

高压蒸汽处理对刨花表面 自由基浓度的影响

蔡力平 刘志群 韩士杰

(东北林业大学)

摘要 本研究探索高压饱和蒸汽处理刨花对刨花表面自由基浓度的影响。研究中对云杉和桦木两种刨花经不同蒸汽压力 and 不同时间处理后的ESR图谱进行了分析。结果表明:不论是桦木还是云杉刨花,用 1.275N/mm^2 压力的饱和蒸汽处理5min后,刨花表面自由基浓度均大于未经蒸汽处理的刨花;用蒸汽处理后的刨花制板,在板的各项性能满足国标一等板要求的前提下能减少施胶量2%,而且板材吸水厚度膨胀率也有明显改善。其原因之一就是由于刨花表面自由基浓度的变化。

关键词 蒸汽处理; 自由基浓度; 施胶量

一、引言

自由基具有很强的化学活性。刨花表面的自由基是制作刨花板所必须考虑的一个重要因素。木刨花本身并不包含任何固有的自由基^[1],但它是很好的吸光体,很容易与波长等于或短于可见光的电磁波相互作用,从而产生各种自由基。这种自由基可由电子自旋共振(ESR)光谱所探测出来。当木刨花经高压蒸汽处理之后,刨花表面的吸光度发生变化,使表面自由基浓度也发生变化。若刨花表面自由基浓度增加,当刨花拌胶及热压时,由于自由基参加化学反应,会提高胶合强度,或能减少施胶量。

李坚等^[2]用Jeol—Feing自旋共振仪(ESR)测定和分析了经手工砂磨后单板表面化学性质的变化,发现砂磨后的单板表面产生较强的ESR信号,认为这些自由基源于机械应力,称为机械自由基。砂磨后单板有利于粘结或涂饰,就是因为其表面自由基的增加。张贵麟等^[3]对无胶杨木中密度纤维板工艺和结合机理进行了初步研究,找出了用NaOH

作活化剂制MDF的最佳工艺条件,并用ESR研究MDF自由基浓度的变化。他们认为,对NaOH活化来说,高温下可能的化学反应作用和机理是:(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。Taylor^[5]用高压饱和蒸汽处理的木片做硬质纤维板,当把酚醛胶的施胶量减少75%后,试验板仍然比对照板具有更好的尺寸稳定性。

本研究主要探索用高压饱和蒸汽处理刨花的工艺及刨花表面自由基浓度的变化情况。

二、刨花蒸汽处理对其表面自由基浓度的影响

试验采用Jeol—Feing自旋共振仪(ESR)。试样为云杉和桦木刨花,用不同的蒸汽压力、蒸汽处理时间处理后,在103℃的烘箱里烘干至 $5 \pm 0.5\%$ 含水率,沿木材纹理方向将刨花截成小细条,然后装入测试管中。

自由基相对浓度的计算方法^[4]是比较样品ESR波谱的幅值 h 与线宽 ΔH 之积 $h \times \Delta H$,

收稿日期: 1991.7.15, 修改稿: 1991.9.10.

由此给出样品自由基浓度的估计值。

对于云杉刨花, 先把蒸汽处理时间固定在5min, 蒸汽压力分别为0 (即未经蒸汽处理)、0.294、0.438、0.785、1.132、1.275 N/mm²。其ESR图谱如图1所示。根据所计算的自由基浓度, 找出蒸汽压力与自由基浓度 ($h \times \Delta H$) 的关系 (如图2所示)。从图2可见, 随蒸汽压力的升高, 刨花表面的自由基浓度刚开始时下降, 尔后上升, 到压力升至1.275 N/mm²时, 自由基浓度明显高于未经蒸汽处理的刨花。

