

研究与开发

稻草原料表面特性 FTIR 和 XPS 分析

吴章康¹, 周定国²

(1. 西南林学院, 昆明 650224; 2. 南京林业大学, 南京, 210037)

摘要: 运用红外光谱(IR)和X射线光电子能谱分析(XPS)方法,考察了热磨处理对稻草表面特性的影响。结果表明:稻草秸秆内表面的活性基团数量和氧碳元素百分比都明显高于外表面;经热磨处理,稻草纤维表面的羟基、甲基、亚甲基等官能团含量显著增加,氧碳元素百分比相对秸秆表面有大幅度提高,证明热磨处理能增强稻草表面活性,为脲醛树脂稻草中纤板制造的技术可行性提供了依据。

关键词: 稻草; 热磨处理; 表面特性; 红外光谱; X射线光电子能谱

中图分类号:TS721 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2003)06-0006-03

Surface Characterization of Rice Straw and its Fibers by FTIR and XPS

WU Zhang-kang¹, ZHOU Ding-guo²

(1. Southwest Forestry College, Kunming 650224, China; 2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The effects of thermal-mechanical treatment on surface characteristics of straw were investigated by means of infrared (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Results showed that there are great differences in chemical composition between outer face and inner face of rice straw. For example, there are only a few active groups, like hydroxyls, on outer face of the straw with an oxygen/carbon (O/C) ratio as low as 0.068 while more hydroxyl groups were on the inner face where the O/C ratio reached 0.284. However, after thermal-mechanical treatment, more hydroxyl groups occurred on the straw fibers obtained by thermal-mechanical treatment and the O/C ratio increased greatly. The results indicated that thermal-mechanical treatment can improve interface bonding efficiency between straw and adhesives. It provides evidence for further study on manufacturing straw-based MDF with UF resin.

Key words: Rice straw; Thermal-mechanical treatment; Surface characteristics; Infrared spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy

对稻草人造板的研究表明,由于稻草秸秆表面蜡质层和富含二氧化硅的影响,脲醛(UF)树脂胶对于稻草碎料的胶合性能不佳,突出表现在稻草碎料板的内结合强度极低,吸水厚度膨胀率过高,达不到现行国家刨花板标准的最低要求。但有研究表明,用热磨获得的稻草纤维在适当工艺条件下制造 UF 树脂胶中纤板,板材的物理力学性能良好^[1~3]。热磨处理过程中,在热和机械外力的作用下,通过搓、揉、撕等动

作使稻草秸秆解纤,所得到的纤维具有与稻草秸秆本体不同的表面性质。由此可见,热磨处理是改善稻草原料胶合特性的有效途径。本研究主要应用红外光谱(IR)和X射线光电子能谱(XPS)分析方法,考察热磨处理对稻草原料表面官能团含量和碳氧元素化学状态的影响,为稻草中密度纤维板的研究开发提供理论依据。

1 试验材料与方法

收稿日期:2003-01-28

作者简介:吴章康(1967—),男,西南林学院副教授。

1.1 稻草原料

稻草产自江苏省连云港地区,初始含水率约 15%。稻草秸秆经 BX216 型削片机截断,再经 QM9B 型热磨机解纤,后通过管道干燥机干燥至纤维含水率为 5%~6%。磨浆参数为:蒸汽压力 0.8 MPa,预热时间 3~4 min。

1.2 分析仪器与测试条件

红外光谱分析采用美国尼高力(Nicolit)公司生产的 LEXUS-670 型 FTIR 红外吸收光谱仪,使用 Ominic 多功能采样器,扫描 256 次,分辨率 4 cm^{-1} ;测试方法为内反射光谱法(ATR),属于红外表面测试技术,反映的不是试样本体而是试样表面层($\leq 5\text{ }\mu\text{m}$)的结构信息;X 射线电子能谱仪的型号是 XPS Lab MK2,阳极靶为 Mg 靶,特征射线为 K-Alpha 射线。测试前,稻草纤维需压成片状;稻草秸秆则直接剪成试样。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

