

研究与开发

预处理方法对稻草中纤板性能的影响

连海兰, 潘明珠, 周定国, 尤纪雪

(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: 采用热水、乙酸以及亚硫酸盐 3 种方法进行稻草预处理, 找出经济可行的稻草中纤板预处理方法。结果表明: 各种预处理均可改善板的性能, 其中乙酸处理效果最佳。对密度为 0.83 g/cm^3 的稻草 MDF, 当乙酸加量 2%、处理温度 80°C 、时间 20 min 时, 除 TS 指标外, 试板的主要力学性能均可满足 GB/T 11718-1999 的要求。

关键词: 稻草; MDF; 预处理; 乙酸

中图分类号: TS653.6; S38

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2007)02-0004-03

Effect of Pretreatments on Properties of Rice-straw Medium Density Fiberboard

LIAN Hai-lan, PAN Ming-zhu, ZHOU Ding-guo, YOU Ji-xue

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Hot water, acetic acid and sulphite solution were used separately in pretreatments of straw particles to improve fiber yield, UF resin curing and properties of rice-straw MDF. The results indicated that the pretreatment using acetic acid was the best. The MOR, MOE and IB could be improved and meet the requirements of the Chinese National Standards for wood-based MDF in grade one.

Key words: rice-straw; MDF; acetic acid; pretreatment

近年来,由于木材工业的快速发展,木材原料的短缺,供需矛盾加剧,以农作物秸秆为原料制造人造板已成为众多科技工作者的研究目标^[1]。稻草属于材质、材性较差的一种。其纤维素和木素含量较低,对制板不利的化学成分,如灰分含量、冷热水、1% NaOH 及苯醇等的抽出物含量高,而构成原料强度的主要成分木素和纤维素含量低,在用脲醛(UF)类胶制造稻草板时,二者显示出了不相容性^[2]。

前期大量的探索性试验还发现,原料不经软化或蒸煮处理,采用干法制备纤维时,脆性大,易碎,在试验室条件下很难使纤维解离,只能得到粗细不同的碎料。即使使用改性 UF 树脂胶,在施胶量为 14% 的情况下,试板的内结合强度(IB)值仍只有 $0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$ ^[3]。加拿大 Wayne Wasylciw 等^[4-6]曾进行了稻草原料酸处理及蒸汽处理的研究,但其试验条件国内

难以满足;吴章康等^[7]利用热磨纤维压制 UF 稻草 MDF,在板材密度为 0.8 g/cm^3 、施胶量为 17% 时,产品的物理力学性能可达到 GB/T 11718-1999 一等的要求;但显然,17% 的施胶量会使生产成本增加。

本研究旨在通过对稻草原料进行不同方法的预处理,找出适合生产 UF 胶稻草 MDF 经济可行的预处理方法。

1 材料与方法

1.1 材料

稻草 取自南京市郊当年生稻草,含水率 20% 左右。将秸秆切成长度 5 cm 左右的碎料备用。

胶黏剂 采用改性 UF 树脂胶,外购。树脂技术指标:固体含量 55%,黏度 $28 \sim 41 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, pH 值 $6.0 \sim 7.0$,固化时间 $140 \sim 160 \text{ s}$,游离甲醛含量 0.26%。

预处理试剂 乙酸,亚硫酸盐,均为分析纯。

收稿日期:2006-04-26; 修改稿:2006-06-23

基金项目:国家高技术研究发展规划(863)(2002AA245181)“木材(竹材)/农业剩余物纤维复合材料制造技术”。

作者简介:连海兰(1971—),女,南京林业大学木材工业学院博士。

1.2 方法

1.2.1 稻草原料处理和纤维制备 本试验选用热水加压蒸煮、乙酸和亚硫酸盐分别浸泡 3 种预处理方法,处理后的秸秆碎料在 ZSP-300 高浓盘磨机上进行了纤维分离,再将纤维干燥至规定含水率备用^[8]。

