

国产25种木材水浸提液的pH值和缓冲容量*

相 亚 明

摘 要

为合理利用树种资源,为人造板的胶合工艺提供科学依据,本文对国产25种木材进行了pH值和缓冲容量的测定。测得8种针叶树材pH值在4.34~5.14范围内;碱缓冲容量在1.7~3.2之间,其高低值相差1.9倍。17种阔叶树材pH值在4.09~7.72范围内;碱缓冲容量变化范围较宽,在1.1~25.2之间,高低值间相差达23倍。炉干干燥木材的pH值低于自然干燥木材的pH值。边、心材pH值及缓冲容量相差很大,但未显示出一致的倾向性。通过试验,从国内外现有的木材缓冲容量测定方法中,选择了较合适的测定方法中的主要参数。

前 言

了解木材的pH值和缓冲容量对决定木材的使用范围具有重要意义。据报道,在使用酸固化的脲醛树脂胶制造刨花板时,高pH值的木材如杨、榆和印度的Quirpo木材,热压周期明显延迟,胶合效果不佳;而pH4左右的木材,在不加固化剂的情况下也可生产出优质板材。木材的pH值不仅对胶合有着密切关系,而且对于木材的变色、金属腐蚀等也有重要意义^[1,5,8,11]。

由于木材中含有微量的碱金属和碱土金属离子,它们与木材中的有机酸形成相应的盐类^[12],因此木材的水浸提液具有一定的缓冲性能。从而说明木材在一定程度上具有保持本身pH值不改变的性能,该性能的大小以缓冲容量来表示。国外学者习惯将木材水浸提液的pH值和缓冲容量简称为木材的pH值和缓冲容量。木材的缓冲容量也是影响脲胶胶合质量的因素之一。缓冲容量较大的木材,在施胶时需要加入较多的固化剂使其pH值降低,达到最佳的固化条件^[1,6]。

木材的缓冲容量虽然只考虑到水溶性酸对胶合的作用,未考虑到木材中结合酸的影响^[3,10],但在目前来看,使用酸固化的脲胶制板时仍然将水浸提液的缓冲容量视为制定胶合工艺和预测胶合质量的重要条件之一^[1,2,4,8,9]。

木材的pH值和缓冲容量受多种因子的影响。本文着重对木材的树种、边材、心材、干燥条件以及测定方法进行研讨,为更合理地利用木材提供科学依据。

实 验

(一) 25个树种名称及产地见表1,试样采集及制备详见“木材中结合酸含量对脲醛树脂胶胶凝时间的影响”^[3]一文。

(二) 实验步骤:称取25克(以绝干材计)40目的木粉于400毫升的烧杯中,加入25℃的蒸馏水250毫升,充分搅拌,放置在23±2℃的恒温水箱中,保温30分钟,每间隔10分钟搅拌一次,然后用铺有双层快速滤纸的布氏漏斗缓缓吸滤。滤液混匀后,吸取50毫升滤液于150毫升的烧杯中,用PHS—2型酸度计测其pH值,然后用0.025N的盐酸标准溶液滴定滤液至pH3.5。当在磁力搅拌下每次滴加小剂量的标准溶液后,继续

* 本文承成俊卿先生及孙振鸾同志的指导黄洛华同志协助采集试材,在此谨致谢意。

搅拌1.5分钟, 停止搅拌, 待读数稳定后记录其pH值, 直至pH3.5。以同样方法吸取50毫升滤液用0.025N标准氢氧化钠溶液滴定, 操作方法同上, 直至pH值8。按上述条件制备的浸提液及所取滤液的滴定过程中

耗用标准盐酸的毫升(ml)数为该试样的碱缓冲容量。同样所消耗的氢氧化钠溶液的毫升数为该试样的酸缓冲容量。 $\text{ml} \times 0.025\text{N}$ 为毫克当量数(m·eq)。同时做平行试验。

