在于体系中，结合胶黏剂黏度变化，这能是导致胶黏剂黏度再次下降的原因。

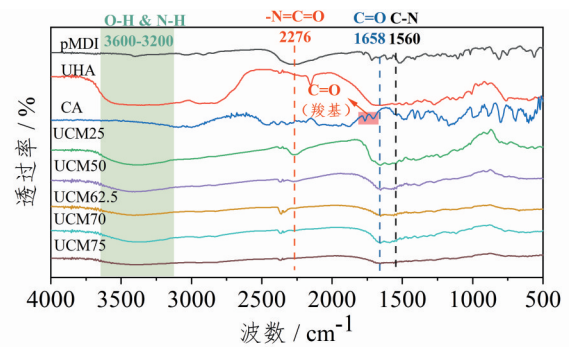


图4 UHA添加量对UCM胶黏剂红外光谱的影响
Fig. 4 Effect of UHA addition on the FTIR spectra of UCM adhesive

2.1.4 XPS分析

如图5和图6显示了pMDI和UCM胶黏剂的元素组成。pMDI胶黏剂主要由C、O、N元素构成(图5a)，异氰酸酯基团(-N=C=O)特征信号显著且结构完整(图5b-d)。UCM胶黏剂因UHA的加入，N 1s相对含量升高，C 1s和O 1s相对含量降低。高分辨谱图进一步揭示了UCM的化学结构，C1s谱图(图6b)中C-N键归因于苯环氮取代碳及聚脲结构，C=O键(288.0 eV)对应脲键(-NH-CO-NH-)羰基，为异氰酸酯-胺反应的特征基团并构成主导峰；O1s谱图(图6c)仅显示单一主峰(531.5 eV)，归属于脲键羰基氧；N1s谱图(图6d)则呈现单一信号(399.8 eV)，归因于脲键中的氮，证实反应以脲键生成成为主产物。与红外光谱结果一致，XPS结果也证实UCM胶黏剂中异氰酸酯基团已完全转化为脲键，成功实现目标产物的合成。

2.2 UCM胶黏剂的理化性能

2.2.1 黏度

利用旋转黏度计对胶黏剂样品进行了黏度测试，结果如图7所示。单独使用UHA对pMDI进行改性制备UHA-pMDI试样的使其黏度从208 mPa.s急剧增加至2 899 mPa.s。这主要是因为UHA分子中含有的多氨基可与pMDI的异氰酸酯基团快速反应，形成高度支化乃至交联的聚脲结构，分子量显著增大，同时分子间氢键作用增强，从而引起黏度急剧上升^[22-23]。单独使用CA改性pMDI制备CA-pMDI试样的黏度从208 mPa.s降低至156 mPa.s。与UHA的快速扩链不同，柠檬酸作为弱酸，其作用更为复杂：一方面，其酸性环境抑制了pMDI

