

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021177

施胶量对异氰酸酯胶高密度纤维板性能的影响

唐启恒^{1,2}, 邹淼¹, 徐盛栋², 朱猷斌², 张镭¹, 郭文静¹, 常亮¹

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 夏邑县华盛木业有限公司, 河南商丘 476400)



摘要: 以杨木纤维和异氰酸酯胶为原料制备高密度纤维板, 探索施胶量对高密度纤维板性能的影响。结果表明: 随着施胶量从3%增加到10%时, 高密度纤维板的耐水性能、力学性能逐步增强, 在施胶量为10%时, 纤维之间的结合更加紧密, 板材的胶合强度最高, 性能达到最佳; 随着施胶量的进一步增大, 异氰酸酯基团和纤维中的水分发生反应释放CO₂, 易引起板材鼓泡, 从而降低了高密度纤维板的物理力学性能。MDI施胶量为3%时, 制备得到的异氰酸酯胶高密度纤维板, 其物理力学性能满足GB/T 31765—2015《高密度纤维板》中对普通型高密度纤维板的性能要求; MDI施胶量为6%时, 制备得到的异氰酸酯胶高密度纤维板, 其物理力学性能均优于GB/T 31765—2015对高湿型高密度纤维板的性能要求。因此, 建议根据异氰酸酯胶高密度纤维板的用途, 选择适合的施胶量。

关键词: 高密度纤维板; 异氰酸酯; 施胶量; 力学性能; 耐水性能

中图分类号: TS653.6

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2022) 03-0040-06

Effect of Isocyanate Resin Content on Properties of High-Density Fiberboards

TANG Qi-heng^{1,2}, ZOU Miao¹, XU Sheng-dong², ZHU You-bin²,
ZHANG Lei¹, GUO Wen-jing¹, CHANG Liang¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Xiayi Huasheng Wood Industry Co., Ltd., Shangqiu 476400, Henan, China)

Abstract: In this study, high-density fiberboards were made of poplar fiber and isocyanate resin. The effect of resin content on the properties of fiberboards was explored. The results showed that the mechanical properties and water resistance of fiberboards gradually increase with increasing of the resin content from 3% to 10%. When the resin content ration reached 10%, the performance of fiberboard exhibited the optimum performances. Moreover, with the further increase of the resin content, the mechanical properties and water resistance of the fiberboards decreased gradually. Because the isocyanate group can react with the water in the fiberboard, then release CO₂ during high-temperature curing, it was easy to produce lots of bubbles in the fiberboards, thus reducing the strength of physical and mechanical properties. When the resin content of MDI was 3%, the physical and mechanical properties of the high-density fiberboard met the requirements for general purpose high-density fiberboard in GB/T 31765—2015 "High Density Fiberboard "; the resin content of MDI was 6%, the physical and mechanical properties of high-density fiberboard were better than the performance requirements for high-

收稿日期: 2021-12-20; 修改日期: 2022-02-11

基金项目: 河南省重大科技专项“基于PMDI胶黏剂体系的环保型无醛纤维板制造关键技术研发与示范”(201111311500)。

作者简介: 唐启恒(1986—), 男, 副研究员。Email: 20051671tang@sina.com

通讯作者: 常亮, 男, 副研究员。Email: changl@caf.ac.cn

humid high-density fiberboard in GB/T 31765—2015. It was recommended to select a suitable content of resin according to the application of the isocyanate glue high-density fiberboard.

Key words: high-density fiberboard; isocyanate resin; resin content; mechanical properties; water resistance

纤维板作为人造板重要产品之一, 主要应用于强化木地板、板式家具、高级轿车内部装饰、护墙板等领域^[1-4]。当前纤维板生产主要采用脲醛树脂^[5]或者改性脲醛树脂^[6-7]胶黏剂, 存在甲醛释放的问题。GB/T 39598—2021《基于极限甲醛释放量的人造板室内承载限量指南》和GB/T 39600—2021《人造板及其制品甲醛释放量分级》相关标准的出台, 进一步引导消费观念升级, 无醛人造板成为研究热点。

