

碳水化合物作添加剂制木质刨花板的研究

II 糖的作用机理

秦特夫 陆熙娴

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 本研究通过对以糖蜜为助粘剂制造的木质刨花板中木材糖基组成和糖蜜中游离单糖在热压条件下的转化情况和含量变化的研究,解释了糖在木质刨花板中产生胶合作用方式。结果表明,在热压过程中木材表面化学活性增加,部分纤维素和半纤维素水解。这些水解单糖与糖蜜中的游离单糖均能转化成糠醛,与活化了的木素发生键合作用,生成树脂类化合物,从而达到胶合的目的。经红外光谱测定,在热压后,刨花表面化学基团发生变化,亲水性羟基官能团减少,憎水性羰基官能团增加,说明了糖蜜压制的刨花板具有良好耐水性的原因。这一结论为开发人造板的“无胶”技术提供依据。

关键词 糖蜜;刨花板

前言

在研制“无胶”人造板时,由于不使用合成树脂或各种高分子化合物,所以选择运用的化学助剂受到普遍关注。其中碳水化合物特别是糖在制板过程中所起的胶粘作用有着重要的意义。了解糖在“无胶”刨花板中

的胶合方式,有助于“无胶”胶合机理的认识,深化“无胶”胶合的理论。近年来,美国、加拿大和日本等国的研究人员对此已作了大量的工作,并取得了多项专利。1982年美国Stofko^[7]用糖和淀粉作添加剂在催化剂作用下压制成了刨花板和胶合板。1983年日本专利昭58—31112^[6]在“木质纤维

本文于1990年8月7日收到。

本研究为中国林科院科技发展基金项目。

ma superba, 25 mm thick lumber could be dried to 19% moisture content in 1~2 hours by this method. The results obtained from the test shows that there are significant effects of drying temperature on drying time and platen pressure on thickness loss; there is a relationship between the sawing pattern and internal check of dried lumber. Compared with the flat-sawn lumber, the quarter-sawn lumber has less internal check after press-drying.

The press-drying method is suitable for any hardwood species, especially for some valuable species used for carving in the small-scale craft factory.

Keywords Press-drying; *Schima superba*; Drying defects

素材料的胶合方法”中叙述了以木材为原料,以糖类、淀粉为添加剂,再加入适当的催化剂后能生产耐水性的胶合板和刨花板。1984年Ohota^[6]在南非取得了用木质纤维材料制造人造板的专利。该专利叙述了在高温下木质碎料中糖分和水溶产物聚合形成不溶的聚合物充当胶粘剂和增强剂而胶粘成板。1987年我所陈士英^[4]用糖蜜进行甘蔗渣压板试验,制成了耐水性能良好的高质量室外型刨花板。所有这些研究都表明,糖、淀粉、多戊糖等碳水化合物在一定条件下能转化成耐热、不溶于水的胶粘物质。但迄今为止,对其胶粘作用的反应机理还没有完全得以明确的解释。

由于“无胶”胶合过程是极为复杂的胶合过程,本文仅对刨花板中的添加剂糖蜜和木材糖基组成变化进行了测定,推断出糖的化学反应历程。以红外光谱、电子自旋共振波谱(ESR)等现代分析测试手段测定了热压前后刨花表面化学变化并对糖在胶粘过程中的胶合方式以及糖蜜为添加剂的刨花板所具有的耐水性进行了讨论,以祈对今后提高和改进“无胶”刨花板的工艺条件、深入研究“无胶”人造板的反应机理、开拓新的天然胶合材料具有一定的参考价值。

一、试验方法

1. 刨花板的压制

将毛白杨(*Populus tomentosa*)刨削成0.35mm厚的刨花,经打磨风干后添加糖蜜,加入量根据糖蜜的还原糖含量而定,要求还原糖占刨花重量的14%(w/w)。混合均匀后,烘干至含水率2—3%,在200℃下热压12分钟成板,此板编号为M₇。