1.2.2 制板工艺参数 板坯尺寸:400 mm×400 mm×10 mm;目标密度 0.75 g/cm³;UF 胶用量 12%,固化剂 NH₄CL 加量 1%;热压温度 180 °C,热压时间 30 s/mm 板厚,热压压力 3.5 MPa。

1.2.3 性能测试 试验板在 20 °C、相对湿度 60% 的环境下陈放 3 天,根据 GB/T 11718-1999《中密度纤维板》进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 热水软化处理对稻草 MDF 性能的影响

把秸秆碎料放入压力容器加水蒸煮,进行软化预处理,使纤维解离时,纤维在初生壁与胞间层接触面之间分开,从而使分离纤维受损最小,纤维得率提高。

2.1.1 软化时间 设定软化温度 120 °C,按软化时间分别为 10、20、30 和 60 min 处理碎料,并用其制板,检测试板的性能结果见图 1。

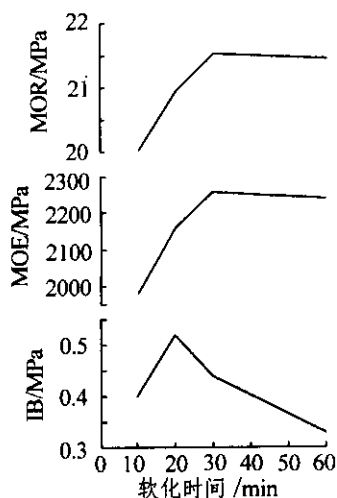


图 1 热水软化时间对稻草 MDF 性能的影响

Fig. 1 Effect of particles softening time on properties of the board

从图 1 可以看出,随着软化时间的增加,IB 呈上升趋势,在处理时间为 20 min 时达到最大,然后随着时间的增加而逐渐降低。表明软化处理可改变稻草原料表面的化学性质,使硅化物和表面蜡质减少,游离羟基增加;但在 120 °C 的高温下,处理时间太长则会使原料中的纤维素、半纤维素分解,含量减少,从而

降低原料的强度,导致板材 IB 的降低。

稻草 MDF 的耐水性能(TS)随着处理时间的延长也呈现与 IB 一致的变化趋势。但由于稻草 MDF 的 TS 变异机理较为复杂,本试验主要探讨软化处理对板材力学性能的影响,未进行添加防水剂的试验,因此,板的 TS 为 24%,与标准要求值 12% 差距较大^[8]。

从图 2 还可以看出,随着软化处理时间的延长,稻草 MDF 的弹性模量(MOE)和静曲强度(MOR)的变化规律均随着时间的延长,呈现上升趋势,但变化幅度不大。在处理时间为 30 min 时达到最大值,分别为 2 257 MPa 和 21.53 MPa,但尚未满足标准要求的 2 500 MPa 和 22 MPa。

2.1.2 软化温度 在前述试验的基础上,固定软化时间为 20 min,考察软化温度分别为 40、60、80、100 和 120 °C 时,对稻草 MDF 性能的影响,结果见图 2。

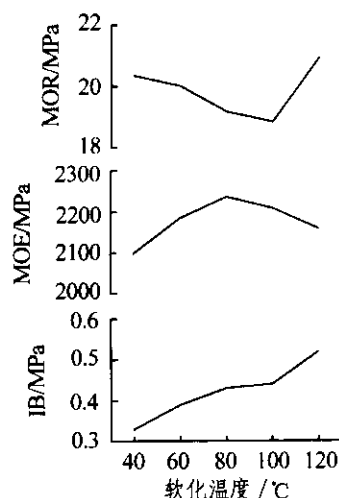


图 2 热水软化温度对稻草 MDF 性能的影响

Fig. 2 Effect of temperature to soften particles on the properties of the board

由图 2 可见,软化温度对 IB 的影响显著,在 110 ~120 °C 时,IB 满足标准要求。这是因为随着软化温度的提高,木质素软化,在纤维未受损伤的阶段磨浆时,稻草纤维的分离容易,并可获得较好的纤维形态,使 IB 提高;而软化温度对 MOE、MOR 的影响较小,2 项指标仍未达到标准要求。

