

无胶杨木中密度纤维板工艺和结合机理的初步研究

张贵麟 徐咏兰 刘飞鹏

(南京林业大学木材工业系)

摘 要

本研究以杨木为原料, NaOH 、 HNO_3 、 H_2O_2 作活化剂制造无胶中密度纤维板 (MDF)。在实验参数范围内, 通过数学分析得到了最优工艺条件; 在温度变化条件下用电子自旋共振波谱测得的自由基浓度及其变化, 对无胶胶合的结合机理进行了初步探讨。

关键词 无胶胶合; 中密度纤维板; 活化剂; 电子自旋共振波谱 (ESR); 自由基

中密度纤维板因组织结构均匀, 密度适中, 加工性能良好等优点, 近年来发展速度居三板之首^[1-5]。但同时也存在着合成树脂供应不足, 价格偏高等问题。因而, 开展以速生丰产的杨木为原料, 采用“无胶胶合”技术制造中密度纤维板的研究, 具有重要的技术和经济意义。

无胶胶合, 又称非传统胶合。其机理是将木质材料表面活化, 使产生自粘, 或通过加入一定量的填充物质, 使之紧密接触而粘结起来^[2]。

本文比较了 NaOH 、 HNO_3 、 H_2O_2 三种活化剂的作用和区别, 找出最佳制板工艺参数。以 ESR、SEM、X—射线衍射等分析手段, 对无胶胶合的机理进行了研究和探讨。

一、工艺最优化试验

1. 试验过程

试材选自我校木工厂胶合板木段截头和小径材, 树种为意杨 (I—214, I—72, I—63, I—69)。木材先经鼓式削片机削片, 然后用 XSR—1 型试验热磨机分离纤维, 分离后的纤维在纤维板试验热处理室干

燥至预定含水率。用经羟甲基化的碱木素和通过 42 目的粉状碱木素, 按一定配比作填充剂。活化剂溶液和填充剂用压缩空气喷撒在干纤维上。采用电加热试验热压机, 按三段热压曲线热压成板。

表1 实验固定条件

项 目	单 位	指 标
板规格	毫 米	300×300×10
预定密度	克/厘米 ³	0.75
最高压力	兆 帕	4
石蜡用量	%	0.5
NaOH 浓度	%	10.7
HNO_3 浓度	%	30
H_2O_2 浓度	%	30

2. 试验设计

采用五因素二水平二次回归旋转正交组合试验设计。以活化剂用量 Z_{K1} , 填充剂用量 Z_{K2} , 热压温度 Z_{K3} , 热压时间 Z_{K4} 及纤维干燥后含水率 Z_{K5} 为五个控制变量。

其中 K 为活化剂种类, $K=1, 2, 3$ 分别为 NaOH , HNO_3 , H_2O_2 。

参考有关文献^[4, 6, 3], 确定各因子的试验范围如表 2 所示。

本文于 1990 年 1 月 9 日收到。

表2 不同活化剂各因子变化范围表

因子 K	活化剂用量 (%)	填充剂用量 (%)	热压温度 (℃)	热压时间 (分)	干燥后纤维含水率 (%)
NaOH (1)	$0.5 \leq Z_{11} \leq 2.5$	$4 \leq Z_{12} \leq 8$	$190 \geq Z_{13} \geq 220$	$12 \leq Z_{14} \leq 18$	$3 \leq Z_{15} \leq 9$
HNO ₃ (2)	$0.5 \leq Z_{21} \leq 2.5$	$4 \leq Z_{22} \leq 8$	$190 \leq Z_{23} \leq 220$	$8 \leq Z_{24} \leq 14$	
H ₂ O ₂ (3)	$1.5 \leq Z_{31} \leq 3$	$4 \leq Z_{32} \leq 8$	$190 \leq Z_{33} \leq 220$	$7 \leq Z_{34} \leq 13$	

设以上各因子的上下界分别为 Z_{kij} 和 Z_{kji} ($j=1, 2, \dots, 5, k=1, 2, 3$), 同时规定各因子的零水平和变化区间分别为: $Z_{kjo} = \frac{Z_{kji} + Z_{kij}}{2}$; $\Delta_{kj} =$

