

分类号: TS653.6

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2220410105

安徽工程大学

题 目 无胶秸秆基纤维板的制备与性能研究

英文并列

题 目 Fabrication and Performance Evaluation of
Binder-Free Straw Fiberboard

学生姓名: 阚辰光

校内导师: 阮芳涛(教授)

校外导师: 章劲草

专业学位类别: 材料与化工

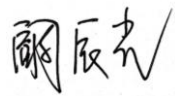
研究方向(领域): 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 05 月 16 日

二、安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期：2025 年 05 月 16 日

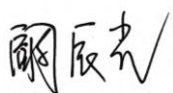
三、安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于 保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。
 不保密 ☒。

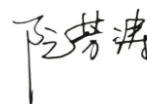
学位论文作者签名：

日期：2025 年 05 月 16 日



指导教师签名：

日期：2025 年 05 月 16 日



无胶秸秆基纤维板的制备与性能研究

摘 要

秸秆作为一种常见的农业副产品,每年产量巨大,然而我国秸秆被焚烧或丢弃,造成资源浪费和环境污染。基于环保理念开发一种无胶秸秆基纤维板,采用自粘合制备板材,避免了传统胶合板中广泛使用的有害胶粘剂,同时提高了板材的力学性能和耐水性。为解决传统胶粘剂的使用带来的危害,本文采用低共融溶剂(DES)处理,冷冻活化处理和木质素改性处理对秸秆纤维进行了表面改性,分别制备了不同的无胶秸秆基纤维板材,通过扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、微机控制电子万能试验机等仪器对改性后秸秆纤维制备的板材进行表征,研究无胶秸秆纤维板材的物理和化学性能。得到了一些结论:

(1) 采用 DES 活化法,通过氢键网络的增强,促进了纤维间的自粘合力,制备了自粘合无胶秸秆纤维板材。得到无胶粘剂添加的秸秆纤维板材,通过力学性能测试和表面化学基团分析发现,在热压工艺优化条件(180℃, 40%含水率)下,经过 DES 处理的秸秆纤维板材力学性能显著提升。具体表现为,纤维板的拉伸强度、弯曲强度及内胶合强度分别达到了 6.7 MPa、13.5 MPa 和 0.15 MPa,相比未处理的板材,分别提高了 224%、320%与 280%。说明采用 DES 改性法处理秸秆纤维,显著提高了纤维表面羟基(-OH)基团的暴露量,增强氢键网络,最终提升了板材的力学性能。

(2) 采用冷冻活化法,通过低温冷冻(-15℃, 1h)处理秸秆纤维结合尿素与聚乙二醇(PEG)的复合活化剂,制备了无胶秸秆基纤维板材,得到了力学

性能优异的板材。通过力学性能测试分析发现，活化剂含量为 20%时，制备的纤维板具有较好的力学性能，拉伸强度达到 8.25 MPa，弯曲强度为 18.46 MPa，内胶合强度为 0.23 MPa，接触角提升至 82.37°。通过 SEM 与 XRD 表面基团分析发现，冷冻活化处理提高了纤维表面的 SiO₂富集度与纤维素的结晶度，优化了纤维板的力学稳定性。活化剂的使用促进了纤维表面羟基的定向排列，增强了氢键和范德华力作用。改善纤维表面结构和化学成分，进一步提高了板材的机械强度。

(3) 采用改木质素法，通过改性木质素疏水化处理与纤维表面交联的方式，制备了无胶秸秆基纤维板材，得到了力学性能优异且耐水性符合国家标准要求的纤维板材。通过力学性能测试分析板材制备的最佳实验工艺，当改性木质素活化剂添加量为 40%时，纤维板的拉伸强度、弯曲强度与内胶合强度分别达到了 11.8 MPa、25 MPa 与 0.32 MPa。通过耐水性测试分析板材的吸水率和厚度膨胀率分别达到 20%与 8%，完全符合国家标准下室外板材应用的标准。通过 FTIR 和 XPS 分析显示，木质素的引入减少了纤维表面亲水性官能团(如-OH 和 C=O)，并增强了 C-H 键的含量，进一步提升了纤维板的疏水性和界面结合强度，因此板材的力学性能和耐水性相较于冷冻活化法有所提升。

关键词：无胶纤维板；DES 表面改性；冷冻活化法；改性木质素；力学性能；耐水性

FABRICATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF BINDER-FREE STRAW FIBERBOARD

ABSTRACT

Straw, as a common agricultural byproduct, has a huge annual output. However, in China, straw is burned or discarded, resulting in resource waste and environmental pollution. Developing a non adhesive straw based fiberboard based on environmental protection concepts, using self-adhesive preparation to avoid harmful adhesives widely used in traditional plywood, while improving the mechanical properties and water resistance of the board. To address the hazards associated with the use of traditional adhesives, this study employed low melting solvent (DES) treatment, freeze activation treatment, and lignin modification treatment to modify the surface of straw fibers. Different non adhesive straw based fiber boards were prepared, and the modified straw fiber boards were characterized using instruments such as scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and computer-controlled electronic universal testing machine to investigate their physical and chemical properties. Obtained some conclusions:

(1) The activation treatment using DES enhanced the hydrogen bond network, promoting the self-adhesion capability of the fibers and enabling the preparation of adhesive-free straw fiberboard. Mechanical performance testing and surface

chemical group analysis revealed that DES-treated straw fibers, under optimized hot-pressing conditions (180°C, 40% moisture content), exhibited significantly improved mechanical properties. Specifically, the tensile strength, flexural strength, and internal bonding strength of the fiberboard reached 6.7 MPa, 13.5 MPa, and 0.15 MPa, representing increases of 224%, 320%, and 280%, respectively, compared to untreated fiberboards. These findings indicate that DES modification significantly enhances the exposure of hydroxyl (-OH) groups on the fiber surface, strengthens the hydrogen bond network, and ultimately improves the mechanical properties of the fiberboard.

(2) The freeze activation method, involving low-temperature freezing (-15°C, 1 h) combined with a composite activator consisting of urea and polyethylene glycol, was employed to fabricate adhesive-free straw-based fiberboards with superior mechanical properties. Mechanical testing results demonstrated that the fiberboard exhibited optimal performance when the activator content was 20%, achieving a tensile strength of 8.25 MPa, flexural strength of 18.46 MPa, internal bonding strength of 0.23 MPa, and a contact angle of 82.37°. SEM and XRD analyses revealed that the freeze activation treatment increased the enrichment of SiO₂ on the fiber surface and improved the crystallinity of cellulose, thereby enhancing the mechanical stability of the fiberboard. The use of the activator facilitated the directional arrangement of hydroxyl groups on the fiber surface, strengthening hydrogen bonds and van der Waals forces. The modification of fiber surface structure and chemical composition further enhanced the mechanical strength of the fiberboard.

(3) The lignin modification method involved hydrophobic treatment of modified lignin and surface crosslinking of the fibers, resulting in adhesive-free straw-based fiberboards with excellent mechanical properties and water resistance that met national standards. Through mechanical testing, the optimal experimental conditions for fiberboard fabrication were determined. When the modified lignin activator was added at 40%, the tensile strength, flexural strength, and internal bonding strength of the fiberboard reached 11.8 MPa, 25 MPa, and 0.32 MPa, respectively. Water resistance testing showed that the water absorption rate and thickness swelling rate of the fiberboard were 20% and 8%, respectively, fully meeting the national standard for outdoor panel applications. FTIR and XPS analyses indicated that the introduction of lignin reduced the hydrophilic functional groups (-OH and C=O) on the fiber surface while increasing the content of C-H bonds, thereby improving the hydrophobicity and interfacial bonding strength of the fiberboard. Consequently, the mechanical properties and water resistance of the fiberboard were further enhanced compared to those obtained through the freeze activation method.

KAN Chenguang(Material and Chemical)

Supervised by RUAN Fangtao

KEY WORDS: adhesive-free fiberboard, DES surface modification, freeze activation method, modified lignin, mechanical properties, water resistance.

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 植物纤维板预处理技术的研究现状.....	2
1.2.1 酶预处理.....	3
1.2.2 化学预处理.....	3
1.2.3 蒸汽爆炸预处理.....	4
1.3 无粘结剂纤维板的制造工艺.....	4
1.4 植物纤维自粘合机理研究.....	5
1.5 课题研究意义及内容.....	7
1.5.1 课题研究意义.....	7
1.5.2 课题研究内容.....	7
第 2 章 实验部分.....	9
2.1 实验原料和试剂.....	9
2.2 实验仪器和设备.....	9
2.3 试样制备.....	9
2.3.1 秸秆纤维预处理及板材制备.....	9
2.3.2 秸秆纤维板材测试试样的制备.....	12
2.4 性能测试.....	12
2.4.1 力学性能测试.....	12
2.4.2 傅里叶红外光谱测试(FT-IR).....	13
2.4.3 扫描电镜分析(SEM).....	13
2.4.4 吸水率和厚度膨胀率测试.....	13
2.4.5 接触角测试.....	14
2.4.6 X 射线光电子能谱(XPS).....	14
2.4.7 X 射线衍射仪(XRD).....	14
第 3 章 DES 表面改性制备自粘合纤维板材.....	15
3.1 引言.....	15
3.2 结果与讨论.....	15
3.2.1 纤维板材理化学性能测试研究.....	15
3.2.2 无胶纤维板材热压工艺参数研究.....	19
3.2.3 板材表面水接触角分析.....	21

3.2.4 本章小结	22
第 4 章 冷冻活化法制备纤维板材	23
4.1 引言	23
4.2 结果与讨论	23
4.2.2 板材光学显微镜表面形貌	23
4.2.4 板材力学性能提升机制研究	24
4.2.1 制备工艺对纤维板材力学性能的影响	29
4.2.3 板材表面耐水性分析	31
4.2.5 本章小结	31
第 5 章 化学改性木质素在纤维板材中的增强机理研究	33
5.1 引言	33
5.2 结果与讨论	33
5.2.1 板材的表面形貌	33
5.2.1 耐水性提升机理研究	34
5.2.2 制备工艺对纤维板材力学性能的影响	38
5.2.3 板材表面耐水性分析	39
5.2.4 本章小结	41
第 6 章 结论与展望	42
6.1 结论	42
6.2 创新点	42
6.3 展望	43
参考文献	44
攻读学位期间发表论文和获奖情况	51
致谢	52

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着全球环境问题的日益突出和可持续发展原则的日益接受,对环保天然纤维增强复合材料的研究激增。这些复合材料在汽车内饰、家具材料、建筑和其他各个领域都有应用^[1,2]。秸秆是全球农业实践中常见的残留物,每年约 20 亿吨。不幸的是,相当一部分秸秆要么被焚烧,要么在田里腐烂,导致资源管理效率低下、环境破坏和生态复杂化。减少木材资源使用并同时管理森林和农业生物质形式的废物以及来自食品加工业的生物质的一种方法是在刨花板生产中使用这些废物作为木屑的替代原材料^[3]。目前众多研究都致力于解决这个问题^[4-6]因此,无粘合剂秸秆纤维板作为一种新型环保面板材料引起了人们的关注。与传统的胶合板和密度板相比,无粘合剂秸秆纤维板因其不含有害粘合剂而脱颖而出。无粘合剂秸秆纤维板的生产不需要传统的粘合剂^[7-9],代表了一种环境可持续的方法,可以有效地降低甲醛和挥发性有机化合物的排放^[10]。开发和利用秸秆资源生产无粘合剂秸秆纤维板为农业废物管理提供了有前景的解决方案。此外,这种方法有助于减轻对天然木材资源的压力,并有助于保护森林^[11]。在此,系统地回顾了该领域的最新研究成果,包括工艺优化和性能增强方面的进展。目的是为该领域的研究人员提供见解和参考,从而促进无粘合剂秸秆基纤维板的进一步探索和应用。

早期的人造板大多使用大量胶粘剂,利用胶粘特性使纤维紧密粘接,来赋予纤维板材好的物理性和机械性能。但传统胶粘剂的原材料大多为不可再生的石化原料^[12],且甲醛是最常见成分,低成本性能优,使其应用广泛,但纤维板释放甲醛导致的健康问题受到关注。为了解决这些问题,生物质胶粘剂应运而生,如木质素改性胶粘剂^[13-18]、大豆基胶粘剂^[19-25]等得到了大量关注,但因其成本高、适用范围窄而受到限制。从环保和经济的角度考虑,利用生物质自身的特性制备无胶纤维板材无疑是解决该类问题的有效方式,因为制造过程中不涉及树脂添加。无胶人造板是一种不添加传统有害胶黏剂的非木质板材,利用农作物制备无胶人造板不仅可以满足对木材的需求,减轻森林资源的压力,还可以减少有害气体的排放,保护环境^[26]。

纤维板是现成的组件,可用于建筑中的各种功能,如家具、隔热^[27-31]或隔音^[32-36]。纤维板领域的研究已经取得了长足的发展,试图将建筑元素的实际需求与新的环境挑战相匹配,这些挑战有利于使用不含粘合剂的副产品生产面板。木质素是粘合能力最重要的成分^[37]。与此同时,使用副产品,这可能会导致选择木质素较少、半纤维素较多的材料,这将降低尺寸稳定性^[38],因此,可能需要对木质纤维素材料进行预处理。



图 1-1 无胶纤维板材的应用领域

Fig. 1-1 Application fields of non adhesive fiber board

1.2 植物纤维板预处理技术的研究现状

植物纤维是由纤维素(40-60%)、半纤维素(10-40%)和木质素(15-30%)构成的多相天然复合材料，其理化特性取决于三者的比例与空间分布：纤维素微纤丝提供机械强度，半纤维素通过氢键增强组分结合，木质素则以三维网络赋予刚性。基于来源与形态特征，植物纤维可分为五类——高纤维素含量的韧皮纤维(亚麻、苧麻^[39])、高韧性的叶纤维(剑麻、菠萝叶^[40])、高纯度的种子纤维(棉花、木棉^[41])、富含硅质的茎秆纤维(竹材、甘蔗渣^[42])以及高木质素的果壳纤维(椰壳、花生壳^[43])。其中，茎秆类农业残余物因来源广、成本低成为纤维板制造的主流原料，但其短纤维形态(0.5-3 mm)、高灰分及低长径比导致纤维自粘结能力不足，需通过预处理技术优化组分暴露与界面反应活性，从而减少对合成粘合剂的依赖。

纤维板中使用的合成粘合剂是纤维之间的唯一结合力。它提供了足够的机械和物理性能以及所需的尺寸稳定性。不使用粘合剂来制造纤维板，这种观点很难得到广泛认可。在过去的二十年中，已经开发了许多化学和酶预处理技术，这些技术已经证明了它们在纤维与纤维粘合中的作用^[44]，其处理方式使得木质素的活性增加，增强了自粘板材的结合牢度。图 1-2 显示了利用农业残余物制造无粘结剂板的最新进展。在大多数情况下，预处理的重点是将木质素和半纤维素暴露在纤维素纤维的表面上，这些纤维素和半纤维素将在热压过程中进一步参与反应^[45]。最近，酶预处理、化学预处理、蒸汽爆炸等预处

理工艺正在深入研究中, 这些工艺可以增强纤维板的自粘性(见图 1-2)。

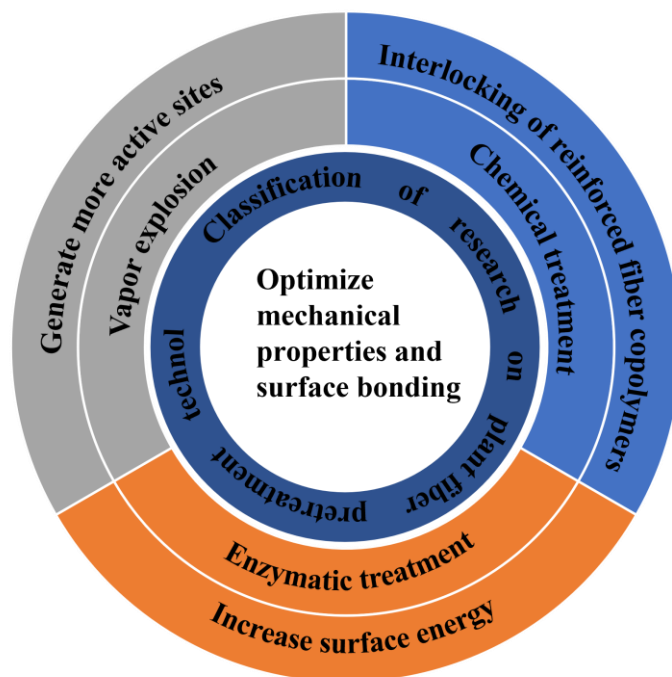


图 1-2 各种工艺处理植物纤维的机理图

Fig. 1-2 Mechanism diagram of various processes for treating plant fibers

1.2.1 酶预处理

与化学处理相比, 酶处理通常涉及温和的反应条件, 化学处理是苛刻的, 会产生许多副产物。白腐真菌是分泌木质素降解酶的天然物质, 如漆酶、木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶。漆酶广泛分布于白腐真菌中, 在纸浆和造纸工业中已被深入研究用于脱木质素。漆酶可有效降解木质素并将其矿化为 CO_2 和 H_2O ^[46]。它催化木质素中的单电子氧化并产生自由基能与其他酚类组分反应, 并紧密交联^[47]。基于这一理论, 生产了漆酶处理的木质素基粘合剂, 并由漆酶氧化的木纤维制造了纤维板。漆酶大多是大剂量的, 不与细胞间木质素反应, 但氧化细胞外木质素并在纤维表面产生自由基。Hýsková 等^[48]研究以冬小麦秸秆和冬菜籽秸秆为原料, 为增加秸秆表面能, 在胶合前分别使用木聚糖酶、果胶酶和两者的组合处理秸秆。研究表明, 酶处理会影响原料表面形态和表面能。尤其是使用果胶酶和木聚糖酶组合处理小麦秸秆, 可以显著增加其表面能, 并对秸秆表面造成一定程度的侵蚀, 从而提高秸秆人造板产品的内结合强度。酶预处理法具有低功耗、高特异性、环保等优点。但由于酶活性低, 反应时间长, 应用于工业生产还有一定距离。

1.2.2 化学预处理

化学前处理主要有酸、碱处理、添加偶联剂等几种方法。DES(低共融溶剂), 由氯化胆碱和草酸组成。在这种预处理中, 这种组成一部分提供氢键一部分提供氢键的受体。这些活化的化学成分与其他活化的低分子形成共价键, 并有助于在无粘结剂纤维板中实现自粘^[49]。此外, 降解的低分子成分扩散到细胞壁内的管腔中, 形成了纤维内交叉连接。这些纤维内链接被认为可以增强纤维板的尺寸稳定性^[50]。碱处理由于其简单高效的优点,

是改变秸秆纤维分子结构最常用的化学处理方法之一。它的应用通过去除覆盖部分纤维的木质素、蜡和油来增强纤维与其聚合物基质的互锁。化学前处理法对秸秆的表面性能和构成成分都产生了显著影响,从而提高了秸秆的胶合能力。这种方法具有处理效率高、用时短、处理效果均匀、成本相对较低等优势。此外,部分化学试剂可回收并反复使用,进一步降低了成本。

1.2.3 蒸汽爆炸预处理

在这种方法中,纤维素材料暴露在高压饱和蒸汽中,然后突然降低压力。这导致纤维素材料的爆炸性分解。蒸汽爆破植物纤维的化学成分显示出高纤维素和中等木质素含量,表明它是生产纤维板的良好原料^[51]。在这个分解过程中,木质素开始解聚,因此半纤维素很容易水解^[52,53]。国内付顺鑫等^[54]研究表明,蒸汽爆破技术可有效去除小麦秸秆表面的蜡质阻碍胶合渗透的成分。对经过蒸汽爆破处理的小麦秸秆原料制备的小麦秸秆板材进行测试后发现,在静曲强度、弹性模量和内结合强度等指标上均有显著提高,同时吸水厚度膨胀率有所降低。蒸汽处理导致键的破坏,进而产生更多酚羟基末端反应位点。这些反应位点被认为有助于纤维板制造过程中的自粘性,从而改善了板材的性能。扫描电子显微镜显示,释放的木质素沉积在半纤维素和纤维素纤维的表面,限制了吸水性^[46,55]。因此,提高了无粘结剂纤维板的尺寸稳定性。虽然蒸汽爆炸法是一种环保方法,需要较低的资金投入,但纤维素、半纤维素和木质素的降解难以控制,因此控制蒸气温度是纤维板材成型的重要因素^[56]。蒸汽喷射预处理:在蒸汽处理中,纤维暴露在高压和高温下,导致乙酸的形成。因此,它引发了纤维成分的降解,即半纤维素、木质素和无定形纤维素。虽然得到的粘接强度较差,但具有较高的尺寸稳定性。在这种反应中,半纤维素生成糠醛产物,糠醛在自粘纤维板的纤维间粘合中起着重要作用^[57]。结果表明,蒸汽喷射与粘结强度有直接关系。与热压板相比,该板的 IB(内胶合强度)有所提高,但在拉伸测试中表现不佳^[58]。蒸汽喷射技术制备无粘结剂纤维板的研究仍在进行中。高温水热处理可能导致秸秆原料的 pH 值发生变化,需要在后续加工过程中进行调节才能使用,从而增加了生产工序。虽然微波处理具有处理时间短、环境友好、效率高等优点,但仍然存在着设备投资成本高、工业化应用难的问题。

1.3 无粘结剂纤维板的制造工艺

随着全球对可持续发展的关注日益增强,开发环保型材料以替代传统木材资源成为重要研究方向。农业废弃物作为富含木质纤维素的可再生资源,在制造无胶纤维板材领域展现出巨大潜力,可广泛应用于家具、包装及建筑行业。然而,纤维板材的性能高度依赖制造工艺的优化,其中纤维粒径、含水率控制与热压工艺参数是三大核心影响因素。研究表明,原料含水率对无胶纤维板的成型具有关键作用:预处理阶段含水率过低会阻碍木质素塑化流动,难以形成有效粘结;热压初始含水率过高易导致蒸汽压积聚引发鼓泡缺陷,同时延长脱水时间降低生产效率;适当的含水率可促进木质素热熔形成天然粘合剂,同时维持足够的氢键结合水分。Jiangjing Shi 等^[59]研究了竹纤维尺寸对板材的形

态、孔隙特性、耐水性和力学性能的影响。结果表明, 板材中较大的竹纤维(<120 目)有利于热压过程中的排水。相反, 体积分数过大的较小竹纤维(>120 目)会导致膨胀。故后续实验选择的秸秆目数控制在 60 目左右。与此同时, 热压工艺通过温度、压力与时间的协同作用调控木质素塑化、纤维素氢键网络形成及共价键生成, 从而影响板材的机械强度(拉伸、弯曲、内胶合)。需要特别指出的是, 含水率与热压温度存在动态耦合关系: 在 140-160 °C 热压温度下, 含水率每增加 1% 会导致蒸汽压升高 0.15 MPa, 这要求必须精确控制初始含水率与升温速率的匹配。实验表明, 当采用阶梯升温工艺(初始阶段 80 °C 预热 30 s 去除自由水, 再以 5 °C/s 升至目标温度)配合 12% 初始含水率时, 可缩短 15% 热压时间且显著降低鼓泡发生率。然而, 高温易引发纤维降解, 秸秆原料脱水困难等问题也制约了工艺效率。当前研究仍需探索粒径与热压参数的优化组合, 以突破无胶秸秆板工业化生产的技术瓶颈, 如缩短热压周期、抑制鼓泡缺陷并提升综合性能。