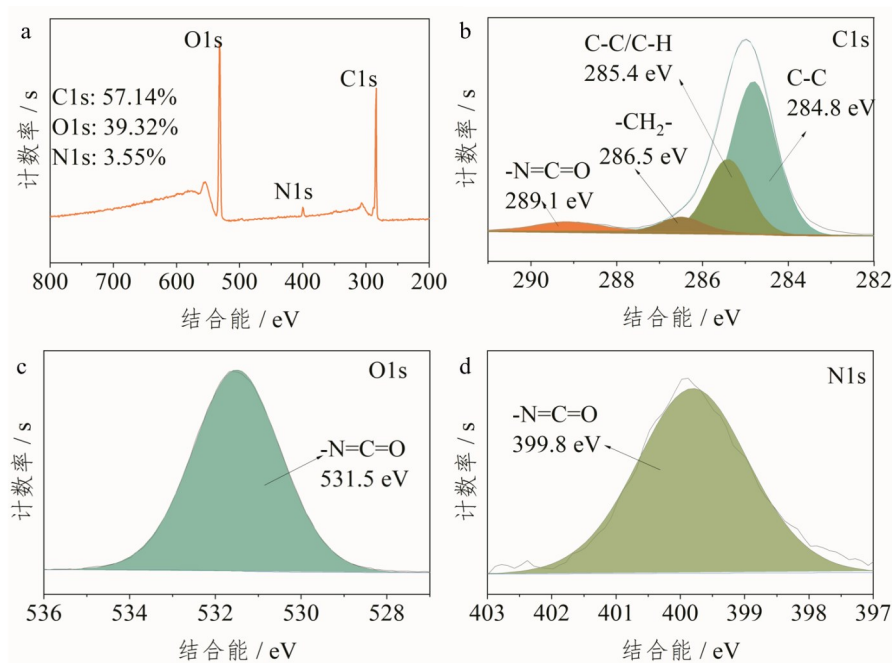


图5 pMDI胶黏剂的XPS谱图。

Fig. 7 XPS spectra of pMDI adhesive

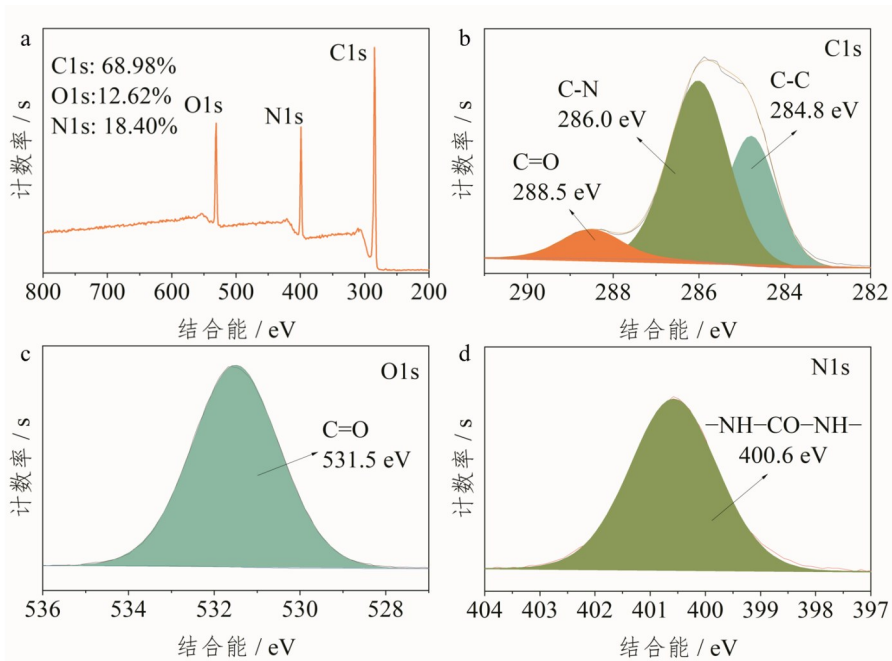


图6 UCM胶黏剂的XPS谱图

Fig. 6 XPS spectra of UCM adhesive

本身的自聚交联倾向；另一方面，羧基与异氰酸酯基团的缓慢反应及水的存在，可能形成了更多结构规整低聚物。这些因素共同作用，削弱了体系内导致黏度升高的交联络化，从而降低了整体黏度^[24]。

UCM系列胶黏剂黏度介于UHA-pMDI和CA-

pMDI之间，且随UHA添加量的增加总体呈上升趋势（从UCM25.0的284 mPa.s增至UCM70.0的561 mPa.s）各组数据间存在显著性差异（ $P < 0.01$ ），说明UHA在体系中主导黏度增加，而CA的加入可适当抑制黏度过快增长。当UHA添加量达到75.0%时，黏度略有下降，可能因为UHA含

量过高导致反应体系中异氰酸酯基团完全消耗，而过量的UHA呈现游离态，并且超支化聚合物UHA的特性是高固量、低黏度，因此可能起到稀释作用使得流动性轻微回升^[25]。在复合改性过程中，UHA与CA竞争性与pMDI反应，可有效限制分子链的过度增长，实现对黏度的灵活调控。通过调节UHA与CA的配比，可在较宽范围内调整pMDI类胶黏剂的黏度，以适应雾化施胶、辊涂施胶等不同施胶工艺对胶黏剂流动性的要求。该改性策略为兼具良好工艺性能的胶黏剂设计提供了有效途径。

