

马来酸酐和甘油复合处理对杨木尺寸稳定性的影响

仇洪波, 韩雁明, 范东斌, 李改云, 储富祥

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 以马来酸酐和甘油为改性剂处理速生杨木, 探究马来酸酐质量分数、预处理温度和时间、酯化温度和时间对改性材尺寸稳定性的影响。结果表明, 马来酸酐质量分数 100%、预处理温度 90 ℃、预处理时间 4 h、酯化温度 100 ℃、酯化时间 4 h 时, 改性材的抗体积膨胀率最大; 红外光谱分析和扫描电镜观察结果表明, 马来酸酐与木材和甘油中的羟基发生了酯化反应, 形成酯化物, 填充细胞壁孔隙, 降低孔隙率, 故提高了木材尺寸稳定性。

关键词: 马来酸酐; 甘油; 杨木; 酯化反应; 尺寸稳定性

中图分类号: S781.6; S792.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2018) 01-0001-05

Effects of a Maleic Anhydride and Glycerin Combination Treatment on Dimensional Stability of Poplar Wood

QIU Hong-bo, HAN Yan-ming, FAN Dong-bin, LI Gai-yun, CHU Fu-xiang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: In this study, maleic anhydride (MA) and glycerin were used as modifiers for treating poplar wood. The effects of maleic anhydride content, reaction temperature and time, as well as esterification temperature and time on the stability of the treated wood were investigated.

The results showed that anti-volume swelling efficiency (ASE) of the wood samples reached 91.02% by optimum treatment processes such as 100% maleic anhydride content, below 90 ℃ reaction temperature for 4 hours and 100 ℃ of esterification temperature for 4 hours. Esterification between maleic anhydride with hydroxyl groups in both wood and glycerin was verified by FT-IR analysis and SEM observation. Therefore, it was concluded that the maleic anhydride and glycerol reacted with each other in the cell cavity and formed an esterified substance, resulting in reduced porosity and better dimensional stability of the wood samples.

Key words: maleic anhydride; glycerin; poplar wood; esterification reaction; dimensional stability

我国速生人工林面积位居世界首位, 其中杨树因易种植、生长速度快、适应性强等优点而被广泛种植。目前已有杨树森林 1 000 万 hm^2 , 每年可产木

材 1.5 亿 m^3 ^[1]。但速生杨木存在材质松软、易于开裂和变形等问题, 制约了其应用。通过现代加工技术对杨木进行适当改性, 可以减少干缩湿胀引起的开裂变形, 提高尺寸稳定性, 扩大应用范围。

采用化学试剂充胀木材细胞壁, 防止其收缩或膨胀, 可达到提高尺寸稳定性的目的。甘油 (G) 对木材细胞壁具有很好的充胀作用, 同时对环境无污染, 生产工序简单, 但属于物理填充, 结合较弱,

收稿日期: 2017-06-15; 修改日期: 2017-12-06

基金项目: 国家重点研发计划“人工林木材料品质改良的化学基础研究”(2017YFD0600203)。

作者简介: 仇洪波 (1989—) 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 李改云, 女, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

抗流失性差^[2-4]。另有研究显示,采用马来酸酐(MA)对木材进行预处理,可以提高其尺寸稳定性和耐腐蚀性^[5-6],同时MA发生开环反应,一端与木材中羟基反应形成酯键,另一端的羧基作为活性位点,与甘油分子交联并反应,从而可提高甘油在木材中的附着能力,达到改性的目的。

鉴于此,笔者首先采用MA对杨木进行预处理,然后用甘油溶液浸渍处理,分析处理温度和时间等因素对改性材抗体积膨胀率(ASE)的影响,旨在为MA/甘油复合改性技术的推广应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试材:速生214杨(*Populus euramevicana*),采自河北易县,取自胸高以上成熟边材,规格为20 mm×20 mm×20 mm,无开裂、腐朽和变色等缺陷,处理前将试样在103℃的烘箱中烘至绝干。

