

碱处理对桉木纤维挤压结合机理的影响

彭万喜^{1,2}, 林芝¹, 李年存¹

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

[摘要] 采用桉木纤维为原料, 探讨碱处理对板材挤压结合机理的影响。结果表明: 碱处理对木质素、半纤维素都有不同程度的降解作用; 在热压制板过程中, 经过降解作用的木材成分经适当的热压工艺能够发生聚合反应从而粘合成板; 强碱(NaOH)对桉木纤维的影响大于弱碱溶液(Na₂CO₃), 且处理时间为10 h较适宜; 碱处理过程产生的活性羟基, 热压后可以缔合形成氢键, 增加了纤维之间的结合力, 有利于桉木纤维自身粘合成板。

[关键词] 桉木纤维; 碱处理; 傅立叶红外光谱; 扫描电子显微镜(SEM)

[中图分类号] TS652 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0064-05

1 前言

桉树是世界著名三大速生丰产用材树种之一, 具有树干通直、纹理美观、生物量高等优点, 可广泛应用于木基复合材料、制浆造纸等领域。其中先进复合材料、绿色制浆是桉树木材精深加工研究的前沿领域, 需要纤维再结合, 其关键工艺是纤维之间高效结合, 形成足够的结合强度。本文以碱处理后的桉木纤维为原料, 采用无胶胶合制备板材, 探讨碱处理对桉木纤维挤压结合机理的影响。

2 材料与方法

2.1 试验材料

桉木纤维, 树种为尾巨桉, 4.5年生, 采集于广东省阳江林业局林区。氢氧化钠(NaOH), 分析纯; 碳酸钠(Na₂CO₃), 分析纯。

2.2 试验方法

称取100 g(精确度1.0 mg)桉木纤维, 共8份, 然后分别放入1%NaOH溶液、1%Na₂CO₃溶液中, 在常温下分别处理5 h、10 h、15 h、20 h; 碱处理后, 过滤、晾干, 再在103 ℃下烘至绝干; 放置在干燥器中, 备用。称取90 g碱处理后的桉木纤维, 手工铺装, 在压力为15 MPa、温度为160 ℃条件下, 进行平压挤焊20 min, 然后取出, 放入干燥器中冷却、保存。

采用固体直接检测法, 进行红外光谱(Nicolet iN10)测定。镀金试样在JSM6490LV型扫描电子显微镜(SEM)上观测。按照GB/T 11718—2009检测内结合强度。

3 结果与分析

3.1 碱处理对内结合强度的影响

从图1可知, 随着处理时间的增加, 板材的内结

[收稿日期] 2013-12-03

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(31170532); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目“桉树木材纤维干法挤焊机理与分子键合机制”; 湖南省科技计划项目(2013FJ4104, 2013GK3189)

[作者简介] 彭万喜, 1974年出生, 男, 河南驻马店市人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为林业生物质资源化加工;
E-mail: pengwanxi@163.com

合强度都是呈现先增大然后减小的趋势;处理时间为 10 h 后制成的板材测得的内结合强度最大;NaOH 溶液的影响比 Na₂CO₃ 溶液大。

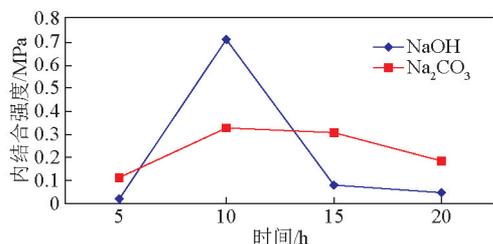


图1 碱处理对板材内结合强度影响

Fig.1 Effects of alkali treatment on internal bond strength of board

3.2 桉木纤维红外光谱变化规律

根据相关文献^[1-5],桉木纤维的红外光谱特征峰及归属见表 1。

3.2.1 碱处理对桉木纤维红外光谱的影响

比较图 2 和图 3 可知, a. 经碱处理后 3 355.45 cm⁻¹ 附近的羟基特征吸收变宽、变大,表明羟基含量增多,其原因可能是β-芳基醚键受到氧化断裂而产生新的酚羟基;b. 2 936.39 cm⁻¹处 C—H 键伸缩振动的特征吸收峰减少,这说明 C—H 键受到了破坏;c. 1 736.26 cm⁻¹处为乙酰基和羧基上的碳氧双键(C=O)伸缩振动吸收峰是半纤维素区别于其他组分的峰,图 3a 该特征吸收峰消失,图 3b 该特征吸收峰减少,说明在 NaOH 溶液处理后半纤维素已经被去除,而经 Na₂CO₃溶液处理后半纤维素的特征峰并未完全消失,说明半纤维素并

