

多元羧酸类化合物对木材大压缩量变形的固定作用

方桂珍 崔永志 常德龙*

摘要 以多元羧酸类化合物为酯化剂、以无机盐类为催化剂的交联体系是一类新型的水溶性、无毒害、无污染、木材交联反应未采用过的非甲醛系试剂交联体系。本文研究了这类非甲醛系试剂对木材大压缩量变形的固定作用,结果表明浓度 9% 的 1, 2, 3, 4- 羧基四羧酸处理大青杨试件, 干状态的变形恢复率较低, 沸水中变形恢复率接近于 27. 01%。用 1, 2, 3, 4- 羧基四羧酸交联处理木材可以固定压缩变形, 适宜的树脂浓度为 9%。材色由偏红向偏黄方向转变。

关键词 非甲醛系交联; 多元羧酸类化合物; 压缩木; 大压缩量变形; 变形恢复率

Fixation of Heavy Compression Deformation of Wood Treated with Polycarboxylic Acids

Fang Guizhen Cui Yongzhi

Chang Delong

(Northeast Forestry University, Harbin 150040) (Paulownia Research Center, Ministry of Forestry, Zhengzhou 450003)

Abstract Polycarboxylic acids acts as esterification agents and inorganic salts acts as catalyst in wood crosslinking reaction. A new water soluble non-formaldehyde crosslinking system was composed of these two chemicals with characteristics of poison-free and pollution-free. This paper discussed permanent fixation of heavy compression deformation of wood by using the system. Recovery of *Populus ussuriensis* wood treated with 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) with 9% concentration was very low in dry condition. Recovery was nearly 27. 01% by immersion in boiling water. The specimen were permanently fixed with the system by suitable concentration, e. g. 9%. Surface color of the specimen slightly varied from red to yellow.

Keywords Non-formaldehyde crosslinking; Polycarboxylic acids; Compressed wood; Heavy compression deformation; Recovery

在木材科学研究领域, 已往对木材交联反应的研究局限于以甲醛等醛类为交联剂, 以无机酸类为催化剂。这类交联反应不仅污染环境、有害人类健康, 而且降低木材的物理力学性能, 难以实际应用。近年来以气相 SO_2 催化的甲醛化反应, 尽管减少了化学降解, 但是仍会污染环境。因此, 探索用于木材交联反应的非甲醛系试剂, 改变催化作用过程并揭示新型交联剂与催化剂的反应机理, 是国内外木材科学学者普遍关注的前沿研究之一。作者以无毒害、无污染、在

木材改性研究中未采用过的一类非甲醛系列试剂——多元羧酸类化合物为交联剂, 以无机盐类及含氮化合物为催化剂, 采用 FTIR 和 CP/MAS ^{13}C NMR 等光谱技术推测了反应机理, 确立了交联酯化反应参数(酯化度、羰基比、交联度), 定量地表征多元羧酸类化合物与木材化学组分交联反应过程及化学结构变化^[1]。

木材横纹压缩处理不仅可提高木材的物理力学性能^[2], 保持木材的固有优良品质, 同时引入的低分子化合物兼具耐腐、阻燃及耐候等作用。因而对提高木材科学理论研究水平和开发低质材的新用途均具有重要的学术价值和实用意义。对于木材大压缩量

收稿日期 1997-09-22

本课题为国家自然科学基金项目

* 本文作者分别为东北林业大学副教授, 工程师, 哈尔滨 150040; 林业部泡桐研究开发研究中心, 工程师, 郑州 450003

变形研究的关键是木材压缩变形后的固定技术。作者对此曾做过研究^[3,4]。本文研究了多元羧酸类化合物 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸对木材大压缩量变形的固定作用, 并进行了初步分析。

