新材料技术

基于老化性能的稻壳/木刨花复合包装箱板的优化工艺

解俊英,肖生苓,杜亚洲,张肖依

(东北林业大学 工程技术学院,哈尔滨 150040)

摘要:目的 为了提高我国农林剩余物资源的利用率,解决我国绿色包装材料的市场需求,研究外包装 箱板材料的制备工艺与组分参数。方法 以稻壳和木质刨花为主要原料,以酚醛树脂和异氰酸酯为胶粘 剂,采用热压方法制备外包装箱用复合板;采取 WCAMA 六循环老化方法对试件进行处理,并对老化 处理后的复合板进行内结合强度、静曲强度和弹性模量等力学性能的宏观分析和材料组分变化的微观分 析。结果 当表层施胶量质量分数为 8%、芯层施胶量质量分数为 11%、密度为 0.9 g/cm³和防水剂含量 为 0.6%时,复合板的内结合强度、静曲强度和弹性模量保留率在 50%以上,具有良好的耐老化性能。 结论 基于老化性能得出的制备工艺及组分参数可对绿色环保、经济性好、可持续发展的稻壳-木刨花外 包装箱板材料的开发提供理论与实践支撑。

关键词:外包装箱板;稻壳;木刨花;老化;力学性能;微观分析 中图分类号:TS653 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2019)05-0080-09 DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.05.010

Optimization Process of Rice-husk/Wood-shaving Composite Packaging Box Board Based on Aging Performance

XIE Jun-ying, XIAO Sheng-ling, DU Ya-zhou, ZHANG Xiao-yi

(College of Engineering & Thechnology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to study the preparation process and parameters of outer packaging box materials, in order to improve the utilization rate of Chinese agricultural and forestry surplus resources, and solve the urgent need of Chinese green packaging materials market. The composite board for outer packaging was prepared by hot pressing method with rice husk and wood residue shavings as the main raw materials and PF and PAPI as the adhesive. The WCAMA six-cycle aging method was adopted to process the test piece. Then, macro analysis for mechanical properties such as IB, MOR, MOE and micro analysis for changes in material composition were conducted to the composite board after ageing process. When surface sizing amount was 8%, core sizing amount was 11%, density was 0.9 g/cm³ and waterproofing agent content was 0.6%, the retention rate of composite board's IB, MOR and MOE was above 50% and the composite board had good aging resistance. The preparation process and component parameters based on aging performance can provide theoretical and practical support for the development of rice husk-wood shavings outer packaging box materials in green, environmentally friendly, and economically sustainable aspects.

KEY WORDS: outer box board; rice husk; wood shavings; ageing; mechanical properties; microscopic analysis

收稿日期: 2018-11-04

基金项目:哈尔滨市应用技术研究与开发项目(优秀学科带头人A类)(2016RAXXJ004)

作者简介:解俊英(1991—), 女, 东北林业大学硕士生, 主攻生物质包装材料。

通信作者: 肖生苓 (1961—), 女, 东北林业大学教授, 主要研究方向为物流工程与生物质材料。

外包装箱主要用于物品运输、装卸和仓贮等物流 环节。随着我国经济的快速发展,物流运输量不断增 加,对外包装箱的需求量也在不断攀升。绿色环保、 经济耐用、可持续性良好的外包装箱板材料成为了目 前包装材料领域研究、开发的热点,新材料、新产品 不断涌现。作为农业剩余物的稻壳和林业剩余物的木 刨花,其主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,具 有资源丰富、成本低廉、可降解、环境友好等特点。 在保持原料纤维特性的前提下,通过材料结构设计及 特定的制备工艺制作稻壳-木刨花复合板,该复合板 不仅具有良好的力学性能,且能克服木材的各向异 性,在阻燃和防水等方面也具有优势,可作为外包装 箱的箱板材料。

外包装箱主要用于室外,所处环境与室内相比较 为恶劣,经常会受到如紫外线照射、温湿度变化、盐 雾侵蚀等不利因素的影响,这些不利因素都会加速外 包装箱材料的老化并缩短其使用寿命^[1—2]。外包装箱 板材料除了对强度、耐冲击性等力学性能有一定的要 求外,其耐老化性能也是衡量其使用性能和寿命的重 要指标。

材料自然耐老化试验周期长、时间久、不便操作。 美国西海岸胶粘剂协会(The West Coast Adhesive Manufactures Association, WCAMA)在ASTM D1037 (American Society for Testing and Materials)加速老 化试验法^[3]的基础上提出了新的WCAMA六循环老 化法,其适于酚醛类刨花板及其他暴露在恶劣环境下 的木质人造板的耐老化性研究^[4]。此外,WCAMA六 循环老化法简单易行,效果良好。

