

木材的塑化技术及应用

曲保雪^{1,2}, 秦特夫¹, 储富祥³

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091;
2. 河北农业大学林学院, 河北保定 071000; 3. 中国林业科学研究院, 北京 100091)

摘要: 木材塑化改性,可使木材转化为热塑性材料,并使木材性能得到改善。改性产物可以代替部分石油制品或用于人造板生产,有利于木材加工剩余物的充分利用,扩大木材的加工利用途径。本文总结木材主要塑化方法,如酯化、醚化的研究及应用现状,塑化产物的性能及用途,指出现存的主要问题,探讨今后木材塑化的发展方向。

关键词: 木材; 塑化; 酯化; 醚化

中图分类号: TQ351; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2009)05-0026-05

Review of Research and Application of Wood Thermoplasticization

QU Bao-xue^{1,2}, QIN Te-fu¹, CHU Fu-xiang³

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China; 2. Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, Hebei, China; 3. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Wood can be converted to thermoplastic material by means of chemical modification such as esterification and etherification. The performance of wood products can be improved through esterification and etherification. With proper chemical treatments, wood flakes and fibers could possibly produce self-bonded flakeboard, fiberboard, and other products without any additional adhesive. Thermoplasticization of wood by chemical modification provides a new innovative process to for the utilization of wood. In this paper, the main methods for the esterification and etherification of wood, the mechanism of plasticization, and the performance and utilization of thermoplastic wood are reviewed. The limitations and future trends for thermoplastic wood development are also presented.

Key words: wood; thermoplasticization; esterification; etherification

随着石油、煤炭等不可再生能源总量的日趋减少,将可再生资源转化为新材料,替代部分石油产品,已成为一种重要的发展趋势。木材塑化,是通过酯化和醚化等手段,用其他的官能团来部分取代木材中的羟基,以减少各成分之间的氢键,使其分子间的结合力下降;破坏纤维素的结晶结构,使木材在一定温度下软化,成为热塑性材料。塑化改性后的木材,可用

普通塑料的方法加工成型,用以代替部分石油产品,或用于无胶人造板及木塑复合材料等的制造。本文概述了木材塑化技术的国内外研究、应用现状及发展趋势,为相关科研工作提供参考。

1 木材酯化

木材各成分中都含有大量羟基,可以和有机酸、酸酐等反应,使羟基上的氢被亲核基团或亲核化合物取代,生成相应的酯化木材。酯化反应通常可以改善木材的尺寸稳定性、光降解性和耐候性等,有些酯化木材具有良好的热塑性。木材乙酰化是出现最早、亦

收稿日期: 2009-03-13; 修改日期: 2009-07-09

基金项目: 引进国际先进林业科学技术(948计划)项目(2006-4-C03); 中国林科院院长基金(2008k01)。

作者简介: 曲保雪(1970—),男,中国林业科学研究院博士研究生。

通讯作者: 储富祥,男,中国林业科学研究院副院长,研究员。

最成熟的酯化技术,其他酯化技术目前尚停留在试验研究阶段。

1.1 乙酰化

早在20世纪20年代就开始了木粉或木屑乙酰化的相关研究,40年代又有了实木乙酰化的报道。发展至今,木材乙酰化的技术已实现了工业化生产,有很多公司从事乙酰化木材的商业化生产,如瑞典和丹麦的DanAcell、荷兰的Titan等。

1.1.1 乙酰化的主要方法

木材中的羟基与氯乙酰、乙烯酮、硫代醋酸、醋酸酐等反应,生成相应的乙酸酯,即木材乙酰化。

1) 氯乙酰法。利用氯乙酰和木材进行反应,产物乙酰化程度较高。反应副产物HCl,能引起木材组分的降解,影响木材的强度。用醋酸铅等对木材进行预处理,可以生成酸性较弱的醋酸,但工艺复杂,成本升高,实际生产中较少采用。