$\frac{Z_{kij} - Z_{kjo}}{r}$ 对 Z_{kj} 的水平进行编码, 线性变换:

$$X_{kj} = \frac{Z_{kj} - Z_{kjo}}{\Delta_{kj}}, \text{ 建立因子和取值}$$

X_{kj} 之间对应关系。选定试验设计计划表3。并选用数学模型为:

$$\hat{Y}_k = b_{k0} + \sum_{j=1}^P b_{kj} x_{kj} + \sum_{i < j}^P b_{kij} x_{ki} x_{kj} + \sum_{j=1}^P b_{kjj} x_{kj}^2 \quad \dots\dots (1)$$

表3 试验参数表

活化剂	试验因子(P)	中心点试验次数(m ₀)	r	试验次数(N)
NaOH	5 (1/2实施)	10	2.00	36
HNO ₃ H ₂ O ₂	4 (1/2实施)	7	1.682	23

选用合适的二次回归旋转正交表, 按工艺固定条件和试验安排进行试验。将试验数据通过计算机多元优化处理, 即可求出各项物理力学指标的回归方程和最优化条件。

3. 测试 试件的尺寸和测试方法参照福州中密度纤维板厂企业标准和美国国家标准(ANSI 1037—78)。

4. 分析和讨论

根据2节, 求得一系列回归方程, 现取几个重要的回归方程进行讨论。

(1) 活化剂对板物理力学性能的影响

成品板的平面抗拉强度(IB)是评价无胶胶合优劣的重要指标^[9]。用NaOH作活化剂制板的IB值为:

$$\hat{Y}_1 = 0.1687 + 0.02371x_5 + 0.02109x_1 \cdot x_3 + 0.025x_1 \cdot x_5 + 0.024x_2 \cdot x_4 \quad \dots\dots (2)$$

且, x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 在 $\alpha=0.1$ 水平上显著, 方程 $\alpha=0.1$ 显著且不失拟, 可用于讨论和预测。

同理, 用HNO₃、H₂O₂作活化剂的IB回归方程为:

$$\hat{Y}_2 = 0.2088 + 0.03391x_1 + 0.03262x_2 - 0.0428x_3 - 0.0355x_1 \cdot x_4 - 0.0356x_2 \cdot x_3 \quad \dots\dots (3)$$

$$\hat{Y}_3 = 0.1722 + 0.02292x_4 - 0.02337x_3^2 - 0.01889x_4^2 \quad \dots\dots (4)$$

比较以上方程可看出: ①对于用NaOH和HNO₃作活化剂制板, 因子之间的交互作用强烈, 对IB影响很大, 各因子在交互作用中存在差异; ②用H₂O₂做活化剂不存在交互作用, IB是温度和热压时间的函数。

以IB等为各因子的函数, 固定一定的参数, 可求得IB等与活化剂用量之间的关系见图1至图5。

由图1至图5可看出, 以NaOH作活化剂制取的板, 其综合指标最优。原因可能是NaOH活化纤维制板是一个缓慢的过程, 活化和缩合的反应主要是在高温高压下进行的, 且五个因子都具有重要作用。

(2) 用NaOH作活化剂制MDF的各参数对板子物理力学性能的影响

由方程(2)可看出, 板的IB与 x_1 、

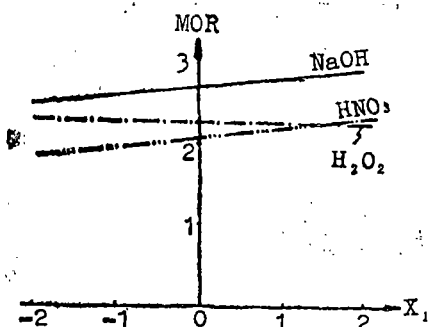


图1 活化剂用量与MOR的关系

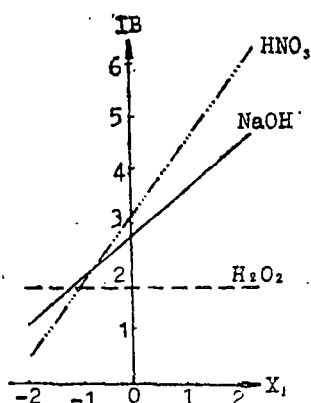


图2 活化剂用量与IB的关系

x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 各参数都紧密相关,影响也比较复杂。除水分对板性能有单独作用外,其它指标如:活化剂用量和热压温度,填充剂用量和热压时间都是交互作用。对此,可做如下解释:①纤维内水分子在热压过程中产生“水分和温度增塑”。②表面张力的变化。温度升高使纤维之间表面张力降