文中拟以农业剩余物稻壳和林业剩余物木刨花 作为主要原料,以酚醛树脂(PF)和异氰酸酯(PAPI) 为胶黏剂,利用热压工艺,基于材料的老化性能探讨 用于制作外包装箱的稻壳-木刨花复合板的制备工艺 和技术,为低碳、绿色环保外包装箱材料的开发应用 提供理论与实践支撑^[5-7]。

1 试验

1.1 材料和设备

1.1.1 材料

稻壳由黑龙江省五常市当年产水稻脱壳制得,研 磨后粒度为 8~20 目,含水率在 10%以下;木刨花来 自黑龙江省好家木业有限责任公司,尺寸为(3~5) mm×(10~20)mm,含水率在 6%以下;胶粘剂为酚 醛树脂胶(PF),固体质量分数为 45.3%,游离甲醛 质量分数小于 0.3%,市售工业品;异氰酸酯(PAPI), 固含量为 100%,市售工业品;石蜡乳液防水剂,固 含量为 35%,市售工业品。 1.1.2 设备

万能力学试验机,UTM-10T-PL,日本;恒温水 箱,BK-53,日本;干燥箱,DX-58,日本;热重分 析仪,(SDT)Q600,美国;红外光谱分析仪,德国 INSION 公司。

1.2 设计与方法

1.2.1 试验设计

该试验主要探讨表层施胶量、芯层施胶量、防水 剂用量和密度等 4 个组分参数对稻壳-木刨花外包装 箱复合板老化过程的影响。以内结合强度(IB) 静 曲强度(MOR)和弹性模量(MOE)为评价指标, 比较不同参数对稻壳-木刨花外包装箱复合板耐老化 性能的影响,从而确定最优组分参数。

根据前期单因素预试验结果,对组分参数进行如下取值,表层施胶量(X₁)质量分数为5.5%~8.5%, 芯层施胶量(X₂)质量分数为9%~13%,防水剂(X₃) 质量分数为0.5%~1.0%,密度(X₄)为0.8~0.92 g/cm³。

由于影响稻壳-木刨花外包装箱复合板老化性能 的因素较多,水平数量不同,设计自由度大,所以采 用混合均匀设计的方法进行试验设计^[8—9]。试验数量 为12组,记为N₁,N₂,N₃...N₁₂,见表1。

表 1 稻壳-木刨花外包装箱复合板老化试验方案 Tab.1 Aging test plan for rice husk-wood shavings outer packaging box composite board

试验亡安	组分参数						
山弛刀来一	X_1	X_2	X_3	X_4			
N_1	5.5	10	0.9	0.90			
N_2	6.0	9	1.0	0.90			
N_3	6.0	12	0.5	0.92			
N_4	6.5	13	0.6	0.95			
N_5	6.5	13	0.8	0.94			
N_6	7.0	12	1.0	0.85			
N_7	7.0	12	0.8	0.87			
N_8	7.5	11	0.7	0.85			
N ₉	7.5	10	0.9	0.82			
N ₁₀	8.0	11	0.6	0.90			
N ₁₁	8.0	9	0.5	0.88			
N ₁₂	8.5	10	0.7	0.89			

1.2.2 稻壳-木刨花外包装箱复合板制备

1)稻壳和木刨花的预处理。前期首先对稻壳进 行研磨处理,破坏稻壳的瓢式结构,使稻壳和胶粘剂 更容易粘合,并对稻壳进行筛选,选出 8~20 目间的 稻壳。试验用木刨花是由多种混杂木的加工剩余物经 过削片、刨片、筛分制得。因不同方案施胶量不同, 且固化时间不易采集,因此将 PF 和 PAPI 与原料的固 化时间统一为 5 min 进行试验。 2)稻壳-木刨花外包装箱复合板结构。复合板由 3层结构组成,见图 1。将施加 PF 的木刨花作为表层 材料,施加 PAPI 的稻壳作为芯层材料,根据文献^[7,10], 各层材料的质量比设置为表层材料质量:芯层材料 质量:表层材料质量=20:60:20。铺装时采用分层 铺装的形式,板的厚度为 16 mm,幅面尺寸 405 mm×405 mm。