2) 乙烯酮法。将气态的乙烯酮溶解在丙酮、甲苯等溶剂中,与木材发生反应。该方法过程简单,不生成有害副产物;但乙烯酮本身毒性较大,处理后的木材增重率偏低,而且只能在较低的温度(55~60℃)下进行反应,反应时间长达6~8 h。如果能找到适当的催化剂加速反应,提高增重率,这种方法有望应用于工业生产。

3) 硫代醋酸法。使用催化剂或润胀剂,如二甲基甲酰胺、氯化铵溶液、三氯醋酸、一氯醋酸等,对木材进行预处理,提高木材的乙酰化程度。

该方法的优点:①和乙酸酐相比,硫代醋酸的腐蚀性小,在木材中的渗透性好,反应温度也较低,对木材含水率的要求较乙酸酐法宽泛;②反应副产物H₂S可以回收,并可重新反应生成硫代醋酸,循环使用。缺点是:增重率偏低,处理后产品中的硫代醋酸难以彻底清除,会继续释放H₂S。如果不克服此两项缺点,这种方法将难以推广应用。

4) 乙酸酐法。是目前广泛采用的方法,可以在气相中或液相中进行。受药品扩散速率的影响,气相处理只适合于薄单板。

最初的液相处理使用吡啶、二甲基甲酰胺、乙酸钠、三氯醋酸等为催化剂,并使用二甲苯作溶剂,后期处理液的分离和回收困难。残留在木材中的吡啶、二甲基甲酰胺等会产生刺激性气味;醋酸则会使纤维素分解,降低木材强度,并腐蚀与木材接触的金属构件。

现开发出不使用催化剂和溶剂的新工艺,即原料干燥后浸渍在酸酐中,之后除去多余乙酸酐,在密闭

反应釜中加热到120℃,反应1~6 h(取决于原料规格大小);反应完成后通入热气流,将未反应的酸酐及反应生成的醋酸除去。

该法生产成本较低,工艺简单,处理液可回收,获得了广泛的工业应用。

1.1.2 乙酰化木材的性能

乙酰化使木材的吸湿性显著降低,尺寸稳定性大大提高,耐腐蚀性、防火性能、抗紫外线性能等明显改善^[1]。乙酰化木材的胶合性能与胶种有关。使用间苯二酚-甲醛树脂(Resorcin-formaldehyde resin, RF)、苯酚间苯二酚-甲醛树脂(Phenol-resorcin-formaldehyde resin, PRF)时,乙酰化木材的木破率下降;使用水溶性异氰酸酯树脂(Emulsion polymer-isocyanate resin, EPI)时,干态剪切强度和木破率都有所增加,但湿态剪切强度有所下降。

对木材中主要成分的乙酰化研究表明:乙酰化的活性以木素最高,纤维素最低^[2];乙酰化使半纤维素的溶解性下降,平衡含水率降低,热稳定性增加,玻璃转化温度下降,原料分子量略有下降。半纤维素的这些变化,有利于改善木材的尺寸稳定性和耐水性;纤维素乙酰化后结晶度略有下降,是使木材具有热塑性的原因之一。另一方面,乙酰化可改善纤维素和塑性材料之间的相容性,有利于木塑复合材料的生产。

1.1.3 乙酰化木材的应用

1980年,日本开始乙酰化木材制作地板的商业生产,延续至今。目前,乙酰化木材多用于制作对稳定性和耐久性要求较高的产品,如车辆、运动器械、军事装备、建筑、室外家具等;乙酰化木材还可直接用于温湿度变化比较大的场所。利用乙酰化木材的热塑性,可将其单独或与其他合成高聚物共混热压成型,如乙酰化纤维制造的锥形挤压成型聚丙烯热塑复合材料,可制作大型扩音器平板、浴室门等。