低,有利于填充剂对纤维的渗透和润湿,增加纤维之间的紧密接触。③热量补偿保证化学反应必须的温度。当活化剂用量增加时,需要更多的热量才能补偿由此带来的纤维温度降低,这只有提高热压板温度才能在给定时间内达到这个目的。

静曲强度 (MOR) 也是评价板子性能的一个重要指标。对于用NaOH作活化剂制板,其MOR回归方程为:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_4 = & 18.86 + 1.07x_1 + 0.89x_2 + \\ & 1.179x_3 + 1.13x_5 - 1.06x_2 \cdot x_4 \\ & + 0.893x_2 \cdot x_5 + 1.1x_3 \cdot x_5 - \\ & 0.744(x_3^2 - 0.667) \quad (\text{MPa}) \end{aligned} \quad \dots\dots (5)$$

方程中,热压温度是最显著的因子, $\alpha = 0.05$,其次是活化剂用量、纤维含水率、填充剂用量及它们之间的交互作用。这是因为:在热压过程中,自始至终存在着温度梯度和含水率梯度,温度势是热量传递和水分移动的动力。温度成为最显著的因子也就不难理解。

根据方程 5 可作出以下等值曲线图 6、图 7。

由图 6 可以看出,在恒定温度下,填充剂用量在一定范围内增加,MOR随之增加。因为适量的填充剂可充满纤维之间的空隙,形成连续的胶膜,从而大大减少板内的缺陷和内应力。当填充剂用量高于某一个定值后,胶膜变厚,并随温度、热压时间的变化,

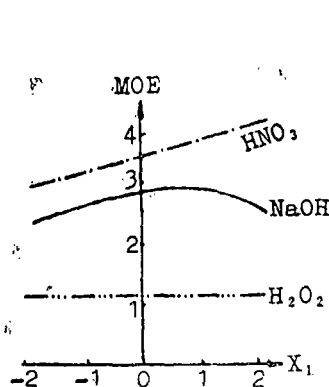


图3 活化剂用量与MOE的关系

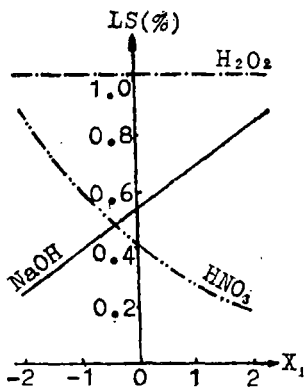


图4 活化剂用量与LS的关系

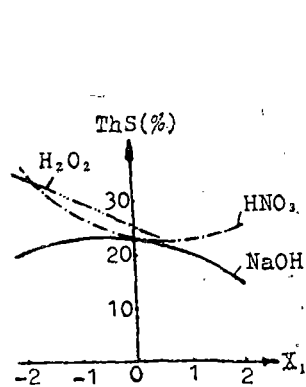


图5 活化剂用量与TS的关系

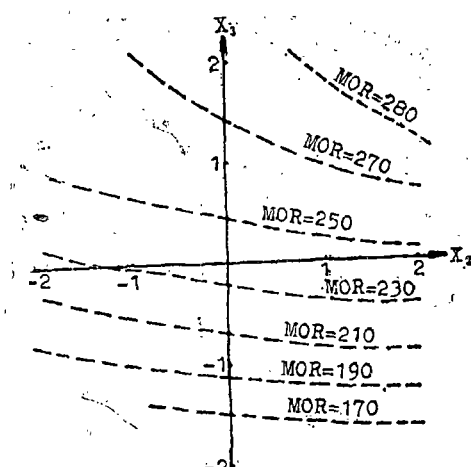


图6 填充剂用量和热压温度与静曲强度的关系

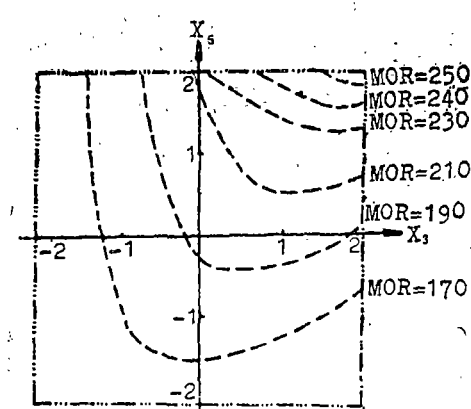


图7 热压温度和纤维含水率与静曲强度的关系

膜内应力相应变大，尤其是以粉状加入时，分布不均，导致MOR降低。

由图7可见，当 x_3 一定时，欲达到某一给定的MOR，则 x_5 必须很大。同样， x_5 一定时，亦可依靠 x_3 的提高，使板的MOR值上升。板坯内水分和温度的增加，不但提高

