

秸秆预处理工艺对秸秆基人造板性能的影响

靳璇^{a,b} 李赢^{a,b} 李新^a 余志科^a 张天宇^a 丁重阳^b 石刚^{a*}

(^a江南大学化学与材料工程学院 江苏 无锡 214122;

^b江南大学粮食发酵工艺与技术国家工程实验室 江苏 无锡 214122)

摘要 随着木材工业的快速发展,以及木材原料的日益减少,利用农作物秸秆代替木材生产复合材料十分必要。本文以水稻秸秆为原料,以脲醛树脂为粘合剂,通过湿热法、偶联剂表面化学改性的方法,对秸秆表面进行改性,从而提高了树脂和秸秆之间的结合力,探索了水稻秸秆板的制作工艺。实验表明较好的制备工艺为:温度 150 ℃,压强 15 MPa,热压时间 8 min,树脂胶粉和水的质量比为 1:1,脲醛树脂胶含量为 15% (质量分数),发现秸秆表面预处理采用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)偶联剂后,所制得的秸秆板的诸多性能优于未经预处理及采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)进行改性后所制的秸秆板。

关键词 秸秆;表面改性;脲醛树脂;偶联剂

中图分类号:O636

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)04-0430-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.04.150278

我国是一个传统的农业大国,拥有丰富的农作物秸秆资源。据统计,全国平均每年农作物秸秆产量达 7 亿多吨,其中 60% ~ 70% 为麦秸和水稻秸秆^[1-3]。长期以来,秸秆利用率低,约 90% 的秸秆进行直接燃烧,造成环境污染^[4-6]。因此,秸秆的高附加值利用引起了人们的重视^[7-10]。近年来,木材资源日益紧张,利用农业废弃物秸秆代替木材制造复合材料引起了人们的研究兴趣。然而,由于秸秆表面有光滑的高级脂肪族衍生物形成的角质蜡状膜、大量的二氧化硅和一定量的非极性抽提物,这些物质均会对脲醛树脂胶和酚醛树脂胶的渗入和胶合强度造成不同程度的影响^[11],成为制约农作物秸秆复合材料产业发展的主要技术难题之一。目前工业化生产中主要是通过采用昂贵的高强度胶黏剂(如异氰酸酯胶)来解决秸秆胶合困难的问题^[12-14],但是同时又带来了生产成本高、生产工艺复杂等问题^[15],导致产品市场竞争能力不强,难以打开销路,从而致使农作物秸秆复合材料产业化进展缓慢。

本文通过湿热法、偶联剂表面化学改性的方法,对秸秆表面进行改性,从而提高脲醛树脂粘合剂和秸秆之间的结合力,并通过密度分析、扫描电子显微镜、强度分析及 24 h 吸水厚度膨胀率(TS)等综合分析所得秸秆板的性能,得到了较优的处理方法,为秸秆板制备工艺的优化提供了一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM,日本株式会社日立制作所);SFJ-400 型砂磨、分散、搅拌多用机(上海现代环境工程技术有限公司);WT30002CF 型电子天平(常州万泰天平仪器有限公司);电子数显卡尺 0 ~ 150 mm(广陵数测有限公司);LC-E013S 型电烤炉(佛山市忠臣电器有限公司);JY-24 型不锈钢锅(潮安县家兴有限公司);HH-2 型数显恒温水浴锅(金坛市科杰仪器厂);KY-3201-A 型压片试验机(东莞市厚街开研机械设备有限公司);HIT-2492 型复合式冲击试验机(承德市金建检测仪器有限公司);DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司)。

水稻秸秆(豪景花卉苗木场), γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,国药集团化学试剂有限公司,分析纯), γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560,国药集团化学试剂有限公司,分析纯),脲醛树脂胶粉

