

利用核磁共振技术研究热处理中密度纤维板的吸水性

陶德亨, 李新宇, 刘文静*, 郎 真

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 呼和浩特 010018)

摘 要: 基于时域核磁共振技术, 对 3 个热处理温度 (120、170 和 220°C) 下 MDF (中密度纤维板) 的吸水性进行了研究, 并利用 X 射线衍射技术, 辅助揭示不同样品吸水性差异的机理。结果表明, 170°C 处理 MDF 吸水过程中吸水率、自由水和结合水含量最低; 220°C 热处理 MDF 的纤维素结晶区被破坏, 原有的空隙结构被改变, 吸水率、自由水和结合水含量最高。

关键词: 中密度纤维板; 吸水; 时域核磁共振; 横向弛豫时间

中图分类号: TS653.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2018)04-0645-05

Water adsorption of heat-treatment medium density fiberboard studied by TD-NMR technique

TAO Deheng, LI Xinyu, LIU Wenjing, LANG Zhen

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018)

Abstract: In this study, water absorption of MDF (medium density fiberboard) treated with high temperatures (120°C, 170°C and 220°C) was studied using the time-domain nuclear magnetic resonance technique. The x-ray diffraction technique was used to reveal the effect mechanism of heat-treatment on the water absorption, and the results showed that the contents of free water and bound water of MDF treated at 170°C were the lowest, which meant 170°C was the ideal heat-temperature in this experiment. In addition, the crystal and pore structures of MDF treated at 220°C were changed, and their contents of free water and bound water were the highest.

Key words: MDF; water adsorption; TD-NMR; T2

中密度纤维板 (MDF) 凭借良好的物理、力学、装饰和加工性能, 广泛用于家具制造、室内装修和建筑材料等领域。但由于 MDF 是一种亲水性材料, 具有很强的吸水和吸湿性能, 所以其尺寸稳定性较差^[1]。

热处理技术是提高 MDF 尺寸稳定性的主要方法之一。前人对于热处理 MDF 的研究大量集中于其尺寸稳定性和力学性能测试等方面。韩书广等^[2]采用 100°C 和 150°C 热处理 MDF, 结果表明热处理 MDF 的内结合强度、静曲强度和弹性模量提高, 吸水厚度膨胀率降低。Garcia 等^[3]利用 150°C 和 180°C 处理纤维后制备 MDF, 结果发现 MDF 的吸水厚度膨胀率随着热处理温度的升高而降低, 而热处理对 MDF 力学性能、线湿胀和干缩率没有显著影响。

Çavdar 等^[4]将 220°C 热油处理 MDF 和未处理 MDF 对比研究发现, 热油处理降低了 MDF 的吸水率、吸水厚度膨胀率、静曲强度和弹性模量。Bonigut 等^[5]也进行了热处理 MDF 的研究, 表明热处理降低了 MDF 的吸水率、吸水厚度膨胀率, 改善了 MDF 短期的力学性能。但是, 目前对于不同热处理温度下 MDF 吸水过程中不同状态水分的研究却较少提及, 而这对于 MDF 热处理改性和合理应用具有重要的指导意义。

核磁共振是分析水分状态的重要手段^[6], 通过低场质子核磁共振 (H-NMR) 中弛豫时间的测定, 可以描述水分子的运动情况及其存在状态, 近期已有学者将其用于研究热处理木材。Kekkonen 等^[7]利用 NMR 研究了热处理松木的吸水性能, 结果表明

收稿日期: 2018-01-21

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金 (2016BS0306) 资助。

作者简介: 陶德亨, 硕士研究生。E-mail: 985813565@qq.com

* 通信作者: 刘文静, 博士, 讲师。E-mail: wenjing-1999@163.com

结合水的含量随着热处理温度的升高而降低,而只有当热处理温度大于 200℃时,自由水的含量才会明显减少。Javed 等^[8]利用核磁共振技术研究了 180、200、230 和 240℃热处理樟子松的吸水性能,结果发现自由水的吸水率只有在 240℃时才明显减少。因此得出,核磁共振也可以实现对热处理 MDF 吸水过程中不同状态水分的研究。