乙酰化木材也可用于人造板生产。用乙酰化原料生产的刨花板,具有良好的尺寸稳定性和耐腐蚀性,但低密度乙酰化木材刨花板与普通木材刨花板相比,静曲强度(Modulus of rupture, MOR)、弹性模量(Modulus of elasticity, MOE)和内结合强度(Internal bond strength, IB)均有所下降^[3]。

总之,乙酰化木材技术相对成熟。如果乙酰化机理研究能有新的突破,开发出成本更低的乙酰化工艺,其应用范围还会扩大。在人造板及复合材料的开发方面,乙酰化木材产品的成本尚需降低,物理力学性能有待进一步改进。

1.2 其他酯化

1.2.1 酯化方法

除了乙酰化以外,也可以采用丙酐、丁酐、酰氯等酯化剂使木材酯化。有些酯化产品的性能优于乙酰化木材。如在 110 °C 时,相同反应时间下,丙酐化木材的增重率及尺寸稳定性,优于乙酰化木材。

采用丙酐、丁酐等一元酸酐对木材进行酯化,可用吡啶等作为溶剂和催化剂,也可用乙酸钾、乙酸钠、丙酸钠等作为催化剂。无溶剂、无催化剂条件下,一元酸酐的酯化反应温度和反应时间,与一元酸酐的分子量有关。由于空间位阻效应,酸酐分子量越大,所需要的反应温度越高,反应时间越长。如丁酐化温度 > 125 °C,己酐化反应温度 > 140 °C。

实木、单板等先用丙酮、乙醇、甲苯混合液抽提 4 h,然后在 105 °C 下干燥,冷却后加入苯甲酰氯的吡啶溶液,反应在 50 °C 或 65 °C 下即可进行。控制反应时间,可以获得不同的增重率,通常能 > 70%。反应后还需用丙酮洗涤,以除去残余的反应液。

为了进一步提高酯化木材性能,缩短反应时间,减少药品的消耗,降低生产成本,某些酯化处理可采用两步法:

先用草酸与纤维素羟基反应,再加入十六醇酯化,可缩短处理和洗涤时间;先用马来酸酐酯化木材,再用缩水甘油甲基丙烯酸酯和马来酸酐进行环状低聚酯化,可使产品软化点降到 80~140 °C^[4]。另外,先用药剂浸注原料,再进行加热,可以缩短反应时间,并减少药品的用量。加热可以采用微波方式。

木材也可以在无溶剂条件下,用脂肪酸氯、辛酰氯等进行酯化,反应中用氮气流带走副产物 HCl,产品具有热塑性^[5]。

乙酰化以外的其他酯化手段,目前均处在试验室研究阶段,有些酯化虽然可以改善木材的某些性能,但整体性能离实际需要尚有差距。生产成本的降低、药品的回收及反应机理,还需进一步的探究。

1.2.2 酯化机理

红外光谱和核磁共振分析发现,综纤维素酯化主要发生在无定形部分的 C-6 上^[1]。有研究提出,当体积较大或数量较多的侧链引入到木材中以后,木素的网状结构被打破,原料体积膨胀,分子间的相互作用减弱,自由空间扩大,从而赋予木材热塑性能^[6]。

另有研究表明,在吡啶作为溶剂和催化剂的条件下,木材的丙酐化属于准一级反应。通过测定一系列反应温度下的速率常数,可得出反应活化能^[7]。

丙酐化木材使用钾盐和钠盐作催化剂,如乙酸钾、乙酸钠及丙酸钠,可显著促进反应,而四硼酸钠则会阻碍反应。究其原因,乙酸钾、乙酸钠以及丙酸钠会使木材膨胀,而四硼酸钠使木材收缩。膨胀使酸酐易浸入木材细胞壁,而收缩则阻碍其渗入,从而导致木材了丙酐化率的差异。