2015-08-06 收稿,2015-10-14 修回,2015-12-09 接受

国家自然科学基金(21401079)、江苏省自然科学基金(BK20140158)、高等学校博士学科点专项科研基金(20130093120003)资助项目

通讯联系人:石刚,副教授;Tel/Fax:0510-85918227;E-mail:gangshi@jiangnan.edu.cn;研究方向:生物质综合利用

(苏州德益威粘合剂有限公司,工业级)。

1.2 实验方法

1.2.1 秸秆预处理 机械处理:利用斩刀将一年新的水稻秸秆切成长度为 0.5 cm 左右的秸秆碎料。

湿热处理:将长度为 0.5 cm 左右的秸秆碎料放入蒸锅中蒸煮,这个过程进行第一次表面处理,其原理为湿热处理法,即利用蒸汽在湿热作用下,使秸秆表面的蜡状物质和果胶等析出,提高了秸秆表面极性,增强稻草秸秆与粘合剂的胶合性能。稻草秸秆碎料在蒸汽中湿热作用 20 min,充分除去蜡质,并将湿热处理后的秸秆碎料放入烘干机中烘干。

化学处理:将湿热处理并烘干后的秸秆碎料放入两个 500 mL 烧杯中,分别加入 0.3% 体积分数的 KH550, KH560 溶液,将装有秸秆碎料和硅烷偶联剂的两个烧杯放入 80 ℃ 恒温水浴箱中恒温 1 h,硅烷偶联剂改性后的秸秆碎料放入烘干箱中烘干。硅烷偶联剂为双性分子,一部分官能团能与秸秆纤维素表面反应形成化学键,另一部分官能团与树脂反应形成化学键,这样偶联剂就在树脂与秸秆纤维素表面起到一个化学媒介的作用,将二者牢固地连在一起。

1.2.2 脲醛树脂胶配制 本研究中使用的是脲醛树脂胶粉,因而需要加入去离子水配制成脲醛树脂胶。脲醛树脂胶粉和去离子水的质量比为 1:1。脲醛树脂固化过程即为线性可溶性脲醛树脂转化成体型结构树脂的过程,对粘合过程起很重要的作用。脲醛树脂在加热加压的条件下,本身亦能固化,但是固化时间较长,交联度低,固化不完全,粘合质量差,因而在本实验中利用湿热法、硅烷偶联剂改性法对稻草秸秆表面进行改性,以提高脲醛树脂胶的粘合程度。

1.2.3 热压压制 将处理后的秸秆碎料和脲醛树脂胶利用多功能搅拌机混合均匀,再将混合物放入模具中并分别在 150、160、180 ℃ 和 15 MPa 条件下在平板硫化机中热压成型。

2 结果与讨论

2.1 秸秆板制作工艺分析

本文考察了秸秆纤维宽度、温度、含量等工艺条件对秸秆板的影响。部分秸秆板展示如图 1 所示:纤维宽度影响(板 a 秸秆纤维:0.2 mm,板 b 秸秆纤维:2.5 mm)(图 1A);热压温度影响(板 c 热压温度:180 ℃,板 d 热压温度:150 ℃)(图 1B);胶含量(质量分数)影响(板 e 的胶含量:31.17%,板 f 胶含量:

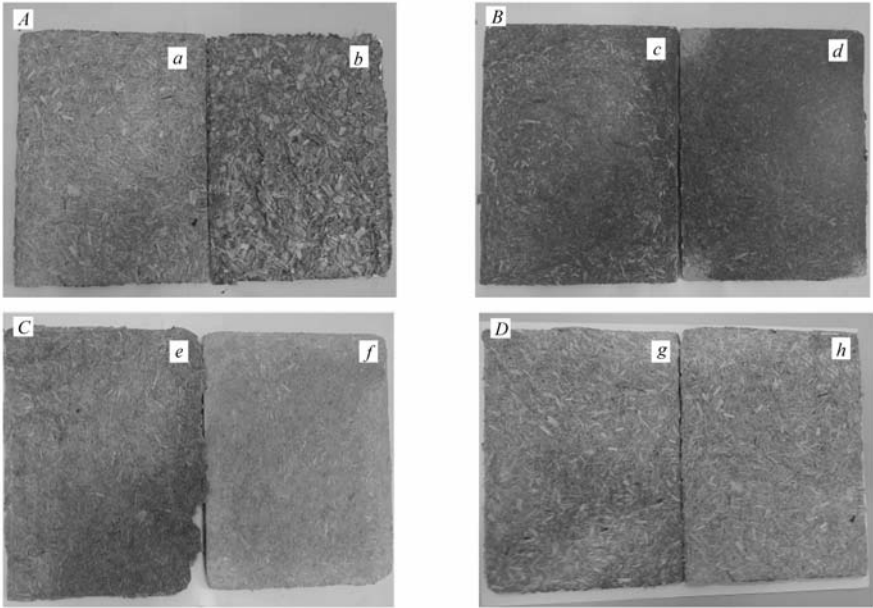


图 1 不同处理条件所得的秸秆板外观图

Fig.1 Photographs of straw boards with different preparation conditions

A. straw boards with different fiber widths; B. pressing temperatures; C. adhesive contents; D. pressing time

15%)(图 1C);热压时间影响(板 *g* 热压时间:4 min,板 *h* 热压时间:8 min)(图 1D)。

表 1 不同工艺条件下秸秆板的力学性能

Table 1 Mechanical properties of straw boards with different process conditions									
Conditions		Excellent	Good	Poor	Conditions		Excellent	Good	Poor
Rice straw Cellulose width/mm	0.2	✓			Adhesive content/%	10.00			✓
	1.0		✓			15.00	✓		
	2.5			✓		31.17		✓	
Hot pressing Temperature/℃	150	✓			Hot pressing time/min	4			✓
	160	✓				6		✓	
	180		✓			8	✓		

秸秆板纤维宽度越小其纤维体表面积越大^[16],与脲醛树脂胶接触面越大则二者之间粘合效果越好,所以 0.2 mm 秸秆板的力学性能最好,2.5 mm 的秸秆板最差;热压温度上升能使秸秆板产生塑性变形,温度过高易导致秸秆发生降解与粘合剂的过分固化而造成秸秆板力学性能的降低,因而利用 150 ℃ 热压温度压制所得的秸秆板性能最优;胶含量越高,粘合剂比例越大,能够增加粘合剂与秸秆纤维之间的粘合强度,但是胶含量过大会使秸秆板的脆性增强;热压时间主要影响热量向秸秆板板芯扩散程度,所以热压时间为 8min 的秸秆板性能最优。

综合考虑成本和性能最优原则,探索所得较优制备工艺为:纤维宽度为 0.2 mm 的稻草秸秆和脲醛树脂胶混合(利用搅拌机充分混合),其比例为 25:7(含胶质量分数为 15%),再使用平板硫化机进行热压。温度 150 ℃;压力 15 MPa;热压时间 8 min。

2.2 秸秆板表面改性分析

本研究中将经过不同热压制处理而成的秸秆板分为 4 组,分别为:A 未经过任何处理,B 经过湿热法处理(秸秆在蒸汽中蒸煮 20 min),C 经过 KH550 改性处理(在 85 ℃ 条件下利用 0.3% KH550 浸泡秸秆 1 h),D 经过 KH560 改性处理(在 85 ℃ 条件下利用 0.3% KH560 浸泡秸秆 1 h)。

2.2.1 不同处理方法所得秸秆板外观 图 2 为不同方法处理后稻草秸秆表面的 SEM 照片,可以明显的看出不同方法处理后稻草秸秆表面的粗糙程度明显不同。未经处理的秸秆表面(图 2A)被蜡质和灰份覆盖,所以表面相对光滑,而经过蒸煮处理的秸秆表面(图 2B),其生长产生的结节露出,故粗糙度变