根据纤维素和木质素红外光谱的归属结果,稻草秸秆及稻草纤维表面红外光谱的归属特征可归纳为:①波数 3 640~3 200 cm^{-1} 为—OH 伸缩震动峰。一般含—OH 的化合物通常在 3 640~2 500 cm^{-1} 范围内有一个或数个峰。随化合物结构的物理状态不同,峰位置与峰形都呈现规律的变化,游离的—OH 基伸缩震动峰出现在 3 640~3 610 cm^{-1} 时呈尖峰;②波数 2 930~2 910 cm^{-1} 为甲基(—CH₃)与亚甲基(—CH₂)的对称伸缩或反对称伸缩峰;③波数 1 600~1 200 cm^{-1} 范围存在系列光谱吸收峰,为糖类物质特征峰;④波数 1 000~1 240 cm^{-1} 范围为 C—O 和 C—C 基团特征峰,而有机硅化物的—O—Si—O—基团特征峰也在此范围^[4,5]。

稻草秸秆内、外表面及稻草纤维表面的红外光谱分析结果见表 1。在波数 3 640~3 200 cm^{-1} 处,稻草秸秆外表面的红外光谱最大吸收率只有 0.2%,秸秆内表面为 0.9%,而稻草纤维达到 1.3%;在波数 2 930~2 910 cm^{-1} 处,稻草秸秆内、外表面的最大吸收率相等,均为 0.3%,而稻草纤维则提高到 1.0%,与秸秆内、外表面相比,最大吸收率增加了 2 倍多;在波数 1 660~1 610 cm^{-1} 范围内,稻草秸秆内表面的最大吸收率为外表面最大吸收率的 4 倍多,与稻草纤维表面的最大吸收率相接近;在波数 1 240~1 000 cm^{-1} 范围内,稻草外表面、内表面、稻草纤维表面的

红外光谱最大吸收率参看图 1~3 所示。

表 1 稻草秸秆与稻草纤维表面的红外光谱吸收率

稻草 样品	波数 / cm^{-1}				%
	3 640~3 200	2 960~2 860	1 660~1 610	1 240~1 000	
秸秆外表面	0.2	0.3	0.3	7.0	
秸秆内表面	0.9	0.3	1.3	8.5	
稻草纤维	1.3	1.0	1.5	4.3	

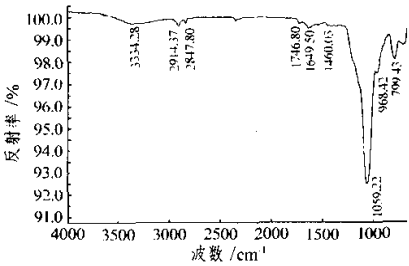


图 1 稻草秸秆外表面 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of outer surface of rice straw

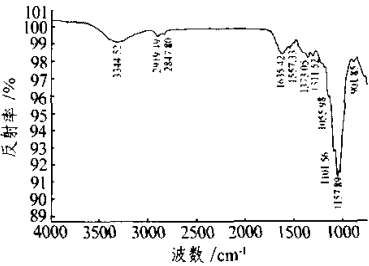


图 2 稻草秸秆内表面 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of inner surface of rice straw

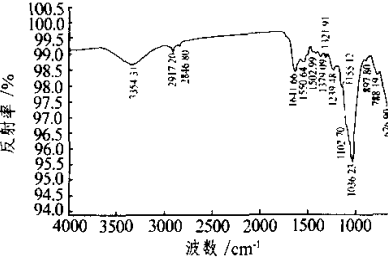


图 3 稻草纤维表面 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of the surface of fibers from rice straw

这一结果说明,稻草秸秆内外表面结构以C—H与C—O为主体,并含有一定量的氧化硅,形成了以糖类物质为骨架并掺杂硅类有机物的封闭层,但内表面的活性官能团数量比外表面多,反应活性优于外表面。经过热磨处理,稻草纤维表面的羟基(—OH)、甲

基($-CH_3$)与亚甲基($-CH_2$)等官能团的数量显著增加,同时 $O-Si-O$ 基团的数量减少,反映了稻草纤维表面活性明显增强,有利于提高稻草纤维与胶粘剂的胶合性能。