1 试验方法

1.1 试验材料

木材试样 用于压缩处理的试材树种为大青杨 (*Populus ussuriensis*), 试件尺寸为 20 mm × 20 mm × 30 mm ($R \times T \times L$)。用于测定抗胀(缩)率 (ASE)、阻湿率 (MEE)、增重率 (WPG) 和材色的试材树种为美国扁柏 (*Chamaecyparis lawsoniana*), 西加云杉 (*Picea sitchensis*), 试件尺寸为 30 mm × 30 mm × 5 mm ($R \times T \times L$)。所有试件在处理前用苯-乙醇(体积比 2:1)溶液抽提 72 h。

交联处理液 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸(简写 BTCA)和催化剂 NaH_2PO_2 。

1.2 交联处理

将试件置于浸渍器中, 减压处理 1 h, 通入交联处理液, 室温浸渍 5 日。浸渍后试件气干 12 h, 于 85 °C 加热 1 h, 然后于 160 °C 加热 1 h, 处理后试件水洗 60 min。

1.3 吸湿试验

试件置于 20 °C, 相对湿度 65% 的容器内二周, 测定试件的重量和体积。

1.4 木材的横纹压缩

浸渍交联剂后的木材试件, 气干 24 h, 然后于 50 °C 烘干 6 h (含水率 12% ~ 17%), 再将试件于 150 °C 恒温下压至预期压缩率后保持 1 h。试验中压缩率为 55%。

1.5.1 木材表面材色参数测定 采用 SC-1 型色差仪测定酯化前后木材表面材色参数。

1.5.2 木材横纹压缩率计算

$$C = \frac{T_0 - T_c}{T_0} \times 100\%$$

式中: C —横纹压缩率;

T_0 —压缩前烘干试件横向厚度;

T_c —压缩后干试件横向厚度。

1.5.3 压缩木的变形恢复率测定 循环膨胀和最终变形恢复试验按文献[3]方法进行。

变形恢复率计算:

$$R = \frac{T_r - T_s}{T_0 - T_c} \times 100\%$$

式中: R —变形恢复率;

T_r —回弹后试件的厚度;

T_c —压缩后试件的厚度;

T_0 —压缩前试件的厚度。

1.5.4 交联木材尺寸稳定性参数测定 处理木材的尺寸稳定性的评价方法和计算按文献[3]进行。

2 试验数据分析与讨论

2.1 木材的尺寸稳定性能评定

用 BTCA 和 NaH_2PO_2 酯化处理美国扁柏和西加云杉木材, 其抗胀(缩)率、阻湿率、增重率和体积膨胀率测定结果分别见图 1、图 2 和图 3。

如图 1 所示, 随着 BTCA 浓度的增加, 美国扁柏和西加云杉木材的 ASE 增大。在浓度 9% 时, 两种木材的 ASE 分别为 57.2% 和 55.45%, 表明经酯化反应后, 无定形区的游离羟基减少, 一般充胀效应产生的 ASE 值较低, 而由交联试剂与木材细胞壁物质作用产生的 ASE 值较高, 因此, 上述 ASE 数据表明 BTCA 与木材细胞壁组分间存在交联反应。

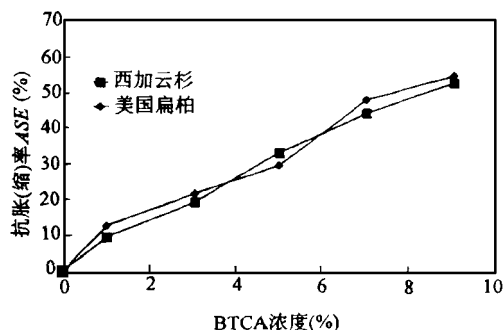


图 1 不同浓度 BTCA 处理西加云杉和美国扁柏木材的抗胀(缩)率

Fig. 1 ASE of *Picea sitchensis* and *Chamaecyparis lawsoniana* treated with different BTCA concentrations