2. 刨花和刨花板的化学分析

将原创花、添加糖蜜后的刨花和压制成的刨花板分别粉碎后制备成试样。按文献[2]方法测定其木素、糖基组成、水溶性糠醛以及戊糖含量的变化,以确定在热压过程中木材及糖蜜的化学组成变化情况,从而推

断出过程的化学反应方式。

3. 木材表面化学变化的测定

采用电子自旋共振波谱仪(ESR)和红外光谱仪测定和分析压板前后刨花表面的化学变化和官能团的变化,以确定木材中所参加反应物质的反应活性和可能发生的化学反应,并解释其耐水性。

二、结果与讨论

在高温和酸催化作用下,木材中的纤维素和半纤维素很容易发生水解而成为它们的单体组分,如D-葡萄糖、D-甘露糖、D-木糖、L-阿拉伯糖等单糖、以及D-葡萄糖酸、4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸和D-半乳糖醛酸等酸类化合物。这些降解的单糖在适当的条件下能生成糠醛类化合物,进而加氢生成糠醇,再聚合成呋喃树脂,或与木材中的酚类物质发生反应生成具有良好耐水性的酚-呋喃树脂。但由于热压的时间较短,而木材本身的游离酸强度较低,所以纤维素和半纤维素的解聚量较小,达不到刨花板胶合强度的要求,故添加一定量的含有还原性单糖的物质以提高糠醛类物质的生成量,以满足刨花板的胶合要求。

1. 糖蜜及木材中原糖的转化

甘蔗糖蜜中的主要糖分为还原糖^[1]。分析结果见表1。

表1 糖蜜中各种糖的含量(以绝干计)

名 称	蔗 糖	葡 萄 糖	果 糖
含 量 (%)	45	26	29

因为木材纤维素是由许多D-吡喃式葡萄糖基相互以1,4-β-甙键联结而成的多糖,在热压时由于木材中部分半纤维素热解产生单糖及甲酸和乙酸等,从而使纤维素在高温和酸催化条件下生成游离的葡萄糖单糖。

为了了解木材的水解程度,用薄层色谱法测定了木刨花在热压前后各水解单糖含量的变化,如表2。

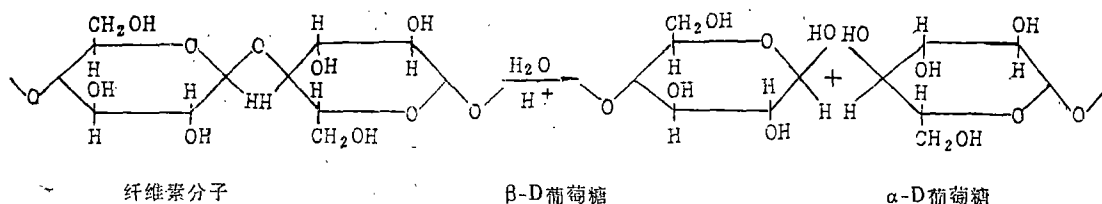


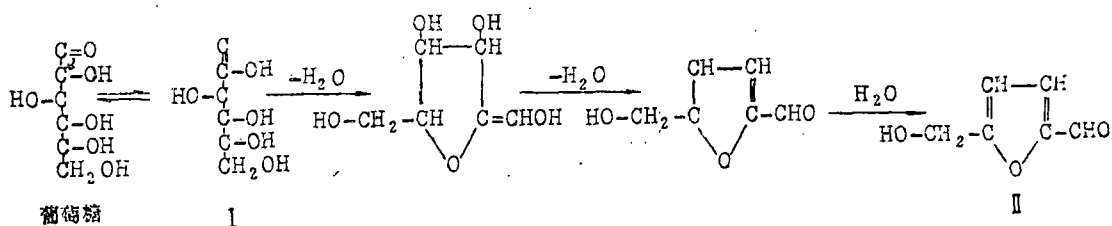
表2 热压前后刨花的水解单糖含量

含量 (%)	葡萄糖	甘露糖	阿拉伯糖	木糖	总糖量
样品					
热压前	62.2	3.55	1.70	17.6	85.5
热压后	48.86	3.26	0.28	8.94	61.35

