

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*

刘正添 邢善湘

(北京林业大学)

摘要 本文论述了马尾松、白桦和青杨三种木材的液相乙酰化条件及各种乙酰化木材的尺寸稳定性和耐菌腐能力。以乙酸酐和二甲苯为处理液,反应的最佳条件是:温度120℃,时间7到11小时,乙酸酐与二甲苯配比1:1。当处理试样的增重到15%时,抗收缩率可达60%以上。增重为11.75—17.98%的不同处理试块,其耐菌腐能力可提高3—34倍。

关键词 液相乙酰化;尺寸稳定性;抗收缩效果;耐腐性

前言

木材乙酰化是指以乙酰基取代木材化学组分中羟基上的氢原子而变为酯的过程。乙酰化木材具有良好的尺寸稳定性和耐腐朽能力,因而引起许多研究者的注意。国外从战后就开始了对这一技术的研究,并在生产中曾一度得到应用,但由于经济原因,未获发展。近年来,作为改进人造板(特别是刨花板)性能的特殊措施,乙酰化技术重新受到重视,目前正朝着工业应用的方向努力。

木材乙酰化可在液相或气相进行,以乙酸酐为乙酰剂,并加入适量的催化剂,如吡啶、氯化锌、三氟化硼、尿素与硫酸铵混合物等。本试验采用液相处理,以乙酸酐和二甲苯混合液作为处理液。

本试验的目的是探索马尾松、白桦和青杨等三种木材的液相乙酰化条件,并对乙酰化木材的尺寸稳定性和耐菌腐能力进行研究。

试验

1. 试块

试材为马尾松 (*Pinus massoniana*)、白桦 (*Betula platyphylla*)、青杨 (*Populus cathayana*)。试件取自边材部位,尺寸为2.0×2.0×2.0cm(纵向×弦向×径向)。

2. 乙酰化处理

处理所需要的乙酸酐和二甲苯均为化学纯试剂。加压处理罐容积为650ml,接氮气瓶加压,带电加热套,可测温与控温。

为了提高乙酸酐的利用率,在处理前应将试块烘至绝干,然后将其编号、称重并测量尺寸。每一树种各取8个试块(共24个)装入罐内,倒入380ml处理液,用重物压住试块使其沉入液下,按表1内规定的条件依次

表1 乙酰化处理条件

罐号	温度(℃)	时间(h)	乙酸酐:二甲苯 (容量比)
1	80	3	1:1
2	100	3	1:1
3	120	3	1:1
4	120	7	1:1
5	120	11	1:1
6	120	3	1:3
7	120	3	1:0.33
8	120	3	1:0

本文于1990年2月3日收到。

* 崔萍同志完成了部份试验。

进行处理。处理后的试块用自来水冲洗去表面的残留试剂,在通风柜内凉一晚后于105℃烘干至恒重,测量每块的体积和重量,保存在干燥器内待用。

3. 尺寸稳定性测定

将已知绝干重量和体积的试块用蒸馏水于室温浸泡5天,取出后称重并测量体积,然后再次烘干并测量体积与重量,进行第二次浸水试验。照此完成三次干—湿循环过程。

4. 耐菌腐性能的测定

以麦芽糖与琼脂为培养基接种后对各种试块进行培养试验。培养室温度为26℃左右,相对湿度为70±4%,培养期为2.5个月。所用菌种:白腐菌为多孔变色菌(*Polyporus versicolor*),褐腐菌为密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)。根据试块在培养前后绝干重量的差异计算重量损失率,以此衡量各种木材的耐菌腐能力。

结果与讨论

1. 乙酰化条件

处理试块中乙酰基含量是衡量乙酰化程度高低的准确方法,亦可依据试块在处理后的增重(WPG)表示:

$$WPG = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 (\%)$$

式中: W_0 、 W ——分别为处理前后试块的绝干重量。

处理温度、时间和药液配比对WPG的影响分别用图1、2、3表示。图内每点所代表的数值均为三个重复试块的平均值。方差分析结果证实,处理温度、时间和药液配比对WPG的影响都非常显著。当处理时间(3h)和药液配比(1:1)不变时,试块增重随着处理温度的上升而提高,马尾松尤为明显(图1)。在所有试验温度范围内(80—120℃),增重与温度大致成直线关系。由于处理温度过高会导致木材降解和强度下降,故本试验的最高处理温度取120℃。在

