

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

秦特夫* 阎昊鹏

摘要 对杉木和“三北”一号杨两种木材的各主要组成进行了酯化处理,研究其在乙酰化过程中木材各主要组成的化学官能团的变化特征和结构的稳定性。结果表明:磨木木质素、纤维素、半纤维素经乙酸酐处理后,红外光谱上的 1742 cm^{-1} 附近均出现了表示酯类 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的新的吸收峰,表明在乙酰化过程中这些组分的化学结构都有新的非极性酯类化学官能团产生;而极性的羟基官能团的数量均有不同程度的减少;芳香基和脂肪基的结构上均有乙酸酯生成。纤维素酯化程度较低,半纤维素化学结构在乙酰化过程中会发生降解,而木质素和纤维素较为稳定。乙酰化处理是降低木材表面极性的一种有效方法。

关键词 木材乙酰化; 化学官能团; 木材表面非极性化

Study on the Mechanism of Wood Surface Non-polarization

Part I. Changes of Chemical Functional Group in the Process of Wood Acetylation

Qin Tefu Yan Haopeng

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

Abstract In the report, the main composites of two species of wood common China-fir (*Cunninghamia lanceolata*) and poplar "Sanbei" No. 1 (*Populus nigra* $\times$ *P. simonii*) were processed with acetylation and the changes of chemical group and the stability of chemical structure of main composites of wood in the process were investigated. The results showed during the process of acetylation, new non-polar chemical functional group was found in all the lignin, cellulose and hemicellulose isolated from the wood and the amount of $-\text{OH}$ group was decreased; under the same process condition, the degree of acetylation of cellulose was lower; meanwhile, during acetylation process hemicellulose was easier to be decomposed, but the lignin and cellulose were more stable. Thus, the acetylation was a useful method of wood surface non-polarization.

Keywords Acetylation; Chemical functional group; Wood surface non-polarization

在木材的加工利用过程中,迄今对木材表面特性的了解和研究却不多。但在实际应用中,木材许多加工性能往往由其表面化学性质表现出来。例如,改善木材表面的润湿性能即可以改善木材的胶合和涂饰性;改善木材与塑料表面的极性差异,可以使木塑复合界面之间实现良好的结合,从而提高复合材料的整体性能等。木材是一种天然高分子复合材料,它不但具有生物学特征,也具有化学和物理特征。由于组成木材的纤维素、半纤维素、木质素以及各种抽出物在木材中并

非按规律分布,因此它是一种不均匀的各向异性材料。此外,由于树种和木材切面的不同,使木材表面裸露的分子形态、比例及化学组成的含量各不相同。这些差异对木材表面的性状、表面物理和化学性质均有影响。

在木塑复合材料的研制过程中,木材表面所具有的极性和由此产生的分子间氢键的存在阻碍了亲水的木材填料与憎水的热塑性材料之间的分散性和表面相容性,从而影响了木塑复合材料的复合性能^[1,2]。因此,消除或降低木材表面的极性化程度是改善木塑材料复合性能的有效途径之一。

木材表面进行酯化反应,是消除和降低木材表面极性的有效方法之一。有研究表明:经过酯化处理后的木材表面化学官能团上的羟基可以全部或部分被封闭,从而达到消除或降低木材表面极性的目的^[3,4]。本研究采用乙酰化方法,用乙酰剂中疏水性乙酰基对杉木和杨木中的纤维素、半纤维素和木质素上的羟基和酚羟基进行置换,使其生成相应的酯并用傅立叶红外光谱 (FTIR)、超导核磁共振波谱 ($^1\text{H NMR}$)及液相色谱 (HPLC)研究其在乙酰化过程中的化学结构的稳定性及化学官能团的变化,揭示木材在不同处理条件下各化学组成的反应性能,以及木材表面进行酯化处理的程度。为在木材表面形成均匀、稳定的非极性化学官能团,实现降低木材表面极性,改善木塑界面之间复合性能的深入研究提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用材料为从杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 和“三北”一号杨 (*Populus nigra* × *P. simonii*) 中分离出的磨木木质素、纤维素、半纤维素以及木粉。

1.2 试验方法

1.2.1 磨木木质素的提取和提纯 将气干木粉经苯醇提取后,用振动研磨机在常温下磨至 ≥ 200 目的粉末,研磨过程中研钵的温度应不高于 40°C 。磨木木质素的提取和提纯方法参照“杉木和‘三北’一号杨磨木木质素化学官能团特征的研究”^[5]中的方法和步骤进行。