1.2.3 酯化木材的性能

和木材乙酰化类似,丙酐化和其他一元酸酐酯化可使木材尺寸稳定性增加,防腐和耐久性增强,平衡含水率和吸水性下降,电绝缘性提高。

用酰氯及其他试剂酯化,亦可改善木材某些性能:棕榈酰氯等可使木材的尺寸稳定性和耐水性能增强;苯甲酐化等赋予木材抗紫外线性能;脂肪酸氯酯化具有去结晶作用,使产品获得热塑性,同时提高产品的热稳定性。

但此类酯化也会带来一些不利影响,如苯甲酐化会使细胞壁膨胀,单板拉伸强度大大降低^[8];普通酯化方法可产生酸性副产物,使木材降解,强度降低。反应副产物残留在木材中,使木材具有刺激性气味。但以碳酸钾为催化剂,在温和条件下进行乙烯酯化,可以避免木材强度降低和出现刺激性气味。

2 木材醚化

用丙烯腈、氯化苄等醚化剂与木材反应,取代木材羟基上的氢,生成相应的醚,即木材醚化。醚化目前主要有氰乙基化、苄基化、烯丙基化等方式。

2.1 氰乙基化

2.1.1 氰乙基化方法

最初的方法是将经过苯醇和热水抽提的木粉干燥后,以 NaOH 作为润胀剂和催化剂,与丙烯腈在 40 °C 左右反应。在碱浓度较低时,这种方法的润胀和催化效果较差;反之,又会造成丙烯腈及氰乙基化木材碱性水解。一种改进措施是:碱润胀时加入 NaSCN 或 KSCN。在保证取代度不降低的情况下,适当降低碱液的浓度,同时减少丙烯腈用量。另外,反应时采用微波加热,反应时间可由 4 h 缩短为 20 min^[9]。

2.1.2 氰乙基化木材的性能及应用

国外对木材及纤维素的氰乙基化研究,主要集中在产品的性能和应用上。研究发现,不同的木材和树皮经氰乙基化后,热流动温度约 250 °C,经氯溶胶处理后可降到 150 °C。如果反应之前采用高碘酸钠或氯化钠处理,或反应之后加入少量氯化铁、氯化铜等金属卤化物,产品的热流动温度会再下降^[10]。

氰乙基化木材及经过氯溶胶处理后的氰乙基化木材,热塑性良好,可单独制成膜、箔片或注塑成型部件,亦能和可降解塑料复合。日本柳杉等经氰乙基化后,得到的表面热熔产品,可在160℃下热压成型,或者和高密度聚乙烯复合,制备木塑复合材料,用于生产复合门窗框、扶梯、地板、汽车底板及仪表板等^[11]。

氰乙基化木粉或氰乙基化短剑麻,与质量分数为0.03%~0.16%的氯水反应后,制得的氯代氰乙基化产品可作为复合材料的基体树脂,与短剑麻或短苧麻纤维混合,在160℃、10 MPa下热压制得增强塑化植物纤维复合材料片材。此类复合材料的性能可与植物纤维增强聚合物基复合材料,甚至部分玻璃纤维增强聚合物基复合材料相媲美,如单向剑麻纤维/塑化木粉复合材料的MOE最高可达61.8 GPa, MOR最高达339.7 MPa。

不使用任何传统胶黏剂,氰乙基化木材纤维可在240℃热压成密度为0.75 g/cm³的纤维板,性能接近于普通木材的中密度纤维板。如果将氰乙基化纤维进一步氯化,则热压温度可降到130℃,产品MOR为35 MPa。在其中掺入质量分数为10%~20%的未改性木材纤维时,强度还会进一步增加^[10]。

含氮7%左右的氰乙基化纸浆具有水溶性,可用于造纸或生产木基功能材料;氰乙基化木材及其相关产品可以形成凝胶体或液晶状态,使其用途更加广泛;氰乙基化木材在适当的条件下水解后,可以作为离子交换剂;与通常的高性能介电材料氰乙基化纤维素相比,氰乙基化木材的介电常数更高,且具有较好的弹性和压电性能,可用于生产功能材料。