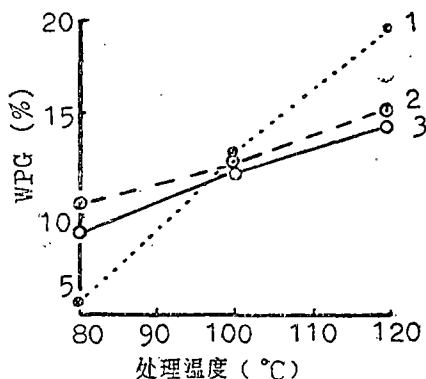


图1 木材增重与处理温度的关系

1—马尾松, 2—桦木, 3—杨木 (图2、3、4同)

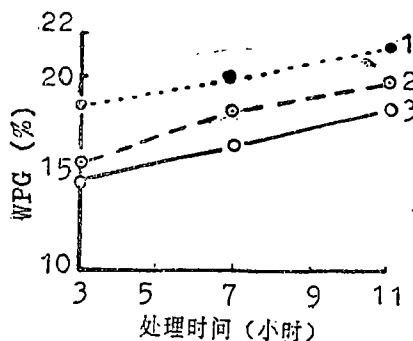


图2 木材增重与处理时间的关系

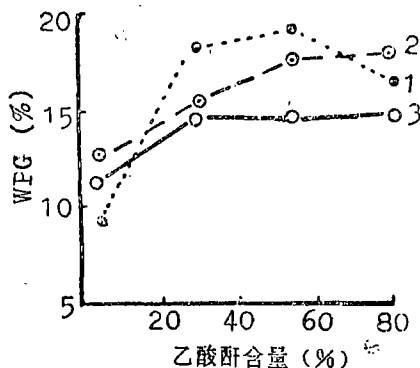


图3 木材增重与处理液中乙酸酐浓度的关系

温度为120℃和药液配比为1:1时,延长处理时间亦可提高增重率,两者也近似地成直线关系(图2)。

在一定范围内改变药液配比对增重有明显的影响。当温度(120℃)和时间(3h)不变时,药液中乙酸酐的含量由25%(1:

3) 提高到50% (1 : 1) 时, 试块增重明显提高, 但继续提高乙酸酐的浓度, 效果就不明显, 对马尾松而言, 反而会使增重下降 (图 3)。

根据试验结果可以认为, 木材液相乙酰化的最佳温度为120℃, 药液中乙酸酐和二甲苯的比例为1 : 1。处理时间与木块的大小有关, 对本试验所用试块而言, 以7小时为宜。

2. 乙酰化木材的耐水性与抗收缩率

乙酰化的特殊效果是增强木材的尺寸稳定性。根据抗收缩率ASE (计算方法见表2附注) 可以衡量改性处理对提高尺寸稳定性

的效果。从图 4 可见, 三种木材的抗收缩率都与处理增重成直线关系。当增重低于10% 时, 抗收缩率在50% 以下, 但增重接近20%

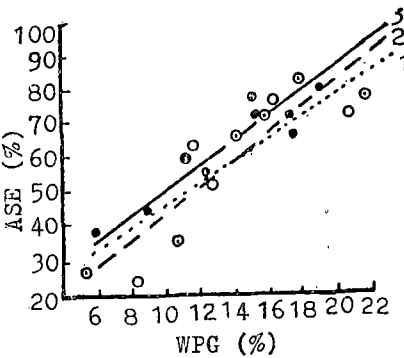


图4 处理木材的增重与抗收缩率的关系

表2 乙酰化木材的耐水性 (%)