热压是纤维板工业生产中最为关键的一步, 直接影响板的最终性能和工厂的生产效率; 纤维板的厚度、密度和内部结构在压制过程中会随温度、压力、时间的改变而发生变化^[60]。木质素在高温、潮湿环境中变得柔软, 与自粘结有关的纤维素在温度的作用下键合、交联形成氢键网络, 较高的热压温度下板中的蛋白质和木质素有利于形成新的共价带, 从而获得好的力学性能和耐水性, 但温度过高反而会降低板材的性能。通过改进粒度制造参数, 可以制造出无粘结剂纤维板材。纤维尺寸影响板的性能, 纤维粒径越大, 颗粒结合的紧密程度小, 孔隙率越大, 力学性能和耐水性越差; 反之力学性能和耐水性越好^[61]。粒径为 0.25-1 mm 的板材取得了最佳的机械效果, 粒径的影响使得纤维露出的表面大小不同, 纤维露出部分的大小的不同间接影响木质素和半纤维素的含量, 使得制备出的无胶纤维板材的力学性能有所不同, 相对的纤维粒径越小理论上纤维表面积更大, 使得粘结的部分增加。优化工艺参数, 不仅可降低能耗、提高制得的无胶秸秆基纤维板的性能, 而且有利于工业生产的推广^[62]。尺寸稳定性是纤维板的重要性能特征, 优化生产工艺, 提高板材尺寸稳定性是无胶粘结材料领域的主要挑战之一, 成型板坯内秸秆原料比木质原料难脱水, 因此缩短热压时间、加速固化、减少板材的鼓泡和炸裂等是秸秆纤维板生产技术研究应着重解决的问题。

1.4 植物纤维自粘合理研究

在绿色材料研发与可持续发展的背景下, 植物纤维因其可再生性、可降解性及低环境负荷特性, 成为替代传统合成材料的重要研究方向。其中, 植物纤维的自粘合理机制因其能够减少甚至避免合成粘合剂的使用, 在环保型复合材料开发中备受关注。这一机制的核心在于植物纤维内部组分(如木质素、纤维素和半纤维素)的天然化学特性及其相互作用。基于此, 研究人员通过解析植物纤维的组分构成与自键合理理, 结合多种预处理技术对纤维进行改性, 以期实现高效的自粘合理效果。在植物纤维材料中, 木质素作为细胞之间的永久粘合剂, 提供确定的复合结构, 具有出色的抗生物效应和物理抗冲击、压缩和弯曲等性能^[48]。木质素天然是最丰富的材料和可再生资源之一, 它是一种基于苯丙烷衍生物的无定形天然高分子材料。从酚类聚合物衍生物的三种羟基肉桂醇或单木质醇

中提取自由基, 然后进行对香豆醇(MH)、针叶醇(MG)和芥子醇(MS)等化学偶联过程。不同预处理对秸秆纤维性能的影响机理是不同的, 下面介绍不同的处理方式对秸秆基纤维板材性能影响的机理。

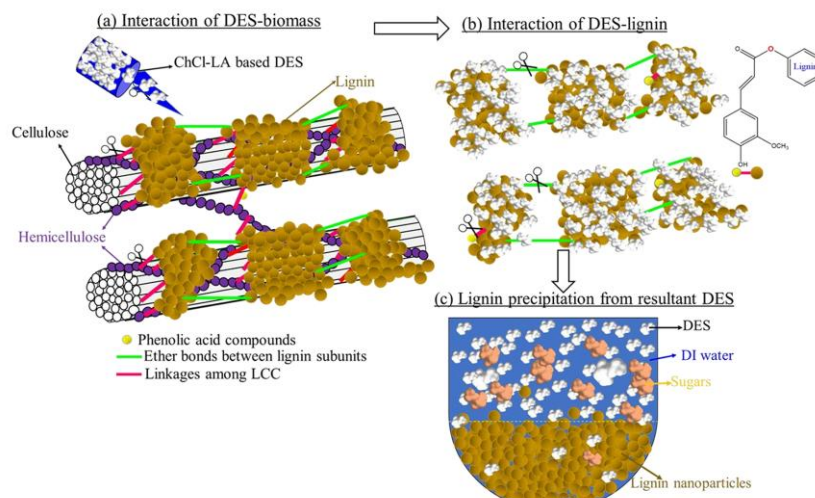


图 1-3 DES 与木质素相互作用的氢键网络及其机理^[49]

Fig. 1-3 Hydrogen bonding network and mechanism of DES lignin interaction^[49]

Lou 等^[49]探究了生物质组分中的键连接 DES 处理木质素与碳水化合物之间的酯键和醚键的断裂, 部分提取的酚酸在低温处理下与木质素相连。升高处理温度导致木质素单元之间的醚键断裂, 连接酚酸和木质素的醚键断裂如图 1-3。这对 DES 与裸露在秸秆纤维表面的化学键结合提供了理论依据。Junxian 等^[63]改善 DES 的预处理性能, 提出了以 3 种碱(碳酸钠、亚硫酸钠和乙酸钠)为催化剂, 在 120 °C 下预处理玉米秸秆 3 h 的新方法。与 DES 相比, DES- Na_2SO_3 、DES- NaAC 和 DES- Na_2CO_3 处理的秸秆再生木质素结构保存完好, 纯度高, 分子量分布窄, 热稳定性好。

马盼盼等^[65]基于氢氧化钠-尿素混合水溶液低温冷冻方法快速溶解纤维素, 发现 NaOH-Urea 混合溶液冷冻活化能够破坏木材纤维中纤维素氢键, 扩张纤维素的晶格并产生新的结晶变体, 在降低分子缔合程度的同时增强木质纤维表面羟基活性。稻草秸秆组分中的化学键连接如图 1-4, 基于氯化胆碱和乳酸的低共融溶剂处理秸秆纤维, 提高了处理温度后木质素和酚酸间以及木质素之间的醚键和酯键发生断裂, 说明秸秆类植物纤维和木材类似, 可以通过 DES 处理发生纤维素、半纤维素和木质素的部分降解。

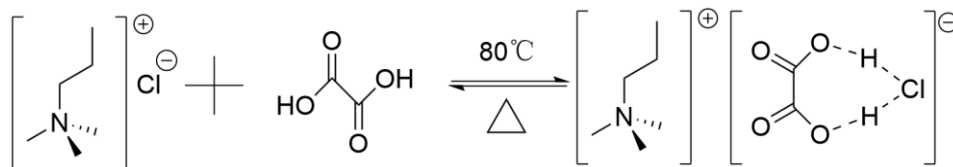


图 1-4 氢键的形成图

Fig. 1-4 Formation diagram of hydrogen bonds

基于这一理论, 生产了漆酶处理的秸秆木质素基粘合剂, 并由漆酶氧化的木纤维制造了纤维板。漆酶大多是大剂量的, 不与细胞间木质素反应, 但氧化细胞外木质素并在纤维表面产生自由基^[66]。图 1-5 显示了木质素的简化反应过程。这些木脂素和木脂素形

式的自由基作为进一步交联反应的潜在反应位点，并形成木质素的大聚合物链。从漆酶处理的纤维板表面获得的木质素，并得出结论，分子量的增加是木质素聚合的指标。

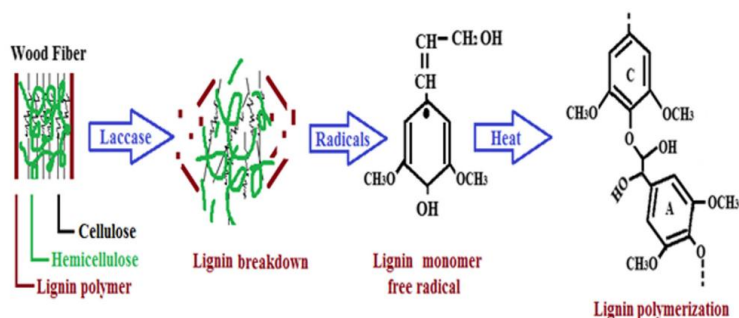


图 1-5 简化反应机理，描述自由基聚合^[67]

Fig. 1-5 Simplify the reaction mechanism and describe free radical polymerization^[67]

通过各种预处理使得整体的木质素纤维素得到改性和活化，使得产生化学键的胶粘和物理机械锁结，充分利用木质素，纤维素，半纤维素的降解物达到自粘合的效果。

1.5 课题研究意义及内容

1.5.1 课题研究意义

在石油资源日益枯竭及秸秆治理日趋迫切的大环境下，使用农作物秸秆为原料生产无胶板材是一件有益无弊的事。在纤维板、刨花板等可生物降解复合材料的开发中，粘合剂是纤维板材制造的重要组成部分，合成胶粘剂通常用于建筑领域等结构材料。受到环境问题影响，人们对纤维板研究和工程兴趣转移到新的生物基树脂，最终转移到不含传统粘合剂的自粘合板。实现农业废弃物的高值化利用和环保材料的生产，寻找可持续发展的替代材料成为研究重点。秸秆因其资源丰富和可再生性，具有成为生物质材料的潜力，但其疏松的纤维结构使传统制造需大量粘合剂，造成环境污染和健康威胁。因此迫切的需要研发一种无胶纤维板材来替代传统的板材制备，在制备高性能秸秆纤维板材的同时，增强纤维的耐水性成为无胶纤维板研究的热点。

1.5.2 课题研究内容

本课题旨在农业副产物秸秆为原料，基于部分降解天然纤维成份以形成原位胶粘剂和增加纤维素活性羟基数量以形成氢键网络结构的研究思路，开发出具有优异力学性能、良好的耐水性、无传统粘结剂的无胶环保型秸秆纤维板。具体研究内容如下：

(1) 基于低共融溶剂(DES)活化法制备无胶秸秆纤维板及其性能研究

研究氯化胆碱/草酸制备 DES 溶剂对秸秆纤维活化效果影响，通过调控热压参数和板材自身含水率对纤维板性能进行测试，分别筛选出较佳的热压参数、含水率等参数，确定秸秆纤维 DES 活化处理工艺。采用 SEM、傅里叶变换红外光谱、XPS、接触角测量和内胶合性能等测试方法，研究 DES 活化秸秆纤维的影响规律，初步探究自粘合机理。

(2) 研究尿素和 PEG 冷冻活化表面改性对纤维板材的影响

研究引入尿素和 PEG 作为活化剂，并结合低温冷冻处理和热压成型技术，探索一

种新型的无胶秸秆纤维板材制备方法，对纤维板材进行性能测试，筛选出较佳的预处理活化剂浓度，冷冻活化时间等参数，确定冷冻活化制备纤维板材的处理工艺。对其耐水性能做出表征，证明冷冻活化处理纤维板材的水接触角有所增加。采用 SEM、傅里叶变换红外光谱、XPS、接触角测量和内胶合性能等测试方法，研究冷冻活化处理纤维板的性能变化规律。

(3)研究 DES 改性木质素添加对纤维板材力学性能和耐水性的影响

研究 DES 改性木质素对于秸秆纤维板材力学性能提升的影响，木质素对于纤维素具有一定的粘结作用，可以作为天然粘合剂。DES 改性软化后的木质素能够填充到秸秆纤维中的空隙中，并与细胞壁中的木质素发生交联，木质素作为“粘合剂”。将改性木质素引入秸秆纤维中，进一步提高秸秆纤维板的力学性能。探究改性木质素添加对纤维板综合性能的影响，利用吸水厚度膨胀、吸水率和水接触角等测试来确定最佳的木质素含量配比；通过拉伸、弯曲和内胶合力等测试，来确定板材最佳的力学性能；通过 SEM 和红外热重分析等实现木质素对纤维板材力学性能和耐水性能的初步探究，最终分析引入改性木质素对结构和性能的影响以及木质素与秸秆表面纤维素和木质素反应的机理。

(4)技术路线图：

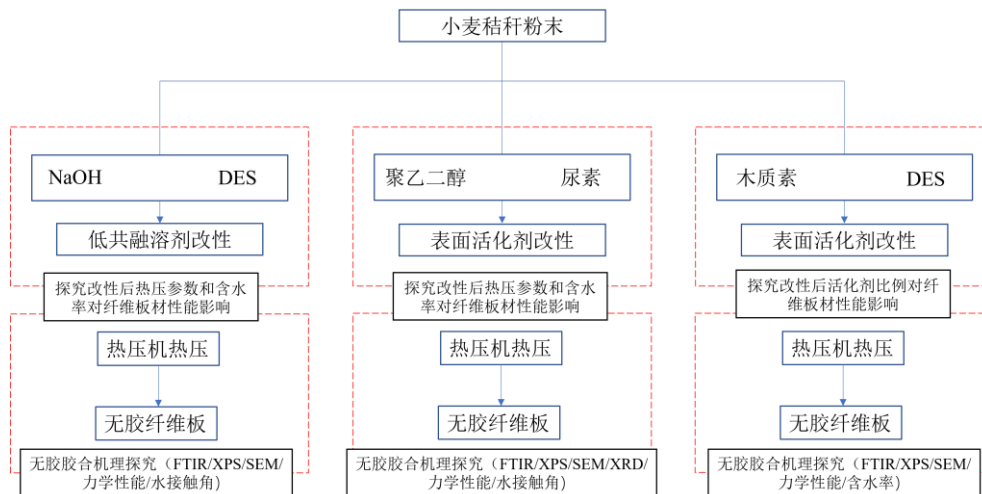


图 1-6 技术路线图

Fig. 1-6 Technical Roadmap

第 2 章 实验部分

2.1 实验原料和试剂

本论文实验所用主要的原料和试剂见表 2-1

表 2-1 实验原料和试剂

Table 2-1 Experimental Raw Materials and Reagents

原料/试剂名称	牌号或规格	生产厂家
秸秆粉末	0.5-1 mm	连云港苏锐秸秆加工厂
氢氧化钠	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
氯化胆碱	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
草酸二水合物	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
尿素	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
聚乙二醇	分子量 400	上海阿拉丁试剂有限公司
木质素	高纯木质素	济南杨海环保材料有限公司

2.2 实验仪器和设备

本论文实验所用主要的仪器和设备见表 2-2

表 2-2 仪器和设备

Table2-2 Instruments and Equipment

设备和仪器	型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	PH-010A	上海一恒科学仪器有限公司
微机控制电子万能试验机	WCW-20	济南天辰试验机制造有限公司
热压机	YLJ-HP300	合肥科晶智达科技有限公司
光学显微镜	GP-300C	昆山高品精密仪器有限公司
X 射线衍射仪 XRD	XPert Pro MPD	马尔文帕纳科
接触角测量仪	SDC-200S	东莞市盛鼎精密仪器有限公司
X 射线光电子能谱仪	Thermo fisher Nexsa	Thermo Fisher Scientific
场发射扫描电子显微镜	CIQTEK SEM3200A	CIQTEK Co., Ltd
电子天平	JM-A20001	诸暨市超泽衡器设备有限公司
傅立叶红外光谱仪	NicoletiS5	ThermoScientifiNicoletiS5, USA

2.3 试样制备

2.3.1 秸秆纤维预处理及板材制备

(1) 秸秆纤维清洗

将回收秸秆经过粉碎机粉碎成 1mm-10mm 秸秆纤维，用清水洗涤 4-5 遍去除其中

的灰分和杂质，之后放入烘箱中在 60 °C 下干燥 10 h，备用。

(2) 秸秆纤维 NaOH 处理

配置质量分数为 5% 的 NaOH 溶液，将秸秆纤维放入溶液中浸泡 12 h 取出，用去离子水清洗至中性，放入烘箱中在 70 °C 下烘干。

(3) 秸秆纤维 DES 改性及热压工艺参数

将氯化胆碱和草酸以 1:1(质量比为 2:1)的摩尔比例在 80 °C 下混合制备 DES，直到液体变得均匀无色。将清洗好的秸秆纤维倒入 DES 溶液中并搅拌，溶液没过粉末为宜，加入体积为 10 倍的水，在 95 °C 下搅拌 2 h。随后，用流动水多次洗涤以去除残留的 DES 后，将秸秆粉末放入烘箱中干燥。最后，探究不同热压温度(120 °C、140 °C、160 °C、180 °C、200 °C、220 °C)实验编号为(CLS-T1、CLS-T2、CLS-T3、CLS-T4、CLS-T5)下压力为 10 MPa，热压时间为 10 min 板材的性能变化。并且初始含水率控制在 50% 探究恒定含水率下不同温度下纤维板材的力学性能。探究得到 180 °C 下的纤维板材的力学性能最佳，后续实验使用 180 °C 下的温度，并在热压过程中研究不同含水率(30%、40%、50%、60%)实验编号为(CLS-H1、CLS-H2、CLS-H3、CLS-H4)影响下纤维板材的力学性能。

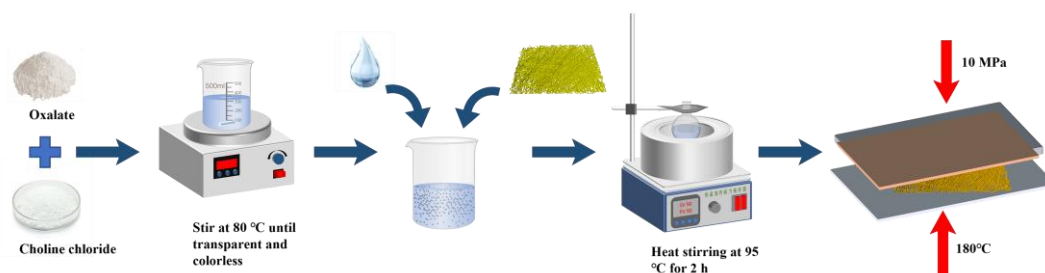


图 2-1 制备无胶秸秆纤维板流程图

Fig. 2-1 Process diagram for preparing non adhesive straw fiberboard

(4) 秸秆纤维聚乙二醇(PEG)尿素改性

根据尿素：PEG 的摩尔质量比为 2:1(质量比为 3:10)制备活化剂。取一定量的 2 种试剂，将它们混合放入恒温水浴锅中 70 °C 下搅拌至尿素颗粒溶解，溶液变成淡白色。后加入一定量的水，继续加热搅拌，直至溶液透明无色，随后加入 NaOH 调节溶液 Ph 至 9-10。取一定量秸秆，将混合溶液均匀喷洒在秸秆纤维表面，控制喷洒的活化剂在板材预制体中的含量(12.5%、14%、17%、20%、25%)实验编号为(A-1、A-2、A-3、A-4、A-5)，并使用高速搅拌机喷洒搅拌。充分搅拌均匀后，放入 -15 °C 的环境中冷冻(0 h、0.25 h、0.5 h、1 h、1.5 h、2 h)实验编号为(T-0、T-1、T-2、T-3、T-4、T-5)，得到冷冻活化秸秆纤维，放入热压机中进行热压。热压过程温度设定在 180 °C，热压时间为 10 min，热压压力为 10 MPa。

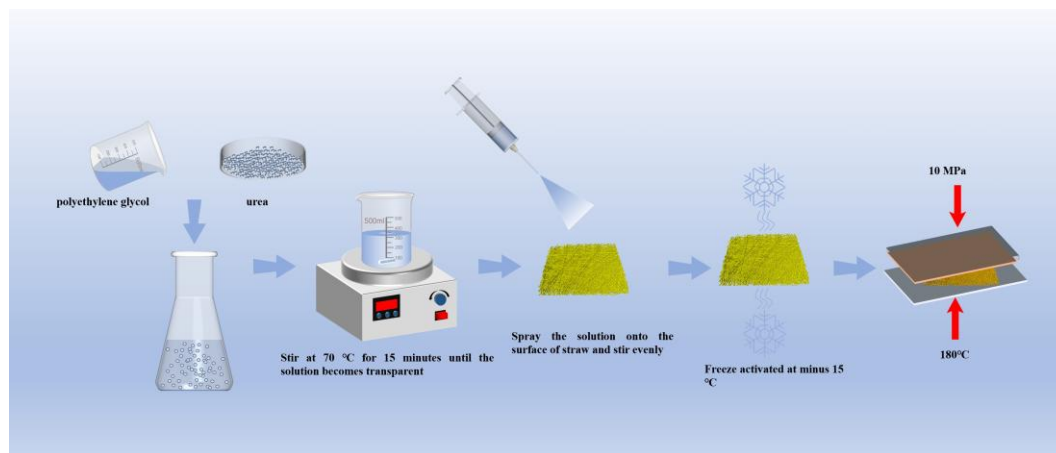


图 2-2 制备无胶秸秆纤维板流程图

Fig. 2-2 Process diagram for preparing non adhesive straw fiberboard

(5)DES 联合外源木质素改性

首先制备 DES，将氯化胆碱和草酸以 1:1 的摩尔比例在 80 °C 下混合制备 DES，直到液体变得均匀无色。其次将木质素颗粒和 DES 以 1: 10 质量比混合溶液进行搅拌，在 95 °C 下搅拌至溶液呈黑色粘稠状，后加入 10 倍于溶液体积的水继续搅拌 2 h。最终制备 DES 改性木质素活化剂，将活化剂按照比例喷涂在秸秆表面。取一定量秸秆，将活化剂均匀喷洒在秸秆纤维表面，控制喷洒的活化剂在板材预制体中的含量(20%，30%，40%，50%)实验编号为(B-1、B-2、B-3、B-4)，并使用高速搅拌机喷洒搅拌。充分搅拌均匀后，放入-15 °C 的环境中冷冻 1 h，得到冷冻活化秸秆纤维，放入热压机中进行热压。热压过程温度设定在 180 °C，热压时间为 10 min，热压压力为 10 MPa。



图 2-3 制备无胶秸秆纤维板流程图

Fig. 2-3 Process diagram for preparing non adhesive straw fiberboard

(6)原位木质素改性机理

DES 处理过程木质素化学活性高，有利于优化 DES 预处理和 DES 溶剂中的木质素解聚。DES 预处理不仅导致均匀的木质素形态，而且促进了木质素纳米颗粒的形成，有利于改性木质素颗粒均匀的在纤维表面形成一层致密的疏水薄膜。DES 并联合秸秆自身存在的木质素，缩合反应在木质素分子之间形成新的交联结构。这些交联结构的存在可以充当“天然胶黏剂”，在纤维之间形成更强的网络连接，从而提升秸秆纤维板材的机械性能。木质素和纤维通过脱聚合、缩合、脱水和酰化等反应机制，DES 处理后的木质素产物保留了多种化学活性，提升了秸秆纤维板材的粘结强度和耐水性能。