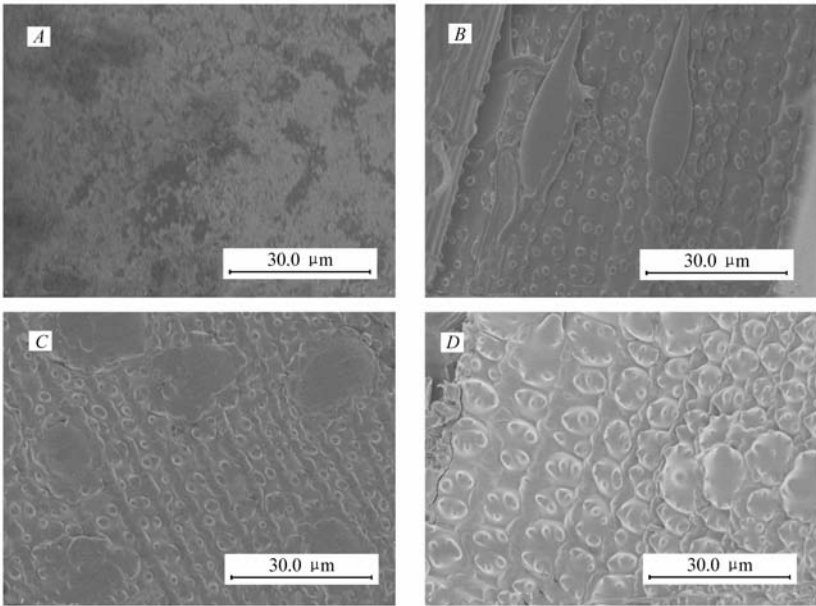


图 2 不同方法改性后稻草秸秆外表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of surfaces of rice straw boards with different processing methods
A. untreated; B. humid-heat treated; C. KH550 modified; D. KH560 modified

大。同时经过 KH550(图 2C)和 KH560(图 2D)改性处理,表面的粗糙度继续增大。表面处理过的稻草,特别是进行改性修饰的稻草,有利于秸秆板的加工制备。一方面可以避免由于蜡质的存在而导致胶黏剂与秸秆结合不牢的问题,另一方面可以提高表面粗糙度,增大树脂与秸秆之间的接触面积。

2.2.2 不同处理方法所得秸秆板密度 将秸秆板裁为长方形并放置于温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(60 \pm 5)\%$ 的恒温箱中至质量恒定,测量其质量(m)、厚度(测量板材上的 5 个点,求平均值)、长度及宽度,计算出其体积(V),秸秆板密度(ρ),见式(1):

$$\rho = m/V \tag{1}$$

图 3 所示的是经过不同方法处理后所得的秸秆板的密度折线图,密度大小关系为 $D > C > B > A$ 。A 是样品表面未经任何处理的秸秆板,秸秆表面存在大量的蜡质成分,与胶黏剂作用力小,阻碍秸秆纤维之间的紧密结合,使得秸秆纤维间空隙较大,因此 A 秸秆板的密度最低。B、C、D 样品的表面经过处理后,比表面积逐渐增大,增加了秸秆纤维表面与胶黏剂的接触面积,加强了纤维之间的紧密结合,从而增加了秸秆板的密度^[17]。特别是表面经过硅烷偶联剂 KH560 处理过的秸秆板 D,比表面积最大,表面活性最强,不仅增加了秸秆纤维与胶黏剂的接触面积,同时硅烷偶联剂 KH560 也加强了秸秆纤维表面与胶黏剂的作用力,因此样品 D 具有最高的密度。

2.2.3 不同处理方法所得秸秆板吸水厚度膨胀率(TS) 在 20°C 条件下将秸秆板放在去离子水中浸泡 24 h,并分别测量其浸泡前厚度(h_1)和浸泡后厚度(h_2),根据式(2)计算厚度膨胀率(TS):

$$TS = (h_2 - h_1)/h_1 \tag{2}$$

由图 4 可以看出,厚度膨胀率(TS)大小比较为 $B > C > D > A$ 。样品 A 由于未经蒸煮处理,秸秆表面含有丰富的蜡质,蜡质在高温高压制板过程中,受到挤压的作用分布于树脂和秸秆组份之间,能够起到阻碍水分渗透的作用,所以未经处理的秸秆制成的板材吸水厚度膨胀率最小。而 B、C、D 经过蒸煮之后,蜡质流失,因而吸水膨胀率增大,而其中 C、D 两组的吸水膨胀率相比 B 组略有降低,这是因为秸秆表面的二氧化硅经过硅烷偶联剂接枝改性后,其亲油性增强,使秸秆板的亲水性下降^[18-19],同时这两组经过表面修饰之后,修饰剂的存在导致水在秸秆及树脂中的渗透变慢。

