

文章编号: 1000-5692(2007)05-0528-05

温度对稻草部分理化性能的影响

李晓平, 周定国

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 利用广角 X 衍射仪、红外光谱仪、Sigma 700 高性能表面张力/接触角仪和热重分析仪, 比较 110 °C 和 160 °C 温度处理过的稻草和未处理稻草之间的性能差异, 包括结晶度、化学成分、浸润性和热解特性等。结果表明, 经过 160 °C 高温处理后, 稻草纤维素的结晶度降低和木素含量显著改变, 导致稻草的力学强度降低, 化学成分改变, 浸润性变差。这些都不利于人造板的生产, 因此, 160 °C 不能作为原料的干燥温度; 110 °C 的温度对稻草的性能影响不明显, 可作为原料的干燥温度。图 3 表 3 参 13

关键词: 林业工程; 稻草; 温度; 理化性能; 浸润性; 结晶度

中图分类号: TS653 **文献标志码:** A

我国木材缺口达 6 000 万 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 并在逐年上升。据专家预测, 到 2015 年, 我国的木材缺口将达到 1.4 亿 ~ 1.5 亿 m^3 ^[1]。目前的解决途径有^[2,3]: 发展速生林、进口木材和寻找木材代用品。其中, 寻找木材代用品对我国而言是一个切实可行的途径。目前, 稻草人造板已经在我国形成了一个新兴产业。干燥是人造板生产过程中的一道重要工序, 干燥温度的选择直接影响板材的性能和生产效益。作者利用广角 X 衍射仪、红外光谱仪、Sigma 700 高性能表面张力/接触角仪和热重分析仪, 分析比较 110 °C 和 160 °C 的温度对稻草性能的影响, 为人造板生产中干燥温度的选择提供参考依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

试验选取 3 种稻草样品进行对比: 样品 a, 未经处理; 样品 b, 经过 110 °C 的温度处理, 处理时间为 30 min; 样品 c, 经过 160 °C 的温度处理, 处理时间为 10 min。稻草均取自江苏省江阴市。将选取稻草分别根据不同的实验要求制成样品。

1.2 分析方法

1.2.1 相对结晶度 ①试样制备。用植物粉碎机将稻草粉碎, 取 200 目以下的粉末, 置于自封袋中备用。②仪器。仪器由丹东方圆仪器有限公司制造, 型号为 DX-200 的广角 X 衍射仪, 采用 $\theta-2\theta$ 联动方式进行测试。铜靶, 辐射电压为 40 kV, 电流 30 mA, 斜孔狭缝 0.2 mm, 测角 (2θ) 转速 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描速度为 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。衍射强度自动扫描记录, 根据衍射强度计算出相对结晶度。

1.2.2 红外光谱分析 ①试样制备。用植物粉碎机将稻草粉碎。测试原料取筛分值为 180 ~ 200 目的

收稿日期: 2006-12-12; 修回日期: 2007-03-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2002AA245181)

作者简介: 李晓平, 博士研究生, 从事人造板工艺研究。E-mail: lxp810525@163.com。通信作者: 周定国, 教授,

博士生导师, 从事人造板生产和木材加工等研究。E-mail: dgzhou@njfu.edu.cn

粉末, 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下抽真空(真空度为 0.095 MPa) 24 h 至绝干。将上述试样粉末经溴化钾(KBr)压片后扫描。KBr 压片压力为 10 MPa , 实验温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度为 50% 。②测试方法。红外光谱采用 KBr 压片法, 在德国布鲁克公司生产的 Vertex 70 型傅立叶变换红外光谱仪上用 RT-DLaRGS 采样器测定, 扫描时间为 32 s , 光圈直径为 6 mm , 分辨率为 4 cm^{-1} , 数据范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.3 浸润性测试 ①试样制备。将稻草原料粉碎, 取 $80\sim 120$ 目的粉末, 在 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥至绝干, 置于自封袋中待用。②测试方法。采用芬兰生产的 Sigma 700 高性能表面张力/接触角仪测定稻草表面的浸润性。由于仪器本身条件限制, 在本实验中以水为浸润剂进行研究。

1.2.4 热解分析 ①试样制备。将稻草原料粉碎取 $80\sim 120$ 目的粉末, 在 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至绝干, 置于自封袋中待用。②测试方法。热重分析仪由北京光学仪器厂生产的 WCT-2 型微机热天平, 用氮气作保护气, 以氧化铝为参比物。设置起始温度为室温, 最高温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 温度对稻草结晶度的影响