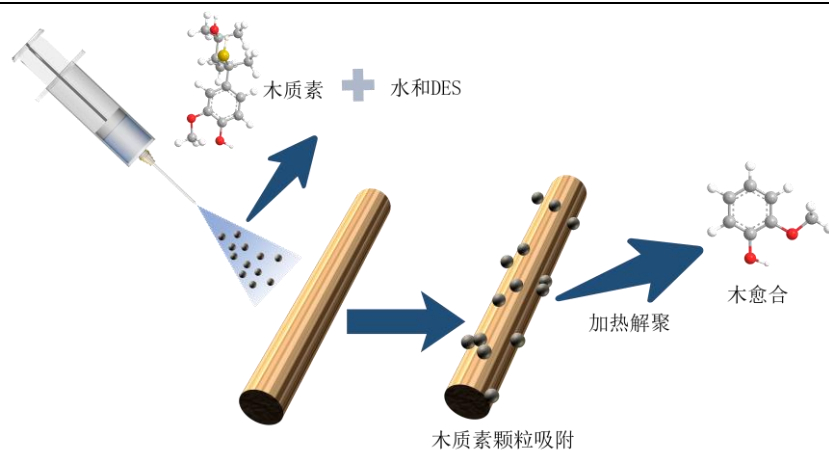


图 2-4 原位木质素 DES 改性机理

Fig. 2-4 Mechanism of in-situ lignin DES modification

2.3.2 秸秆纤维板材测试试样的制备

(1) 标准样条的制备

力学性能的测试样条的标准：拉伸测试将样品裁剪成长×宽×厚=250 mm×25 mm×2.5 mm，弯曲测试将样品裁剪成长×宽×厚=80 mm×10 mm×2.5 mm，内胶合测试将样品裁剪成长×宽×厚=50 mm×50 mm×2.5 mm。

(2) 内胶合力测试夹具

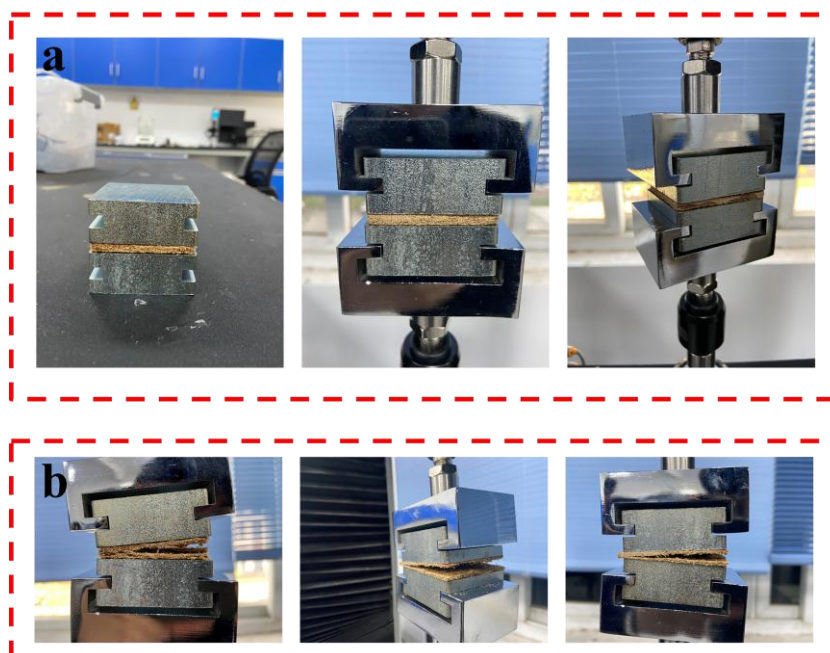


图 2-5 无胶秸秆纤维板内胶合强度测试夹具和断裂形态：(a)内胶合力测试夹具;(b)内部粘合的断裂形态

Fig. 2-5 I Test fixture and fracture morphology for internal bonding strength of non adhesive straw fiberboard: (a) internal bonding force test fixture; (b) Fracture morphology of internal bonding

2.4 性能测试

2.4.1 力学性能测试

(1) 拉伸测试

按照 ISO527-4:1997, 采用电子万能试验机测试, 拉伸速度为 2 mm/min, 拉伸试样长度为 250 mm, 宽度 25 mm, 厚度为 2.5 mm, 记录的有效数据不少于 5 个。

(2)弯曲测试

按照 ISO178-2010, 控制的电子万能试验机测试, 测量材料的三点弯曲性能, 试样的跨距比为 16:1, 宽度为 10 mm, 试样的长度比跨度长 20%, 测试速度为 2 mm/min, 记录的有效数据不少于 5 个。

(3)内胶合力测试

按照 GBT17657-2013, 采用电子万能试验机测试, 试样尺寸为长 50 mm, 宽 50 mm, 厚度为 2.5 mm, 测试速度为 2 mm/min, 记录有效数据不少于 5 个。

$$\sigma = \frac{F_{max}}{l \times b}, \quad (2-1)$$

σ 是试件内胶合强度, 单位为兆帕(MPa);

F_{max} 是试件破坏时的最大载荷, 单位为牛顿(N);

l 是试件长度, 单位为毫米(mm);

b 是试件宽度, 单位为毫米(mm)。

2.4.2 傅里叶红外光谱测试(FT-IR)

利用 KBr 压片法对秸秆纤维以及不同处理方法处理得到的秸秆纤维进行了表征。测试范围为: 400cm^{-1} - 4000cm^{-1} , 测试分辨率为 4cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

2.4.3 扫描电镜分析(SEM)

在本实验中, 样品是拉伸试验后的断裂部分。实验条件如下: 使用 MiniCoater(Sup Instrument Co., 有限公司, Shenzhen, China)对断裂部分进行镀金两次, 每次 20s。SEM(扫描电子显微镜 SEM, S-4800 型, 日立, 日本)加速电压设置为 5 kV, 放大倍数为 500 倍。

2.4.4 吸水率和厚度膨胀率测试

根据 GBT17657-2013, 将样品浸没于去离子水中, 每次取样后将样品表面水分擦拭干净, 取样时间分别为: 0 h, 24 h, 48 h, 72 h。每次取样后计算出 3 个样品吸水率和厚度膨胀率的平均值作为该样品的最终吸水率和厚度膨胀率。采用公式(2-2)和(2-3)分别计算吸水率和厚度膨胀率。

$$W = \frac{B-G}{G} \quad (2-2)$$

式中: W 是吸水率, 以百分率表示;

G 为试样干燥后的重量;

B 为试样饱含水分以后的重量。

$$T = \frac{H-H_0}{H_0} \quad (2-3)$$

式中: T 是厚度膨胀率, 以百分率表示;

H_0 为试样干燥后厚度;

H 为试样饱含水分以后的厚度。

2.4.5 接触角测试

采用接触角仪(中国东湾市盛鼎精密仪器有限公司)对不同参数的纤维板进行静态接触角测试。测试过程涉及使用内径为 0.03 mm 的针将微小水滴挤出到板表面。使用接触角计测量接触角,并使用软件拟合获得准确的水接触角。通过比较不同参数下的接触角,研究了板的最佳接触角。

2.4.6 X 射线光电电子能谱 (XPS)

XPS 测试使用 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电电子能谱仪进行。样品尽可能薄而平地放置在 1 cm×1 cm 的胶带上,用铝箔包裹,并压成模块。切掉样品周围多余的铝箔,将样品贴在样品台上进行测试。使用 Al K α 辐射(1486.6 eV)照射样品,扫描离子束光斑尺寸设置为 400 μ m。对于全光谱扫描,通过能量为 150 eV,步长为 1 eV;对于窄光谱扫描,通过能量为 50 eV,步长为 0.1 eV。来自表面污染的 C1s 峰(284.8 eV)用于校准。

2.4.7 X 射线衍射仪 (XRD)

XRD 测试使用 Rigaku D/max 2200PC 型射线衍射仪对秸秆纤维表面改性前后的晶体结构进行测试。实验采用 Cu K α 射线作为激发光源,扫描角度范围为 5-90°,扫描速度为 10 °/min,测试结果通过软件进行分析,以确定改性过程中晶体结构的变化及其对性能的影响。

第3章 DES 表面改性制备自粘合纤维板材

3.1 引言

低共融溶剂(DES)因其低毒性、生物降解性和环境友好性,作为纤维表面处理的绿色溶剂具有独特的优势^[68-71]。不同的 DES 系统在成分和有效性方面存在显著差异,DES 的组成通常包括氢键供体和氢键受体,例如由氯化胆碱和草酸组成的系统。DES 的不同成分和配比会显著影响纤维的改性效果,在这项研究中,选择合适的 DES 系统旨在最大限度地提高秸秆纤维板的机械性能和环境效益,而其他 DES 系统可能不适合此类应用。因此,探索 DES 在秸秆纤维板制造中的潜力,或将为绿色、高效、节能的无胶板制造提供新的方向。

Nikvash 等^[72]人研究了小麦蛋白作为生物粘合剂,并证明非木纤维材料可用于生产无胶刨花板,该材料在各个方面都优于传统胶合板。这些纤维板在机械性能和防水性方面优于传统胶合板,证明了自粘技术的可行性和优越性。Xia 等^[73]人使用 DES 解构天然木材的多孔基质,将木质素和超细纤维纤维素纤维溶解成微/纳米纤维。该工艺创造了一种新型的木质纤维素生物塑料,具有高拉伸强度、水稳定性、抗紫外线性、生物降解性和可回收性。这种生物塑料不仅可以自然生物降解,还可以机械回收以实现材料再利用。该研究为 DES 处理秸秆材料提供了理论依据。Yang 等^[74]人进一步证明,对与木纤维成分相似的秸秆材料(木质素、纤维素和半纤维素)进行 DES 处理可以有效提高纤维反应性和粘合强度。研究表明,DES 处理可以在不使用粘合剂的情况下实现优异的物理和机械性能,为本研究提供了关键支持。

因此,假设通过碱处理和 DES 表面改性相结合,然后进行热成型制备的生物复合纤维板,由于纤维表面的化学改性,将表现出增强的机械性能。所提出的机制基于 DES 破坏天然木质素-纤维素-半纤维素基质的能力,从而增加纤维表面羟基(-OH)基团的暴露。这种反应位点可用性的增加促进了热成型过程中纤维之间的氢键和其他化学相互作用,有助于提高粘合强度和整体机械性能。使用不同形式的原材料(预处理)来证明所提出的方法制造生物复合纤维板的有效性。分析了不同形态纤维板的物理和化学性能。最后,提出了这种制备方法背后的机制。本研究结果对稻草的有效价值化具有重要意义。

3.2 结果与讨论

3.2.1 纤维板材理化学性能测试研究

(1)纤维板材的表面形态

图 3-1 为无胶秸秆纤维板的表面形貌,板材表面呈现淡黄色光泽,改性处理后光泽度明显改善。纤维经过 DES 处理和热压后,表面光滑平整,无缺陷,使得板材本身不易出现加工问题,适用于饰面板和刨花板等纤维建筑材料的应用。板材的表面形态受到热压过程中产生的大量蒸汽以及与秸秆表面相互作用的影响,经历了一定的化学反应,提

高了纤维板的机械性能。



图 3-1 无胶秸秆纤维板的表面形貌

Fig. 3-1 Surface morphology of non adhesive straw fiberboard

图 3-2 显示了纤维板表面的光学显微镜形态和 SEM 形态。通过光学显微镜，纤维板表面显得光滑、均匀，并表现出一定的光泽。图 3-2 处理后，秸秆纤维获得了一定程度的硬度，并在热压过程中发生了化学粘附反应。SEM 观察表明，秸秆纤维的热压表面光滑均匀。光滑的表面在板内表现出随机且高度各向异性的秸秆纤维排列，这有助于提高板材的力学强度，有利于承受负载和抵抗弯曲。光滑的表面表明板材具有良好的表面特性，没有明显的气孔或缺陷，从而提高了板材的耐磨性和耐用性。秸秆纤维板光滑均匀的表面反映了它在拉伸和内部粘合方面的良好强度。

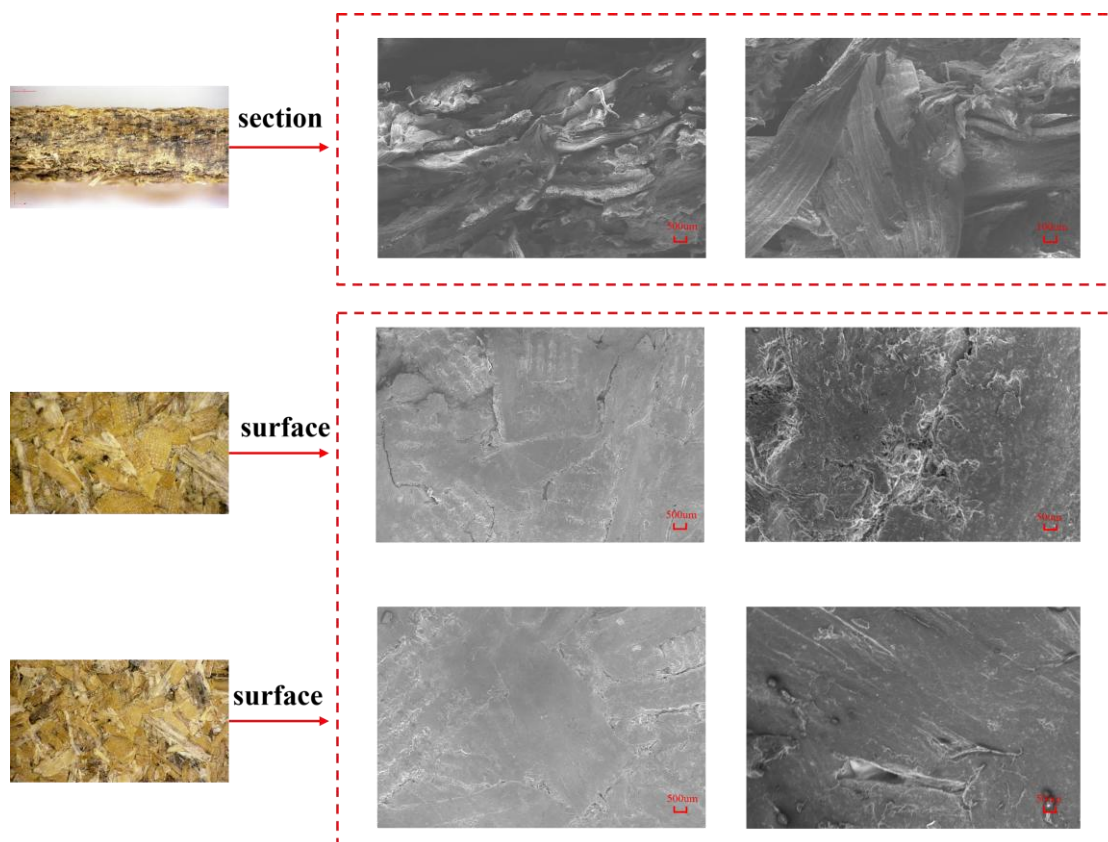


图 3-2 无胶秸秆纤维板的断裂及热压表面表面形貌

Fig. 3-2 Fracture and hot pressing surface morphology of non adhesive straw fiberboard

图 3-2 的截面图显示秸秆纤维的 DES 预处理会产生力和摩擦, 从而形成秸秆木质纤维素的层状结构。纤维素表面积的增加暴露了更多的羟基, 促进了生物质纳米晶纤维素复合材料中纤维素、半纤维素和木质素的分子链连接。板材不使用胶粘剂进行热压在横截面中显示出致密的分层结构, 热压后进一步去除水分。随着水的蒸发, 表面张力会影响纤维素的运动, 最终形成氢键网络^[64], 提升其板材最终的力学强度。

(2) 纤维板材的红外分析

图 3-3 为无胶纤维板材不同预处理下的 FTIR 分析, 从表 3-1 木纤维红外光谱中吸光度带的归属分析可知, 在 3430 cm^{-1} 处的吸光峰表示-OH 基团的伸缩振动, 而 2914 cm^{-1} 的峰对应于甲基和亚甲基($-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$)基团的伸缩振。 1621 cm^{-1} 处的吸收峰代表了未与芳香环共轭的酮和酯中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动, 1782 cm^{-1} 的吸收峰表示与苯环共轭的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动。在 1025 cm^{-1} 处的峰值对应于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动。碱处理后 2914 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动的减少可归因于皂化反应, 该反应从纤维表面去除脂肪酸。这一观察结果与碱处理的已知效果一致, 其中皂化导致脂肪酸等成分的去除, 从而减少纤维表面上的 $\text{C}-\text{H}$ 键。

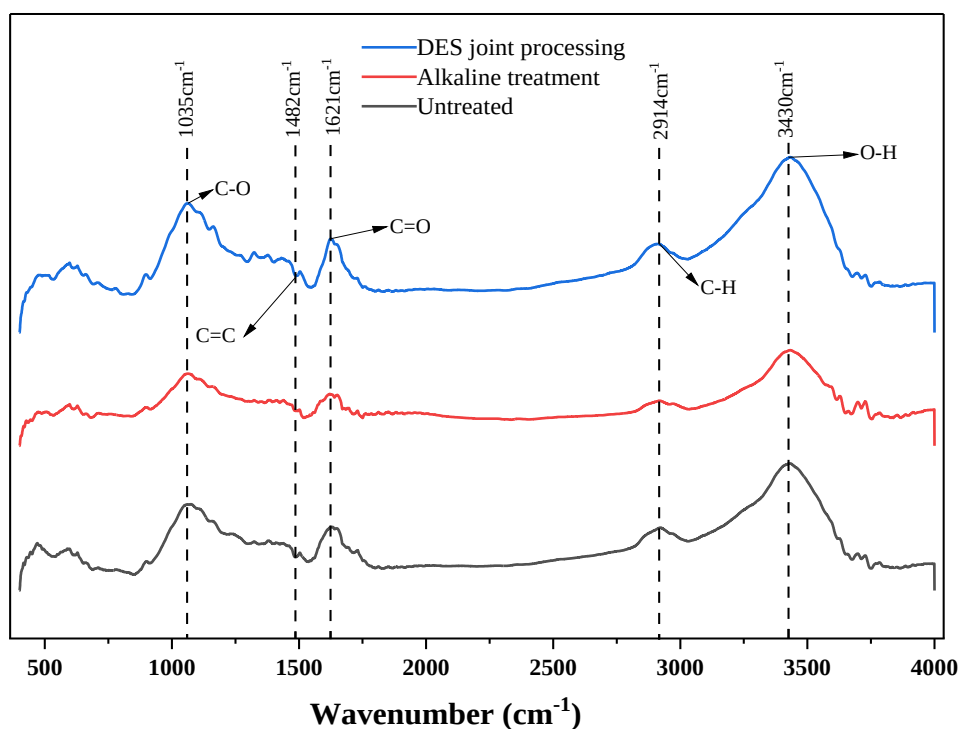


图 3-3 不同预处理下无胶秸秆纤维的 FTIR 分析

Fig. 3-3 FTIR analysis of non gelatinous straw fibers under different pretreatments

与碱处理相比, DES 处理显著提高了-OH 基团的含量, 部分化学键峰有所增强, 表明 DES 处理导致纤维表面化学基团增加, 纤维反应性增强。这种增强有助于提高无粘合剂纤维板的机械性能。形态和峰形的变化也反映了秸秆无胶板表现出与木材相似的结构和化学官能团。在热压过程中, 细胞壁的成分在高温高压下发生热软化和部分降解, 导致内部半纤维素和木质素迁移并沉积到生物复合材料的外层^[75]。这导致形成致密的表面层, 这有助于提高无胶纤维板材的力学性能。

表 3-1 木纤维红外光谱中吸光度带的归属

Table 3-1 Allocation of absorbance bands in infrared spectra of wood fibers

/cm ⁻¹	谱带归属及说明
3650-3300	O-H 伸缩振动
3000-2840	C-H 伸缩振动(-CH ₃ 、-CH ₂)
1600	苯环的碳骨架振动(木质素)C-H 弯曲振动(木质素、聚糖中的-CH ₂)
1460	C-H 弯曲振动(木质素、聚糖中的-CH ₂)苯环的碳骨架振动(木质素)
1373	C-H 弯曲振动(纤维素、半纤维素)
1050-1030	C-O 伸缩振动(纤维素、半纤维素、木质素)乙酰基中的烷氧键伸缩振动(半纤维素)
896	糖苷键振动(纤维素)

(3)纤维板材的 XPS 分析

图 3-4 为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 分析, 图(a)为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 总峰。图(b)为未处理秸秆纤维的 C 峰分析表明, A 型碳占峰面积的 43.1%, B 型碳占 41.45%, C 型碳占 15.41%。图(c)为 DES 处理后秸秆纤维的 C 峰, 秸秆纤维表面 A、B 和 C 型的峰面积百分比分别变为 48.2%、29.9%和 21.9%。从表 3-2 中可以明显看出, 碱处理和加热的结合降低了半纤维素和提取物的含量, 因为这些成分在处理过程中被分解和去除。此外, DES 处理激活了秸秆纤维, 导致木质素和木质素衍生物的增加, 从而增强了纤维的结构完整性和反应性。

表 3-2 C 在木质纤维表面结合方式

Table 3-2 C bonding method on the surface of wood fibers

电子结合能	结合状态	结构	主要来源
285 eV	仅与其它饱和 C 原子或 H 原子连接的 C 原子	-C*R ₃	具有苯基丙烷结构特征的木质素和某些木材抽提物
286.5 eV	仅与一个非羰基 O 原子连接的 C 原子	-C*R ₂ -O-	纤维素和半纤维素分子中与-OH 相连的 C 原子, 木质素中羟基或醚键相连的 C 原子
288 eV	与一个羰基类 O 原子或两个非羰基类 O 原子连接 C 原子	-C*R=O -O-C*R ₂ -O-	半纤维素分子中的缩醛结构以及木质素中的羰基

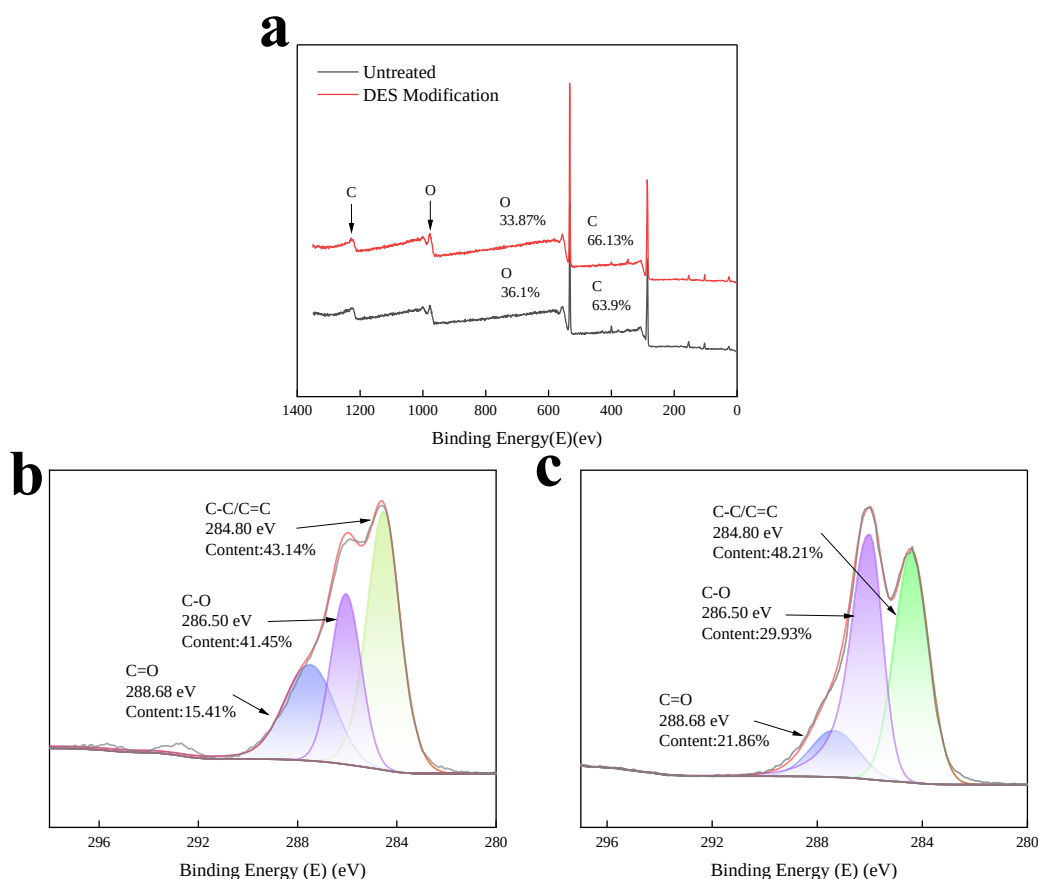


图 3-4 不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 分析: (a)为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 总峰; (b)未处理秸秆纤维的 XPS 分析;(c) DES 处理秸秆纤维的 XPS 分析