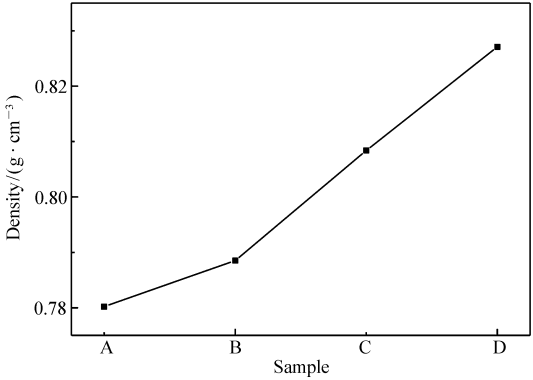


图 3 不同方法处理后的秸秆板密度
Fig. 3 Density of straws board with different processing methods
A. untreated; B. humid-heat treated; C. KH550 modified; D. KH560 modified

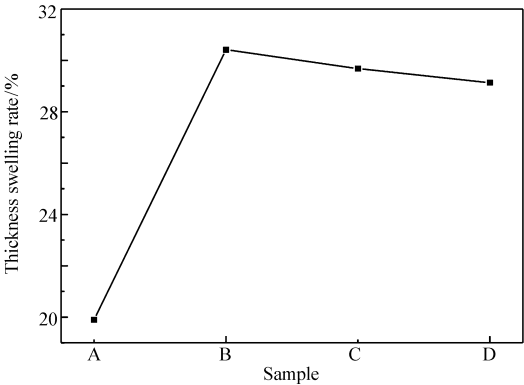


图 4 不同方法处理后的的秸秆板厚度溶胀率分布
Fig. 4 Thickness swelling ratio of rice straw board with different processing methods
A. untreated; B. humid-heat treated; C. KH550 modified; D. KH560 modified

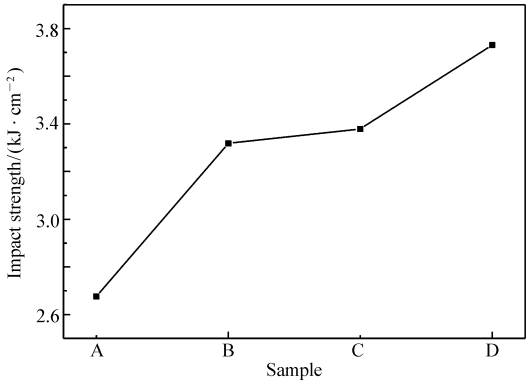


图 5 不同方法处理后的的秸秆板的冲击强度
Fig. 5 Impact strength of rice straw board with different processing methods
A. untreated; B. humid-heat treated; C. KH550 modified; D. KH560 modified

2.2.4 不同处理方法所得秸秆板冲击强度 由图5可以看出,冲击强度比较为样品D>样品B>样品C>样品A。未经蒸煮处理的秸秆制成的板材,冲击强度较低,蒸煮处理之后,其强度提升了24%。其原因主要在于未经处理的秸秆材料表面存在的蜡质阻碍了树脂与秸秆材料的粘合,而蒸煮处理之后的秸秆板材露出其表层,粗糙的表面结构使得其比表面积增加,与脲醛树脂的相容性提升,使得结合强度得以提高,其抗冲击强度增大^[20]。KH550和KH560均为常用的硅烷偶联剂,均可与水稻秸秆表层的二氧化硅发生反应,从而对秸秆形成表面修饰,KH550引入的胺基及KH560引入的环氧基均能提高秸秆与脲醛树脂的结合力,尤其是KH560的使用,使其冲击强度进一步提高了12%,较未经任何处理的秸秆板提高了39.3%。由此可以得出,4组秸秆板的粘合情况是样品D>样品B>样品C>样品A。

3 结 论

利用粮食废弃物—水稻秸秆为原料,通过热压工艺制备秸秆板材。研究发现秸秆的预处理方式对秸秆板材的诸多性能有很大影响,经硅烷偶联剂改性后的秸秆所制得板材的密度、吸水厚度膨胀率、抗冲击强度方面高于未经预处理的秸秆板材。通过对秸秆表面利用硅烷偶联剂预处理,来增加秸秆表面的粗糙度及其与胶黏剂的作用力,最优的处理方法是通过KH560偶联剂进行表面处理,可以得到较好的秸秆板材。最优热压工艺为:温度150℃,压强15MPa,热压时间8min, $m(\text{树脂胶粉}):m(\text{水})=1:1$,胶含量为15%(质量分数)。

