

木材表面非极化原理的研究

III. 各化学组分在乙酰化过程中酯化能力的差异

秦特夫, 阎昊鹏

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 本文对“三北”一号杨和杉木中分离出的纤维素、半纤维素、综纤维素、木质素在酯化过程中酯化能力的差异和木材抽出物对木材酯化增重率的影响进行了研究。结果表明:纤维素的酯化增重率较低,杉木和“三北”一号杨的纤维素酯化增重率在反应 2.5 h 后仅为 1.9% 和 3.2%;在乙酰化过程中半纤维素会大量水解;综纤维素的酯化增重率主要是由于半纤维素酯化的结果;木质素的酯化反应在 1 h 内就基本完成。且杉木木质素的酯化能力比“三北”一号杨木质素的酯化能力要强;木材中的抽出物会影响木材乙酰化反应的酯化增重率,“三北”一号杨木材的抽出物对木材的酯化增重率的提高产生有利的作用。而杉木中的抽出物对木材的酯化增重率的提高产生不利的影响。

关键词: 杉木;“三北”一号杨;乙酰化;酯化增重率

中图分类号: TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2000)04-0013-03

Study on Mechanism of Wood Surface Non-polarization

Part III. The Difference of Esterification Ability of Wood Main Composites

QIN Te-fu, YAN Hao-peng

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

Abstract In the report, the difference of esterification ability of the main composites of two species of wood Chinese Fir (*Cunninghamia lanceolata*) and Poplar “Sanbei” No. 1 (*Populus nigra* × *P. simonii*) and the effect of wood extractives on wood weight increase during esterification were investigated. The results showed: the esterification weight percent gain (*WPG*) of cellulose was lower, during the process of acetylation hemicellulose was hydrolysis, the main part of holocellulose *WPG* was contributed by hemicellulose and the esterification ability of Chinese Fir lignin was higher than that of “Sanbei” No. 1. The extractives could effect acetylation reaction of wood, it is advantageous to the acetylation of “Sanbei” No. 1 and disadvantageous to acetylation of Chinese Fir.

Key words Chinese Fir; “Sanbei” No. 1; Acetylation; Esterification weight percent gain

木材经乙酰化处理后,其表面的极性羟基官能团可以全部或部分被消除,从而达到降低木材表面极性的目的^[1,2]。用乙酸酐进行木材的酯化反应,主要是用疏水性乙酰基($\text{CH}_3\text{CO}-$)将木材细胞壁上亲水性的羟基官能团($-\text{OH}$)置换掉。由于乙酰基官能团的分子量较羟基官能团的分子量大得多,在酯化反应过程中因为乙酰基官能团的导入,处理后的木材重量会有

所增加,即产生酯的增重效应。根据有关报道^[3,4]可知木材中各化学组分在经乙酰化处理后,其化学结构中均有新的酯类官能团产生。但由于木材中的木质素、纤维素和半纤维素的化学结构和立体构形的不同,其反应活性也各不相同,从而引起在酯化反应能力上产生差异。

本文通过对纤维素、半纤维素、综纤维素、木质素及木材在经同一反应温度、不同反应时间乙酰化处理后它们的增重变化,研究其酯化过程中的化学结构的

稳定性及反应性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 和“三北”一号杨 (*Populus nigra* × *P. simonii*) 木粉以及从中分离出的纤维素、半纤维素、综纤维素和木质素。

1.2 试验方法

样品的乙酰化处理参照文献 [5] 进行。将样品用乙酸酐浸润后,在 120℃ 的条件下反应 1, 2, 2.5 h 待完全冷却后,半纤维素用乙醇,木质素、纤维素和木粉用蒸馏水将反应物洗涤至中性,并收集洗脱液,然后在烘箱中 105℃ 条件下烘至绝干。最后用重量法计算由乙酰化产生的酯化增重率 (WPG),从而测出反应物的酯化程度。

