

RAPPORT

Marianne Björklund-Jansson, STFI

Inverkan av värmehärdning och bakvattenkoncentration på sammansättningen av vattenextrakt från hårda fiberskivor

Träteknik

INSTITUTET FÖR TRÄTEKNISK FORSKNING

Marianne Björklund-Jansson, STFI

INVERKAN AV VÄRMEHÄRDNING OCH BAKVATTENKONCENTRATION PÅ
SAMMANSÄTTNINGEN AV VATTENEXTRAKT FRÅN HÅRDA FIBERSKIVOR

TräteknikCentrum, Rapport P 8706041

Nyckelord

*closed systems
hardboard
heat treatment
water solubles*

Stockholm juni 1987

I N N E H Å L L S F Ö R T E C K N I N G

	<u>Sid</u>
SAMMANFATTNING	3
BAKGRUND	4
EXPERIMENTELLT	5
Tillverkning av hårda fiberskivor	5
Vattenextrakt	5
Analyser	5
RESULTAT OCH DISKUSSION	6
Vattenabsorption och tjocklekssvällning	13
SLUTSATSER	15
REFERENSER	16

SAMMANFATTNING

Vattenextrakt från laboratorietillverkade hårda fiberskivor tillverkade vid två olika bakvattenkoncentrationer, 0,1 % och 5,2 % löst organisk substans, har jämförts för ohärdade skivor samt efter 4 och 24 timmars värmehärdning vid 165 °C. Vedråvaran bestod till ca 80 % av lövved och till resten av barrved.

Skivor tillverkade vid hög bakvattenkoncentration har betydligt högre vattenextrakt än skivor tillverkade vid låg bakvattenkoncentration, t ex 5,0 % jämfört med 2,9 % efter 4 timmars värmehärdning. I båda fallen ökar skivornas vattenextrakt vid värmehärdning, men ökningen är betydligt mindre för skivor tillverkade vid hög bakvattenkoncentration. Detta tyder på polymerisering eller förnätning av den vattenlösliga substansen från bakvattnet vid värmehärdning.

Den kemiska sammansättningen av vattenextrakt från skivor tillverkade vid låg respektive hög bakvattenkoncentration är mycket lika. I vattenextrakt från ohärdade skivor och skivor härdade 4 timmar utgör ligninprodukter, främst högmolekylärt s k Klasonlignin, den största komponenten. Vid värmehärdning sjunker andelen Klasonlignin i vattenextrakten, medan andelen syralösligt lignin och andelen kolhydrater ökar.

BAKGRUND

En hög halt vattenextraherbar substans i hårda fiberskivor kan leda till problem, t ex vid målning med vattenbaserade färger. Vid torkning efter målning eller efter uppfuktning vandrar den vattenlösliga substansen i skivan mot ytan och kan ge upphov till missfärgning eller, p.g.a sin klubbighet, klistra ihop staplade skivor.

Vid värmehärdning ökar mängden vattenextraherbar substans i skivan. Ökningen beror på nedbrytning av fibermaterial till lågmolekylära föreningar. En tidigare jämförelse mellan skivor tillverkade vid olika bakvattenkoncentration av löst substans visar också att en högre bakvattenkoncentration ger större mängd vattenextraherbar substans i skivan (1).

Avsikten med denna undersökning har varit att se hur vattenextraktets kemiska sammansättning varierar både med fabriken slutningsgrad (= bakvattenkonc.) och med härtdiden.

EXPERIMENTELLT

Tillverkning av hårda fiberskivor

Massa i form av våtark samt indunstat bakvattenkoncentrat (konc. 50%) uttogs vid Skinnskattebergs bruk. Vedråvaran bestod till ca 80% av lövved och resten barrved. Hårda fiberskivor tillverkades i lab.arkform vid TräteknikCentrum efter uppslagning av våtark, dels i rent vatten, dels i utspätt bakvattenkoncentrat. Mäldens pH justerades till ca 4,0. Koncentrationen av löst substans i bakvattnet bestämdes på avfiltrerat vatten till 0,1% respektive 5,2%.

Våtarken pressades vid 210°C med standard press-schema (1 min vid 5 MPa + 5 min vid 1 MPa) och en del skivor värmehärdades vid 165°C i 4 resp. 24 h.