改性剂:马来酸酐(MA)、甘油(G),均为分析纯,外购。

溶剂:丙酮,分析纯,外购。

1.2 仪器设备

SBK-450B真空加压浸渍罐,TENSOR27傅里叶红外变换光谱分析仪,S-4800扫描电子显微镜。

1.3 试验设计

根据前期研究^[3, 7-8],采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验方法,分别考察MA质量分数(100 g丙酮溶解MA的质量)、预处理温度和时间、酯化反应温度和时间等5个因素对改性材尺寸稳定性的影响,优化处理工艺。每个因素选4个水平,见表1。

表1 正交试验因素与水平

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiments

因素	水平			
MA质量分数/%	40	60	80	100
预处理温度/℃	80	90	100	110
预处理时间/h	2	4	6	8
酯化温度/℃	90	100	110	120
酯化时间/h	4	6	8	10

1.4 试验方法

1) MA预处理 配置不同质量分数的MA溶液浸渍木材试样。先抽真空至-0.1 MPa,保持30 min

后恢复常压,再加压至0.9 MPa,保持3 h后卸压。处理后试样用铝箔包好,避免试样中MA挥发。

按表1设定的温度和时间完成预处理,打开铝箔将试样在室温下放置24 h,使丙酮完全挥发。

2) 甘油改性处理 将预处理的试样浸入甘油中,改性处理工艺参数同上。卸压后的试样在甘油中继续浸泡24 h,完成处理后取出试样,并吸干表面残留甘油,用铝箔包好。按表1设定的酯化温度和时间完成处理后打开铝箔,将试样在60℃的烘箱中烘至质量恒定。每个条件取6个试件。

1.5 性能测试

按照GB/T 1934.1-2009《木材吸水性测定方法》测试试样的弦向、径向和顺纹方向的尺寸,计算抗体积膨胀率(ASE)。

红外光谱分析(FT-IR):将试样粉碎成100目,采用KBr压片法,红外光谱范围4 000~400 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} ,扫描次数16次。

扫描电镜分析(SEM):试样规格5 mm×5 mm×5 mm,观察试样微观结构变化。

2 结果与分析

2.1 各因素及水平对杨木试样ASE的影响

2.1.1 MA质量分数

MA质量分数对试样ASE的影响见图1。

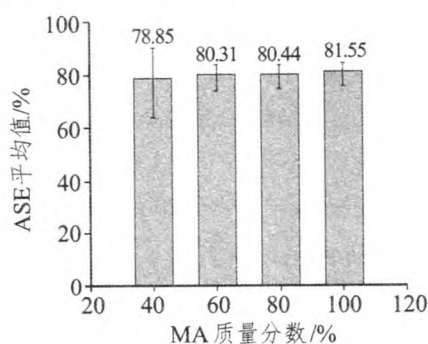


图1 MA质量分数对改性材抗体积膨胀率的影响

Fig.1 Effect of MA content on ASE of samples

由图1可知,随着MA质量分数增加,改性材的ASE增幅缓慢。MA的酸酐基团活泼,可与木材细胞壁上的羟基发生亲核取代反应,减少细胞壁的吸水性^[9];另外,MA极性、分子量小,可以渗透到木材细胞壁中,对细胞壁具有很好的充胀效果,从而提高改性材的尺寸稳定性^[10]。

2.1.2 预处理温度

不同温度预处理改性材的 ASE，如图 2 所示。

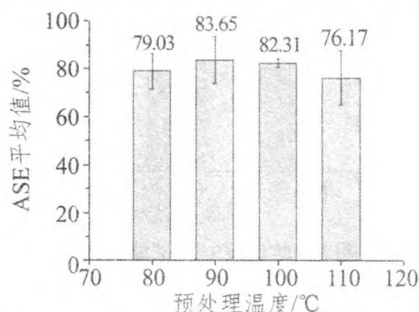


图 2 预处理温度对改性材抗体积膨胀率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on ASE of samples