2 结果分析

2.1 纤维素的酯化

所有有关纤维素反应性能的论述都认为,纤维素分子中基环上的羟基官能团中的氢可以部分或完全被酸根取代生成酯。因此,纤维素可以与乙酰剂反应生成相应的酯。但是,由于纤维素中的三个羟基是由两个仲醇基和一个伯醇基组成,而只有伯醇基易于形成酯。因此,在没有催化剂存在和在较低的反应温度条件下,纤维素的酯化反应并不能完全进行,纤维素的酯化率并不很高。在本研究所选择的反应条件下,杉木和“三北”一号杨的纤维素酯化增重率在反应 2.5 h 后仅为 1.9% 和 3.2%。这与 Boonstra^[6] 等人对挪威云杉纤维素以乙酰化法进行酯化的研究结果相似。从图 1 所示的不同反应时间可见,“三北”一号杨的纤维素酯化能力稍强于杉木的纤维素。

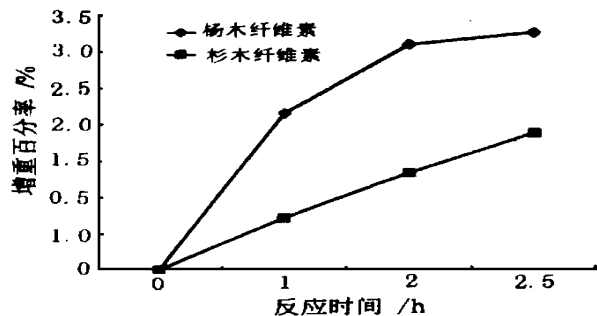


图 1 纤维素酯化增重率变化曲线

Fig. 1 Weight percent gain of cellulose during esterification

2.2 半纤维素的酯化

虽然在以前的报道中对半纤维素的酯化后的红外光谱的测定表明:半纤维素的乙酰化处理可以使其化学结构上的酯类官能团数量大量增加^[3]。但由于半纤维素的稳定性较差,在酯化过程中容易发生酸性水解,而且水解作用的失重大于酯化后的增重。从图 2 所示的半纤维素的酯化增重率曲线变化趋势可见,半纤维素的酯化增重率不但不增加反而下降。对酯化产物洗脱液的液相色谱的检测出大量的多糖和单糖,表明在乙酰化过程中半纤维素会大量水解。

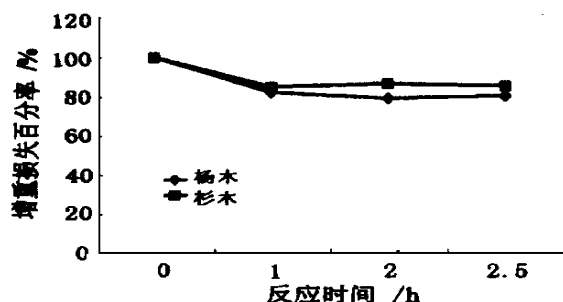


图 2 半纤维素酯化增重率变化曲线

Fig. 2 Weight percent gain of hemicellulose during esterification

2.3 综纤维素的酯化

综纤维素是木材除去木质素后所得纤维素和半纤维素的总合。综纤维素的酯化反应应是纤维素和半纤维素酯化反应的结果。如按前述纤维素和半纤维素各自的酯化反应能力的研究结果预测,综纤维素的酯化增重率只会降低不会增加。但从图 3 综纤维素的酯化反应后的增重率变化曲线可见,杉木和“三北”一号杨的综纤维素在经乙酰化处理后酯化增重率均有较大幅度的增加,在反应 2.5 h 时分别达到 18.90% 和 20.14%。由于纤维素在乙酰化处理后酯化增重率较低,因此可以推断综纤维素的酯化增重率主要是半纤维素的酯化。对综纤维素酯化产物洗脱液的液相色谱测定,可检测出多糖存在,表明在综纤维素乙酰化过程中半纤维素也有降解现象发生。但由于在综纤维素纤维素与半纤维素是以天然状态存在,这两种组分交织在一起,具有一定的结构稳定性,使半纤维素在酸性条件下的水解速度有所降低。

