

研究与开发

无催化条件下乙酰化杨木的工艺与性能

柴宇博¹, 刘君良¹, 孙柏玲¹, 秦特夫¹, 储富祥²

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 中国林科院, 北京 100091)

摘要: 采用纯乙酸酐为处理液, 在无催化剂条件下, 分析反应温度和反应时间对乙酰化杨木增重率和反应速率的影响, 并测试乙酰化杨木的性能。结果表明: 随反应时间的延长和反应温度的升高, 乙酰化杨木的增重率增大, 密度略增, 抗胀率增大, 吸湿率减小; 乙酰化对杨木弹性模量和抗弯强度的影响不显著。红外光谱分析表明, 乙酰化木材中亲水性的羟基被乙酰基所取代, 形成疏水性基团酯基, 从而提高处理木材的尺寸稳定性。

关键词: 杨木; 乙酰化; 增重率; 红外光谱

中图分类号: S781.7; TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2015)01-0005-05

Processing and Properties of Acetylated Poplar Treated without Catalysts

CHAI Yu-bo¹, LIU Jun-liang¹, SUN Bai-ling¹, QIN Te-fu¹, CHU Fu-xiang²

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: In order to simplify the modification process and reduce the cost of wood acetylation, the authors developed a wood acetylation technology using pure acetic anhydride without any catalysts. Effects of reaction temperature and time on weight percentage gain (WPG) of the acetylated *Populus ussuriensis* wood were evaluated and physical and mechanical properties were tested. Testing results showed that the WPG of the acetylated wood improved with increased reaction temperature and time. Density and anti-swelling efficiency (ASE) of the acetylated wood improved with increased WPG. Effects of the acetylation on modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) in static bending were insignificant. Fourier transform infrared (FTIR) analysis indicated that hydrophilic hydroxyls of chemical components of the acetylated wood were replaced by acetyls and hydrophobic esters formed after acetylation, which explained why dimensional stability of the treated wood was improved.

Key words: poplar wood; acetylation; weight percentage gain; Fourier transform infrared

我国人工林杨树木材储量丰富, 但存在材质软、尺寸不稳定、易霉变腐朽等缺陷, 应用范围受限, 产品附加值低。国内外学者多年的研究已经证明, 乙酰化处理可大幅改善木材的尺寸稳定性和耐腐蚀性^[1-2], 是

一条提高木材材质等级、延长使用寿命、实现高值化利用的有效途径。

乙酰化处理是通过酸酐与木材半纤维素、部分纤维素和木质素中的羟基发生取代反应, 将乙酰基引入木材细胞壁使其充胀, 从而改善木材尺寸稳定性、生物耐腐蚀性和抗光降解性的一种化学改性方法。相比其他改性材产品, 乙酰化木材更加符合环境友好的要求, 所以具有很强的市场竞争力和广阔的应用前景。

收稿日期: 2014-02-17; 修改日期: 2014-11-26

基金项目: 林业公益性行业科研专项“木质纤维材料的固态酯化与压缩增强技术”(201104004)。

作者简介: 柴宇博(1981—), 男, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

木材乙酰化的过程中,通常添加硫酸、吡啶、醋酸盐或无水高氯酸镁等催化剂,以提高反应速率,即使在低温条件下也可达到很好的乙酰化效果^[3-4]。但是,无论采用何种催化剂,反应结束后都要将催化剂从多余的醋酸酐和醋酸中分离出来,增加了工艺的复杂程度和处理成本,不适合规模化生产^[5]。

此外,催化剂还会带来一些负面作用,如无机酸催化剂会降解木材中的多聚糖,使其力学性能降低;吡啶催化剂会导致木材颜色加深;采用醋酸盐催化剂,须先以醋酸盐预处理木材,干燥后再对木材乙酰化处理,处理过程复杂,反应周期长;高氯酸镁催化剂会同时加深木材颜色,损失木材强度^[6]。

不加催化剂的木材乙酰化处理虽然反应效率有所降低^[7-8],但处理液分离回收容易,工艺相对简单,处理成本相应降低。然而目前鲜有无催化条件下,木材乙酰化反应时间和温度控制的相关研究报道。鉴于此,笔者进行了无催化剂条件的杨木乙酰化工艺研究,考察反应温度和反应时间对杨木乙酰化程度及木材性能的影响,旨在开发低成本木材乙酰化的工艺,提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 乙酸酐 质量分数>97.0%,工业级,上海焦化有限公司提供。