图 2 显示，随着预处理温度升高，改性材的 ASE 呈先升后降的趋势。温度为 90 °C 时，改性材的 ASE 值最大。原因是在 90 °C 条件下，MA 中大量的环酐基团发生开环反应，一端与木材中羟基形成单酯化学键^[11]，另一端形成未反应的羧基，使木材呈酸性；预处理温度继续升高，在高温和酸性的共同作用下，木材中的纤维素降解，改性材的 ASE 下降。

2.1.3 预处理时间

不同时间预处理试样的 ASE 见图 3。

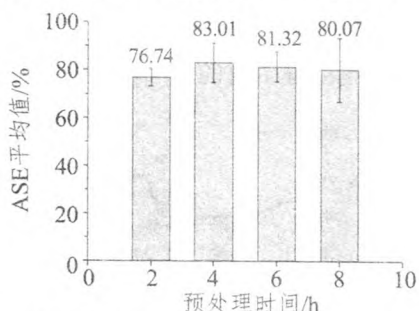


图 3 预处理时间对改性材抗体积膨胀率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on ASE of samples

如图 3 所示，随着预处理时间延长，改性材的 ASE 先升后降。时间为 4 h 时，改性材的 ASE 值达到最大；继续延长预处理时间，MA 的酸性作用导致改性材组分不同程度的降解，使改性材的 ASE 降低。

2.1.4 酯化反应温度

酯化反应温度对改性材 ASE 的影响见图 4。

由图 4 可知，随着酯化反应温度升高，改性材的 ASE 呈先增后减的趋势。在温度作用下，MA 与木材中的羟基发生酯化反应，同时木材与甘油之间形成氢键，提高了改性材的尺寸稳定性。在酯化反应温度为 100 °C 时，改性材的 ASE 值最高；但酯化

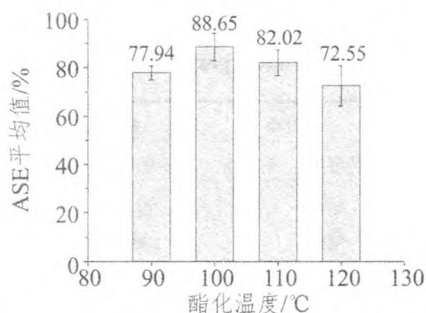


图 4 酯化反应温度对改性材抗体积膨胀率的影响

Fig.4 Effect of esterification temperature on ASE of samples

反应温度进一步升高，在高温、酸性的共同作用下，木材中的纤维素或木质素开始降解^[12]，导致改性材尺寸稳定性下降。

2.1.5 酯化反应时间

酯化反应时间对改性材 ASE 的影响见图 5。

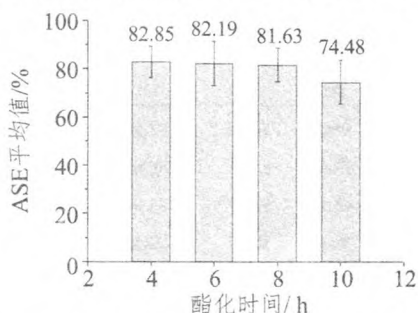


图 5 酯化反应时间对改性材抗体积膨胀率的影响

Fig.5 Effect of esterification time on ASE of samples

图 5 显示，随着酯化反应时间的延长，改性材的 ASE 呈下降趋势。酯化反应时间较短时，在 MA 和甘油的作用下，木材的羟基数量减少，细胞壁内的水分吸附点减少；MA 的羧基与甘油反应形成酯化物，使甘油固定在细胞壁的孔隙内，ASE 提高；但继续延长酯化反应时间，木材成分降解，改性材的尺寸稳定性反而下降。