从表2可见，热压后单糖含量均有减少，其中以葡萄糖和木糖尤甚。由此可见纤维素

和半纤维素在热压过程中均有一部分发生了化学反应，不再以糖的形式存在于刨花板中。这些在热压时水解生成的游离单糖和糖蜜中的单糖则经一系列的分子重排生成糠醛类化合物。现以葡萄糖为例说明这一反应的历程。

首先葡萄糖经过分子重排形成1,2-烯二醇(I)，在酸催化条件下失去三分子的水，生成5-羟甲基-2-糠醛(II)。



为了证实木材水解后的单糖和糖蜜中的单糖能转化成糠醛，测定了热压前后刨花的游离糠醛，测定方法为：取5克样品用50ml水提取，然后用测戊糖的方法加以测定。结果列于表3。

表3 热压前后刨花游离糠醛含量

样 品	糠醛含量 (%)
原 料	0.19
热压后 (M ₇)	1.47

另一方面在热压过程中，刨花的化学成分也发生了变化，还原糖90%已转化，戊糖也有部分转化，如表4。

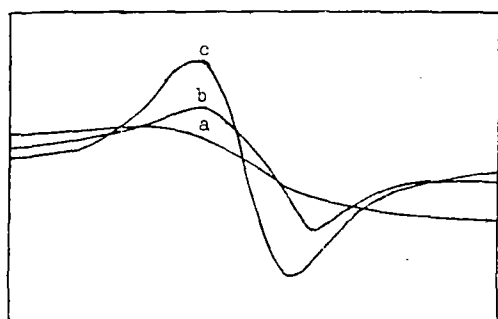
2. 木材表面化学变化

在用电子自旋共振波谱仪(ESR)测定热压前后刨花表面的化学变化时发现，热压

表4 热压前后刨花的还原糖、戊糖含量

样 品	还原糖 (%)	戊糖 (%)
原料	0.20	19.22
热压前	2.26	13.07
热压后 (M ₇)	0.22	10.12

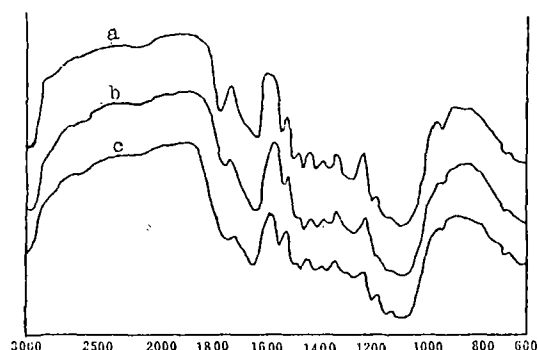
后的刨花表面产生了较强的ESR信号，从图1可见，热压前的原创花表面ESR信号很弱，即使喷上糖蜜后ESR信号也增加不大，自由基浓度为 1.39×10^{10} 自旋数/克。但在热压后，ESR信号则大大加强，达到 25.4×10^{10} 自旋数/克。这表明，在热压过程中刨花由于受到高温和酸水解等催化作用，使木材中的木素、纤维素、半纤维素部分发生分解而形成自由基。这些自由基具有较高的反应活性，它们参与了界面的胶接反应，从而



a—原创花, b—热压前 c—热压后
图1 热压前后刨花表面自由基ESR信号

提高了刨花板的结合强度和耐水性能。

为了进一步考察刨花在热压条件下的表面化学成分的变化,在红外光谱仪上记录了热压前后刨花表面的红外光谱图(见图2)。



a—原创花, b—热压前, c—热压后
图2 热压前后刨花表面红外光谱图

由图2可见,热压后的刨花表面在 1720cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 和 1520cm^{-1} 处的吸收峰强度均比热压前有所增加,而在 1220cm^{-1} 处的吸收峰强度则有所降低。因为,木材中 $1600\text{—}1720\text{cm}^{-1}$ 吸收带是阔叶树木材木素侧链上的羰基特征,为非共轭的酮或羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动贡献。 $1505\text{—}1600\text{cm}^{-1}$ 吸收带的变化是木素的芳香环结构特征,为芳香环骨架振动贡献。 1220cm^{-1} 吸收峰为酚类化合物的结构特征^[3]。由此可见,在热压后的刨花表面上的羰基官能团有所增加,酚类官能团减少,并且木素的降解使构成木素的芳香族化合物活性增大。这些官能团的变化可以说明