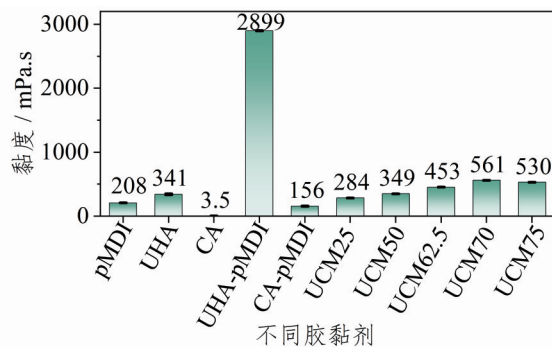


图7 UHA添加量对UCM胶黏剂黏度的影响

Fig. 7 Effect of UHA addition on the viscosity of UCM adhesive

2.2.2 固体含量

如图8所示，本研究对不同UHA添加量下制备的UCM胶黏剂分别进行了理论固体含量计算与实际固体含量测试。结果显示，实际固体含量均略低于理论值。这一差异可能源于固化过程中部分异氰酸酯基团与体系中的少量水分等发生反应，生成少量CO₂；在后续干燥阶段，CO₂与体系中残留水分一同挥发，从而造成了实际固体含量的轻微下降。不同UHA添加量的UCM胶黏剂实际固体含量没有显著性差异。

2.2.3 热力学性能

不同UHA添加量UCM胶黏剂的DSC曲线如图9所示，所有样品均呈现出明显的固化放热峰，这与胶黏剂中交联网络的生成直接相关，证实了pMDI及其改性体系均属于反应放热型胶黏剂。且不同样品的放热峰形状、高度（热流密度）及起始温度存在明显差异，反映出UHA和CA对pMDI固化行为的影响^[26-27]。

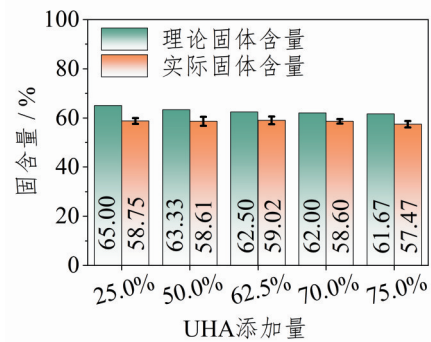


图8 UHA添加量对UCM胶黏剂固体含量的影响

Fig. 8 Effect of UHA addition on the solid contents of UCM adhesive

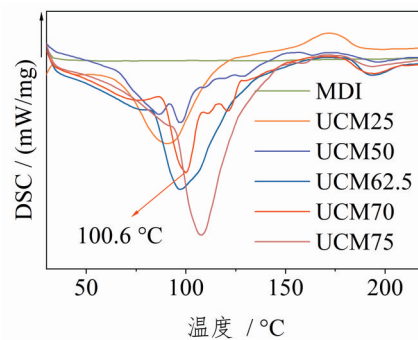


图9 不同UHA添加量UCM胶黏剂的DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of UCM adhesives with different UHA additions

在UM胶黏剂中，UHA的多氨基与pMDI的-NCO反应活性极高，在样品制备与前期混合过程中已发生快速反应并释放大量热量，因此在后续DSC程序升温过程中表现为峰型相对平缓、整体放热较少。相比之下，CM胶黏剂中柠檬酸的羧基与-NCO的反应速率远低于胺类，导致其放热峰峰温向更高温度方向偏移，且峰形宽而平缓。

对于UCM系列胶黏剂，当UHA添加量较低（如UCM25、UCM50）时，DSC曲线上放热峰强度相对较弱，表明在前期混合过程中UHA已和pMDI部分反应，在测试过程中体系主要以pMDI与CA之间的慢反应为主。随着UHA添加量增至中高水平（UCM62.5、UCM70），DSC放热峰强度显著增强，表明UHA在反应中逐渐占据主导，CA对反应速率的缓冲作用相应减弱，体系整体反应活性提高，趋向于形成以UHA-pMDI为主的交联结构。其中，UCM70样品的峰形最为尖锐，表明此时体系具有最高的反应活性。

当UHA添加量达到最大值（UCM75）时，放

热峰强度达到UCM系列的最高值，但峰形略微增宽，固化峰温也略有升高。这可能是因为UHA过量，部分胺基未能与-NCO发生有效交联，导致固化网络的规整性有所下降。

综上所述，UHA作为反应活性促进剂，能显著降低反应起始温度、提高反应速率和放热强度，是体系黏度提升与最终内聚力形成的关键因素；而CA则起到反应调节剂的作用，可适度提高反应起始温度、减缓反应速率并拓宽固化温区，通过与UHA竞争消耗-NCO，避免了UHA与pMDI直接混合时易发生的“暴聚”现象，使固化过程更可控。通过调节UHA与CA的比例，可在UHA主导的“高反应活性-快速固化”与CA主导的“低反应活性-平缓固化”之间实现平衡。UCM70样品在DSC中呈现出强度适中、峰形相对尖锐的放热峰，说明其具有较优的反应活性与适中的固化速率，这与前文所述其最佳胶合强度及适中黏度的结果相互印证。