表: 1

各种木材水浸提液的pH值与缓冲容量

树 种	试材编号	试样干燥 条件及部位	pH值	浸提液平均每降低 1 pH单位所需0.025N HCl的毫升(ml)及 毫克当量(m·eq)数		碱缓冲容量 消耗标准HCl溶液的 ml及m·eq数		酸缓冲容量 消耗标准NaOH溶 液的ml及m·eq数	
				ml	①m·eq × 10 ²	ml	m·eq × 10 ²	ml	m·eq × 10 ²
黄花落叶松 <i>Larix olgensis</i> Henry (东北)	O ₁	② 气干混合材	4.34	2.5	6.3	2.10	5.3	4.4	11.0
落 叶 松 <i>Larix gmelini</i> (Rupr.)Rupr (东北)	n ₁	"	4.63	2.83	7.1	3.20	8.0	2.6	6.5
	n ₃	气干边材	4.83	1.50	3.8	2.00	5.0	1.6	4.0
	n ₄	气干心材	4.58	2.41	6.0	2.60	6.5	2.3	5.8
思茅松(云南) <i>Pinus khasya</i> var. <i>langbian-</i> <i>nensis</i> (A. Chev.) Gau- ssen	x ₁	气干混合材	4.63	1.77	4.4	2.00	5.0	1.6	4.0
云 南 松 <i>Pinus yunna-</i> <i>nensis</i> Franch. (云南)	w ₁	"	4.78	2.10	5.3	2.70	6.8	1.8	4.5
马 尾 松 <i>Pinus masso-</i> <i>niana</i> Lamb (湖南)	g ₁	"	4.63	2.57	6.4	2.90	7.3	2.5	6.25
	g ₂	炉干混合材	4.48	2.55	6.4	2.50	6.3	3.2	8.0
华 山 松 <i>Pinus arma-</i> <i>ndi</i> Franch. (甘肃)	h ₁	气干混合材	5.13	1.04	2.6	1.70	4.3	0.8	2.0
	h ₂	炉干混合材	4.80	1.46	3.7	1.90	4.8	1.1	2.8
长白鱼鳞云杉 <i>Picea jezo-</i> <i>ensis</i> var. <i>ko-</i> <i>marovii</i> (V. Vassile) Cheng et L.K. Fu (东北)	s ₃	气干边材	4.94	1.74	4.3	2.50	6.3	1.5	3.8
东北红豆杉 <i>Taxus cuspi-</i> <i>data</i> Sieb. et Zucc (东北)	y ₄	气干心材	5.14	1.28	3.2	2.10	5.3	1.1	2.8