了纤维的可塑性和导热性、降低木素和填充剂的树脂化熔点，且有利于表芯层产生“蒸汽冲击”，能够快速固化成密度大、强度高的表层，但芯层的IB会由此降低，甚至导致分层。升高温度也有利于缩短热压时间，但温度过高会引起焦糖化、粘板，物理力学强度降低，板的外观质量差。故应是温度、含水率、热压时间的合理配合。

综上所述，各因子对板的IB、MOR都具有重要意义，且各因子之间相互依存、相互补充。

5. 验证试验

根据讨论和综合分析各项指标，得出了在试验工艺条件下用NaOH溶液作活化剂制板的最佳工艺条件为：

活化剂用量 $Z_1 = 2\%$ ；填充剂用量 $Z_2 = 8\%$ ；热压温度 $Z_3 = 220^\circ\text{C}$ ；热压时间 $Z_4 = 18$ 分钟（板厚10mm）；干燥后的纤维含水率 $Z_5 = 7\%$ 。制品的各项指标（实测值）和经公式推算的理论值见表4。

由表4可看出在边界点内侧，回归方程是可为预测函数的。

通过重复三次的验证试验可看出，板的IB值接近我国MDF的二级品标准；MOR和MOE可达一级品标准，但LS超过标准，有待进一步改进。

为进一步提高板的IB，进行了一维变量搜索试验。固定 $Z_1 = 2\%$ ； $Z_3 = 220^\circ\text{C}$ ； $Z_4 = 18$ 分； $Z_5 = 7\%$ ；取填充剂用量分别为：8%、10%、12%、14%，试验结果见表5，同时压制脲胶MDF作比较。

由表5可见，填充剂用量以10—12%为好，IB值呈上升趋势，超过14%后，由于纤

表4 验证试验

项目 \ 指标	平面抗拉强度 (MPa)	静曲强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	线膨胀率 (%)	吸水厚度膨胀率 (%)	密度 (g/cm ³)	握钉力 (kg/cm)	备注
压制的MDF	0.403	26.7	3690	0.79	7.9	0.78	56	实测
方程推算	0.4056	23.0						理论

表5 填充剂用量与板性能的关系

编 号	填充剂用量 (%)	平面抗拉强度 (MPa)	静曲强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	线性膨胀 (%)	吸水厚度膨胀率 (%)	含水率 (%)	密 度 (g/cm ³)
1	8	0.392	25.0	3540	0.56	8.2	4.2	0.78
2	10	0.412	26.6	3790	0.68	8.4	4.6	0.79
3	12	0.462	25.6	3680	0.72	9.7	4.0	0.78
4	14	0.402	24.2	3560	0.71	9.8	3.9	0.79
脲胶MDF		0.468	22.6	2418	0.55	11.9	4.7	0.74

维之间比较容易结团,板的IB值反而降低。

二、活化纤维表面自由基浓度变化规律

由于不同活化剂的氧化或还原反应,使木材表面产生自由基是木材化学胶合的途径之一^[7]。试验对原纤维、经NaOH、HNO₃、H₂O₂活化过的纤维及用NaOH活化后制得的MDF分别测定在不同温度下的自由基浓度及其变化规律,测试结果见图8—10。

由测试结果看出,用三种活化剂处理杨木纤维和原本纤维,各试样都显示出ESR信号,线宽为5高斯,g值在2.00426—2.00430之间,表明存在自由基,且活化剂使纤维表面产生不同的化学结构变化。

由图8可见,三种活化剂活化的纤维在常温下的自由基浓度虽有差别,但并不很大(图10)。当活化温度达70℃以后,用HNO₃活化的纤维自由基浓度突然上升,除木质素单峰外,两侧各出现一个单峰(图9),笔者认为属于半纤维素和纤维素无定形区强烈氧化降解、水解及糖醛缩聚。120℃后,以上反应结束,仅仅是结晶区的纤维素降解和木素的继续活化,但纤维本体强度迅速下降。