未全部脱除;d. 从 1 593.03 cm⁻¹、1 503.38 cm⁻¹、1 422.00 cm⁻¹处木质素的结构特征峰看,吸收峰幅度减小说明碱处理使得木质素结构中的部分苯环开环断裂而使苯环振动吸收减少。图 3a, 图 3b 中 1 262.81 (1 265.79) cm⁻¹产生新的吸收峰,而且和图 2 相比,1 229.94 cm⁻¹的吸收峰吸收减小,进一步说明木质素在碱处理下发生了降解作用。

表 1 桉木纤维的傅立叶红外光谱特征峰及归属

Table 1 Assignment of bands in Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum of eucalyptus wood fiber

波数/cm ⁻¹	归属
3 342	羟基—OH 伸缩振动
2 899	C—H 伸缩振动
1 732	C=O 伸缩振动(木聚糖乙酰基 CH ₃ C=O)
1 590	芳香核伸缩振动;C=O 伸缩振动
1 503	芳香核振动
1 460	C—H 弯曲振动(聚糖中的 CH ₂)
1 420	芳香环上的 C—H 平面变形振动;C—H 弯曲振动
1 370	C—H 弯曲振动
1 316	—OH 面内弯曲振动
1 265	愈创木核甲氧基 C—O 伸缩振动
1 227	C—C、C—O 加 C=O 伸缩振动
1 158	C—O—C 伸缩振动
1 105	—OH 缔合吸收带
1 030	C—O 伸缩振动

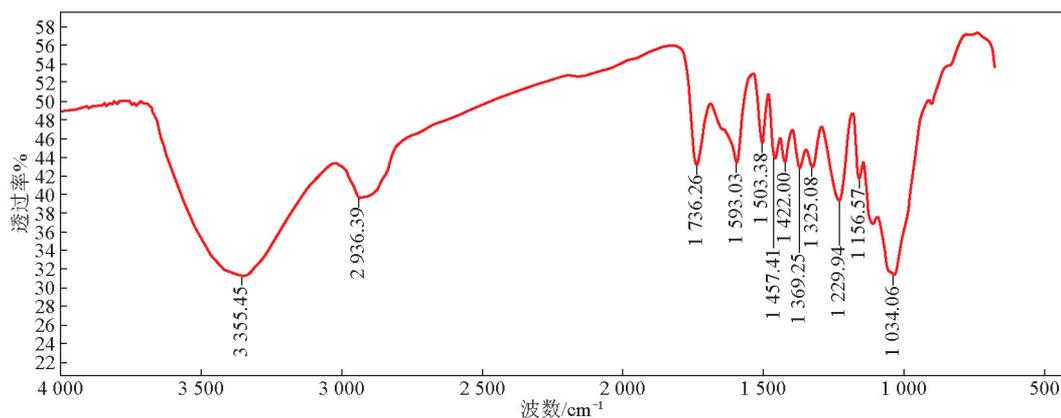
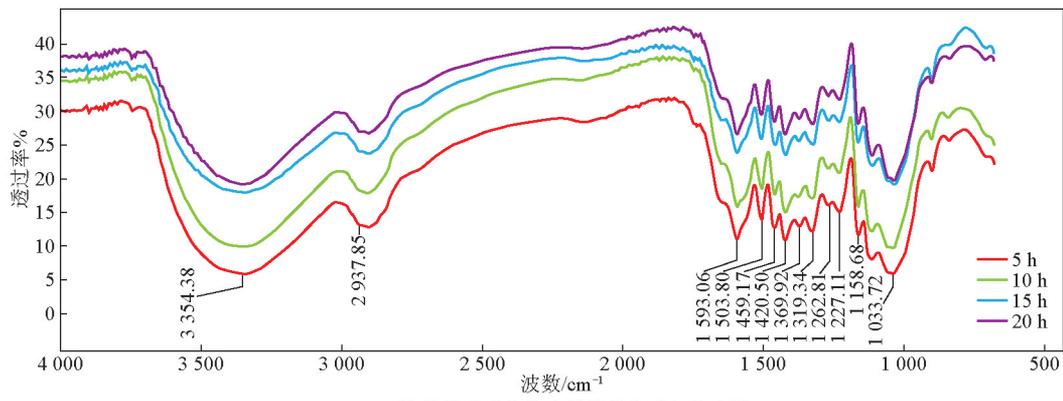
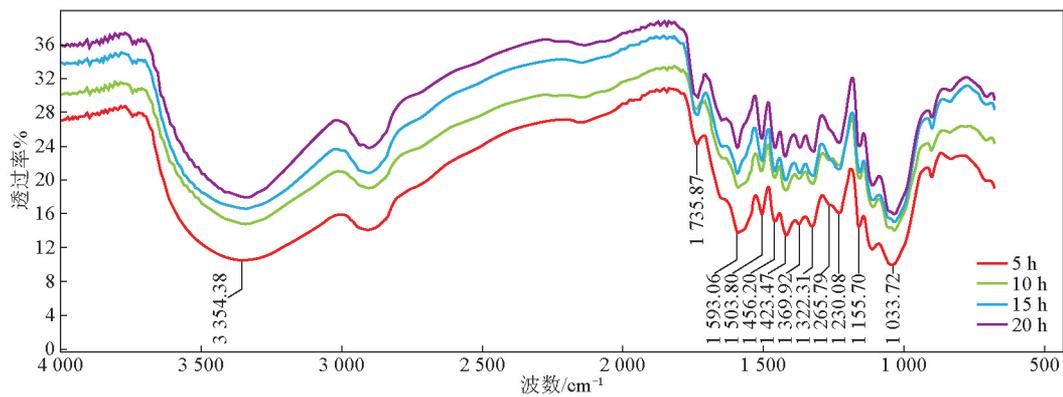