2.2 化学预处理对稻草 MDF 性能的影响

从热水软化试验结果来看,试板的性能指标中只有 IB 达到要求,其他指标均与标准要求有差距,说明热水处理并不能完全满足改善板材性能的需求。为此,本研究选择乙酸进行稻草的化学预处理,考察加量、处理时间和温度等参数对稻草 MDF 性能的影响

响。制板条件同上,不同预处理工艺参数以及对稻草 MDF 性能影响的测定结果列于表 1。

表 1 乙酸预处理条件及对稻草 MDF 性能的影响
Tab. 1 Effects of acetic acid pretreatment parameters on properties of the board

处理工艺参数	乙酸加量/%	密度/(g·cm ⁻³)	IB/MPa	MOE/MPa	MOR/MPa
处理温度: 120℃; 处理时间: 20 min	0	0.79	0.54	2 228.45	24.75
	2	0.81	0.59	2 473.20	23.96
	4	0.77	0.62	2 080.61	22.19
	6	0.80	0.66	2 403.30	24.04
	8	0.79	0.52	2 209.05	22.20
处理温度/℃					
乙酸加量: 2%; 处理时间: 20 min	40	0.77	0.41	2 068.05	20.76
	60	0.78	0.44	2 288.40	20.59
	80	0.80	0.56	2 674.25	20.91
	100	0.83	0.55	2 335.60	18.77
	120	0.81	0.59	2 473.20	23.96
处理时间/min					
乙酸加量: 2%; 处理温度: 80℃	5	0.76	0.31(0.11)	2 232.70	18.59
	10	0.75	0.41(0.09)	2 284.60	20.73
	20	0.80	0.56(0.23)	2 674.25	22.91
	30	0.78	0.46(0.16)	2 039.85	23.06

注 1: 数据为平均值,其中 IB 样本量为 12,TS 样本量为 8,MOE、MOR 样本量为 4;以下同。
注 2: 实际密度从内结合试件中计算而得。

从表 1 可以看出,当乙酸用量为 2% 时,稻草 MDF 的各项性能均有明显的改善,随着酸用量的继续增加,板的 MOR 在乙酸用量为 4% 达到最高点;IB 和 MOE 均在用量 6% 时达到最高值。说明乙酸的加入一方面降低了纤维的 pH 值,有利于 UF 树脂固化,板材的各项性能指标提高,与 Wayne Wasylciw 的结论一致^[5];另一方面,在乙酸的作用下,纤维素会发生一定水解,其缩醛连接(β-甙键)裂开,使得纤维素的聚合度下降,机械性能下降。在乙酸用量低于 6% 时,稻草纤维表面 pH 值的降低起主要作用,但当用量加大到 8% 时,由水解造成强度降低的程度,超过了由 pH 降低而产生的利于胶合强度提高的程度,因此,板的各项性能指标均又呈下降趋势。

从表 1 中还可看出,对 2% 的乙酸加量,当温度从 40℃ 升至 80℃ 时,IB 的增幅达 29.27%,超过标准要求,且 MOE 和 MOR 也达到了最高点;温度继续升高,IB 升高的幅度趋于平缓,而 MOR 和 MOE 则呈下降趋势。另外温度过高,造成能耗增加,成本上升。综合考虑,确定处理温度为 80℃。

处理时间过长或过短均会造成 IB 的降低,当处理时间为 20 min 时 IB 最大;MOE 则随着处理时间的延长而缓慢上升,同样也是在处理时间为 20 min

时达到最大,超过标准要求;而 MOR 随着处理时间的延长基本无变化。

综合考虑板的各项性能及生产成本,本试验范围内,乙酸预处理较佳工艺为:乙酸用量 2%、处理温度 80℃,处理时间 20 min。

为判断乙酸是否是最佳的化学处理剂,笔者还参照制浆造纸工业中的中性亚硫酸盐法,按乙酸处理相同的工艺参数,进行亚硫酸盐预处理稻秸原料并制板的试验,考察其对板材性能的影响(试验过程从略)。根据试验结果^[9],确定亚硫酸盐处理条件为:用量 4%、处理温度 80℃,处理时间 20 min。

