

碳水化合物作添加剂制木质刨花板的研究

I. 热压工艺的制定

陆熙娴 秦特夫

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 本研究以杨木为原料,用糖蜜、麦芽糖、啤酒废液等碳水化合物以及它们的水解产物作添加剂压制刨花板。首先从探索差热和热重变化来确定热压曲线,其次用其水解前后产物作添加剂进行压板对照试验,并对反应机理进行初步探讨。最后对添加不同化学助剂改善板材性能的效果进行了测定。结果表明, NH_4NO_3 的作用较 ZnCl_2 的显著,用碳水化合物可以压制出高质量的耐水性刨花板。

关键词 碳水化合物;刨花板;热分析;化学助剂

一、前言

发展人造板能够大幅度提高木材利用率,缓解木材资源的“采”与“用”在数量方面的矛盾。然而,人造板工业的发展有赖于胶合或胶接工艺的发展。多年来,世界各国对合成树脂胶粘剂的研究不断深入,已推出许多新品种。与此同时,非传统胶合,也称无胶胶合的研究亦引起人们的关注,并取得突破性进展,有关的研究报告和专利文献大量涌现。

近年来,用碳水化合物作胶粘剂也得到学者们的重视。美国的Christiansen和Gillespie研究了碳水化合物在酸性条件下的反应,其方法是首先将碳水化合物在酸性条件下降解成单糖——葡萄糖。葡萄糖通过分子重排形成1,2-烯二醇,然后在酸催化下失去三个水,最后生成5-羟甲基-2-糠醛(HFM)。此外,还可以用碳水化合物代替部分苯酚或尿素与甲醛在硫酸催化下共同反应制成胶粘剂,并压制出高强度的板材。

Stofko^[5]利用不同的碳水化合物如面粉、果糖、葡萄糖、蔗糖和淀粉等加入不同的催化剂进行试验,取得了多项专利。Robert^[4]用水溶性糠醛树脂压制出高质量的板材。南非Ohota^[2]取得了碳水化合物作胶粘剂制木质人造板的专利。

我国自80年代初也开始了这方面的研究,如蔡祖善等^[8]研究的无胶制板工艺、陈士英^[9]用糖蜜压制甘蔗渣板的试验、南京林业大学^[10]进行的无胶杨木中密度纤维板研究工作等等,目前都还处于试验室试验阶段。

本试验利用毛白杨刨花以碳水化合物作添加剂进行制板试验,试验中还加入不同化学助剂改善压板工艺,以期压出质量优良的刨花板,同时进一步探索其反应机理。

二、试验

(一) 试样制备

1. 原料制备 将毛白杨(*Populus tomentosa*)、云南松(*Pinus yunnanensis*)、和甘蔗渣(*Saccharum sp.*)经刨磨后,取通过筛孔为0.3—2mm的刨花作表层材料,

本文于1991年4月17收到。

本研究为中国林科院科技发展基金项目。

2—8 mm的刨花作芯层材料。

2.糖蜜 糖蜜分别从广东洋青糖厂和四川德昌糖厂购进。还原糖含量分别为29.4%和35%。

3.啤酒废液 取自北京玉泉山啤酒厂,由于含糖量低(5—8 g/l),经冷冻浓缩后备用。另用麦芽糖作对照。

4.糖蜜、麦芽糖的水解 加入2N的 H_2SO_4 后加热水解,测定糖含量。

5.拌和 将稀释的糖蜜(粘度为300—500 mPa·s)、啤酒废液和水解后的糖蜜、麦芽糖等分别在拌胶机中与表层和芯层刨花拌和,表层含糖量为14%,芯层含糖量为12%,经干燥至含水率为2—3%后备用。

(二) 刨花板制板工艺参数

板材幅面为36×34cm,厚度11mm,密度0.6—0.75g/cm³,热压温度180—220℃,热压时间6—12min。

(三) 原料及压板后化学分析

1.还原糖的测定 采用兰内-依农法测定。

2.糖的测定 Water高压液相色谱仪, Sugarpark I柱,流动相 H_2O ,流速0.6ml/min,柱温90℃。

3.热分析 岛津热分析仪,参比样为 $\alpha-Al_2O_3$,量程DTA100mV,样品3—5mg,升温速率5℃/min,纸速5mm/min,气氛:空气。

(四) 板材性能检测 按刨花板国家标准GB4899~4903—85方法测定。为考察其在室外应用的可能性,另测定在100℃条件下水煮2小时后吸水厚度膨胀率。

三、结果与讨论

(一) 工艺条件的确定

1.原料的差热分析和热重曲线(DTA/TG)见图1。从图1可以看出,3.6mg试样的热重曲线(TG)在100℃附近有明显的热失重,表明木材进行脱水反应,DTA曲线相对应有一吸热峰。随着温度的升高,在