参 考 文 献

- [1] SUN Wanli,TAO Wenyi. Effect of Lignin and Hemicellulose on Enzymatic Hydrolysis of Cellulose from Rice Straw[J]. *J Food Sci Biotechnol*,2010,**29**(1):18-22(in Chinese).
孙万里,陶文沂. 木质素与半纤维素对稻草秸秆酶解的影响[J]. 食品与生物技术学报,2010,**29**(1):18-22.
- [2] Menezes E G T, Carmo J R, Alves J L F, *et al.* Optimization of Alkaline Pretreatment of Coffee Pulp for Production of Bioethanol[J]. *Biotechnol Prog*,2014,**30**(2):451-462.
- [3] ZHANG Qiang,MA Qi,XU Shengyun,*et al.* Study on the Degradation of β -Glucan of Corn Stalk by β -Glucanase[J]. *J Food Sci Biotechnol*,2009,**28**(6):828-831(in Chinese).
张强,马齐,徐升运,等. β -葡聚糖酶降解玉米秸秆中 β -葡聚糖的工艺[J]. 食品与生物技术学报,2009,**28**(6):828-831.
- [4] Li Y,Ding X,Guo Y,*et al.* A New Method of Comprehensive Utilization of Rice Husk[J]. *J Hazard Mater*,2011,**186**(2/3):2151-2156.
- [5] GONG Guizhen,CAO Hong. Analysis of Petroleum Ether and Ethanol Extractable Species from Rice Straw[J]. *Chinese J Appl Chem*,2014,**31**(6):726-731(in Chinese).
宫贵贞,曹洪. 水稻秸秆石油醚和乙醇萃取物的组成分析[J]. 应用化学,2014,**31**(6):726-731.
- [6] NAN Yanyan,ZOU Hua,YAN Qun,*et al.* Elemental Study on the Biogas Anaerobic Fermentation with Crops Straw[J]. *J Food Sci Biotechnol*,2007,**26**(6):64-68(in Chinese).
南艳艳,邹华,严群,等. 秸秆厌氧发酵产沼气的初步研究[J]. 食品与生物技术学报,2007,**26**(6):64-68.
- [7] Mosier N,Wyman C,Dale B,*et al.* Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass[J]. *Bioresour Technol*,2005,**96**(6):673-686.
- [8] FAN Jingjing,MA Deli,XI Yanru,*et al.* Laccase Production under Solid-State Fermentation of Wheat Straw and Its Degradation by *Pycnoporus sanguineus* SYBC-L12[J]. *J Food Sci Biotechnol*,2015,**34**(2):128-133(in Chinese).
范晶晶,马德丽,席艳茹,等. 血红密孔菌 *Pycnoporus Sanguineus* SYBC-L12 固态发酵小麦秸秆产漆酶及其对小麦秸秆的降解作用[J]. 食品与生物技术学报,2015,**34**(2):128-133.
- [9] NU Dun,WANG Linshan,WANG Yuhong,*et al.* Modification of Rice Straw by Epichlorohy[J]. *Chinese J Appl Chem*,2005,**22**(9):1033-1035(in Chinese).
牛盾,王林山,王育红,等. 环氧氯丙烷改性稻草[J]. 应用化学,2005,**22**(9):1033-1035.
- [10] WANG Lulu,CAI Guolin,ZHU Dewei,*et al.* Effect of Ball Milling Pretreatment and Solid State Fermentation on the Feed Quality of Corn Straw[J]. *J Food Sci Biotechnol*,2014,**33**(11):1148-1153(in Chinese).
王璐璐,蔡国林,朱德伟,等. 球磨预处理和固态发酵对玉米秸秆饲用品质的影响[J]. 食品与生物技术学报,2014,**33**(11):1148-1153.
- [11] LIAN Hailan,ZHOU Dingguo,YOU Jixue. Studies on Layer Composites of Wheat Stalk and Their Adhesion Properties[J]. *Chem Ind Forest Prod*,2005,**25**(1):69-72(in Chinese).
连海兰,周定国,尤纪雪. 麦秸秆成分剖析及其胶合性能的研究[J]. 林产化学与工业,2005,**25**(1):69-72.