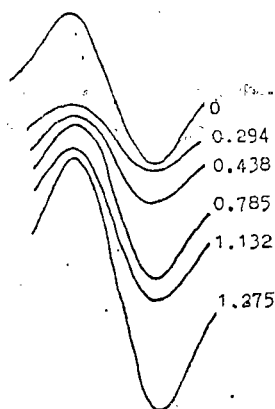


图1 云杉刨花在各种蒸汽压力 (N/mm²) 下处理5min的ESR图谱

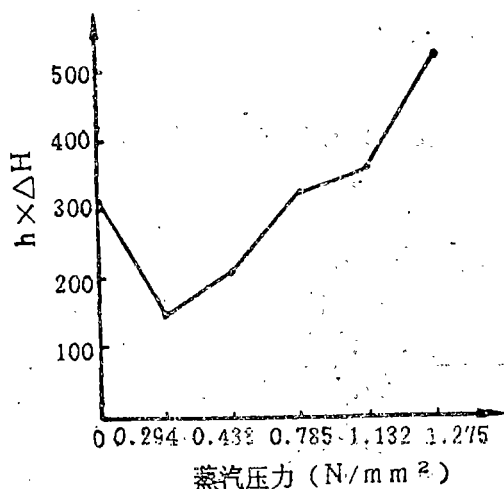


图2 云杉刨花蒸汽处理压力和表面自由基浓度的关系

把蒸汽压力固定在1.275 N/mm², 当蒸汽处理时间分别为0 (未经蒸汽处理)、1、

2.2、3、5、7.8、12min时, 云杉刨花的ESR图谱如图3所示, 蒸汽处理时间与表面自由基浓度 ($h \times \Delta H$) 的关系如图4所示。从图4可见, 把蒸汽压力固定在1.275 N/mm²时, 随着蒸汽处理时间的增加, 开始阶段自由基浓度下降, 尔后上升。当处理时间超过3min时, 自由基浓度高于未经处理的, 但时间超过5~6min, 其增加的速率明显减慢。

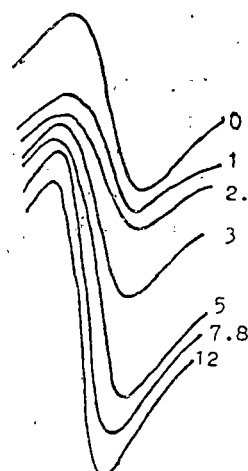


图3 云杉刨花在1.275 N/mm²蒸汽压力下不同处理时间 (min) 的ESR图谱

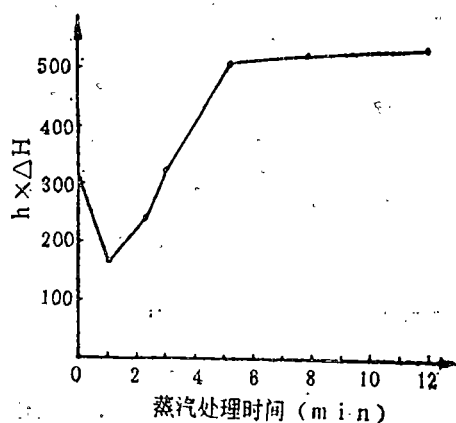


图4 云杉刨花蒸汽处理时间和表面自由基浓度的关系

对于桦木刨花, 把蒸汽处理时间固定在5min, 蒸汽压力分别为0、0.294、0.438、0.785、1.132和1.275 N/mm², 其ESR图谱如图5所示, 蒸汽压力与自由基浓度的关系如图6所示。从图6可见, 桦木刨花的自由