Vattenextrakt

Skivorna maldes i Wileykvarn och ca 50 g malt skivprov återloppskokades med 2 l vatten i 2 h. Därefter filtrerades provet genom viraduk och kvarvarande löst substans i fiberkakan tvättades ur med varmt vatten. Filtratet filtrerades genom Whatman GF/A filter och andelen vattenextraherbar substans beräknades efter bestämning av torrhalten hos malt skivprov och vattenextrakt. Efter mätning av pH frystorkades vattenextrakten.

Analyser

På frystorkat vattenextrakt bestämdes kolhydrater, Klasonlignin och syralösligt lignin (2). Uronsyror bestämdes genom dekarboxylering av provet i jodvätesyra och mätning av bildad mängd koldioxid (3). Vid skivtillverkningen använt bakvattenkoncentrat analyserades på samma sätt.

RESULTAT OCH DISKUSSION

Vattenextraherbar substans för de olika skivproven anges i tabell 1 och vattenextraktets kemiska sammansättning i tabell 2 och 3. Vattenextraktens sammansättning i % av torr skiva ges i tabell 4 och figur 1.

Tabell 1 Vattenextraherbar substans i % av torr skiva samt pH i vattenextrakt motsvarande 50 g torrt skivprov i ca 2 l vatten.

	Bakvattenkonc. 0,1% vattenextrakt		Bakvattenkonc. 5,2% vattenextrakt	
	%	pH	%	pH
ohärdad	2,0	4,8	4,3	4,4
4 h, 165°C	2,9	4,3	5,0	4,0
24 h, 165°C	6,0	4,0	6,4	3,7

Tabell 2 Sammansättning av vattenextrakt från fiberskivor tillverkade vid två olika bakvattenkoncentrationer samt av vid skivtillverkningen använt bakvattenkoncentrat, i % av torrt frystorkat extrakt respektive bakvatten.

härddtid vid 165°C, h	vattenextrakt						bakvatten- koncentrat
	bakvatten konc. 0,1%			bakvatten konc. 5,2%			
	0	4	24	0	4	24	
Klasonlignin, %	44	30	21	50	39	18	25
Syralösligt lignin, %	8	11	12	8	11	17	4
Kolhydrater, %	13	18	38	14	15	26	30
"Uronsyra"**, %	10	9	8	5	6	8	9
Aska, %	4*	4	4*	6*	6	6*	-
Totalt analyserat:	79	72	83	83	77	75	68

*) ej analyserat, samma värde antaget som efter 4 h härddtid

***) bestämt genom dekarboxylering

Tabell 3 Relativ kolhydratsammansättning efter hydrolys i vattenextrakt och bakvattenkoncentrat.