2.2 优化工艺因子及验证试验

各因素不同水平对改性材 ASE 影响的测试结果和极差分析结果，列于表 2。

根据极差分析和对应 K 值（表 2），确定较优的处理工艺为：MA 的质量分数 100%，预处理温度 90 °C、时间 4 h，酯化温度 100 °C、时间 4 h。其中，MA 质量分数为 40% 时，即可很好地改善木材的 ASE，但为了保证改性处理时有足够的 MA 与甘油发生酯化反应，因此，选择 MA 的质量分数为 100%。

表2 正交试验结果分析

Tab.2 Orthogonal experiment results analysis

序号	MA 质量 分数/%	预处理		酯化反应		ASE/%
		温度/℃	时间/h	温度/℃	时间/h	
1	40	80	2	90	4	74.26
2	40	90	4	100	6	95.20
3	40	100	6	110	8	84.98
4	40	110	8	120	10	60.97
5	60	80	4	110	10	77.70
6	60	90	2	120	8	73.74
7	60	100	8	90	6	81.66
8	60	110	6	100	4	88.15
9	80	80	6	120	6	74.37
10	80	90	8	110	4	87.88
11	80	100	2	100	10	81.46
12	80	110	4	90	8	78.03
13	100	80	8	100	8	89.77
14	100	90	6	90	10	77.79
15	100	100	4	120	4	81.12
16	100	110	2	110	6	77.51
K_1	78.85	79.02	76.74	77.94	82.85	
K_2	80.31	83.65	83.01	88.65	82.18	
K_3	80.44	82.30	81.32	82.02	81.63	
K_4	81.55	76.17	80.07	72.55	74.48	
R	2.70	7.48	6.27	16.09	8.37	

各因素不同水平对改性材 ASE 影响的方差分析结果, 见表 3。

表3 方差分析结果

Tab.3 Results for variance of analysis

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
MA 质量分数	43.957	3	14.650	0.201	
预处理温度	407.640	3	135.880	1.864	
预处理时间	253.268	3	84.423	1.158	
酯化温度	1658.523	3	552.841	7.583	***
酯化时间	548.625	3	182.875	2.509	**
误差	2332.856	32	72.902		
总计	314645.596	48			

注: **表示差异显著; ***表示差异极显著

由表 3 可知, 各因素对改性材 ASE 的影响排序: 酯化温度>酯化时间>预处理温度>预处理时间>MA 质量分数; 酯化温度影响极为显著, 酯化时间影响为显著, 在复合改性研究中应重点考虑。

按照本研究确定的较优工艺处理杨木, 并与 MA 和甘油单独改性时试样的 ASE 对比, 结果见图 6。

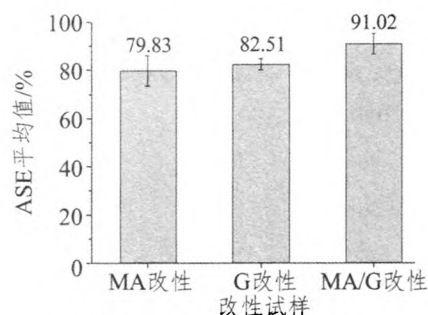


图6 验证及对比试验结果

Fig.6 Results of verification test and contrast test

由图 6 可知, 采用优化工艺复合处理后木材的 ASE, 明显高于 MA 或甘油单独处理的木材, 分别提高 10.3% 和 14.0%。

MA/甘油复合改性木材是利用 MA 和甘油在细胞壁内发生酯化反应, 充胀细胞壁, 实现在低增重率条件下, 显著提高改性材的尺寸稳定性, 与 MA 和甘油单独改性等满细胞填充法相比, 改性剂用量大幅减少, 生产成本明显降低; 另外, MA/甘油复合改性生产工艺与单独改性工艺相同, 操作简单、可行; 且改性材的各项加工性能均有显著提高^[13]。

2.3 复合改性机理分析

2.3.1 红外光谱分析 (FT-IR)

