

研究与分析

干法无胶纤维板粘合机理的研究
II . 干法无胶纤维板的红外光谱分析

曹忠荣 阎昊鹏 郭文莉

(中国林科院木材工业研究所 北京 100091)

摘要 运用红外光谱分析法研究了干法无胶纤维板制造过程中木材组成成分官能团的变化,进而探讨了干法无胶纤维板的粘合机理。结果表明:(1)在热磨过程中,热磨制浆使木材中高聚物——纤维素、半纤维素、木素都有不同程度的降解。(2)在热压制板过程中,热磨降解后的木材成分经热压工艺能发生聚合反应,使木质纤维粘合成板。(3)热磨过程产生的活性羟基,热压后可以缔合形成氢键,增加了纤维之间的结合力,有利于木质纤维粘合成板。(4)热压成板后,憎水性羧基官能团增加,亲水性“自由的”羟基数量减少,增强了板的耐水性能。

关键词 干法无胶纤维板;粘合机理;红外光谱

1 前言

在干法无胶纤维板的压制过程中,由于不添加任何胶粘剂,完全靠浆料中的自然物质的粘合成板。因而,木材本身性质和木材中高聚物——纤维素、半纤维素、木素在纤维板制造过程中所起的作用就显得尤为重要。近年来,国内外研究人员对无胶粘合已作了大量的工作,但迄今为止,对粘合的作用机理还没有明确的解释。

红外光谱是研究有机化合物结构的有效工具。从木材的红外光谱可以识别木材组成成分的官能团,并提供有关分子结构信息。本文旨在依据谱峰位置和谱峰相对吸收强度的变化,分析和确定热压制板过程中木材的化学组成变化,探索无胶粘合机理,为今后改进无胶纤维板的制造工艺条件,深入研究无胶纤维板的粘合反应机理提供参考。

2 实验方法

2.1 纤维板的压制

2.1.1 原料

产自洞庭湖地区的意杨枝桠材。

2.1.2 纤维制备

蒸煮汽压 (MPa) 0.6~0.65

蒸煮时间 (min) 2

纤维滤水度 (s) 21.4

2.1.3 纤维板的压制条件 (板厚为 5 mm)

温度 (°C) 205

压力 (MPa) 5.4

时间 (min) 5

2.2 样品红外光谱分析

2.2.1 样品处理

取木材原料,热磨后纤维和热压后纤维板各少许,粉碎过筛 (60目) 制得木粉样品,在 105°C 下干燥 3~4 小时,取出放入干燥器中贮存备用。

选亚铁氰化钾 (分析纯) 作外标,用玛瑙研钵将其研细,过筛 (60目),在 70°C 下干燥 2 小时,以除去结晶水,干燥完毕放入干燥器内存放备用。溴化钾也做同样处理,干燥温度以 120°C 为宜。

制样时,亚铁氰化钾与木粉以 1:7.5 之比例混合,再加入适量溴化钾,在红外灯下反复研磨,混合均匀,然后取少许混合好的木粉压片制样。

2.2.2 实验仪器

Nicolet公司 Magna 750 FTIR光谱仪。

3 实验基本原理

红外光谱定量分析的基础是朗伯-比耳定律。但由于制样损耗和溴化钾片的厚薄难以控制,所以直接定量误差较大。因此,常用内标法和外标法。由于木材样品内部成分变化较大,不易选择稳定的标准吸收峰作为内标,故本工作选用外标法。

选用亚铁氰化钾为外标试样,因为在研究木材谱峰范围内它在 $410\sim 500\text{ cm}^{-1}$, $580\sim 610\text{ cm}^{-1}$, $2\,020\sim 2\,130\text{ cm}^{-1}$ 处呈现较窄的吸收峰,而木材在 $2\,800\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 波数内无吸收峰,因此可在 $2\,020\sim 2\,130\text{ cm}^{-1}$ 范围内选择可供研究的标准吸收峰。此外,亚铁氰化钾易研磨,不易吸湿,对所制成的溴化钾片的透射率不发生不良影响^[1]。

