

木材表面非极化原理的研究

IV. 化学分析光电子能谱 (ESCA) 对木材乙酰化处理表面化学特征的研究

秦特夫

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 采用化学分析光电子能谱 (ESCA) 研究了杉木和杨木在乙酰化处理前后的表面化学结构变化。结果表明: 杉木和杨木的表面化学特征有很大差别, 杉木表面的碳原子相对含量较杨木表面高, 而氮原子和氧原子的相对含量较杨木表面低。在杨木表面有钙原子的存在; 两种木材经乙酰化处理后表面化学特征发生变化, 非极性的 O-C=O 结构相对含量均有不同程度的增加。

关键词: 木材乙酰化; 表面化学特征; ESCA

中图分类号: TQ351.0 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2000)06-0012-03

Study on Mechanism of Wood Surface Non-polarization

Part IV. Surface Characteristics of Wood Treated by Acetyloide for ESCA Analysis

QIN Te-fu

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

Abstract Surface chemical construction changes of Chinese Fir (*Cunninghamia lanceolata*) and Poplar "Sanbei No. 1" (*Populus nigra* × *P. simonii*) treated with acetyloide were studied by using ESCA analysis. The results showed that there were great differences of surface chemical characteristics between Chinese Fir and Poplar. In the surface of Chinese Fir, the ratio of carbon atom was higher than that in Poplar, but the ratio of nitrogen atom and oxygen atom was lower than that in Poplar. Furthermore, there was calcium atom in the surface of Poplar. After reaction with acetyloide, the surface chemical characteristics of wood had been changed; the ratio of O-C=O structure (carbon of carboxyl and ester) was increased.

Key words Wood acetylization; Surface chemical characteristic; ESCA

ESCA在对木材、纸浆界面特征及其化学反应的研究中已广泛应用^[1-3]。以化学分析光电子能谱 (ESCA) 对木材表面的化学结构进行研究, 可以根据各特征峰的位置决定木材界面的元素组成, 这对于了解木材树种间的表面化学性质差异和化学处理对木材表面化学特征的变化是一种极为有效的方法。

在以乙酰化方式对木材进行酯化处理后, 木材将产生酯化增重现象。通过红外光谱 (FTIR) 和核磁共振波谱 (¹H NMR) 的研究, 表明木材中主要化合物的化学结构上都有新的官能团产生^[4]。从对木材表面自

由能的测定证实, 酯化处理的木材表面自由能都有不同程度的降低。这些研究从不同角度证明: 木材在酯化处理过程中有化学反应产生。本文采用化学分析光电子能谱 (ESCA) 对经乙酰化处理的杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 和“三北”1号杨 (*Populus nigra* × *P. simonii*) 表面化学结构特征的变化进行了研究, 以确定酯化处理对木材表面非极性化的影响程度。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

试验用杉木采自湖南省, 中林“三北”1号杨采自内蒙古自治区。将试材锯成 20 mm × 25 mm 的方块, 用切片机沿木材的弦向切成 100 μm 厚的薄片。

收稿日期: 1999-11-03

基金项目: 国家自然科学基金

作者简介: 秦特夫 (1954-), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

化学分析光电子能谱仪: 美国 V G Scientific 公司产 ESCALAB220i-XL型

1.2 试验方法

酯化处理 将切成薄片的试样用乙酸酐浸润后, 在 120℃的条件下反应 2.5h 待完全冷却后,用蒸馏水将反应物洗涤至中性,在冷冻干燥机中干燥至含水率 3% 以下待用。

测定条件 用化学分析光电子能谱仪在真空度为 1×10^{-9} 托 (1托= 133.32 Pa) 条件下用 X 射线测定。

2 结果与讨论

化学分析光电子能谱以电子结合能的大小对固体表面化学元素进行定性分析,并根据电子结合能的

变化所产生的化学位移来了解固体表面的化学性质
化学分析光电子能谱从木材表面所获得的信息主要是木质素、碳水化合物以及木材中的各种抽出物的不同碳和氧原子的状态 根据碳原子与氧原子的结合状态,碳的化学位移可以分成 4类,即: 与氧没有化学键结合的碳 C-C,此种键型的电子结合能约为 285 eV;与氧原子有一个化学键结合的碳 C-O, 电子结合能约为 286.5~ 287 eV;与氧有两个化学键结合的碳 O-C-O或 C=O,电子结合能约为 288 eV以及 与氧有三个化学键结合的碳 O=C-O, 电子结合能在 288 eV以上^[5]。