无醛纤维板主要是指施加无醛胶或者不施加胶黏剂, 且不添加含有甲醛成分的添加剂生产的纤维板^[8]。常用的无醛胶黏剂包括异氰酸酯(MDI)胶、大豆蛋白胶、木质素改性胶等^[9-13]。MDI胶在高温固化过程中, 其粘接作用主要来自异氰酸酯基(—NCO)的自身交联和—NCO与纤维表面的—OH反应形成化学键, 只需较少的施胶量, 产品性能即可满足使用要求, 因此在工业化生产中广泛应用。目前, 异氰酸酯胶黏剂纤维板的研究主要集中在低施胶量, 板材热压工艺、密度变化、胶黏剂复配、阻燃剂变化等对板材性能的影响^[14-16]。

异氰酸酯胶高密度纤维板因其高强且无醛的特点, 不仅应用在室内家具及装饰领域, 还可以拓展在汽车内饰、室外装饰等领域, 这对纤维板的性能提出了更高的要求。增加施胶量是提高板材性能最直接的方式, 但在高温固化条件下异氰酸酯胶与纤维中的水分发生反应释放CO₂, 施胶量越大, 释放的CO₂越多, 易引起板材放泡。因此探寻异氰酸酯胶最佳施胶量, 将为高性能无醛纤维板的研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

杨木(*Populus spp.*)纤维, 外购。含水率9.5%, 长度主要分布在0.3~2.5 mm, 约占纤维总质量的80%; 直径主要分布在0.05~0.3 μm, 约占纤维总质量的90%; 长径比<4.5的纤维占纤维总

质量的25%; 长径比<8.5和<15的纤维, 分别占纤维总质量的50%和75%。

异氰酸酯(MDI)胶黏剂, 工业品, 外购。棕黄色液体, 以二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)为主要原料, 黏度275 mPa·s(25 °C)。丙酮, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 仪器设备

拌胶机(DRAIS FTR 250型)、纤维光学分析仪(Fiber Cam100)、扫描电子显微镜(SEM)(S-4800)、电子万能拉力机(CMT-4104)等。

1.3 异氰酸酯胶高密度纤维板制备

将纤维放入滚筒拌胶机中, 采用高压雾化方式将丙酮稀释的MDI胶($m_{\text{丙酮}}:m_{\text{MDI}}=1:5$)施加到木纤维表面, 设置施胶量分别为3%、6%、10%、15%、20%。将施胶纤维手工铺装在模具中, 人工预压形成板坯, 再放入热压机中热压。纤维板的幅面为250 mm×250 mm, 厚度控制在(7.0±0.5) mm, 设定密度为(900±50) kg/m³, 热压温度为190 °C, 热压时间1 mm/min。每组试验条件制备多块试板, 然后从中选取密度为(900±20) kg/m³的3块板材进行锯切。

1.4 性能测试

1) 微观形貌: 采用SEM对板材内部的微观结构进行表征。

2) 物理力学性能: 依据GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》, 检测试板的内结合强度、静曲强度、弹性模量及吸水厚度膨胀率和吸水率, 每项指标取6个有效试件的平均值。结果按照GB/T 31765—2015《高密度纤维板》进行评价。