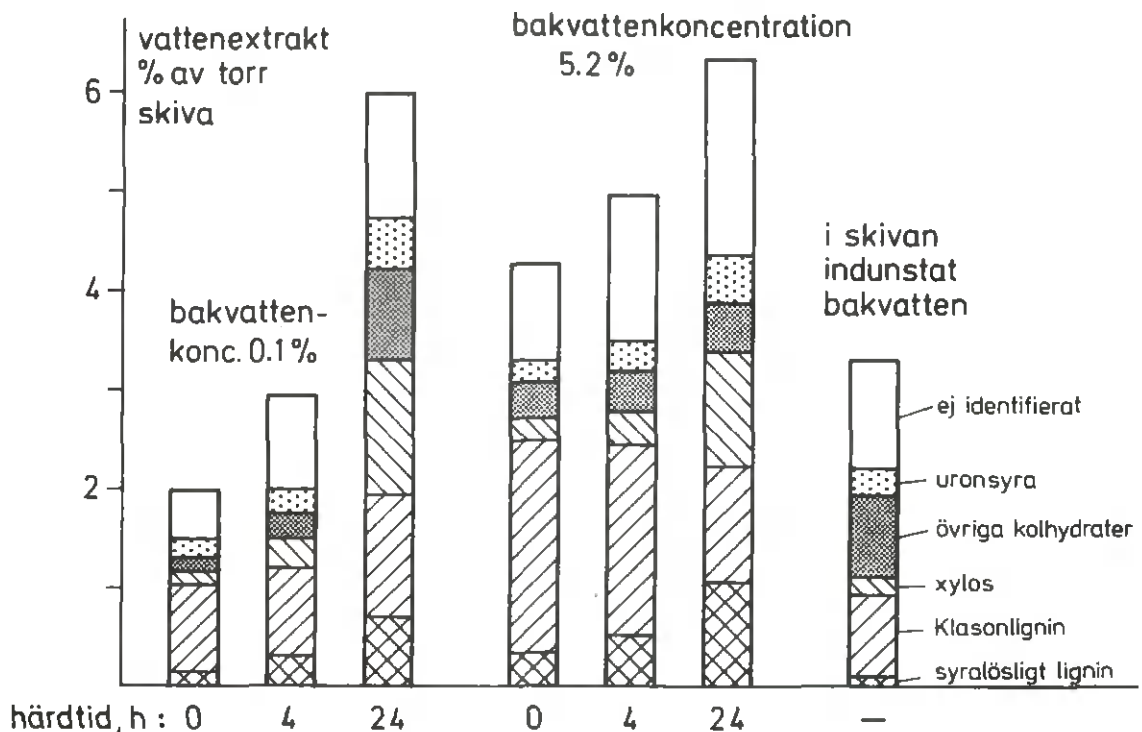
härdtid, h	vattenextrakt						bakvattenkoncentrat
	bakvatten konc. 0,1%			bakvatten konc. 5,2%			
	0	4	24	0	4	24	
Arabinos	11	7	2	9	5	4	18
Xylos	48	58	59	37	47	70	19
Mannos	25	23	27	24	28	17	22
Galaktos	6	6	4	8	5	4	12
Glukos	10	6	8	22	15	5	29

Tabell 4 Sammansättning av vattenextrakt från fiberskivor tillverkade vid två olika bakvattenkoncentrationer samt av vid skivtillverkningen använt bakvattenkoncentrat, 1 % av torr skiva (jämför fig 1). Mängden i skivan indunstat bakvatten vid bakvattenkoncentrationen 5,2% är beräknad från en avvattning i varmpressen till 60% torrhalt.

härdtid vid 165°C, h	vattenextrakt						i skivan indunstat bakvatten vid bakvattenkonc. 5,2%
	bakvatten konc. 0,1%			bakvatten konc. 5,2%			
	0	4	24	0	4	24	
Klasonlignin, %	0,9	0,9	1,2	2,1	1,9	1,2	0,8
Syralösligt lignin, %	0,2	0,3	0,7	0,4	0,5	1,1	0,1
Kolhydrater, %	0,3	0,5	2,3	0,6	0,7	1,7	1,0
"Uronsyra", %	0,2	0,3	0,5	0,2	0,3	0,5	0,3
Ej identifierat, %	0,5	0,9	1,3	1,0	1,4	2,0	1,1

Figur 1 visar vattenextraktens sammansättning i % av torr skiva. Mängden vattenextrakt stämmer relativt väl med tidigare resultat (1). I vattenextrakt från ohärdade skivor och skivor härdade 4 timmar utgör ligninprodukter, främst högmolekylärt s k Klasonlignin, den största komponenten. Vid värmehärdning sjunker andelen Klasonlignin i vattenextrakten, medan andelen syralösligt lignin och andelen kolhydrater ökar. Xylos är den kolhydrat som efter sur hydrolys återfinns i störst mängd i vattenextrakten och också den kolhydrat som ökar mest vid värmehärdning, troligen på grund av nedbrytning av xylan i fiberskivan till vattenlösliga fragment.

I figur 1 visas även den mängd substans från bakvattnet som indunstatas i skivorna vid bakvattenkoncentrationen 5,2%. Vid beräkningen har antagits att skivorna i varmpressen torkas från en torrhalt på 60%.