在热压过程中木素、纤维素和半纤维素对胶粘作用的贡献。

3.活化作用与胶粘机理分析

从上述试验结果可见,刨花在热压过程中表面化学成分有活性基团产生,还原糖和戊糖含量均有减少,并有水溶性的游离糠醛产生。这都表明在热压过程中刨花表面已具备了发生胶粘反应的条件。

由单糖转化生成的糠醛与在高温及催化条件下活化了木素和5-羟甲基-2-糠醛之间均可能发生反应。因为在酸存在条件下,木素经催化活化后具有酚类物质的性质,它能与糠醛在高温下反应,生成黑色、耐温、不溶于水的类似酚醛树脂的缩合物,而糠醛本身也能在条件合适时加氢生成糠醇进而聚合成糠醇树脂。在5-羟甲基-2-糠醛之间也有可能发生羟醛缩合反应,生成耐水的缩醛化合物。尽管对上述所发生的反应只是一些推测,但在热压过程中确有黑色、耐水、耐酸的化合物产生,这可以从热压后所测木素的含量有所增加得到证明。因为在热压过程中所产生的这类化合物不溶于水,且不被酸水解,所以在进行木素测定时它也被测定作木素,从而增加了木素的含量。表5列出了热压前后刨花的木素含量。

表5 热压前后的木素含量

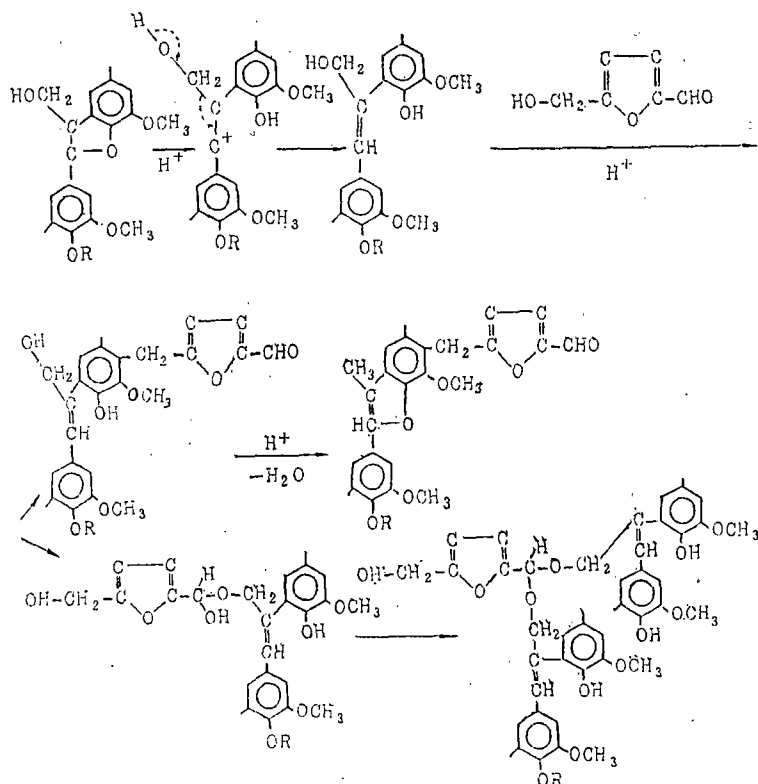
样 品	木素含量 (%)
原料	23.31
热压前	17.49
热压后 (M ₇)	38.19

对于糠醛的反应形式,因为它能加氢生成糠醇,发生歧化反应和与酚缩合,所以比较复杂。又因木素是木材中最活泼的化学组分,与交联剂形成共价键最敏感。所以,本文就糠醛与木素可能发生的交联方式推测如下,以说明其胶粘作用。