1.2.2 纤维素、半纤维素的分离 参照文献 [6] 进行。

1.2.3 乙酰化处理方法 样品的乙醇化处理参照文献 [7] 进行。将样品用乙酸酐浸润后,在 120°C 的条件下反应 2 h。待完全冷却后,木质素用乙醚、半纤维素用乙醇、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,然后在冷冻干燥器中干燥。

1.2.4 红外光谱的测定 将样品加入适量的 KBr 中,在干燥条件下混合均匀后研磨,压片。在 Nicolet 公司的 Infrac-410 型 FTIR 光谱仪上测定。

1.2.5 木质素的 $^1\text{H NMR}$ 测定 将乙酰化处理后的木质素样品溶于 0.5 mL CDCl_3 中,用四甲基硅烷 (TMS) 做内标,在 Bruker DMX300NB 型超导核磁共振波谱仪上 300 MHz 条件下进行 $^1\text{H NMR}$ 测定。

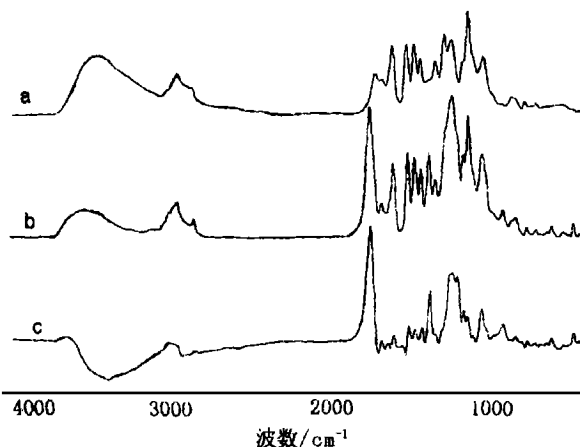
1.2.6 液相色谱的测定 将乙酰化处理后的各样品的洗脱液收集后,用液相色谱分别测定其中的酚类和糖类,以确定样品在乙酰化过程中化学结构的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 乙酰化处理后磨木木质素化学官能团的变化特征

2.1.1 乙酰化处理后磨木木质素红外光谱特征 两种树种的磨木木质素在表示芳香核的 $1593\sim 1610$, $1505\sim 1515$, $1422\sim 1430$, $1221\sim 1230$, $1030\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ 等处的吸收峰基本相同,但在 $1325\sim 1330$ 和 $1125\sim 1128\text{ cm}^{-1}$ 处表现阔叶树材特有的紫丁香基木质素时,杨木的磨木木质素有吸收峰,而针叶树材杉木则没有,这一结果反映出杨木和杉木的磨木木质素在化学结构上的差异。

经乙酸酐处理后两种树种的磨木木质素的乙酰化效果非常明显,在红外光谱特征方面表现为:在 1742 cm^{-1} 附近出现了表示酯类 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的新的吸收峰,且强度高,表明磨木木质素在乙酰化过程中,化学结构上的官能团发生了变化,有新的化学官能团产生。



a 为乙酰化处理前; b 为乙酰化处理后;
c 为乙酰化处理前后的红外差谱图

图 1 “三北”一号杨磨木木质素的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of poplar "Sanbei" No. 1 lignin
a- before acetylation; b- after acetylation; c- IR spectra subtraction result before and after acetylation

从图 1b 可见磨木木质素经乙酸酐处理后,在 $3412\sim 3460\text{ cm}^{-1}$ 范围内表示羟基官能团中 $\text{O}-\text{H}$ 拉伸振动吸收峰强度明显降低,而在 1742 cm^{-1} 附近出现表示脂类官能团 $\text{C}=\text{O}$ 振动的新的强吸收峰。根据图 1 可知经乙酰化处理后的磨木木质素结构中除新增加了饱和酯类的 $\text{C}=\text{O}$ 官能团外,在 1220 cm^{-1} 附近表示酯类官能团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动特征的吸收峰强度明显增加,说明磨木木质素在乙酰化过程中新增加了大量非极性酯类官能团,而极性的羟基官能团减少,从而使酯化处理后磨木木质素的极性降低。

由于在乙酰化反应过程中木质素中的芳香核不会发生变化,为了量化木质素在处理前后羟基的变化情况,本文以芳香核在 1510 cm^{-1} 附近的吸收峰强度为 1,用积分方式计算了处理前后羟基在磨木木质素