不同改性剂处理木材的 FT-IR 谱图, 见图 7。

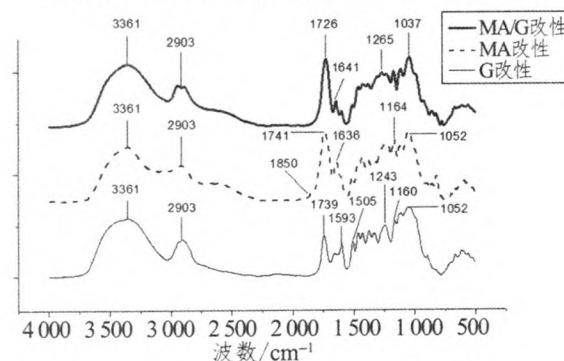


图7 未改性材与改性材的红外光谱对比

Fig.7 FT-IR spectra of untreated and treated samples

图 7 显示, 与未改性材相比, MA 改性材在 1741 cm^{-1} 处为羧基或酯基的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 特征峰; 1164 cm^{-1} 处是酯基的 C-O 伸缩振动峰^[14], 说明 MA 的两个共轭羧基被打开, 并与木材发生了酯化反应; 1636 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 说明 MA 作用使得木材中的碳碳双键增多^[15]。MA/甘油改性材在 1265 cm^{-1} 处为酯基的 C-O 伸缩振动峰, 说明 MA 的羧基与甘油的羟基发生酯化反应形成 C-O-C 键; 在 1037

cm^{-1} 处是甘油的特征吸收峰^[16], 表明甘油被成功引入到木材中, 故木材的尺寸稳定性提高。

2.3.2 扫描电镜分析 (SEM)

不同改性剂处理木材的扫描电镜图, 见图 8。

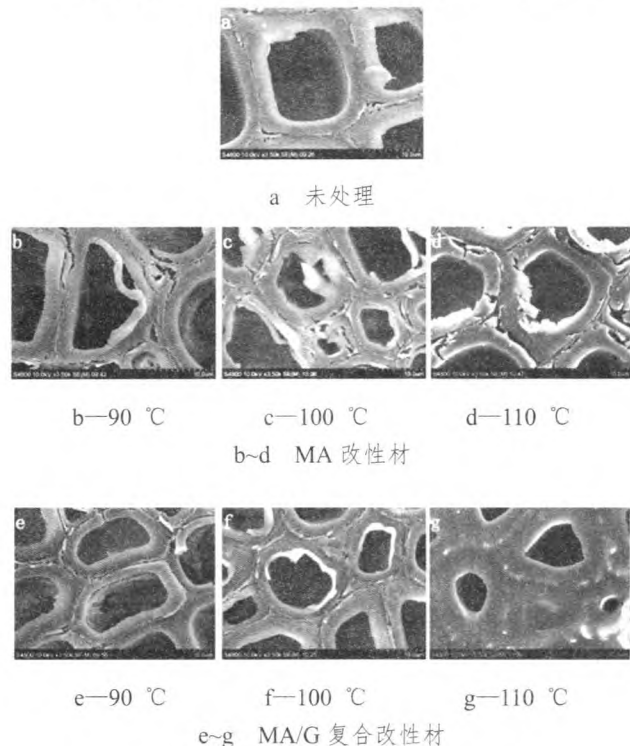


图 8 未改性材和改性材的微观结构

Fig. 8 SEM of untreated and treated samples

图 8 显示, 随着预处理温度的升高, MA 改性材的细胞壁厚度增加, 木材孔隙减少; 当预处理温度为 110 °C 时 (8 d), 细胞壁结构破坏、孔隙增多; 当酯化反应温度为 100 °C 时, MA 与甘油在细胞腔内反应形成酯化物 (8 f), 填充了细胞壁孔隙, 堵塞了木材内水分移动的通道 (8 g), 木材尺寸稳定性提高。