纤维素是稻草的主要组成部分, 其相对结晶度的大小与纤维素理化性质有很大关系。当纤维素结晶度减小时, 化学反应活性增大, 有利于对其改性, 但会降低纤维素的强度, 包括静曲强度、弹性模量等^[4]。经测试, 样品 a 的相对结晶度为 49% , 样品 b 的相对结晶度为 50% , 样品 c 的相对结晶度为 44% 。可见, 样品 a 和样品 b 的结晶度很接近, 样品 c 的结晶度较 a 和 b 降低了 12% 左右。可见, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温降低了稻草原料的结晶度, 破坏了稻草纤维素结晶区的结构。由于结晶度的大小决定了纤维的刚度、强度和化学反应性, 降低纤维的结晶度有利于化学反应的进行, 但结晶度降低的程度太大则会降低纤维的强度, 不利于生产人造板。所以, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温在一定程度上破坏了稻草纤维素的结晶区结构, 降低了稻草原料的力学强度, 不利于人造板的生产; 而 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度对稻草原料的结晶度无明显影响, 对人造板的生产不会造成影响。

2.2 温度对稻草化学成分的影响

由上述得到样品的红外光谱, 若比较不同样品的红外光谱图, 差谱更能说明问题。图 1 和图 2 分别为样品 a 和样品 b 以及样品 b 和样品 c 的红外差谱图; 部分吸收带相应的频率与归属如表 1 所示。

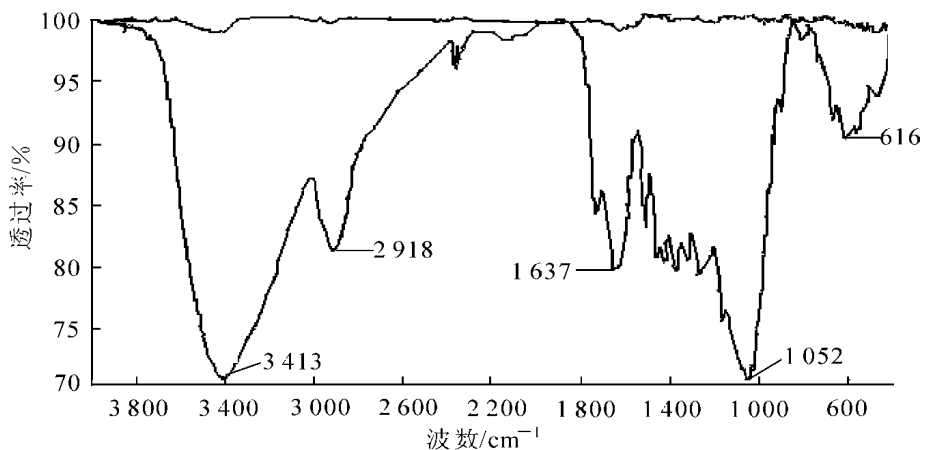


图 1 样品 a 和样品 b 的红外差谱

Figure 1 The difference infrared spectrometry between the sample a and b of the rice-straw

从图 1~2 和表 1 可得: $1\ 000\sim 1\ 240\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 样品 b 和样品 c 的吸收峰的强度差不多, 并较样品 a 的强; $1\ 200\sim 1\ 660\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 3 个样品的吸收峰强度相差不多; $2\ 850\sim 2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 样品 a 的吸收峰最强, 其次为样品 b, 样品 c 的吸收峰最弱; 在 $3\ 200\sim 3\ 640\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 样品 c 的吸收峰最强, 其次为样品 b, 样品 a 的吸收峰最弱。

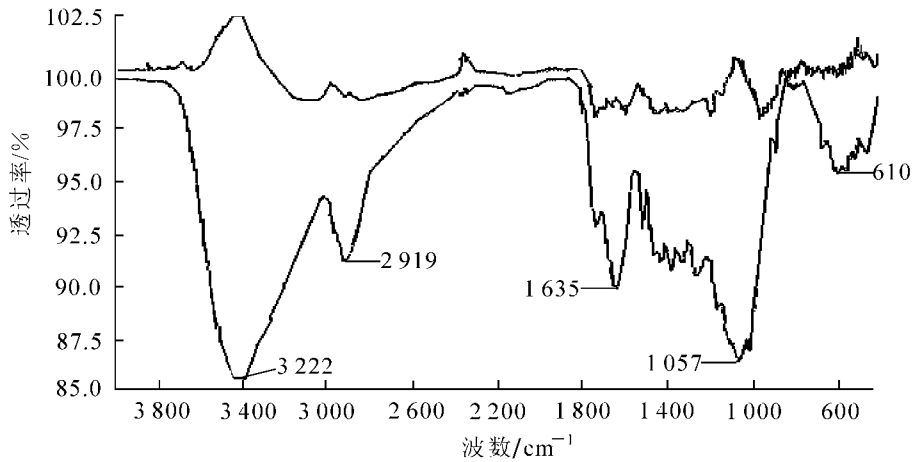


图2 样品b和样品c的红外差谱

Figure 2 The difference infrared spectrometry between the sample b and c of the rice-straw