Fig. 3-4 XPS analysis of straw fibers under different pretreatment conditions: (a) XPS total peaks of straw fibers under different pretreatment conditions; (b) XPS analysis of untreated straw fibers; (c) XPS analysis of DES treated straw fiber

结合 FTIR 分析表明, DES 活化增加了秸秆纤维表面活性羟基的数量。这些羟基中的氧原子不仅与同一羟基内的氢原子形成共价键,而且与相邻纤维素羟基的氢原子也形成氢键^[64]。这有助于纤维之间形成化学键,其中纤维素充当粘合剂,有助于中间体之间的结合,在稻草细胞壁中形成纤维素纤维。

3.2.2 无胶纤维板材热压工艺参数研究

(1)热压温度对板材力学性能的影响

图 3-5 为温度影响下无胶秸秆纤维板的力学性能,纤维板的拉伸强度(a)、弯曲强度(b)和内胶合强度(c)在不同热压温度下均呈现出先增加后减少的趋势。然而,考虑到实验数据的标准偏差,在 160 至 180 °C 之间,抗拉强度的变化并没有表现出简单的增加趋势,而是表现出一定程度的分散。表明机械性能的变化不仅可能由秸秆纤维内部反应引起的,还可能受到其他因素的影响。图 3-5(a)和(c)显示热压温度在 180 °C 时,虽然拉伸强度和内胶合强度达到最大值,但在此温度下性能的提高也可能受到纤维微观结构变化、材料内应力分布和外部环境条件等因素的影响。这些因素可能导致实验结果的显著变化,导致 160 至 180 °C 之间的抗拉强度存在显著差异,这很难仅通过秸秆纤维的反应来解

释。然而,观察到在图(b)180 °C 下制备的片材的弯曲强度仍达到 13.5 MPa,明显高于在 120 °C 下制成的片材的 4.2 MPa,增加了 3.2 倍。这一结果可能与木质素和半纤维素在加热过程中的热分解和化学反应有关,这些反应导致木质素和半纤维素部分软化和流动,填充纤维的表面和细胞壁,从而在纤维之间形成化学粘附和物理机械缠结。然而,当温度超过 180 °C 时,板材的力学性能显著降低,这可能是由于秸秆基材料在高温下碳化,导致秸秆结构表面呈棕色并部分坍塌,最终降低了板材的整体力学性能。因此,尽管 160 °C 和 180 °C 之间存在显著差异,但确定 180 °C 是制备秸秆纤维板的最佳热压温度。

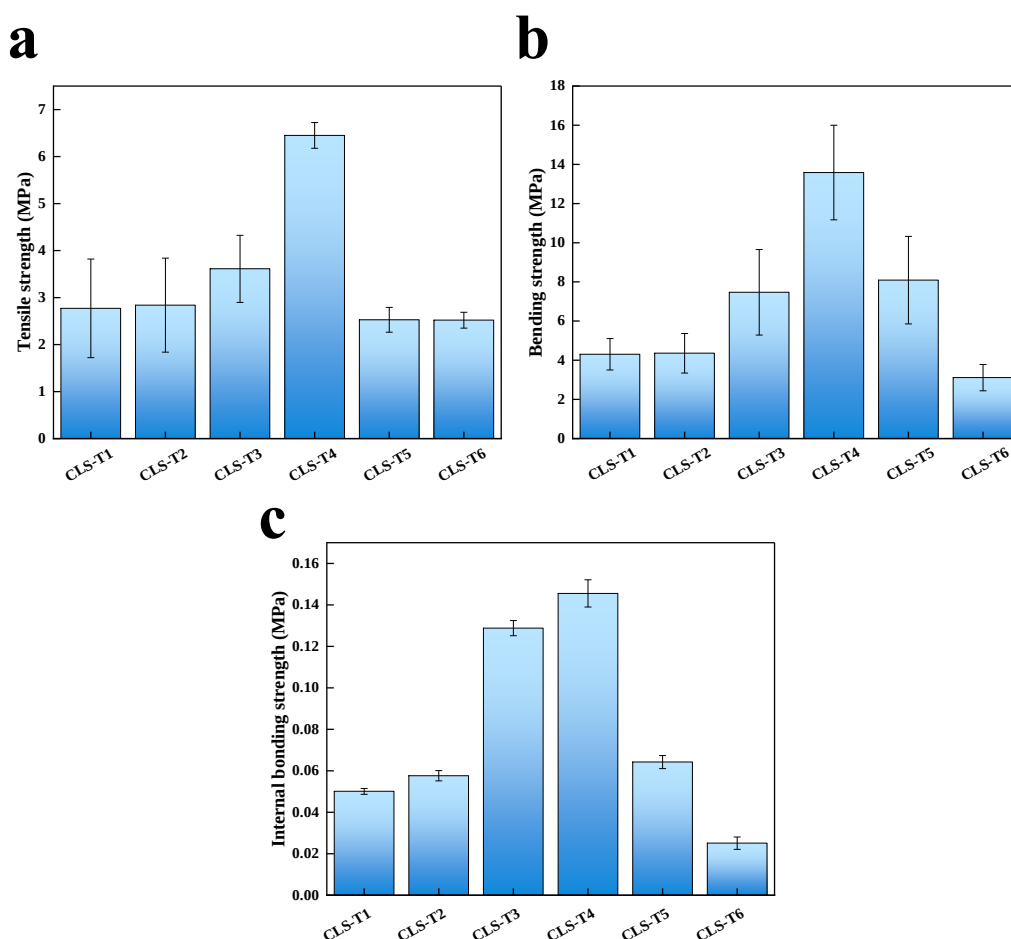


图 3-5 温度影响下无胶秸秆纤维板的力学性能: (a)拉伸强度;(b)弯曲强度;(c)内胶合强度

Fig. 3-5 Mechanical properties of non adhesive straw fiberboard under temperature influence: (a) tensile strength; (b) Bending strength; (c) Internal bonding strength

(2)含水率对板材力学性能的影响

图 3-6 为不同含水率影响下无胶秸秆纤维板的力学性能,纤维板的含水率从 30%增加到 60%,其拉伸强度(a)、弯曲强度(b)和内胶合强度(c)呈现先增加后减小的趋势。板材的拉伸强度显著提高,当含水率约为 50%时,内胶合强度也明显达到峰值。这表明纤维板的力学性能在此含水率下处理后是最佳的。在高温条件下,板材内部的水分会向表面扩散,并在接近表面时蒸发。这个过程显著降低了板材表面的水分含量,而内部颗粒中心的水分含量相对较高,形成了从表面到中心的水分梯度。正是这种梯度触发了板材内部的应力变化,从而导致力学性能的变化。随着纤维吸收水分含量的增加,水分子的

增强扩散增加了内部浸渍，从而加剧了热压反应过程中的化学反应，这导致更强的附着力。然而，水分含量的进一步增加会导致高温热压过程中内部汽化，从而在板材上产生内部空隙。因此，含水率超过 50% 时，板材的机械性能会因含水率增加而下降。

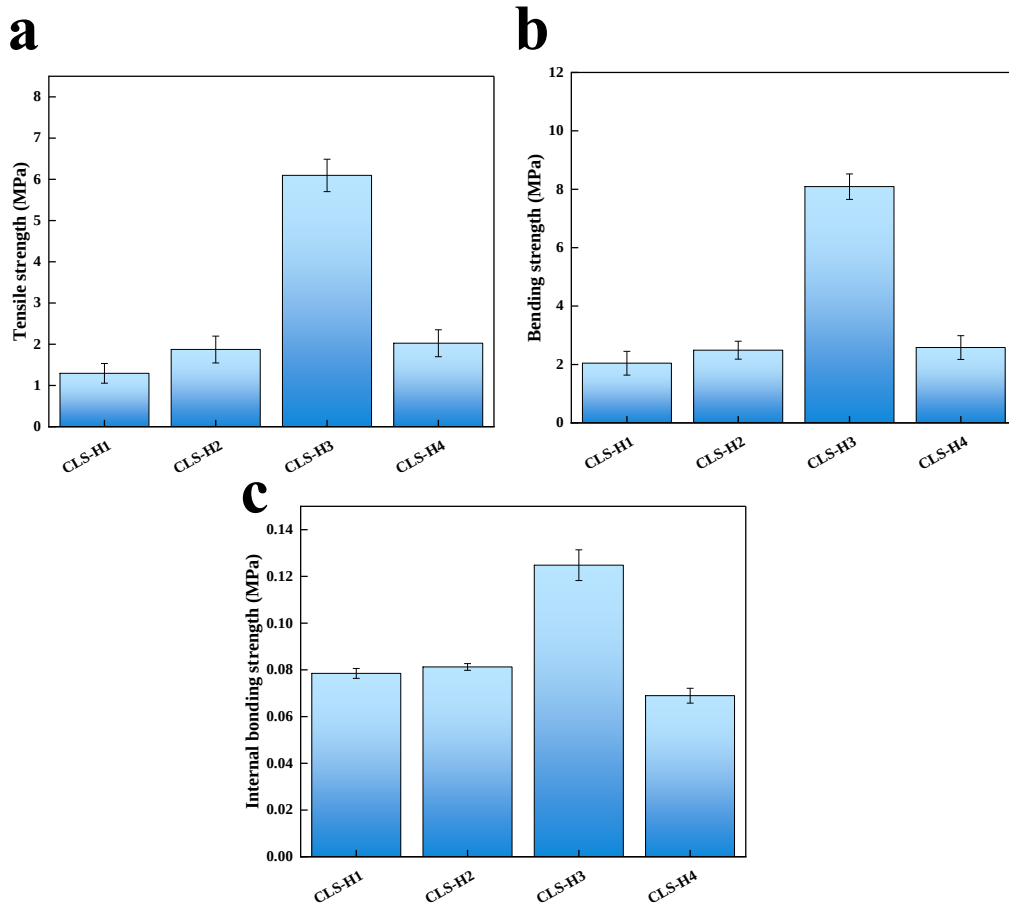


图 3-6 不同含水率影响下无胶秸秆纤维板的力学性能: (a)拉伸强度;(b)弯曲强度;(c)内胶合强度
Fig. 3-6 Mechanical properties of non adhesive straw fiberboard under different moisture contents: (a) tensile strength; (b) Bending strength; (c) Internal bonding strength

3.2.3 板材表面水接触角分析

图为 3-7 不同预设参数下板材接触角随时间的变化，从图 3-7(a)中可以明显看出，随着温度逐渐升高接触角在热压温度为 180 °C 时达到最高，并随着热压温度的增加逐渐降低。最初，接触角达到最大值 125°，并在 20s 内降至 112°。在 180°C、200°C 和 220°C 的热压温度下，纤维板的接触角明显高于 120°C、140°C 和 160°C 条件下的接触角。热压温度高于 180 °C 会在秸秆纤维内引发反应，增加接触角，板材表面疏水性增强。这与秸秆材料中木质素在 180 °C 下的软化有关，木质素通过加热和加压沉积在纤维表面。180 °C 以上的接触角变化略小于 180 °C 以下。推测温度高于 180 °C 将促进秸秆材料表面的致密化，从而增强其疏水性能。

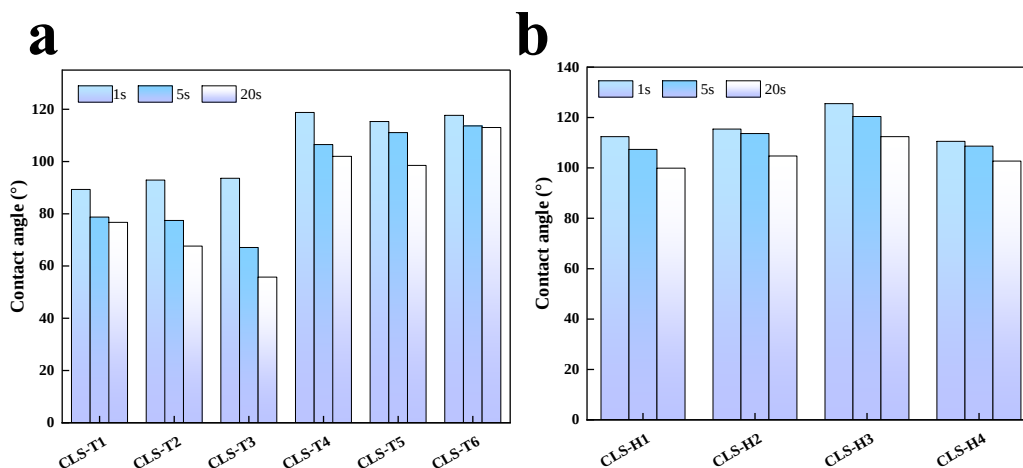


图 3-7 不同预设参数下板材接触角随时间的变化：(a)温度影响下接触角随时间的变化；(b)含水率影响下接触角随时间的变化

Figure 3-7 The variation of contact angle of sheet metal with time under different preset parameters: (a) the variation of contact angle with time under the influence of temperature; (b) The variation of contact angle with time under the influence of moisture content

图 3-7(b)可以看出随着含水率的增加，接触角也呈现出先增加再减小的趋势。在含水率为 50%时，秸秆纤维板的水接触角达到最大值 125.5°。实验结果表明，当秸秆材料的含水量为 50%时，其力学性能达到最佳状态。这种现象可能是由于在这种含水量下，材料中的水分足以促进纤维之间的良好结合，从而增加了材料的密度。

3.2.4 本章小结

(1) 为了优化工艺，采用环保的无甲醛秸秆纤维自粘技术生产秸秆纤维板。本章节研究了秸秆纤维热压温度和含水率对板材性能的影响。随着秸秆纤维含水率的增加，板材的力学性能和表面水接触角先提高后下降。当秸秆含水率达到 50%时，实现了最佳的力学性能和水接触角。与在 120 °C 下制造的板材相比，在 180 °C 下制备的板材的拉伸强度为 6.7 MPa，提高了 224%；弯曲强度为 13.5 MPa，提高了 320%；内胶合强度为 0.15 MPa，提高了 280%。

(2) 该机制涉及 DES 处理的秸秆纤维，其纤维素表面羟基活性增强。DES 由氯化胆碱和草酸组成，既是氢键供体又是受体。制造过程没有添加任何粘合剂，简化了生产并提高了效率。

(3) 研究制备无胶板材的力学性能、吸水率和厚度膨胀有待提高。后续研究如何提升板材的力学性能和耐水性能将有助于评估氢键在潮湿条件下保持板材完整性方面的作用。如果板材在接触水中时表现出结构完整性的显著损失，则表明除氢键之外的其他粘合机制对于增强防水性至关重要。

第 4 章 冷冻活化法制备纤维板材

4.1 引言

无胶板材的力学性能受限于天然纤维自身粘结能力不足的瓶颈,需通过化学改性强化纤维界面结合。传统物理方法(如粒径优化与热压工艺调控)虽能改善材料致密性,但对纤维表面化学特性的调控有限。为此,化学试剂的引入成为提升纤维自粘结效率的关键策略。尿素(Urea)因其强氢键破坏能力,可有效解构木质纤维素中的结晶区,释放更多羟基活性位点;而聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)作为柔性塑化剂,可通过分子链缠绕与氢键重组增强纤维间结合力。

尿素和 PEG 是本研究中主要使用的化学试剂。尿素具有良好的溶解性和氢键形成能力^[76],可以与纤维素分子形成强有力的相互作用,从而提高纤维的粘合性能^[77]。尿素在农业和工业中的广泛应用,如作物的氮肥和塑料工业的原料,证明了其在环境和人体健康方面的安全性。PEG 则是一种水溶性聚合物,具有优异粘附性^[78],常用于制药、化妆品和食品工业^[79]。PEG 的应用不仅能提高纤维材料的力学性能,还能改善其加工性。通过将喷撒了尿素和 PEG 的秸秆在-15℃的低温环境下冷冻处理,可以促进活化剂与秸秆纤维的充分结合。这种物理处理方法在提高材料性能的同时,不会引入任何有害物质,从而确保最终板材的环保性和安全性^[80]。Zhang 等^[75]通过冷冻活化法制备无胶纤维板材,证明大量的羟基为无胶纤维板提供了强氢键相互作用。此外,低温处理还能有效抑制微生物的生长,防止材料在加工和储存过程中的变质。热压成型是制造无胶秸秆纤维板材的关键步骤,通过在适当的温度和压力条件下对处理后的秸秆进行热压,可以使纤维间产生强力结合,形成具有高强度和良好稳定性的板材^[81]。Yang 等^[74]综述了绿色制备木基复合材料的最新进展,讨论了冷冻活化在提高材料力学性能和热稳定性方面的优势。通过冷冻活化处理,促使纤维表面脱胶^[82],纤维结构更为紧密,显著提升了材料的耐用性和环保性能。

本章节创新性地结合冷冻活化法,利用低温环境诱导纤维内部水分定向结晶,形成多孔结构以促进尿素与 PEG 的渗透与均匀分布,同时避免高温热压对纤维的降解风险。该方法在实现资源高效利用和环境友好方面具有显著优势。首先,秸秆资源的高值化利用有助于减少农业废弃物的处理压力,降低环境污染。其次,无胶板材的制造避免了传统粘合剂中的有害物质,有助于保护环境和人体健康。

4.2 结果与讨论

4.2.2 板材光学显微镜表面形貌

图 4-1 为无胶秸秆纤维板光学显微镜表面形貌,显示了尿素和 PEG 的冷冻活化处理板材的表面形貌,无胶板材表面形成了一种光滑的薄膜状物质,使其在光学显微镜下表现出一定的光泽,显著提升了板材的表面平整度和外观质感。从显微结构观察可以看

出,纤维表面被均匀覆盖,纤维间的界面得到了平滑的连接,这不仅改善了板材的外观,还可能增强纤维间的结合强度。

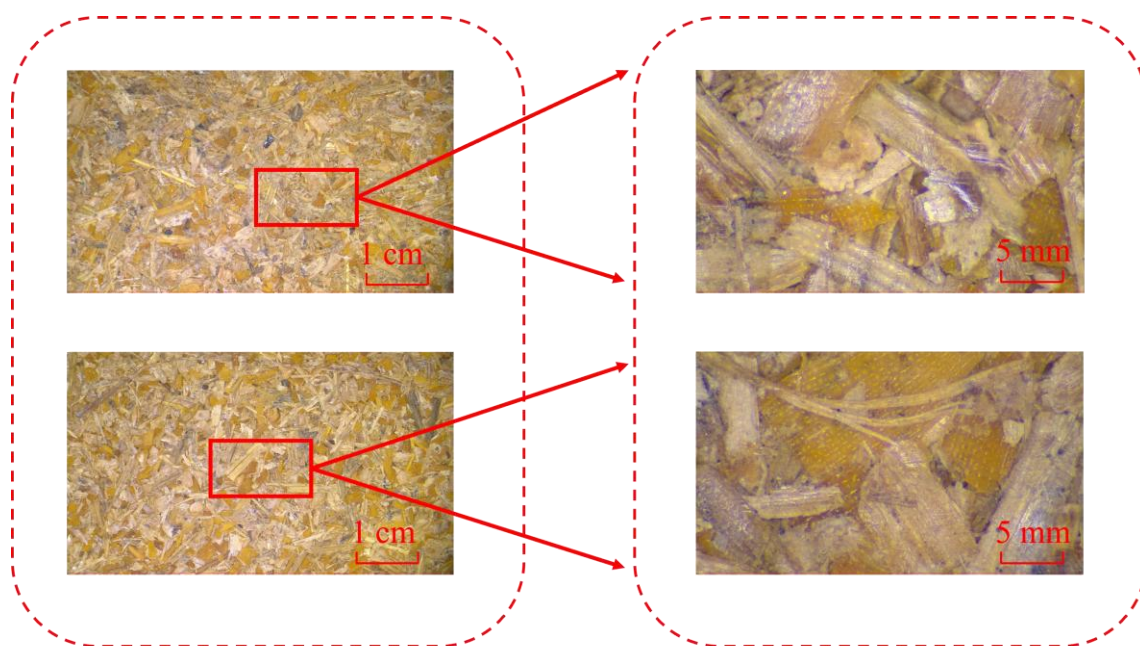


图 4-1 无胶秸秆纤维板光学显微镜表面形貌

Fig. 4-1 Surface morphology of non adhesive straw fiberboard under optical microscope

4.2.4 板材力学性能提升机制研究

(1) 无胶纤维板材表面的 SEM 形态

图 4-2 为无胶秸秆纤维板的 SEM 表面形貌,板材表面 SEM 形貌分析呈现出光滑平整的表面形态,在活化剂比例为 12.5%(A-1)、14%(A-2)和 17%(A-3)时,低倍下纤维与纤维间呈现出一定的间隙,纤维与纤维间的连接紧密程度不高。在高倍显微镜的观察下表面还有一些细小的颗粒,表明活化剂含量过低时表面没有被活化剂完全接触,在热压后表面的细小颗粒没有熔融在秸秆表面形成致密的粘连区。在活化剂含量达到 20%(A-4)时纤维与纤维间由于热压使得连接进紧密,各种混杂排列的纤维表面由于高温高压下经过活化剂的处理达到一定的含量,纤维表面的活化剂达到均匀的状态。此时板材的机械性能和耐水性能达到最佳。随着活化剂含量的增加,在高倍显微镜的拍摄下纤维表面展现出平整光滑的一层物质,由于使用尿素和 PEG 活化剂冷冻活化处理,使得纤维部分溶解,在高温高压的情况下重新聚合形成表面一层光滑的纤维聚集体。这种光滑平整的表面层可能与表面含量增加的 SiO_2 有关,使得纤维的力学性能、表面形态和表面耐水性得到提高。冷冻机械处理是一种有效的纤维脱胶方法^[82],使得纤维与纤维间的胶质减少增加纤维间活性基团的裸露,从而增加纤维与纤维间的粘结力。活化剂含量为 25%(A-5)在不同冷冻时间下的秸秆纤维板材的表面呈现出多根纤维纠缠表面互相粘连互溶的状态,但纤维表面的溶剂残余过多,导致其最终的表面粘附力有所下降。活化剂在表面均匀分散有利于板材力学性能的提高,增加纤维与纤维间的互相粘结的表面积,故纤维板材在活化剂含量为 20%时板材的力学性能达到最佳。