2.3 3 种预处理方法的比较

针对上述 3 种预处理方式及处理工艺参数,进行重复试验并进行对比,结果列于表 2。

表 2 3 种预处理方式对板材性能影响的比较
Tab. 2 Comparison of 3 kinds of pretreatment methods on properties of the board

处理方法	纤维得率/%	实际密度/(g·cm ⁻³)	IB/MPa	MOE/MPa	MOR/MPa
热水	90.85	0.80	0.51	2 180	20.52
乙酸	91.31	0.83	0.56	2 690	22.36
亚硫酸盐	92.18	0.80	0.54	2 390	21.19
国标一等品	0.45~0.88 ≥0.55 ≥2 500 ≥22				

从表 2 可以看出,3 种预处理后的纤维得率有所差别,化学处理后纤维得率略高;乙酸对板的性能改善作用明显,除 TS 尚与标准要求有差距外,其他力学性能均超出国家标准一等品的要求;亚硫酸盐预处理后板材各强度指标也均有一定的提高,但除 IB 外,其他性能指标均未达标。这是因为亚硫酸盐的作用主要是使木素发生磺化反应,增加木素的亲水性,使纤维分离更容易,同时改善板材的性能。由于亚硫酸盐处理液近中性,在同等条件下,不利于 UF 树脂的固化,使板材的性能改善程度低于乙酸预处理的效果。同时,—HSO₃ 的引入也会给环境带来潜在的污染。

3 结论

1) 本研究范围内,稻草原料经 3 种预处理后纤维得率提高,所制试板的性能均有所改善。

2) 在 3 种稻草预处理方式中,乙酸预处理效果最佳;其适宜的工艺参数为:乙酸用量 2%,温度 80℃,时间 20 min;在密度为 0.83 g/cm³ 时,除 TS 外,试板的各项力学性能指标均达到国标一等品要求;板材的 TS 指标可通过施加防水剂加以改善。

(下转第 9 页)

从表 5 可看出,热压温度为 160 ℃时试板的性能最好,温度过高或过低均造成板子性能下降。因此,在本试验范围内,确定 160 ℃为较佳热压温度参数。

2.3.2 热压压力 压力对板材性能的影响结果见表 7。

表 7 热压压力对 BOSB 性能的影响

Tab. 7 The influence of pressure on BOSB properties

试验 编号	热压压 力/MPa	MOR/MPa		MOE/MPa		IB/ MPa	甲醛释放量/ (mg·100g ⁻¹)
		//	⊥	//	⊥		
10	2.3	21.3	9.1	2 851	1 679	0.28	5.4
4	2.5	35.6	20.9	5 298	2 459	0.40	5.5
11	2.8	41.0	23.1	6 012	3 108	0.45	5.5
标准值		20	10	3 500	1 400	0.32	8.0

热压压力较低(2.3 MPa)时,BOSB 力学性能指标均较差,未达到标准要求。随热压压力的增加,力学性能指标明显提高,但板材密度也随之提高,而密度增加过大可致使板材原料消耗增加,成本上升。实际生产中可根据板材用途选择热压压力。本试验确定 2.5 MPa 为较佳热压压力参数。

2.3.3 热压时间 热压时间对板材性能的影响,试验结果列于表 8。

表 8 热压时间对 BOSB 性能的影响

Tab. 8 The influence of pressing time on BOSB properties

试验 编号	热压时间/ (s·mm ⁻¹ 板厚)	MOR/MPa		MOE/MPa		IB/ MPa	甲醛释放量/ (mg·100g ⁻¹)
		//	⊥	//	⊥		
12	50	21.1	8.9	2 612	1 401	0.21	5.8
4	70	35.6	20.9	5 298	2 459	0.40	5.5
13	90	32.1	19.2	4 003	2 115	0.32	5.1
标准值		20	10	3 500	1 400	0.32	8.0