- [12] Liu Z M, Wang F H, Wang X M. Surface Structure and Dynamic Adhesive Wettability of Wheat Straw[J]. *Wood Fiber Sci*, 2004, **36**(2): 239-249.
- [13] Mo X Q, Cheng E Z, Wang D H, *et al.* Physical Properties of Medium-Density Wheat Straw Particleboard Using Different Adhesives[J]. *Ind Crop Prod*, 2003, **18**(1): 47-53.
- [14] WANG Lijuan, ZHANG Shuangbao. Present Situation and Problem of Wheat-Straw Board in China[J]. *Wood Process Mach*, 2005, **16**(1): 39-41 (in Chinese).
王莉娟, 张双宝. 我国麦秸板的研究现状及其存在的问题[J]. *木材加工机械*, 2005, **16**(1): 39-41.
- [15] Wasylici W, Wang S G. Performance and Problems of Crop Straw Board and Bonding Technology of Urea-Formaldehyde Resin[J]. *China Wood-based Panel*, 2001, (11): 12-18 (in Chinese).
Wasylici W, Wang S G. 农作物秸秆人造板性能、问题与脲醛树脂胶合技术[J]. *人造板通讯*, 2001, (11): 12-18.
- [16] WANG Qi, LI Jining, SHI Yuliang. Influence of Shaving Shape of Cornstalk Particle on the Physical and Mechanical Properties of Cornstalk Particleboard[J]. *Agric Technol*, 2005, **25**(6): 41-42 (in Chinese).
王琪, 李济宁, 史宇亮. 玉米秸秆刨花形态对刨花板物理性能的影响[J]. *农业与技术*, 2005, **25**(6): 41-42.
- [17] ZHU Yun, SHEN Liming. The Density's Effect on the Physical Properties of the Rice Straw Fiberboard[J]. *J Guangdong Univ Petrochem Technol*, 2013, **23**(4): 53-55 (in Chinese).
朱云, 申黎明. 密度对稻秸秆纤维板物理性能的影响[J]. *广东石油化工学院学报*, 2013, **23**(4): 53-55.
- [18] Blitz J P, Gun'ko V M, Samala R, *et al.* Mixed Bifunctional Surface-modified Silicas Using Tethered Aminofunctional Silane Catalysts[J]. *Colloids Surf, A*, 2014, **462**(20): 1-8.
- [19] Wang Y, Zhou C, Sun L, *et al.* One Step Synthesis of Boronic Acid Group Modified Silica Particles by the Aid of Epoxy Silanes[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **351**(1): 353-357.
- [20] LI Xuefeng, ZOU Dan, CHEN Qianwen, *et al.* Progress on Improving Compatatibility of Straw Fiber/Polymer Composites [J]. *New Chem Mater*, 2014, **42**(7): 30-32 (in Chinese).
李学峰, 邹丹, 陈倩文, 等. 秸秆/聚合物复合材料界面相容性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014, **42**(7): 30-32.

Effect of Pretreatment Methods of Rice Straw on Straw Board Properties

JIN Xuan^{a,b}, LI Ying^{a,b}, LI Xin^a, YU Zhike^a, ZHANG Tianyu^a, DING Zhongyang^b, SHI Gang^{a*}

(^a*School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China*;

^b*National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China*)

Abstract The renewable lignocellulosic sources for biocomposites have received much attention in recent years because of the shortage of forest resources. The surface of rice straw was pretreated through humid-heat and chemical modification by coupling reagent which could improve the adhesion capacity between urea formaldehyde resin and rice straw. Meanwhile, the process of fabricating straw board was explored in this paper. The experimental data shows that the straw boards with perfect properties are prepared under the temperature of 150 °C, the pressure of 15 MPa, the hot pressing time of 8 min, the mass ratio of resin powder to water of 1:1, and the urea formaldehyde resin adhesive content of 15% (mass fraction). The straw boards prepared by 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (KH560) as surface modification reagent show better properties than those by KH550 and untreated rice straw.

Keywords straw; surface modification; urea formaldehyde resin; coupling agent

Received 2015-08-06; Revised 2015-10-14; Accepted 2015-12-09

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21401079), Jiangsu Province Science Foundation for Youths (No. BK20140158), Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20130093120003)

Corresponding author: SHI Gang, associate professor; Tel/Fax: 0510-85918227; E-mail: gangshi@jiangnan.edu.cn; Research interests: comprehensive utilization of biomass