2) 大青杨木材(*Populus ussuriensis*) 采自吉林省白河林业局,树龄 18 年,平均胸径 30 cm,气干密度 0.39 g/cm³,气干含水率 10%。

选取边材锯解成尺寸为 400 mm×25 mm×25 mm(纵向×径向×弦向)的试件 310 根,干燥至恒重后称质量。10 根一组,共 31 组,其中 30 组用于乙酰化处理,余 1 组作为空白对照组试样。

1.2 主要仪器与设备

1) 乙酰化反应容器 采用不锈钢材料自制,容积 2 L,设计压力 1.5 MPa,设计温度 200 °C,加热功率 1 kW。

2) 真空干燥箱 型号 HJ-ZK60,温度范围:常温~350 °C,真空范围:常压~-0.1 MPa。

3) 傅里叶变换红外光谱仪 型号 Impact 410,美国 Nicolet 公司制造。

1.3 乙酰化杨木的制备

采用单因素试验,选取 5 个反应温度(60、80、100、120、140 °C);在每个温度条件下,反应时间分别为 0.25、0.5、1、2、4、8 h,共计 30 次试验。

具体步骤:

1) 将试样置于反应容器中,负压状态下导入乙酸酐溶液,加压至 1.0 MPa,常温浸渍 1 h 后卸除压力,按设定的反应温度和反应时间条件进行木材乙酰化反应。

2) 反应结束,将反应液快速降温至 40 °C 以下,排出反应液,用水连续洗涤试样 72 h,清除木材内未反应的乙酸酐和反应副产物乙酸;

3) 取出试样,置于真空干燥箱中,保持真空度 -0.09 MPa 以上,试样干燥条件依次为:① 50 °C 下干燥 48 h;② 80 °C 下干燥 72 h;③ 105 °C 下干燥 48 h。至其质量恒定。

1.4 性能测试

1) 乙酰化反应程度:以乙酰化木材的增重率 WPG 和乙酰化反应速率 R 来表示,分别按照公式 1 和 2 计算。

$$WPG = \frac{m_a - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R = WPG/t \quad (2)$$

其中: m_0 —处理前试件的质量; m_a —处理后试件的质量; t —反应时间。

2) 乙酰化木材性能:选取 4 组不同增重率的乙酰化木材试样与未处理对照试样,分别按照 GB/T 1933-2009《木材密度测定方法》、GB/T 1934.2-2009《木材湿胀性测定方法》、GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度试验方法》、GB/T 1936.2-2009《木材抗弯弹性模量测定方法》,测试相关物理力学性能。

3) 乙酰化木材红外光谱分析:取不同增重率的乙酰化木材试样和空白样,分别磨成 40~80 目的木粉,采用溴化钾(KBr)压片法进行红外光谱测试分析。

2 结果与分析

2.1 乙酰化的反应程度

2.1.1 乙酰化杨木的增重率

图 1 显示,不同反应温度条件下,经过不同反应时间的乙酰化杨木的增重率。

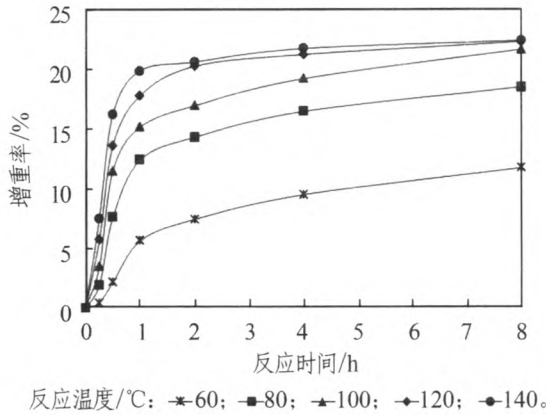


图 1 反应温度和反应时间对乙酰化杨木增重率的影响
Fig. 1 Effect of acetylation temperature and time on WPG of acetylated poplar

由图 1 可以看出,在反应温度相同时,乙酰化杨木的增重率随反应时间的延长而逐渐增大;在反应初期 1 h 内,增重率快速增长,之后的增速趋缓。

在反应时间相同条件下,乙酰化杨木的增重率亦随反应温度的升高而逐渐增大;但当反应温度高于 120 °C 后,增重率的变化趋稳,尤其当反应时间超过 2 h 后,120 和 140 °C 条件下乙酰化杨木的增重率均处于 20%~22%。