2.2 X 射线光电子能谱分析

稻草秸秆主要由纤维素、半纤维素、木素和抽提物组成,主要组成元素为 C、H、O。除 H 元素外,C、O 均可由 XPS 探测分析。图 4、图 5 和图 6 分别为稻草秸秆外表面、内表面及稻草纤维表面的宽扫描图。碳原子的 $C1s$ 谱峰位置在 $285\sim 290\text{ eV}$,氧原子的 $O1s$ 谱峰位置在 $535\sim 540\text{ eV}$,硅原子的 $Si2p$ 谱峰位置在 $105\sim 108\text{ eV}$ ^[6,7]。可以看出,稻草秸秆外表面的 $O1s$ 谱峰的峰形极小,强度弱,相应的 $C1s$ 谱峰远高于 $O1s$;稻草秸秆内表面 $O1s$ 谱峰的峰形明显增长,而稻草纤维表面 $O1s$ 谱峰强度最大。表 2 中氧碳元素比值证实了这一直观结果,稻草纤维表面的 O/C 比值是秸秆外表面的 5.60 倍,也比秸秆内表面的值增加了 33.8%。稻草秸秆的主要化学组成与木材相近,根据木材中碳原子结构特征和化学位移的研究,碳元素与氧元素的连结形式主要有三种形式:①碳原子与一个非羰基类的氧原子结合,即 $C-OH$;②碳原子与两个非羰基类氧原子结合或与 1 个羰基氧结合,即 $O-C-O$ 或 $C=O$;③碳原子同时与一个羰基和一个非羰基氧的结合,即 $-O-C=O$ ^[7]。这表明,稻草纤维表面氧化态增加有可能是表面的羟基、羰基或羧酸基数量增加的结果。结合红外光谱的定性分析结果,可以肯定表面羟基数量的增加。当然,羟基、羰基或羧酸基的信息可运用曲线拟合程序进一步定量分析。总之,XPS 的分析结果同样表明,经过热磨机机械处理,稻草纤维表面的氧化态比秸秆内、外表面都有显著增高,表面活性有极大提高,必然有利于改善稻草纤维与胶粘剂的胶合性能,在一定程度上解释了 UF 树脂胶稻草中密度纤维板胶合性能优于稻草刨

表 2 热磨处理对稻草原料表面元素构成的影响
Tab. 2 Effect of thermal-mechanical treatment on the O/C ratio of rice straw

稻草样品	元素	原子含量 / %	半峰宽	峰积分面积	O/C
秸秆外表面	C1s	93.02	1.55	33033	0.068
	O1s	6.36	3.15	5966	
秸秆内表面	C1s	77.41	2.45	27406	0.284
	O1s	22.02	2.75	20578	
稻草纤维	C1s	70.67	2.70	21518	0.380
	O1s	26.89	2.50	21616	

花板的内在机理。

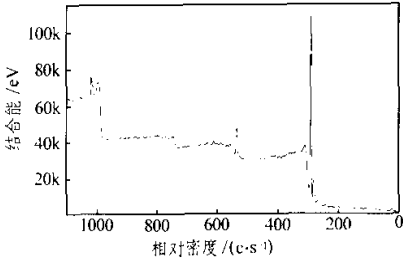


图 4 稻草秸秆外表面 XPS 宽扫描图

Fig. 4 XPS spectra of outer surface of rice straw

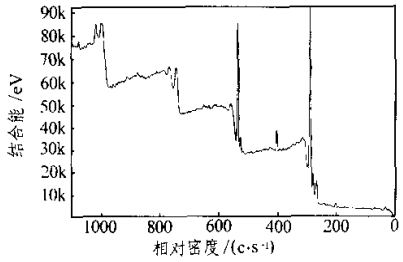


图 5 稻草秸秆内表面 XPS 宽扫描图

Fig. 5 XPS spectra of inner surface of rice straw

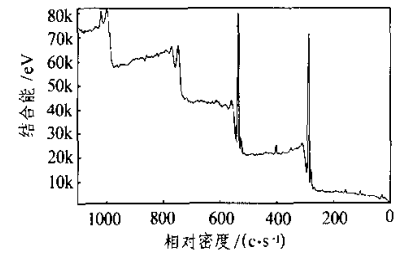


图 6 稻草纤维表面 XPS 宽扫描图

Fig. 6 XPS spectra of the surface of fibers from rice straw

3 结论

红外光谱和 X 射线光电子能谱是分析高聚物表面特性的有效手段。对稻草秸秆和稻草纤维的表面分析表明,稻草秸秆外表面富集糖类物质,并含有一定量的氧化硅,形成了以糖类物质为骨架并搀杂硅类有机物的封闭层,秸秆内表面的活性明显强于外表面,说明稻草秸秆外表面的角质层是稻草碎料板胶合的主要障碍;热磨处理使稻草秸秆表面化学组成发生了显著变化,稻草纤维表面的羟基、甲基与亚甲基等官能团数量显著增加,氧碳元素百分比是秸秆外表面的 5.6 倍,比秸秆内表面增加了 33.8%,证明热磨处理

(下转第 23 页)