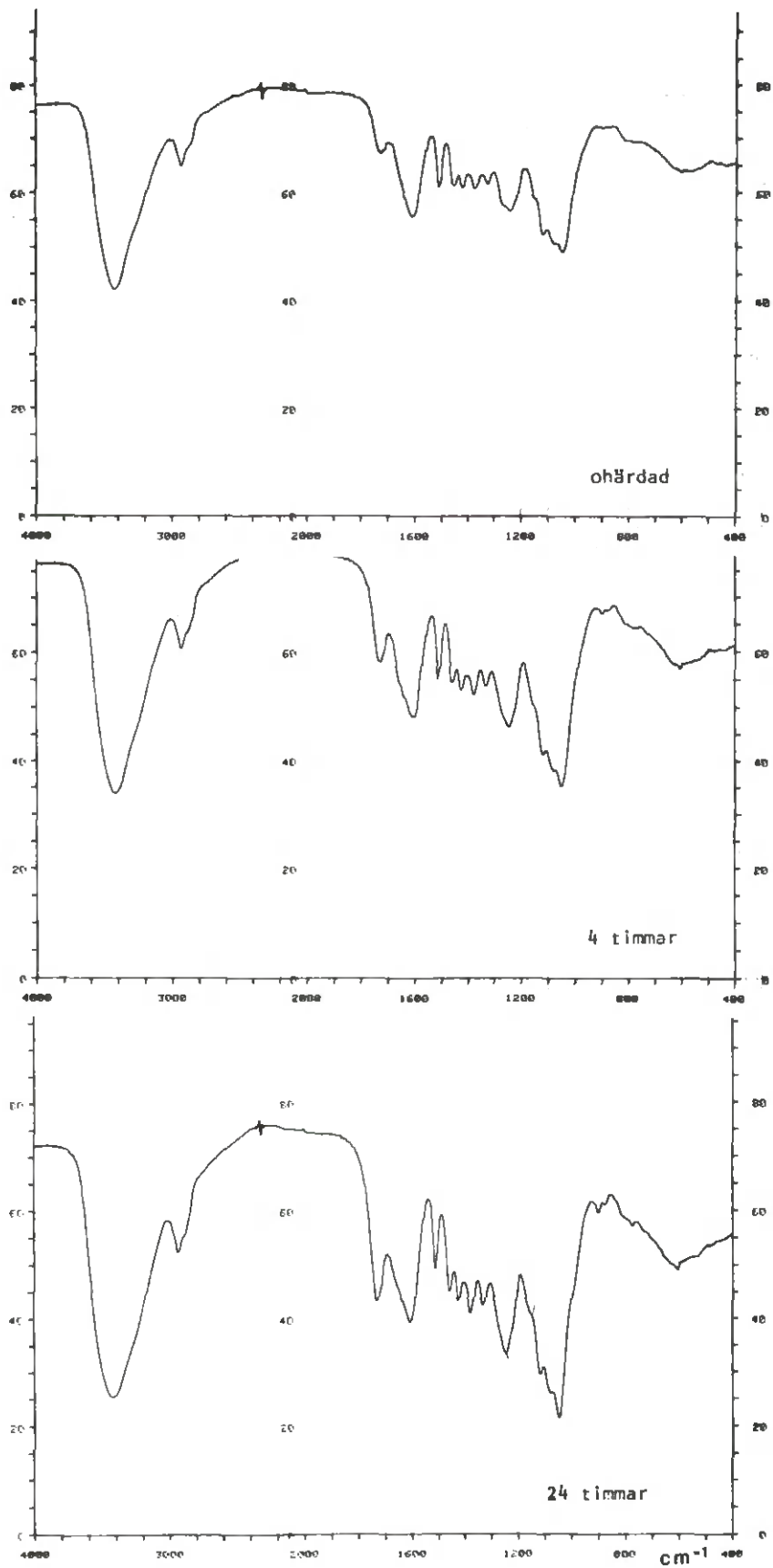


Figur 1 Sammansättning av vattenextrakt från skivor tillverkade vid två olika bakvattenkoncentrationer, dels ohärdade, dels värmehärdade vid 165°C o 4 respektive 24 timmar. Stapeln märkt bakvatten visar den mängd löst substans från bakvattnet som indunstatas i skivorna vid den högre bakvattenkoncentrationen.