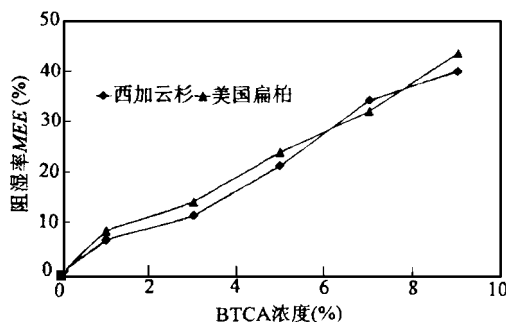


图 2 不同浓度 BTCA 处理西加云杉和美国扁柏木材的阻湿率

Fig. 2 MEE of *Picea sitchensis* and *Chamaecyparis lawsoniana* treated with different BTCA concentrations

随着 BTCA 浓度的变化, MEE 与 WPG 的变化

趋势(图 2, 图 3)与 ASE 相似。在图 3 中可以看出 BTCA 的浓度增大, 增容率(BE)随之增加, 但增加缓慢。表明抗胀(缩)和阻湿效应主要是由 BTCA 与木

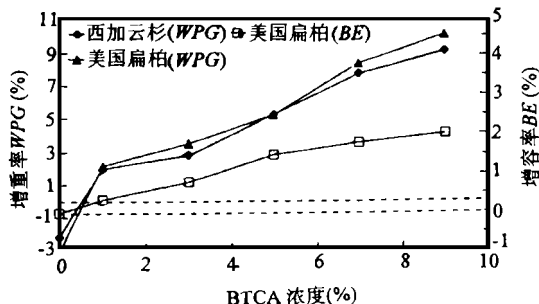


图 3 不同浓度 BTCA 处理西加云杉和美国扁柏木材的增重率和增容率

Fig. 3 WPG and BE of *Picea sitchensis* and *Chamaecyparis lawsoniana* treated with different BTCA concentrations

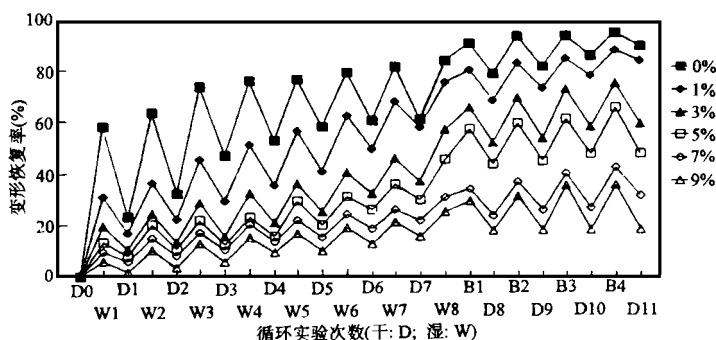


图 4 不同浓度 BTCA 浸渍压缩木经水浸、烘干和煮沸多次循环试验的变形恢复率

Fig. 4 Effects of drying wetting and boiling cycles on recovery of compressed wood specimens treated with different BTCA concentrations

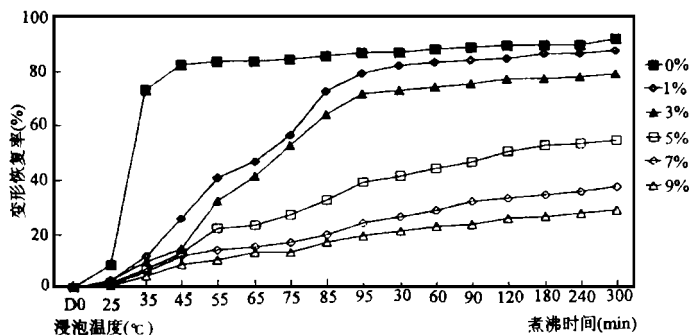


图 5 不同浓度 BTCA 处理压缩木试件随着水温度上升的变形恢复率

Fig. 5 Recovery of compressed wood specimen treated with different BTCA concentrations with increasing temperature