4 结果与讨论

在干法无胶纤维板的压制过程中,木材中各组分官能团的变化可以通过红外光谱图中谱峰位置和吸收峰相对吸收强度的变化来加以研究。

图 1~ 图 3 分别是木材原料、热磨后纤维和热压后纤维板经基线校正后的傅立叶红外光谱图。各试样红外吸收峰的位置及相对吸收强度值分别列于表 1 (出现在 $2\,020\sim 2\,130\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰为外标物亚铁氰化钾的吸收峰)。

4.1 木材红外吸收谱峰归属

根据文献^[2~4]可确定以上各谱峰的归属: $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 波数处的吸收峰主要是由木素和综纤维素羟基氧-氢伸缩振动贡献。 $2\,921\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ 谱峰是木素和综纤维素的甲基、亚甲基和次甲基的碳-氢伸缩振动贡献。 $1\,374\text{ cm}^{-1}$ 谱峰是甲基碳-氢面外振动的特征峰,可用于甲基存在的鉴定^[2], 因此, $2\,920\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ 谱峰应主要归于木素和综纤维素中的甲基成分。 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,500\text{ cm}^{-1}$

表 1 热磨前后和热压后样品红外吸收峰相对吸收值

热磨前原料		热磨后纤维		热压后纤维板	
波数 (cm^{-1})	相 对 吸收值 (A_1/A_{2025})	波数 (cm^{-1})	相 对 吸收值 (A_1/A_{2025})	波数 (cm^{-1})	相 对 吸收值 (A_1/A_{2025})
3 416.79	1.12	3 414.82	1.16	3 353.92	1.21
2 916.79	0.40	2 918.34	0.80	2 917.97	0.65
		2 850.23	0.55	2 849.99	0.46
1 739.93	0.34	1 739.99	0.43	1 740.00	0.40
		1 607.72	0.46	1 607.34	0.42
1 594.38	0.36	1 596.04	0.46	1 595.92	0.42
1 505.98	0.36	1 506.85	0.42	1 508.41	0.39
1 462.89	0.47	1 463.06	0.56	1 463.00	0.52
1 424.21	0.50	1 426.44	0.57	1 426.08	0.53
1 374.19	0.51	1 373.66	0.59	1 372.79	0.56
1 329.73	0.47	1 319.62	0.58	1 319.19	0.56
1 240.40	0.61	1 240.09	0.71	1 239.43	0.66
1 160.70	0.74	1 161.93	0.88	1 162.28	0.83
1 109.54	0.99	1 112.36	1.13	1 112.54	1.05
1 054.86	1.25	1 057.95	1.40	1 058.09	1.32
		1 035.20	1.34	1 034.73	1.26

和 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是木素芳香核的吸收。 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 是木素芳香核上的碳-氢弯折振动贡献。 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰一般认为是综纤维素的羰基和羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动贡献。 $1\,329\text{ cm}^{-1}$ 是酚类物质羟基氧-氢面外振动。 $1\,240\text{ cm}^{-1}$ 则是醇类和酚类物质中碳-氧伸缩振动的特征吸收峰。 $1\,200\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 是综纤维素和木素环状结构中碳-氧伸缩振动的特征吸收峰。

4.2 热磨前后样品红外光谱变化

比较热磨前后样品的红外光谱图(图 1 和图 2),可以看出:热磨后各谱峰的相对吸收强度都有所增加,且在 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,035\text{ cm}^{-1}$ 等波数处有新的谱峰出现,这表明在热磨制浆过程中木材的化学结构发生了变化。 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 是甲基、亚甲基和次甲基的碳-氢对称伸缩振动吸收峰。 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 是芳核骨架振动吸收峰。 $1\,035\text{ cm}^{-1}$ 为芳香族愈疮木酚型和环醚类碳-氧伸缩振动吸收峰。热磨过程中纤维素和半纤维素基环甙键的断裂及木素的降解增加了活性羟基的数量,使得 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 谱峰相对吸收强度增加。由于纤维素和半纤维素降解可生成一系列含羰基的单糖,所以 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 谱峰相对