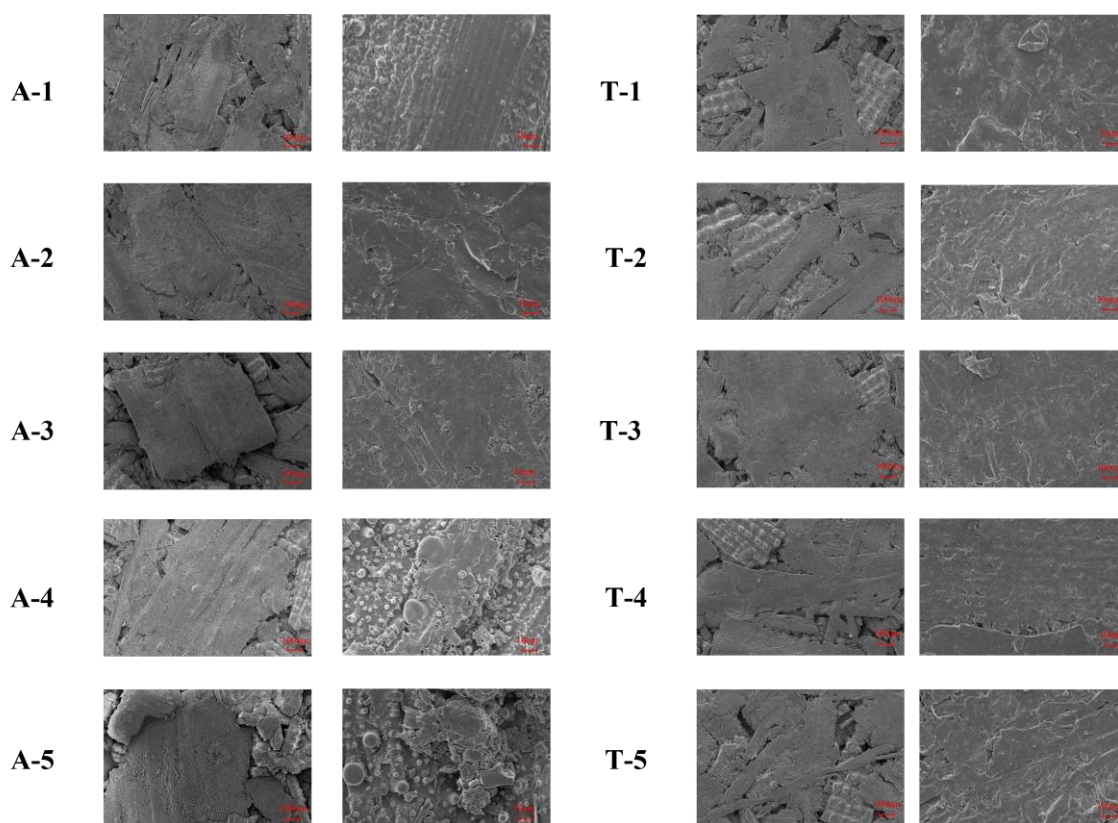


图 4-2 无胶秸秆纤维板的 SEM 表面形貌

Fig. 4-2 SEM surface morphology of non adhesive straw fiberboard

随着冷冻时间的增加可以看出在冷冻时间为 25 min(T-1), 30 min(T-2), 60 min(T-3)时随着冷冻时间的增加, 纤维表面的呈现出热压后纤维颗粒熔融黏附的状态。看得出在 25 min 时纤维与纤维间的空隙较大, 在冷冻时间达到 60 min 时纤维与纤维间的空隙较小, 纤维之间的链接相对紧密, 这有利于板材成型力学性能和耐水性的提升。在冷冻时间达到 90 min(T-4), 120 min(T-5)时纤维与纤维间的粘结情况相对紧密, 通过放大 10 μm 的图片可以清晰的看出板材表面呈现出一层胶状物质, 这种物质有利于板材表面的光滑平整, 究其原因可能是因为尿素和 PEG 活化剂冷冻活化处理后形成了一层致密的薄膜这层薄膜既提升了板材的光滑性, 也对纤维与纤维间的粘结提供正向作用, 并且该薄膜也有利于提升板材外观结合光学显微镜下板材的外观形貌提升了板材的外观质感。

(2)无胶纤维板材的红外分析

图 4-3 为不同预处理无胶秸秆纤维板的 FTIR, 结合表 4-1 分析显示未处理秸秆(黑色曲线)和冷冻活化处理秸秆(红色曲线)在 1044 cm^{-1} (C-O 伸缩振动)、 1466 cm^{-1} (C-H 弯曲振动)、 1664 cm^{-1} (C=O 伸缩振动)、 2922 cm^{-1} (C-H 伸缩振动)和 3338 cm^{-1} (O-H 伸缩振动)处的峰强度有所变化。冷冻活化处理通过尿素和 PEG 的混合液在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 2 h, 引发尿素与羟基反应, 增加羟基基团, 从而增强纤维与活化剂的粘附性。

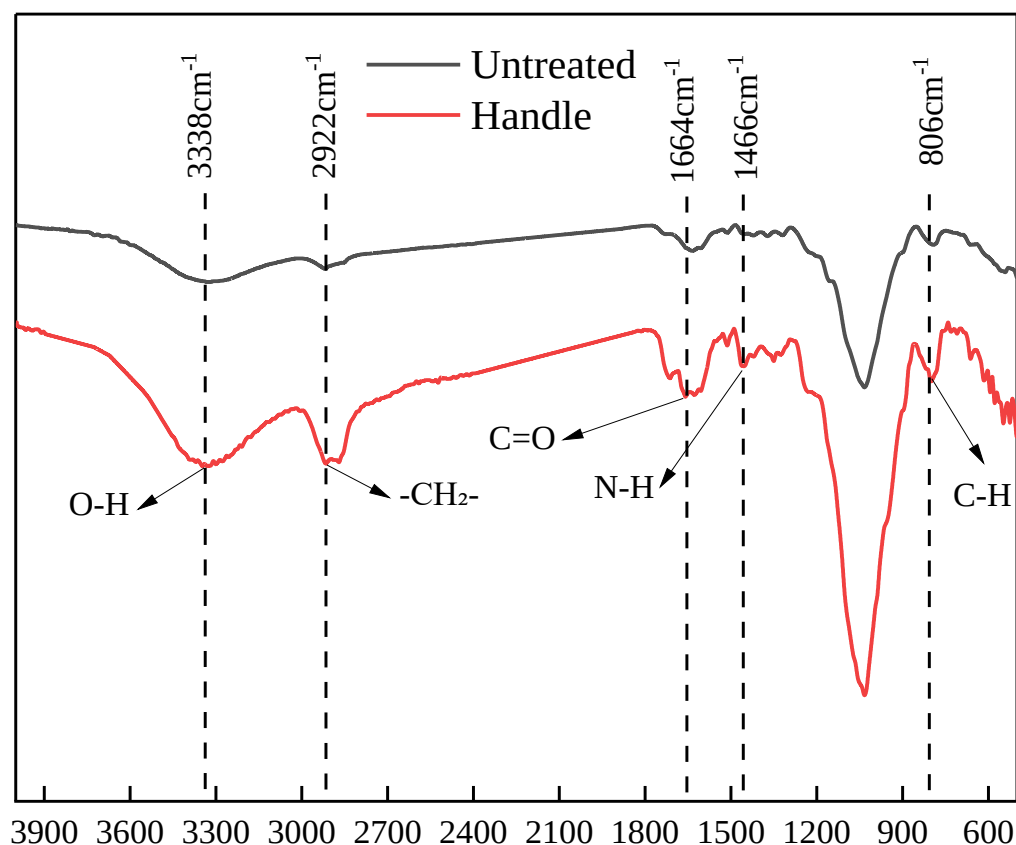


图 4-3 不同预处理无胶秸秆纤维板的 FTIR

Fig. 4-3 FTIR analysis of non adhesive straw fiberboard with different pretreatments

表 4-1 秸秆纤维红外光谱中吸光度带的归属

Table 4-1 Attribution of absorbance bands in infrared spectra of straw fibers

/cm ⁻¹	化学基团	化学键
3338	O-H 伸缩振动	羟基(O-H)
2922	C-H 伸缩振动	烷烃中的 C-H 键
1664	C=O 伸缩振动	羰基(C=O)
1466	N-H 弯曲振动	氨基(-NH ₂)
806	C-H 伸缩振动	烷基中的 C-H 键

纤维素膨胀并部分溶解在 NaOH 的水溶液中^[83], 结构通过碱处理转化为纤维素 II^[84]。纤维素 I 是由纤维素的分子内氢键形成的, 纤维素 II 是由分子内和分子间氢键形成的结构。这意味着纤维素 II 比纤维素 I 具有更多不同的氢键状态^[85]。PEG 中的醚键通过氢键增加表面亲水性和化学活性, 可能引发新的交联结构, 进一步提高纤维板的机械性能和耐水性。通过引入和强化羟基和氨基等功能基团^[86], 冷冻活化工艺显著提高了秸秆纤维板的机械强度和耐用性, 同时使用环保的尿素和 PEG, 增加了纤维板的可持续性。冷冻活化处理增加了羟基和烷烃(C-H)键, 导致分子间氢键和范德华力增强, 使纤维更加紧密结合, 从而提高了板材的机械强度。羟基(O-H 键)的增加使纤维之间结合更紧密,

羟基可以通过氢键与其他分子相互作用,从而增强纤维之间的结合力,提高板材的机械强度^[87]。烷烃的增加烷烃 C-H 键是一种强而稳定的共价键,不易受到化学试剂的攻击和破坏。烷烃基团通常是疏水的,增加 C-H 键可以减少板材吸水性,结合接触角可得出板材经过冷冻活化处理表面耐水性增强^[88]。羰基(C=O 键)的增加,羰基是极性键,增加极性键可以使分子间的范德华力(如偶极-偶极相互作用)增强,从而提高材料的整体强度。醚键(C-O-C 键)的增加醚键本身具有较高的化学稳定性,不易与化学试剂发生反应,冷冻活化处理后使板材更能抵抗化学品的侵蚀,延长其使用寿命^[89]。

(3)无胶纤维板材的 XPS 分析

图 4-4 为不同预处理无胶秸秆纤维板的 XPS 图,图(a)为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 总峰;(b)未处理秸秆纤维的 XPS 分析;(c)冷冻活化处理秸秆纤维的 XPS 分析。从表 4-2 数据中可以看出,冷冻处理及其活化处理对纤维板材表面元素组成产生了显著影响。

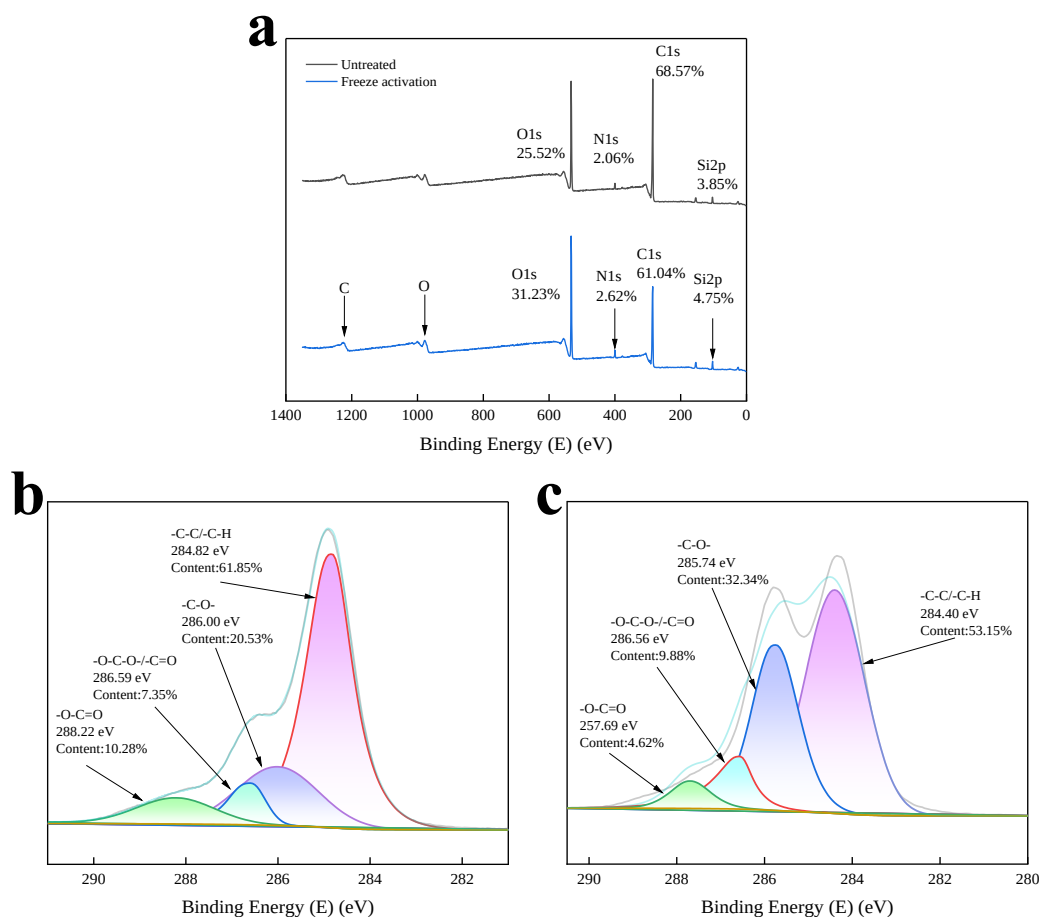


图 4-4 不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 分析: (a)为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 总峰; (b)未处理秸秆纤维的 XPS 分析;(c) 冷冻活化处理秸秆纤维的 XPS 分析

Fig. 4-4 XPS analysis of straw fibers under different pretreatment conditions: (a) represents the total XPS peak of straw fibers under different pretreatment conditions; (b) XPS analysis of untreated straw fibers; (c) XPS analysis of straw fiber treated by freeze activation

表 4-2 无胶纤维板中各种元素含量比例

Table 4-2 Proportion of various elements in non adhesive fiberboard

元素	未处理	冷冻活化
C1s(碳)	68.57%	61.04%
O1s(氧)	25.52%	31.23%
N1s(氮)	2.06%	2.62%
Si2p(硅)	3.85%	4.75%

未处理样品中, 碳、氧、氮和硅的含量分别为 68.57%、25.52%、2.06%和 3.85%。冷冻活化处理进一步导致碳含量降至 61.04%, 氧含量增至 31.23%, 氮含量略降至 2.62%, 而硅含量显著增加至 4.75%。这些变化表明, 氧含量的增加(O1s)处理过程中, 使用尿素和 PEG 引入更多的羟基^[90]和羰基, 增加了氧的含量^[91]。更多的羟基和羰基能够形成更多的氢键, 增强纤维之间的相互作用力, 提高机械强度。氮含量的变化(N1s)适量的氮含量增加有助于形成更多的交联结构, 提升材料的机械性能。硅含量的增加(Si2p)二氧化硅的富集, 可能是冷冻活化处理过程中, 纤维表面与活化剂之间发生了深入的结合反应。二氧化硅的相对浓度增加, 可能是由于处理过程中有机成分的去除, 导致无机成分的相对富集。结合 XRD 和红外分析可知 Si 含量的增加是由于处理后纤维表面和细胞壁积累的 SiO₂ 更多的裸露出来, 这有利于材料机械强度的提升^[92]。SiO₂ 的化学惰性较强, 也有利于材料的化学稳定性的增加。

(4)不同预处理纤维板材的 XRD

图 4-5 为不同预处理无胶秸秆纤维板的 XRD, 图中可以看出 19.3°、21.1°(纤维素)这些峰通常与纤维素的晶体结构有关, 表明纤维素在秸秆中的存在。

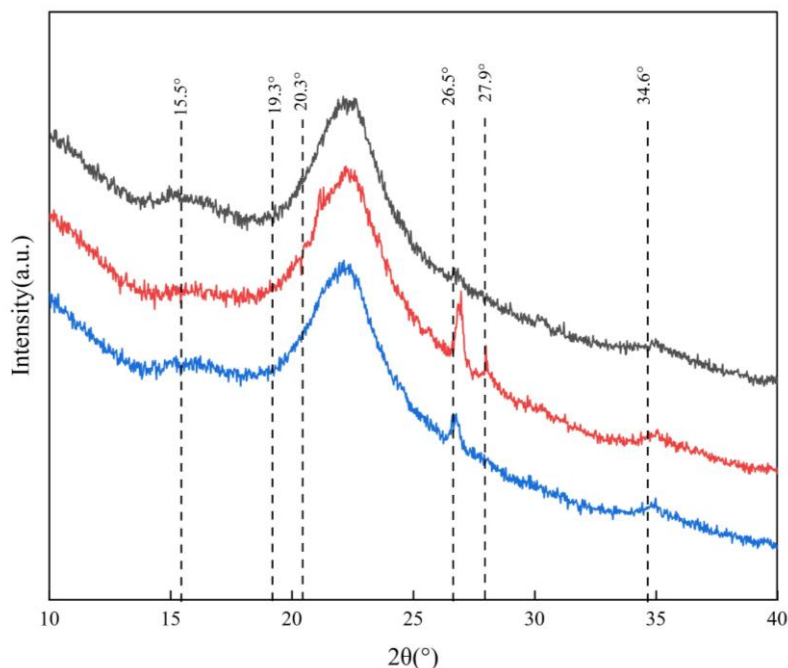


图 4-5 不同预处理无胶秸秆纤维板的 XRD

Fig. 4-5 XRD analysis of non adhesive straw fiberboard with different pretreatments

图中 $26.5^{\circ}(\text{SiO}_2)$ 这是典型的二氧化硅(石英)的衍射峰, 表明样品中含有 SiO_2 。 $27.9^{\circ}(\text{SiO}_2)$ 也是二氧化硅的衍射峰, 进一步确认了 SiO_2 的存在。 26.5° 和 27.9° 的峰强度增加, 冷冻活化处理后, 二氧化硅峰强度增加, 表明 SiO_2 含量增多。一种晶体物质, 即 26.5° 石英(SiO_2)。水稻秸秆表面有一定量的 SiO_2 。这是由于水稻在生长过程中会从土壤中吸收硅元素, 并在其细胞壁和表面积累二氧化硅^[93]。石英作为一种硬质矿物, 能够增加秸秆的机械强度。这在自然环境中有助于秸秆抵抗物理磨损。通过冷冻活化处理, 秸秆表面裸露出更多的 SiO_2 。结合 SEM 微观表面形态分析, 秸秆纤维表面光滑平整, SiO_2 在板材表面和内部均匀分布, 并增加表面粗糙度, 从而有助于纤维间的界面粘合^[94]。冷冻活化处理会破坏秸秆纤维中纤维素间的氢键, 提高羟基的反应活性并增加活性羟基的数量, 从而有利于板材的表面粘附力与纤维和纤维间的结合力, 使板材在无胶的前提下也可以通过自身的机械纠缠和表面粘合力结合成纤维板材。

4.2.1 制备工艺对纤维板材力学性能的影响

(1) 不同活化剂占比对板材机械性能的影响

图 4-6 为不同活化剂占比无胶秸秆纤维板的力学性能, 在不同活化剂占比下纤维板材的拉伸强度(a)、弯曲强度(b)和内胶合强度(c)都呈现出先增大后减小的趋势。活化剂含量在从 12.5% 逐渐提高到 25% 的占比, 在到达 20% 时板材的各项力学性能达到最佳, 此时板材的拉伸强度为 7.49 MPa, 弯曲强度为 13.33 MPa, 内胶合强度为 0.22 MPa。

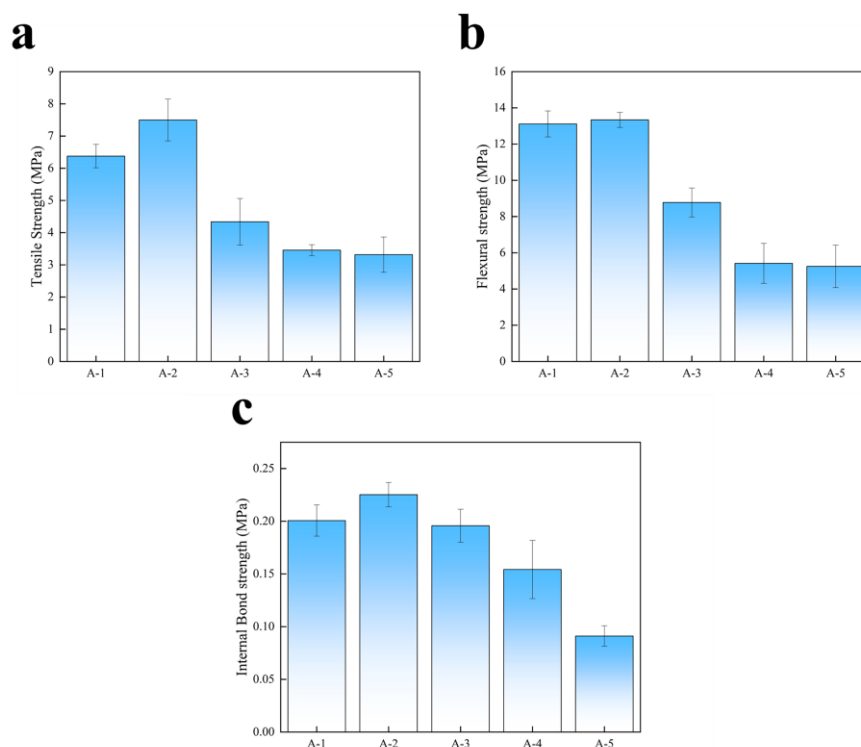


图 4-6 不同活化剂占比无胶秸秆纤维板的力学性能; (a)拉伸强度; (b)弯曲强度; (c)内胶合强度

Fig. 4-6 Mechanical properties of non adhesive straw fiberboard with different proportions of activators; (a) Tensile strength; (b) Bending strength; (c) Internal bonding strength

根据上述 SEM 表面形态的分析, 力学性能随着活化剂占比的上升而上升的原因可能是由于活化剂在占比过低时纤维表面的活化剂较少, 与秸秆表面接触的表面积少小, 导致活化剂与纤维表面基团的反应不完全。活化剂中的尿素和 PEG 通过形成氢键^[7]和粘附作用, 有效提高了纤维间的结合力, 使板材更加坚固和稳定。当活化剂含量不足时, 其作用减弱, 导致纤维间结合不充分, 从而降低板材的力学性能。随着活化剂含量的增加, 纤维表面发生充分的反应, 最终在活化剂含量达到 20% 时反应达到饱和状态, 故此时纤维板材的机械性能最高。

(2) 不同冷冻时间对板材机械性能的影响

图 4-7 为不同冷冻时间无胶秸秆纤维板的力学性能, 在不同冷冻时间下纤维板材拉伸强度(a)、弯曲强度(b)和内胶合强度(c)也呈现先增加后减小的趋势。板材的冷冻时间在 0-1 h 呈现出增大的趋势, 在 1 h 之后板材的力学性能有略微降低的趋势。板材在冷冻时间为 1 h 时性能最好, 板材的拉伸强度为 8.25 MPa, 弯曲强度为 18.46 MPa, 内胶合强度为 0.23 MPa。冷冻处理可以促进尿素和 PEG 的结晶, 使得这些结晶结构能够更好地填充纤维间的空隙, 提高板材的密度和强度^[95]。由于随着冷冻时间的增加, 纤维表面发生的反应逐渐增强, 在时间达到 1 h 时反应达到饱和状态, 纤维的力学性能此时达到最高。