2.4 木质素的酯化

木质素在乙酰化处理过程中表现出较强的酯化能力,从图 4 所示的木质素酯化增重率变化曲线可见,在乙酰化反应进行 1 h 后“三北”一号杨木质素酯化增重率即达到 16.79%,杉木木质素达到 27.26%。在反应继续进行到 2.5 h 时酯化增重率分别达到 19.67% 和 30.00%,即在以后的 1.5 h 内“三北”一号

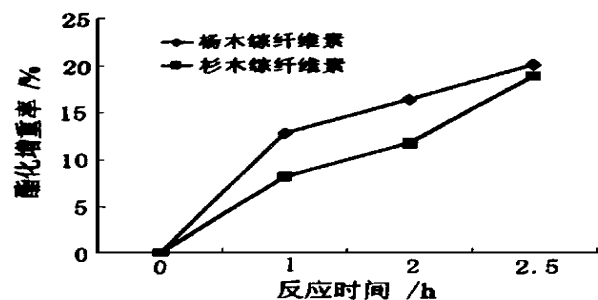


图 3 综纤维素酯化增重率变化曲线

Fig. 3 Weight percent gain of holocellulose during esterification

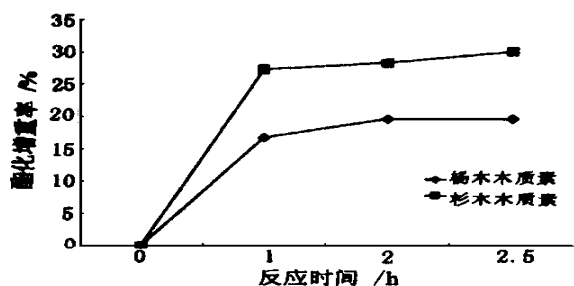


图 4 木质素的酯化增重率变化曲线

Fig. 4 Weight percent gain of lignin during esterification

杨和杉木木质素的酯化增重率仅增加 2.88% 和 2.74%。这表明木质素在木材的各化学组分中是最具化学反应活性的物质,酯化反应在 1 h 内就基本完成。且在相同反应条件下杉木木质素的酯化能力比“三北”一号杨木木质素的酯化能力要强。这一差别也表明了这两种木质素在结构上的差异。

2.5 木材的酯化

在相同反应条件下,木材酯化性能的难易主要取决于木材中各组分含量差异,以及这些组分的化学稳定性。从前述木材中各化学组成的酯化增重率可知,木材的乙酰化主要在木质素和半纤维素上进行。因此木材中木质素和半纤维素含量的差异可以影响木材的酯化增重率。“三北”一号杨的木质素的含量为 22.5%,半纤维素的含量为 33.7%。杉木木质素的含量为 34.18%,半纤维素的含量为 21.1%。图 5 为经苯醇抽提后的“三北”一号杨和杉木木粉的酯化增重率变化曲线图。从图中可见:这两种木材在在乙酰化反应进行到 2 h 后均达到最大酯化增重率。“三北”一号杨木材酯化增重率在 2.5 h 达到 20.52%,杉木木材达到 23.15%。这一结果可能与杉木中的木质素含量较高有关。

2.6 抽出物对木材酯化的影响

木材抽出物比较大量地存在于木材的细胞组织中,主要是由脂肪族化合物、萜和萜类化合物、酚类化合物等三类化合物组成。由于这些化合物通常覆盖于

木材细胞腔内,且具有化学反应活性,在木材乙酰化过程中这些抽出物将会影响木材的酯化增重率。因此在研究木材的乙酰化能力时通常都将它们除去,以排除这些化合物对木材酯化性能的干扰。从图 6 所示,未经苯醇抽提的“三北”一号杨木粉的酯化增重率在相应的反应时间内均比经苯醇抽提后的“三北”一号杨木粉的酯化增重率高。表明“三北”一号杨中的抽出物有利于木粉酯化增重率的提高。但从图 7 所示的经苯醇抽提的和未经苯醇抽提的杉木木粉的酯化增重率变化比较曲线图可见:未经苯醇抽提的杉木木粉在相应的反应时间内酯化增重率均比经苯醇抽提后的杉木木粉低。表明杉木中的抽出物对木粉酯化增重率的提高有不利的影响。