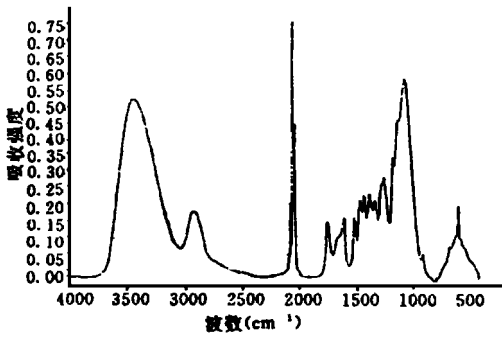


图 1 热磨前木材原料红外光谱图

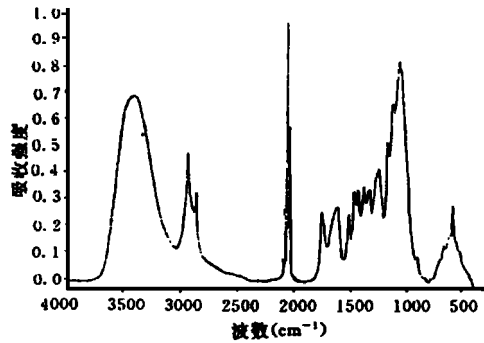


图 2 热磨后纤维红外光谱图

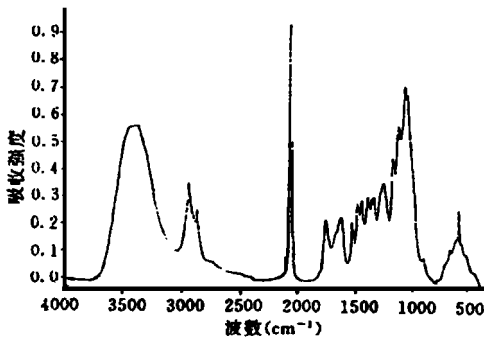


图 3 热压后纤维板红外光谱图

吸收强度有所增加。表征木素芳香核的几个谱峰相对吸收强度的增加, 2920 cm^{-1} 表征甲基、亚甲基和次甲基的碳—氢不对称伸缩振动谱峰相对吸收强度的增加及新谱峰如: 2850 cm^{-1} 、 1607 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 等谱峰的出现都表明了木素在热磨过程中产生降解。由此可以认为在热磨制浆过程中,木材中高聚物——纤维素、半纤维素、木素都有不同

程度的降解。

4.3 热压后样品的红外光谱变化

图 3 是热磨后的纤维经热压过程制得的纤维板的红外光谱图,与热磨后的纤维红外光谱图(图 2)相比,可以看出:除表征羟基氧—氢伸缩振动的谱峰相对吸收强度增加外,粘合成板后,其他各谱峰相对吸收强度都有所减弱。 1740 cm^{-1} 乙酰基和羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰相对吸收强度的减弱,表明木质纤维表面的化学组分——纤维素和半纤维素分子中的羰基和羧基减少。这是由于这些活性基团在热压过程中发生聚合反应的缘故。 1600 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} 和 1425 cm^{-1} 等表征芳香核吸收的谱峰,粘合成板后相对吸收强度的减弱,反映了木素在催化和热压条件下参与了转化反应,生成了新的稳定的聚合物。纤维素、半纤维素和木素降解后经热压过程生成的新稳定聚合物类似于“胶粘剂”的作用,使木质纤维自身粘合成板。

4.4 热压制板过程中木材羟基的变化

羟基“自由”基团,也就是未形成氢键的氧—氢伸缩振动,与形成氢键的“结合”基团的氧—氢伸缩振动相比是有区别的。“结合”羟基的伸缩振动较宽而散,而且与“自由”振动相比,会向波数低的方向移动^[5]。比较图 3 图 1 和图 2,羟基氧—氢伸缩振动的吸收峰从 3416 cm^{-1} 移向波数较低的 3354 cm^{-1} 说明在热压过程中羟基相互“结合”形成氢键。在干法无胶纤维板的压制过程中,羟基缔合形成氢键增加了纤维之间的结合力,有利于木质纤维粘合成板。同时氢键的结合,使得活性“自由”羟基数量减少。