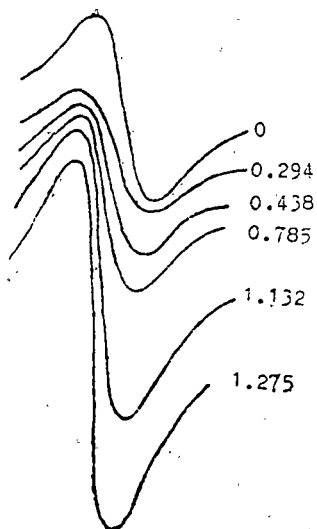


图5 桦木刨花在各种蒸汽压力 (N/mm^2) 下处理5min的ESR谱图

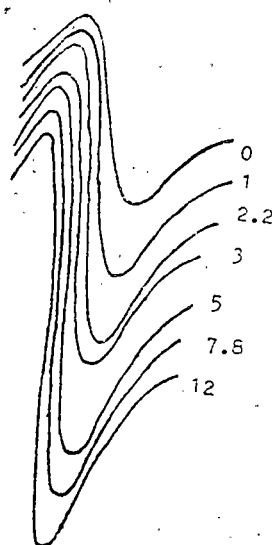


图7 桦木刨花在 1.275N/mm^2 蒸汽压力下不同处理时间 (min) 的ESR谱图

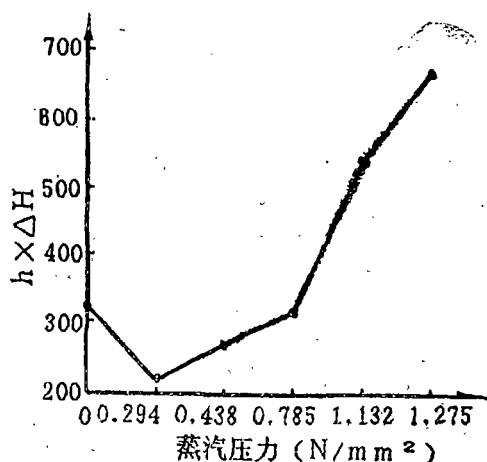


图6 桦木刨花蒸汽处理压力和表面自由基浓度的关系

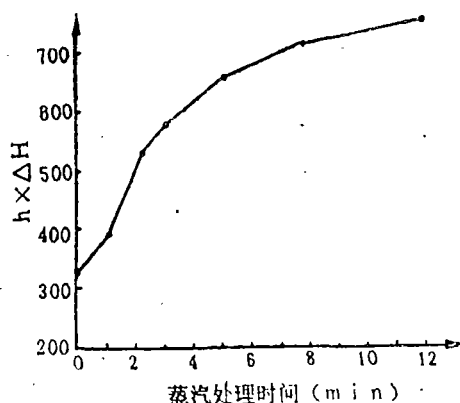


图8 桦木刨花蒸汽处理时间和表面自由基浓度的关系

基浓度随蒸汽压力的变化规律与云杉刨花的相类似, 不同之处在于, 当蒸汽压力较高 ($1.132 \sim 1.275\text{N/mm}^2$) 时, 其自由基浓度的估计值要比云杉刨花的高许多(约高200个单位)。

然后, 把蒸汽压力固定在 1.275N/mm^2 , 蒸汽处理时间分别为0、1、2.2、3、5、7.8、12min, 其ESR图谱如图7所示, 蒸汽处理时间与自由基浓度的关系如图8所示。从图8可见, 随着蒸汽处理时间的增加, 刨花表面的自由基浓度也增加。开始阶段增加

的速率较快, 后阶段逐渐减慢。与图4相比, 在同样处理时间下, 桦木刨花的表面自由基浓度均高于云杉刨花。

三、刨花蒸汽处理对刨花板施胶量的影响

首先, 分别采用经蒸汽处理和未经蒸汽处理的云杉和桦木刨花进行制板试验, 胶粘剂采用DN-10号脲醛树脂胶, 防水剂用石蜡乳液, 加入量(固体含量)为干刨花的1%; 刨花板的设计密度为 0.65g/cm^3 。拌胶前刨花的含水率为 $4 \pm 0.5\%$ 。制板的工艺条件

如下：拌胶后手工铺装，在 1.472N/mm^2 压力下冷压 20sec ，然后进入热压机，热压温度为 170°C ，热压时间为 5min 。未经处理的刨花施胶量为 10% ，处理后的刨花施胶量为 8% 。试验板尺寸均为 $340\times 340\times 12\text{mm}$ ，每

个条件重复三次。

根据西德DIN 68763标准在试验板上取样，根据国标GB 4896~4905-85测定其性能（静曲强度和弹性模量测定在日本岛津万能力学试验机上进行）。测试结果如表1所示。

表1 制板试验结果

代号	树种	施胶量 (%)	弹性模量 (GPa)	静曲强度 (N/mm^2)	吸水厚度膨胀率 (%)	平面抗拉强度 (N/mm^2)	含水率 (%)	密度 (g/cm^3)	备 注
B0	云杉	10	2.403	27.01	5.15	0.887	5.75	0.65	未经蒸汽处理
B5	云杉	8	3.03	25.86	4.0	0.64	4.0	0.67	经蒸汽处理
H0	桦木	10	2.656	18.58	6.3	0.47	5.4	0.65	未经蒸汽处理
H5	桦木	8	2.748	18.34	3.9	0.42	3.2	0.66	经蒸汽处理