可见, 经过 110 °C 和 160 °C 处理, 稻草中的二氧化硅和羟基的吸收峰要强于未处理稻草, 木素发生了改变。木素的吸收峰强度变弱, 而稻草中糖类物质的吸收峰没有发生多大变化。但经过 160 °C 的高温处理后, 稻草中木素吸收峰比经过 110 °C 处理稻草的木素吸收峰要弱, 而羟基的吸收峰比经过 110 °C 处理稻草的羟基吸收峰要强。说明木素的稳定性较差, 在 110 °C 下就已发生改变, 而 160 °C 的高温加剧了木素的改变。并进一步说明 160 °C 的高温破坏了纤维素的结晶区, 导致羟基吸收峰的增强。而稻草中的糖类物质(纤维素和半纤维素)性质稳定, 在 160 °C 的温度下不会发生改变。所以, 在对样品的红外光谱分析中可以得知, 经过 110 °C 的温度处理后, 稻草原料中的木素发生了改变, 纤维素的结晶区较未处理稻草有破坏但不明显。稻草经过 160 °C 的高温处理后, 木素的改变加剧, 纤维素的结晶区破坏也较经 110 °C 处理过的稻草严重。

2.3 温度对稻草浸润性的影响

胶接的吸附理论和扩散理论揭示出, 湿润的好坏是吸附和扩散的前提条件, 没有好的湿润就没有好的胶结。材料湿润性的好坏通常用材料与液体之间接触角的大小来衡量, 当接触角小于 90° 时表明该材料可浸润, 接触角为 0° 时表明该材料的浸润性非常好; 大于 90° 就表明该材料的浸润性不好, 接触角为 180° 表明该材料为非浸润材料^[5]。

对上述样品进行浸润性测试得出如下结果: 样品 a 与水的接触角为 70.32°, 样品 b 与水的接触角为 71.54°, 样品 c 与水的接触角为 76.17°。可见, 经过 160 °C 温度处理过的稻草与水的浸润性会变差; 当经过 110 °C 的高温处理后, 稻草的浸润性无明显变化。目前, 木材工业中用于生产人造板的胶黏剂绝大部分是水溶性的胶黏剂, 即经过 160 °C 高温处理过后稻草与胶黏剂之间的浸润性会变差, 影响胶黏剂在稻草表面的流展, 进而影响稻草板的胶合。

2.4 温度对稻草热解性能的影响

木质材料是人类重要的可再生资源, 在国民经济、人们的生活和生产中发挥着重要的作用。但木质材料是引起火灾, 并助长火势蔓延的重要因素之一, 木质材料受热作用发生的化学分解反应, 称为木材的热解作用^[6]。通过木材的热解作用, 了解木质材料的热分解行为及其活化能大小, 对使用木质材料及预防和扑灭火灾能提供理论依据。Cordero 等^[7]利用变温热重动力学方法, 研究了冬青、橡木、松木和桉木的热解行为。Zerlioth 等^[8]通过热重分析和膨胀测定给出了槐木在惰性环境中的热解数据;

表1 部分吸收带相应的频率与归属

Table 1 The frequency and ascription of assilate area partly

频率/cm ⁻¹	归属
1 000~1 240	为 C—O, C—C 和 —O—Si—O— 基团特征峰
1 200~1 660	糖类物质吸收峰
2 850~2 925	烷烃, 木素, 脂肪酸, C—H 伸展振动峰
3 200~3 640	—OH 伸缩振动峰

Kifani-Sahban 等^[9]利用热分析方法研究了摩洛哥桉木在惰性气氛和有氧环境中的热解过程。孙才英等^[10]对北方常用的杨木的热解行为进行了分析, 找出了杨木热解的温度范围, 并计算出了杨木热解的平均活化能。何芳等^[11, 12]对棉秆、小麦秸秆的热解特性进行了实验研究和分析。但对稻草的热分析的报道还较少, 笔者主要对稻草的热重进行研究, 并利用 Dolye 法^[9]计算出稻草的活化能, 分析稻草原料经高温处理后其热解行为的变化, 进一步验证前面的结论。