中相对比例的变化,以此说明经乙酰化处理后磨木木质素中羟基官能团的变化情况。杉木磨木木质素在处理前后羟基数量与芳香核的比例分别为 1:1 和 0.89:1,处理后降低了 11%。“三北”一号杨在处理前后的比例分别为 1.1:1 和 0.39:1,降低了 70%。由此可见,磨木木质素中羟基官能团的数量经乙酰化处理后均有减少,只是减少的程度不同。杨木木质素的非极性化程度更高。

2.1.2 乙酰化处理后磨木木质素的 ^1H NMR波谱特征 经乙酰化处理的杉木与“三北”一号杨磨木木质素的 ^1H NMR谱图见图 2。木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})和酚羟基(OH_{h})基团含量是通过测定其中的相应乙酸酯(OAc) ^1H NMR波谱信号来确定的^[8]。在 2.22~2.50 处的吸收峰是表示芳香基乙酸酯的化学位移,1.60~2.22 处的吸收峰是表示脂肪基乙酸酯的化学位移。从图 2 可见,杉木与“三北”一号杨磨木木质素的 ^1H NMR波谱中,芳香基乙酸酯和脂肪基乙酸

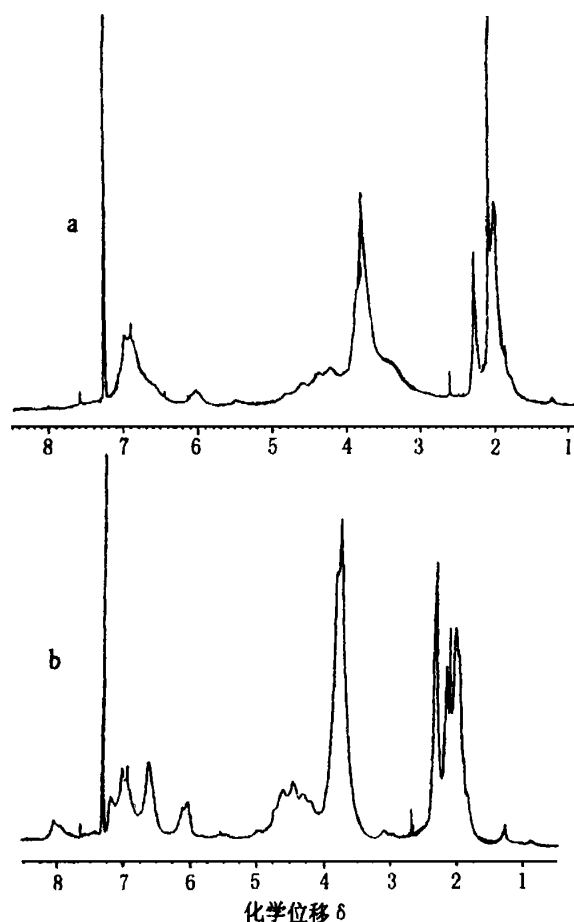


图 2 乙酰化处理后杉木 (a) 和“三北”一号杨 (b) 磨木木质素的 ^1H NMR谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of common China-fir (a) and poplar "Sanbei" No. 1 (b) lignin

酯的吸收峰都非常明显。表明磨木木质素经乙酰化处理后其芳香基和脂肪基的结构上均有乙酸酯生成。

2.2 乙酰化处理后纤维素化学官能团变化

纤维素是由吡喃型 D-葡萄糖基以 β -1,4 甙键构成的链状高分子化合物,在纤维素大分子中每个葡萄糖基均包含三个醇羟基,因此纤维素大分子表面具有较强的极性。同时由于羟基的存在使纤维素可发生酯化、醚化和接枝共聚等化学反应。与磨木木质素的乙酰化处理结果相似,纤维素经乙酰化处理后也有新增加的酯类化合物官能团。图 3 中 a、b 所示的杉木和“三北”一号杨纤维素在乙酰化处理前后的红外差谱图可见,在 1740 cm^{-1} 附近新出现了表示酯类官能团 $\text{C}=\text{O}$ 振动的吸收峰,同时在 1220 cm^{-1} 附近表示酯类官能团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动特征的吸收峰强度也有所增加,表明纤维素在乙酰化过程中其结构中有新的酯类官能团产生。但纤维素反应后所生成的酯类官能团在其结构中的数量较木质素反应后的少得多。以图 4 为例,在 1740 cm^{-1} 附近新出现的表示酯类官能团 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰的峰高很低,表明在它的化学结构中酯类官能团的数量较少。这说明在同样的反应条件下纤维素的酯化程度较低。这一点从纤维素酯化后的增重较低得到证明(纤维素的酯化增重另文报道)。