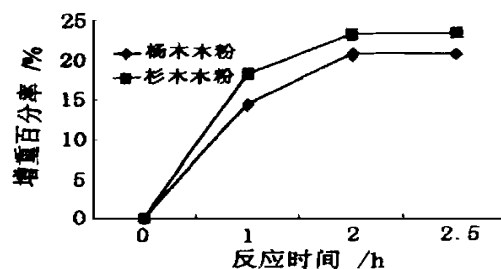


图 5 木材的酯化增重率变化曲线

Fig. 5 Weight percent gain of wood during esterification

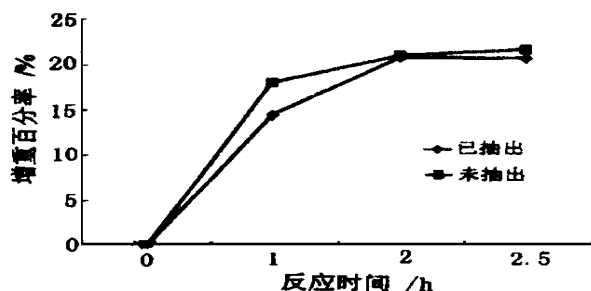


图 6 抽出物对“三北”一号杨木酯化增重率的影响

Fig. 6 The effect of extractives for weight percent gain of Poplar "Sanbei" No. 1 wood

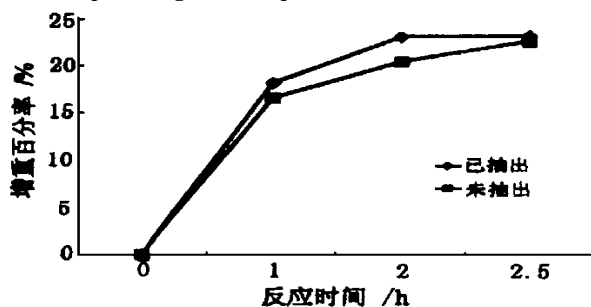
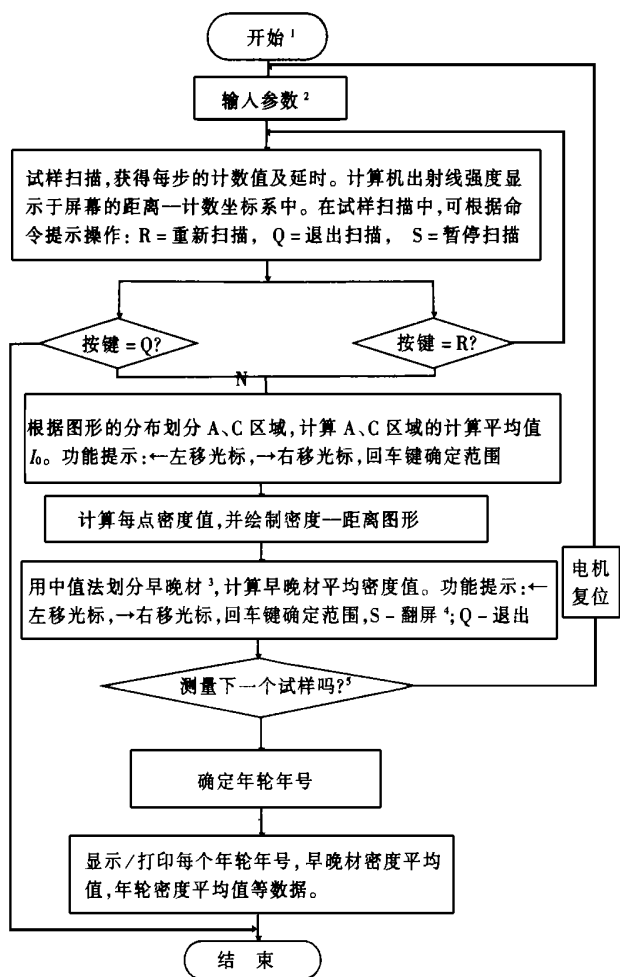


