

研究与分析

干法无胶纤维板粘合机理的研究

I . 制板过程中化学成分的变化及作用

阎昊鹏 曹忠荣 郭文莉

(中国林科院木材工业研究所 北京市 100091)

摘要 通过干法无胶纤维板制造过程中对木材化学成分的转化和含量变化的研究,探讨了干法无胶纤维板的粘合机理。结果表明:①在热磨和热压过程中纤维素、半纤维素均部分发生水解,其水解单糖和游离单糖均能发生化学变化,生成糠醛类化合物;②在热磨和热压过程中木素的降解有利于纤维的粘合反应,并可以与糠醛类化合物生成树脂聚合物。

关键词 干法无胶纤维板; 糠醛类化合物

1 前言

无胶粘合 (self-bonding) 是一种不用外加胶粘剂,不依赖昂贵的石油产品作胶结剂而实现木材粘合的新技术。有关粘合机理,迄今为止正引起国内外研究者注意。无胶粘合的方法有许多种,研究者对其理解尚存在不同的见解^[1]。本次工作只针对木质材料本身所固有的物质在无胶粘合时的一系列变化加以讨论。由于在研究过程中未加入任何增强剂或胶粘剂,完全依靠浆料中的自然物质的粘合,木材本身性质和木材中各种成分在纤维板制造过程中所起的作用就显得尤为重要。了解木材各种成分在无胶纤维板粘合中所起的作用有助于对无胶粘合机理的认识,深化无胶粘合的理论。近年来,国内外研究人员对无胶粘合已作了大量的工作。1984年,Ohets S.^[2]在南非取得了用木质纤维材料制造人造板的专利。1984年,Suchsland, Woodson和 McMillin^[3]通过不同制浆方法采用湿法和干法成型制造无胶纤维板。国内蔡祖善等人^[4]1986年也试制成功无胶蔗渣碎料板。但迄今为止,对粘合作用的反应机理还没有完全得以明确的解释。

无胶粘合是极为复杂的过程,它涉及到木材中纤维素、半纤维素、木质素等成分的一系列变化。

由于纤维板生产的制浆条件不很剧烈,纤维素降解很少,因而其无胶粘合机理,目前主要有氢键结合论^[5]。所谓氢键结合,就是认为纤维素分子有许多活性羟基 ($-OH$),当两纤维素分子靠得很近时 (在 2~3埃以下),纤维素分子羟基中的氢原子除以主价键与氧原子联结外,还与相邻纤维素分子羟基中负电性较强的氢原子以负价键联结成氢键 $O-H \cdots H$,在形成氢键的同时,纤维素分子间也必然还存在着范德华力作用。

木质素是树木木质部中的化学组成,它是一种结构复杂的天然高分子聚合物,木质素的结构单元是苯基丙烷,具有酚羟基结构,因而木质素可与醛类物质形成具有粘合作用的类似酚醛树脂的缩合物。同时木质素在热压过程中的缩合及木质素和纤维素之间可形成氢键都是在无胶粘合中应考虑到的。

半纤维素是疏松无定形的低分子量多糖物质,其聚合度远比线性多糖类物质纤维素低,且易于吸湿和水解。在热磨制浆过程中,半纤维素易水解成单体化合物,进而参与纤维板的无胶粘合。

本文主要讨论无胶纤维板粘合过程中的化学变化,以祈为改进无胶纤维板的制造工艺,并为深入研究无胶纤维板的粘合机理提供一些参考。

2 实验方法

2.1 原料

产自洞庭湖地区的意杨枝桠材。

2.2 纤维的制备

蒸煮汽压 0.6~0.65 MPa
蒸煮时间 2 min
纤维滤水度 21.4 s

2.3 纤维板的压制条件(板厚为 5 mm)

温度 205℃
压力 5.4 MPa
时间 5 min

2.4 原料磨浆后纤维、纤维板的化学分析

将原料木材、磨浆后纤维及压制的纤维板分别粉碎后制备成试样。

2.4.1 化学组成分析 按照 GB 2677.2-10-81

2.4.2 样品中游离物质分析

样品制备:精密称取 5 克(以绝干计)粉末状样品于 250 ml 锥形瓶中,加入 50 ml 75% 甲醇水溶液,室温下振荡溶液,摇匀过滤,清液待测定。

2.4.3 游离糖测定

测定方法:高效液相色谱法
色谱条件:

色谱柱 Sugar-Pak-1(0.65×30 cm)
流动相 H₂O
流速 0.7 ml/min
检测器 RI
柱温 90℃

2.4.4 糠醛含量测定

测定方法:高效液相色谱法
色谱条件:

色谱柱 Novapak C₁₈(0.4×15 cm)
流动相 35% C₂H₅OH 和 65% H₂O 混和溶液用 H₃PO₄ 调节 pH

值到 3.5

流速 0.7 ml/min
检测器 UV 254 nm×0.1 AUFS

2.4.5 游离酚和游离酚酸测定

测定方法:高效液相色谱外标法
色谱条件:

色谱柱 Novapak C₁₈(0.4×15 cm)
流动相 20% C₂H₅OH 和 80% H₂O 混和溶液用 H₃PO₄ 调节 pH
值到 3.5
流速 0.7 ml/min
检测器 UV 254 nm×0.1 AUFS

3 结果与讨论

3.1 制板过程中化学组分的变化

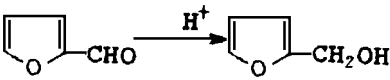
木材经过热磨和热压后其基本化学组成分析见表 1

表 1 热磨前后和热压后样品的化学组分

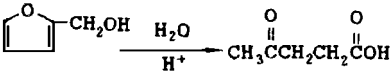
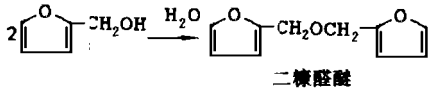
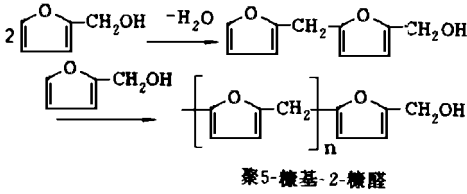
样品	热水抽出物(%)	α 纤维素(%)	综纤维素(%)	木质素(%)	聚戊糖(%)	pH 值
木材	3.56	45.97	81.70	23.91	21.05	5.78
纤维	9.84	42.14	72.48	25.98	20.21	4.39
纤维板	7.05	41.31	67.82	30.44	19.72	4.85

由以上结果可以看出热磨和热压后样品中综纤维素、α 纤维素和聚戊糖的含量都有减少,木质素含量则是增大,热磨后样品的热水抽出物含量最高,木材原料热水抽出物含量最低。虽然综纤维素和 α 纤维素的含量都有减少,但综纤维素的变化较大,由于综纤维素是由半纤维素和纤维素组成,因此可以认为在制板过程中半纤维素比纤维素更易水解。在热磨和热压作用下,木材中的纤维素和半纤维素发生水解而成为它们的单体组分。纤维素水解生成 D-葡萄糖,半纤维素水解生成一系列己糖和戊糖,如: D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖、D-木糖、L-鼠李糖、L-阿拉伯糖。在热磨和热压过程中半纤维素的降解除产生单糖外,还伴随产生大量的甲酸和乙酸,而酸性物质的存在对纤维素和半纤维素的降解又起到催化作用。由此不难解释试样热磨和热压后酸性较原料偏大。聚戊糖的含量在

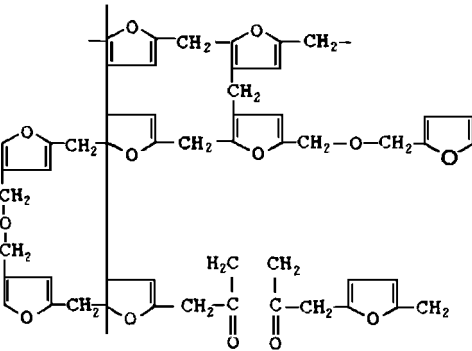
糠醛还可经氢化作用生成糠醇:



根据 C. R. Schmitt^[8]等人的研究指出糠醇在酸性介质中首先生成二糠醛醚和糠醇同系物。这些线性聚合物进一步形成液态热塑性树脂,且在酸性条件下横向交联,形成耐热不溶性树脂。