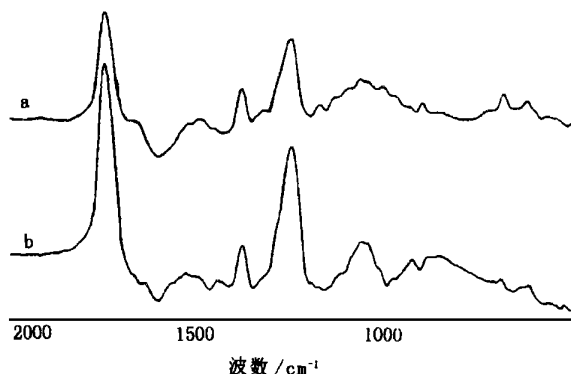


图 3 杉木 (a) 与“三北”一号杨 (b) 纤维素乙酰化处理前后的红外差谱图

Fig. 3 IR spectra subtraction results of common China-fir (a) and poplar "Sanbei" No. 1 (b) cellulose before and after acetylation

2.3 乙酰化处理后半纤维素化学官能团变化

半纤维素是木材聚合物中对外界条件最敏感、最易发生变化和反应的一种碳水化合物。由于半纤维素是由两种或两种以上的糖基组成,且是不均一聚糖,在这些糖类的化学官能团中均存在羟基官能团,表现出较强的极性。因此,半纤维素具有吸湿性强、耐热性差和容易水解等特点。与纤维素化学结构的另一不同之处是半纤维素有乙酰基官能团存在,因此在它们的红外光谱图中于 1736 cm^{-1} 附近会出现表示羰基官

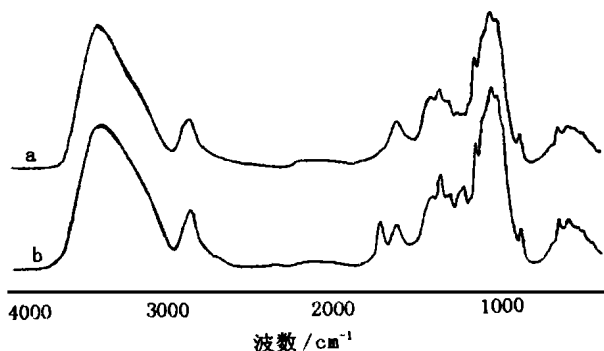
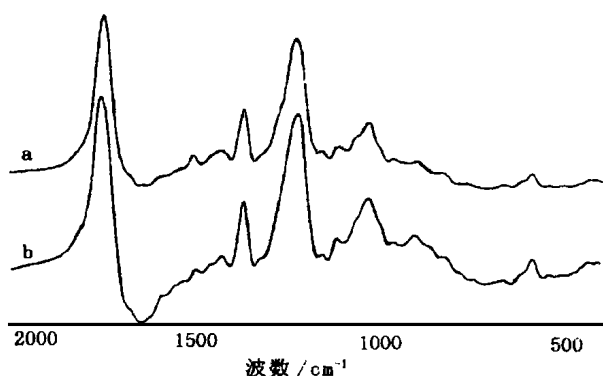


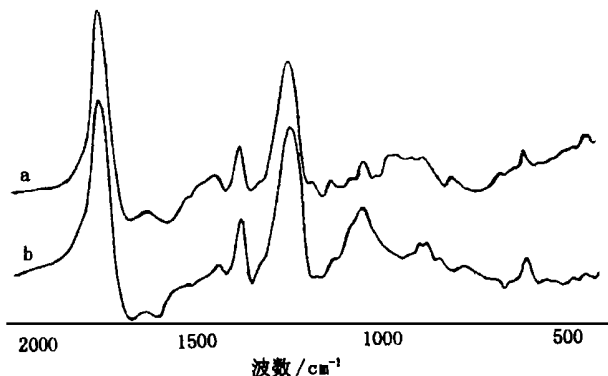
图 4 杉木纤维素在乙酰化处理前后的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of common China-fir cellulose before and after acetylation

图 6 杉木 (a) 与“三北”一号杨 (b) 木材乙酰化
处理前后的红外差谱图Fig. 6 IR spectra subtraction results of common
China-fir (a) and poplar "Sanbei" No. 1 (b)
before and after acetylation