2 结果与讨论

2.1 外观及微观结构

不同施胶量制备高密度纤维板的实物图以及采用SEM表征不同施胶量试板的微观结构, 见图1。

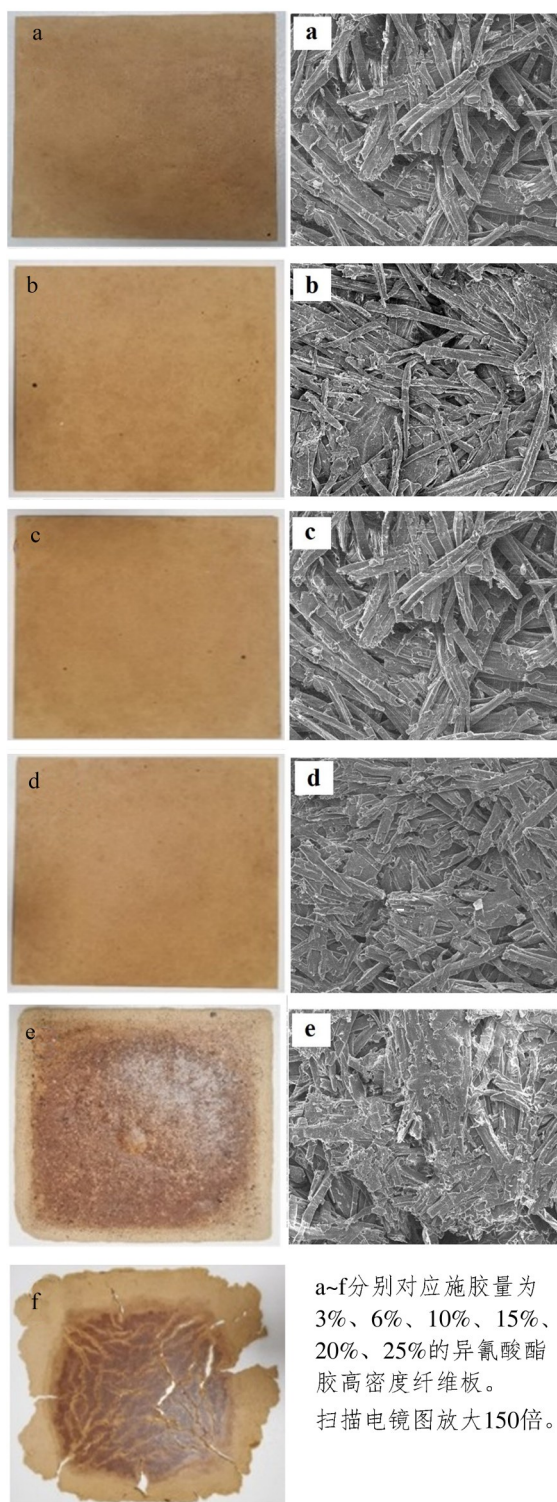


图1 异氰酸酯胶高密度纤维板的实物图和微观结构
Fig.1 Pictures and microstructures of isocyanate high-density fiberboards

实物图 1a~d 显示, 施胶量从 3% 增加到 15% 时, 异氰酸酯胶高密度纤维板的外观良好; 当施胶量增加到 20% 时 (实物图 1e), 板材发生鼓泡; 当施胶量增加到 25% 时 (实物图 1f), 板材直接开裂,

无法成型。主要原因是异氰酸酯胶在固化时, 除发生自身交联以及 $-NCO$ 与木纤维表面的 $-OH$ 发生反应之外, 还与纤维中水分发生反应, 释放 CO_2 , 当异氰酸酯胶施胶量越大, CO_2 释放越多, 板材越不容易胶合, 因此发生鼓泡甚至开裂的现象。

当施胶量为 3% 时 (微观结构图 1a), 纤维板内部纤维之间结合比较松散, 孔隙较多, 结合强度不高, 这些孔隙也容易形成应力集中点, 从而导致纤维板力学性能较低。随着施胶量的增加, 纤维表面包覆的胶黏剂增多, 板材内部纤维之间结合更加紧密, 因而有利于提高板材的力学性能。当施胶量达到 20% 时 (微观结构图 1e), 纤维固化成团, 板材内部形成胶块, 虽然施胶量上升了, 但是板材发生了鼓泡现象, 从而导致其力学性能下降。