2.3 UCM胶黏剂的胶合强度与成本分析

2.3.1 胶合强度

不同UHA添加量UCM胶黏剂制备桉木三层胶合板的胶合强度如图10所示。

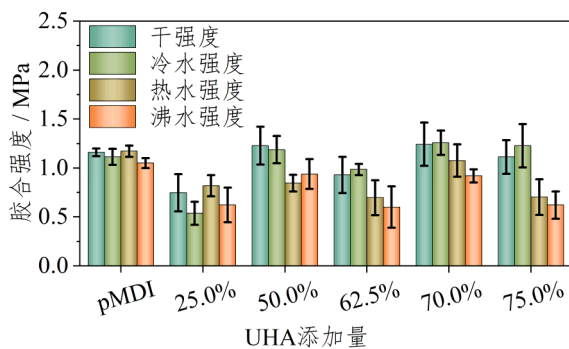


图10 UHA添加量对UCM桉木三层胶合板胶合强度的影响

Fig. 10 Effect of UHA addition on the bonding strength of UCM-bonded three-layer eucalyptus plywood

整体上胶合强度随着UHA添加量增加先提高后降低。当UHA添加量为25%时，UCM胶黏剂的胶合强度显著低于pMDI胶黏剂，继续增加UHA添加量至50%，UCM的胶合强度显著提升，其干强度与冷水强度均大于0.7 MPa，显著高于pMDI胶黏剂。当UHA添加量达到70%时，UCM的胶合强度达到最佳：干强度、冷水强度、热水强度及

沸水强度分别达到1.24、1.26、1.08和0.92 MPa，分别为纯pMDI胶黏剂的106.9% ($P>0.05$)、113.5% ($P<0.05$)、93.1% ($P>0.05$)和87.6% ($P>0.05$)，满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》II类胶合板要求。然而，当UHA添加量进一步增至75%时，热水强度、沸水强度显著降低。结合红外光谱和胶黏剂黏度变化分析可知，当UHA添加量达到70%时，异氰酸酯特征峰完全消失，表明pMDI中的活性-NCO基团已被完全消耗，此时胶黏剂体系的交联密度达到最大，生成了以聚脲/酰胺为主的新化合物，同时胶合强度也达到最佳。在此基础上继续增加UHA添加量，由于体系中已无剩余的-NCO基团可供反应，过量的UHA可能无法有效参与交联网络的形成，而以游离状态存在于体系中，导致交联密度下降，削弱了胶黏剂的内聚力，从而导致性能降低。

基于上述研究，系统探究了热压温度对桉木三层胶合板胶合强度的影响规律（图11）。

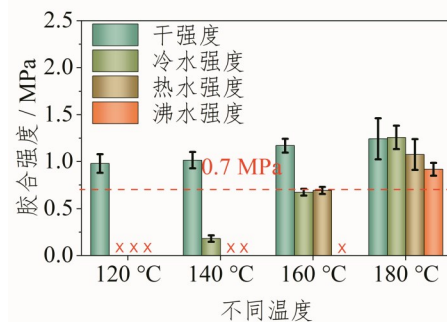


图11 不同温度热压桉木三层胶合板的胶合强度

Fig. 11 Bonding strength of three-layer eucalyptus plywood hot-pressed at different temperatures

当热压温度为120 °C、140 °C时，冷水强度、热水强度及沸水强度显著低于GB/T17657-2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》要求；温度提高至160 °C后，沸水强度仍不达标；直至温度达到180 °C，干强度、冷水强度、热水强度及沸水强度才满足标准要求。而实际热压温度高于DSC中胶黏剂的固化温度，可是因为胶黏剂固体含量较低，体系中存在大量的水分，需要高温促进水分的逸出。

2.3.2 成本分析

参考盖德化工网 (<https://china.guidechem>).

com)、隆众资讯网 (<https://www.oilchem.net>) 和 1688 阿里巴巴采购批发网 (<https://www.1688.com>) 的报价, pMDI 为 17 500 元/吨, 柠檬酸 2 800 元/吨, 丙烯酸甲酯 7 700/吨, 尿素 1 790/吨, 四乙烯五胺 25,500/吨 (原料价格受市场供需关系影响可能发生波动)。本工作最佳复配工艺为 UCM 质量比 7:2:1 的 UCM 胶黏剂的成本约为 8 810 元/吨, 接近 pMDI 成本的 50%。此时体系中 pMDI 用量仅为 10%, 实现了环保性与经济效益的协同提升。