氰乙基化木材工艺当前的主要问题在于药剂回收和生产成本。另外,反应机理也需要深入、系统研究,为制定合理的工艺提供理论依据。

2.2 苄基化

2.2.1 苄基化方法

木粉以高浓度的NaOH水溶液作为润胀剂,以氯化苄作为醚化剂,在125℃左右反应4 h,即可获得苄基化木材。

苄基化过程中,以甲苯作稀释剂,可以改善物料在反应中的接触状况,有利于提高取代度;也可以使用高沸点溶剂,如正戊醇、辛醇或二甲苯等作稀释剂,以减少氯化苄的用量,但反应温度增高,时间延长。苄基化也可以在蒸汽相中进行,和液相反应相比,反应温度更高(120~160℃),反应时间更短;用微波加热可缩短苄基化反应时间^[12];在反应物中加季铵盐

(如四乙基溴化铵),可提高产品的增重率和醚化剂的利用率^[13]。

2.2.2 苄基化木材的性能及应用

不同木材苄基化后性能有一定的差异。如日本柳杉醚化后光泽性差、耐候性差,而日本赤松苄基化后可提高其抗弯强度、耐水性和尺寸稳定性。增重率115%的苄基化木材,可在100~150℃熔融,并可在一定条件下热压成为半透明的塑料薄片。环氧大豆油、聚己酸内酯等,可改进苄基化日本白桦的力学性能和热性能^[14]。

利用苄基化木材的热塑性,可制成多种复合材料。如将苄基化木材和聚丙烯共混挤出,再加上云母增强,可制备出高强度复合材料,用于制造混凝土模板等。木材苄基化后,用甲苯、二甲苯、亚枫等溶剂溶解后,可代替聚醚和异氰酸酯反应,制备聚氨酯泡沫材料及聚氨酯粘合剂。

在人造板生产中,增重率>38%的苄基化刨花制成的无胶刨花板,较普通刨花板,具有更好的尺寸稳定性和耐腐性,IB增强了1倍,MOR略有下降^[15];热磨机械浆进行苄基化改性后,生产的硬质纤维板,可作为无醛人造板,用于建筑、装修、家具等行业。

苄基化木材今后的研究重点在于:药品回收,降低成本和苄基化机理。

3 结语

木材塑化技术改变了木材的传统使用方式,为木材的应用开辟了新径。虽然近年来人们对木材和纤维素塑化产物的性能进行了大量研究,对反应机理、工艺条件、产品应用等进行了一定的探索,但仍然不够充分。如酯化、醚化的活性点,微波加热法和传统加热法的反应机理等,尚不够透彻。国内对国产木材塑化改性研究较少,尤其是氰乙基化及苄基化产品的性能及应用研究,均鲜见报道。

为了减少对石油产品的依赖,并使木材锯末等废料得到高效利用,今后的研究重点:减少药品用量,降低成本以及回收药品。另外,产品的物理力学性能与实际应用要求尚有距离,有待进一步改善。

参考文献:

- [1] Chang S T, Chang H T. Comparisons of the photostability of esterified wood[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71 (2): 261-266.
- [2] Tserki V, Zafeiropoulos N E, Simon F, et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on