用NaOH作活化剂活化的纤维,其活化过程与前者相比是一个缓慢过程(图8)。在高温和碱性条件下,纤维表面的半纤维素和木素可形成稳定的半醌式结构^[10]。温度高于160℃后,该反应的速率增加,对以后的半纤维素剥皮和木素的降解及后继的缩合过程具有促进作用,可间接证明在无胶胶合中,发生了不可逆的自由电子转移过程,存在着自由基的反应。

图8可见,用H₂O₂制板在温度140—

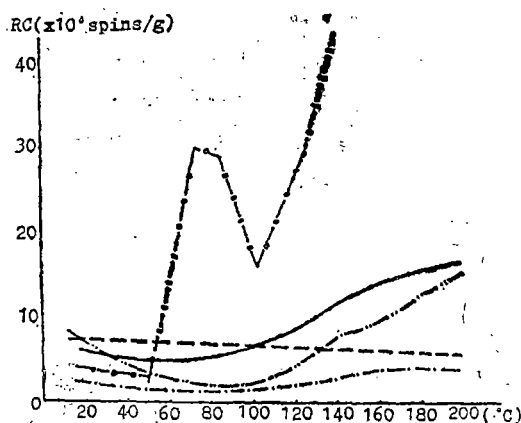


图8 活化和未活化纤维自由基浓度与温度的关系

— · — · — NaOH活化纤维, — · — — 未活化杨木纤维, — — — MDF, — — — H₂O₂活化纤维, — · — — HNO₃活化纤维

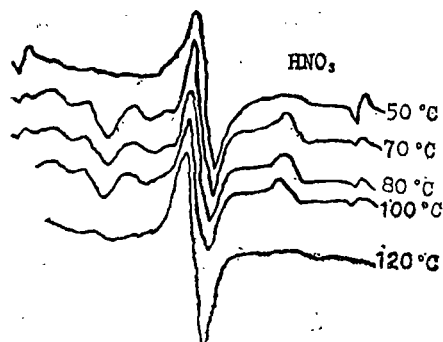


图9 HNO₃活化纤维在不同温度下的ESR图谱

160℃,自由基变化具有最大斜率。可能发生两个反应过程:(1)过氧化氢分解。(2)过氧化氢对木素的氧化及降解反应。

以上分析可以看出:(1)不同的活化剂处理的纤维,其图谱均与原纤维有一定差异,表现为不同的活化程度。(2)不同的活化剂处理的纤维应根据自由基的浓度变化

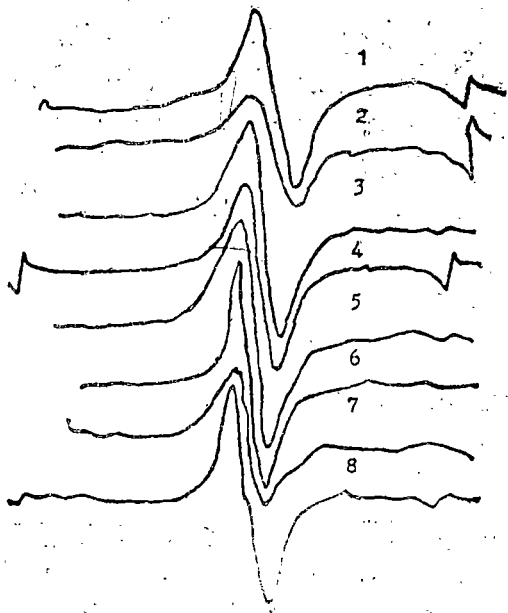


图10 常温和高温下各种材料的ESR图谱

1. NaOH活化纤维, 20℃, 2. H₂O₂活化纤维, 20℃
3. MDF, 180℃, 4. 硬杂木, 20℃
5. MDF, 20℃, 6. 甲基化木素, 20℃
7. 天然杨木, 20℃, 8. HNO₃活化纤维, 20℃

和图谱的差异采取不同的压制工艺。对用HNO₃活化后的纤维, 热压温度宜在90—120℃之间; 采用H₂O₂作活化剂合适的热压温度在140~160℃; NaOH活化反应缓慢, 需采用高温190~220℃。