图 1 复合板结构示意 Fig.1 Composite plate structure diagram

3)稻壳-木刨花外包装箱复合板制备工艺。采用 分段加压、卸压的方式进行热压,热压压力为3 MPa, 热压温度为190 ℃,每毫米热压时间为25 s。复合板 的制备工艺流程见图2。

4)试件制备方案。在室温条件下,板坯静置72h, 以平衡其内部应力。根据试验方案,将12组方案分 为老化前和老化过程中的六循环,并对其分别进行性 能检测。每个循环需要1块复合板,每个方案需要7 块,共需要84块复合板。按照GB/T17657—2013《人 造板及饰面人造板理化性能试验方法》中的相关规定 裁取试验试件,见图3。图3中D为密度,TS为吸 水厚度膨胀率。为了减小误差,每个性能指标取6个 测定值的平均值作为检测结果。12组不同组分的试 验分为老化前和六循环老化过程。

1.2.3 试验方法

采用 WCAMA 六循环老化法^[11-13], 试件将进行 完整的 6 个老化循环, 每个循环有以下 3 个步骤。



图 2 稻壳-木刨花外包装箱板的制备工艺流程 Fig.2 Preparation process of rice husk-wood shavings outer packaging box board



图 3 试件制备方案 Fig.3 Test piece preparation scheme

1)浸泡 30 min(19~27 ℃,真空度为 9.33 kPa)。

- 2) 煮沸 3 h (100 ℃)。
- 3) 干燥 20 h (105 ℃)。

检测每个性能指标时,为减少误差,在老化试验 开始前和每个循环结束后,从每个方案中取出6个试 件,在温度为(20±3)℃、相对湿度为(65±1)%的 环境下调质48h,立即测量并记录其尺寸,同时进行 各项性能检测,测定值取其平均值。

2 结果与分析

2.1 力学性能分析

由于稻壳-木质刨花板的制备工艺和刨花板的制 备工艺相似,因此以参照 GBT 4897—2015《刨花板》 对复合板的性能指标进行检测和评价,见表 2。主要 包括含水率、内结合强度、静曲强度、弹性模量。测 试结果见表 3。

参考标准	密度/(g·cm ⁻³)	含水率/%	内结合强度/MPa	静曲强度/MPa	弹性模量/MPa	握螺钉	「力/N	
设定目标	0.77	4~13	≥0.40	≥16	$\geq \! 2400$	板面≥1100,	板边≥700	
表 3 测试结果								
			Tab.3 Tes	st results				
试验方	家會	含水率/%	内结合强度/	MPa 静	曲强度/MPa	弹性模量	∎/MPa	
N ₁		5.41	0.19		20.97	370	6	
N_2		4.9	0.45		24.06	372	0	
N_3		3.85	0.41		27.02	451	8	
N_4		4.24	0.76		35.01	520	0	
N_5		4.6	0.55		28.86	497	3	
N_6		4.21	0.46		28.08	408	9	
N_7		4.68	0.51		25.4	360	1	
N_8		3.27	0.38		25.99	395	7	
N ₉		4.31	0.43		21.4	316	3	
N ₁₀)	4.05	0.47		24.36	348	5	
N ₁₁		4.84	0.42		31.18	522	8	
N ₁₂	2	4.29	0.42		23.01	318	4	

表 2 试验设定目标值 Tab.2 Test setting target value

从表 3 测试结果中可以看出,除了部分方案的内结合强度和含水率略小于试验要求的目标值外,其他 方案的物理性能均优于 GBT 4897—2015《刨花板》 强度标准。

2.1.1 老化处理后不同方案内结合强度的变化分析

六循环(U₁,U₂...U₆)各老化试验方案内结合 强度的保留率见表 4。内结合强度保留率指试件经过 老化处理后剩余内结合强度的值和未经过老化处理 测得的内结合强度值之比,可以反映出老化处理对 试件性能的影响。从表 4 中可以看出,在对试件老 化处理过程中,前2个循环所有方案试件内结合强 度下降率在50%左右(下降率=1-保留率),较为严 重;后4个循环所有方案试件的内结合强度下降率 在10%左右。这是因为在前2个循环过程中,试件 影响条件剧烈变化,导致其内部的各种应力(干缩 湿胀、胶粘剂固化时的收缩应力等)一起释放,胶合 强度下降,引起了试件部分力学性能的急剧下降^[14]; 在后4个循环过程中,力学性能下降比较平缓,主 要是经历了一个循环处理后,复合板内部的应力大 部分得到释放。

表 4 方案 N_1 — N_{12} 六循环老化试验内结合强度保留率 Tab.2 IB retention rate of six cycle aging test on scheme N_1 — N_{12}