续表

树 种	试材 编 号	试样干燥 条件及部位	pH值	浸提液平均每降低 1 pH单位所需0.025N HCl的毫升 (ml) 及 毫克当量 (m·eq) 数		碱缓冲容量 消耗标准HCl溶液的 ml及m·eq数		酸缓冲容量 消耗标准NaOH溶 液的ml及m·eq数	
				ml	①m·eq × 10 ²	ml	m·eq × 10 ²	ml	m·eq × 10 ²
槭 木 <i>Acer mono</i> <i>Maxim.</i> (甘肃)	y ₁	气干混合材	5.59	2.54	6.3	5.30	13.3	1.6	4.0
红 桦 <i>Betula albo-</i> <i>sinensis</i> Bu- rk. (甘肃)	f ₁	"	5.88	1.76	4.4	4.20	10.5	0.7	1.8
	f ₂	炉干混合材	5.52	1.73	4.3	3.50	8.8	1.1	2.8
柠檬桉 <i>Eucalyptus</i> <i>citriodora</i> HOOK.f. (广东)	t ₁	气干混合材	4.76	2.38	6.0	3.00	7.5	4.0	10.0
圆锥花桉 <i>Eucalyptus</i> <i>paniculata</i> Sm. (广东)	V ₁	"	5.00	1.40	3.5	2.10	5.3	1.5	3.8
窿缘桉 <i>Eucalyptus</i> <i>exserta</i> F. Muell. (广东)	Z ₁	"	4.09	1.86	4.7	1.10	2.8	16.2	40.5
水 曲 柳 <i>Fraxinus ma-</i> <i>ndshurica</i> Ru- pr. (东北)	b ₁	"	5.74	3.08	7.7	6.90	17.3	1.0	2.5
	b ₂	炉干混合材	5.60	3.05	7.6	6.40	16.0	1.3	3.3
	b ₃	气干边材	5.32	2.42	6.0	4.40	11.0	2.2	5.5
	b ₄	气干心材	5.80	2.61	6.5	6.00	15.0	0.9	2.3
野 核 桃 <i>Juglans ca-</i> <i>thayensis</i> Do- de (甘肃)	①	气干混合材	4.60	3.91	9.8	4.30	10.8	5.0	12.5
	②	炉干混合材	4.54	4.13	10.3	4.30	10.8	5.2	13.0
	③	气干边材	5.37	2.89	7.2	5.40	13.5	2.8	7.0
	④	气干心材	4.38	4.43	11.1	3.90	9.8	6.6	16.5
兰 考 泡 桐 <i>Paulownia</i> <i>elongata</i> S.Y. Hu (河南)	①	气干混合材	5.28	7.64	19.1	13.60	34.0	4.1	10.3
	②	炉干混合材	5.16	8.37	20.9	13.90	34.8	5.1	12.8
	③	气干边材	5.85	5.91	14.8	13.90	34.8	2.7	6.8
	④	气干心材	5.20	9.06	22.6	15.40	38.5	5.5	13.8

续表

树 种	试材 编 号	试样干燥 条件及部位	pH值	浸提液平均每降低 1 pH单位所需0.025N HCl的毫升 (ml) 及 毫克当量 (m·eq) 数		碱缓冲容量 消耗标准HCl溶液的 ml及m·eq数		酸缓冲容量 消耗标准NaOH溶 液的ml及m·eq数	
				ml	①m·eq × 10 ²	ml	m·eq × 10 ²	ml	m·eq × 10 ²
沙 兰 杨 79 <i>Populus × eu- ramericana</i> cv. Sacran 79 (北京)	m ₁	气干混合材	6.48	3.09	7.7	9.20	23.0	0.6	1.5
	m ₃	气干边材	6.16	1.62	4.0	4.30	10.8	0.8	2.0
	m ₄	气干“心材”	7.70	5.24	13.1	22.00	55.0	0.2	0.5
沙 兰 杨 79 <i>Populus × eu- ramericana</i> cv. Sacran 79 (河南)	u ₁	气干混合材	6.17	1.20	3.0	3.20	8.0	1.2	3.0
青 杨 <i>Populus ca- thayana</i> Re- hd. (甘肃)	d ₁	“	7.09	1.89	4.7	6.80	17.0	0.2	0.5
	d ₂	炉干混合材	5.90	3.00	7.5	7.20	18.0	0.7	1.8
	d ₃	气干边材	6.03	1.26	3.2	3.20	8.0	0.6	1.5
	d ₄	气干“心材”	7.72	2.84	7.1	12.00	30.0	0.3	0.8
锐 齿 栎 <i>Quercus alie- na</i> var. <i>acute- serrata</i> Ma- xim. (甘肃)	C ₁	气干混合材	4.93	4.06	10.1	5.80	14.5	7.7	19.3
	C ₂	炉干混合材	4.94	4.03	10.1	5.80	14.5	7.7	19.3
	C ₃	气干边材	5.52	5.45	13.6	11.00	27.5	4.5	11.3
	C ₄	气干心材	4.59	3.03	7.6	3.30	8.3	9.7	24.3
栓 皮 栎 <i>Quercus va- riabilis</i> Bl. (甘肃)	i ₂	炉干混合材	5.24	3.16	7.9	5.50	13.8	2.60	6.5
白 皮 柳 <i>Salix koree- nsis</i> Anders. (东北)	ps	气干边材	5.23	3.06	7.7	5.30	13.3	2.4	6.0
紫 椴 <i>Tilia amure- nsis</i> Rupr. (甘肃)	l ₁	气干混合材	5.24	3.39	8.5	5.90	14.8	2.1	5.3
	l ₂	炉干混合材	4.76	4.60	11.5	5.80	14.5	3.2	8.0
兴 山 榆 <i>Ulmus bergma- nniana</i> Schnei- d. (甘肃)	a ₁	气干混合材	6.47	4.04	10.1	12.00	30.0	0.8	2.0
	a ₂	炉干混合材	6.17	4.49	11.2	12.00	30.0	1.0	2.5
	a ₃	气干边材	5.99	5.14	12.9	12.80	32.0	1.8	4.5
	a ₄	气干心材	6.44	4.08	10.2	12.00	30.0	0.4	1.0
春 榆 <i>Ulmus davidi- ana</i> var. <i>japo- nica</i> (Rehd.) Nakai (东北)	q ₃	气干边材	5.76	7.08	17.7	16.00	40.0	3.2	8.0
	q ₄	气干心材	5.98	10.16	25.4	25.20	63.0	2.0	5.0