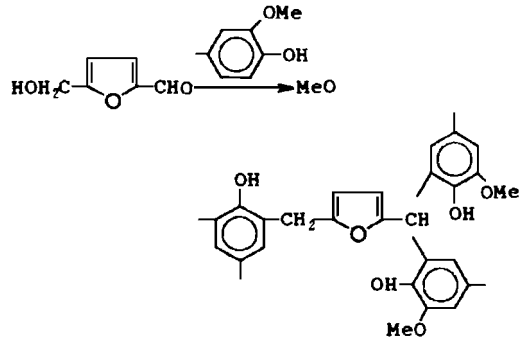
以上反应产物经交联聚合可形成如下结构大分子化合物



木材水解过程中戊糖转化生成的 5-羟甲基-2-糠醛在适当条件下,分子之间也可以发生类似的聚合反应,生成耐水的聚合物。

糠醛和 5-羟甲基-2-糠醛还可以与木质素在高温及催化下发生反应。由于空间位阻的减小,热磨和热压后小分子木质素更易与糠醛类化合物缩合形成酚醛类树脂。

由于热磨和热压过程中纤维素基间氢键的断裂增加了基环上醛基和活性羟基的数



量,这对提高纤维间氢键的结合是有利的。因此除上述化学结合作用及物理机械结合作用外,还存在着分子间范德华力和氢键等因素的作用,所以要充分揭示干法无胶纤维板粘合理仍需大量深入的工作。

4 结论

4.1 在热磨和热压过程中纤维素、半纤维素均部分发生水解,其水解单糖和游离单糖均能发生化学变化,生成糠醛类化合物。

4.2 在热磨和热压过程中木素的降解有利于纤维的胶粘反应,并可以与糠醛类化合物生成树脂聚合物。

5 参考文献

- 1 李坚. 木质材料的界面特性与无胶胶合技术. 东北林业大学出版社, 1989, 10~ 12
- 2 Oheta S. South Africa Patent. 1984, No. 8308301
- 3 Suchsland O etc. Binderless Fiberboard from Two Different Types of Fiber Furnishes. Forest Products Journal, 1985, 35(2): 63~ 68
- 4 蔡祖善, 赵光宏等. 无胶蔗渣碎料板初试成功. 林产工业, 1986, 13(4): 1~ 4
- 5 Houwink R and G Salomon. Adhesion and Adhesives. Elsevier. New York, 1965, 458
- 6 Chow S. Adhesive Developments in Forest Products. Wood Sci. Technol. 1983, 17(1): 1~ 11
- 7 Simon Ellis and Laszlo Paszner. Activated Self-bonding of Wood and Agricultural Residues. Holzforchung, 1994, Vol 48, 82~ 90
- 8 Schmitt C R. Polyfurfuryl Alcohol Resins. Polymer-Plast. Technol., 1974, 3(2): 121~ 158

(下转第 11 页)

Study on Sunflower Stem Particleboard Overlaid with LPM

Wang Ximing
(Inner Mongolia Forestry College, Huhehaote 010019)

Abstract This paper described technology of making sunflower stem particleboard and overlaid with low pressure melamine(LPM) impregnated paper on the board in home-made production line. The results showed that properties of both the substrate particleboard and the overlaid one were able to meet the requirement of GB/T 4 897- 92 and GB/T 15 102- 94, respectively, when production technology was adjusted and U F resin and M F resin modified, accordingly.

Keywords Sunflower stem particleboard; Overlaid; LPM-resin

(上接第 6页)

Studies on Bonding Mechanism of Dry-process Binderless Fiberboard
PartI . Chemical Changes and Effects in Binderless Fiberboard Manufacture

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

Abstract The paper studied the reaction mechanism of self-bonding in dry-process binderless fiberboard manufacture by investigating the chemical composition and conversion of wood. The results showed that 1. both cellulose and hemicellulose were partly hydrolyzed into monosaccharide and oligosaccharide during defiberizing and hot-pressing process, and the resulted substances could be converted into fuman products. 2 the degraded lignin by thermal conversion could bond with fuman products to form resins.

Keywords Dry-process binderless fiberboard; Fuman products

(上接第 14页)

floor. But it is usually difficult to control the drying quality and to improve the drying productivity by using conventional drying technology due to its drying characteristics. This paper described a patented technology for drying Manchurian ash parquet floor blank. The blank was dried in a fire-tube drying kiln with continuously rising temperature schedule. The test results showed that the drying speed was quick, the dried blank's quality was good and the drying schedule was easily operated.

Keywords Wood blank drying; Moisture content(MC); Fire-tube drying kiln; Manchurian ash