5-羟甲基-2-糠醛与木素的交联反应形式可推测如下:刨花表面上的木素由于受

到酸的催化及高温和水的作用, 其中的一个酚醚键开裂形成一个酚羟基和一个脂肪族羧基, 在酚醚键开裂的同时, 邻近碳原子上的氢活化形成酚羟基, 此碳原子与烷基形成C-C键而核缩合。在上述酚醚键的开裂和核缩合过程中, 由于有活性基团酚类化合物和醇的生成, 从而使5-羟甲基-2-糠醛能与之发生缩

合反应或取代反应进入酚类化合物的苯环, 最终形成羟醛缩合产物或大分子的树脂类化合物。由于在反应中亲水性的羟基基团减少, 憎水的羰基增加, 使刨花板具有良好的耐水性和强度。这与压板试验结果(压板结果另文报道)和红外光谱分析结果一致, 其可能的反应历程为:



对于上述反应方式的推测还有待于进一步研究证实。

此外, 由于热压在200℃左右的高温下进行, 这足以使木素软化并在高压下流展, 从而消除纤维表面覆盖层的界面而融为一体, 冷却后即能将纤维牢固地粘合起来, 这也有助于提高刨花板的强度。试验证明, 当温度和压力一定时, 在一定范围内热压时间的延长能使刨花板的质量提高。因为这种熔融的木素能更好的流展, 使刨花之间能更牢固的粘结, 同时也能生成疏水性结壳物质, 以增强刨花板的强度和耐水性。

由于“无胶”刨花板的胶粘过程是一个

很复杂的化学和物理变化过程, 除上述的化学胶合作用与物理的机械胶合作用外, 还存在着范德华力及氢键等因素的作用, 所以要充分揭示这一胶粘方式的原理需要大量深入研究。

三、结论

1. 刨花中加入一定量的游离单糖有助于刨花板的胶合, 提高板的质量。
2. 在热压过程中刨花的纤维素、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。
3. 木素的活化有利于刨花界面的胶粘反

应, 并与糠醛类化合物生成耐水、耐酸性物质。

4. 在热压过程中, 刨花表面亲水性羟基官能团减少, 憎水性的羰基官能团增加, 提高了刨花板的耐水性。

(责任编辑 袁东岩)

参考文献

[1] 无锡轻工学院编著, 1974, 制糖, 轻工业出版社。

[2] 中国林业科学研究院, 1982, 木材成分分析方法暂行标准(草案)。

[3] 刘贵生, 李坚, 陆文达, 1986, 马尾松红外光谱的研究—内外标法对防腐处理后木材变化的定量分析, 北京木材工业, 2 (6): 18-23。

[4] 陈士英, 1987, 糖蜜甘蔗渣刨花板, 木材工业, 4 (1): 5-10。

[5] 日本, 特许公报(B) 昭58-31112, 固体リグノセルロース系材料の结合方法。

[6] Oheta, S., 1984, South Africa Patent, No. 8308301.

[7] Stofko Johni, Carbohydrate transformation bonding of lignocellulosic materials, Proceedings of 1980 Symposium "Wood adhesives-Research Application and Needs".

Research on the reaction mechanism of molasses as a chemical additive in particleboard manufacture

Qin Tefu

Lu Xixian

(The Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract This study is aimed to explain the bonding function of sugar in wood-based particleboard by investigating the composition of sugar in particleboard in which molasses acts as a chemical additive, and the converting condition of free sugar and its change in quantity during hot pressing. The results shows that the chemical activity of wood surface is increased during hot pressing and some hemicellulose and cellulose are hydrolyzed into single sugars. The sugars and molasses can be converted into furaldehyde. The furaldehyde can bond with lignin actived under hot pressing to form resinoid. By infrared spectroscopy examination, after pressing, the chemical functional groups of wood slip surface have changed. There are an increase in hydrophobic carbonyl groups and a decrease in hydrophilic hydroxyl groups. These changes of groups can explain the reason that the particleboard bonded with molasses has good waterproof ability.

Keywords Molasses, Particleboard