4.5 官能团的变化对纤维板性能的影响

原料试样与纤维板试样的红外分析结果比较可看出, 1740 cm^{-1} 羰基碳—氧伸缩振动吸收峰相对吸收强度从 0.34 增加到 0.40,表明热压制板过程中从原料到纤维板,试样中羰基官能团有所增加。由于在热压制板过程中亲水性的活性“自由”羟基基团减少,憎水的羰基增加,使得纤维板具有良好的

耐水性和强度,与表 2所示的压板测试结果相吻合。

表 2 纤维板的物理力学性能

原 料	密 度 (g /cm ³)	静曲强度 (MPa)	吸水率 (%)	24小时吸水厚度 膨胀率 (%)
意 杨	1. 04	35. 6	10. 6	5. 7

5 结论

- ① 在热压制板过程中,热磨制浆使得木材中高聚物——纤维素、半纤维素、木素都有不同程度的降解
- ② 在热压制板过程中,热磨降解后的木材成分经采用适当的热压工艺能发生聚合反应,使木质纤维粘合成板
- ③ 热磨过程产生的活性羟基,热压后可

以缔合形成氢键,增加了纤维之间的结合力,有利于木质纤维自身粘合成板

④ 热压成板后,憎水性羰基官能团增加,亲水性“自由”羟基数量减少,增强了板的耐水性能。

6 参考文献

1 Creswell C J. Spectral Analysis of Organic Compounds, 2nd. Ed. Burgess Press, Minneapolis, Minn, 1972

2 邢其毅等. 基础有机化学 (上册). 高等教育出版社, 1980

3 刘贵生等. 马尾松木材红外光谱的研究. 北京木材工业, 1986年,第 2期

4 中野准三. 木素的化学. 轻工业出版社, 1988

5 李述文等. 实用有机化学手册. 上海科学技术出版社, 1981

Studies on Bonding Mechanism of Dry-process Binderless Fiberboard
Part II . FTIR Study of Binderless Fiberboard

Cao Zhongrong Yan Haopeng Guo Wenli
(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract The paper described the reaction mechanism of selfbonding in dry-process binderless fiberboard manufacture by-infrared spectroscopy. The results showed that 1. During defibering, cellulose, hemicellulose and lignin were partly degraded. 2. These degraded substances could be copolymerized during hot-pressing. 3. The increased hydroxyl after defibri-nating partly formed hydrogen-bonding during hot-pressing, resulting in strengthened fiber self-bonding. 4. After hot pressing, there was an increase in hydrophobic carbonyl and a decrease in hydrophilic hydroxyl, which could help to explain the good waterproof ability of the board.

Keywords Dry-process binderless fiberboard; Bonding mechanism; Infra-red spectroscopy

欢迎订阅《北京林业大学学报》

主要刊登林学基础理论、造林经营、森林经理、森林生态、病虫害防治、水土保持、林业经济、林业机械、木材加工、林产化学、园林植物与园林设计等方面的论文、简报、综述、学术问题讨论、书刊评介及学术动态等。《北京林业大学学报》是林业中文核心期刊,在首届全国优秀科技期刊评比中曾获三等奖;是中国科学引文数据库首批收录的 315种期刊之一,并在被引频次最高的中国科技期刊 500名排行表上名列第 149位 (1994年度统计数据,1996年 5月公布)。

季刊,季首月出版,国内外公开发行。刊号: CN11-1932/S,全国各地邮局均可订阅,,邮发代号: 18-91,定价: 3. 50元,全年 14元。也可直接向编辑部订阅。地址: 100083北京林业大学学报编辑部刘大林。