160℃时又有显著失重,热重曲线(TG)有明显的转折,DTA曲线有相应变化。当温度升至220℃时DTA曲线上有一放热峰,反映半纤维素的降解,在260℃时大部分半纤维素发生降解,到300℃时反应完毕。本试验以毛白杨为原料在不同热压温度下压制刨花板时,戊糖含量的变化相应为13.07%,10.12%,4.96%(见表1),与DTA曲线变化趋势相一致。也与Ramiah^[3]试验结果相一致。因此,可以确定热压温度不能低于160℃,若从半纤维素降解来考虑,热压温度以200±20℃为宜。

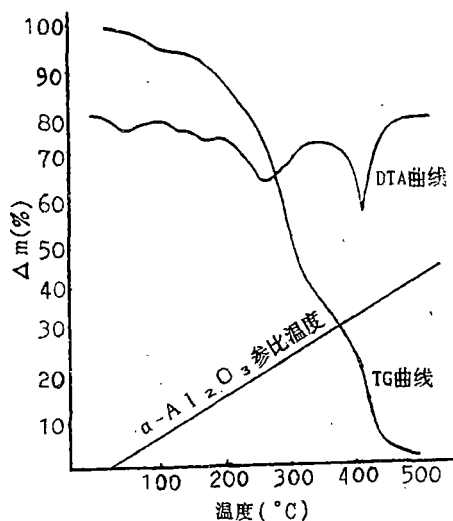


图1 热分析图

表1 不同热压温度下毛白杨刨花板性能比较

热压温度(℃)	戊糖(%)	还原糖(%)	静曲强度(N/mm ²)	平面抗拉强度(N/mm ²)	吸水厚度膨胀率(%)	
					20℃	100℃
压前	13.07	2.26	—	—	—	—
180	—	—	16.73	0.13	—	—
200	10.12	0.22	21.98	0.49	7.56	12.66
220	4.96	0.14	27.5	0.82	3.13	7.95

当热压温度为200℃时,用热电偶测量压板过程中板坯的表层、芯层温度变化。从图2可以看出,11mm厚的试验板其表层在1分30秒后可以达到200℃,芯层则需要7分钟才能达到200℃。因而本试验热压时间范围确定为6—12分钟。

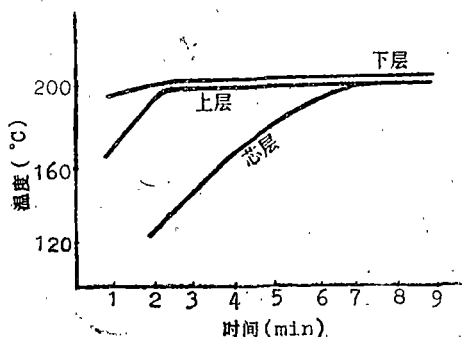


图2 热压过程中板坯温度变化曲线

2.不同原料用糖蜜作添加剂的压板试验

热压温度为200℃、时间为8分钟的试验结果如表2所示。可以看出,甘蔗渣板的质量较好,这是由于甘蔗渣的半纤维素含量高,在热压过程中易于转化的结果。

表2 不同原料的刨花板性能比较

原料	密度 (g/cm ³)	静曲强度 (N/mm ²)	平面抗拉强度 (N/mm ²)	吸水厚度 膨胀率(%)
毛白杨	0.64	13.20	0.43	3.70
甘蔗渣	0.61	13.40	0.50	1.10
云南松	0.70	13.00	0.29	11.0

3.以毛白杨为原料、糖蜜作添加剂的压板结果

由表1可以看出,随着热压温度的升高,戊糖含量与还原糖含量均有所下降,温度越高,降解反应越激烈,相应地,板材静曲强度、平面抗拉强度有所增加,吸水厚度膨胀率有所下降,尤其在100℃水中煮2小时后的吸水厚度膨胀率变化更为突出。

4.啤酒废液与麦芽糖作添加剂的压板试验

提高热压温度可促使糖的降解与转化,但是板材的质量未能得到改善,100℃水煮2小时的试验进行未到2小时试件均已化开,无法测定吸水厚度膨胀率(表3)。其原因可从麦芽糖与糖蜜化学组成的差异(表4、图3、4)获得解释。

尽管麦芽糖含有醛基属于还原糖,但它是二糖,必须水解为单糖后,再转化为5-羟甲

表3 啤酒废液与麦芽糖压板结果

热压温度 (℃)	密度 (g/cm ³)	静曲强度 (N/mm ²)	平面抗拉 强度 (N/mm ²)	吸水厚度膨胀率(%)	
				20℃	100℃
200	0.72	13.70	0.08	19.40	—
220	0.72	14.20	0.07	3.70	—
230	0.63	13.00	—	9.00	—

