

木质原料水抽提物中单宁含量 与石膏浆料凝固的关系

张 奕

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 通过对七种木质材料水抽提液中单宁含量的定量分析,确定水解类单宁是引起石膏浆料缓凝的重要化学物质之一,木质原料水抽提液对石膏浆料凝固和石膏凝固体强度的影响与其中单宁含量不呈显著相关。此外,山杨制造石膏刨花板的试验表明:用柞木水抽提液取代80%的商用缓凝剂Retardan P 是可行的。

关键词 水抽提物;单宁含量;石膏浆料;缓凝剂

一、前言

在石膏刨花板半干法工艺生产过程中,木材的水抽提物会对石膏凝固过程产生影响,影响程度因树种而异^[1]。鉴于水泥刨花板生产的经验,人们对此极为关注。Lempfer, K.和Simatupang, M.H.通过在石膏浆料里加入与木材水抽提物通常所含成分相似的几种化学药剂,以研究不同化学成分对石膏浆料凝固过程的影响。结果表明,与木材水抽提物对水泥的“毒害机理”不同,碳水化合物对石膏浆料的凝固影响不显著,而单宁,尤其是水解单宁是造成石膏浆料缓凝的主要化学成分^[7,8]。

本文试图通过对木材水抽提物中单宁含量的定量分析确定其与石膏浆料凝固之间的关系,同时寻找以木材水抽提物取代部分石膏刨花板生产中商用缓凝剂的可能性。

二、试验材料及方法

本试验用建筑石膏粉采自北京市门头沟石膏粉厂,柞木 (*Quercus mongolica*)、

柞木树皮及棉秆采自山西省侯马地区,红杉 (*Larix potaninii*) 采自甘肃省天水林业局,落叶松树皮采自吉林省三岔子林业局,兰考泡桐 (*Paulownia elongata*) 采自河南,麦秸采自北京近郊。其中红杉和泡桐系存贮五年的干材,其余均为新采集试材。将柞木、红杉和泡桐经长材刨片机制成薄刨花,再通过鼓式打磨机磨成细刨花待用。柞木树皮、落叶松树皮、棉秆及麦秸用铡刀手工切短后直接进入打磨机打磨制成刨花待用。

以上七种刨花按刨花和水 1:10 的比例分别浸泡24小时,然后用离心机分离水与刨花,所脱出的水抽提液用作石膏粉的水化水并测定单宁含量,单宁含量用分光光度法测定^[2-8]。

石膏粉的标准稠度、石膏柱体的抗折强度和抗压强度均按DIN1168的第2部分进行测定,石膏浆料的水化时间指通过热电偶和记录仪记录下的石膏浆料温度达到最高点的时间。

石膏刨花板按半干法工艺制备,压板闭合时间为湿刨花和石膏粉接触后的6min,在石膏水化升温达到顶点后打开压机,取出的板子置于40℃的烘箱中干燥24小时,然后按GB4903—85制取试件,测定板子的密度

收稿日期:1990.3.30.

• 本研究由中国林科院科学技术发展基金提供经费。
单宁含量测定由木材所相亚明工程师负责完成,谨致谢意。

和静曲强度。

三、结果与讨论

作为参照，试验首先按GB2677—85和GB6043—85测定了七种木质原料的pH值和冷水抽提物含量，并通过由40℃—90℃的逐步升温抽提及分光光度法测定了木质原料中单宁总量及水解类单宁和缩合类单宁的含量（表1）。结果表明，本试验选取的七种试材均呈酸性，其中以柞木树皮最低，为4.08，麦秸最高，为6.81。除柞木以外，其余六种试材的冷水抽提物含量均很高，都在8.00%以上。单宁含量以柞木树皮和落叶松树皮最高，前者以水解类单宁为主，后者则以缩合类单宁为主。

表1 七种原料化学成分的含量（干基准）

材 料	pH 值	水分 (%)	冷水抽提物 (%)	单宁 (%)	缩合单宁 (%)	水解单宁 (%)
柞 木	4.79	5.45	3.57	1.22	0.11	1.11
柞木树皮	4.08	6.43	11.46	6.22	0.97	5.25
红 杉	5.19	6.53	9.19	1.10	0.44	0.66
落叶松树皮	4.67	9.37	8.00	8.40	8.00	0.39
泡 桐	4.55	5.15	8.74	0.59	0	0.65
棉 秆	6.10	6.36	11.95	1.05	0.82	0.23
麦 秸	6.81	12.18	8.27	0.90	0.20	0.70