试验方案	U_1	U_2	U_3	U_4	U ₅	U ₆
N ₁	61.39	50.76	46.10	44.19	44.15	40.00
N_2	51.61	48.53	46.52	45.31	41.76	40.45
N_3	48.90	47.62	46.24	45.52	42.22	40.48
N_4	47.50	45.14	44.42	43.33	41.56	40.39
N_5	50.03	45.98	43.66	42.75	41.67	40.65
N_6	51.45	48.20	47.55	45.74	44.23	43.18
N_7	49.91	48.06	47.54	45.69	41.92	41.13
N_8	59.09	58.13	51.47	49.55	46.48	43.81
N_9	64.23	52.99	51.94	51.38	47.57	43.19
N ₁₀	58.96	53.91	52.73	51.95	50.60	45.90
N ₁₁	60.02	48.74	47.02	51.66	46.04	43.12
N ₁₂	60.20	53.50	52.96	52.33	48.76	41.95

%

从表 4 中还可以看出, 1 个循环后, 12 组复合板 的内结合强度保留率在 47.5%~64.23%之间;2 个循 环后只有 N_1 , N_8 , N_9 , N_{10} 和 N_{12} 的保留率在 50%以 上;经过 4 个循环的老化处理, 仅方案 N₉—N₁₂ 内结 合强度的保留率在 50%以上。这是因为影响复合板内 结合强度的主要因素是刨花之间、稻壳之间、稻壳与 刨花之间的胶合层,复合板内结合强度降低说明胶合 层发生了水解,原料之间的胶粘作用减弱,同时复合 板厚度膨胀率增大,板材的回弹应力也随之曾大,导 致胶合层产生裂纹,刨花、稻壳间的空隙变多变大[15]。 水蒸气与 PAPI 更加充分的接触,加速了胶黏剂的水 解。方案 N₂—N₂的表层施胶量小,更多的水分子可 以透过表层,与芯层接触,使 PAPI 发生水解,从而 使得稻壳之间的胶粘作用减弱,复合板的内结合强度 降低。方案 N11 在第2循环结束后内结合强度保留率 为 48.74%, 而第 4 循环结束后为 51.66%, 这是因为 在老化循环处理过程中试件来自于不同的复合板,不 同的复合板在制备过程中存在误差,使得同一组分不 同复合板之间也存在一定差异,导致方案 N₁₁ 第4 循 环内结合强度保留率偏大。

根据文献^[16—17],如果经过 6 个老化循环处理后试 件的内结合强度下降值小于原始内结合强度的 50%, 那么此复合板具有良好的耐老化性能。老化循环中前 2 个周期对复合板的影响较大,而经过 2 个循环后只 有方案 $N_1 Q N_8$ — N_{12} 的内结合强度的保留率在 50%以 上,因此以方案 $N_1 Q N_8$ — N_{12} 作为代表,研究其 6 个 循环的内结合强度保留率的变化。试件内结合强度保 留率的变化曲线见图 4,可知方案 N_9 , N_{10} , N_{12} 内结 合强度保留率的变化趋势基本相同,较为平缓,且数 值高于其他几个方案,经历 5 个老化循环处理后只有 N_{10} 的内结合强度保留率在 50%以上。综上,从内结合 强度的角度分析可以得出,方案 N_{10} 得到的稻壳-木刨 花外包装箱复合板的耐老化性能相对较好。



图 4 试件内结合强度保留率的变化曲线 Fig.4 Variance curve of IB retention rate

2.1.2 老化处理后不同方案静曲强度的分析

方案 N_1 — N_{12} 六循环老化试验静曲强度保留率见 表 5,可知在对试件进行老化处理的过程中,前 2 个 循环后所有方案的试件静曲强度下降率在 50%左右, 后 4 个循环静曲强度下降率在 10%左右,较为平缓。 通过对方案 N_1 — N_{12} 进行对比发现,经过第 1 个循环 后,12 组复合板的静曲强度保留率在 52.5%~69.23% 之间,2 个循环以后, N_1 , N_8 — N_{12} 的复合板静曲强 度保留率在 53.1%~58.91%之间,4 个循环结束后, 仅有方案 N_9 — N_{12} 中试件的静曲强度保留率在 50%以 上。