表4 糖蜜与麦芽糖的化学组成(%)

原料	组分		二糖		单糖	
	四糖	三糖	麦芽糖	蔗糖	果糖	葡萄糖
麦芽糖	2.91	30.09	66.90	—	—	—
糖蜜	—	—	—	62.08	15.57	22.35

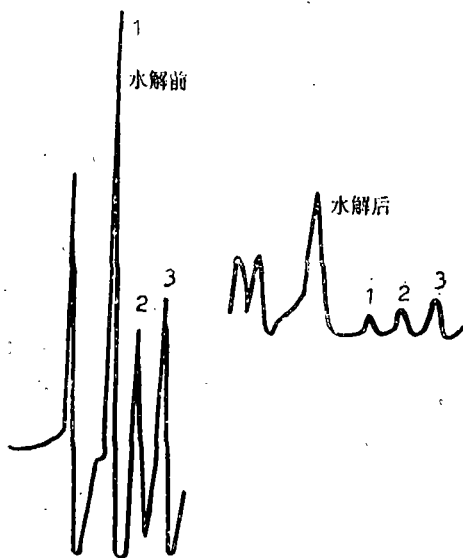


图3 水解前后糖蜜的组成

1—蔗糖, 2—葡萄糖, 3—果糖

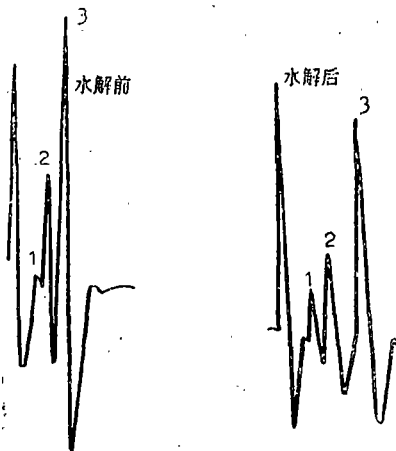


图4 麦芽糖水解释前后的组成

1—四糖, 2—三糖, 3—麦芽糖

基-2-糠醛，通过热压进一步转化为不溶于水的胶粘物质。而糖蜜含有一定的葡萄糖，在热压过程中比麦芽糖容易反应。

为了使麦芽糖和糖蜜更充分发挥作用，将麦芽糖、糖蜜分别进行水解，结果(表5)表明，麦芽糖水解后葡萄糖含量为63.58%，这样在热压过程中势必易于转化。事实也证明了这一点(表6)。

表5 糖蜜与麦芽糖水解后的组成(%)

原料	组分	三糖	二糖		单糖	
			麦芽糖	蔗糖	葡萄糖	果糖
麦芽糖		11.73	24.63	—	63.58	—
糖蜜		—	—	25.27	31.65	43.08

表6 麦芽糖水解前后对板材性能的影响

指标 条件	密度 (g/cm ³)	静曲强度 (N/mm ²)	平面抗拉强度 (N/mm ²)	吸水厚度 膨胀率(%)	
				20℃	100℃
水解前	0.63	17.08	0.46	—	—
水解后	0.65	22.2	0.48	8.68	12.91

用水解后的麦芽糖压制板材，其静曲强度和平面抗拉强度均有所增加。尤其是吸水厚度膨胀率达到了国标规定。经100℃水煮沸2小时后，吸水厚度膨胀率为12.91%。

5. 加入化学助剂改善板材性能

从表2可以看出，当毛白杨刨花用糖蜜作添加剂、热压温度为180℃时压出的板材平面抗拉强度很低，吸水厚度膨胀率无法测量。增加热压温度虽可改善板材的质量，但是在工业生产中将遇到能耗高、热压温度过高难以控制等问题。为了探索能否在180℃温度下压制出合格的板材，本试验考虑加入化学助剂NH₄NO₃和ZnCl₂以增加表面活性，提高板材性能(见表7)。

表7 加入化学助剂对板材性能的影响

助剂	指标	密度 (g/cm ³)	静曲强度 (N/mm ²)	平面抗拉强度 (N/mm ²)	吸水厚度 膨胀率(%)	
					20℃	100℃
对照		0.66	16.73	0.13	—	—
NH ₄ NO ₃		0.68	23.37	0.67	8.39	9.92
ZnCl ₂		0.70	16.94	0.41	14.02	—