不同原料的冷水抽提液对石膏浆料产生的缓凝作用差异很大，如表2所示。其中以柞木树皮最甚，如果以空白试验为基准，即达到了296%，棉秆次之，为229%，剩下几种原料的影响相对较弱。木质原料的水抽提液会导致石膏凝固体强度的降低，而一年生非木材原料的棉秆和麦秸对石膏凝固体强度的影响比木材大得多，尽管麦秸对石膏浆料的缓凝作用极弱。分析这几种木质原料中的单宁含量（表3）可以发现，在室温下水抽提木材，单宁的溶解量很低，均低于木材中含有量的40%；其次，几种原料的冷水抽提液对石膏浆料的缓凝作用和对石膏凝固体强度的影响均不与其中的单宁含量、缩合类单宁含量及水解类单宁含量呈显著的相关关系；但是

表2 七种原料的水抽提物对石膏浆料水化时间及石膏凝固体性能的影响

材 料	水化时间 (min)	棱柱体密度 (g/cm ³)	抗折强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
空 白	24	1.011	3.09	7.61
柞 木	36	1.018	2.57	5.60
柞木树皮	71	1.034	2.17	5.74
红 杉	39	1.013	2.83	6.62
落叶松树皮	34	1.004	2.63	8.16
泡 桐	33	1.017	2.82	6.78
棉 秆	55	1.038	1.28	4.16
麦 秸	27	1.018	1.35	3.92

标准稠度：0.74。

表3 七种原料水抽提液中的单宁含量

项 目 \ 材 料	柞木	柞木树皮	红杉	落叶松树皮	泡桐	棉秆	麦秸
单 宁	0.31	1.32	0.32	0.96	0.20	0.16	0.32
缩合单宁	0.05	0.70	0.12	0.86	0	0.03	0.02
水解单宁	0.25	0.62	0.20	0.11	0.22	0.13	0.30

柞木树皮水抽提液中水解单宁含量最高，可以认为是石膏浆料强烈缓凝的主要原因，而棉秆水抽提液虽然也使石膏浆料强烈缓凝，可其中的单宁含量却很低，显然不是因单宁而引起石膏浆料的缓凝。为了进一步说明问题，本试验按照铬皮法^[4]测定单宁含量，即用皮粉分别吸收柞木树皮和棉秆水抽提液中的单宁。在定性鉴定滤完皮粉的透明液体不再含有单宁以后，将其用作为石膏粉的水化水，结果发现，柞木树皮抽提液使石膏浆料的水化时间由未经皮粉吸收时的71min降低到45min，而棉秆水抽提液则使石膏浆料水化时间由原来的55min增加到121min。可见，棉秆和柞木水抽提液中引起石膏浆料缓凝的主要化学成分是不相同的。

对照落叶松树皮水抽提液对石膏浆料的缓凝作用和其中缩合类单宁的含量可以认为缩合类单宁对石膏浆料的凝固过程影响不显著。

表4 贮存后的水抽提液对石膏浆料的水化时间及石膏凝固性能的影响

材 料	贮存时间 (天)	水化时间 (min)	棱柱体密度 (g/cm ³)	抗折强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
空白	—	24	1.011	3.09	7.61
柞木	26	30	1.029	2.53	6.96
柞木树皮	20	50	1.014	2.28	5.86
红杉	28	29	1.003	2.48	6.49
落叶松	20	27	1.026	3.39	8.47
树皮	28	26	1.008	1.76	5.04
棉秆	26	35	1.015	2.44	5.79
泡桐					

标准稠度: 0.74

在试验过程中笔者还发现除泡桐以外, 各种原料的水抽提液贮存一段时间后对石膏浆料的缓凝作用可减弱(见表2和表4)。其中棉秆水抽提液降低最多, 为29min, 其次是柞木树皮降低了21min、红杉11min、柞木10min、落叶松树皮7min。表5显示了柞木树皮和棉秆水抽提液贮存过程中单宁含量的变化, 可见柞木树皮水抽提液中的水解单宁

表5 柞木树皮及棉秆水抽提液贮存过程中单宁含量的变化

测定日期	材 料	柞 木 树 皮			棉 秆		
		单宁总量	缩合单宁	水解单宁	单宁总量	缩合单宁	水解单宁
89年9月26日	含 量 (g/l)	1.94	0.82	1.12	0.26	0.05	0.21
89年10月6日		1.83	0.71	1.12	0.27	0.07	0.19
89年10月11日		1.71	0.76	0.95	0.26	0.11	0.15
89年10月16日		1.65	0.79	0.86	0.26	0.11	0.15
89年10月23日		1.58	0.75	0.83	0.25	0.11	0.13

表7 柞木树皮水抽提液和商用缓凝剂Retardan P对石膏刨花板性能的影响

Retardan P 添 加 量	柞木树皮 用 量	水化时间 (min)	卸板时板厚 (mm)	干燥后板厚 (mm)	静曲强度		板子密度	
					$\bar{X}$ (N/mm ²)	V (%)	$\bar{X}$ (g/cm ³)	V (%)
0.0005	—	136	11.69	11.82	4.92	22.6	1.104	2.5
0.0001	0.04	124	11.67	11.90	4.88	21.5	1.105	3.5