方案 N_2 — N_7 的表层施胶量较后几个方案小(表 1),随着施胶量的增大,刨花胶合面增大,使刨花粘 结的更加紧密,水分渗入被阻止,复合板的抗弯曲变 形能力增大。表层施胶量越大,复合板的耐老化性能 越好。经过 2 个老化循环后只有方案 N_1 及 N_8 — N_{12} 静曲强度的保留率在 50%以上,因此将方案 N_1 及 N_8 — N_{12} 作为代表,研究其 6 个循环的静曲强度保留 率的变化。试件静曲强度保留率的变化曲线见图 5,

%

试验方案	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6	
N ₁	66.39	55.76	50.10	49.19	49.15	45.00	
N_2	56.61	48.53	47.72	46.51	42.96	41.65	
N_3	53.90	48.65	47.27	45.55	42.25	40.51	
N_4	52.50	45.14	44.42	43.33	41.56	40.39	
N_5	55.03	45.98	45.75	43.66	41.67	40.65	
N_6	56.45	47.70	46.55	45.20	44.23	43.18	
N_7	54.91	48.06	47.54	45.69	41.92	41.13	
N_8	63.09	58.09	51.43	49.51	46.44	43.77	
N ₉	69.23	57.99	56.94	56.38	52.57	48.19	
N_{10}	63.96	58.91	57.73	56.95	55.60	50.90	
N ₁₁	65.02	53.74	52.66	52.02	49.04	44.12	
N ₁₂	65.20	59.50	57.96	57.33	53.76	46.95	

表 5 方案 N_1 — N_{12} 六循环老化试验静曲强度保留率 Tab.5 MOR retention rate of six cycle aging test on scheme N_1 — N_{12}

可知方案 $N_9 - M_{12}$ 静曲强度保留率的变化趋势基本 相同,且相似度极高,但在经历 6 个老化循环处理 后,同样只有方案 N_{10} 的静曲强度保留率在 50%以 上。综上,从静曲强度的角度分析可以得出,方案 N_{10} 得到的稻壳-木刨花外包装箱复合板的耐老化性 能相对较好。



图 5 试件静曲强度保留率的变化曲线 Fig.5 Variance curve of MOR retention rate

2.1.3 老化处理后不同方案弹性模量的分析

方案 N_1 — N_{12} 六循环老化试验弹性模量保留率见 表 6,可知经过第 1 个循环,12 组复合板的弹性模量 保留率在 47.5%~70.9%之间;2 个循环以后,仅有 3 组方案的弹性模量保留率下降到 50%以下;经过 3 个循环后,仍有一半复合板的弹性模量保留率在 50% 以上,方案 N_2 , N_3 , N_6 — N_{10} 中试件的弹性模量的保 留率比较高;经过 6 个循环处理后,方案 N_7 和 N_{10} 中试件弹性模量保留率相对较高。

因为前 2 个老化循环对试件弹性模量的影响较 大,经过 2 个循环老化处理后, N_2 , N_3 , N_6 — N_{10} 复 合板的弹性模量保留率在 50%以上,因此将方案 N_2 , N_3 , N_6 — N_{10} 作为代表,研究其 6 个循环的弹性模量 保留率的变化。试件弹性模量保留率的变化曲线见图 6,可知 N_2 , N_3 和 N_6 等 3 组方案的弹性模量保留率 的变化趋势基本相同,但始终低于方案 N_7 , N_9 和 N_{10} 。 在第 1 个循环处理结束后, N_{10} 弹性模量保留率为 70.9%,第 2 个循环结束后保留率仅剩 56.6%,下降 较为严重,但经过 6 个循环的老化处理后方案 N_{10} 的

表 6 方案 N₁—N₁₂六循环老化试验弹性模量保留率 Tab.6 MOE retention rate of six cycle aging test on scheme N₁—N₁₂

Tuble from face of six cycle aging test on scheme 141 - 1412						
试验方案	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6
N ₁	54.3	45.6	44.2	43.8	43.5	42.2
N_2	55.9	50.7	50.0	47.0	46.1	42.5
N_3	58.8	52.6	51.4	46.4	45.2	44.0
N_4	59.2	50.1	49.9	47.6	45.9	45.3
N_5	55.6	49.7	46.7	45.9	45.1	43.0
N_6	65.6	54.8	53.6	49.6	48.4	47.7
N_7	67.6	60.8	55.8	53.6	50.1	49.7
N_8	54.0	52.9	47.7	47.2	47.1	42.6
N ₉	57.6	52.9	50.3	46.3	45.6	44.3
N ₁₀	70.9	56.6	53.1	50.6	50.1	48.5
N ₁₁	47.5	43.6	42.6	41.3	40.7	40.4
N12	54.7	52.5	48.8	46.1	45.2	44.6