能团 C=O 振动的特征峰

从图 5 所示为半纤维素乙酰化处理前后的红外差谱图。在乙酰化处理后,半纤维素的分子上在 1742 cm^{-1} 附近出现了表示酯类官能团 C=O 振动的很强的吸收峰,同时在 1239 cm^{-1} 附近表示酯类官能团 C-O-C 振动特征的吸收峰强度明显增加,说明半纤维素在乙酰化过程中其化学结构上的酯类官能团数量大量增加,从而降低了半纤维素的极性。

图 5 杉木 (a) 与“三北”一号杨 (b) 半纤维素乙酰化
处理前后的红外差谱图Fig. 5 IR spectra subtraction results of common China
-fir (a) and poplar "Sanbei" No. 1 (b) hemicellulose
before and after acetylation

2.4 乙酰化处理后木材化学官能团变化

从对木材中三种主要化学成分各自在乙酰化过程中的表现可知,用乙酰化方式对木材中的各主要成分进行酯化反应是较为容易进行的,从而较易实现木材表面的非极性化处理。从图 6 所示的木材乙酰化处理后红外差谱图可以得到证明。在乙酰化处理后木材的分子上,在 1742 cm^{-1} 附近出现了表示酯类官能团 C=O 振动的很强的吸收峰,同时在 1239 cm^{-1} 附近表示酯类官能团 C-O-C 振动特征的吸收峰强度明显增加,说明木材在乙酰化过程中酯类官能团数量大量增加,降低木材表面的极性。

2.5 乙酰化过程中木材各组分化学结构的稳定性 用液相色谱对各组分的洗脱液进行糖类和酚类化合物的检测。结果表明:杉木和“三北”一号杨的半纤维素和木粉在乙酰化过程中其洗脱液中均可检测出四聚糖或五聚糖,而在纤维素的洗脱液中则未检测出类似的单糖或多糖,说明半纤维素在乙酰化过程中其化学结构会发生降解,而纤维素则较为稳定。在对木材乙酰化后的洗脱液中也未检测出任何酚类物质,证明木质素也很稳定。

3 结论

1) 杉木和“三北”一号杨两个树种的磨木木质素经乙酸酐处理后酯化效果非常明显,羟基官能团的数量相对芳香核分别降低了 1% 和 7%。

2) 杉木与“三北”一号杨磨木木质素经乙酰化处理后其芳香基和脂肪基的结构上均有乙酸酯生成,表明其极性化程度有所降低。

3) 在同样的反应条件下,杉木和“三北”一号杨木材中纤维素的酯化程度较低,即纤维素较难进行非极性化处理。

4) 杉木和“三北”一号杨半纤维素在乙酰化过程中其化学结构上的酯类官能团数量大量增加,有效地降低了半纤维素的极性。

5) 杉木和“三北”一号杨的半纤维素在乙酰化过程中,其化学结构会发生降解,而木质素、纤维素的化学结构在乙酰化过程中则较为稳定。

6) 杉木和“三北”一号杨木材在乙酰化过程中其化学结构上的酯类官能团数量大量增加,乙酰化处理是降低木材表面极性的一种有效方法。

(下转第 23 页)

质, pH 值为 11~12, 能使半纤维素水解为溶于水的糖, 而这些水溶性糖对水泥的水化、凝结和硬化均有很大的不良影响。它们通过木材细胞壁扩散出来, 对水泥的凝结和硬化起阻碍作用; 淀粉能转变成糖和油脂, 油脂能在木材表面形成薄膜, 阻止木材和水泥浆料的凝结^[5]。经热水处理的黎蒴刨花 (B) 水泥-水混合物水化热的最大温差 ΔT 为 16.1℃, 而未经处理的黎蒴刨花 (A) 水泥-水混合物水化热的最大温差 ΔT 为 16.5℃ (见表 1)。也就是说, 经过 6 h 热水处理的黎蒴刨花对水泥的水化凝结和硬化影响比未经任何处理的黎蒴刨花大。范仔^[5]等在柠檬桉与马尾松水化热特征值试验时也得出: 经过 3 h 热水处理的马尾松的水化热最大温度 T 为 34.8℃, 比未经处理的马尾松水化热最大温度 37.2℃ 还小。这说明经过热水处理的黎蒴, 清除了大部分的抽提物 (如单宁、糖分等), 但同时 6 h 的热水处理又使黎蒴中半纤维素中易水解部分水解成了水溶性的糖^[6], 致使热水处理过的黎蒴, 反而比未处理过的黎蒴对水泥的凝结硬化影响还大。因而可认为热水处理不能减少黎蒴刨花中的“阻凝”物。该分析结果与韦益明等人对水泥刨花 (助剂) 水化温度曲线的测试结果及分析一致。从表 1 图 3 和图 4 还可看出, 经化学浸提和添加化学药剂的黎蒴刨花-水泥-水混合物的水化热最高温度有不同程度的提高, 到达最高水化热温度所需的时间亦大大缩短。这是因为化学浸提清除了刨花中大部分抽提物及淀粉, 从而减少了黎蒴刨花对水泥的“阻凝”; 而添加化学药剂作用是加快了水泥的凝结和硬化。由于加快了凝结过程, 缩短了木材水溶性物质和水泥相互作用, 降低了刨花中的糖分、油脂等对水泥的“阻凝”作用^[4]。