由试验得到样品 a、样品 b 和样品 c 的热重曲线(图 3)。分析这些曲线, 可得稻草原料在各阶段的质量损失率(表 2)。为了便于对处理结果的分析 and 比较, 可以将木材热分解过程作为一级反应进行处理^[9]。利用数理统计软件(SAS)编程^[13], 求出稻草原料在各阶段的热解参数表 3, 包括活化能(E)、指前因子(A)和热解速率(k)。

材料的活化能越大, 则其分解速率就越小, 说明原料受热不易分解, 则该原料的阻燃性也较好。由表 3 可见, 在干燥阶段、热解阶段和碳化阶段样品 c 的活化能都最大, 热解速率最小; 样品 a 在干燥阶段和碳化阶段的活化能最小, 热解速率最大; 样品 b 在热解阶段的活化能最小, 热解速率最大。可见, 当稻草经 160 °C 高温处理后, 其热解行为发生了显著改变, 阻燃性能提高。进一步说明该样品的化学组成发生了改变。当稻草经过 110 °C 的高温处理后, 其热解行为也会发生一定程度的改变, 但与经过 160 °C 高温处理后的稻草的热解行为相比, 改变不明显。

表 2 稻草原料质量损失率

Table 2 The weight losing ratio of the rice-straw

样品	质量/mg	质量损失率/%		
		20~65	220~360	360~560 °C
a	5.9	3.56	50.00	8.62
b	6.1	3.45	52.00	10.00
c	6.0	2.84	51.50	9.60

表 3 热解过程各阶段的热动力学参数

Table 3 The heat dynamics parameter of pyrogenation in every step

样 品	干燥阶段			热解阶段			碳化阶段		
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	K_{65}/min^{-1}	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	K_{290}/min^{-1}	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	K_{460}/min^{-1}
a	61.033 10	4 915.846	1.8×10^{-6}	128 883 8	185 566.6	2.0×10^{-7}	105.030 2	308 706 1	1.0×10^{-5}
b	63.307 59	6 985.377	1.1×10^{-6}	124 017 3	132 956.8	4.1×10^{-7}	107.129 7	414 276 8	9.5×10^{-6}
c	77.086 05	43 390.350	5.2×10^{-8}	136 869 4	355 269.3	7.0×10^{-8}	111.298 4	529 175 4	7.1×10^{-6}

说明: K_{65} 指稻草在 65 °C 时的热解速率, K_{290} 指稻草在 290 °C 时的热解速率, K_{460} 指稻草在 460 °C 时的热解速率。

总之, 稻草经 160 °C 的高温处理后, 其性能有明显改变, 纤维素的结晶区被破坏; 与水的浸润性变差, 化学成分发生了改变, 从而导致其的热解行为也发生了很大改变。这些研究结果都表明, 稻草经 160 °C 高温处理后, 不利于稻草人造板。而稻草经 110 °C 的温度处理后, 其各项性能没有明显改变, 对人造板的生产影响不明显, 可用该温度来干燥稻草。本试验的不足之处在于只对经过 110 和 160 °C 处理过的稻草进行了研究, 110 °C 的处理时间为 30 min, 160 °C 的处理时间为 10 min。而对介于 110 和 160 °C 之间的温度对稻草性能的影响及各温度的处理时间对稻草性能的影响还有待进一步研究。

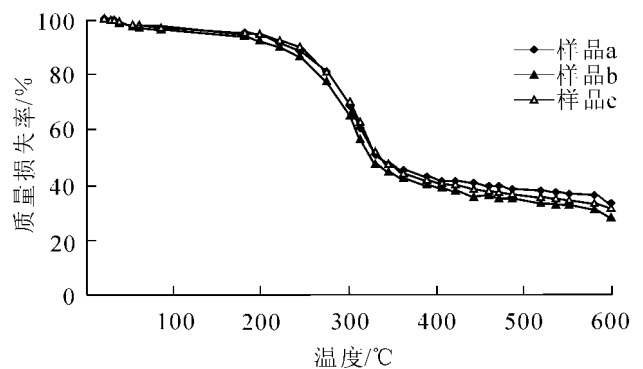


图 3 样品的热重曲线

Figure 3 The thermo gravimetric curves of sample

3 结论

①160 °C 的高温在一定程度上破坏了稻草纤维素的结晶区结构, 降低了稻草原料的力学强度, 而 110 °C 的温度对稻草原料的结晶度无明显影响。②对样品的红外光谱进行分析, 可得经过 160 和 110 °C 高温处理, 稻草中的二氧化硅和羟基的含量要高于未处理稻草, 木素发生了改变, 而糖类物质没有