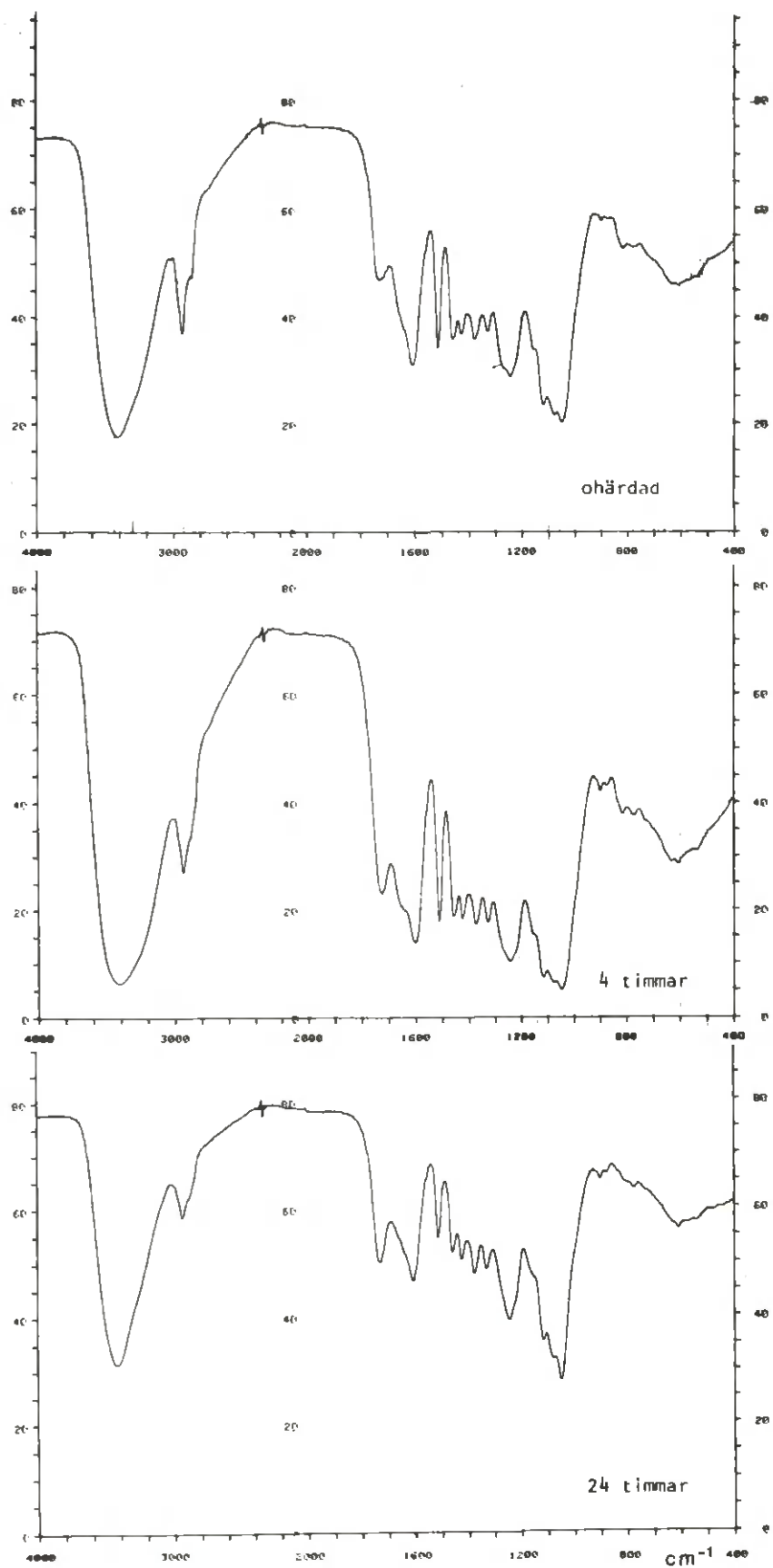
Figur 2, 3 och 4 visar IR-spektra för vattenextrakt och bakvattenkoncentrat. Spektra för vattenextrakt från fiberskivor tillverkade vid låg respektive hög bakvattenkoncentration är mycket lika. Den tydligaste förändringen vid värmehärdning är att karbonyltoppen vid ca 1730 cm^{-1} ökar i intensitet. Detta kan tyda på bildning av syror, vilket överensstämmer med att pH i vattenextrakten sjunker. Eftersom förhållandet mellan lignin och kolhydrater förändras är tolkningen emellertid osäker. Karbonyltoppens storlek överensstämmer inte med värdet på karboxylgrupper enligt uronsyra analysen. Möjligen kan ökningen i karbonyltoppen bero på ökad andel esterbindningar.