添加剂中, 以 CaCl_2 的效果最好, NaCl 三乙醇胺次之。在黎蒴刨花-水泥和水混合物中, 加入 CaCl_2 添

加剂的水化热最大温差: 黎蒴 A 为 26℃; 黎蒴 B 为 25.5℃。根据韦益民等人对水泥刨花 (助剂) 水化温度曲线特征值实验结果, 认为配制试样的最大温差能达到 25~30℃ 以上时, 配制试样的原辅材料是适宜水泥刨花板生产的。因此, 本研究确定黎蒴刨花-水泥-水和 CaCl_2 配制的原辅材料, 可认为是适宜制造水泥刨花板。

3 结论

- 1) 未经任何处理的黎蒴刨花对水泥有阻凝作用;
- 2) 热水浸提处理不能减少黎蒴刨花对水泥的“阻凝”物;
- 3) 化学浸提能使黎蒴刨花对水泥的“阻凝”作用大为减小;
- 4) 化学添加剂可以加快水泥的凝结硬化, 在研究所测试的 4 种化学添加剂中以 CaCl_2 效果最好。

致谢 德庆康蓝中密度纤维板制造有限公司赵宏友工程师提供黎蒴木片; 华南农业大学 95 96 级木材加工专业梁杏生、李夏伟、莫建光等同学协助试验; 在论文写作过程承刘智华教授提出修改意见, 谨此致谢。

4 参考文献

- 1 徐英宝, 罗成就. 薪炭林营造技术. 广州: 广东科技出版社, 1987, 111~125
- 2 陈广琪. 国内外水泥刨花板研究概况. 建筑人造板, 1988, (3/4): 48~49
- 3 韦益民, 刘正添, 等. 水泥刨花板 (CPB) 生产中原辅材料适应性的评估方法与装置. 木材工业, 1995, 9(1): 5~9
- 4 国外木质刨花板 and 水泥刨花板专辑. 林产工业, 1979, 5
- 5 范仔, 杨爱和, 等. 柠檬桉水泥刨花板若干工艺因子的研究. 木材工业, 1992, 6(2): 17~20
- 6 陆仁书. 纤维板制造学. 北京: 中国林业出版社, 1996, 12~41

(上接 20 页)

4 参考文献

- 1 Oksman K. & H. Lindberg. Interaction between Wood and Synthetic Polymers. *Holzforschung*, 1995, 49(3): 249~254
- 2 Oksman K. Improved Interaction between Wood and Synthetic Polymers in Wood/polymer Composites. *Wood Science and Technology*, 1996, 30: 107~205
- 3 葛明裕, 等著. 木材加工化学. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1985, 40~100
- 4 李坚, 等著. 木材科学. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994, 313~328

- 5 秦特夫. 杉木和“三北”一号杨磨木木质素化学官能团特征的研究. *林业科学*, 1999, 35(3): 69~75
- 6 Rowell R M. Acetyl Distribution in Acetylated Whole Wood and Reactivity of Isolated Wood Cellwall Components to Acetic Anhydride. *Wood and Fiber Science*, 1994, 26(1): 11~18
- 7 Rowell R M. A Simplified Procedure for the Acetylation of Hardwood and Softwood Flakes for Flakeboard Production. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1986, 6(3): 427~448
- 8 中野准三编. 木质素的化学——基础与应用. 高洁, 等译. 北京: 轻工业出版社, 1988, 234