NH₄NO₃和ZnCl₂均为氧化剂。NH₄NO₃易溶于水、熔点低、氧化性强，在热压过程中NO₃⁻作用可使木材表面活化。木材表层有一疏水层，含有抽出物、脂肪酸等，其内部有排列较为规整的木素基质、半纤维素间层以及结晶—非结晶纤维素^[6]。NO₃⁻的作用是使表层氧化，抽出物移出，木素氧化改性并易于移出，纤维素润胀和塑化，半纤维素润胀和移动，并促使醚键断裂、羰基增加。从而使活性增加。以NH₄NO₃和ZnCl₂为助剂，热压温度为180℃时板材的静曲强度与热压时间的关系见表8与图5。由图5可知，在热压温度较低时ZnCl₂作用不显著，只有在温度升高或热压时间增加时，它的作用才显著。其原因是ZnCl₂熔点高，氧化性比NH₄NO₃差。在本试验条件下，随着热压时间的延长，板材静曲强度和平面抗拉强度相应增加，吸水厚度膨胀率降低。相同热压时间下，其强度均高于对照板材，加入NH₄NO₃比加入ZnCl₂的板材强度高。可见，加入化学助剂可以改善板材的性能。

表8 用不同助剂时板材静曲强度与热压时间的关系

参数\助剂	对照	NH ₄ NO ₃	ZnCl ₂
试验量	6	13	9
a	-365.80	70.98	64.86
b	48.22	16.60	16.71
相关系数r	0.71	0.90	0.87
	y=a+bx		

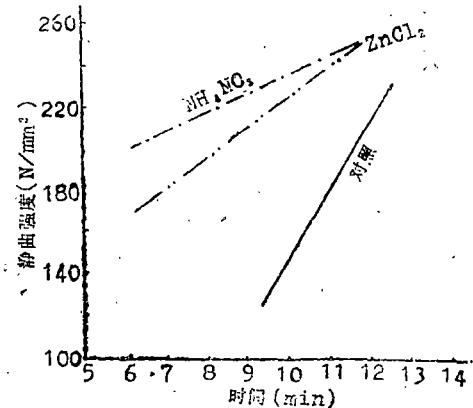


图5 180℃时板材静曲强度与热压时间的关系

四、结 论

1. 植物纤维原料用糖蜜、啤酒废液、麦芽糖等碳水化合物作添加剂, 在热压温度200—220℃、热压时间8—12分钟条件下可以压制出合格的刨花板。

2. 加入 NH_4NO_3 或 ZnCl_2 等化学助剂均可改善板材的性能, 但 NH_4NO_3 的作用更加显著。

3. 碳水化合物作添加剂压制出的刨花板具有良好耐水性, 有可能在室外应用。

对本试验的结果还需进一步进行中间试验来加以验证。

(责任编辑 袁东岩)

参考文献

- [1] Christriansen, A.W. and Gillespie, R.H., 1988, Potential of Carbohydrates for exterior-type adhesives, *For. Prod. J.*, (7/8): 20-28.
- [2] Ohela, S., 1984, South Africa Patent,

No. 8308301.

- [3] Ramiah, M. V., 1970, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *Journal of Applied Polymer Science*, 14: 1323-1337.
- [4] Robert, H. L., Bogner, B. R., Grant-Acquah, F.C., 1980, Water dilutable furane binder for particleboard, *Proceedings of 1980 Symposium wood adhesive-research, Application and needs*.
- [5] Stofko, J., 1980, Wood adhesives-research application and needs symposium, 23-25.
- [6] Young, R.A., 1986, Enhanced wood bond strength through surface treatment, *Forest Prod. Res. Soc.*, 237-254.
- [7] 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*, 1(1), 58—68.
- [8] 蔡祖善等, 1986, 无胶蔗渣碎料板初试成功, *林产工业*, 4, 1—4.
- [9] 陈士英, 1987, 糖蜜甘蔗渣刨花板, *木材工业*, 1(4): 5—10.
- [10] 张贵麟等, 1990, 无胶杨木中密度纤维板工艺和结合机理的初步研究, *木材工业*, 4(3): 2—8.

A study on the reaction mechanism of carbohydrate as a chemical additive in particleboard manufacture

Lu Xixian Qin Tefu

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

Abstract The objective of this paper is to study the reaction mechanism of carbohydrate and its hydrolyste as a chemical additive in wood-based particleboard. 1. Through different thermal analysis and thermal degradation analysis, the experiment showed a good results by the variable ranges of pressing time and pressing temperature, 2. the boiling water resistance property of board can be raised by using carbohydrate as chemical additive and NH_4NO_3 or ZnCl_2 as catalytic agent, 3. the examination showed that the board properties by adding NH_4NO_3 is better than ZnCl_2 .

Keywords Carbohydrate, Particleboard, Thermal analysis, Chemical additive