弹性模量仍能保留 48.5% (接近 50%)。方案 N_7 变化 比较稳定,从第 1 循环结束到第 2 循环结束,保留率 仅下降了 6.8%,且方案 N_7 在经过 6 个循环的老化处 理后保留率为 49.7%。从弹性模量的角度分析, N_7 具有较好的耐老化性能。从内结合强度和静曲强度的 角度分析可知, N_{10} 具有良好的耐老化性能,而在弹 性模量方面,虽然没有方案 N_7 的耐老化性能好,但 N_{10} 也具有较好的耐老化性能,因此从力学性能分析 可以得出,方案 N_{10} 具有良好的耐老化性能。

2.2 老化后稻壳-木刨花外包装箱复合板红 外光谱分析

红外光谱吸收带的波长位置、吸收峰的强度和形

0/

状可反映分子结构上的特点,以此来分析稻壳-木刨 花外包装箱复合板成分中官能团的变化,探究老化循 环对复合板化学成分的影响。由上述物理性能分析可 知,12组方案中 N₉,N₁₀和 N₁₂的耐老化性能较好, 其中 N₁₀的耐老化性能最好,因此以 N₉,N₁₀和 N₁₂ 为研究对象,分析老化循环对不同施胶量的复合板官 能团的影响。

方案 N₁₀的每个循环后表层 FTIR 图谱见图 7。 由图 7 可知,根据纤维素、半纤维素和木质素红外光 谱的归属结果, N₁₀ 红外光谱的归属特征可归纳为, 在 2918 cm⁻¹ 处 6 个循环均存在的吸收峰是甲基 (—CH₃)、亚甲基(—CH₂)及甲氧基(—C—H) 的对称吸收峰和反对称吸收峰^[18-20]。1740~1650 cm⁻¹ 左右的峰是 C=O 的伸缩振动吸收峰,其中 1738 cm⁻¹ 处 6 个循环同时存在吸收峰,为非共轭的羧酸及其 酯、内酯的羰基吸收峰,第6循环羰基吸收峰的强度 略高于第1循环,因为随着老化程度的加深,木质素 的分解使得羰基浓度增加,而羰基浓度的增大也导致 组分氧化程度加深。波数 1059 cm⁻¹ 附近为碳氧键吸 收峰,从图7中可以看出第1循环的吸收峰强度略高 于第6循环,而该吸收带主要存在于纤维素和半纤维 素中,说明材料在经过老化处理后会有一小部分纤维 素被分解,因此第1循环的总纤维素含量比第6循环 多。同时可以从图 7 中看出, 试件经过 6 个循环的老 化处理后,波峰基本相同,没有太大差异,说明木刨 花中的纤维素、半纤维素、木质素结构并没有发生太 大的变化,性能较为稳定,从而可知 N₁₀得到的复合 板的耐老化性能良好。



图 7 N₁₀六循环处理后试件表层 FTIR 图谱 Fig.7 Surface layer FTIR spectrum of scheme N₁₀ after six cycles

方案 N₁₀ 每个老化循环后芯层的 FTIR 图谱见图 8, 波数 2921 cm⁻¹ 附近的吸收峰是亚甲基(—CH2) 的对称伸缩振动峰,是纤维素的特征吸收峰,此处第 1 循环略高于第6循环,说明老化处理中稻壳内各主 要成分的分子结构发生变化,纤维素结构发生降解。 波数 1648 cm⁻¹ 附近的吸收峰是木质素中羰基(C=O) 的伸缩振动吸收峰,此峰附近波的强度略有减弱。在 1509 cm⁻¹ 附近的吸收峰是糖类物质的特征吸收峰。 波数 1092 cm⁻¹ 附近的吸收峰是碳氧键(C—O)的伸 缩振动吸收峰,该吸收带 C—O 键主要存在于纤维素 和半纤维素中,此峰附近第6循环的碳氧键吸收峰强 度相比第1循环有一定减弱,但减弱程度并不明显。 说明试件经过6个循环老化处理后发生水解的纤维 素和半纤维素较经过1个循环老化处理后发生水解 的纤维素和半纤维素多。从图8中可以看出,6个循 环的波峰有细微差异,是因为芯层稻壳在老化过程中 部分纤维素、半纤维素的结构发生了变化。从不明显 的差异中可以看出,稻壳经过老化处理后,结构较为 稳定,因此可知 N_{10} 得到的复合板的耐老化性能良好。



图 8 N₁₀六循环处理后试件芯层 FTIR 图谱 Fig.8 Core layer FTIR spectrum of scheme N₁₀ after six cycles