国生产线改造的主要工序为:热磨、干燥、压机、铺装线,此外生产工艺、辅助设施和风送系统亦应根据需要作相应的改造。如浙江余杭锦江木业中纤板生产线的技术改造项目,投入约为300万元,耗时近1个月,产量从原来3万 m^3/a 扩大为5万 m^3/a ,最高产量曾达6万 m^3/a ,年新增税后利润约180万元,投产8个月全部回收新增投资。

(2)引进生产线的技术改造 我国引进的人造板生产设备(单机或成套设备)不少已使用10余年,产品产量、质量开始出现明显的不稳定,或原辅材料消耗高,或设备故障率高,或能耗高,或三废排放超标等等,逐步进入更新换代期;也有些生产线尽管引进才几年,由于先天或后天不足,及引进的生产线国产化问题也十分突出,也同样面临技术改造问题。由于引进生产线的产量、质量标定(或设备能力标定)较严格,所以引进生产线的改造应根据其自身特点,以达产或超产、实现设备零配件国产化和消除生产线薄弱环节为主要目的。

改造的主要内容有:提高热磨机及干燥机能力;改造施胶系统,降低施胶量;改进生产工艺,提高产量和质量;三废的治理等。邵武福人公司于80年代从德国Siempelkamp公司引进连续压机生产线,至今运行10余年,由于种种原因未达产达标。由福建晖菲公司与邵武福人公司对该条生产线从备料工段、施胶系统、自动控制系统进行了改造并强化了设备国产化工作,目前,产量由原来70 $\text{m}^3/\text{日}$ 提高到125 $\text{m}^3/\text{日}$,质量达到原设计要求,生产的8mm板供不应求。

(3)注重技改的经济性 技术改造的核心是经济可行性,通过有效技改,企业可以最少的投入取得最

佳的经济效果。目前,建设一条5万 m^3/a 的国产中纤板生产线总投资约为3500万元,而建设一条3万 m^3/a 的生产线总投资为2000万~2500万元,两者相差1000万~1500万元。如果在3万 m^3/a 的基础上加以改造,则只要新增投资约300万元,就可以获得增加产量2万 m^3/a 以上的效果,即便单从产量单项着眼,经济效益也是显著的。

(4)制定严密的技改实施方案 具体实施方案应包括:

- ① 项目的技术可行性与经济可行性评估;
- ② 改造项目的主要内容、措施及投资;
- ③ 项目的实施进度与工作方法。

特别需要提到的是如何保证工期,有效减少停工时间问题。由于整条生产线技改牵涉的子项目很多,必须对全盘工作做科学、合理的安排,采用正确的运作方法,如各系统部件分别制作,统一停产安装的办法,使技改影响生产的时间大为缩短,从而大大提高改造效率。

技术改造具有投入少、工期短、收效显著的短、平、快特点,实践表明,成功的技改将给企业带来重大的发展活力,也无疑为转型期中的我国企业的合理转型提供一种有力的武器。

参考文献:

- [1] 何泽龙. 我国中密度纤维板工业2002综合调查[J]. 林产工业, 2003, 30(1): 6-10.
- [2] 李育才,等. 面向21世纪的林业发展战略[M]. 北京:中国林业出版社, 1996, 10.
- [3] 面向21世纪我国人造板工业发展问题研讨会论文集[C]. 中国林学会木材工业分会论文集(10), 1995.
- [3] Wayne Wasylciw, Wang Sunguo. Straw-based Composite Panels: Attributes, Issues and UF Bonding Technology [C]. Symposium on Utilization of Agricultural and Forestry Residues, 2001, 24-33.
- [4] 徐信武, 周定国, 姚杰. 水热处理对麦秸基本性能的影响[C]. 农业和林业剩余物加工利用国际研讨会论文集, 2001, 30-32.
- [5] 赵福兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1992.
- [6] 高家武. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 1994.
- [7] 杜官本. 表面光电谱及其在木材科学与技术领域的应用[J]. 木材工业, 1999, 13(3): 17-20.

(上接第8页)

是增强秸秆原料表面活性的有效措施,有利于改善稻草秸秆原料与胶粘剂的胶合性能,从而为UF树脂制造稻草中密度纤维板的研究开发提供了一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 陆仁书, 汪孙国. 稻草碎料板制造工艺研究[J]. 林产工业, 1988, 15(6): 4-8.
- [2] 吴章康, 周定国. 脲醛树脂胶稻草中密度纤维板的性能[J]. 木材工业, 2002, 16(3): 3-5.

欢迎订阅 2004 年《木材工业》杂志, 邮发代号 2-311