

多元羧酸与木材酯化反应化学分析 光电子能谱 ESCA的研究

方桂珍* 李 坚 苏润洲

摘要 采用化学分析光电子能谱 ESCA 分析了多元羧酸与木材交联反应过程中主要组分的化学结构变化。ESCA 波谱表明: 产物中 C_1 (烷基碳)和 C_4 (羧基和酯基碳)增加, C_2 (羟基碳)减少; O_1 (羧基和酯基氧的比率)增加, O_3 (羟基氧的比率)减少。从而证实: 在催化剂作用下, 提高反应温度, 木材的化学组分能与多元羧酸化合物——1, 2, 3, 4-羟基四甲酸发生酯化反应。这一分析结果与 FTIR 和 CP/MAS ^{13}C NMR 波谱分析所得到的结论一致。

关键词 多元羧酸; 酯化反应; 交联反应; ESCA

Esterification between Wood and Polycarboxylic Acid by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Fang Guizhen Li Jian Su Runzhou

(Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Chemical construction changes of components in esterification between wood and polycarboxylic were analyzed by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) in this paper. ESCA spectra showed with increment in BTCA concentration, the ratios of C_1 (alkyl carbon) and C_4 (carbon of carboxyl and ester) were increased and C_2 (hydroxyl carbon) in C_1s decreased; the ratios of O_1 (oxygen of carboxyl and ester) were increased and O_3 (hydroxyl oxygen) in O_1s decreased. This proved that esterification between polycarboxylic acid—1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) and wood components occurred at elevated temperature with catalyst. This conclusion was in correspondence with analysis of FTIR and CP/MAS ^{13}C NMR spectra.

Keywords Polycarboxylic acids; Esterification; Crosslinking reaction; ESCA

本研究以无毒害、无污染的非甲醛系试剂——多元羧酸为交联剂^[1], 以盐类为催化剂, 进行木材交联化反应。作者已采用 FTIR 和 CP/MAS ^{13}C NMR 光谱证实: (1) 在催化剂作用下, 提高反应温度, 木材组分能与多元羧酸发生交联酯化反应; (2) 得出交联反应参数: 酯化度、羧基比和交联度; (3) 多元羧酸与木材的酯化过程经历五元环酸酐中间体^[2,3]。现采用化学分析光电子能谱 ESCA 分析反应过程中主要组分的化学结构变化。

1 试验

1.1 试验材料和设备

试验材料: 纤维素粉末 CF-11, Whatman 生物制品公司; 美国扁柏 (*Chamaecyparis lawsoniana*) 木粉制备的二氧六环木质素; 苯-乙醇提取后的美国扁柏木粉。

化学试剂: 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$, 简称为 BTCA), NaH_2PO_4 , HCl , NaOH 均为分析纯。

化学分析光电子能谱型号: Shimadzu ESCA-750

1.2 化学反应过程

在试样中加入 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸和 NaH_2PO_4 , 25°C 浸渍 2 h, 85°C 处理 30 min, 再于 160°C 处理 30 min, 25°C 水洗产物 30 min, 在 50°C 下真

空干燥 5 h,再用 0. 1M NaOH于 25 ℃处理 2 min 再冷冻干燥 6 h后于 P₂O₅中干燥 48 h

2 结果与分析

采用化学分析光电子能谱 (ESCA),分析不同浓度的 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸和 4. 5% NaH₂PO₂在反应温度 160 ℃时酯化纤维素 木质素和木粉的碳 C_{1s}的变化 (见图 1)。

为了解析不同化学环境碳的含量分布,采用计算机曲线拟合的方法,对 C_{1s}进行分峰处理,其原则是: C₁的电子能量定位于 284. 5± 1. 0 eV, C₁和 C₂, C₂和 C₃, C₃和 C₄之间的间隔为 1. 5± 0. 5 eV。在半峰高时,峰宽保持相对稳定。O_{1s}的电子能量位置 530. 5± 0. 5 eV, O₁, O₂和 O₃之间的间隔 1± 0. 5 eV^[4]。纤维素 木质素和木粉的化学组成不同,峰的位置确定有所差异,在 ESCA 中 C_{1s}的 Gaussian曲线分峰 (见图 2)。

BTCA和 NaH₂PO₂交联处理纤维素、木质素和

木粉的 C_{1s}和 O_{1s}中各种类型碳原子和氧原子的比率见表 1 从表 可以看出: 用不同浓度的 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸交联处理的纤维素 C₁的比率,随着酸浓度的增加逐渐增加, C₁是具有 — CH₂— CH结构的烷基碳的比率,天然纤维素中无这类结构 试验中为了消除原子的核电效应,以具有 C₁结构碳进行定标,即在试样测定量中含有污染碳,所以空白样品中 C₁含量为 5. 29 交联处理后, BTCA分子中的丁烷基为此类结构; C₂的比率随着酸浓度增加而减少。 C₂是具有 — C— OH结构的羟基碳的比率,是纤维素中存在最多的结构,在酯化反应中纤维素的羟基与羧酸作用,因此,随着酸浓度增加使酯化反应产物增加,羟基比率减少; C₃是羧基和酯基中羰基碳的比率,天然纤维素中 C₃含量很低,试验中空白样纤维素 CF-11与天然纤维素化学结构略不同,聚合度较低,还原末端基较多。试验未加入多元羧酸 BTCA,但其它处理过程