综上,本研究将利用时域核磁共振波谱技术,测定 MDF 吸水过程中 T2 的变化,分析不同热处理温度对 MDF 吸水过程中自由水和结合水的迁移和含量产生的影响;并利用 X 射线衍射仪辅以解释不同温度热处理 MDF 吸水性差异的原因。本研究将为热处理 MDF 改性研究提供有价值的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

本试验所用中密度纤维板购买于内蒙古呼和浩特市红星建材市场。板材规格:2 400 mm(L)×1 200 mm(W)×18 mm(H)。使用空心钻头钻取试验试件,选取区域如图 1 所示,试件规格:12 mm(Φ)×18 mm(H)。

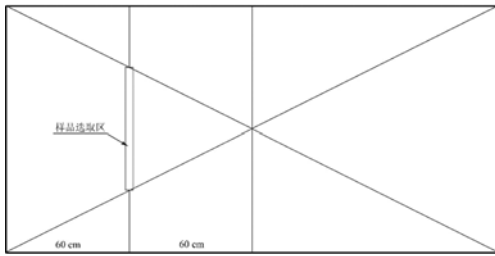


图 1 试件选取区域

Figure 1 The selection area of experimental samples

试件吸水过程信号采集所用的仪器为德国 Bruker 公司生产的 mq20 时域核磁共振分析仪,磁体频率 19.95 MHz,90°脉冲宽度为 17.72 μs,180°脉冲宽度为 35.02 μs,仪器死时间为 26.2 μs。

试件结晶度的测定使用的仪器为 XRD-6000 射线衍射仪,日本岛津公司制造。电压 40 kV,电流 30 mA。X 光管为铜靶,波长 λ=0.154 nm。

试件热处理使用上海意丰电炉有限公司生产的 YFX12/12Q-GC 型电阻炉,额定功率为 3.5 kW,额定温度为 1 200℃。

试验过程试件称重使用北京赛多利斯科学仪器有限公司生产的 BSA223S 型电子天平,精度 0.001 g。

试件绝干使用的是上海福玛实验设备有限公司

生产的 DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱,温度精度 0.1℃。

1.2 试验方法

1.2.1 中密度纤维板基本性能测试 参照 GB/T 17657-2013^[9]测试素材中密度纤维板的密度为 0.75 g·cm⁻³和含水率 5.0%。

1.2.2 试件热处理 首先将全部试件标号并分为 A、B、C 和 D 4 组,每组 3 个试件,作为重复试验,试验最终结果取平均值。A 组试件不做任何处理;B、C 和 D 组试件用马弗炉进行热处理,对应试验温度分别为:120℃(B)、170℃(C)和 220℃(D),热处理时间为 90 min,自然冷却后,取出备用。

1.2.3 吸水性能测试 试验开始前,首先将 4 组试件放于干燥箱中在 (103±2)℃下加热使之绝干,然后将其称重并放入盛有蒸馏水的烧杯中进行吸水试验。经过不同的时间间隔后取出试件擦干表面液态水并称重,然后进行核磁共振信号采集。本试验设定前 6 h 隔 1 h 称重 1 次;6 h 后隔 2 h 称重 1 次;18 h 后隔 4 h 称重 1 次,34 h 后每隔 8 h 称重 1 次。试验通过时域核磁共振仪采集试件吸水过程的自由感应衰减(FID)和自旋-自旋弛豫时间(T2)信号研究热处理对 MDF 吸水性的影响。FID 信号采集参数设置:采样间距 0.64 μs,采样窗口宽度 10 ms;采用 CPMG 序列采集 T2 信号,参数设置:回波时间 0.5 ms,回波个数 2 000,循环延迟时间 2 s。信号采集完成后,继续进行吸水过程。当相隔 2 次称量结果之差不超过试件质量的 0.1%时,试验结束。