- natural fibres[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(8):1110-1118.
- [3] Rowell R M. Acetylation of wood: Journey from analytical technique to commercial reality[J]. Forest Products Journal. 2006, 56(9), 4 - 12.
- [4] Gardea-Hernández G, Ibarra-Gómez R, Flores-Gallardo S G, et al. Fast wood fiber esterification. I: Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 1-8.
- [5] Wu J H, Hsieh T Y, Lin H Y. Properties of wood plasticization with octanoyl chloride in a solvent-free system[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37(5):363-372.
- [6] Mohamed Jebrane, Gilles Sébe. A novel simple route to wood acetylation by transesterification with vinyl acetate [J]. Holzforschung, 2007, 61(2):143-147.
- [7] Hill C A S, Jones D. The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides: The effect of chain length[J]. Holzforschung. 1996, 50(5):457-462.
- [8] Evans P D, Owenb N L, Schmid S, et al. Weathering and photostability of benzoylated wood[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 76(2):291-303.
- [9] 万东北, 尹波, 罗序中. 微波辐射作用下氰乙基化木材的制备[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(1):5-8.
- [10] Yamawaki T, Morita M, Sakata I. Production of thermally auto-adhered medium density fiberboard from cyanoethylated wood fibers[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1991, 37(5): 449-455.
- [11] Sarkar A, Pillay S A, Sailaja R R N, et al. Thermoplastic composites from cyanoethylated wood and high density polyethylene[J]. Journal of Polymer Materials, 2001, 18(4): 399-407.
- [12] 滕莉丽, 王科军, 郭国瑞. 微波作用下木材苯基化改性研究[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(1): 21-24.
- [13] 万东北, 罗序中, 黄桂萍, 等. 甘蔗渣苯甲基化改性研究[J]. 林业科技, 2005, 30(3): 57-59.
- [14] Yoshioka M, Uehori Y, Toyosaki H, et al. Thermoplasticization of wood and its application [C]. Rotorua, New Zealand: International symp on chemical modification of lignocellulosics, 1992: 155-162.
- [15] Kiguchi M. Chemical modification of wood surfaces by etherification III: Some properties of self-bonded benzylated particleboard[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1992, 38(2): 150-158.

(责任编辑 向琴)

《林产化学与工业》征订启事

《林产化学与工业》(双月刊, ISSN 0253-2417, CN 32-1149/S), 由中国林科院林产化学工业研究所、中国林学会林产化学化工分会主办, 全国林产化工行业的学术类期刊。

报道范围: 可再生木质和非木质生物质资源的化学加工与利用, 包括生物质能源、化学品和材料等, 植物资源的热转化、热化学转化和活性炭, 木材化学和制浆造纸, 生物质原料水解, 松脂及松香、松节油, 植物多酚, 林产香料、油脂、药物和生物活性物质, 木工胶黏剂, 树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的新研究成果。

逢双月月末出版, 大 16 开。国内外公开发行, 国内邮发代号: 28-59; 国外发行代号: Q5941。国内每期 15.00 元, 全年 90.00 元; 国外 \$ 15.00 元。

地址: 210042 南京市锁金五村 16 号

林化所内

电话/传真: 025-85482493

信汇: 中国林业科学研究院林产化学工业研究所
4301012509001028549

工商银行南京板仓分理处

Email: cifp@vip.163.com

http://www.cifp.ac.cn

《生物质化学工程》征订启事

《生物质化学工程》(双月刊, CN 32-1768/S, ISSN 1673-5854), 由中国林科院林产化学工业研究所主办, 是全国生物质化工行业的技术类刊物。美国《化学文摘》(CA)收录期刊、“中国期刊全文数据库”、“中文科技期刊数据库”、“万方数据—数字化期刊群”、“CEPS 中文电子期刊服务”全文收录。

主要报道: 松脂化学、生物质能源化学、生物质炭材料、生物基功能高分子材料、胶黏剂化学、森林植物资源提取物化学利用、环境保护工程、林纸一体化和林化工程设备等方面的研究成果。

读者对象 从事生物质化学工业、林产化学工

业、林业、农业、森工、能源、轻工、化工、环保、医药、食品、土产、商检、外贸等行业从事科研、教学、生产、经营、设计工作等相关人士。

出版发行: A4 开 56 页。单月 25 日出版。国内邮发代号 28-205, 每册 6.00 元, 全年 36.00 元。国外发行代号 BM 2743, 定价 \$ 36。亦可直接向编辑部订阅。

地址: 210042 南京市锁金五村 16 号

林化所内

电话/传真: 025-85482492

http://www.bce.ac.cn

E-mail: bce@vip.163.com