同样品,由于加热存在降解和氧化反应,使空白样中存在 C₄, C₄的比率随着酸浓度增加而增加 证明酯化反应产物增多。用不同浓度的 BTCA交联处理木粉,可以得到与纤维素相似的结论 木粉交联产物 C₄的比率,随着酸浓度的增加逐渐增加,羧基和酯基碳的比率增加,酯化反应产物增多。木粉交联产物 C₂趋于减少,羟基碳减少,但是 C₁的变化不是很有规律的 试验中的二氧六环木质素与天然木质素结构有所不同,在制备过程中氧化和降解反应使二氧六环木质素中 C₄存在 木质素的变化与木粉类似, C₁的比率随着酸浓度增加而趋于增加,但是, C₁, C₂和 C₃的变化趋势不明显。

为了获得更多处理过程中化学结构变化的信息,测定了 O_{1s}的 ESCA光谱 木质素的结构比较复杂, O_{1s}的 Gaussian曲线分峰为三个峰 O₁(羧基和酯基氧的比率)随着酸浓度的增加逐渐增加, O₃(羟基氧的比率)随着酸浓度增加而减少。纤维素和木粉 O₁(羧基和酯基氧的比率)和 O₂(羟基氧的比率)的变化趋势与木质素相同, O₁的比率随着酸浓度增加而增加, O₂的比率随着酸浓度增加而减少,即随着酸浓度增加酯

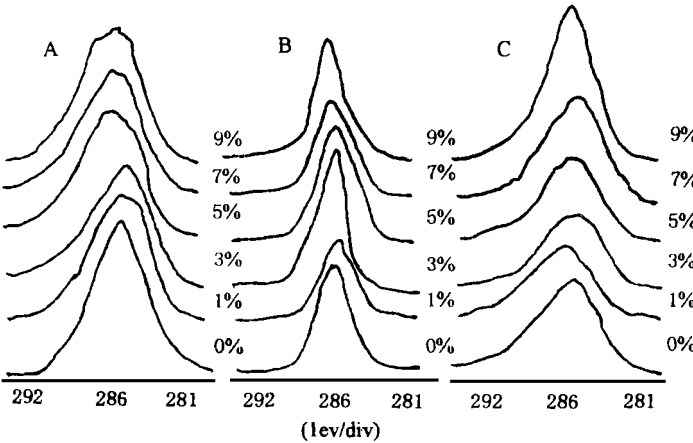


图 1 160 ℃时用 BTCA和 NaH₂PO₂交联处理纤维素、木质素和木粉的 ESCA 图谱

Fig. 1 ESCA spectra on cellulose, lignin and wood powder treated with BTCA and NaH₂PO₂

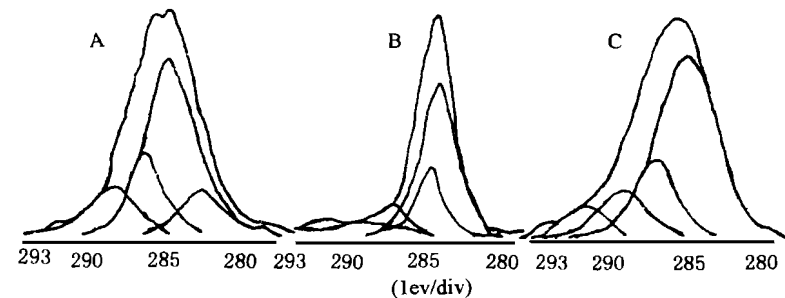


图 2 用 BTCA酯化的纤维素 (A)、木质素 (B)、木粉 (C)的 C_{1s}Gaussian曲线分峰

Fig. 2 Gaussian curve fitting of C_{1s}spectrum for cellulose (A), lignin (B), wood powder (C) treated with BTCA

表 1 BTCA和 NaH₂PO₄酯化纤维素、木质素和木粉的各种类型碳原子和氧原子的比率

Tab. 1 The ratios of oxygen and carbon in cellulose, lignin and wood powder treated with BTCA and NaH₂PO₄