N₉、N₁₀和 N₁₂表层 FTIR 图谱见图 9, 每组方案 所用材料相同,因此所含官能团相同,由于施胶量不 同,老化处理会对复合板结构产生不同的影响,老化 处理后官能团的变化也会有一定差异。通过红外光谱 对比分析可知,波数 3421 cm^{-1} 处 N_{10} 羟基吸收峰的 强度比 N₉和 N₁₂低,木刨花中的羟基和酚醛树脂胶 上的羟甲基(—CH2OH)或胺基(—NH2)发生反应,形 成醚键或碳氮键,这也是形成胶合强度的最主要的反 应。波数 2920 cm⁻¹ 附近的吸收峰是亚甲基 (—CH₂) 的对称伸缩振动峰,由图9可知,N₁₀吸收峰的强度 高于 N₉和 N₁₂, 说明方案 N₉和 N₁₂在波数 2920 cm⁻¹ 附近的纤维素吸收峰亚甲基数量低于 N₁₀, 这是因为 纤维素在老化过程中发生反应形成了网状交联。1631 cm⁻¹ 处羰基吸收峰的值 N₁₀ 最高, 说明在老化处理过 程中, N₁₀ 试样中发生反应的木质素最少。由此可知, 相较于方案 N₉和 N₁₂,方案 N₁₀有较好的耐老化性能。 波数 1059 cm⁻¹ 附近为碳氧键吸收峰,从图 9 中还可

以看出, N_9 的吸收峰强度最小, 即 N_9 总纤维素含量 最少,在老化处理过程中较多的纤维素和半纤维素被 分解,说明 N_9 受老化影响较 N_{10} 和 N_{12} 大, 耐老化性 能较 N_{10} 和 N_{12} 差。



图 9 N₉, N₁₀, N₁₂表层 FTIR 图谱 Fig.9 Surface layer FTIR spectrum of scheme N₉, N₁₀, N₁₂

3 结语

1)老化处理对复合板的内结合强度、静曲强度 和弹性模量等力学性能有较大影响,稻壳-木刨花外 包装箱复合板在老化处理的前2个循环后力学性能 下降严重,下降率高达50%,而后4个循环力学性能 下降率仅有10%,6个循环结束后绝大多数复合板的 老化性能的保留率低于50%。

2) 老化使得稻壳和木刨花中的纤维素、半纤维 素和木质素的结构发生了改变。不同方案 N_9 、 N_{10} 和 N_{12} 之间,方案 N_{10} 官能团的变化没有方案 N_9 和 N_{12} 官能团的变化明显,因此方案 N_{10} 具有良好的耐老化 性能。

3)通过对不同方案的复合板老化处理后的结果 对比分析得出,当表层施胶量为8%,芯层施胶量为 11%,防水剂含量为0.6%,密度为0.9g/cm³时,稻 壳-木刨花外包装箱板具有良好的耐老化性能。可为 绿色环保、经济性好、可持续发展的外包装材料开发 提供理论与实践支撑。

参考文献:

- 杨丽丽.木质剩余物复合材料耐老化性能的研究
 [D].哈尔滨:东北林业大学,2010.
 YANG Li-li. Study on Aging Resistance of Wood Residues Composites[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010.
 [2] 本丽丽,進生菜,古馬利合物复合社約表化问题的
- [2] 杨丽丽,肖生苓.木质剩余物复合材料老化问题的分析[J].森林工程,2008,24(6):64—67.
 YANG Li-li, XIAO Sheng-ling. Analysis on Aging of

Wood Residues Composite[J]. Forest Engineering, 2008, 24(6): 64-67.

- [3] MCNATT J D, LINK C L. Analysis of ASTM D1037 Accelerated-aging Test[J]. Forest Products Journal, 1989, 39(10): 51-57.
- [4] West Coast Adhesive Manufactures' Association. A Proposed New Test for Accelerated Aging of Phenolic Resin-bonded Particle Board[J]. Forest Products Journal, 1986, 16(6): 19–23.
- [5] 张建,肖生苓,韩雅荣.木质剩余物轨枕复合材料老
 化因子及方法的探讨[J].森林工程,2012,28(2):30—32.

ZHANG Jian, XIAO Sheng-ling, HAN Ya-rong. Discussion on Aging Factor and Methods of Wood Residues Railway Sleeper Composite[J]. Forest Engineering, 2012, 28(2): 30—32.