2.1 杉木和杨木表面化学分析光电子能谱的差异
杉木、杨木表面化学分析光电子能谱及其表面各种原子比率,各类碳氧子比率测定结果见图 1 表 1和表 2

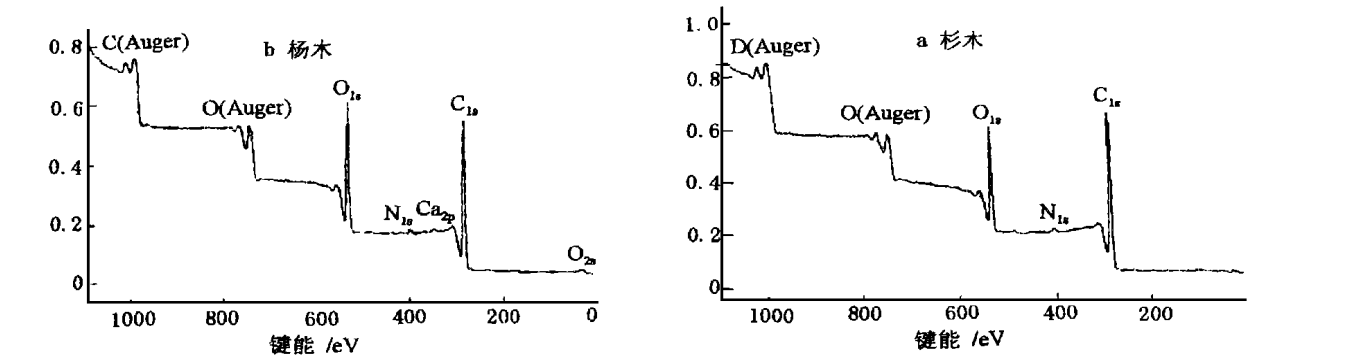


图 1 杉木和杨木表面化学分析光电子能谱
Fig. 1 ESCA spectra of Chinese Fir and Poplar

表 1 杉木、杨木表面各种原子的比率

Tab. 1 Ratios of atoms on surface of Chinese Fir and Poplar				
树种	C _{1s} %	N _{1s} %	O _{1s} %	Ca _{2p} %
杉木	77.981	0.566	21.454	—
杨木	72.890	0.741	26.107	0.262

从表 1可见,杉木和杨木的表面化学特征有很大差别,杉木表面的碳原子相对含量较杨木表面高,而氮原子和氧原子的相对含量较杨木表面低。杨木表面还有钙原子的存在。

表 2 杉木、杨木表面各种类型的碳、氧原子比率

Tab. 2 Ratios of carbon and oxygen on surface of Chinese Fir and Poplar					
树种	C ₁ %	C ₂ %	C ₃ %	O ₁ %	O ₂ %
杉木	75.597	22.879	1.524	12.794	87.206
杨木	61.289	32.352	6.359	9.946	90.054

表 2中碳 (C_{1s})的化学位移分别表述为: C₁ 的电子结合能约 285 eV,为 C-C类结合键型; C₂电子结合能约 286 eV,为 C-O类结合键型; C₃电子结合能约 288 eV 以上,为 O-C=O类结合键型。氧的化学

位移分别为: O₁ 电子结合能 531 eV,为羧基和酯基氧; O₂电子结合能约 532.5 eV,为羟基氧 从表 2结果可见: 杉木表面的 C-C结构,比杨木表面高约 14%,在木材中这种结构主要为木质素苯基丙烷和木材抽出物中的各种脂肪酸、树脂酸等碳氢化合物结构的贡献。而在杉木中主要以纤维素、半纤维素和酚羟基存在的 C-O结构和酸性抽出物及半纤维素中的醛酸存在的 O-C=O结构,比例分别比杨木低约 10%和 5%。这些表面结构上的差异可以从杉木具有较高木质素含量和杨木中具有较高的半纤维素含量得到解释^[6]。

2.2 乙酰化处理木材表面的化学分析光电子能谱
图 2为处理前后杉木表面化学分析光电子能谱中碳 (C_{1s})的解析图谱。从中可见, C_{1s}可解析为三个特征峰,表征分别为: A-C, B-C, C-C₃ 图 2中 a 为未处理杉木表面碳的 ESCA分峰特征, b为处理后杉木表面碳的 ESCA分峰特征,经对比可见,木材在乙酰化处理后 C₃的峰高和峰面积比处理前有显著的

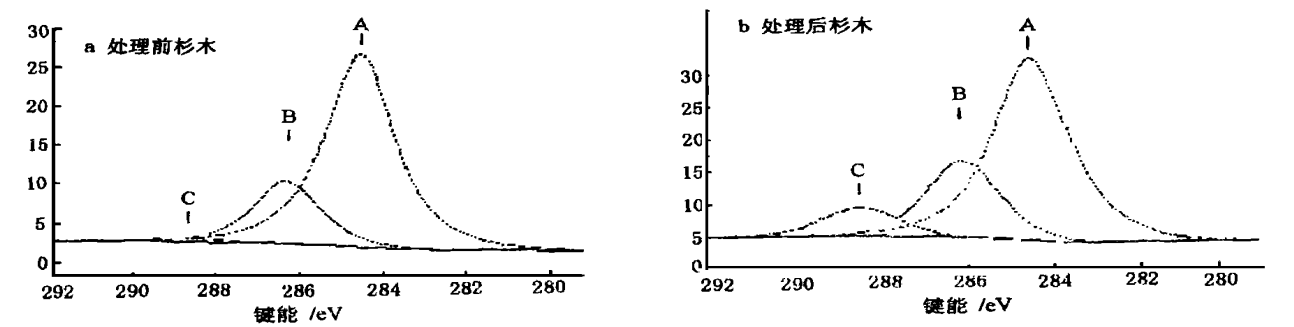


图 2 乙酰化处理前后杉木 ESCA C_{1s}信号的分峰特征曲线

Fig. 2 Curve-resolved ESCA C_{1s} signal of Chinese Fir before and after treatment