2.2 耐水性能

异氰酸酯胶高密度纤维板吸水厚度膨胀率和吸水率的测试结果, 如图 2 所示。

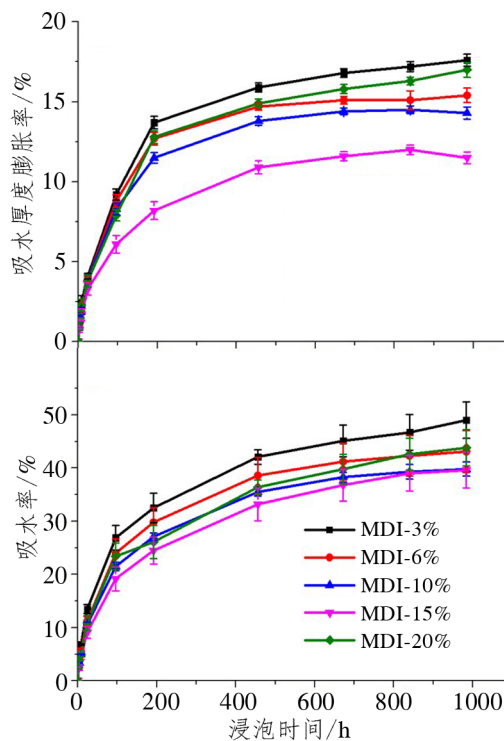


图2 异氰酸酯胶高密度纤维板的吸水厚度膨胀率和吸水率
Fig.2 Water absorption and thickness swelling of isocyanate high-density fiberboards

从图 2 可以看出, 不同施胶量的板材, 其吸水厚度膨胀率和吸水率均随浸泡时间的延长而变大, 这是因为浸泡时间越长, 水分渗入越多。随着施

胶量进一步升高,在相同浸泡时间内,板材的吸水厚度膨胀率和吸水率进一步降低,这是因为施胶量越大,纤维表面覆盖的胶黏剂越多,固化之后,木纤维表面被胶黏剂包覆的越多,裸露在外的羟基越少,水分不易浸入板材中,从而降低了板材的吸水厚度膨胀率和吸水率。但是当施胶量增加到20%时,吸水厚度膨胀率和吸水率反而上升,这是因为20%的施胶量时,板材内部发生鼓泡、开裂,水分渗入之后,容易发生膨胀。

此外,通过SEM微观结构分析可知,在施胶量较低时,板材内部结构较为松散,水分易于浸入板材内部,随着施胶量增加,板材内部结合更加紧密,水分难以渗透,从而降低板材的吸水率和吸水厚度膨胀率。

图2还显示,在100 h之前,异氰酸酯胶高密度纤维板的吸水厚度膨胀率和吸水率明显上升,但随着浸泡时间的延长,增幅逐渐减小。这是因为板材施胶量越大,纤维表面包覆的胶黏剂越多,水分越难渗透,大大提高了板材的耐水能力。当浸泡时间增加到400 h后,板材的吸水厚度膨胀率和吸水率逐步趋向平衡,说明水分的渗透在400 h之后,接近饱和状态。

采用SPSS软件对异氰酸酯胶高密度纤维板的吸水厚度膨胀率和吸水率的显著性进行分析,结果见表1。

表1 施胶量对异氰酸酯胶高密度纤维板吸水厚度膨胀率和吸水率的显著性分析

Tab.1 Significance analysis of resin content on thickness swelling and water absorption of isocyanate high-density fiberboards

	指标	吸水厚度膨胀率	吸水率
施胶量	Pearson 相关性	0.587 [*]	0.681 [*]
	显著性(双侧)	0.022	0.005
	N	30	30

*在0.05水平(双侧)上显著相关。下表同。

由表1可知,施胶量对吸水厚度膨胀率和吸水率的显著水平为0.022和0.005,均小于0.05,说明施胶量对吸水厚度膨胀率和吸水率影响显著。

2.3 力学性能

1) 抗弯性能

不同施胶量压制的异氰酸酯胶高密度纤维板抗弯性能的测试结果,如图3所示。

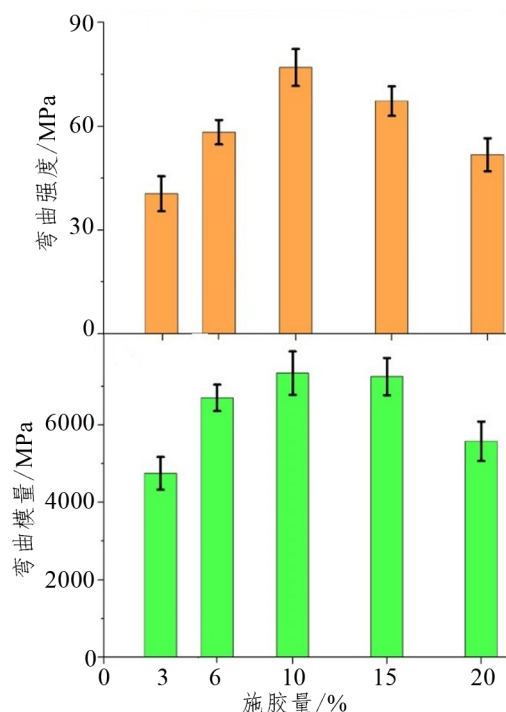


图3 异氰酸酯胶高密度纤维板的抗弯性能
Fig.3 Bending properties of isocyanate high-density fiberboards