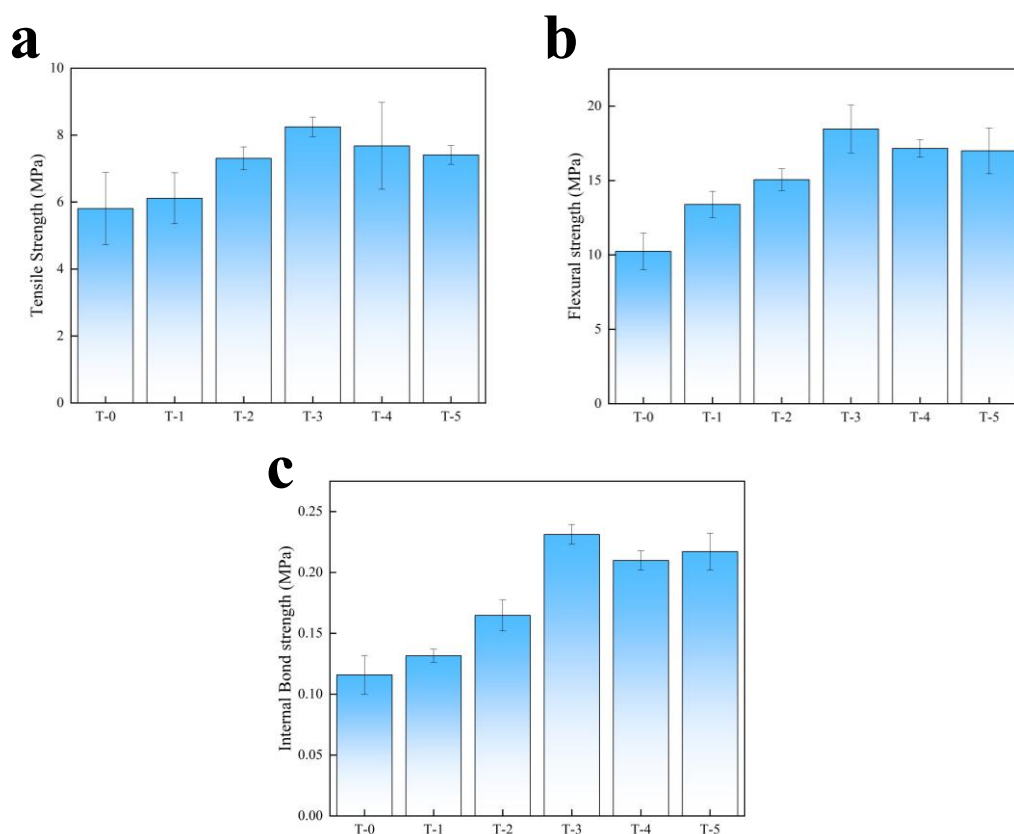


图 4-7 不同冷冻时间无胶秸秆纤维板的力学性能; (a)拉伸强度; (b)弯曲强度; (c)内胶合强度

Fig. 4-7 Mechanical properties of non adhesive straw fiberboard with different freezing times; (a)

Tensile strength; (b) Bending strength; (c) Internal bonding strength

然而, 过长的冷冻时间可能导致活化剂的过度凝结和纤维脆化, 削弱纤维间的结合

强度,进而降低板材的力学性能。因此,适当控制冷冻时间对于确保无胶秸秆纤维板材的高性能至关重要。综合经济和效率最大化考虑,在冷冻时间为 1 h 时是秸秆纤维板材的最佳制备工艺,此时制备的纤维板材各项机械性能达到最佳。

4.2.3 板材表面耐水性分析

图 4-8 为无胶秸秆纤维板的接触角变化情况,图(a)中显示冷冻活化处理纤维板材表面接触角随着活化剂比例的增加,呈现先增大后减小的趋势。在活化剂比例为 17%时,板材的耐水性最佳,水接触角达到 73.45° 。随着时间的推移,在 20 s 时,活化剂比例为 20%的板材的水接触角最大,为 58.29° ,并且其接触角变化最小。其原因可能是此时板材表面致密程度最高,从而使水接触角变化最小。图(b)显示在活化剂比例为 20%的情况下,不同冷冻时间对纤维板材接触角的影响。结果表明,当冷冻时间为 1 h 时,纤维板材的接触角达到最佳值 82.368° ,并在 20s 内降至 62.864° ,这也是不同冷冻时间中接触角变化后的最高值。

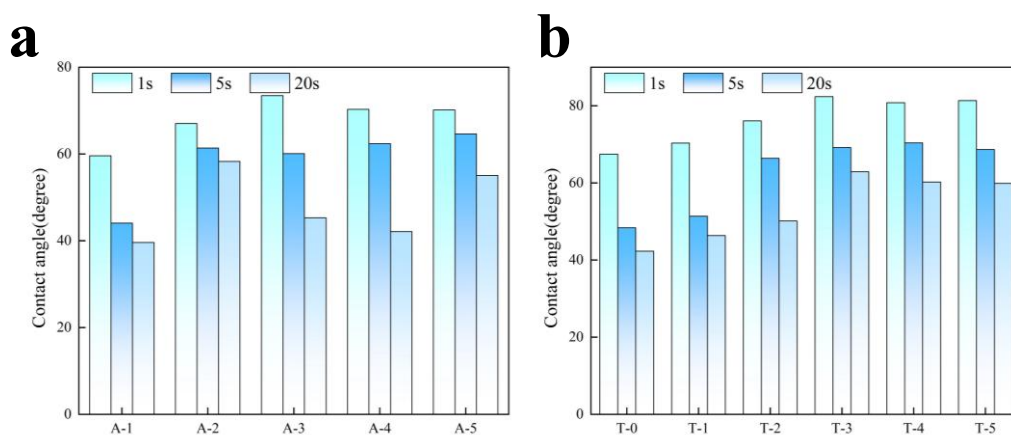


图 4-8 无胶秸秆纤维板的接触角变化情况; (a)不同活化剂占比接触角随着时间变化图; (b)不同冷冻时间接触角随着时间变化图

Fig. 4-8 Changes in contact angle of non adhesive straw fiberboard; (a) Graph of contact angle variation over time with different proportions of activators; (b) Time dependent graph of contact angle at different freezing times

由此可见,在冷冻时间为 1 h 时,纤维板材的耐水性达到最佳。SEM 图像显示,此时纤维板材表面空隙较少,纤维集合体熔融填充部分增多,导致表面较光滑,水分子难以渗入纤维板材,从而增强了板材表面的耐水性能。

4.2.5 本章小结

(1) 尿素和 PEG 的结合使用在秸秆纤维表面形成了一种有效的活化剂体系。尿素的溶解性和氢键形成能力使其能够与纤维素分子形成强有力的相互作用,PEG 则通过其优异的粘附性进一步增强了纤维间的结合力。这种复合活化剂体系在提高板材的力学性能和稳定性方面发挥了重要作用。

(2) 低温冷冻处理技术通过在 -15°C 的低温环境下对处理后的秸秆进行冷冻,使活化剂能够更好地渗透并结合到秸秆纤维中。这一处理方法提高了纤维间的结合强度,并

且板材在冷冻 1h 时力学性能最佳，达到拉伸强度为 8.25 MPa，弯曲强度为 18.46 MPa，内胶合强度为 0.23 MPa。对比 DES 法秸秆纤维力学性能有了一定的提升，其拉伸强度达提升 23.1%，弯曲强度提升 36.7%，内胶合强度提升 53.3%，但其接触角分析对比 DES 法有所降低，限制了板材在潮湿环境中的使用。

(3) 本研究方法避免了传统粘合剂中有害物质的使用，减少了环境污染和对人体健康的威胁，具有显著的环保优势。同时，由于减少了粘合剂的使用和优化了生产工艺，整体生产成本和能耗得到了有效控制，具有良好的经济效益。本章提供了一种新颖的无胶秸秆纤维板材制备方法，为秸秆资源的高效利用和无胶生物质复合材料的开发提供了理论依据和技术支持。

第5章 化学改性木质素在纤维板材中的增强机理研究

5.1 引言

板材耐水性作为影响纤维板材性能的一个重要因素，如何提高其在湿润环境中的抗水性能，仍然是一个亟待解决的问题。纤维板材的耐水性直接影响其在潮湿环境下的使用寿命和力学性能。无论是传统的木材还是秸秆基纤维板材，水分的吸收都可能导致板材的膨胀、软化，进而影响其拉伸强度、弯曲强度和使用耐久性。在实际应用中，尤其是在建筑领域，纤维板材常常需要暴露在高湿度或潮湿的环境中。因此，提升纤维板材的耐水性，是保证其长期稳定性的关键。特别是在绿色建筑材料日益受到重视的今天，提高秸秆基纤维板材的耐水性，不仅有助于提高材料的整体性能，还能促进其在建筑行业中的广泛应用。在过去的研究中，针对耐水性差的无胶秸秆基纤维板材，许多方法被提出以改善其性能。其中，利用天然或改性木质素作为粘结剂是一种行之有效的解决方案。木质素作为一种天然的生物高分子化合物，具有较强的粘附性，能够在一定程度上提高纤维板材的结合力。由于木质素的亲水性较强，其在湿润环境中的表现较差，为了克服这一问题，近年来，低共熔溶剂(DES)作为一种新型的绿色溶剂被广泛应用于木质素的改性。氯化胆碱和草酸组成的 DES 具有无毒、低挥发性、环境友好等特点，能够有效地溶解木质素，并通过化学反应改变木质素的分子结构，从而提高其与秸秆纤维的结合力，同时改善木质素的疏水性。通过这种方法，DES 改性木质素可以在不依赖合成胶粘剂的情况下，有效增强秸秆基纤维板材的力学性能和耐水性。

研究将聚焦于无胶秸秆基纤维板材的耐水性问题，探索通过 DES 改性木质素来提高板材性能的途径。耐水性是纤维板材应用中的核心问题之一，尤其对于建筑材料而言，水分吸收不仅会导致板材膨胀、形变，甚至引起力学性能的退化。通过对比不同改性比例的木质素处理后纤维板材的性能，尤其是耐水性与力学性能的变化，进一步阐述 DES 改性木质素在提升板材耐水性中的作用。通过 DES 的改性，木质素与秸秆纤维的结合力得到了显著增强，纤维板材的吸水膨胀和厚度膨胀均得到了有效控制。这些改善使得改性后的纤维板材在潮湿环境中的稳定性得到了大幅提升，表现出更好的尺寸稳定性和耐久性。此外，DES 改性木质素处理还改善了纤维板材的微观结构，使得板材的力学性能也得到了提高。这表明，DES 改性不仅能够改善纤维板材的耐水性，还能够在不依赖有害化学胶粘剂的情况下，提升板材的力学性能。

5.2 结果与讨论

5.2.1 板材的表面形貌

图 5-1 为无胶秸秆纤维板的表面形貌，板材表面呈现出一定的粗糙度，尤其在右侧图像中，表面显示有不均匀的斑点或纹理，可能是由于纤维之间的结合力不均匀或木质素分布的差异。然而，这种粗糙度在一定程度上有助于增强纤维之间的粘接力，从而提

高板材的力学性能和耐用性。此外，板材的侧面呈现出均匀的厚度，表明热压过程有效地将纤维压实，增强了板材的密度和稳定性。这些表面特征表明，采用 DES 改性木质素处理的无胶秸秆基纤维板材不仅避免了传统合成胶粘剂的环境污染，还显著提升了板材的力学性能。通过改善纤维之间的结合力和优化表面结构，该板材具有更好的拉伸强度、弯曲强度、内胶合强度及耐水性，为秸秆纤维板材在潮湿环境下使用，提供一定的基础。

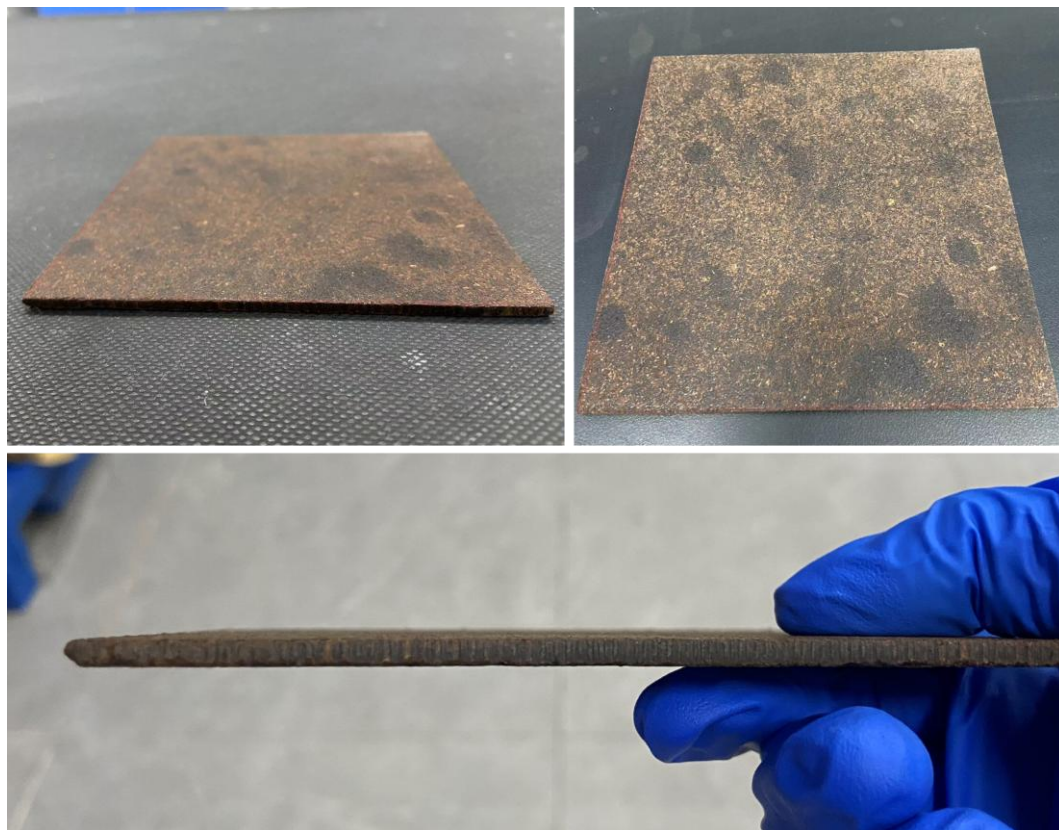


图 5-1 无胶秸秆纤维板的表面形貌

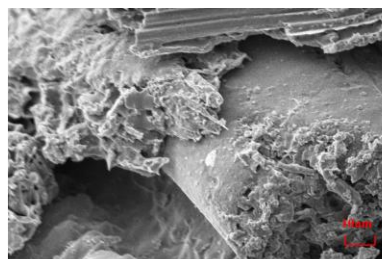
Fig. 5-1 Surface morphology of non adhesive straw fiberboard

5.2.1 耐水性提升机理研究

(1) 无胶纤维板材表面的 SEM 断面与表面形态

图 5-2 为无胶秸秆纤维板的 SEM 表面与断面形态，纤维板材的断面和表面具有明显不同的微观形态特征。在断面图中，纤维束结构清晰可见，纤维之间存在较多的孔隙和缝隙，显示出断裂面较为粗糙，表明纤维之间存在改性木质素覆盖层。而在表面图中，可以观察到纤维排列相对平整紧密，部分区域的表面覆盖有致密的黏结层，显示出较好的表面结合状态。当 DES 与木质素发生反应后，木质素发生部分解聚，同时 DES 中的草酸与木质素芳环结构发生酯化反应，生成更具极性的衍生物。这一过程使改性木质素更易均匀分散并紧密附着于秸秆纤维表面，形成连续的界面层。

Cross-section



Surface

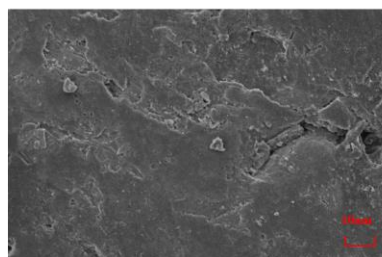
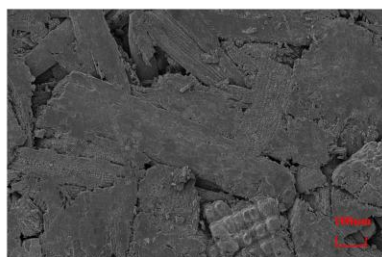


图 5-2 无胶秸秆纤维板的 SEM 表面与断面形态

Fig. 5-2 SEM surface and cross-sectional morphology of non adhesive straw fiberboard

在 40%活化剂占比条件下, SEM 观察显示纤维间隙被高含量活性木质素填充, 形成致密的三维网络结构。这种表面和断面的结构表明纤维板材在制备过程中木质素发生了一系列的反应黏附在纤维表面, 这对板材的整体力学性能和吸水性能可能产生重要影响。

(2)无胶纤维板材的红外分析

图 5-3 为不同预处理无胶秸秆纤维板的 FTIR, 改性剂(由 DES 和木质素组成)对秸秆表面化学结构的改性作用显著。

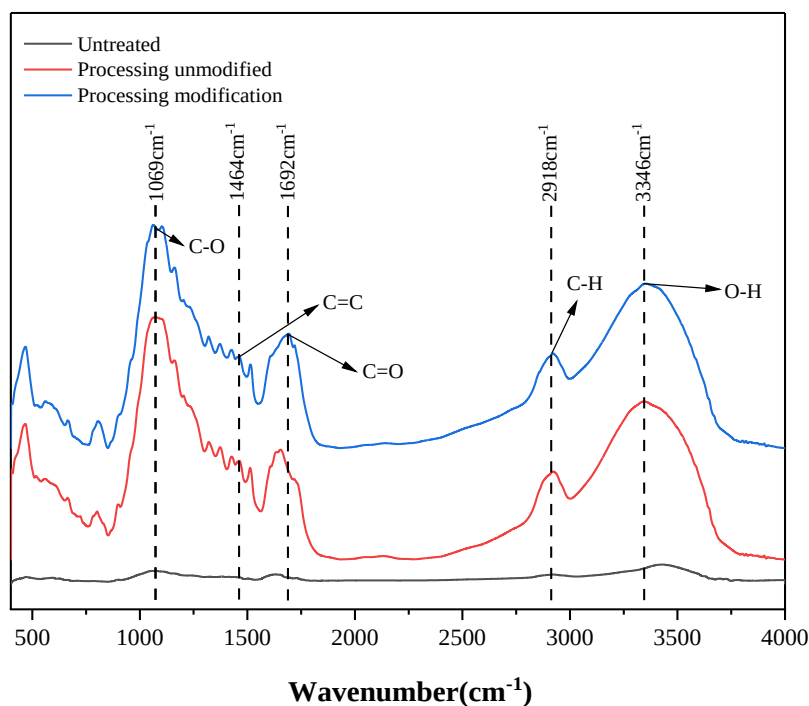


图 5-3 不同预处理无胶秸秆纤维板的 FTIR

Fig. 5-3 FTIR analysis of non adhesive straw fiberboard with different pretreatments

改性后在 3346 cm^{-1} 处的羟基(O-H)吸收峰强度显著增强, 表明 DES 的氢键供体(草酸)与秸秆纤维的主要成分发生了作用, 暴露了更多的极性羟基。这种羟基的增加提高了纤维表面的亲水性和反应活性, 同时增强了纤维间的氢键结合力。在 1692 cm^{-1} 处, 羰基(C=O)吸收峰的增强说明草酸中的羧基可能与纤维素或半纤维素发生了酯化反应或局部氧化, 进一步提高了纤维表面的极性。 $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 处芳香结构(C=C)的特征吸收峰增强, 表明木质素在改性过程中部分保留或富集, 增加了秸秆纤维表面的刚性和化学稳定性。 1069 cm^{-1} 处 C-O 键的增强可能表明纤维素经过改性后发生了酯化或氧化反应, 从而提高了纤维间的结合力和致密度。此外, 2918 cm^{-1} 处 C-H 特征峰的增强表明木质素中的烃基被引入到秸秆表面, 可能起到了一定的疏水性保护作用。综上, DES 和木质素协同作用不仅改性了秸秆表面的化学官能团, 还通过增强纤维间的化学和物理结合力, 为无胶板材的制备奠定了良好的基础。

(3) 无胶纤维板材的 XPS 分析

图 5-4 为不同预处理无胶秸秆纤维板的 XPS 图, 图(a)为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 总峰; (b)未处理秸秆纤维的 XPS 分析; (c)改性木质素处理秸秆纤维的 XPS 分析。

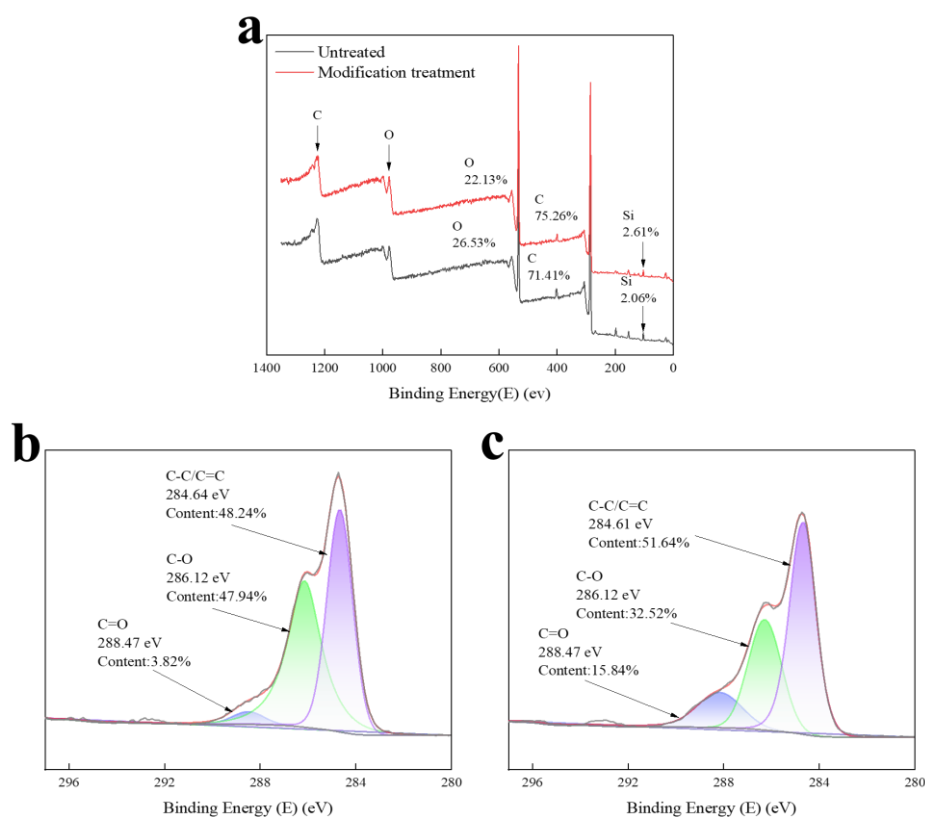


图 5-4 不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 分析: (a)为不同预处理条件下秸秆纤维的 XPS 总峰; (b)未处理秸秆纤维的 XPS 分析; (c) 改性木质素处理秸秆纤维的 XPS 分析

Fig. 5-4 XPS analysis of straw fibers under different pretreatment conditions: (a) XPS total peaks of straw fibers under different pretreatment conditions; (b) XPS analysis of untreated straw fibers; (c) XPS analysis of straw fiber treated with modified lignin