- [6] 于雪斐,于文吉. 刨花板制造包装材料的研究[J]. 木材加工机械, 2010, 21(4): 19—20.
 YU Xue-fei, YU Wen-ji. Research of Packaging Materials Made by Particleboard[J]. Wood Processing Machinery, 2010, 21(4): 19—20.
- [7] 孙建飞. 稻壳-木刨花包装箱用复合板制备工艺的基础研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2015.
 SUN Jian-fei. Research on the Preparation Process of the Rice-husk/Wood-shaving Composite Board for Packing[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [8] 肖生苓,曹斌. 基于均匀设计法的木质复合包装材料 试验方案[J]. 实验室研究与探索, 2012, 31(4): 12—15. XIAO Sheng-ling, CAO Bin. Experimental Program of Wood Composite Packaging Material Based on Uniform Design Method[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2012, 31(4): 12—15.
- [9] 方开泰. 均匀试验设计的理论、方法和应用——历史 回顾[J]. 数理统计与管理, 2004, 23(3): 69—80.
 FANG Kai-tai. Theory, Method and Application of Uniform Experimental Design—historical Review[J].
 Journal of Applied Statistics and Management, 2004, 23(3): 69—80.
- [10] 王昊宇.包装箱用稻壳一木质刨花复合板的增强研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2016.
 WANG Hao-yu. Research on the Enhancement of the Rice-husk/Wood-shaving Composite Board for Pack-ing[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [11] 索美玲. 室外用重竹地板耐老化性能的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2008.
 SUO Mei-ling. Study on Aging Resistance of Reconsolidated Bamboo Flooring[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008.
- [12] 黄小真. 户外竹材重组材耐老化试验方法及性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.
 HUANG Xiao-zhen. The Study on Accelerated Aging Method and Aging Resistant Performance of Parallel Bamboo Strand Lumber[D]. Nanjing: Nanjing Forestry

University, 2009.

- [13] 曾祥玲. 豆基胶黏剂制备杨木胶合板耐老化性研究
 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
 ZENG Xiang-ling. Study on Aging Resistance Properties of Poplar Plywood Bonded by Soy Protein-based Adhesive[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [14] 张晓冬,程秀才,班磊.竹木复合层合板老化性能试验[J]. 林业科技开发,2010,24(3):18—21.
 ZHANG Xiao-dong, CHENG Xiu-cai, BAN Lei. Aging Property of Bamboo/Wood Composite Laminate[J].
 Journal of Forestry Engineering, 2010, 24(3):18—21.
- [15] 谢新峰. 杨木胶合板胶合耐老化性能的研究[D]. 长沙: 中南林学院, 2001.
 XIE Xin-feng. Study on the Aging Resistance of Poplar Plywood[D]. Changsha: Central South Forestry College, 2001.
- [16] 龙玲,陈士英. 酚醛刨花板加速老化试验的研究[J]. 木材工业, 1995, 9(3): 6—9.
 LONG Ling, CHEN Shi-ying. Study on Accelerated Aging Test of Phenolic Particleboard[J]. China Wood Industry, 1995, 9(3): 6—9.
- [17] 濮安彬,陆仁书,沈耀文.酚醛胶亚麻屑刨花板生产 工艺及其耐老化性能的研究[J].木材工业,1996, 10(1):6—10.

PU An-bin, LU Ren-shu, SHEN Yao-wen. Study on Production Process and Ageing Resistance of Phenolic Rubber Flax Particleboard[J]. China Wood Industry, 1996, 10(1): 6-10.

- [18] 董葛平,邓玉和,王新洲,等.竹柳材性及其刨花板 制造工艺研究[J].西南林业大学学报(自然科学), 2013,33(3):92—96.
 DONG Ge-ping, DENG Yu-he, WANG Xin-zhou, et al. Study on Salix Discolor Properties and Its Particleboard Manufacturing Technology[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2013, 33(3): 92—96.
- [19] 杨巍. 杨木无胶纤维板成板过程中主要成分变化研究[D]. 杭州:浙江农林大学, 2012. YANG Wei. Study on the Changes of the Main Component in the Board-making Process of the Poplar Plastic Fiberboard[D]. Hangzhou: Zhejiang Agriculture and Forestry University, 2012.
- [20] 楚杰,马莉,张军华. 热处理竹材的化学成分傅里叶 变换红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(11): 3557—3562.
 CHU Jie, MA Li, ZHANG Jun-hua. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Chemical Composi-

Infrared Spectroscopy Analysis of Chemical Composition of Heat-treated Bamboo[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(11): 3557–3562.