①为了便于观察,凡m·eq (毫克当量) 数均乘以10²。

②未区分边、心材。

结果与讨论

表1中木材的pH值是采用为测定缓冲容量的水浸提液来测定的,该测定条件与木材pH值的标准测定方法中所规定的条件相近似,因此,可以认为该浸提液的最初pH值是木材pH的代表值。

由表1中可见,8种针叶树材的pH值为4.34~5.14,平均值为4.74;而17种阔叶树材的pH值为4.09~7.72,平均值为5.60。最低值窿缘桉及野核桃心材,分别是4.09和4.38;最高值是北京沙兰杨和青杨“心材”,分别为7.70和7.72,呈弱碱性。由此可见阔叶树材的pH值有较宽的变化范围。木材干燥方式不同,其pH值是有差异的。一般炉干试材的pH值均低于自然干燥试材的pH值,似乎是pH值越高的木材经炉干后,其pH值降低的幅度就越大。是否炉干的木材有利于脲胶的胶合,还需通过试验来证实。

木材的缓冲容量是衡量木材对外来酸、碱抵消能力的尺度。8种针叶树材的碱缓冲容量较低(见图1~5),在1.7~3.2之间,其高、低值间相差1.9倍;而17种阔叶树材之间碱缓冲容量有较宽的变化范围(见图6~15),在1.1~25.2之间,从最低值窿缘桉的1.1到最高值春榆心材的25.2两者之间几乎相差23倍。由此可见,阔叶树材树

种之间的碱缓冲容量差别是很大的。

为了观察木材水浸提液的缓冲性能,在表1中列出了以木材水浸提液50ml每降低1pH单位所需0.025N盐酸的毫升(ml)或毫克当量(m·eq)数的平均值。一般木材pH值在5.5以下时,其浸提液的缓冲曲线大部分接近直线;而pH值接近6或6以上时,其缓冲曲线斜率不等。如沙兰杨、青杨的心材、兴山榆及兰考泡桐边材(图11、12、13及15)它们的缓冲容量曲线斜率相差较大,取其平均值的计算方法是不妥的,但可采取分段取平均值的算法。

影响木材缓冲容量的因素很多,诸如树株生长地区、木材的不同部位等。从实用的角度来看,测定方法是主要影响因素之一。到目前为止尚未见到有统一的测定方法。现在所见到的方法,主要有四种,见表2。由于测定方法不统一,所得结果的变化范围很大。为使测定方法较合理,测得结果、能相互比较,本试验对方法中的主要条件做了对比试验。

(1) 浸提温度:选用煮沸迴流法(时间20分钟)和 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (时间30分钟)进行比较,结果表明前者测得的pH值比后者所得值偏低,青杨几乎低1个pH单位,碱缓冲容量减少,酸缓冲容量增加,其原因有可能是温度升高使木材中半纤维素上乙酰基水解导致酸度增大的结果。为了避免升高温度对