单位厚度的热压时间为 70 s/mm 时,试样的各项性能优异;热压时间过长或过短,均导致试样的力学性能指标下降。

(上接第 6 页)

3) 亚硫酸盐预处理主要是通过磺化作用使纤维分离更容易,得率提高;但与乙酸预处理相比,对板材性能的改善效果不明显,且易导致环境污染。

参考文献:

[1] 周定国,张洋.我国农作物秸秆材料产业的形成与发展[J]. 木材工业,2007,21(1):5-8.

[2] 郝丙业,刘正添.稻草刨花板制造工艺的初步研究[J]. 木材工业,1993,7(3):2-6.

[3] 连海兰,尤纪雪.漆酶/碳源系统预处理对稻草碎料板性能的影响[J]. 林产工业,2005,32(2):26-28.

[4] WASYL CIW W, WANG S G. 农作物秸秆人造板:性能、问题与

2.4 验证试验

根据表 2~8 试验结果确定的各因子的最佳水平进行验证试验,结果见表 9。

表 9 验证试验结果平均值

Tab. 9 Results of the checking test

试验 编号	MOR/MPa		MOE/MPa		IB/ MPa	甲醛释放量/ (mg·100g ⁻¹)
	//	⊥	//	⊥		
14	35.6	20.9	5 299	2 450	0.40	5.2
15	36.9	21.3	6 114	2 512	0.42	5.5
16	36.3	21.1	5 707	2 481	0.41	5.1
平均值	36.3	21.1	5 707	2 481	0.41	5.3

由表 9 可见,按本研究确定的工艺条件制造的正交胶合板,性能指标均可以满足林业行业标准的要求。

3 结论

1) 以湖南楠竹为基材制造 BOSB,在本试验范围内较佳的工艺条件为:

竹刨花长度 110~120 mm、厚度 0.6~0.8 mm;施胶量 6%~8%;热压温度 160℃、压力 2.5 MPa、热压时间 70 s/mm 板厚。在工业化生产中,可通过添加固化剂等助剂,缩短热压时间,提高生产效率。

2) BOSB 加工过程中,竹材纤维未经分离破坏,板材保留了竹材的部分天然特性,并且相邻层竹刨花的纤维方向互相正交,因而具有强度高、纵横向强度均衡及耗胶量较低等特点,可替代木质结构材使用。

参考文献:

[1] 宋驰.北美洲和世界的定向刨花板工业[J]. 中国林业,2005,(7):6.

[2] 蒋忠道.世界的竹子资源状况[J]. 西南造纸,2004,33(2):58.

[3] 杨中强.定向刨花板及其生产工艺[J]. 中国林业产业,2004(8):37-38. (责任编辑 姜 征)

脲醛树脂胶的胶合技术[J]. 人造板通讯,2001,11:12-18.

[5] WASYL CIW W, WANG S G. Straw-based Composite Panels: Attributes, Issues and UF Bonding Technology[G]. SUAF processings, Nanjing: Nanjing Forestry University, 2001:24-33

[6] HAN G P, et al, Development of High-performance Straw Medium Density Fiberboard[G]. SUAF processings, Nanjing: Nanjing Forestry University, 2001:166-171.

[7] 吴章康.热磨处理对秸秆原料表面特性的影响[D]. 博士学位论文,2002

[8] 连海兰. 秸秆预处理及用改性脲醛树脂胶制造纤维板的研究[D]. 博士学位论文,2006

[9] 潘明珠,连海兰,周定国.不同预处理方法对稻秸秆纤维表面化学特性及稻秸秆纤维板性能的影响[J]. 林产工业,2006,33(4):24-26. (责任编辑 姜 征)