

木材表面非极化原理的研究 II.

木材与苯乙烯接枝共聚过程中化学官能团和表面极性的变化

阎昊鹏* 秦特夫

摘要 通过对杉木、杨木木材及其主要成分在与苯乙烯接枝共聚反应过程中化学官能团及临界表面张力变化的研究,探讨了木材各化学组成在接枝共聚过程中的反应性能和对木材表面极性的影响。研究表明:木材可与苯乙烯发生接枝共聚反应,反应只在木素和苯乙烯之间进行。木材与苯乙烯接枝共聚可降低木材临界表面张力,即降低木材表面自由能,从而有效地改善木材的极性。

关键词 接枝共聚;化学官能团;临界表面张力;接触角

Study on the Mechanism of Wood Surface Non-polarization Part II. Changes of Chemical Functional Group and Surface Polarity in the Process of Wood Grafting with 1-Phenylethene

Yan Haopeng Qin Tefu

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

Abstract In this report, the graft copolymerization of 1-phenylethene and the main components of two wood species of Chinese Fir (*Cunninghamia lanceolata*) and Poplar 'Sanbei No. 1' (*Populus nigra* × *P. simonii*) were investigated. The results showed wood could graft copolymer with 1-phenylethene, the grafting reaction was between 1-phenylethene and lignin, while cellulose and hemicellulose did not take part in the reaction. The graft copolymerization of wood decreased the critical surface tension of the wood, thus it was a useful method of wood surface non-polarization.

Keywords Graft copolymering; Chemical functional group; Critical surface tension; Contact angle

木材是由纤维素、半纤维素和木素组成的天然高分子材料。由于木材表面大量极性官能团的存在,在木-塑材料的复合过程中,亲水性的木质材料与憎水性的热塑性材料之间,因存在着较高的界面能差使两种材料很难达到充分的表面相互容和。此外,木材表面之间的氢键作用也使木粉在热塑性材料中不能均匀分散,从而影响了木-塑复合材料的复合性能。因此,改善木材表面的极化程度,降低木材表面与热塑性材料之间的界面能差,是提高木-塑材料复合性能的有效途径之一。

在木材表面进行接枝共聚反应是改善木材表面极性、降低材料间界面能差的有效方法之一。通过接

枝共聚反应使木材表面形成类似热塑性材料化学结构的表面分子层,降低木质材料与热塑性材料复合时两相间较高的界面能差,使木-塑材料间达到更有效地复合。本文通过研究木材及其主要成分在与苯乙烯接枝共聚反应过程中化学官能团及临界表面张力的变化,探讨了木材各化学组成在接枝共聚过程中的反应性能及对木材表面极性的影响,为木-塑复合材料的深入研究提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试材为杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 和三北一号杨 (*Populus nigra* × *P. simonii*)。试材木粉及从中分离出的纤维素和半纤维素用于红外分析。接触角测定试件尺寸 20 mm × 20 mm × 100 μm。

收稿日期 1999-07-26
此项研究为国家自然科学基金资助项目中的部分工作
* 中国林业科学研究院木材工业研究所助理研究员,北京 100091

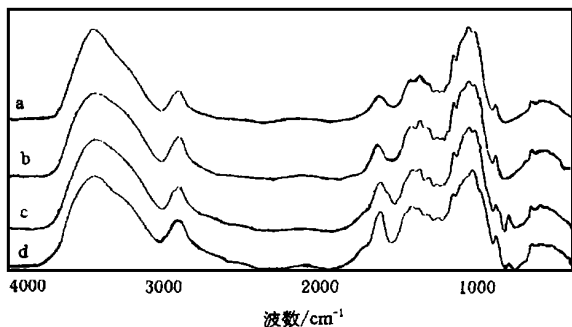
1.2 试验方法

纤维素、半纤维素的分离 参照文献 [1]
与苯乙烯的接枝共聚 以 30 g 二甲亚砜为溶剂,将约 1 g 绝干试验样品与 2 g 苯乙烯在溶剂中混合,加入引发剂过氧化氢 0.5 mL,并通入保护气体氮气。密封反应器在室温下振荡反应 48 h 反应终了将反应产物过滤抽干,收集产物,以苯为溶剂,索氏提取反应产物 24 h 产物的接枝共聚率 (%) = (产物质量 - 样品质量) / 样品质量。
红外光谱测定采用 KBr 压片法,在 Nicolet Im-pact-410 型 FTIR 光谱仪上测定 用投影法测定木材表面对不同溶液的静态接触角 测量精度 ± 2°

2 结果讨论

2.1 木材及其主要成分在与苯乙烯接枝共聚过程中化学官能团的变化

相同条件下,木粉、纤维素和半纤维素与苯乙烯接枝共聚反应的结果表明,木粉反应产物质量较反应前增加,而纤维素和半纤维素反应产物质量则未增加。杉木和杨木木粉与苯乙烯反应的接枝共聚率分别为 22.88% 和 21.25%。