由ESR研究自由基浓度变化揭示了无胶胶合的一个方面。对NaOH活化来说, 高温下可能的化学反应机理是: (1) 聚糖和木质素的自由基活化了纤维表面, 促进并加快了其它反应过程, 并自身以共价键结合起来。(2) 纤维表面的自由基有可能与水分子的羟基、纤维内的羟基形成氢键力结合。(3) 自由基反应历程对无胶胶合贡献大小, 尚有待于进一步探讨和研究。

三、无胶胶合的结合机理探讨

无胶MDF的强度取决于:

1. 纤维之间的真实接触面积。板的强度取决于单体纤维及纤维束的自身强度和它们之间的结合强度。MDF的强度由后者

决定。高的纤维间结合必须: (1) 纤维表面存在大量可进行化学反应的官能团和活性基, 诸如: 羟基、羧基、羰基、游离基等;

(2) 活性基团之间的距离必须充分, 对于氢键、范德华力2.5—5 Å, 化学键力在1—2.5 Å, 以达到紧密接触、润湿结合的目的。在干法中, 由于纤维的弹性大, 纤维表面干燥, 空气的尘埃等形成钝化层, 缺乏活性基团, 难以达到纤维之间的紧密接触。经活化后, 其润湿性得到明显改善。

采用浓度10.7% NaOH溶液作活化剂, 作用有两个: (1) 随NaOH溶液用量增加, 杨木中的高抽提物含量从细胞腔中移出, 可显著地改善纤维表面的润湿性。(2) 纤维素大分子的微晶结构变化, 增加了纤维的表面积。据有关资料^[3], 浓度10.7% NaOH溶液, 可引起纤维素结构发生有限润胀。原毛细管半径小于25 Å的微晶, 平均半径增加到45 Å, 内部表面积达到350—400 m²/g, 由此纤维的自由比表面积增加, 导致游离羟基增加, 比原来的纤维素显示高得多的化学活性。

在碱性条件下, 被水解的半纤维素、活化后的木素及羟甲基化的木素大分子, 在高温高压下更容易润湿、渗入或扩散到润胀的纤维或纤维束之间, 实际接触面积增大, 水分蒸发后, 由色散力、氢键力、甚至化学键力结合起来。

2. 化学结合与氢键结合。由于杨木是富戊聚糖的阔叶树材, 其中主要是由聚O-乙酰基-4-O-甲基-葡萄糖醛酸基木聚糖构成的半纤维素。而在杨木木素中, 约有50%的愈创木酚基丙烷单元, 其苯环上的C位置活泼, 容易发生化学反应。因此, 在NaOH作用下, 半纤维素首先在常温下脱去乙酰基, 同时发生剥皮反应, 当温度升高到160℃左右时, 其分子链由于碱性水解而逐步脱落, 不断产生新的末端基, 引起再度强烈降解。剥皮反应中失去的低分子糖类物质转变成多羟基化合物, 以及少量酸类物质。

半纤维素分子链的大量断裂,产生许多游离羟基,相应提高了纤维之间的反应活性。因此,在热压后期,纤维表面重新依靠氢键或范德华力结合起来,板子形成较高的干状强度。

纤维表面的木素在碱性条件下存在由外部亲核试剂 OH^- 离子作用生成降解产物的碎片化反应与内部亲核离子进攻,如碎片化后小分子的木素苯环 C_6 位置缩合反应两者之间的竞争反应。

在热压的起始阶段可能降解占一定地位,经一定时间后,缩合反应会相应增大,只要控制好热压参数,即可使缩合反应占主导。

综上所述,在碱性条件下, NaOH 的活化实质是作为反应的催化剂,促进半纤维素、木素以及少量纤维素的降解,在高温高压下形成各种不同的结合。前述ESR图谱中游离基的变化,无疑反映了各种反应的综合效应,其自由基浓度变化大小,决定于化学反应速度的大小。

3. 纤维的质量。纤维质量对于板的各项指标都具有影响。本试验由于受到条件的限制,纤维的分离度较低,滤水度仅为13秒左右,电镜下观察大部分为束状,对板制品物理力学强度是有一定影响的。

四、结 论

1. 以速生杨木为原料制造无胶MDF在理论、工艺和经济上都是可行的。

2. 在研究的范围内,用 NaOH 作活化剂制得的MDF综合指标和性能最优。 HNO_3 活化的静曲强度低, H_2O_2 活化的IB和抗水性差。

3. 用 NaOH 作活化剂制MDF,其最佳工艺条件为:活化剂用量2%;填充剂用量10—12%;热压温度220℃;热压时间:18分钟(板厚10mm);干燥后纤维含水率:

7—7.5%。

4. 不同活化剂制作的板的物理力学差异,最终是由不同的反应机理决定的。用 NaOH 作活化剂的制板过程中,半纤维素的主导反应是降解,木素的主导反应是降解和缩合反应的竞争,两者之间又通过形成各种键紧密结合起来,形成耐水性自粘胶合。游离基反应在整个反应过程中具有一定地位。

参考文献

- (1)王培元,1988,国际人造板工业研究和开发的进展及趋势,世界林业研究,58—68.
- (2)葛明裕等,1985,木材加工化学,东北林业大学出版社,119.
- (3)三尺道、攻森、和雄,1981, Effects of treatment with sodium hydroxide on pore structure in holocellulose, No.5, 409—413.
- (4)Johns, W.E., 1978, The nonconventional bonding of white fir flakeboard using nitric acid, *Holzforschung*, No.5.
- (5)Gardner, W.J., 1988, Promising future of wood based panels, *World Wood*, No.4.
- (6)Johns, W. E., 1982, Bonding of particleboard using hydrogen peroxide, ligninsulfonates and furfuryl alcohol, Effects of chemical composition of bonding materials, *For. Prod. J.*, 32 (5) : 44—61.
- (7)Young, A. Raymand, 1982, Bond by wood surface reactions, Formation by wood surface part I—surface analysis by ESCA, *Wood Sci.*, 110—119.
- (8)Cai Zushan and Laszl Paszner, 1988, Salt catalyzed wood bonding with hemicellulose, *Holzforschunug*, 42 (1) : 11—20.
- (9)Ernest Back, 1987, The bonding mechanisms in hardboard manufacture review report, *Holzforschung*, Vol. 41, 247—258.
- (10)Ivan Simkovic, 1986, ESR study of soda waste liquors, *Holzforschung*, 40: 15—18.

The self-bonding poplar wood MDF and its bonding mechanisms of fibers treated with active agents

Zhang Guilin, Xu Yonglan, Liu feipeng

(Nanjing Forestry University)

Abstract

This paper deals with the self-bonding poplar wood dry-processing MDF and its bonding mechanisms of fibers treated with active agents, such as NaOH, HNO₃ and H₂O₂. Through mathematical analysis of the experiment, the best results have been gained between the variable ranges of parameters.

The optimization conditions are as follows: 1) The ratio of active agent absolute dried weight to the oven dried weight of fibers: 2% for using NaOH as activator. 2) The ratio of gap-filling material absolute dried weight to that of fibers: 10-12%. 3) Temperature of hot press: 220°C. 4) Time of hot press: 18 min. 5) The moisture content of dried fibers: 7-7.5%. The optimization strengths are as follows: MOR: 25(MPa), IB: 0.46 (MPa), MOE: 3680 (MPa), LS: 0.72%, THS: 9.65%, MC: 3.96%, Density: 0.78g/cm³.

The bonding mechanisms of MDF activated with NaOH are: 1) The competition reaction between the degradation and condensation reaction of lignin and gap-filling materials. 2) Bonding between semicellulose and lignin (LCC). 3) Hydrogen bond force and the combination of free radicals.

Keywords Self-bonding; Medium density fiberboard (MDF); Activator; Electronic spin resonance (ESR); Free radicals

(责任编辑 袁东岩)

人造板的透气性研究

密西西比林产品研究所研究了一种测定人造板透气性的方法。透气性是气体和蒸汽在人造板板坯中移动难易的量度,在热压过程中强烈的影响着传热和传质。了解了透气性如何随温度和压板压力的变化而变化之后,可以使热压周期缩短,内应力降低,产品质量提高。对大片刨花板的研究表明,压板压力在95—450psi之间、温度在70°—400°F之间时,含水率和刨花大小在热压初期对透气性影响最

大。这是由于蒸汽的影响及使用大片刨花使透气性降低的缘故。研究结果还表明,随着热压时间的延长,温度对木材的塑化影响和压板压力互相作用,使板坯的透气性迅速大幅度下降,使蒸汽密闭于板坯之中,增大了分层的可能性。随着研究的继续开展,有可能确定热压周期的最佳卸压时间,确定各种树脂固含量和碎料类型的影响。

(叶克林)