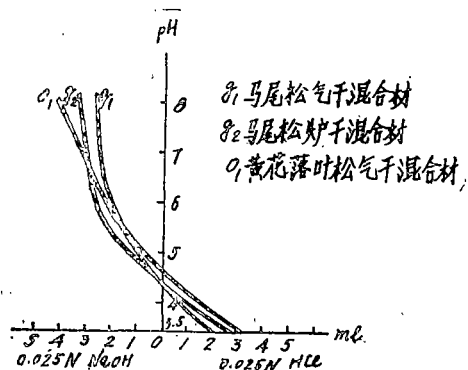


图1: 马尾松及黄菠萝落叶松木材的 pH值和碱、酸缓冲容量

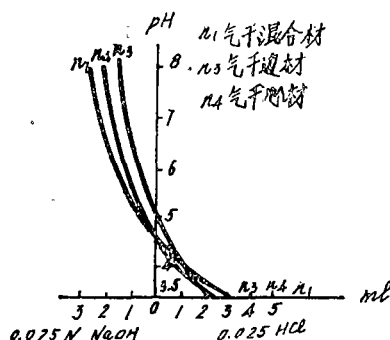


图2: 落叶松木材的 pH值和碱、酸缓冲容量

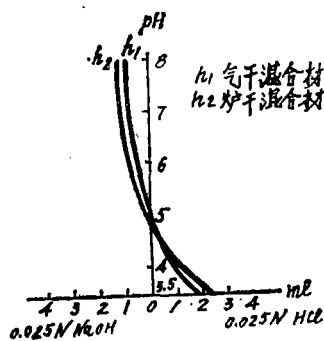


图3: 华山松木材的pH值和酸、碱缓冲容量

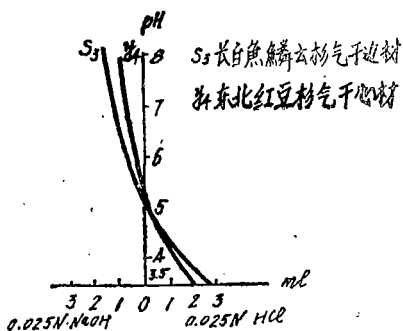


图4: 长白鱼鳞云杉及东北红豆杉木材的pH值和酸、碱缓冲容量

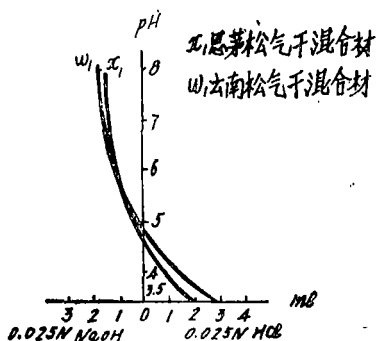


图5: 思茅松及云南松木材的pH值和酸、碱缓冲容量

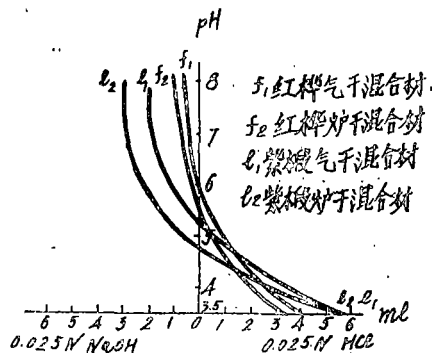


图6: 红桦及紫椴木材的pH值和酸、碱缓冲容量

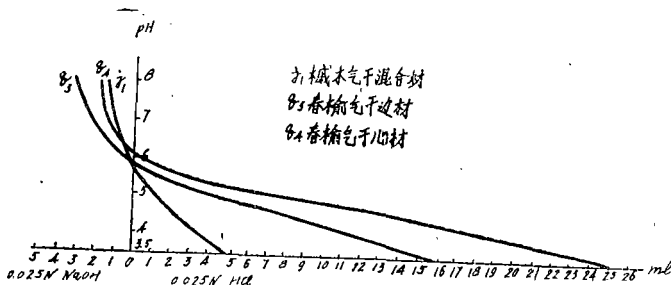


图7: 槭木及春榆木材的pH值和酸、碱缓冲容量

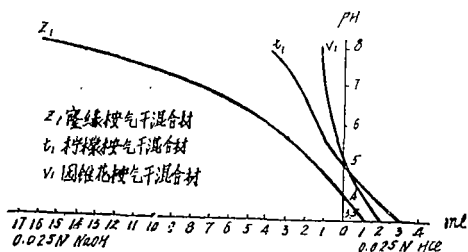


图8: 三种桉树木材的pH值和酸、碱缓冲容量

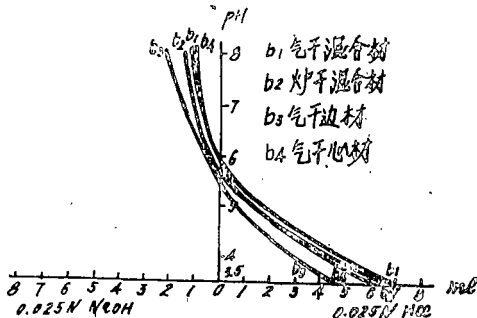


图9: 水曲柳木材的pH值和酸、碱缓冲容量

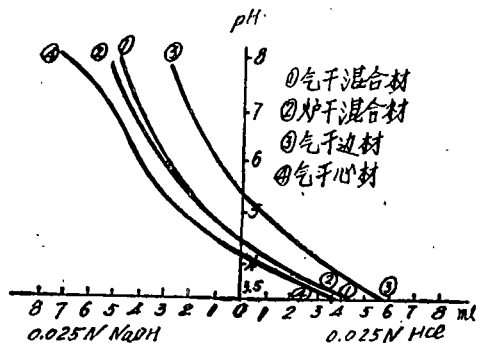


图10: 野核桃木材的pH值和酸, 碱缓冲容量

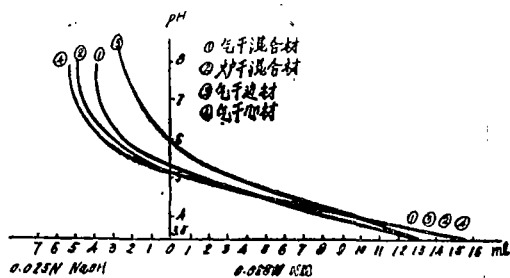


图11: 兰考泡桐木材的pH值和酸, 碱缓冲容量