1.2.4 结晶度的测定 首先将 4 组试件放于干燥箱中在 (103±2)℃下加热使之绝干。冷却到室温后,用粉碎机将试件粉碎,再用研钵将试件研磨至 80~100 目。用 X 射线衍射仪分别测定 4 个试件的结晶度。试验采用粉末样品台,在标准模式下连续扫描,扫描步长为 0.08°,扫描速度为 4°·min⁻¹,扫描范围为 5°~40°。

结晶度的计算公式^[10]:

$$C_I = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: I_{002} 为 002 面的最大衍射强度 I_{am} 为 $2\theta=18^\circ$ 时衍射强度,即无定型区的衍射强度。

2 结果与分析

2.1 不同热处理温度下 MDF 的吸水率

图 2 所示为未处理试件及 3 个热处理温度下 MDF 试件的吸水率随时间的变化曲线。每个样品的吸水率均随吸水时间的延长而增大。在前 30 h 内,

吸水率增长较快, 随着时间的推移, 吸水率缓慢增加。吸水率变化曲线整体符合 Logistic 函数:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} \quad (2)$$

此外, 随着热处理温度的升高, MDF 的吸水率呈现先减小后增大的趋势, 且 220℃ 热处理 MDF 的吸水率明显高于其他 3 个样品。初步推测, 在 220℃ 的热处理温度下, MDF 的内部结构发生了变化。

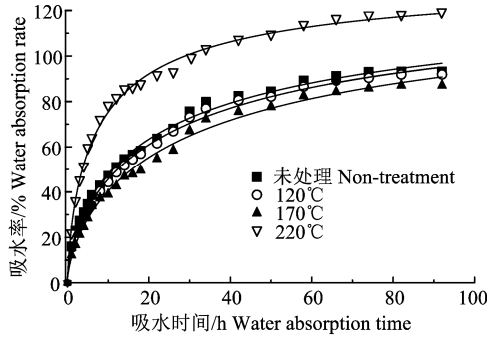


图 2 不同热处理温度下 MDF 吸水率

Figure 2 The water absorption of MDF heated at different temperatures

2.2 不同热处理温度下 MDF 吸水过程的水分迁移

为研究高温热处理对 MDF 吸水过程中自由水和结合水的影响, 本研究利用时域核磁共振仪采集了吸水过程中的 T2 信号, 应用指数函数 (式 (3)) 对原始 T2 衰减信号进行拟合:

$$S(t) = \sum_{i=1}^n [A_i \times \exp\left(\frac{-t}{T_{2i}}\right)] + \varepsilon(t), n = 3 \quad (3)$$

式 (3) 中 $S(t)$ 是信号强度, T_{2i} 是第 i 个水分组

分的 T2 弛豫时间; 吸水过程中, MDF 主要存在 3 种不同状态的水分, 因此 $n = 3$ 。 A_i 表示第 i 个水分组分所占的比例。 t_i 是 CPMG 序列中信号开始激发到其中的一个回波之间的时间间隔, $t_i = 2n\tau$, τ 是回波间隔, $\varepsilon(t)$ 是噪音信号。

图 3 所示为不同温度处理的 MDF 吸水过程中随着含水率的升高水分 T2 弛豫时间的变化。根据前人研究所确立的木材中水分的 T2 弛豫时间范围^[11-13], 结合 MDF 的结构特征, a 图所示 T2_1 范围 0.1~10 ms, 为 MDF 木纤维细胞壁内的结合水的弛豫时间; T2_2 范围约为 10~40 ms, 为小空隙中 (细胞腔) 的自由水的弛豫时间; T2_3 的范围 40~140 ms, 为大空隙中 (木纤维之间, 纤维与胶黏剂之间存在的空隙) 的自由水的弛豫时间。