试 块		WPG	第一次循环				第二次循环				第三次循环			
			S	ASE	WS	ΔW	S	ASE	WS	ΔW	S	ASE	WS	ΔW
杨 木	对照 处理	0.00	14.12		126.43	1.049	12.40		118.41	0.290	12.10		127.22	0.407
		13.78	4.99	64.70	100.80	0.768	5.98	51.71	107.11	0.217	5.91	51.41	98.73	0.115
桦 木	对照 处理	0.00	18.42		68.49	0.230	17.02		52.31	0.034	18.34		62.17	0.158
		15.86	6.43	65.10	57.23	0.841	7.79	54.23	55.69	0.165	7.90	56.93	48.02	0.073
马尾松	对照 处理	0.00	13.93		121.25	0.450	13.73		67.03	0.276	14.79		84.67	0.206
		14.87	5.37	61.45	88.81	0.595	6.29	54.17	68.77	0.470	5.90	60.13	60.21	0.088

注: $WS = \frac{W' - W}{W} \times 100$; $\Delta W = \frac{W - W_1}{W} \times 100$; $S = \frac{V' - V}{V} \times 100$;

$ASE = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100$

式中, W——浸水前的绝干重量; W'——浸水后的湿重; W₁——浸水后再烘到绝干的重量; V'——浸水后的湿体积; V——浸水前的绝干体积; S₀、S——分别为对照试块、处理试块的体积膨胀率; WS——吸水率; ΔW——浸水失重率。

以后, 抗收缩率可达到80% 以上。要想获得满意的抗收缩效果, 增重需要在15% 以上。到目前为止, 乙酰化在所有改性技术中仍为提高木材尺寸稳定性最有效的措施。获得尺寸稳定性的主要原因可用充胀作用解释。由于乙酰基取代了木材组分中羟基上的氢原子, 使体积增加。这种被充胀了的木材在浸水后, 细胞壁的体积不能或很少再膨胀。如果使处理木材的绝干体积充胀到生材的体积, 则浸水后的木材体积不会发生变化。

乙酰化所获得的抗收缩效果能经受流失

试验的考验。本试验进行了三个干燥—浸水循环, 结果见表 2。表内处理试块一栏的数据为 8 个试件 (自每一罐取一个试件) 的平均值。对所测量的三种木材而言, 第二次循环的ASE值比第一次都有所下降: 杨木下降12.99%, 桦木10.87%, 马尾松7.28%。这可能是由于在处理试块中残留的游离试剂在浸水过程中流失所致。第三次循环的ASE值与第二次相比无显著变化, 这证明乙酸酐与木材确实起了化学变化, 形成了牢固的化学结合, 而这种结合是不能被水破坏的。

浸水失重(ΔW)的情况比较复杂。对照试块的失重显然是由于水抽出物的萃出所引起的,而处理试块的浸水失重除抽出物的流失之外,还包括残留试剂的溶解。失重的大小与木材种类、取材部位和乙酰化反应条件等因素都有关系。

乙酰化木材的吸水率比对照材普遍低一些(有个别例外),这可能与表面极性下降有关。

3. 抗菌腐能力

三种不同树种的处理材和未处理材经过2.5个月培养试验后的重量损失率列于表3。据试验结果,天然马尾松木材的抗腐能力强于白桦和青杨。这个评价似乎与人们的印象相反,其原因可能与所取试块的材质有关。

表3 各种试块在培养2.5个月后的重量损失率(%)

试 块		白腐菌		褐腐菌	
		WPG	失重	WPG	失重
青杨	对照	0	29.63	0	23.22
	处理	12.57	3.21	11.75	0.67
白桦	对照	0	26.50	0	24.57
	处理	14.98	3.44	14.62	3.08
马尾松	对照	0	8.24	0	20.49
	处理	17.78	2.74	16.97	2.40

此外,三种天然木材耐白腐菌和耐褐腐菌能力的大小排列顺序并非一致。马尾松的耐褐腐能力低于耐白腐能力,而白桦和青杨则相反。

乙酰化处理明显地提高了木材的耐腐能力,使试块由于白腐菌所造成的重量损失减少3倍(马尾松)到9倍(青杨),褐腐重量损失减少8倍(白桦)到34倍(青杨)。关于乙酰化木材耐腐原因,可能像Rowell所解释的一样:由于乙酰化处理使木材的化学组分发生了结构上的变化,已不适宜于作为微生物的营养物质。