Värmehärdningen medför en viss nedbrytning av skivan så att vattenextraktet ökar. Även ohärdade skivor från 0,1% bakvattenkoncentration ger ett visst vattenextrakt, vilket kan vara material som brutits ned under pressningen, där skivorna behandlas vid 210°C under 6 min, varav 1 min vid 6 MPa. Även vid vattenextraktion, som utförts vid 100°C i 2 h, kan möjligen en viss hydrolys av skivan äga rum. Valda analysbetingelser motsvarar ungefär bestämningen av pH i papper enligt Tappi standard.

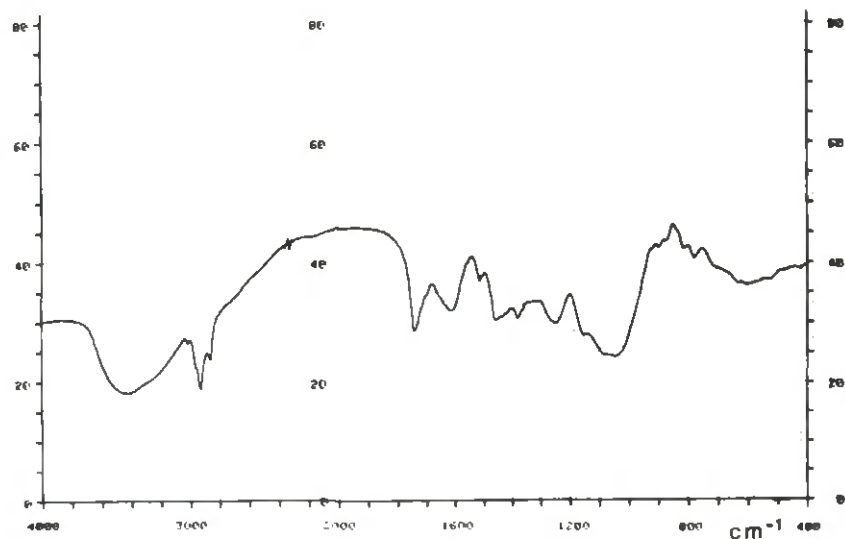
Summan av vattenextraktet från ohärdade skivor tillverkade vid låg bakvattenkoncentration och den lösta substansen från bakvattnet som indunstas i skivor tillverkade vid hög bakvattenkoncentration är större än vattenextrakt från ohärdade skivor tillverkade vid hög bakvattenkoncentration, nämligen 5,3 jämfört med 4,2%. Speciellt fattas kolhydrater, vilket tyder på att dessa till viss del bundits till skivan. Efter 24 timmars värmehärdning är totala mängden kolhydrater i vattenextraktet mindre för skivor tillverkade vid hög, jämfört med skivor tillverkade vid låg, bakvattenkoncentration, vilket också tyder på att kolhydrater från bakvattnet binds i skivan vid värmebehandling, t ex vid varm-pressning och värmehärdning.



Figur 2 IR-spektra av vattenextrakt från fiberskivor tillverkade vid 0,1% bakvattenkoncentration, dels ohärdad, dels efter 4 och 24 timmars värmehärdning vid 165°C .



Figur 3 IR-spektra av vattenextrakt från fiberskivor tillverkade vid 5,2% bakvattenkoncentration, dels ohärdad, dels efter 4 och 24 timmars värmehärdning vid 165°C.



Figur 4 IR-spektrum av använt bakvattenkoncentrat.

Även bakvattnet som använts vid skivtillverkning har analyserats. Bakvattnets sammansättning skiljer sig från vattenextrakten från ohärdade skivor huvudsakligen genom en högre andel kolhydrater och en lägre andel lignin. Trots att en betydande mängd bakvatten indunstas i skivorna vid den höga bakvattenkoncentrationen återfinns inte motsvarande mängd kolhydrater i vattenextraktet från dessa skivor. Detta, samt det faktum att mängden vattenextrakt efter 24 timmars värmehärdning är ungefär densamma för skivor tillverkade vid hög och låg bakvattenkoncentration, tyder på att den lösta substansen, i bakvattnet särskilt kolhydratsubstansen, till viss del binds i skivorna.