试样	酸浓度	相对峰面积							
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	O ₁	O ₂	O ₃	
纤维素	0	5.29	65.74	18.30	10.67	12.58	87.42		
	1	10.58	63.30	13.61	12.51	14.74	85.26		
	3	11.16	57.67	17.03	14.14	19.74	80.26		
	5	13.10	53.22	19.62	14.06	17.68	82.32		
	7	10.99	52.20	21.78	15.03	20.73	79.27		
	9	15.55	43.27	26.18	14.99	26.31	73.63		
木质素	0	74.27	14.07	6.66	4.98	5.83	14.81	79.37	
	1	72.45	16.63	6.14	6.79	9.68	14.49	75.83	
	3	66.32	18.50	7.69	7.49	12.76	12.73	74.51	
	5	66.48	20.04	6.34	7.15	9.80	21.10	69.10	
	7	66.19	19.10	6.86	7.86	11.68	15.66	72.66	
	9	60.22	28.63	6.73	4.42	14.18	85.82		
木粉	0	60.22	28.63	6.73	4.42	14.18	85.82		
	1	59.74	24.74	9.22	6.29	23.63	76.37		
	3	67.89	17.29	7.88	6.94	18.79	81.21		
	5	59.04	19.39	12.19	9.09	19.70	80.30		
	7	51.83	24.48	12.29	11.4	26.52	73.48		
	9	51.83	24.48	12.29	11.4	26.52	73.48		

化交联产物增加 由此可以看出: 采用 ESCA分析 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸与木材不同组分的交联酯化

(上接第 23页)

表 4 阻燃胶合板防霉效力

Tab. 4 Anti-mould efficiency of treated plywood

试样号	重复数	平均被害值 <i>D</i>				防霉效力 <i>E</i> %
		黑曲霉	木霉	桔青霉	小计	
0号	6	4.0	4.0	3.67	11.67	0
2号	6	3.5	2.0	2.33	7.83	32.90
7号	6	3.5	1.33	1.33	6.16	47.22

* 防霉效力是以0号为参照

表 5 阻燃胶合板的防蓝变菌效力

Tab. 5 Anti-blue stain efficiency of treated plywood

试样号	重复数	平均被害值 <i>D</i>	防蓝变菌效力 <i>E</i> %
0号	6	3.0	0
2号	6	0	100
7号	6	0	100

* 防蓝变菌效力是以0号为参照

效力及胶合强度可能有影响,故采用蒸汽灭菌 30分钟的方法灭菌,但灭菌不彻底,尤其在温暖潮湿的南方试验,较易感染. 此次试验的试样,尤其黑曲霉菌、可可球二孢菌中的试样在 7天后陆续被杂菌 (主要是曲霉属的一些种)感染, 28天观测时, 0号试样全被覆盖和 2 7号试样也有不同程度的被害,表现对这些杂菌的防治效力较低.

3 结语与讨论

1)由于橡胶木本身易被霉菌和蓝变菌侵染,虽

反应得到了与 FTIR CP/MAS ¹³C NMR分析方法的一致结论^[2].

3 结论

ESCA波谱证实: 在催化剂作用下,提高反应温度,木材的化学组分能与多元羧酸化合物 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸发生酯化反应. 这一结果与 FTIR和 CP/MAS ¹³C NMR波谱分析所得到的结论一致.

4 参考文献

1 Hyung-Min Choi, Magesh Srinivasan, Nancy M Morris. Single-step Dyeing and Finishing Treatment of Cotton with 1, 2, 3, 4-Butanetetracarboxylic Acid. J. Applied Polymer Science, 1994, (54): 2107~ 2118

2 方桂珍. 非甲醛系试剂与木材交联反应机理的研究. 东北林业大学博士学位论文, 1997

3 Fang Guizhen, Tohur Uehara and Takeshi Furuno. Crosslinking Reaction between wood Components and 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic Acid. 日本木材学会, 中国、四国支部, 第 8回研究发表会要旨集, 1996

4 Jalic M, Zivanovic R. Comparison of Surface Properties of Beech- and Oakwood as Determined by ESCA Method. Holz als Roh- und Werkstoff, 1996, 54(1): 37~ 41.

然制造胶合板的过程中单板经过干燥,抑制了菌类的生长,但是仍然有必要在处理剂中加入防霉防腐的组分以确保长期使用效果.

2)本试验结果表明,未经处理的橡胶木胶合板 (0号试样)对木霉菌、桔青霉菌、可可球二孢菌以及霉变橡胶木单板上的混合霉菌无抗霉效力,霉变严重. 经 WFR-2₀处理的橡胶木胶合板 (2 7号试样)防蓝变菌效果很好,效力为 100%; 对霉菌有一定的防治效力.

3)试片在经过蒸汽灭菌 30min及 28天的恒温高湿条件下,用 WFR-2₀处理的 2 7号试样很潮湿,胶层有开裂,开裂间隙偶见霉菌侵染. 0号试样被侵染程度更为严重.

4 参考文献

1 符永碧,施振华,利群. 引起橡胶木和马尾松蓝变的真菌—可可球二孢. 林业科学研究, 1988, 1(2): 195~ 199

2 Hong L T, Sim H C. Rubberwood Processing and Utilization. FRIM, Malaysia, 1994

3 施振华. 发展橡胶木的高效利用,扩大我国木材的有效供给. 中国林学会木材工业分会论文集 (13),长沙, 1997

4 刘燕吉,朱家琪,高超英. 木质材料系列阻燃技术的研究. 木材工业, 1995, 9(6): 12~ 16

5 Japan Wood Preserving Association Standard-(2). Methods for Testing Effectiveness of Fungicides against Sapstain and Mold Fungi, 1979