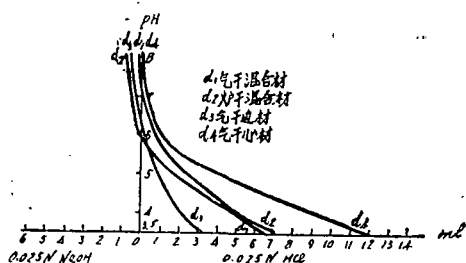


图12: 不同产地沙兰杨木材的pH值和酸, 碱缓冲容量

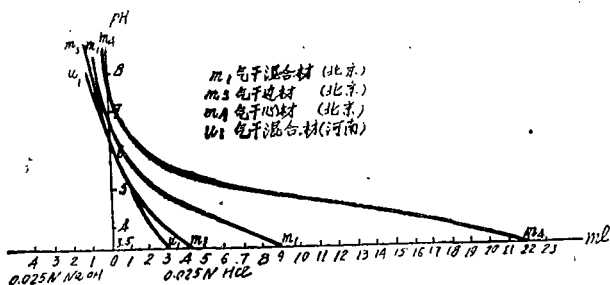


图13: 青杨木材的pH值和酸, 碱缓冲容量

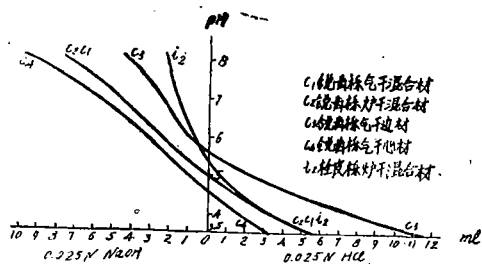


图14: 两种栎木木材的pH值和酸, 碱缓冲容量

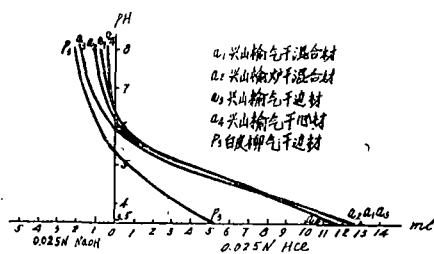


图15: 兴山榆及白皮柳木材的pH值和酸, 碱缓冲容量

表2.

国内外四种测定木材缓冲容量的条件

测定者	试样尺寸	试样与水比量	浸提温度与时间	调至 pH 值
①Lambuth [2, 7]	5 目	1 : 10	煮沸回流20分钟	从滤液最初 pH 调至 3 和 7
②Harold A. Stewart等 ^[6]	未报道	1 : 10	采用沸腾的水浇试样, 冷却至24°C, 保温30分钟	从滤液最初 pH 值调至3.5和 7
③彭海源 李坚 ^[4]	40 目	1 : 10, 1 : 15, 1 : 20	室温下24小时	从滤液最初 pH 调至 3 和 10
④美国树脂公司 ^[9]	35~48目	1 : 13.3	20 ± 1 °C, 30分钟	从滤液最初 pH 调至3.5

表3 两种提温度对试验结果的影响

树种	方法 结果 项目	煮沸迴流法 23±2℃	
马(混) 尾(合) 松(材)	pH值	4.53	4.63
	酸缓冲容量	3.20	2.52
	碱 " " " "	2.60	2.92
青(混) 杨(合) 杨(材)	pH值	6.18	7.09
	酸缓冲容量	0.60	0.20
	碱 " " " "	6.67	6.80