图 3a 显示, 未处理、120℃ 和 170℃ 下, MDF 吸水过程中 T2_1 的数值和变化趋势相似, 当热处理温度为 220℃, 含水率为 70% 时, T2_1 显著增大, 这说明高温使得细胞壁的空隙增大, 细胞壁中结合水的流动性加强。图 3b 显示, 未处理、120℃ 和 170℃ 下, MDF 吸水过程中 T2_2 的数值和变化趋势仍保持基本相同, 而 220℃ 热处理 MDF 整个吸水过程 T2_2 明显小于其他样品, 初步推测是由于在高温作用下, 细胞壁的坍塌或脲醛树脂的热解等堵住了部分细胞腔, 使自由水运动受限所致。图 3c 显示, 随着温度的升高, 水分的 T2_3 整体呈逐渐减小趋势, 且温度越高, T2_3 越小, 这表明热处理促使木纤维之间等大空隙变小, 存在其中的自由水流动性减弱, 运动受限逐渐加强。

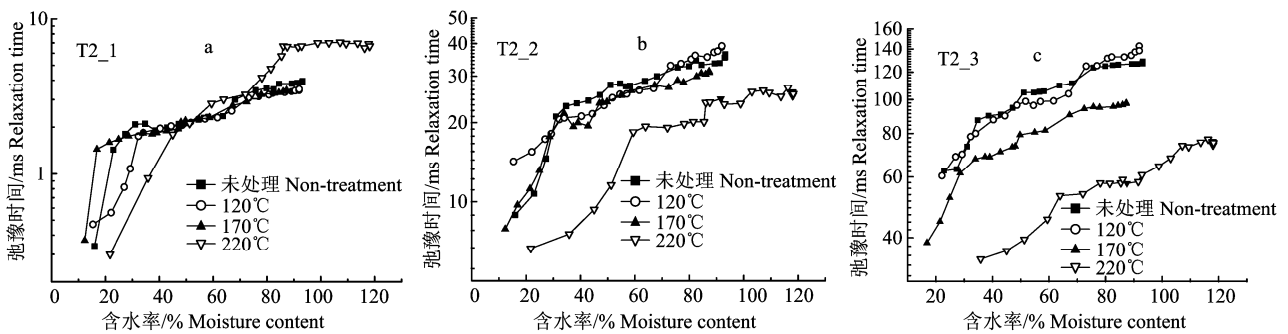


图 3 不同热处理温度下 MDF 吸水过程的 T2 弛豫时间

Figure 3 T2 relaxation time of MDF heated at different temperatures during water adsorption process

2.3 不同热处理温度下 MDF 吸水过程自由水和结合水含量

吸水过程中, 自由水和结合水的质量通过式 (4) 和 (5) 计算:

$$m_b = m_t \times A_1 / (A_1 + A_2 + A_3) \quad (4)$$

$$m_f = m_t \times (A_2 + A_3) / (A_1 + A_2 + A_3) \quad (5)$$

式 (4) 和式 (5) 中 m_b 和 m_f 分别为结合水和自由水质量, m_t 是总水质量, A_1 、 A_2 和 A_3 是式 (3)

中的信号强度。

图 4 所示为不同热处理温度下 MDF 吸水过程中结合水 (a) 和自由水 (b) 含量的变化。图 4a 显示, 对于所有试件, 在整个吸水过程中, 结合水含量先快速增加随后趋于平缓。且随着温度的升高, 结合水量先减小而后增加, 在 170℃ 下结合水含量最低, 220℃ 下结合水含量最高。这是因为当热处理

温度达到 220℃ 时, 纤维素结晶区被破坏^[14], 细胞壁中空隙增多, 致使结合水增多。图 4b 显示, 在整个吸水过程中, 自由水含量随着吸水时间不断增加, 且随着温度的升高呈先减小而后增加趋势: 即在 170℃ 下自由水含量最低, 而 220℃ 下自由水含量大幅度增加, 且初始阶段含量增加较快, 此结果证明 220℃ 时板内形成了许多较大空隙。