图3显示,施胶量为3%时,纤维板的静曲强度和弹性模量分别为40.5 MPa和4 800 MPa;当施胶量增加到10%时,静曲强度、弹性模量分别为77.0、7 300 MPa。这是因为施胶量逐渐增加,纤维表面覆盖更多的胶黏剂,高温固化时,异氰酸酯胶的一部分-NCO基团发生自交联反应,得到网状大分子,另外一部分-NCO与木纤维表面的-OH发生反应,生成氨基甲酸酯基团,将异氰酸酯胶和木纤维通过化学键紧密结合在一起,使板材的内部形成更多的交联点,板材受到外界载荷时,纤维之间能够有效地传递应力,从而大大提高板材的力学性能。

当施胶量从10%增加到20%时,板材的力学性能反而逐渐降低,尤其是施胶量为20%时,板材热压之后发生鼓泡。这是因为异氰酸酯胶黏剂在固化时,与纤维中水分发生反应,释放CO₂,导致板材不容易胶合,其抗弯性能明显下降。如果降低纤维含水率,估计还可以进一步提高MDI胶的施胶量,也就意味着纤维板性能还有提升的空间。如将高密度纤维板应用于汽车内饰件等领域中,该领域对板材性能的要求远高于装饰装修领

域对纤维板的要求。

采用 SPSS 软件对异氰酸酯胶高密度纤维板静曲强度的显著性进行分析, 结果如表2所示。

表2 施胶量对异氰酸酯胶高密度纤维板静曲强度的显著性分析

Tab.2 Significance analysis of resin content on flexible strength of isocyanate high-density fiberboards

指标	施胶量(3%~15%)	施胶量(3%~20%)
Pearson 相关性	0.364*	0.243
显著性(双侧)	0.048	0.195
N	24	30

通过表2可知, 当施胶量在3%~15%之间变化时, 施胶量对静曲强度影响的显著水平为0.048, 小于0.05, 说明此范围的施胶量对静曲强度具有显著性影响。

但当施胶量在3%~20%之间变化时, 其显著性水平为0.195, 大于0.05, 表明施胶量对静曲强度的影响不显著。因为施胶量达到20%时, 板材的静曲强度大大降低。

2) 内结合强度

异氰酸酯胶高密度纤维板的内结合强度以及沸水煮2 h内结合强度测试结果, 如图4所示。

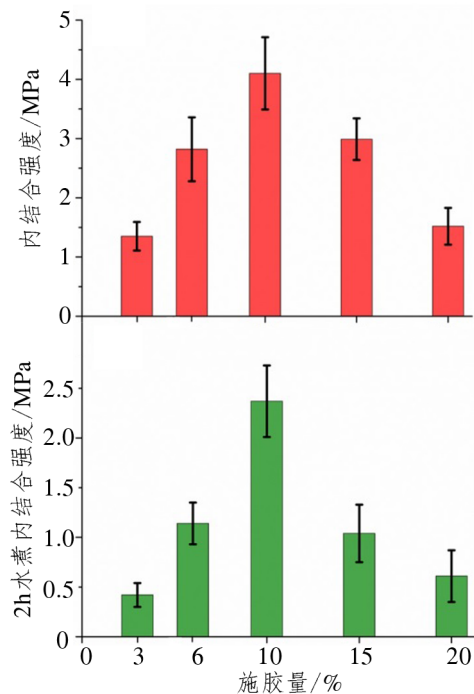


图4 异氰酸酯胶高密度纤维板的内结合强度
Fig.4 Internal bending strength of isocyanate high-density fiberboards