图 2 未处理的桉木纤维傅立叶红外光谱

Fig.2 FTIR spectrum of untreated eucalyptus wood fiber



(a) NaOH溶液处理后的桉木纤维傅立叶红外光谱



(b) Na₂CO₃溶液处理后的桉木纤维傅立叶红外光谱

图3 碱处理的桉木纤维傅立叶红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of eucalyptus wood fiber after alkali treatment

3.2.2 热压对桉木纤维红外光谱的影响

从图4看到,各谱峰相对吸收程度都有所减小。1590.08 cm⁻¹、1503.80 cm⁻¹、1417.93 cm⁻¹是木质素的结构特征峰,热压成板后相对吸收程度的减弱(见图4a),表明木质素在热压条件下参与了转化反应,生成了新的稳定的聚合物。从2902.49 cm⁻¹、1371.41 cm⁻¹、897.83 cm⁻¹纤维素的特征吸收峰看,吸收强度减少表明纤维素也参与了转化反应(见图4b)。在2916.54 cm⁻¹和2849.49 cm⁻¹处产生了CH₂和CH₃伸缩振动的吸收峰(见图4a)。这也可能是因为纤维素、半纤维素降解以及木质素相对含量上升而导致的。纤维素、半纤维素、木质素降解后经挤压结合过程生成了新稳定聚合物产生了胶黏剂的作用,使板材自身粘合成板。

羟基“自由”基团,也就是未形成氢键的—OH伸缩振动,与形成氢键的“结合”基团的—OH伸缩振动相比是有区别的。“结合”羟基的伸缩振动较宽而散,而且与“自由”羟基振动相比,会向波数低的

方向移动。NaOH溶液处理后,羟基—OH伸缩振动吸收峰从3343.37 cm⁻¹移向波数较低的3338.25 cm⁻¹(见图4a),而Na₂CO₃溶液处理后,羟基—OH伸缩振动的吸收峰从3356.54 cm⁻¹移向波数较低的3345.53 cm⁻¹(见图4b),说明在挤压结合过程中羟基互相“结合”形成了氢键。在板材压制过程中,羟基缔合形成氢键增加了桉木纤维之间的结合力,有利于桉木纤维粘合成板,同时氢键的结合使得活性自由羟基数量减少。

3.3 碱处理热压后桉木纤维断面SEM观测

图5与图6相比较,经过NaOH处理后制备的板材结合界面形貌均匀,结构形态比较完整,细胞壁之间结合紧密,细胞间隙的体积与数目明显减少。与内结合强度小的桉木纤维断面相比,内结合强度大的桉木纤维断面内部结构更加致密、均匀,在温度、压力等作用下,热量与力量在细胞壁之间易于传递,降低甚至消除应力集中现象,使其不容易发生断裂。