未处理样品中, 碳(C)、氧(O)、硅(Si)元素含量分别为 71.41%、26.53%、2.06%; 而 DES 改性后, C 含量显著提升至 75.26%, O 含量降至 22.13%, Si 含量微增至 2.61%。DES 处理引发的 C 含量提升主要源于木质素改性产物的表面富集。草酸的酸性环境促使秸秆中木质素的醚键断裂, 释放酚羟基和羧基, 同时通过酯化反应将草酸基团(-COO-)引入木质素芳环结构, 生成疏水性更强的草酸酯衍生物。氯化胆碱通过氢键与木质素羟基结合, 形成稳定的 DES-木质素复合物。在热压阶段(180 °C、10 MPa), 这些复合物迁移至纤维表面并固化, 形成连续的有机覆盖层。XPS 宽谱中 C1s 峰强度的增强及 O1s 峰的减弱, 印证了有机层对纤维本体的屏蔽效应, 减少了表面极性基团的暴露。Si 含量由 2.06%增至 2.61%, 其来源可能与秸秆原料中固有的硅质成分在处理过程中的再分布有关。DES 的渗透作用使原本被木质素包裹的硅微粒暴露于纤维表面, 并通过高速搅拌均匀分散。XPS 图谱中 Si2p 峰的结合能变化可能反映硅氧烷(Si-O-Si)或硅有机复合物的形成, 此类结构通常具有疏水性, 可协同 DES 改性层增强纤维表面耐水性。

(4)无胶纤维板材的 XRD 分析

图 5-5 为不同预处理无胶秸秆纤维板的 XRD, 揭示了活化剂处理对纤维结晶度与微观结构的影响。未处理样品(黑色曲线)在 15.5°和 34.9°处的衍射峰强度较弱且宽化, 表明其纤维以非晶态为主, 结晶度较低; 而 DES 处理样品(红色曲线)在相同位置的衍射峰强度显著增强, 峰形尖锐化, 说明改性后纤维的结晶度提升, 晶体结构有序性改善。DES 作为绿色溶剂, 其核心功能是通过酸性(草酸)和氢键作用(氯化胆碱)选择性溶解秸秆中的木质素。草酸的酸性环境断裂木质素分子中的醚键和酯键, 释放纤维素微纤丝, 减少木质素对纤维素的包裹; 氯化胆碱则通过氢键与残留木质素结合, 促使其从纤维素表面剥离。这一过程使得纤维素分子链得以暴露并重新排列, 原本被木质素掩盖的结晶区域得到充分释放, 从而增强衍射峰强度。

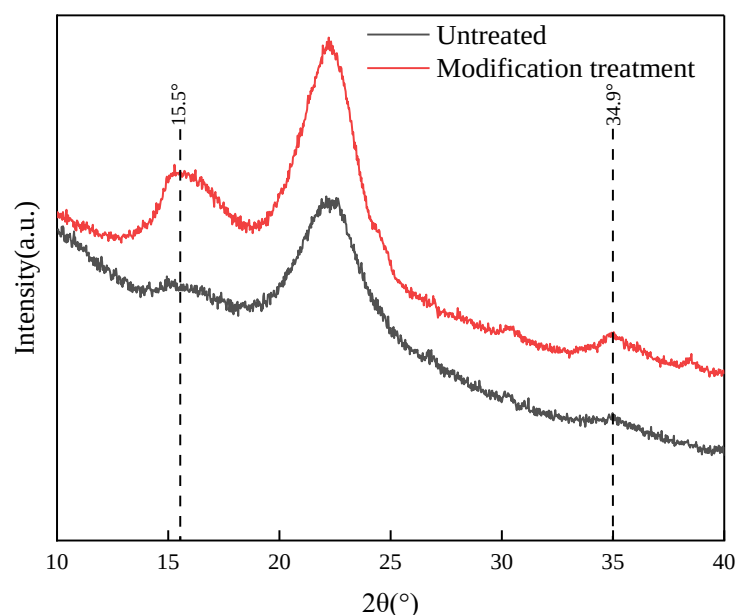


图 5-5 不同预处理无胶秸秆纤维板的 XRD

Fig. 5-5 XRD analysis of non adhesive straw fiberboard with different pretreatments

未处理样品因木质素覆盖层阻碍纤维素有序堆砌，导致衍射峰宽化，结晶度较低。而 DES 处理后，木质素溶解率提高，纤维素结晶区提升，显著提升材料结构力学性能。衍射峰强度变化(15.5°和 34.9°)直观反映了纤维素晶体结构的优化，而结晶度与非晶区的协同作用则是材料性能提升的核心。

5.2.2 制备工艺对纤维板材力学性能的影响

图 5-6 为不同活化剂占比无胶秸秆纤维板的力学性能，随着活化剂占比的增加，秸秆板材的力学性能呈现先增加后减小的趋势。其中拉伸强度(a)、弯曲强度(b)和内胶合强度(c)在活化剂含量为 40%(B-3)时达到最高值，分别为 11.8 MPa、25 MPa 和 0.32 MPa，说明适量的活化剂可以显著增强板材的力学性能。根据上述的 SEM 分析得出板材此时纤维与纤维间的活性物质木质素的含量较高，对于纤维板材力学性能的提升有重要的帮助。板材经过高温高压制备，高温促使木质素分子链段运动增强，其酚羟基与纤维表面的纤维素/半纤维素通过氢键和范德华力结合。同时草酸残留的酸性环境催化木质素与纤维间的缩聚反应，形成共价交联点。并形成致密的三维网络结构，两方面协同作用显著提升了纤维间的粘结强度，从而提升了板材的拉伸、弯曲及内胶合性能。

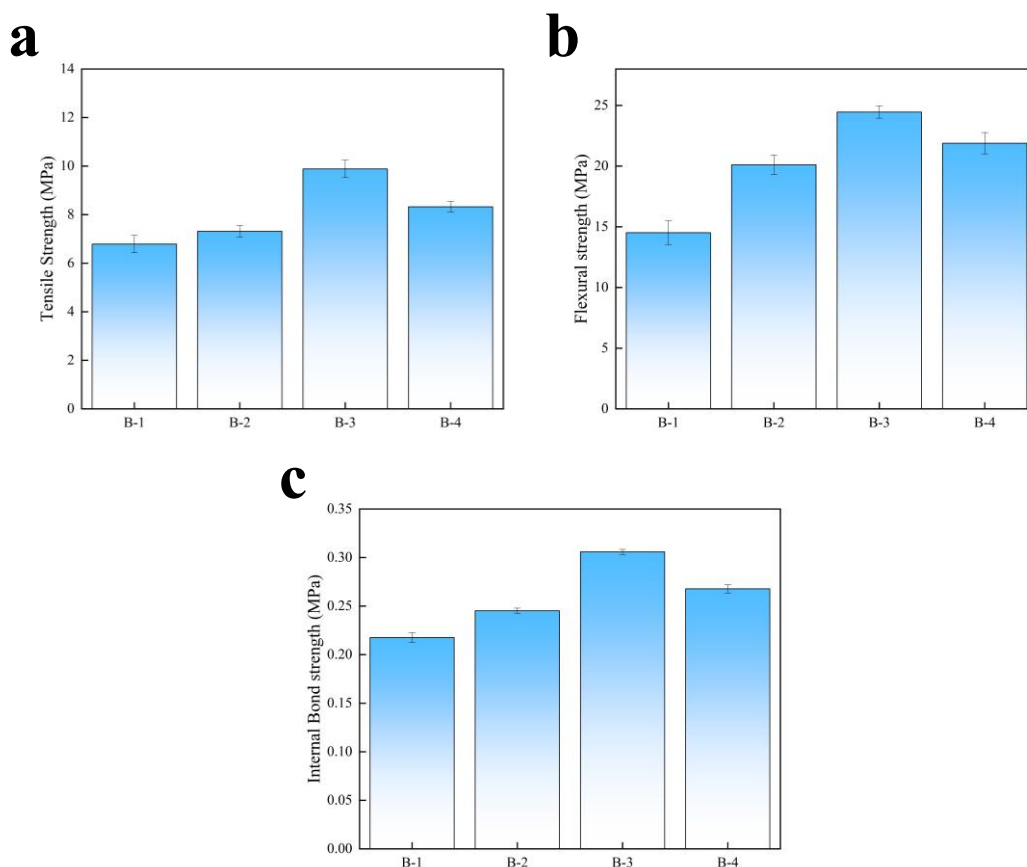


图 5-6 不同活化剂占比无胶秸秆纤维板的力学性能；(a)拉伸强度；(b)弯曲强度；(c)内胶合强度

Fig. 5-6 Mechanical properties of non adhesive straw fiberboard with different proportions of activators; (a) Tensile strength; (b) Bending strength; (c) Internal bonding strength
板材的制备经过冷冻活化，此步骤通过快速冷冻固定纤维表面活化剂的分布状态。

冰晶的形成可暂时锁住 DES-木质素复合物，防止其在后续热压前因水分迁移导致局部浓度不均。尤其在 40%活化剂比例下，冷冻使复合物均匀分布于纤维表面，为热压交联提供理想的前驱体结构。180 °C 的温度选择基于木质素的玻璃化转变温度及纤维素热稳定性。在此温度下，木质素呈现粘弹态，既能流动填充纤维间隙，又不会过度降解；10 MPa 的压力促使纤维紧密排列，同时挤出多余挥发分，减少内部缺陷；10 min 的热压时间平衡了交联反应速率与能耗效率，确保界面结合的充分发展。当活化剂比例进一步增加到 50%(B-4)时，拉伸强度和内胶合强度均有所下降，可能是因为过量 DES 持续作用于木质素，导致其分子链过度解聚，失去作为粘结剂所需的适度聚合度。解聚产物可能以小分子形式迁移至纤维间隙，无法形成连续网络，反而充当“润滑剂”，削弱纤维间的摩擦锚定效应。高比例活化剂引入的 DES 难以在后续热压阶段完全去除。残留的氯化胆碱吸湿性强，在板材使用过程中可能吸收环境水分，引发体积膨胀，而草酸残留的酸性环境长期作用可能导致纤维组分的水解降解，所以控制活化剂一定的比例有利于纤维板材力达到优异的力学性能。

5.2.3 板材表面耐水性分析

(1)无胶纤维板材的接触角测试

图 5-7 为无胶秸秆纤维板的接触角变化情况，图(a)为不同活化剂占比纤维板材接触角随着时间变化，随着活化剂比例的增加，秸秆板材的初始接触角逐渐增大，表面疏水性显著增强。从实物图(b)可以看出 B-4 组(活化剂含量 50%)的初始接触角最大，达到 114.8°，且随时间延长至 20s 时下降幅度最小，仅降至 85.7°，表现出最优的防水性能。相比之下，活化剂含量较低的 B-1 组(活化剂含量 20%)初始接触角仅为 85.7°，20s 后降至 76.7°，表明其表面润湿性更高。由此可见较高比例的活化剂处理能够显著提升秸秆板材的疏水性和稳定性。

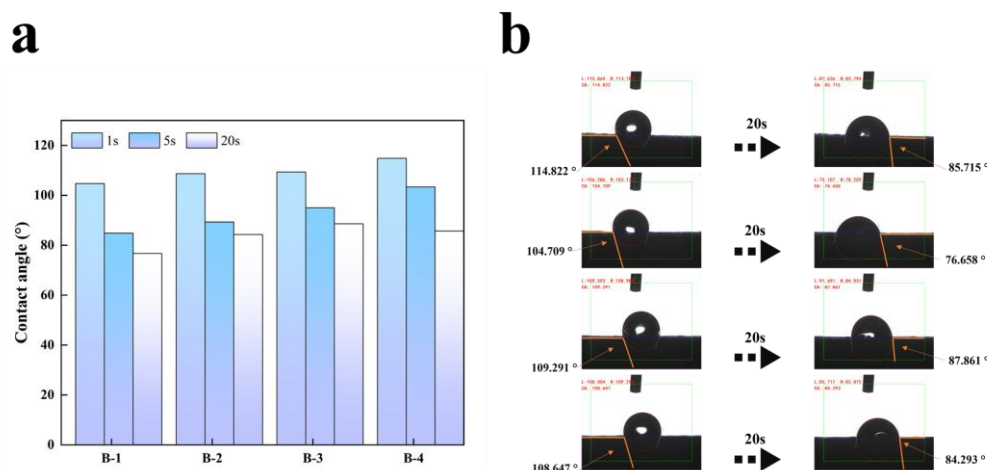


图 5-7 无胶秸秆纤维板的接触角变化情况；(a)不同活化剂占比接触角随着时间变化图；(b)不同活化剂占比接触角随着时间变化实物图

Fig. 5-7 Changes in contact angle of non adhesive straw fiberboard; (a) Graph of contact angle variation over time with different proportions of activators; (b) Physical image of the variation of contact angle over time with different proportions of activators

氯化胆碱/草酸 DES 作为活化剂核心组分, 其作用不仅限于增强纤维间结合, 更通过化学改性木质素显著提升表面疏水性。草酸的酸性特性促使木质素分子中醚键断裂, 暴露出更多酚羟基, 同时通过酯化反应在木质素芳环上引入疏水性酯基(如草酸酯)。氯化胆碱则通过氢键与木质素羟基结合, 形成稳定的疏水-亲水微区结构。随着活化剂比例增加, DES 对木质素的溶解与改性程度加深, 更多疏水基团(酯基、甲基等)被引入纤维表面, 形成致密的低极性覆盖层。B-4 组中, 高比例活化剂确保木质素改性充分, 表面能显著降低, 接触角增大, 且随时间下降缓慢, 表明其表面化学稳定性更高。

(2)无胶纤维板材的吸水率和厚度膨胀率

图 5-8 为无胶秸秆纤维板的吸水率和厚度膨胀率变化情况。从图(a)和(b)可以看出随着活化剂占比的增加, 板材的吸水率和厚度膨胀率均呈现下降趋势, 特别是在活化剂比例为 50%时, 吸水率和厚度膨胀率均达到最低值, 分别为 23%和 8%。这表明较高比例的活化剂可以有效降低板材的吸水性和厚度膨胀程度, 从而提高其尺寸稳定性。根据纤维板材国家标准(GB/T 17657-2013), 纤维板材的厚度膨胀率一般要求不超过 40%, 本实验中活化剂占比为 40%和 50%的板材厚度膨胀率均满足国家标准。其耐水性提升的原因可能因为 DES 作为活化剂, 通过溶解与改性木质素, 重塑纤维间界面结构。高比例活化剂喷涂于秸秆纤维表面后, 在热压阶段促使改性木质素充分流动并填充纤维间隙, 形成连续致密的粘结层。这一过程显著降低材料内部孔隙率, 减少水分渗透的毛细通道。结合扫描电镜分析可推测, B-4 组纤维表面因活化剂富集, 微观孔隙尺寸缩小且分布均匀, 而低比例组(如 B-1)因活化剂不足, 纤维间存在未填充区域, 形成连通孔隙网络, 导致吸水率升高。此外, 进行 180℃ 高温热压进一步压缩纤维预制体, 挤出内部残留空气与挥发分, 增强结构密实度, 从而抑制吸水膨胀。

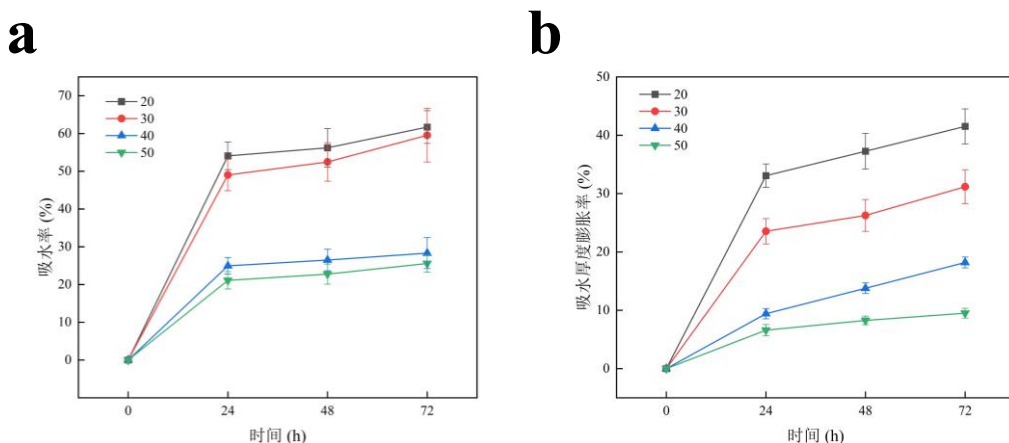


图 5-8 无胶秸秆纤维板的吸水率和厚度膨胀率变化情况; (a)不同活化剂占比吸水率随着时间变化图; (b)不同活化剂占比吸水厚度膨胀率随着时间变化图

Fig. 5-8 Changes in water absorption rate and thickness expansion rate of non adhesive straw fiberboard; (a) Time dependent graph of water absorption rate with different proportions of activators; (b) Time dependent graph of water absorption thickness expansion rate with different proportions of activators

DES 的化学改性效应是提升耐水性的关键。草酸的酸性环境促使木质素分子中醚键

断裂, 释放酚羟基的同时, 通过酯化反应在芳环上引入疏水性草酸酯基团。氯化胆碱则通过氢键与木质素羟基结合, 形成兼具疏水-亲水微区的稳定复合物。随着活化剂比例增加, 木质素改性程度加深, 纤维表面覆盖的疏水基团(酯基、甲基等)密度升高, 显著降低材料表面能。接触角测试显示, B-4 组初始接触角达 114.8° , 且随时间下降缓慢, 表明其表面疏水层能有效阻隔水分吸附。疏水化改性不仅减少液态水的直接渗透, 还抑制了水分子通过氢键与纤维表面羟基的相互作用, 从而降低吸水率与膨胀率。

5.2.4 本章小结

(1) 通过 XPS 分析, 未处理和经 DES 改性木质素处理的纤维表面元素分布发生显著变化。改性后样品中碳元素含量增加, 而氧元素比例减少, 说明改性过程去除了部分亲水性官能团, 同时引入了更多疏水性基团。这一变化表明, DES 改性显著提升了秸秆纤维的表面疏水性和化学反应活性, 为纤维间的结合强度提供了改进基础。通过 XRD 分析可以看出, 经过 DES 改性木质素处理后, 纤维板的主要衍射峰强度有所增强, 尤其在 15.5° 和 34.9° 附近的峰值更加明显。这表明纤维的结晶区比例提高, 非晶区的无序性下降, 纤维内部结构趋于有序化。这种结构的优化可能直接提升纤维板的力学性能和耐水性。

(2) 改性处理后的纤维板表现出优异的力学性能, 板材在活化剂含量为 40% 时其拉伸强度、弯曲强度和内结合强度达到最高为 11.8 MPa、25 MPa 和 0.32 MPa。其力学性能对比冷冻活化法得到提升, 其弯曲强度提升 35.4%, 拉伸强度提升 43.0%, 内胶合强度提升 39.1%, 得益于纤维表面化学特性的优化和微观结构的重组。增强的纤维间结合强度和更高的结晶度共同提升了板材的抗弯强度和内胶合强度, 显著增强了其承载能力, 使其更适用于实际工程应用中的高强度需求。

(3) 基于 DES 改性木质素制备的无胶秸秆基纤维板材, 展现了良好的力学性能和耐水性, 具有广泛的应用潜力。未来, 随着绿色建筑材料需求的不断增加, 该技术可为环保建筑提供一种可持续的解决方案。首先, 改性木质素不仅提高了板材的综合性能, 还避免了传统胶粘剂带来的环境污染问题。其次, 通过进一步优化 DES 改性工艺参数, 可能进一步提高板材的强度、耐久性和耐水性, 满足更严苛的工程应用需求。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本研究以农业废弃物秸秆为原料,通过三种绿色改性方法(DES 表面改性、冷冻活化法及改性木质素添加)制备了无胶秸秆基纤维板,并系统分析了其力学性能、耐水性与粘结机理。主要结论如下:

(1) DES 表面改性法

通过氯化胆碱/草酸 DES 的协同作用,秸秆纤维表面羟基(-OH)的暴露量显著增加(FTIR 分析表明-OH 特征峰强度提升),同时草酸的酸性刻蚀作用选择性去除纤维表面无定形区半纤维素,暴露出更多纤维素微纤丝。在 180°C 热压过程中,纤维表面游离羟基通过缩合反应形成致密氢键网络(XPS 显示 O-C-O 键含量增加),拉伸强度提升至 6.7 MPa(较初始工艺 2.09 MPa 提升 224%),弯曲强度达 13.5 MPa(初始工艺 3.21 MPa,提升 320%),但内胶合强度仅 0.15 MPa(初始工艺 0.05 MPa,提升 200%),表明界面结合仍以物理键为主。疏水改性方面,DES 处理诱导木质素迁移至纤维表面(SEM-EDS 显示木质素覆盖率提升),形成疏水屏障层,接触角从 47.5°跃升至 125.5°。

(2) 冷冻活化法

基于尿素-PEG 复合体系的低温冷冻(-15°C)诱导纤维表面羟基定向排列,同时冰晶生长产生的机械应力促使纳米 SiO₂ 颗粒在纤维表面富集。通过“冷冻活化-热压固化”协同效应,拉伸强度达 8.25 MPa(较 DES 法提升 23.1%),弯曲强度 18.46 MPa(较 DES 法提升 36.7%),内胶合强度提升至 0.23 MPa(提升 53.3%),验证了氢键与物理互锁的协同增强机制。但低温处理导致部分 PEG 残留,亲水性组分使接触角仅 82.37°,限制了其在潮湿环境的应用。

(3) 改性木质素添加法

为解决冷冻活化板材耐水性不足,引入 DES 改性木质素构建梯度疏水界面。木质素通过酚羟基与纤维素的酯化交联(FTIR 检测到 1735 cm⁻¹酯键特征峰)及 π - π 堆积作用,形成三维增强网络。40%添加量下,弯曲强度达 25 MPa(较冷冻活化法提升 35.4%),拉伸强度 11.8 MPa(较冷冻活化法提升 43.0%),内胶合强度 0.32 MPa(提升 39.1%),表明界面结合从物理主导转向化学键主导。XPS 分析显示表面 C/O 比和 C-H 键含量占比均有所提升,接触角提升至 114.8°,同时木质素纳米微球(SEM 显示粒径 150-300 nm)填充纤维孔隙,使吸水率降至 20%,厚度膨胀率仅 8%,吸水率和厚度膨胀率均达到室外纤维板材的使用标准。最终实现力学与耐水性的双重提升。

6.2 创新点

(1)将氯化胆碱/草酸组成的 DES 体系引入秸秆纤维表面改性,通过氢键供体与受体的协同作用,选择性解构木质素-纤维素复合结构,显著增加纤维表面羟基的暴露量,并

在热压过程中使游离羟基通过缩合反应形成致密氢键网络，同时诱导木质素迁移至纤维表面形成疏水屏障，实现力学性能与疏水性的双重提升，且摒弃传统胶黏剂，为无胶板材的绿色制备提供新路径。

(2)采用尿素与聚乙二醇(PEG)复合活化体系结合低温冷冻(-15℃)工艺，尿素破坏纤维素结晶区释放羟基活性位点，PEG 增强纤维结合，冷冻过程促使纳米 SiO₂颗粒在纤维表面富集，使力学性能进一步提升，方案兼具高效性与环保性。