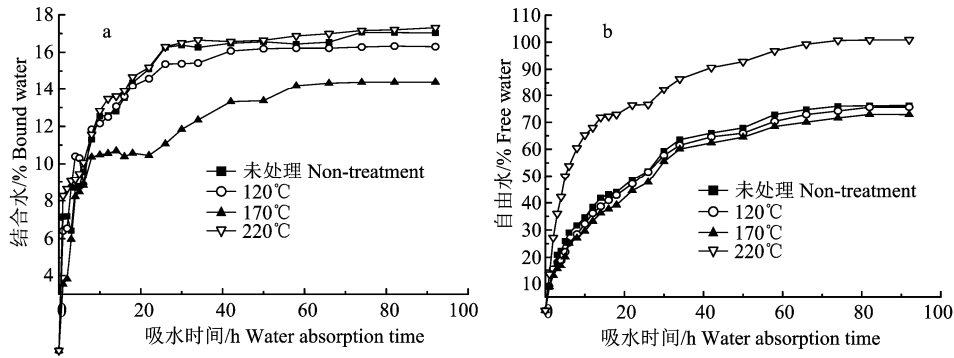


图 4 不同热处理温度下 MDF 吸水过程中结合水和自由水含量

Figure 4 The contents of free water and bound water of MDF heated at different temperatures during water adsorption process

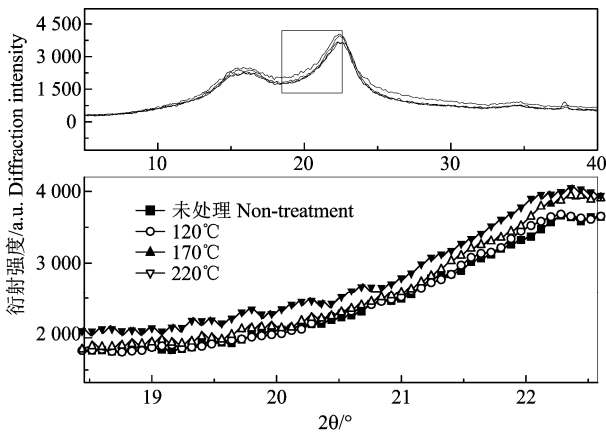


图 5 不同热处理温度的 MDF X 射线衍射曲线

Figure 5 The X-ray diffraction curves of MDF heated at different temperatures

2.4 不同热处理温度下 MDF 结晶度

图 5 所示为不同温度热处理的 MDF 的 X 射线衍射曲线。整体而言, 所测定衍射曲线为典型的木材纤维素衍射曲线, 即 $2\theta=22^\circ (I_{002})$ 为纤维素结晶区的衍射强度, $2\theta=18^\circ (I_{am})$ 是木材纤维中无定形区的散射强度 (近似等于其衍射强度)。图 5 中所示的 4 个试件的 X 射线衍射曲线整体趋势相似, 衍射峰的峰位和峰数没有发生变化, 发生变化的为衍射峰的强度。因此, 经热处理后, MDF 没有生成新的结晶结构, 但是结晶区和非结晶区所占的比例发生了改变。

根据结晶度计算式 (1), 得出 4 种不同温度热

处理的 MDF 的结晶度如表 1 所示。由表 1 可知, 当热处理温度未高于 170℃ 时, MDF 的结晶度随着温度的升高而增加。当温度小于等于 170℃ 时, 吸水性较强的半纤维素发生分解的同时, 纤维素非结晶区重新排列使得结晶度增加, 所以自由水和结合水的含量降低; 而当热处理温度升至 220℃ 时, MDF 纤维素的结晶结构受到破坏^[15], 结晶度明显减小, 且脲醛树脂胶开始分解, 空隙度增加, 导致吸水率增大, 自由水和结合水含量均大幅度增加。