3 结论

1) 本试验范围内, MA/甘油复合改性杨木的 ASE 明显大于 MA、甘油单独处理。较优工艺: MA 质量分数 100%, 预处理温度、时间为 90 °C 和 4 h, 酯化温度、时间为 100 °C, 4 h, 改性材 ASE 最大。

2) 红外光谱分析证明, MA 与木材发生了酯化反应; 同时, MA 的羧基与甘油的羟基亦发生了酯化反应, 表明 MA 和甘油均被成功引入木材内。

3) 扫描电镜观察表明, MA 与甘油在细胞腔内反应形成酯化物, 填充细胞壁孔隙, 降低孔隙率,

使改性材内水分移动通道堵塞, 尺寸稳定性提高。

4) MA/甘油复合改性实现了低增重率条件下显著提高改性材尺寸稳定性的目标, 且生产成本较低, 操作简便, 应用前景广阔。今后将进一步优化处理工艺, 研究改性剂在木材内的分布规律及反应模式, 实现木材细胞壁改性的精确可控。

参考文献:

- [1] 张英豪, 奉国强. 中国木材供需现状与趋势[J]. 林业经济, 2015(2): 68-72.
- [2] Wallström L, Lindberg K A H. Measurement of cell wall penetration in wood of water-based chemicals using SEM/EDS and STEM/EDS technique[J]. Wood Science and Technology, 1999, 33(2): 111-122.
- [3] 闫丽. 甘油预处理固定杨木压缩变形机理及应用[D]. 北京: 北京林业大学, 2010.
- [4] 闫丽, 曹金珍, 崔永志. 压缩工艺对甘油预处理压缩木性能的影响[J]. 木材工业, 2014, 28(1): 14-17.
- [5] Essoua G G E, Blanchet P, Landry V, et al. Maleic anhydride treated wood: Effects of drying time and esterification temperature on properties[J]. BioResources, 2015, 10(4): 6830-6860.
- [6] Yang C N, Hung K C, Wu T L, et al. Comparisons and characteristics of slicewood acetylation with acetic anhydride by liquid phase, microwave, and vapor phase reactions[J]. BioResources, 2014, 9(4): 6463-6475.
- [7] Liu C F, Sun R C, Qin M H, et al. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride[J]. Industrial Crops and Products, 2007, 26(2): 212-219.
- [8] Salman S, Pétrissans A, Thévenon M F, et al. Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leachability[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2014, 72(3): 355-365.
- [9] Kwon J H, Hill C A S, Ormondroyd G A, et al. Changes in the cell wall volume of a number of wood species due to reaction with acetic anhydride[J]. Holzforschung, 2007, 61(2): 138-142.
- [10] Li Y, Wu Q, Li J, et al. Improvement of dimensional stability of wood via combination treatment: swelling with maleic anhydride and grafting with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate[J]. Holzforschung, 2012, 66(1): 59-66.
- [11] Otera J, Nishikido J. Esterification: methods, reactions, and applications [M]. John Wiley & Sons, 2009.
- [12] Yan L, Cao J, Gao W, et al. Interaction between glycerin and wood at various temperatures from stress relaxation approach[J]. Wood Science and Technology, 2011, 45(2): 215-222.
- [13] 丁涛, 顾炼百, 朱南峰, 等. 热处理材的铣削加工性能分析[J]. 木材工业, 2012, 22(2): 22-24.
- [14] Doczekalska B, Zakrzewski R, Bartkowiak M. Wood esterification by the maleic acid anhydride[J]. Wood Research, 2007, 52(1): 79-86.
- [15] Talinli N, Mirzalar F, Sirkecioglu O, et al. Synthesis of new functional dioxepin polymers[J]. Reactive and Functional Polymers, 1999, 40(3): 289-293.
- [16] Essoua G G E, Blanchet P, Landry V, et al. Pine wood treated with a citric acid and glycerol mixture: biomaterial performance improved by a bio-byproduct[J]. BioResources, 2016, 11(2): 3049-3072.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)