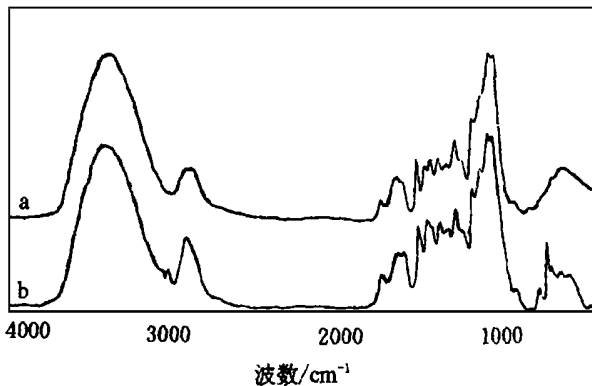


a. 未处理纤维素; b. 处理后纤维素;
c. 未处理半纤维素; d. 处理后半纤维素

图 1 杉木纤维素、半纤维素接枝共聚前后的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of Chinese Fir cellulose and hemicellulose before and after graft copolymerization

杉木和杨木纤维素、半纤维素及木粉接枝共聚反应前后的傅立叶红外光谱图相似。图 1 和图 2 为杉木纤维素、半纤维素及木粉接枝共聚反应前后的傅立叶红外光谱图。由上述两图可以发现,纤维素和半纤维素反应前后其红外光谱未发生变化,而杉木木粉改性后,其红外光谱较反应前官能团发生了明显变化:在 3 026, 1 604, 754 和 697 cm⁻¹ 处出现了表征苯环特征的新的吸收峰, 2 917 cm⁻¹ 和 1 454 cm⁻¹ 表征亚甲基 C-H 振动的吸收峰较反应前有所增强 新吸收峰的



a. 处理前; b. 处理后

图 2 杉木木粉接枝共聚反应前后的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of Chinese Fir before (a) and after (b) graft copolymerization

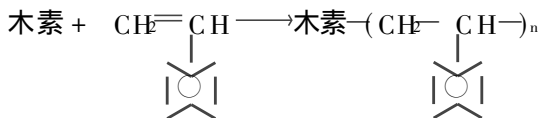
归属见表 1 这表明纤维素和半纤维素在引发剂作用下也不与苯乙烯发生接枝共聚反应,而木材则可在相同条件下参与反应。

表 1 接枝共聚反应新吸收峰的归属

Tab. 1 New IR absorption peak assignment after graft copolymerization

新吸收峰 / cm ⁻¹	归 属
3 026	芳环上 C-H 伸缩振动
1 604	芳环上 C=C 骨架振动
754	—取代芳环上 C-H 面外变形振动
697	—取代芳环上 C-H 面外变形振动

在引发剂作用下,木材中纤维素和半纤维素不与苯乙烯发生接枝共聚反应,而木材却有较高的接枝共聚率这一测定结果可判定:是木材中的木素部分与苯乙烯发生接枝共聚反应。其反应可表示为:



木材中木素、纤维素和半纤维素与苯乙烯接枝共聚反应的结果与其各自的化学结构有关系。木素主要以愈疮木基丙烷和紫丁香基丙烷结构基团存在于针叶树材和阔叶树材中,这些结构单元在接枝共聚反应中能形成稳定的酚氧游离基,表现为聚合抑制剂参与共聚反应 [2]。纤维素和半纤维素属于糖类高分子化合物,结构较为稳定,不形成游离基,因而不与苯乙烯发生接枝共聚反应。

2.2 木材与苯乙烯接枝共聚前后接触角的变化

液体在固体表面的润湿能力用接触角表示。通过 Zisman 等人提出的半经验公式,可测定对已知表面张力不同极性溶液在固体表面的接触角,来估测固体表面的自由能。Zisman 半经验公式为:

$$\cos \theta = 1 + b(V_c - V_{lv})$$

式中: θ — 接触角; γ_{LV} — 液体对空气的表面张力; γ_c — 接触角为零时的表面张力, 即临界表面张力。

临界表面张力 γ_c 虽不是固体表面的自由能, 但却反映了固体表面自由能的大小^[3,4]。本研究据此概念测定杉木与苯乙烯接枝共聚反应前后临界表面张力的变化。

表 2 为杉木和杨木与苯乙烯接枝共聚反应前后对具有不同表面张力的溶液接触角的余弦值。以接触角余弦值 $\cos\theta$ 为纵坐标, 以液体表面张力 V_{LV} 为横坐标, 所得拟合直线与 $\cos\theta = 0$ 的直线交点的横坐标即为临界表面张力 V_c , 如图 3 所示。