表 3 乙酰化处理前后杉木、杨木表面各种类型的碳、氧原子比率

Tab. 3 Ratios of carbon and oxygen in Chinese Fir and Poplar before and after treatment

树种	C ₁ %		C ₂ %		C ₃ %		O ₁ %		O ₂ %	
	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
杉木	75.597	66.090	22.879	24.882	1.524	9.028	12.794	10.090	87.206	89.910
杨木	61.289	72.701	32.352	17.520	6.359	9.779	9.946	14.067	90.054	85.933

增加 表 3列出了乙酰化处理前后杉木、杨木表面各种类型的碳、氧原子比率

对表 3的结果分析表明,乙酰化处理后的木材表面发生了明显的化学变化,即处理后表示 O—C=O 结构的 C₃相对含量均有不同程度的增加,说明木材表面酯类官能团的含量有所增加 表示羟基含量的 C₂因树种不同所表现出的变化也不相同,杨木在处理 后 C₂相对含量从 32.352%降 17.520%,有较大幅度降低,而杉木却有所增加 其原因可能是杉木的树脂类抽出物含量较高,处理前覆盖在木材组织表面,处理过程中抽出物发生迁移,使原来被掩盖的纤维素等分子中的羟基裸露出来,而纤维素中的羟基在乙酰化过程中不易与乙酰基发生酯化反应^[7],导致杉木中 C₂含量在处理 后增加。碳原子化学位移的变化,明确地反映出乙酰化处理对木材表面非极性化程度的影响,以及处理前后表面化学特征的变化

3 结论

ESCA显示杉木和杨木的表面化学特征具有较大差别,杉木表面碳原子的相对含量较杨木表面高,

而氮原子和氧原子的相对含量较杨木表面低。在杨木表面有钙原子的存在

经乙酰化处理 后木材表面化学特征发生变化,非极性的 O—C=O结构相对含量均有不同程度的增加

参考文献:

[1] Buchert J, Carlsson G, Viikari L, et al. Surface Characterization of Unbleached Kraft Pulp by Enzymatic Peeling and ESCA [J]. *Holzforschung*, 1996, 50: 69~ 74.

[2] Simonsen J, Zhenqiu Hon, Timothy G, et al. The Properties of the Wood-Polystyrene Interphase Determined by Inverse Gas Chromatography [J]. *Wood and Fiber Sciences*, 1997, 29(1): 75 ~ 84.

[3] 方桂珍,等. 多元羧酸与木材酯化反应化学分析光电子能谱 ESCA的研究 [J]. *木材工业*, 1999, 13(2): 24~ 26.

[4] 秦特夫,等. 木材表面非极性化原理的研究 I .木材乙酰化过程中化学官能团的变化 [J].*木材工业*, 1999, 13(4): 17~ 20.

[5] 李坚,等. 木材科学 [M].哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994.

[6] 鲍甫成,江泽慧,等. 中国主要人工林树种木材性质 [M].北京: 中国林业出版社, 1998.

[7] 秦特夫,等.木材表面非极性化原理的研究 III .各化学组分在乙酰化过程中酯化能力的差异 [J].*木材工业*, 2000, 14(4): 13~ 15.

参考文献:

[1] 张齐生,等. 单宁酚醛树脂胶粘剂在竹材胶合板中的应用研究 [J]. *林产工业*, 1991, 18(4): 11~ 14.

[2] 孙达旺,焦世任. 落叶松单宁胶粘剂在几种人造板中的应用研究 [C]. 中国林学会木材工业分会论文集 (7), 1992. 32~ 34.

[3] 孙丰文,高宏,等. 几种低成本改性酚醛胶及其胶合性能的研究 [J]. *林产工业*, 1999, 26(3): 14~ 16.

[4] 庄楚强,吴亚森. 应用数理统计基础 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992,第 1版: 460~ 463.

(上接第 8页)

压时间 0.9 min/mm;高力学性能胶合板(如竹木复合集装箱底板,单位压力 2.5~ 3.0 MPa)的最佳工艺条件为:单板含水率 4%~ 5%,单板涂胶量 350 g/m²,涂胶后陈化时间 1 h,热压温度 150℃,热压时间 0.9 min/mm