结束语

乙酰化是增强木材尺寸稳定性和耐腐蚀性

的有效措施,对马尾松和杨木这类易腐朽的低质速生树材的改性具有特殊的意义。乙酰化技术在刨花板生产领域获得应用的现实性很大。其原因在于①刨花易于处理,可以在几分钟之内完成浸药和气相乙酰化过程;②普通刨花板的吸湿或吸水膨胀率很大,而且其中有相当一部分是不可逆变形,这给它的应用带来很大限制。当前的研究重点在于完善刨花乙酰化的工艺和设备,缩短处理时间和防止药品损失,从而降低处理成本。此外,还必须为这种由乙酰化刨花所压制的板材或模压制品找到合理的用途,以提高其使用价值。只有在以上关键问题得到解决之后,才能准确评价应用这一技术的经济可行性。

根据最低的药品消耗量和当前提出的最佳工艺流程推测,刨花乙酰化处理的费用在产品(板材或模压制品)成本中所占的比例不会低于胶粘剂。由此可见,木材的尺寸稳定处理也和其他的改性处理(如防腐处理和阻燃处理)一样,必然要大幅度地提高产品价格,只有在满足对产品的某种性能的特殊要求时,才能肯定其经济合理性。

(责任编辑 袁东岩)

参考文献

- (1) Rowell, R.M., Ellis, W.D., 1978, Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method, wood and Fiber, 10 (2) : 104—111.
- (2) Rowell, R.M., Tillman, A.M., Liu Zhengtian, 1986, Dimensional stabilization of flakeboard by chemical modification, Wood Science and Technology, 20:83—95.
- (3) 罗杰、罗维尔〔美〕主编,刘正添等译,1988, 实木化学,中国林业出版社。
- (4) 王婉华、尹思慈、宋葵章,1981,木材液相乙酰化的研究,南京林产工业学院学报,4:33—41.
- (5) 周明,1981,我国主要树种的木材(心材)天然耐腐性试验,林业科学,2:145—153.

Studies on liquor phase acetylation of wood and the dimension stability and decay resistance of acetylated wood

Liu Zhengtian Xing Shanxiang

(Beijing Forestry University)

Abstract This paper deals with some factors affecting on liquor phase acetylation of wood from three species (*Pinus massoniana*, *Populus cathayana*, *Betula platyphylla*), and the dimension stability and decay resistance of acetylated wood. When acetic anhydride and xylene were used as treating liquor at the volume rate of 1:1, the optimum reaction temperature was 120°C, and the reaction period was 7 to 11 hours. The antishrink efficiency of acetylated wood could reach more than 60% when weight percent gain (WPG) was 15% or more. The decay resistance of treated wood blocks with WPG of 11.75-17.98% was 3 to 34 times higher than that of the controls.

Keywords Liquor phase acetylation; Dimension stability; Antishrink efficiency; Decay resistance

阔叶树防腐处理材的胶合

要使低值阔叶树材能有效地利用于层积材和开发多种结构产品的主要因素是胶合。

对于各种次等的、低利用价值的阔叶树材,可用的各种室外型树脂及其配方的资料有限,在防腐处理材相互胶合方面的知识也存在着空白。

本项研究的目的是测定蓄积量丰富但利用价值低的三种树种木材的胶合性能,这三种树种是鹅掌楸、红花槭和山地栗。同时还测定了一种商业上很重要的针叶树材。采用ASTM的试验方法,重点是评定胶层的质

量。所用的胶粘剂包括冷固性与热固性酚醛树脂,间苯二酚-甲醛树脂及各种酚醛配比。试验设计中的其它参数包括两种木材含水率(12、18%)、五氯酚油剂、水溶性铜铬砷盐防腐剂。

间苯二酚-甲醛树脂胶合时对高含水率与防腐处理最不敏感。加有间苯二酚的热固性酚醛树脂可与纯间苯二酚树脂相媲美。单纯酚醛树脂即使在加热固化条件也很受防腐处理影响,使胶层质量下降。初步结论是:低值阔叶树材只有用间苯二酚树脂或添加间苯二酚的酚醛树脂才能获得最佳的层积性能。

美国林产品研究协会44周年会论文,作者宾夕法尼亚大学森林资源实验室John J.