表 2 木材在接枝共聚反应前后不同溶液中接触角余弦值

Tab. 2 The contact angle for various liquids on wood before and after graft copolymerizing					
溶液 种类	表面张力 γ_{LV} $\times 10^{-3} \text{ N/m}$	杉木 $\cos\theta$		杨木 $\cos\theta$	
		未处理材	处理材	未处理材	处理材
水	72.4	0.391	0.341	0.500	0.358
CaCl ₂ 水 = 5: 95	73.5	0.5	0.225	0.651	0.208
= 10: 90	74.9	0.208			0.139
乙二醇: 水 = 10: 90	68.6	0.469	0.454	0.743	0.438
= 20: 80	66.3	0.643	0.407	0.788	
= 30: 70	63.3	0.375	0.342	0.799	0.391
= 42.5: 57.5	58.6	0.559	0.500	0.788	0.470
= 55: 45	55.6	0.875	0.545	0.955	0.469

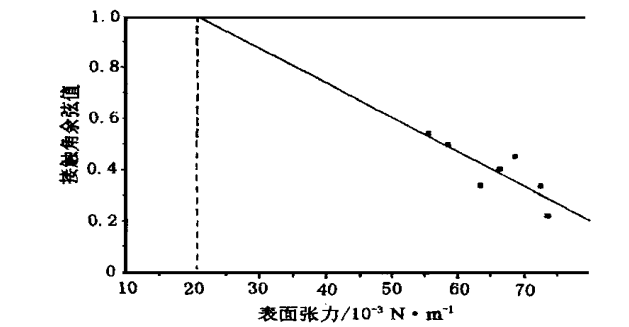


图 3 溶液表面张力与改性杉木接触角余弦值的关系

Fig. 3 The relationship between the liquid surface tension and the cosine of the contact angle on treated Chinese Fir

(上接第 15 页)

3 结论

对杉木边材、杉木心材、毛白杨边材表面涂饰不同浓度的壳聚糖溶液进行木材表面处理, 处理前后其色度学特征略有变化, 壳聚糖处理木材表面的最佳浓度是 2.0%, 对表面的进一步着色或涂饰无大影响。

4 参考文献

杉木和杨木改性前后木材的临界表面张力见表 3。改性后杉木和杨木各自的临界表面张力均低于改性前, 说明接枝共聚过程可有效地改善木材的极性, 使木材表面自由能降低。杉木和杨木在改性前临界表面张力相差较大, 改性过程使木材表面形成类似热塑性材料化学结构的表面分子层, 因而改性后杉木和杨木临界表面张力相差不大。

表 3 杉木和杨木改性前后木材的临界表面张力

Tab. 3 Critical surface tension of Chinese Fir and Poplar ‘Sanbei No. 1’ before and after copolymerization

树种	临界表面张力 $\times 10^{-3} \text{ N/m}$	线性拟和相关系数 R
杉木	42.5	-0.7446
杨木	51.5	-0.86022
改性杉木	20.6	-0.82322
改性杨木	20.8	-0.81947

3 结论

1) 在引发剂作用下, 木材可与苯乙烯发生接枝共聚反应。共聚反应在木素和苯乙烯之间进行, 纤维素和半纤维素不与苯乙烯发生接枝共聚反应。

2) 木材与苯乙烯的接枝共聚可降低木材的临界表面张力, 即降低木材表面自由能, 有效改善木材的极性。

4 参考文献

1 Rowell R M. Acetyl Distribution in Acetylated Whole Wood and Reactivity of Isolated Wood Cell-wall Components to Acetic Anhydride. Wood and Fiber Science, 1994, 26(1): 11~ 18
2 李延, 等. 蔗渣硫酸盐木素与丙烯酰胺接枝共聚的研究. 广东造纸, 1988, 1: 6~ 11
3 Nguyen T. Polar and Dispersion Force Contributions to the Total Surface Free Energy of Wood. Wood Sci. & Tech., 1978, 12: 63 ~ 74
4 Chen M-J. Alteration of the Surface Energy of Wood Using Lignin-(1-phenylethene) Graft Copolymers. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1995, 15(2): 287~ 302

1 蒋挺大编著. 甲壳素. 北京: 中国环境科学出版社, 1996
2 段新芳, 李坚, 刘一星. 壳聚糖前处理提高木材表面染色效果的研究. 木材工业, 1997, 11(3): 9~ 12
3 段新芳. 甲壳素和壳聚糖的研究及其在农林业中的应用. 世界林业研究, 1998, 11(3): 9~ 14
4 平林彦彦. 壳聚糖木材表面改性. 涂装工学, 1997, 22(10): 440~ 445
5 汤顺青主编. 色度学. 北京: 北京理工大学出版社, 1990, 97~ 102