pH和缓冲容量的影响,因此本试验采取 23±2℃为浸提温度。

(2) 不同的试样粒度的浸提效果有明显差别,结果如表4。

从表4可知试样粒度越大,浸提效果就越差,波动也越大,其中40与60目数据较稳定。因此本试验采用的粒度为40目。

关于木粉与水的比量问题如表2所示,当木材pH<6.5时有随液比的增大而增大的趋势;而pH>6.5者,随着液比的增加,pH值降低,酸、碱缓冲容量也有降低的趋势。为了不使浸提液稀释倍数过大而影响试验结果,同时又可在同一试验中得出木材的pH值和缓冲容量两个结果,因此本试验选择试样与水的比量1:10为宜。

结 论

1. 8种针叶树材pH值在4.34~5.14范围内;17种阔叶树材的pH值在4.09~7.72范围内,北京沙兰杨和青杨心材呈弱碱性。炉干干燥木材的pH值低于自然干燥木材的pH值。

2. 8种针叶树材有较小的碱缓冲容量,其范围在1.7~3.2之间,最高值和最低值之间仅相差1.9倍;17种阔叶树材的碱缓冲容量在1.1~25.2较宽的范围内,高低值间相差达23倍,说明阔叶树材种间的碱缓冲容量

表4. 试样粒度不同对测定结果的影响

树种	试样尺寸 (目) 结果 项目	2.5 ~5	5~9 60	9~40 60	40~60	40	60
栓 皮 栎	pH值	5.80	5.64	5.30	—	5.25	5.23
	酸缓冲容量	0.30	0.80	2.50	—	2.60	2.70
	碱 " " " "	1.50	3.00	5.00	—	5.40	5.40
槭 木	pH值	6.04	5.81	5.68	5.62	5.58	5.56
	酸缓冲容量	0.50	0.70	1.20	1.30	1.40	1.40
	碱 " " " "	1.50	3.00	4.80	5.20	5.20	5.15