有研究提出,阔叶树种木材乙酰化的增重率最大可达 25%^[9]。在本试验中,在 120 °C、反应 2 h 时,乙酰化杨木的增重率为 20.26%,继续升温 and 延长时间对促进木材增重的作用不再明显,说明此时杨木的增重率已经接近最大值。与以硫酸为催化剂、反应温度 110 °C、反应 3 h 的杨木乙酰化工艺(增重率 17.2%)相比^[10],本研究采用未加催化剂、反应温度 120 °C、时间 2 h 的工艺,杨木增重效果更显著。

2.1.2 反应速率

图 2 显示反应温度和反应时间对杨木乙酰化反应速率的影响。

由图 2 可知,反应时间相同时,杨木乙酰化的反应速率随反应温度的升高而增大;在同一反应温度下的反应速率,均在反应 0.5 h 时达到最大,然后随着时间的延长而逐渐降低。

木材乙酰化是乙酰基与木材细胞壁中的羟基发生对位取代反应的过程。在反应初期,可被取代的羟基数量多,所以在一定温度条件下的反应速率较快;当大部分羟基完成了取代反应后,反应速率降低。当

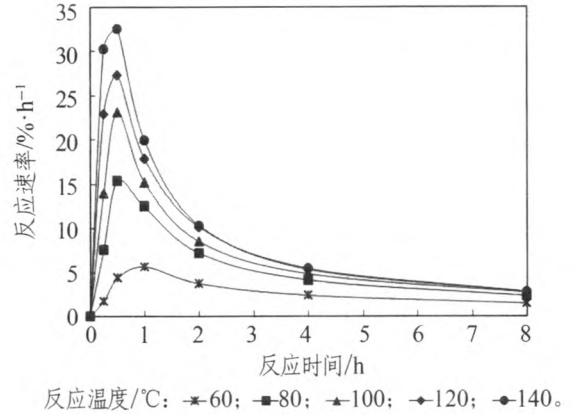


图 2 反应温度和反应时间对杨木乙酰化反应速率的影响
Fig. 2 Effect of acetylation temperature and time on reaction rate of acetylated poplar

反应时间超过 2 h 以后,120 和 140 °C 的反应速率曲线基本重叠并逐渐平缓,说明此时木材中羟基的取代反应基本完成。

2.2 乙酰化杨木的性能

不同增重率时,乙酰化杨木的性能检测结果,列于表 1;在不同环境湿度下的吸湿率,如图 3 所示。

表 1 不同增重率乙酰化杨木的性能

Tab. 1 Properties of acetylated poplar with different WPGs

增重率/ %	密度/ (g · cm ⁻³)	抗胀率/ %	MOR/ MPa	MOE/ GPa
0(对照)	0.39	—	56.8	8.45
5.7	0.40	25.6	58.7	8.65
10.5	0.41	47.7	60.2	9.16
15.2	0.43	56.9	61.5	8.72
19.9	0.46	71.1	54.2	8.30

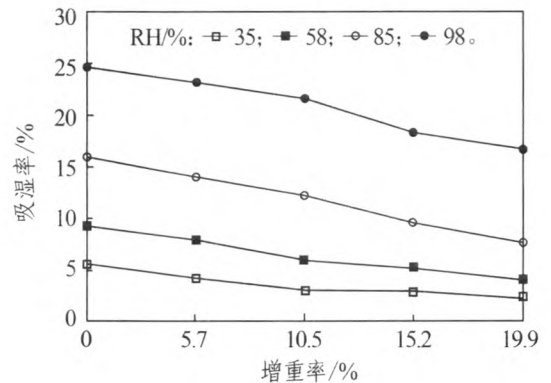


图 3 不同增重率的乙酰化杨木在不同湿度环境的吸湿性
Fig. 3 Absorptivity of acetylated poplar with different WPGs under different humidity conditions

2.2.1 物理性能

由表1结果可知,乙酰化杨木的密度随着增重率的增大而略有增加。乙酰化对木材同时具有增重和充胀作用,处理后木材质量增加的同时,体积亦发生膨胀,故木材密度的变化不明显。

乙酰化杨木的抗胀率随着增重率的增大而明显增强,尤其当增重率在15%以上时,杨木的抗胀率可达50%以上。这是由于乙酰基大于羟基,使细胞壁发生充胀,当乙酰化木材处于非干燥环境中时,细胞壁不会因吸湿或吸水而发生进一步的充胀,故木材的抗胀率提高。