材组分交联作用产生的, 同时也存在少量的充胀作用。这一充胀是由 BTCA 分子内未发生交联反应部分产生的。在推测反应机理研究中已证实: 在催化剂作用下, 提高温度使 BTCA 与木材组分经酸酐反应中间体形成酯, 平均每一 BTCA 分子中有 2~3 个羧基发生酯化交联反应^[1]。

2.2 BTCA 对木材大压缩量变形的固定作用

以 BTCA 作为木材大压缩量变形的定型试剂, 处理大青杨压缩木的多次循环膨胀试验结果见图 4。

分析图 4 可以看出: 由于在热压过程中木材与 BTCA 分子形成了酯交联化合物, BTCA 对大青杨木材的横纹大压缩量变形有明显的固定作用。如图 4 所示, 未浸渍 BTCA 的试件在第一次室温水浸泡后, 变形恢复率达 62%(湿状态), 八次循环后趋于恒定, 变形恢复率达到 81%(干状态), 最后变形恢复率为 92%(湿状态)。随着 BTCA 浓度提高, 变形恢复率

依次减小。BTCA 浓度 1% 和 3% 处理的试件, 变形恢复率较高; BTCA 浓度 7% 处理的试件变形恢复率降低, 经沸水四次循环(B4)试验后, 变形恢复率增加至近 24%(干状态)。9% 浓度的 BTCA 处理试件, 无论是常温水或沸水 12 次循环试验后, 变形回弹都较小, 其干状态的变形恢复率接近于 16%。

BTCA 浸渍大青杨木材横向压缩木的最终膨胀试验结果见图 5。未用 BTCA 处理的试件随着水温上升变形恢复率增加很快, 在 40 °C~50 °C 时趋于恒定, 最终变形恢复率达到 91%。BTCA 浓度 1% 和 3% 处理的试件随着水温上升变形恢复也较快。7% 浓度 BTCA 处理的试件变形恢复较慢, 压缩变形恢复率最终达到 35.45%。BTCA 浓度 9% 处理的试件在沸水中长时间浸泡, 体积比较稳定, 变形恢复率 27.01%。

2.3 交联酯化对木材表面材色的影响

用 BTCA 酯化处理的美国扁柏和西加云杉木材, 材色参数的变化见表 1。

从表 1 的数据可以看出: 用 BTCA 酯化处理美国扁柏木材材色的明度指数

表 1 不同浓度 BTCA 处理木材的表面材色变化
Tab. 1 Changes of wood surface colour treated with
different BTCA concentrations

浓度 (%)	材色参数变化											
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔAg^*	ΔC^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔAg^*	ΔC^*
美国扁柏						西加云杉						
0	1.84	-1.36	6.29	6.69	10.52	4.07	0.80	-0.09	4.31	4.38	3.02	4.14
1	2.65	-1.21	5.42	6.15	9.01	3.29	0.97	-0.50	5.19	5.30	4.17	4.92
3	2.30	-2.47	5.75	6.67	11.39	2.67P	0.10	-1.08	3.73	3.88	6.28	3.18
5	0.10	-0.07	6.05	6.05	7.90	4.57	0.30	-1.40	3.49	3.77	5.24	3.19
7	1.03	-0.96	5.81	5.98	9.04	3.78	0.10	-1.40	3.65	3.91	5.64	3.10
9	0.36	-0.32	6.32	6.36	8.71	4.64	0.20	-0.35	3.25	3.27	2.73	3.06

L^* 变化不大并且略有上升,处理后白度有所增加;红绿轴色品指数 a^* 略微减少;黄蓝轴色品指数 b^* 增大明显;色调角 Ag^* 增大;色饱和度 C^* 增加;综合色差 ΔE^* 也有变化。因此,木材材色略呈由偏红向偏黄、由稍暗向明亮方向变化趋势。在酸的浓度为 0% 时,各项材色指数的变化均不低于不同浓度处理时的各项材色指数的变化,即酸的存在并不加剧材色变化。由此可知,用 BTCA 酯化处理木材材色的变化主要是由加热引起的,而酸的作用是次要的和不明显的。