• 树种: 山杨 (*Populus davidiana*)。由山西侯马林机厂提供; 工艺参数: 名义密度1.15g/cm³, 木屑比0.25, 水屑比0.40, 板子名义厚度12mm, 板子幅面340×360mm; 试验重复次数: 3; 试件样本数: 20; $\bar{X}$ =平均值; V=变异系数; 柞木树皮抽提24小时后取代原来刨花重量的16%。

含量是有所降低的, 但棉秆水抽提液中的单宁含量变化甚微。因此, 可以认为棉秆水抽提液因贮存而引起的缓凝作用减弱与单宁含量的变化无关, 也说明了棉秆水抽提液的缓凝作用主要来自于水抽提液中的其它成分, 而不是水解单宁。

综合以上三个试验, 结果表明, 在木材水抽提液中, 尽管水解类单宁是导致石膏浆料缓凝的一个重要因素, 但并非是决定木材水抽提液对石膏浆料缓凝作用强弱的唯一因素。Simatupang, M.H.的研究结果也表明, 木材水抽物中包含的各类化学成分总是或多或少地对石膏浆料有缓凝作用^[8], 当这些成分混合在一起时就可能产生加权作用, 甚至交互作用。如表6所示, 柞木树皮水抽提液可和商用缓凝剂Retardan P产生强烈的交互作用, 利用这种交互作用可以达到在生产中利用柞木树皮的水抽提液取代80%昂贵的商用缓凝剂之目的。表7的结果也表明, 石膏刨花板的性能并未因此而受到显著的损害。如果将相对于石膏重量0.04的柞木树皮直接作为添料与水抽提液一起加入石膏刨花板(而不是再减少相应重量的木刨花)则反而可使板子静曲强度提高到5.61N/mm², 变

表6 柞木树皮水抽提液对商用缓凝剂Retardan P的影响

树种	Retardan P 添加比例	水化时间 (min)	棱柱体密度 (g/cm ³)	抗折强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
柞木树皮	0.0002	34.5	1.025	2.42	5.44
	0.0002	17.5	1.099	0.96	2.87

标准稠度: 0.74。

异系数18.5% (密度1.1g/cm³, 变异系数3.17%), 可见, 用树皮抽提液取代部分商用缓凝剂的方法在技术上是具有可行性的, 但有待于进一步的研究以使其成熟。

四、结论

1. 木材水抽提液对石膏浆料的缓凝和对石膏凝固体强度的损害均不与其中单宁含量、缩合类单宁含量及水解类单宁含量呈显著相关关系。尽管水解类单宁是致使石膏浆料缓凝的化学物质之一, 但不是决定木材水抽提液对石膏浆料缓凝作用强弱的唯一因素。

2. 本试验采用柞木树皮水抽提液取代80%的商用缓凝剂Retardan P生产半干法山杨石膏刨花板, 经测定板子静曲强度未受显著损害。

(责任编辑 姜征)

参考文献

- [1] 张奕, 1990, 木材水抽提物对石膏及石膏刨花板凝固和性能的影响, 木材工业, 4 (1), 8~13.
- [2] 上海药物所, 1972, 中草药有效成分的提取和分离, 上海人民出版社.
- [3] 北京造纸所, 1975, 造纸工业化学分析, 轻工出版社.
- [4] 西北轻工学院, 1975, 皮革分析检验, 轻工出版社.
- [5] 唐得时, 1986, 中药化学, 人民出版社.
- [6] 上海药物所, 1976, 中草药有效成分的研究, 上海人民出版社.
- [7] Lempfer, K., 1987, Einfluß von Holz-extraktstoffen (Modellsubstanzen) auf das Hydratationsverhalten von Gipsbindemittel, WKI-Kurzbericht Nr. 49/87.
- [8] Simatupang, M.H. und Lu Xixian, 1985, Der Einfluß von Holzinhaltsstoffen auf die Erhärtung von Stuckgips und bei der Herstellung gipsgebundener Spanplatten, Holz als Roh- und Werkstoff 43, 325-331.

The relationship between the contents of tannin from water extractives of wooden materials and setting of gypsum slurry

Zhang Yi

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

Abstract A quantitative analysis on tannin contents of 7 kinds of wooden materials and their water extractives was given in this study. The results indicated that there are no significant relationship between the tannin contents from water extractives of the wooden materials and setting of gypsum slurry as the strength of gypsum prism, although the hydrolyzable tannins can retarded the hydration of gypsum slurry severely. In addition, a result obtained from a experiment of manufacturing gypsum-bonded particleboard made from populus showed that 80% of commercial retarder Retardan P can be replaced by the water extractives from oak barks.

Keywords Water extractives, Tannin content, Gypsum slurry, Retarder