Sammansättning av det vid skivtillverkningen här tillsatta bakvattnet stämmer väl med tidigare analyser av bakvatten från fiberskivefabriker (4).

Vattenabsorption och tjocklekssvällning

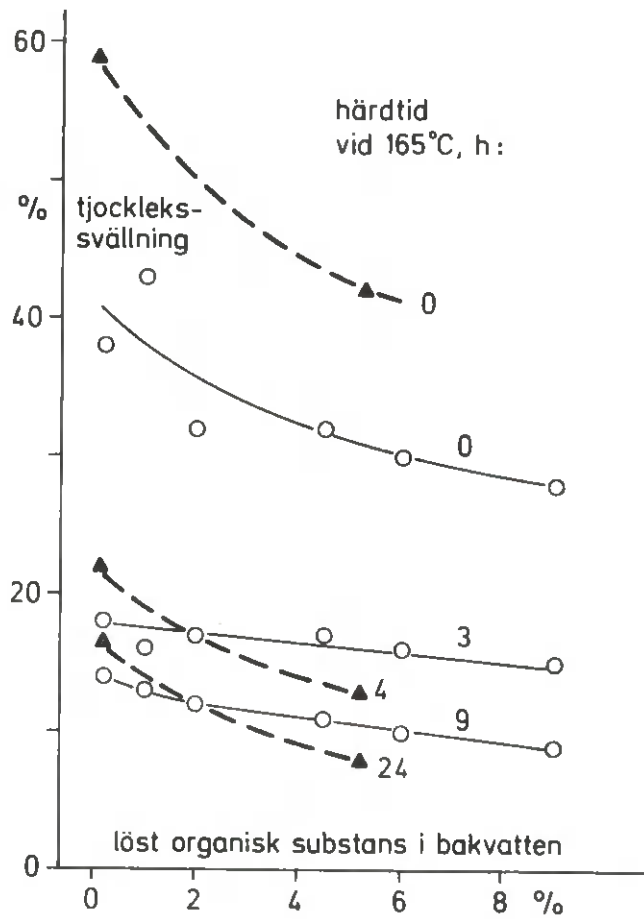
Vattenabsorption och tjocklekssvällning samt skivdensitet ges i tabell 5. Densiteten är ungefär densamma för skivor tillverkade vid låg och hög bakvattenkoncentration.

Tabell 5 Vattenabsorption och tjocklekssvällning (5) för hårda fiberskivor efter vattenlagring 24 h.

Härtdid, h	skivor tillverkade vid:					
	0,1 % bakv.konc			5,2 % bakv.konc		
	0	4	24	0	4	24
Vattenabsorption, %	84	34	22	67	38	25
Tjocklekssvällning %	59	22	17	42	13	8
Skivdensitet kg/m ³	996	997	1010	994	994	984

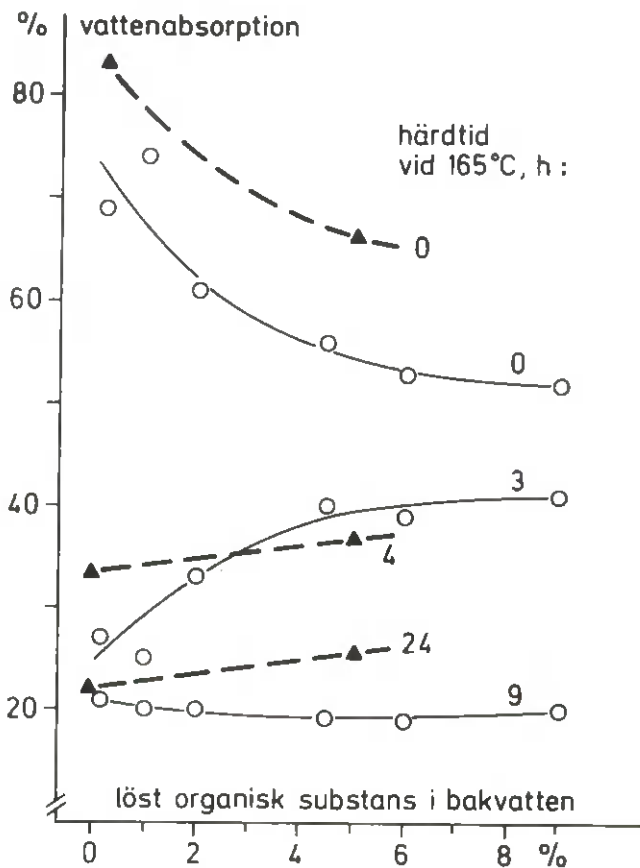
Figur 5 och 6 visar en jämförelse mellan här uppmätt tjocklekssvällning och vattenabsorption och värden från en tidigare undersökning (1). De nu erhållna värdena bekräftar den tidigare noterade sänkningen av vattenabsorptionen vid ökad bakvattenkoncentration, för ohärdade skivor. Också i övrigt är resultaten i överensstämmelse med den tidigare undersökningen, d v s efter viss värmehärdning ökar vattenabsorptionen något med ökad bakvattenkoncentration. Vidare sjunker tjocklekssvällningen vid ökad bakvattenkoncentration för både ohärdade och värmehärdade skivor.