观察表 1 的数据,可以看出用 BTCA 酯化处理西加云杉木材的各项材色指数的变化类似于美国扁柏的变化,但是变化程度小于美国扁柏。尽管在多元羧酸与木材的酯化反应中产生一些材色变化,但是这些变化小于热水、冷水和苯-乙醇提取处理和酸催化的甲醛交联反应引起的材色变化。

3 结论与探讨

3.1 BTCA 是一种效果较好的木材尺寸稳定化试

剂。在 NaH_2PO_2 作用下,用 BTCA 酯化处理美国扁柏和西加云杉两种木材,具有较好的抗胀(缩)和阻湿特性。

3.2 浓度为 9% 的 BTCA 处理大青杨试件,干状态的变形恢复率较低,在沸水中变形恢复率接近 27.01%。

BTCA 交联处理木材可以固定压缩变形,适宜的浓度为 9%。

3.3 在多元羧酸类化合物与木材的酯化反应中,木材材色略呈由偏红向偏黄、由稍暗向明亮方向变化。这些变化低于酸催化甲醛交联处理产生的材色变化。

3.4 今后应探索新型的催化剂,提高多元羧酸与木材反应的酯化度和交联度,增强多元羧酸化合物对木材的功能性改良效应。

4 参考文献

1 方桂珍. 非甲醛系试剂与木材交联反应机理的研究. 东北林业大学博士论文, 1997
2 Inoue M, Norimoto M, Rowell R M. Steam or Heat Fixation of Compressed Wood. Wood and Fiber Science, 1993, 25(3): 404~410
3 方桂珍等. 低分子量 MF 树脂固定杨木压缩木回弹技术的初步研究. 木材工业, 1996, 10(4): 18~21
4 方桂珍等. 三聚氰胺-甲醛与木材的交联作用. 林业科学, 1997, 33(3): 252~258
5 Choi H, Welce C M and Morris N M. Nonphosphorus Catalysts for Formaldehyde-free DP Finishing of Cotton with 1, 2, 3, 4-Butane tetracarboxylic Acid. Textile Chem. Colors, 1994, 26, 23~26

1998 年家具及木工机械展览会信息

展 会 名 称	时 间	地 点
98 第三届现代家具、室内装饰产品及木工机械(青岛)展览会	4. 05~08	山东省国际贸易中心
98 东北地区第二届国际木工机械展览会	4. 08~11	沈阳辽宁工业展览路
第二届哈尔滨国际家具及木工机械展览会	4. 15~19	哈尔滨黑龙江省国际博览中心
98 第三届现代家具、室内装饰产品及木工机械(杭州)展览会	4. 20~24	浙江展览馆
98 武汉国际家具、木工机械展览会	4. 28~30	武汉国际展览馆
98 成都国际家具工业展览会	5. 18~22	成都国际会议展览中心
98 家具及木工机械(昆明)展览会	5. 27~30	昆明国际贸易中心
98 第三届现代家具、室内装饰产品及木工机械(陕西)展览会	6. 15~18	陕西省工业展览馆
第三届中国国际家具/办公设备展览会 & 中国国际办公设备与自动化展览会	6. 26~29	上海国际展览中心
98 国际家具及办公设备博览会	7. 06~09	北京中国国际展览中心
98 中国广州国际家具秋季博览会	8. 27~30	广州中国出口商品交易会
(第二届)98 国际家具、木工机械(温州)展览会	9. 13~16	温州体育馆
上海国际家具暨灯饰展览会	9. 23~26	上海
第四届中国国际家具展览会	9. 14~17	上海国际展览中心 上海世贸商城
第六届国际林业及木材加工机械技术交流展览会	9. 17~20	上海国际展中心