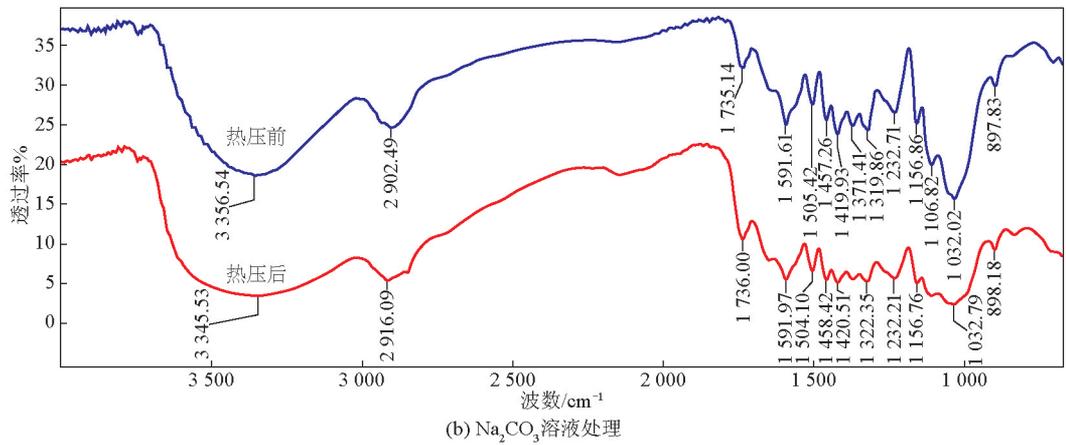
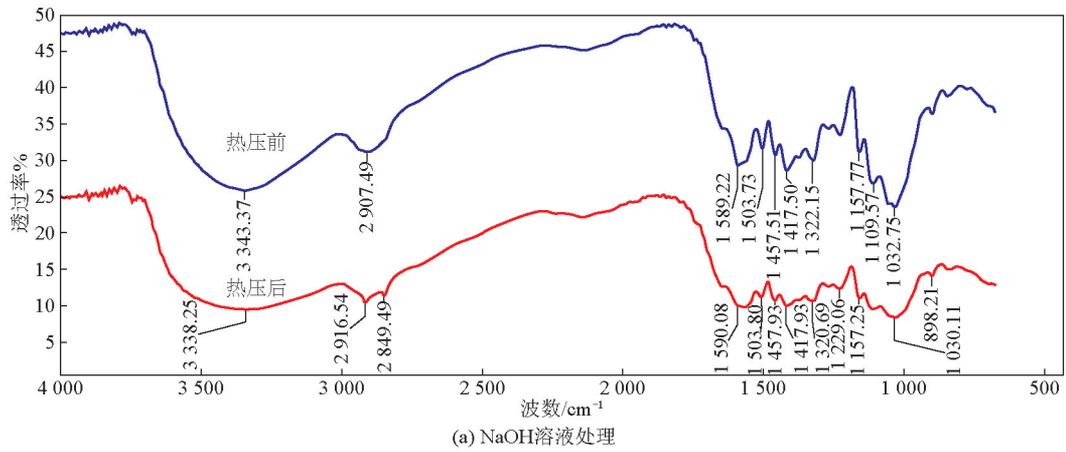


图4 桉木纤维热压前后的傅立叶红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of eucalyptus wood fiber before or after hot-pressing