3 结 论

1) 采用脲基超支化氨基树脂 (UHA) 与柠檬酸 (CA) 对 pMDI 进行复配改性, UCM 胶黏剂的最佳复配工艺质量比为 7:2:1 (UHA:CA:pMDI), 制备的桉木三层胶合板试件的干强度、冷水强度、热水强度及沸水强度分别达到 1.24、1.26、1.08 和 0.92 MPa, 分别为纯 pMDI 胶黏剂的 106.9% ($P > 0.05$)、113.5% ($P < 0.05$)、93.1% ($P > 0.05$) 和 87.6% ($P > 0.05$), 满足 GB/T 9846—2015《普通胶合板》II 类胶合板要求。

2) UHA 作为高活性改性剂, 其多氨基可与 pMDI 的-NCO 基团快速反应形成聚脲结构, 显著提高体系交联程度。CA 则作为有效的反应调节剂, 既能抑制黏度过快增长, 又可通过竞争反应延缓固化速率, 红外光谱证实, 随着 UHA 添加量增加, -NCO 特征峰逐渐减弱并于 70% 添加量时完全消失, 同时伴随酰胺及脲基特征峰的出现, 从化学结构上印证了预期反应的发生, 为 pMDI 的高效改性提供了理论支撑。

3) 三元复配体系成功实现了成本性能的协同调控, 该配方在维持优异胶合强度的前提下, pMDI 用量仅为 10%, 成本约为 pMDI 胶黏剂的 50%, 展现出良好的应用前景。

参考文献:

[1] 李新功. 人造板用绿色胶黏剂研究进展[J]. 中南林业科技大学学报, 2024, 44(12): 1-22.
LI X G. Research progress of green adhesives for wood-based panels [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2024, 44(12): 1-22.

[2] 林金秀, 陈文渊, 凌尚现, 等. 复合粉体改性 MUF 树脂胶黏剂的制备及其在中密度纤维板中的应用[J]. 木材科学与技术, 2024, 38(6): 23-31.

LIN J X, CHEN W Y, LING S X, et al. Preparation of modified melamine-urea-formaldehyde resin with blended powder and its application in medium density fiberboards[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2024, 38(6): 23-31.

[3] 张成林. 人造板用三醛树脂胶黏剂改性研究进展[J]. 中国人造板, 2024, 31(10): 6-11.
ZHANG C L. Advances in modification of trialdehyde resin adhesives for wood-based panels[J]. China Wood-Based Panels, 2024, 31(10): 6-11.

[4] 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.

[5] 黄春雷, 韦毅, 文志朋, 等. 人造板工业用胶黏剂应用现状及市场分析[J]. 大众科技, 2022, 24(12): 43-48.
HUANG C L, WEI Y, WEN Z P, et al. Application status and market analysis of wood-based panel industrial adhesives[J]. Dazhong Keji, 2022, 24(12): 43-48.

[6] 杨龙, 毛顺国, 陆铜华, 等. 我国刨花板工业技术进步回顾与展望[J]. 木材科学与技术, 2024, 38(1): 1-12.
YANG L, MAO S G, LU T H, et al. Review and outlook of technology development in China's particleboard industry[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2024, 38(1): 1-12.

[7] 刘同达, 邵娅婷, 陆铜华, 等. 纤维素基木材胶黏剂研究进展[J]. 中国造纸, 2025, 44(12): 68-80.
LIU T D, SHAO Y T, LU T H, et al. Advances in cellulose-based wood adhesives[J]. China Pulp & Paper, 2025, 44(12): 68-80.

[8] 刘同达, 陆铜华, 魏任重, 等. 木质素基胶黏剂结构调控与界面化学键合协同增强木材胶合性能[J]. 生物质化学工程, 2025, 59(3): 8-16.
LIU T D, LU T H, WEI R Z, et al. Synergistic enhancement of wood bonding performance by structural regulation of lignin adhesives and interfacial chemical bonding[J]. Biomass Chemical Engineering, 2025, 59(3): 8-16.

[9] 吕城龙, 姚艳, 王军锋, 等. 异氰酸酯胶黏剂在桉木刨花板中的渗透及界面力学性能[J]. 木材科学与技术, 2022, 36(6): 88-94.
LYU C L, YAO Y, WANG J F, et al. Penetration of isocyanates adhesive in Eucalyptus wood particleboards and mechanical properties of bonding interphase[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(6): 88-94.