表 1 不同热处理温度下 MDF 的结晶度

Table 1 The crystallinity of MDF heated at different temperatures

处理温度/℃ Treatment temperature	I_{002}	I_{am}	结晶度/% Crystallinity
未处理 Non-treatment	3 646	1 764	51.62
120	3 660	1 740	52.46
170	3 814	1 796	52.91
220	3 920	1 962	49.95

3 结论

MDF 吸水率变化整体符合 Logistic 函数, 且随着热处理温度的升高, MDF 的吸水率呈现先减小后增大的趋势, 220℃ 热处理 MDF 的吸水率明显高于其他 3 个样品。

MDF 自由水的流动性随着热处理温度的升高而减弱。在较低热处理温度下, MDF 结合水的流动

性基本不受影响; 当温度达到 220℃时, 细胞壁中结合水的流动性明显加强。

随着热处理温度的升高, MDF 自由水和结合水的含量先减小而后增加; 170℃热处理 MDF 吸水过程中的结合水和自由水含量均最低, 结晶度最高; 220℃热处理 MDF 的纤维素结晶区被破坏, 原有的空隙结构被改变, 自由水和结合水含量最高。

参考文献:

- [1] 欧阳靓, 曹金珍, 朱愿. 中密度纤维板的尺寸稳定性改良技术[J]. 林产工业, 2013, 40(4): 12-16.
- [2] 韩书广, 那斌, 崔举庆. 等温热处理对中纤板物理力学性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2013, 41(6): 104-108.
- [3] GARCIA R A, CLOUTIER A, RIEDL B. Dimensional stability of MDF panels produced from heat-treated fibres[J]. *Holzforschung*, 2006, 60(3): 278-284.
- [4] ÇAVDAR A D, ERTAŞ M, KALAYCIOĞLU H, et al. Some properties of thin medium density fiberboard panels treated with sunflower waste oil vapor [J]. *Mater Design*, 2010, 31(5):2561-2567.
- [5] BONIGUT J, KRUG D, STEPHANI B. Properties of thermally modified medium-density fibreboards[J]. *Holzforschung*, 2012, 66(1):79-83.
- [6] 周方赞, 陈博文, 苗平. 核磁共振技术在分析木材微波干燥过程中水分移动的应用[J]. 安徽农业大学学报, 2015, 42(1):45-49.
- [7] KEKKONEN P M, YLISASSI A, TELKKI V V. Absorption of water in thermally modified pine wood as studied by nuclear magnetic resonance [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(4): 2146-2153.
- [8] JAVED M A, KEKKONEN P M, AHOLA S, et al. Magnetic resonance imaging study of water absorption in thermally modified pine wood[J]. *Holzforschung*, 2015, 69(7):899-907.
- [9] 国家林业局. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB/T 17657-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [10] 李贤军, 刘元, 高建民, 等. 高温热处理木材的 FTIR 和 XRD 分析[J]. 北京林业大学学报, 2009, 31(增刊 1): 104-107.
- [11] ARAUJO C D, MACKAY A L, HAILEY J R T, et al. Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce[J]. *Wood Sci Technol*, 1992, 26(2): 101-113.
- [12] ARAUJO C D, MACKAY A L, WHITTALL K P, et al. A diffusion model for spin-spin relaxation of compartmentalized water in wood[J]. *J Magn Reson*, 1993, 101(3): 248-261.
- [13] MENON R S, MACKAY A L, FLIBOTTE S, et al. Quantitative separation of NMR images of water in wood on the basis of T2[J]. *J Magn Reson*, 1989, 82(1):205-210.
- [14] JIANG X G, LI C Y, CHI Y, et al. TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 173(1):205-210.
- [15] 邓邵平, 杨文斌, 饶久平, 等. 热处理对人工林杉木尺寸稳定性的影响[J]. 中国农学通报, 2009, 25(7): 103-108.