产生多大变化。但经过 110 °C 高温处理的稻草中羟基的含量少于经过 160 °C 高温处理的稻草中羟基含量, 而木素的吸收峰要强于经过 160 °C 处理稻草中的木素的吸收峰。说明, 稻草原料经过高温处理后化学成分发生了改变; 纤维素的结晶结构被破坏, 出现了大量的羟基; 木素发生了改变, SiO₂ 含量相对增多。但 110 °C 对稻草化学成分的影响要小于 160 °C 对稻草化学成分的影响。③ 经过 160 °C 温度处理过的稻草与水的浸润性会变差; 而经过 110 °C 的高温处理后, 稻草的浸润性无明显变化。所以, 用 160 °C 的高温处理稻草, 不利于稻草与胶黏剂的浸润, 影响稻草人造板生产中稻草与胶黏剂之间的胶合。④ 稻草经 160 °C 的高温处理后, 其活化能会显著增加, 热解速率减小, 阻燃性增加, 热解行为发生了很大改变。经 110 °C 的高温处理后, 稻草的热解行为也会发生改变, 但没有前者明显。所以, 160 °C 的高温来干燥稻草不利于稻草人造板的生产, 在稻草人造板的生产中可采用 110 °C 的高温来进行干燥。

参考文献:

- [1] 施昆山, 林凤鸣. 2015 年我国木材供求展望[J]. 人造板通讯, 2003 (2): 27—29.
- [2] 周定国, 梅长彤. 面向 21 世纪的农作物秸秆工业材料[J]. 南京林业大学学报, 2000, 25 (5): 1—4.
- [3] 于文吉, 马红霞, 王天佑, 等. 农作物秸秆人造板发展现状与应用前景[J]. 木材工业, 2005, 19 (4): 5—8.
- [4] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 3 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [5] 李兰亭. 胶黏剂与涂料[M]. 2 版. 北京: 中国林业出版社, 1992.
- [6] 胡云楚. 2, 6-二溴-4-硝基苯酚阻燃性能的热动力学研究[J]. 林产工业, 2002, 29 (1): 30—32.
- [7] CORDERO T, RODRIGUEZ-MAROTO J M, GARCIA F, *et al.* Thermal decomposition of wood in oxidizing atmosphere-A kinetic study from non-isothermal TG experiments[J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 191: 161—178.
- [8] ZERIOUH A, BELKBIR L. Dilatometry analysis of Moroccan acacia wood under a nitrogen atmosphere[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 287: 293—298.
- [9] KIFANI-SAHAN F, BELKIR L, ZOULALIAN A. Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 284: 341—349.
- [10] 孙才英, 史桂香, 武兰在, 等. 杨木热分析[J]. 东北林业大学学报, 1998, 26 (1): 38—41.
- [11] 何芳, 蔡均猛, 徐梁, 等. 几种生物质热解过程的 TG-DSC 分析[J]. 农机化研究, 2005 (2): 163—166.
- [12] 何芳, 易维明, 徐梁, 等. 应用同步热分析仪确定小麦秸秆热解需热量[J]. 农业工程学报, 2005, 21 (8): 122—125.
- [13] 王学民. 应用多元分析[M]. 2 版. 上海: 上海财经出版社, 2004.

Influence of temperature on physical and chemical properties of rice straw

LI Xiao-ping, ZHOU Ding-guo

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: With the wide-angle X-ray densitometer, the infrared spectrometry instrument, the Sigma 700 high-powered surface tension and tangency angle instrument and the thermo gravimetric analyzer, the research compared the different properties between the untreated rice straw and the rice straw treated at the temperatures of 110 degrees centigrade and 160 degrees centigrade, including crystallinity, chemistry composing, soakage and pyrogenation character, to find out the referential foundations for the selection of drying temperature for the production of artificial board. The result showed that after treated at the temperature of 160 degrees centigrade, straw had decreased crystallinity and changed lignin content, which caused the reduced mechanics intension, the change of chemistry composition and worsening of soakage. Therefore, 160 degrees centigrade was not the ideal drying temperature of the raw materials. The temperature of 110 degrees centigrade didn't affect the properties of the rice straw and therefore could be used as the drying temperature of raw materials. [Ch, 3 fig. 3 tab. 13 ref.]

Key words: forest engineering; rice straw; temperature; physical and chemistry properties; soakage; crystallinity