注：1. 每个数据均为三次试验测定结果的平均值。

2. 蒸汽处理条件为：蒸汽压力 1.275N/mm^2 ，处理时间5分钟。

从表中可见经蒸汽处理的刨花尽管施胶量减少了 2% ，但所制板材的各项性能均能满足一等板的要求。吸水厚度膨胀率指标有了明显改善，且桦木刨花板改善的程度更为显著。弹性模量也稍有改善，平面抗拉强度和静曲强度有所降低，但仍能满足一等板的要求。

四、结 论

通过以上的试验和分析，得出以下结论：

1. 不论是云杉还是桦木刨花，用压力为 1.275N/mm^2 的饱和蒸汽处理 5min 后，刨花表面自由基浓度均有所提高。但当处理时间超过 5min 以后，自由基浓度增加的速率减慢。

2. 从制板试验可见，用 1.275N/mm^2 压力的饱和蒸汽处理 5min 后的云杉与桦木刨花制板，在保证板的各项性能满足国标一等板要求的前提下，减少施胶量 2% ，而且其吸水厚度膨胀率有明显改善。这与刨花经蒸汽处理后，表面自由基浓度增加（即提高活

性）的原因是分不开的。

（责任编辑 姜征）

参考文献

- [1] 罗杰·罗斯尔主编，刘正添等译，1988，实木化学，中国林业出版社。
- [2] 李坚等，1987，砂磨提高胶合强度机理，东北林业大学学报，No.4。
- [3] 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）。
- [4] 时维春等，1988，木材表面自由基波谱，东北林业大学学报，No.6。
- [5] Taylor, J.D. 1987, Commercial aspects of producing dimensionally stable wood composites, 21th Proceeding Wash. State Univ. Inter. Particleboard/Compos. Materials Symposium, 237-251.
- [6] Lehmann and Hefty, 1973, Resin efficiency and dimensional stability of flakeboards, U.S.D.A. Forest Service Research Paper, FPL 207.

提高石膏刨花板耐老化性能的进一步研究

张宜生 陈士英

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 本文研究了矿渣硅酸盐水泥对石膏水化性能的影响;水泥加入量与石膏硬化浆体力学强度的关系;石膏中掺入3~12%的矿渣硅酸盐水泥时,对石膏刨花板静曲强度和耐水性能的影响;石膏刨花板表面涂建筑涂料后,对其耐老化性、耐水性以及静曲强度的影响。

关键词 石膏刨花板;建筑涂料;耐老化性

一、前言

目前,在我国城乡房屋建筑用墙体材料中,95%为实心粘土砖。由于实心粘土砖的生产造成大量农田被毁,生产时能耗较高,且粘土砖导热系数大,房屋的采暖与空调的能耗较高。为此,国家有关部门已联合发文要大力发展新型墙体材料。到2000年,新型墙体材料在新建房屋墙体材料中的比例,要从目前的5%提高到20%,在大、中城市要达到

60%。石膏刨花板作为一种新型墙体材料,因其具有一系列优良性能而得到人们的广泛重视,但其耐水性差又限制了它的使用范围。提高石膏刨花板的耐水性,对扩大使用范围具有重要的现实意义。国内外对提高石膏制品的耐水性已作了较深入的研究,其方法有:1.表面涂耐水涂料或覆贴防水装饰材料以提高表面抗渗能力;2.添加树脂胶、沥青质防水剂等有机防水剂来改进石膏硬化体结构特征,降低石膏的亲水性;3.添加硅酸盐

收稿日期:1991.8.7.

The effect of steam treatment on free radical concentration of chip surface

Cai Liping Liu Zhiqun Han Shijie

(Northeast Forestry University)

Abstract The effect on free radical concentration of chip surface treated with saturated steam at elevated pressures was investigated in this study. The ESR spectroscopy of wood chips of spruce and birch after steaming under various pressures and time was analysed. The results showed: a) after 1.275N/mm² pressure and 5 min. steam treatment, the free radical concentration of chip surfaces was higher than that of untreated, b) a reduction of 2% in resin content of the particleboards made from steamed chips resulted in reduction in thickness swelling as compared to the controlled particleboards because of the change of the free radical concentration of the chip surface.

Keywords Steam treatment; Free radical concentration; Resin content