从图3可以看出,随着环境相对湿度的提高,乙酰化杨木和未处理对照试样的吸湿率均增大;在相同的湿度条件下,未处理对照试样的吸湿率最大,而乙酰化杨木的吸湿率随增重率的增大而减小。表明乙酰化可显著降低杨木的吸湿性,提高其防潮抗湿性。

2.2.2 力学性能

表1结果亦显示,随着增重率增大,乙酰化杨木的MOR和MOE表现出呈先增后降的趋势,但不同增重率乙酰化杨木的力学指标值之间差异不大。说明乙酰化反应对木材力学性能的影响并不显著,与已有研究结果基本一致^[11-12]。

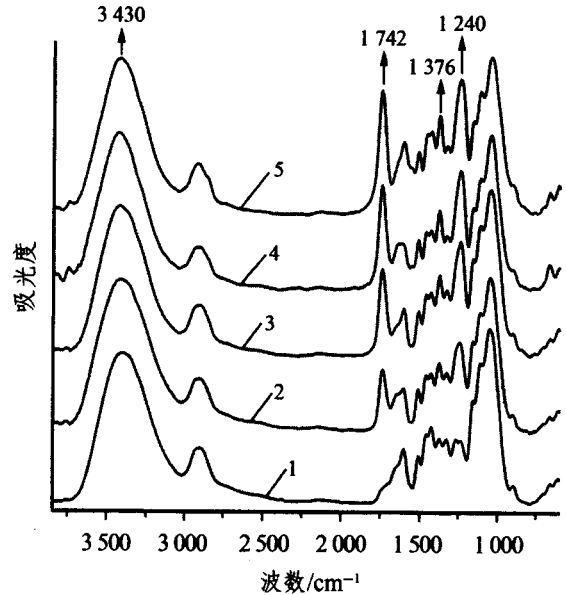
乙酰化处理有两种竞争效应影响木材的力学性能:一方面,可使木材在一定相对湿度下的平衡含水率降低,提高木材的抗拉强度、抗弯强度和弹性模量;另一方面,乙酰化处理木材时,较长时间的加热,细胞壁中产生副产物醋酸,会引起细胞壁降解,导致乙酰化杨木力学性能的下降^[13]。

在本试验中,由于两种效应的交互影响,导致乙酰化杨木的MOR和MOE分别在增重率约15%和10%时达到最大;之后随着增重率的增加,乙酰化处理木材试样的MOR和MOE,接近或低于未处理对照试样。

2.3 乙酰化杨木的红外光谱分析

图4为不同增重率乙酰化杨木的红外光谱图。

为了便于比较,以 3430 cm^{-1} 处羟基的伸缩振动峰为基准,对不同增重率乙酰化杨木试样的红外光谱图进行归一化处理。可以明显地看出,在 1742 cm^{-1} 处表示乙酰基中羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动的特征峰, 1376 cm^{-1} 处表示甲基($\text{C}-\text{H}$)弯曲振动的特征峰,以及



WPG/%: 1—0; 2—5.7; 3—10.5; 4—15.2; 5—19.9。

图4 不同增重率乙酰化杨木的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of acetylated poplar with different WPGs

1240 cm^{-1} 处表示酯类官能团碳氧单键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)弯曲振动的特征峰^[14],其吸光度均呈现随木材增重率的增大而增强。说明增重率越高,羟基的取代率越大,形成疏水性基团酯基的数量越多,从而有效提高木材的尺寸稳定性。

3 结论

1) 在未添加任何催化剂的条件下,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应2h的乙酰化杨木的增重率超过20%,接近阔叶树种木材乙酰化的最大增重率25%,表明无催化剂作用木材乙酰化工艺的可行性,为今后简化工艺、降低成本,提供了技术依据。

2) 无催化剂条件下,乙酰化杨木的增重率,随反应时间的延长和反应温度的升高而增大;乙酰化反应速率随温度升高而加快,随反应时间延长呈先快后慢的变化趋势。

3) 随着增重率的增加,乙酰化杨木的密度略有增大,吸湿率减小,抗胀率增强,乙酰化对杨木弹性模量和抗弯强度的影响不显著。

4) 红外光谱分析表明,经过乙酰化处理,杨木化学成分中亲水性的羟基被乙酰基所取代,形成疏水性基团酯基,从而提高了木材的尺寸稳定性。

参考文献:

- [1] Chang H T, Chang S T. Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acetylation [J]. Bioresource Technology, 2002, 85(2):201-204.
- [2] 刘正添,邢善湘. 木材液相乙酰化处理及处理材尺寸稳定性和耐腐性的研究[J]. 木材工业,1991,5(1): 20-24.
- [3] Papadopoulos A N. Pyridine-catalyst acetylation of pine wood: influence of mature sapwood vs juvenile wood[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2006, 64(2):134-136.
- [4] Eiichi Obataya, Kazuya Minato. Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood at low temperatures I: simplified method using a mixed reagent[J]. Journal of Wood Science, 2009, 55(1):18-22.
- [5] Rowell R M, Simonson R, Tillman A M. Acetyl balance for the acetylation of wood particles by a simplified procedure [J]. Holzforschung, 1990, 44(4):263-269.
- [6] Li J Z, Furuno T, Zhou W R. Properties of acetylated wood prepared at low temperature in the presence of catalysts [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2009, 29(3): 241-250.
- [7] Rowell R M, Tillman A M, Simonson R. Acetylation of lignocellulosic material; US, 4804384[P]. 1989-02-14.
- [8] Rowell R M. Acetylation of wood[J]. Forest Products Journal, 2006, 56(9):4-12.
- [9] Beckers E P J, Militz H. Acetylation of solid wood[C]// Second Pacific Rim bio-based composites symposium. Vancouver, Canada, 1994:125-135.
- [10] 曲保雪,秦特夫,储富祥,等. 乙酰化木材用作家具材料的性能分析[J]. 木材工业,2012,26(3): 25-28.
- [11] Birkinshaw C, Hale M D. Mechanical properties and fungal resistance of acetylated fast grown softwoods [J]. Irish Forestry, 2002, 59(1-2): 49-58.
- [12] Dreher W A, Goldstein I S, Cramer G R. Mechanical properties of acetylated wood[J]. Forest Products Journal, 1964, 14(2): 66-68.
- [13] Callum A S Hill. Wood Modification: chemical, thermal and other processes [M]. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd. 2006: 58.
- [14] 秦特夫,阎昊鹏. 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): 17-23.

(责任编辑 向琴)

行业简讯

中国林业产业联合会新增四分支机构

2014 年 12 月,中国林业产业联合会金融分会、流通分会、人力资源发展促进会和森林矿泉水促进会 4 个分会在京成立。

在全球经济增长缓慢的新常态下,我国经济正在加速结构性转轨,林业产业加快转型升级,金融资本、数据信息、人才技术、生态资源等产业发展要素的规范和提升,已成为我国林业企业立足长远、提质增效、创建品牌的新动力和源泉。鉴于此,中国林业产业联合会围绕林业产业要素,新增 4 个分支机构,将在政府、企业和市场之间,搭建更为有效提供信息交流、协调服务的桥梁。成立和完善分支机构,是中国林业产业联合会落实国家林业局发展生态林业、民生林业总任务的重要举措。

金融分会,将重点解决林业产业发展资金短缺,帮助企业拓宽林业投融资渠道,提高林业金融资源配置效率;帮助林业企业识别、规避、防范相关风险;为林业企业和金融机构搭建沟通平台,促进金融资本进入林业领域的优势产业和潜力项目。

流通分会,将以林业产业信息网络建设平台为基础,引导林业企业开展林产品信息数据化应用等基础信息建设,为企业提供行业综合服务;推进林产品技术标准与规范编制工作,提升优质林产品形象,维护行业利益;组建具有林业行业自主权的林产品特色营销流通体系,拓展林产品网络营销渠道,缩短林产品从森林到消费者之间的距离。流通分会还将发挥“服务、协调、自律、维权”功能,加强行业管理,沟通行业信息,协调行业内部关系,建立健全行业自律机制,规范组织成员的经营行为,推动森林产品安全、健康和有序发展。

人力资源发展促进会,旨在帮助会员单位了解和掌握最新林业产业扶持政策,建立信息交流渠道,搭建企业与政府的互动平台,帮助会员企业依靠科技创新和人才优先战略,走规范化、集团化、现代化的发展道路;充分发挥桥梁纽带作用,为人才和企业畅通链接渠道;发挥创新平台作用,促进科技成果向现实生产力转化。

本刊讯