Skivorna i denna undersökning är tillverkade utan tillsats av aluminiumsulfat, vilket ger något större vattenabsorption och tjocklekssvällning jämfört med den tidigare undersökningen där 0,3% aluminiumsulfat tillsatts.



Figur 5

Tjockleksvällning hos laboratorietillverkade hårda fiber-skivor efter vattenlagring 24h. Nya mätvärden (=▲) jämfört med äldre data (=○) från (1).



Figur 6

Vattenabsorption hos laboratorietillverkade hårda fiber-skivor efter vattenlagring 24h. Nya mätvärden (=▲) jämfört med äldre data (=○) från (1).

SLUTSATSER

Skivor tillverkade vid hög bakvattenkoncentration innehåller efter normal härddtid betydligt större mängd vattenextraherbar substans, vilket kan ge problem med fläckar vid målning med vattenbaserad färg samt vid uppfuktning av målade skivor. Skivorna tillverkade vid hög bakvattenkoncentration blir också tydligt mörkare. Eftersom vattnet vid torkningen i varmpressen vandrar mot glansplåten och förångas där, är troligen andelen vattenextrakt i ytskiktet något större än i skivan i genomsnitt.

Det är svårt att se något enkelt sätt att minska mängden vattenextraherbar substans. Möjligen skulle någon tillsats som binder den vattenlösliga substansen bättre till skivan, framför allt i ytskiktet, kunna sprayas på våtarket före varmpressen.

Metoder för utvärdering av färgadhesion finns beskrivna i (6).

REFERENSER

1. Björklund Jansson, M
Hardboard quality when produced in closed white water systems.
Forest Products Journal 32(1982)39
2. Rådeström, R och Theander, O
Kvantitativ kolhydratbestämning - en detaljstudie.
Medd Svenska Träforskningsinst B:63(1971)
3. Bylund, M och Donetzhuber, A
Semi-micro determination of uronic acids.
Svensk Papperstidn 71(1968)505
4. Björklund Jansson, U M och Back, E L
Chemical characterization of fiber building board mill effluent.
Wood Sci 8(1975)2, 112
5. SIS 235113 Träfiberskivor - Provning (1975)
6. Back E.L och Danielsson S.
Oxidative activation of wood and paper surfaces for bonding and for paint adhesion.
Nordic Pulp and Paper Res J In print (1987)

Detta digitala dokument
skapades med anslag från
**Stiftelsen Nils och Dorthi
Troëdssons forskningsfond**

TräteknikCentrum

INSTITUTET FÖR TRÄTEKNISK FORSKNING

Box 5609, 114 86 STOCKHOLM
Besöksadress: Drottning Kristinas väg 67
Telefon: 08-14 53 00
Telex: 144 45 tratek s
Telefax: 08-11 61 88
Huvudenhet med kansli

Åsensvägen 9, 552 58 JÖNKÖPING
Telefon: 036-12 60 41
Telefax: 036-16 87 98

ISSN 0283-4634

931 87 SKELLEFTEÅ
Besöksadress: Bockholmsvägen 18
Telefon: 0910-652 00
Telex: 650 31 expolar s
Telefax: 0910-652 65