从图4中可以看出, 随着施胶量从3%增加到10%时, 内结合强度从1.35 MPa逐步上升到4.10 MPa; 沸水煮2 h内结合强度从0.42 MPa上升到2.37 MPa, 然后逐渐下降, 与静曲强度的变化规律相似。这主要是因为随着施胶量的增加, 纤维表面覆盖了更多的胶黏剂, 高温固化之后, 形成更多的交联点, 从而提高内结合强度。

采用 SPSS 软件对异氰酸酯胶高密度纤维板内结合强度显著性进行分析, 结果如表3所示。

表3 施胶量对异氰酸酯胶高密度纤维板内结合强度的显著性分析

Tab.3 Significance analysis of resin content on internal bonding strength of isocyanate high-density fiberboards

指标	施胶量(3%~15%)	施胶量(3%~20%)
Pearson 相关性	0.560*	-0.029
显著性(双侧)	0.010	0.889
N	24	30

通过表3可知, 当施胶量在3%~15%之间变化时, 施胶量对内结合强度影响的显著水平为0.01 < 0.05, 说明此范围的施胶量对内结合强度具有显著性影响。

但当施胶量在3%~20%之间变化时, 其显著性水平为0.889, 大于0.05, 表明施胶量对内结合强度的影响不显著。因为施胶量达到20%时, 板材的内结合强度大大降低。

对照 GB/T 31765—2015《高密度纤维板》要求可知, 当施胶量为3%时, 板材的抗弯性能和内结合强度满足标准对普通型高密度纤维板的要求, 可应用于普通领域; 当施胶量为6%时, 板材的抗弯性能和内结合强度满足标准对高湿型高密度纤维板的要求, 可应用于高湿度领域。

3 结论

1) 在本试验范围内, 随着MDI施胶量从3%增加到15%时, 异氰酸酯胶高密度纤维板的吸水率和吸水厚度膨胀率逐渐减低。这是因为施胶量逐渐增加, 纤维表面覆盖了更多的胶黏剂, 高温固化以后, 胶黏剂抑制水分渗入。

2) 在本试验范围内, 施胶量从3%增加到10%时, 异氰酸酯胶高密度纤维板的力学性能明显提升, 这是因为施胶量逐渐增加, 纤维表面覆盖更多

的胶黏剂, 高温固化时, 板材的内部形成更多的交联点; 但随着施胶量进一步提升, 板材的力学性能逐步下降, 这是因为异氰酸酯与纤维中的水分发生反应, 释放 CO_2 , 导致板材力学性能下降。

3) 在本试验条件下, MDI施胶量为3%时, 制备得到的异氰酸酯胶高密度纤维板, 其物理力学性能满足GB/T 31765—2015《高密度纤维板》中对普通型高密度纤维板的性能要求; MDI施胶量为6%时, 制备得到的异氰酸酯胶高密度纤维板, 其物理力学性能均优于GB/T 31765—2015《高密度纤维板》中对高湿型高密度纤维板的性能要求, 且无甲醛释放, 产品可用于家具制造、墙面装饰装修等领域。因此, 可根据实际需要调整异氰酸酯胶的施胶量, 生产满足使用要求的高密度纤维板。

参考文献:

- [1] SONG W, ZHU M H, LIN W, et al. Determining optimum material mixture ratio and hot-pressing parameters for new hybrid fiber-reinforced composites: modeling and optimization by response surface methodology[J]. *Bioresources*, 2018, 13(2): 4202-4223.
- [2] SONG W, ZHU M H, ZHANG S. Comparison of the properties of fiberboard composites with bamboo green, wood, or their combination as the fibrous raw material[J]. *Bioresources*, 2018, 13(2): 3315-3334.
- [3] 唐启恒, 常亮, 王双永, 等. 密度对异氰酸酯胶高密度纤维板性能的影响[J]. *木材工业*, 2019, 33(3): 49-52.
TANG Q H, CHANG L, WANG S Y, et al. Effect of panel density on properties of high density fiberboard made with isocyanate resins[J]. *China Wood Industry*, 2019, 33(3): 49-52.
- [4] 唐启恒, 谭宏伟, 韦淇峰, 等. 低甲醛释放高密度纤维板的制备及性能[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(2): 26-30.
TANG Q H, TAN H W, WEI Q F, et al. Preparation of low formaldehyde emission of high-density fiberboard and its properties [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(2): 26-30.
- [5] 任一萍, 唐启恒, 郭文静, 等. 催化剂JSB1对UF树脂制备纤维板力学性能的影响[J]. *粘接*, 2017, 38(10): 43-47.
REN Y P, TANG Q H, GUO W J, et al. Effect of catalyst-JSB1 on mechanical properties of fiber board prepared with UF resin[J]. *Adhesion*, 2017, 38(10): 43-47.
- [6] 陈秀兰, 王俊伟, 朱光华, 等. 改性脲醛树脂中三聚氰胺添加量对中心板防潮性能的影响[J]. *木材工业*, 2015, 29(4): 40-42.
CHEN X L, WANG J W, ZHU G H, et al. Effect of melamine usage in melamine modified urea-formaldehyde resin on moisture resistance of medium density fibreboard[J]. *China Wood Industry*, 2015, 29(4): 40-42.
- [7] 崔举庆, 全清豪, 韩书广, 等. MUF胶黏剂的稀释对降低纤维板施胶量的影响[J]. *林业科技开发*, 2015, 29(2): 63-65.
CUI J Q, QUAN Q H, HAN S G, et al. Influence of dilution of melamine-urea-formaldehyde resin on lowering adhesive consumption in fiberboard manufacturing[J]. *China Forestry Science and Technology*, 2015, 29(2): 63-65.
- [8] 无醛人造板及其制品: T/CNFPIA 3002-2018[S]. T/CNFPIA 3002-2018, 2018.
- [9] 张亚东, 顾继友, 郑志锋, 等. 木材用大豆油基异氰酸酯胶黏剂的制备与表征[J]. *林业科学*, 2013, 49(4): 10-13.
ZHANG Y D, GU J Y, ZHENG Z F, et al. Preparation and characterization of isocyanate adhesive based on soybean oil for wood bonding[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2013, 49(4): 110-116.
- [10] Lei H, Pizzi A, Du G. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(1): 203-209.
- [11] YE D Z, ZHANG M H, GAN L L, et al. The influence of hydrogen peroxide initiator concentration on the structure of eucalyptus lignosulfonate[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 60(6): 77-82.
- [12] SONG W, ZHAO F, YU X F, et al. Interfacial characterization and optimal preparation of novel bamboo plastic composite engineering materials[J]. *Bioresources*, 2015, 10(3): 5049-5070.
- [13] 张亚慧, 祝荣先, 于文吉. 改性大豆蛋白胶黏剂在高密度纤维板中的应用[J]. *中国人造板*, 2011(12): 10-13.
ZHANG Y H, ZHU R X, YU W J. Application of modified soybean protein adhesive in high density fiberboard[J]. *China Wood-based Panels*, 2011(12): 10-13.
- [14] 詹满军, 陈志林, 储富祥. 制板工艺因子对异氰酸酯超低密度阻燃纤维板性能的影响[J]. *木材工业*, 2019, 33(3): 1-4.
ZHAN M J, CHEN Z L, CHU F X. Effect of manufacture technology on properties of ultra-low density flame-retardant fiberboard made with isocyanate resins[J]. *China Wood Industry*, 2015, 33(3): 1-4.
- [15] 韦淇峰, 唐运表, 魏云和, 等. MUF-EMDI胶制备室外家具型中密度纤维板的工艺及性能评价[J]. *木材工业*, 2018, 32(3): 39-42.
WEI Q F, TANG Y B, WEI Y H, et al. Manufacturing technology and properties of medium density fiberboard bonded with muf-emdi adhesives for making exterior furniture[J]. *China Wood Industry*, 2018, 32(3): 39-42.
- [16] 张丽芳, 梁善庆, 张龙飞, 等. 镁铝水滑石复配三聚氰胺磷酸盐制备阻燃中密度纤维板的工艺[J]. *木材工业*, 2018, 32(1): 6-9.
ZHANG L F, LIANG S Q, ZHANG L F, et al. Manufacturing parameters for fire-retardant medium density fiberboard with magnesium-aluminum layered double hydroxide and melamine phosphate[J]. *China Wood Industry*, 2018, 32(1): 6-9.

(本文编校 孟凡丹)