(3)通过 DES 改性木质素，将其作为天然胶黏剂引入秸秆纤维体系，DES 的酸性环境促使木质素醚键断裂，并通过酯化反应在芳环上引入疏水草酸酯基团，改性木质素在纤维间隙形成致密三维网络，实现弯曲强度、内胶合强度的显著提升，同时疏水基团覆盖降低表面能，使吸水率和厚度膨胀率大幅降低，满足室外板材国家标准，该技术通过生物质自身成分优化界面结构，进一步拓展了秸秆纤维板材在耐水性能方面的提升路径和应用范围。

6.3 展望

尽管本研究取得了一定成果，但无胶秸秆基纤维板的工业化应用仍面临挑战，未来可从以下方向深入探索：

(1) 工艺优化与机理研究

进一步探究不同 DES 组分(如氢键供体/受体比例)对纤维改性的影响机制，并开发低温、低能耗的热压工艺。结合分子动力学模拟，揭示木质素与纤维素/半纤维素的动态交联机理，优化界面结合强度。

(2) 性能提升与功能化设计

引入纳米材料(如纳米 SiO₂、纤维素纳米晶)构建多尺度增强结构，提升板材的抗冲击性与阻燃性。开发光催化或抗菌功能涂层，扩展纤维板在室内装修、医疗包装等领域的应用场景。

(3) 多源废弃物协同利用

将秸秆与其他农业废弃物(如稻壳、甘蔗渣)复合，开发多元化生物基复合材料，提升资源利用效率。

总结：无胶秸秆基纤维板的研发是推动绿色建材发展的重要方向。未来研究需兼顾性能、成本与环保性，通过跨学科协同创新，加速其从实验室向市场的转化，为“双碳”目标与循环经济提供可持续解决方案。

参考文献

- [1] MOHANTY A K, VIVEKANANDHAN S, PIN J M, et al. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations [J]. *Science*, 2018, 362(6414): 536-42.
- [2] SUN Z, DUAN Y, AN H, et al. Research Progress and Application of Natural Fiber Composites [J]. *Journal of Natural Fibers*, 2023, 20(2): 2206591.
- [3] PĖDZIK M, JANISZEWSKA D, ROGOZIŃSKI T. Alternative lignocellulosic raw materials in particleboard production: A review [J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 174: 114162.
- [4] GOODMAN B A. Utilization of waste straw and husks from rice production: A review [J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, 5(3): 143-62.
- [5] MA Y, SHEN Y, LIU Y. State of the art of straw treatment technology: Challenges and solutions forward [J]. *Bioresour Technol*, 2020, 313: 123656.
- [6] PRASAD V, ALLIYANKAL VIJAYAKUMAR A, JOSE T, et al. A Comprehensive Review of Sustainability in Natural-Fiber-Reinforced Polymers [J]. *Sustainability*, 2024, 16(3): 1223.
- [7] 胡畔, 冉阳杨, 王望. 无胶纤维板实验室研究与探索 [J]. *中国人造板*, 2025, 32(01): 33-9.
- [8] 赵东洋, 杨煜, 陈峰, 等. 环保型秸秆人造板的研究与展望 [J]. *山东林业科技*, 2023, 53(05): 106-12+5.
- [9] 苏琼, 卢新宇, 石小琴, 等. 无胶秸秆基纤维板的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(04): 1750-63.
- [10] SETTER C, ZIDANES U L, DE NOVAIS MIRANDA E H, et al. Influence of wood species and adhesive type on the performance of multilaminated plywood [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(36): 50835-46.
- [11] REN J, YU P, XU X. Straw Utilization in China—Status and Recommendations [J]. *Sustainability*, 2019, 11(6): 1762.
- [12] CHEN H, WU Q, REN X, et al. A fully bio-based adhesive with high bonding strength, low environmental impact, and competitive economic performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153198.
- [13] PENG Z, JIANG X, SI C, et al. Advances of Modified Lignin as Substitute to Develop Lignin-Based Phenol-Formaldehyde Resin Adhesives [J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(15): e202300174.
- [14] WANG S, YU Y, DI M. Green Modification of Corn Stalk Lignin and Preparation of Environmentally Friendly Lignin-Based Wood Adhesive [J]. *Polymers (Basel)*, 2018, 10(6): 631.

- [15] YOUNESI-KORDKHEILI H, PIZZI A. Modification of nanolignin by deep eutectic solvent to improve the properties of phenol-formaldehyde resin [J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2024, 82(6): 2099-108.
- [16] GONG X, LIU T, YU S, et al. The preparation and performance of a novel lignin-based adhesive without formaldehyde [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 153: 112593.
- [17] NARDI M, CESERACCIU L, SCRIBANO V, et al. Sustainable adhesives: Exploring boronic ester vitrimers containing lignin microparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153400.
- [18] YOUNESI-KORDKHEILI H, PIZZI A, ERFANI S, et al. The synthesis of maleated nanolignin–polyvinyl alcohol–hexamine resin as a cold-setting wood adhesive [J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2023, 82(1): 159-66.
- [19] LIU Z, ZHANG X, ZHOU W, et al. Bioinspired water-retaining and strong soybean flour-based adhesive for efficient preparation of plywood [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 414: 137739.
- [20] CHANG J, KAN Y, HAN S, et al. Effects of dehydration time on performances of polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its modified soybean-based adhesive [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2024, 134: 103813.
- [21] LIANG Y, LUO Y, WANG Y, et al. Effects of Lysine on the Interfacial Bonding of Epoxy Resin Cross-Linked Soy-Based Wood Adhesive [J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1391.
- [22] LI H, WANG Y, XIE W, et al. Preparation and Characterization of Soybean Protein Adhesives Modified with an Environmental-Friendly Tannin-Based Resin [J]. *Polymers (Basel)*, 2023, 15(10): 2289.
- [23] XU Y, LIU Y, PAN A, et al. Preparation of a high-performance soy-based adhesive based on biomimetic construction of organic-inorganic hybrid structure [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 710: 136281.
- [24] KAN Y, CHANG J, WEI S, et al. A synergistic strategy for formulating a facile and cost-effective soybean protein-based adhesive via co-crosslinking and inorganic hybridization [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 283(Pt 1): 137569.
- [25] BAI Y, LIU X, SHI S Q, et al. A Tough and Mildew-Proof Soybean-Based Adhesive Inspired by Mussel and Algae [J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(4): 756.
- [26] 孙希阳, 苏琼, 王鸿灵, 等. 基于农作物秸秆制备无胶人造板的研究 [J]. *山东化工*, 2020, 49(22): 99+101.
- [27] ALI M, ALABDULKAREM A, NUHAIT A, et al. Characteristics of Agro Waste Fibers as New Thermal Insulation and Sound Absorbing Materials: Hybrid of Date Palm Tree Leaves and Wheat Straw Fibers [J]. *Journal of Natural Fibers*, 2021, 19(13): 6576-94.
- [28] CHENG Z, LI X, YUAN S, et al. Fabrication of ultralight heat-insulating hollow-fiber

- mullite fiberboards [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 29576-83.
- [29] NAKRANI D, SRIVASTAVA G. Full-Scale Fire Performance of Combustible and Non-combustible Curtain Wall Systems with Firestops [J]. *Fire Technology*, 2022, 59(1): 153-90.
- [30] AKKUS M. Hybrid composite board produced from wood and mineral stone wool fibers [J]. *BioResources*, 2022, 17(4): 6245-61.
- [31] ABOBAKR H, AIT-DAHI M, BENSALAH M O, et al. A novel ultra-light bio-based fiberboard from mexican feather grass for thermal and acoustic insulation in green building construction applications [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 451: 138833.
- [32] MONTAVA BELDA I, JULIÁ SANCHIS E, SEGURA ALCARAZ J, et al. Acoustic characterisation of boards manufactured with fruit stones mixed with coconut fibre [J]. *Building Acoustics*, 2024, 31(4): 363-75.
- [33] JINANUKUL P, KUMLA J, AIDUANG W, et al. Comparative Evaluation of Mechanical and Physical Properties of Mycelium Composite Boards Made from *Lentinus sajor-caju* with Various Ratios of Corn Husk and Sawdust [J]. *J Fungi (Basel)*, 2024, 10(9): 634.
- [34] BHUVANA T, TIWARI A, CHANDRAPRAKASH C. Green fabrication of cellulose-rich agricultural residues for scalable and biodegradable acoustic boards [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 204: 117404.
- [35] MEENA K, SINGH M, SONI K. Sound Absorption Behaviour of Vetiver Grass Fibre-based Manufactured Pine Board [J]. *Mapan*, 2022, 38(1): 55-62.
- [36] CHEN Q, CHEN S, FAN H, et al. Weather-resistant wood for sound absorption, thermal insulation and NO removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153219.
- [37] VITRONE F, RAMOS D, FERRANDO F, et al. Binderless fiberboards for sustainable construction. Materials, production methods and applications [J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 102625.
- [38] YANG Q, RUAN F, WU H, et al. Effect of Chemical Treatment on Rice Straw Fiber Surface and Properties of Straw/Polylactic Acid Composites [J]. *Journal of Natural Fibers*, 2023, 20(2): 2228486.
- [39] SUMESH K R, AJITHRAM A, PALANISAMY S, et al. Mechanical properties of ramie/flax hybrid natural fiber composites under different conditions [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 14(23): 29579-90.
- [40] CHAVES D M, ARAÚJO J C, GOMES C V, et al. Extraction, characterization and properties evaluation of pineapple leaf fibers from Azores pineapple [J]. *Heliyon*, 2024, 10(4).
- [41] BI M, QIN Q, DENG B, et al. Natural fibers as sustainable and renewable materials for green sample preparation [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 180: 117894.
- [42] MATSUEDA Y, ANTUNES E. A review of current technologies for the sustainable valorisation of sugarcane bagasse [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,

12(6): 114900.

[43] KUSHWAHA R, SINGH R S, MOHAN D. Comparative study for sorption of arsenic on peanut shell biochar and modified peanut shell biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 375: 128831.

[44] KUROKOCHI Y, SATO M. Steam treatment to enhance rice straw binderless board focusing hemicellulose and cellulose decomposition products [J]. *Journal of Wood Science*, 2020, 66: 1-8.

[45] LOU R, ZHANG X. Evaluation of pretreatment effect on lignin extraction from wheat straw by deep eutectic solvent [J]. *Bioresour Technol*, 2022, 344(Pt B): 126174.

[46] FERRANDEZ-VILLENA M, FERRANDEZ-GARCIA C E, GARCIA-ORTUNO T, et al. The Influence of Processing and Particle Size on Binderless Particleboards Made from *Arundo donax* L. Rhizome [J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(3): 696.

[47] CHEN Z, DU K, YIN H, et al. Surface modification of bamboo fiber with dopamine associated by laccase for poly(3-hydroxybutyrate) biocomposites [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 389: 135996.

[48] HÝSKOVÁ P, HÝSEK Š, SCHÖNFELDER O, et al. Utilization of agricultural rests: Straw-based composite panels made from enzymatic modified wheat and rapeseed straw [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 144: 112067.

[49] LOU R, MA R, LIN K-T, et al. Facile Extraction of Wheat Straw by Deep Eutectic Solvent (DES) to Produce Lignin Nanoparticles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10248-56.

[50] MA Y, KOU Z, HU Y, et al. Research advances in bio-based adhesives [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, 126: 103444.

[51] RAMOS D, EL MANSOURI N E, FERRANDO F, et al. All-lignocellulosic Fiberboard from Steam Exploded *Arundo Donax* L [J]. *Molecules*, 2018, 23(9): 2088.

[52] CHEN M, LI Y, LU F, et al. Lignin Hydrogenolysis: Phenolic Monomers from Lignin and Associated Phenolates across Plant Clades [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(27): 10001-17.

[53] MOHAMAD IBRAHIM M N, ZAKARIA N, SIPAUT C S, et al. Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1): 112-9.

[54] 付顺鑫, 韩广萍, 程万里. 蒸汽爆破改性处理对麦秸板性能的影响 [J]. *东北林业大学学报*, 2011, 39(04): 99-100+4.

[55] DOMINGUEZ-ROBLES J, TARRES Q, DELGADO-AGUILAR M, et al. Approaching a new generation of fiberboards taking advantage of self lignin as green adhesive [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 108: 927-35.

- [56]JERMAN M, BÖHM M, DUŠEK J, et al. Effect of steaming temperature on microstructure and mechanical, hygric, and thermal properties of binderless rape straw fiberboards [J]. *Building and Environment*, 2022, 223: 109474.
- [57]MARBUN S D, DWIANTO W, MELIALA S B P S, et al. Dimensional stability mechanisms of binderless boards by heat or steam treatment: a review [J]. *Cellulose*, 2023, 30(14): 8571-93.
- [58]LUO H, ZHANG H, YUE L, et al. Effects of steam explosion on the characteristics of windmill palm fiber and its application to fiberboard [J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2017, 76(2): 601-9.
- [59]SHI J, ZHONG T, XU X, et al. Eco-friendly and special-shaped bamboo binderless fiberboards fabricated by self-bonding technology: Effect of bamboo fibers with different sizes [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 194: 116300.
- [60]LV Y, LIU Y, JING W, et al. Quality Control of the Continuous Hot Pressing Process of Medium Density Fiberboard Using Fuzzy Failure Mode and Effects Analysis [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(13): 4627.
- [61]WU J G, ZHANG X, LIU J, et al. Medium density fibreboard production by hot pressing without adhesive using *Triarrhena sacchariflora* residue bio-pretreated by white-rot fungus *Coriolus versicolor* [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2016, 121(2): 415-21.
- [62]ESPINOSA E, TARRÉS Q, THENG D, et al. Effect of enzymatic treatment (endo-glucanases) of fiber and mechanical lignocellulose nanofibers addition on physical and mechanical properties of binderless high-density fiberboards made from wheat straw [J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 103392.
- [63]XIE J, CHENG Z, ZHU S, et al. Lewis base enhanced neutral deep eutectic solvent pretreatment for enzymatic hydrolysis of corn straw and lignin characterization [J]. *Renewable Energy*, 2022, 188: 320-8.
- [64]YANG Y, SHEN H, QIU J. Bio-inspired self-bonding nanofibrillated cellulose composite: A response surface methodology for optimization of processing variables in binderless biomass materials produced from wheat-straw-lignocelluloses [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 149: 112335.
- [65]马盼盼, 陈冰玉, 邸明伟. NaOH/尿素冷冻活化木材纤维的工艺研究 [J]. *生物质化学工程*, 2018, 52(03): 16-22.
- [66]BASKARAN M, HASHIM R, SAID N, et al. Properties of binderless particleboard from oil palm trunk with addition of polyhydroxyalkanoates [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(3): 1109-16.
- [67]NASIR M, KHALI D P, JAWAID M, et al. Recent development in binderless fiber-board fabrication from agricultural residues: A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2019,

211: 502-16.

[68]PRABHUNE A, DEY R. Green and sustainable solvents of the future: Deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 379: 121676.

[69]REN S, MU T, WU W. Advances in Deep Eutectic Solvents: New Green Solvents [J]. *Processes*, 2023, 11(7): 1920.

[70]TONG J, HU W, QIN Y, et al. Deep eutectic solvent pretreatment for green preparation of nanocellulose [J]. *Cellulose*, 2023, 30(8): 4773-92.

[71]YU D, JIANG D, XUE Z, et al. Deep eutectic solvents as green solvents for materials preparation [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(13): 7478-507.

[72]NIKVASH N, KHARAZIPOUR A, EURING M. Effects of Wheat Protein as a Biological Binder in the Manufacture of Particleboards Using a Mixture of Canola, Hemp, Bagasse, and Commercial Wood [J]. *Forest Products Journal*, 2012, 62(1): 49-57.

[73]XIA Q, CHEN C, YAO Y, et al. A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic [J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(7): 627-35.

[74]YANG Y, KANG X, YANG Y, et al. Research progress in green preparation of advanced wood-based composites [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(6): 202.

[75]ZHANG K, LIU Y, GUO Z, et al. Co-modification of corn straw lignin and its enhancement on glue-free fiberboard based on freezing activated wood fibers [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 177: 114452.

[76]WANG J, LI Y, QIU X, et al. Dissolution of lignin in green urea aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 736-41.

[77]JIAN J, ZHOU Y, SU J, et al. Supramolecular adhesive materials based on urea assembly [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148061.

[78]BU Y, WANG X, LI L, et al. Lithium Loaded Octa-Poly(Ethylene Glycol) Based Adhesive Facilitates Axon Regeneration and Reconnection of Transected Peripheral Nerves [J]. *Adv Healthc Mater*, 2020, 9(13): e2000268.

[79]D'SOUZA A A, SHEGOKAR R. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications [J]. *Expert Opin Drug Deliv*, 2016, 13(9): 1257-75.

[80]BASU A, VEPRINSKY-ZUZULIA I, LEVINMAN M, et al. PEG-Biscyanoacrylate Crosslinker for Octyl Cyanoacrylate Bioadhesive [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(3): 251-6.

[81]ZHANG D, ZHANG A, XUE L. A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism [J]. *Wood Science and Technology*, 2015, 49(4): 661-79.

[82]LI Z, WEI X, LIU J, et al. Mechanical Properties and VOC Emission of Hemp Fibre Reinforced Polypropylene Composites: Natural Freezing-mechanical Treatment and Interface Modification [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(4): 1050-62.

- [83] YOKOTA S, NISHIMOTO A, KONDO T. Alkali-activation of cellulose nanofibrils to facilitate surface chemical modification under aqueous conditions [J]. *Journal of Wood Science*, 2022, 68(1): 14.
- [84] ZLENKO D V, VTYURINA D N, USACHEV S V, et al. On the orientation of the chains in the mercerized cellulose [J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 8765.
- [85] SEKINE Y, NANKAWA T, HIROI K, et al. Nanocellulose hydrogels formed via crystalline transformation from cellulose I to II and subsequent freeze cross-linking reaction [J]. *Carbohydr Polym*, 2024, 327: 121538.
- [86] ZUO X, WANG B, EJEROMEDO GHENE O, et al. Performance exploration of polyvinyl alcohol/modified glass fiber composites based on hydrogen bonding interactions [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1294: 136305.
- [87] LEE C M, KUBICKI J D, FAN B, et al. Hydrogen-Bonding Network and OH Stretch Vibration of Cellulose: Comparison of Computational Modeling with Polarized IR and SFG Spectra [J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(49): 15138-49.
- [88] ZHAO C, LI J, HE B, et al. Fabrication of hydrophobic biocomposite by combining cellulosic fibers with polyhydroxyalkanoate [J]. *Cellulose*, 2017, 24(5): 2265-74.
- [89] WOODARD A M, PECCATI F, NAVO C D, et al. Darobactin Substrate Engineering and Computation Show Radical Stability Governs Ether versus C-C Bond Formation [J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(20): 14328-40.
- [90] CHARM I J, NOSRATI H, MOSTAFAVI AMJAD J, et al. Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery [J]. *Heliyon*, 2019, 5(4).
- [91] MUJMULE R B, CHUNG W-J, KIM H. Chemical fixation of carbon dioxide catalyzed via hydroxyl and carboxyl-rich glucose carbonaceous material as a heterogeneous catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125164.
- [92] GUPTA A, PANDEY V, YADAV M K, et al. A comparative study on physio-mechanical properties of silica compacts fabricated using rice husk ash derived amorphous and crystalline silica [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 35750-8.
- [93] KHOSHNOOD MOTLAGH E, ASASIAN-KOLUR N, SHARIFIAN S. A comparative study on rice husk and rice straw as bioresources for production of carbonaceous adsorbent and silica [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, 12(12): 5729-38.
- [94] LIU J, ZHAO W, LI L. Effects of Nano-SiO₂ grafting on improving the interfacial and mechanical properties of concrete with rice straw fibers [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 398: 132516.
- [95] BHATTARAI M, PENTTILÄ P, BARBAL, et al. Size-dependent filling effect of crystalline celluloses in structural engineering of composite oleogels [J]. *Lwt*, 2022, 160: 113331.

攻读学位期间发表论文和获奖情况

发表论文:

[1] **Kan, C**, Wu, H, Liu, X, Sun, Y, and Ruan, F. (2024). "Surface modification of self-adhesive straw-based fiberboard via alkali treatment combined with DES," *BioResources* 19(4), 9115–9130.

[2] **阚辰光**,吴浩,左红梅,等.秸秆纤维/木质素磺酸钙复合材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2024,52(S2):157-161.DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.S2.010.

比赛获奖:

[1]第九届互联网+大学生创新创业大赛优秀奖

[2]第十届互联网+大学生创新创业大赛优秀奖

致谢

岁月不居，时节如流。行文至此，我的硕士生涯也即将落幕，从一开始的懵懵懂懂到如今完成这篇毕业论文，这一路充满了探索的艰辛与收获的喜说。这段旅程不仅是一场求知的修行，更是一幅由师长的教诲、家人的关爱和朋友的陪伴共同勾勒的画卷。在此刻落笔之时，我满怀感激与敬意，向所有支持我、帮助我的人献上最诚挚的谢意。

仰之弥高，钻之弥坚。首先，我要深深感谢我的导师阮芳涛老师。如明灯般，您用睿智的学术指导和宽广的视野为我指引方向；如园丁般，您以严谨的治学态度和细腻耐心等待着我的学术成长。在研究过程中，无论是思路的启发还是方法的改进，您的点拨总让我如沐春风。没有您的辛勤付出和无私帮助，就没有这篇论文的完成，更没有我今日的收获与成长。

萍水相逢，共度时光。此外，我要感谢我的课题组成员和办公室伙伴们，感谢吴浩、江舒和胡黄飞在实验期间你们的陪伴和支持是我们复材实验室最坚强的后盾。感谢许帅师兄、孙少阳师兄和李泉军师兄，在研究生初入学时对我的指导和陪伴。感谢刘鑫师弟、王胡涛师弟、李杰师弟和祖逸凡师弟在办公室给我带来的各种乐趣。感谢实验室的师弟师妹王荣达和陈焯琳在我需要时给予的帮助。在实验数据采集、技术难题攻克以及论文讨论的过程中，你们的热心协作和真诚建议是我前行路上的重要助力。正因有你们的陪伴，这段充满挑战的研究生生涯多了一份温暖与力量。

愿岁并谢，与友长兮。感谢本科以及研究生期间遇到的挚友们，无论是闲暇时的交谈，还是低谷时的安慰，你们的陪伴让我在学术之外感受到生活的美好。正是这些点滴，构成了我人生中不可或缺的亮色。

寸草春晖，无以为报。最感谢我的家人们，无论我远在求学的他乡，还是因课题的挑战而倍感压力，你们始终是最坚实的后盾。爷爷的叮嘱，母亲的关怀，父亲的教诲给予了我无限的勇气与支持，让我能够一次次突破自我、迎接挑战。你们的理解和支持，是我成长路上不可或缺的指引与动力。这份学位不仅属于我，更属于一直守护和鼓励我的家人。感谢你们陪我走过这段求学的旅程，未来的每一步，我都愿与你们一同分享。

岁月虽清浅，时光亦激湍。在这段求学路上，我最想感谢的还有我的女朋友胡小蝶。无论是我沉浸于实验与论文的繁忙，还是因挫折而沮丧迷茫时，你始终陪伴在我身旁。我们一起走过许多城市，我相信未来还会一起去看更多的风景。希望一路之上，与我分享风景畅谈趣事的人一直都是你。祝愿我们未来平凡中常含惊喜，惊喜中享受平凡。