[10] 胡修波, 吴欣怡, 吕鑫, 等. 异氰酸酯胶黏剂的改性及研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(6): 14-15, 24.
HU X B, WU X Y, LYU X, et al. Modification and research progress on isocyanate adhesive[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(6): 14-15, 24.

[11] 洗学权, 唐培朵, 黄正规, 等. 超细碳酸钙和滑石粉改性 MDI 胶黏剂的性能比较研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(9): 10-14.
XIAN X Q, TANG P D, HUANG Z G, et al. Comparison of properties of MDI adhesive modified by ultrafine calcium carbonate and talcum powder[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(9): 10-14.

[12] 刘映朋, 田飞宇, 徐皓诚, 等. 纳米改性 pMDI 胶黏剂的固化行为并双向增强胶合板力学性能和阻燃性能[J/OL]. 复合材料学报, 2026.
LIU Y P, TIAN F Y, XU H Cet al. Curing behavior of nano-filled pMDI resin with bilateral enhancement of mechanical and flame-retarding properties for plywood [J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2026.

[13] YANG H X, DU G B, LI Z, et al. Superstrong adhesive of isocyanate-free polyurea with a branched structure[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(3): 1638-1651.

[14] BARZEGAR M, LORENZ L F, BEHROOZ R, et al. Improved wood-bond strengths using soy and canola flours with pMDI and PAE[J].

- Polymers, 2022, 14(7): 1272.
- [15] CAI L J, CHEN Y T, LU Z T, et al. Citric acid/chitosan adhesive with viscosity-controlled for wood bonding through supramolecular self-assembly[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 329: 121765.
- [16] PEDIGE M P H, ASOH T A, HSU Y I, et al. Stimuli-responsive composite hydrogels with three-dimensional stability prepared using oxidized cellulose nanofibers and chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 278: 118907.
- [17] SHAN J Y, QIN A H, LIN Q Q, et al. Citric acid/sucrose-modified pMDI for constructing high-performance straw particleboard based on multiple cross-linked networks[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 222: 119842.
- [18] HE H, LU Q, HUANG H H, et al. Biomass bagasse-based hyperbranched adsorbent for the complete removal of low-level Cr(VI) [J]. Cellulose, 2020, 27(14): 8121-8134.
- [19] ZHANG S, LIU C, DING Y, et al. Green, Formaldehyde-Free Bio-Adhesive from Soybean Meal and Laccase-Oxidized Tannin via Quinone - Amine Crosslinking[J]. Polymers, 2026, 18(8): 954.
- [20] 崔丽荣, 崔峰波, 冉文华, 等. 非等温 DSC 法研究环氧树脂的固化反应动力学和固化温度[J]. 玻璃纤维, 2024(6): 15-19, 56.
CUI L R, CUI F B, RAN W H, et al. Study on the curing reaction kinetics and curing temperature of epoxy resin by non-isothermal DSC[J]. Fiber Glass, 2024(6): 15-19, 56.
- [21] 于飞, 李宏福, 羊森林, 等. 风电叶片用环氧树脂固化动力学与玻璃化转变温度分析[J]. 热固性树脂, 2023, 38(5): 23-28, 35.
YU F, LI H F, YANG S L, et al. Anylysis on curing kinetics and glass transition temperature of epoxy resin for wind turbine blades[J]. Thermosetting Resin, 2023, 38(5): 23-28, 35.
- [22] ZHANG Y H, ZHU W Q, Lu Y, et al. Nano-scale blocking mechanism of MMT and its effects on the properties of polyisocyanate-modified soybean protein adhesive[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 57: 35-42.
- [23] LUO J L, LUO J, LI X N, et al. Effects of polyisocyanate on properties and pot life of epoxy resin cross-linked soybean meal-based bioadhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(17): app.43362.
- [24] KAWALERCZYK J, KULIŃSKI M, MAJLINGOVÁ A, et al. The effect of wood particles polyesterification with sorbitol and citric acid on the properties of particleboard produced with the use of PF/pMDI adhesive[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2024, 82 (5): 1725-1737.
- [25] LUO J, ZHOU Y, GAO Q, et al. From wastes to functions: a new soybean meal and bark-based adhesive[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020: acssuschemeng.0c02413.
- [26] 陈铨. 木材加工用功能性异氰酸酯的制备及-NCO 基团保护机制研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2024.
- [27] SU H, DU G B, REN X Y, et al. High-performance bamboo composites based on the chemical bonding of active bamboo interface and chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 244: 125345.