差别甚大。

3. 有明显边、心材的树种,其边、心材部位的pH值和缓冲容量有较大的差异,但未显示出一致的倾向性。

4. 从试验结果中选择试样粒度为40目,试样与水的比量为1:10,浸提温度23±2℃作为木材缓冲容量测定方法中的主要参数。

参考文献

- (1) 王培元, 1985, 如何提高刨花板质量(之二). 林业部科技情报中心, 森工科技信息(三), P.5~10.
- (2) 尹思慈、王婉华、高鸿海, 1982, 木材的pH值和缓冲容量, 南京林产工业学报, (3): 143~157.
- (3) 相亚明, 1985, 木材中结合酸含量对脲醛树脂胶胶凝时间的影响, 林业科学, 21(3): 260~267.
- (4) 彭海源、李坚, 1983, 东北经济用材的pH值、缓冲容量及其对脲醛树脂胶胶凝时间的影响, 东北林学院学报, 11(4): 100~105.
- (5) Gray, V.R., 1958, The Acidity of Wood, Institute of Wood Sci. J., 1:58~64.
- (6) Harold A. Stewart, William F. Lehmann, 1973, High-Quality Particle-board from Cross-Grain, Knife-planed Hardwood Flakes, F.P.J.23(8): 52~60.

(下转第55页)

上接第23页

- (7) Lambuth, A.L., 1967, Procedure for determine the pH and buffering Capacity of wood, Lab. test method, Monsanto Co., seattle Reseach, 142.
- (8) Johns W.E. et al, 1980, Effect of pH and buffering capacity of wood on the gelation Time of urea- Formaldehyde Resin, wood and Fiber, 12 (4) : 255~263.
- (9) Maloney, T.M., 1977, Modern Parbicleboard and Dry-Process

fiberboard manufacturing, miller Freeman Publications, San Francisco, PP.162~163.

- (10) Subramanian, R.V., K.N. So-masckharan and W.E.Johns, 1983-Acidity of wood, Holzforschung 37 (3) : 117-120.
- (11) Sandermann, W. und Rathkamm, M., 1959, Holz als Rohu. werkstoff, 17: 433-440.
- (12) 阿部勳, 小野和博, 1979, 木材の酸性度と硬化反応, 日本木材学会大会研究論文摘要, 513 : 160.

上接第52页

间伐材综合利用学术讨论会”。

三、希望各省、市、自治区木材工业(林产工业)学会(专业委员会或专业学组)和我会各学组,对本项目所列课题,结合本地区、本专业的具体情况,开展学术讨

论或调查研究,并把结果寄送我会。

四、欢迎我会理事、各学组、各有关单位、广大会员和科技工作者对本项目所列课题,广泛发表意见,集思广益,来信请寄我会,将由我会“简讯”陆续发表。

1987年《林产工业》征订启事

《林产工业》(双月刊)是一种专业技术性刊物。主要介绍制材、木材干燥、胶合板、纤维板、碎料板、定向碎料板、大片碎料板(又名华夫板)、单板贴面的碎料(纤维)复合板、水泥碎料(纤维)板、各类人造板饰面、胶料、家具制造和林产化学等方面的生产经验、科研和设计成果;报道生产和科研设计方面的新技术、新设备和新工艺;综合论述国内林产工业现状、水平及其发展趋势。此外,本刊还开辟有综述、专题讨论、技术咨询、专业讲座、发明创造和消息动态等专栏。

《林产工业》为双月刊,单月中旬出版,16开本48页,定价0.50元。本刊由中国林业出版社出版。

为加强信息传递,介绍新设备、新工艺和技术,活跃经济,更好地为“四化”服务,本刊专为用户开辟有刊登广告专栏,为用户提供方便。

欢迎读者到当地邮局订阅。如县以下邮局不收订本刊,请直接向《林产工业》编辑部订阅,地址:北京朝内大街130号。