图 7 抽出物对杉木酯化增重率的影响

Fig. 7 The effect of extractives for weight percent gain of Chinese Fir

(下转第 18 页)



1. 打开放射源, 放置试样, 接通步进电机电源; 2. 输入工作行程, 试样厚度, 衰减系数, 本底起始延时, 最小计算水平, 步距, 屏幕宽度, 最大直径, 起始年号; 3. 对每个年轮用光标和 Enter 键确定最大最小密度值, 显示早晚材界限, 然后确定早晚材的范围; 4. 用户可根据试样长度通过输入的屏幕宽度, 选择密度—距离图形在一屏显示还是分多屏显示, 若多屏显示, 则须按 S 翻页; 5. 由于本仪器最大测量试样长度为 15 cm, 故对长试样须进行分段处理。

图 4 用中值法测定木材密度流程图

Fig. 4 Flow chart of the measurement of microdensity by medium value method

2.3 木材微密度测量

微密度测量按早晚材界限的不同划分方法设定三种流程: 指定密度法、中值法、等距离法

指定密度法: 以指定一个早晚材分界处的木材密度值, 划分早晚材。

中值法: 以年轮密度的最大值和最小值的中值作为界限, 划分早晚材。

等距离法: 将试样从髓心到树皮等分为若干段。这一方法是针对年轮界限不清的树种而设计。

中值法微密度测量流程图见图 4, 另两种流程图从略。

参考文献:

- [1] 管宁, 曲竞赛, 王艳君. MWM Y 型木材微密度仪的研制 [J]. 木材工业, 1995, 1(1): 19~24.
- [2] 周明德. 微型计算机硬件软件及其应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990, 4.
- [3] 吴双, 等译. Microsoft 6.0 技术丛书, 第一册, 第二册, 中国科学院希望高级电脑技术公司, 1991, 12.
- [4] 叶欣编译. TURBOC 参考手册 [M]. 中国科学院希望高级电脑技术公司, 1990, 4.
- [5] [美] 斯蒂芬·G. 科钦. 语言程序设计 [M]. 李颖, 等译, 1993, 3.

(上接第 15 页)

3 结论

1) 在本试验条件下纤维素的酯化反应不能完全进行, 纤维素的酯化率并不很高。杉木和“三北”一号杨的纤维素酯化增重率在反应 2.5 h 后仅为 1.9% 和 3.2%。

2) 在乙酰化反应过程中半纤维素的酯化增重率不但不增加反而下降, 表明在乙酰化过程中半纤维素会大量水解。

3) 综纤维素所表现的出较高酯化增重率主要是由于半纤维素酯化的结果。

4) 木质素的酯化反应在 1 h 内就基本完成。杉木木质素的酯化能力比“三北”一号杨木质素的酯化能力要强。

5) 木材中的抽出物会影响木材乙酰化反应的最大酯化增重率。“三北”一号杨木材的抽出物对木材的酯化增重率的提高产生有利的作用, 而杉木中的抽出物对木材的酯化增重率的提高产生不利的影响。

参考文献:

- [1] 葛明裕, 等. 木材加工化学 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1985, 40~100.
- [2] 李坚, 等. 木材科学 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994, 313~328.
- [3] 秦特夫. 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.
- [4] Rowell R M. Acetyl Distribution in Acetylated Whole Wood and Reactivity of Isolated Wood Cell Wall Components to Acetic Anhydride [J]. Wood and Fiber Science, 1994, 26(1): 11~18.
- [5] Rowell R M. A Simplified Procedure for the Acetylation of Hardwood and Softwood Flakes for Flakeboard Production [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1986, 6(3): 427~448.
- [6] Boonstra M G, et al. Chemical Modification of Norway Spruce and Scots Pine A ^{13}C NMR CP-MAS Study of the Reactivity and Reactions of Polymeric Wood Components with Acetic Anhydride [J]. Holzforschung, 1996, 50(3): 215~220.