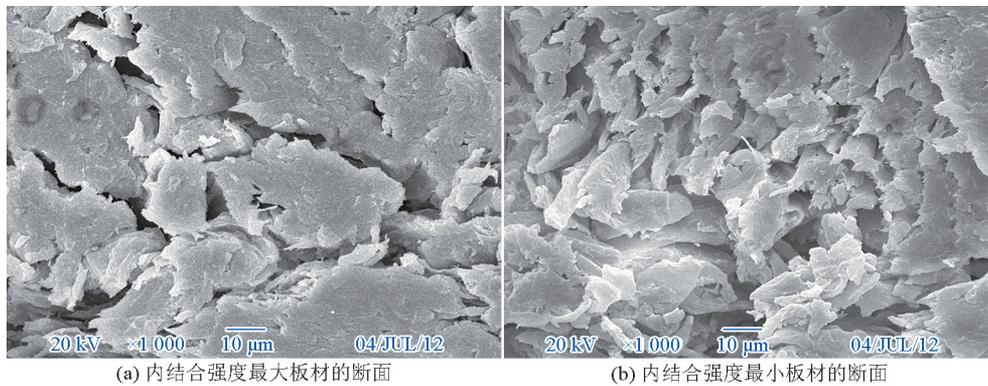


图5 NaOH处理后的桉木纤维断面SEM图

Fig.5 SEM photos of eucalyptus wood fiber after NaOH alkali treatment

4 结语

1) 经过强碱处理后半纤维素基本被脱除, 经过弱碱处理后只有部分半纤维素被脱除。碱处理对

木质素也有一定程度的降解作用。

2) 在热压制板过程中产生的新的稳定的聚合物能产生胶黏剂的作用, 同时羟基“自由”基团互相结合形成氢键, 有助于纤维黏合成板。

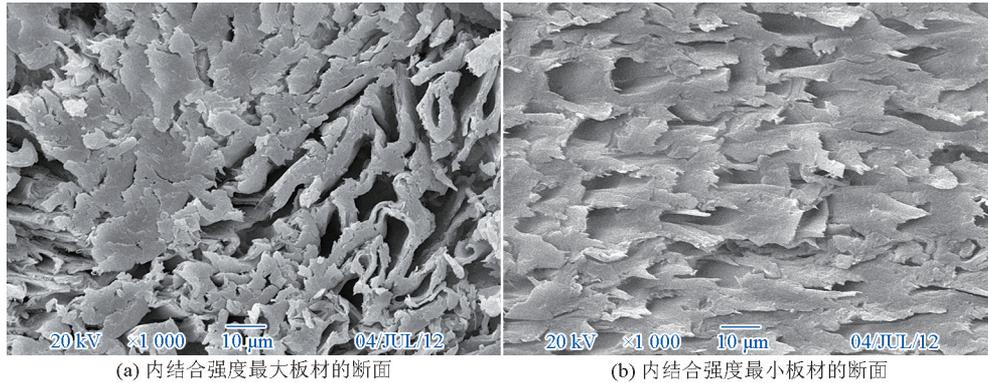


图6 Na_2CO_3 处理后的桉木纤维断面SEM图
Fig.6 SEM photos of eucalyptus wood fiber after Na_2CO_3 alkali treatment

3)碱处理时间对板材的内结合强度有较大影响,10 h较为适宜。

参考文献

- [1] Wen Jialong, Sun Zhaojun, Sun Yongchang, et al. Structural characterization of alkali-extractable lignin fractions from bamboo [J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2010, 4: 408-425.
- [2] Schwanninger M, Rodrigues J C, Pereira H, et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FTIR spectra of wood and cellulose [J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36:23-40.
- [3] 曹忠荣, 阎昊鹏, 郭文莉. 干法无胶纤维板粘合机理的研究: II. 干法无胶纤维板的红外光谱分析[J]. 木材工业, 1996, 10(5): 3-6.
- [4] 欧国隆, 谢益民, 伍红, 等. 马尾松磨木木素以及LCC的仿酶降解[J]. 中国造纸学报, 2000(S1):68-74.
- [5] Peng Feng, Ren Junli, Xu Feng, et al. Fractionation of alkali-solubilized hemicelluloses from delignified populus gansuensis: Structure and properties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58:5743-5750.

Effects of alkali treatment on mechanism of extrusion bonding of eucalyptus wood fiber

Peng Wanxi^{1,2}, Lin Zhi¹, Li Niancun¹

(1. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] Eucalyptus wood fiber was prepared to investigate the effects of alkali treatment on mechanism of extrusion bonding of the board. The results showed that hemi-cellulose and lignin were partly degraded during eucalyptus wood fiber were treated with alkali, these degraded substances could be copolymerized during hot-pressing, the influence of alkali (NaOH) on eucalyptus wood fiber was greater than the weak base (Na_2CO_3) and the processing time for 10 h was more appropriate, and the increased hydroxyl after defibrinating partly formed hydrogen-bonding during hot-pressing, resulting in strengthened fiber self-bonding.

[Key words] eucalyptus wood fiber; alkali treatment; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); SEM