

木材的塑料化

李 坚

(东北林业大学)

由于木材的感觉性和功能性良好,因此在材料工业中占有重要地位。木材与三大主要材料金属、玻璃及塑料相比,利用时的加工方式单一,只能切削出希望的形状或胶接、钉接等,不能象金属那样,可利用热流动性加工,或利用延展性加工。这样就限制了木材及其碎料的利用范围。因此人们渴望解决与此有关的一系列问题,诸如:木材能否象塑料那样加热软化?能否变得易于熔融流动,经模铸或挤压加工出圆棒、管状、平板状、袋状等各种形状的产品?也就是说能否利用溶剂加工,使其具有塑料的某些特性。如能实现这样的加工,就可提高自身价值,至少可以作为一种新的加工方法将大量的小径木、间伐材、采伐剩余物、木材加工剩余物等有效地开发利用起来。木材的塑料化和溶液化就是在这一构想的前提下开始提出和进行研究的。

一、木材的热可塑性

木材对热不敏感,与塑料不同,虽然能加热成型但并不柔软,也不能流动、熔融。例如木炭横断面上留有车轮痕迹,这就表明在炭化温度下木材也未产生流动。此外,即使将木材粉碎成微小颗粒,失去了纤维性质,如不借助于胶粘剂,也不易成型。可见无论将木材粉碎到何种程度,也不可能达到熔融成型。这与热塑性高分子物料(塑料)的特性有很大差别,塑料在加热后可以软化、流动,能任意成型。另外,塑料还可被溶剂溶解,与此相比,木材则没有类似于塑料的这些性质,是一种不熔融的材料。

木材的上述性质决定于:①木材中的纤维素是部分结晶化的链状高分子化合物;②木素是具有三维结构且分子量很高的大分子化合物;③木素-碳水化合物复合体(L.C.C.)等木材成分间形成化学键结合。

构成木材的主要成分中,纤维素占50-55%,

半纤维素占15-25%,木素占20-30%;次要成分是灰分、油脂、精油、单宁、色素、含氮化合物等。这些主要成分构成细胞壁和胞间层,大量存在于木材中,占木材总量90%以上。木材的热塑性直接关系到由主成分决定的木材的整体性质,即主要成分之间的相互作用,而不是一个个主成分性质的简单的复合。

木素和半纤维素是非结晶性的高分子化合物,比结晶高分子化合物——纤维素的热塑性大得多。Goring的研究结果表明,在干燥状态下,木素热软化点为127~235℃,半纤维素为167~217℃,纤维素为231~253℃。可见木素和半纤维素的热塑性与纤维素有区别。当试样在湿润状态下其区别更加明显。木素、半纤维素的含水率达到20%时,其软化温度分别为72~128℃,54~142℃,比干燥状态下要低得多,而纤维素则不然,只降低6~9℃。上述干、湿状态下的热塑性决定于各成分的结晶性和非结晶性^[1,2,8]。

另一方面,从木材整体的热软化状态来看,并不是在某个温度下某种成分就软化,而是达到纤维素所对应的软化温度时才出现木材软化。Goring研究认为加热到200℃以上木材才缓慢软化;Chow发现180℃时开始软化,380℃时达到最大;Baldwin指出,蒸煮处理后木材的软化温度低于200℃,其原因是蒸煮后木材中的主要成分之间的相互作用松弛,木材的非结晶部分与不受纤维素束缚的部分独立软化。木材的热塑性只能达到热软化,而不能达到熔融状态^[1-3]。

二、与塑料化有关的木材成分的特性

木材的热塑性主要取决于纤维素,而纤维素的热塑性又决定于其结晶结构。纤维素是含羟基的 β -1,4-葡萄糖苷键联结而成的高聚物,分子链间由氢键形成坚固的结晶结构,要使纤维素熔融,必须

使这种结构熔融,因此需要很大的能量。在这种结晶结构熔融之前纤维素已开始热分解。因此可以得出这样的结论,纤维素是热塑性很低的高分子化合物。

纤维素的衍生物却与纤维素不同,具有很高的热塑性。如醋酸纤维素是工业上最重要的纤维素的有机酸酯,除用它制造薄膜、纤维等外,也可制造成型塑料制品。又如纤维素经硝化或乙酰化而成的纤维素衍生物,由于结晶变为非结晶化的高分子化合物而成为可塑性材料。因此如将木材中的纤维素变为衍生物,木材中的纤维素就可变成有熔融性的热塑性材料。然而,木材中还存在着分子量极大的三维结构的木素。如果单纯地将木材硝化或乙酰化还不可能使木材总体变为有热流动性、熔融性的材料,也不能用作塑料。因为,只有线性高分子才能显示热流动性,而歧化度很高的三维结构的高分子体,即使高温下也不能达到粘性流动。在木材细胞壁中木材的三种主要成分——纤维素、半纤维素和木素形成了互相交叉贯穿的高分子网状结构 (Interpenetrating polymer networks, IPN), 若不能使这一结构拆开达到低分子化,也就不能将木材变成象塑料一样的可熔融的材料。

三、木材的塑料化

经木材内部的可塑化处理,其基本性质就有改变。在内部可塑化处理时,因木材内引入的置换基大小、极性、置换度等不同,可塑化程度也不同。例如将月桂酰基这样大小的非极性酰基引入到木材中达到一定量之后,木材就具有明显的可塑性质。事实上已经证明,将适量月桂酰化木粉热压之后就可制得透明薄膜,这是由于月桂酰化木材的主要成分在热压时处于流动状态所致。

木材经特定的酯化和醚化处理,都可获得热流动性、熔融性,从而使木材塑料化。

(一) 引入高级脂肪酸酰基使木材塑料化

最初,白石信夫^[5,6]用非水的纤维素溶剂使木材非结晶化,例如用四氧化二氮-二甲替甲酰胺 (DMF) 纤维素溶剂,在室温下处理木材,再用适当的有机溶剂洗净后干燥,当重量减少量达到5%左右时就可得到非结晶化的、化学反应性高的木材。在此基础上,以纤维素溶剂作为反应媒介,如用氯化乙酰,氯化硬脂酰等酸氯化物将木材变为高级脂肪酸酯,其生成物具有热流动性和熔融性。在这种情况下必须具有非常高的置换度,使木材中的

羟基有1/3以上被酰化,它的生成物才可能成为具有可塑性质的材料。酰化木材在热压下的流动及熔融性可用热力试验机和流动点测定仪测出,也可由扫描电子显微镜观察到。由电镜观察月桂酰化的木材表面就会发现木材的细胞组织已完全消失。

热压条件下的熔融、流动试料,经红外光谱分析证实未产生热分解和热劣化。如将热压成型的薄片重新粉碎,用热力试验机研究它们的热软化性质表明与热压成型前的试料具有同一性质。进而,酰化后再皂化除去酰基后研究它们的热软化性质,与未处理的木粉基本相同。这些事实表明,塑料化木材在熔融和热流动时,不会在热压成型时产生热降解或化学降解。

在继上述研究之后,又进一步探索更为简化的方法使木材塑料化。即采用无水三氟、醋酸-高级脂肪酸类化合物,在30~50℃,反应0.5~24小时,进行木材酰化,称为TEAA法;此外用高级脂肪酸氯化物-吡啶-二甲替甲酰胺,在100℃下,反应2~8小时使木材酰化,称为氯化法。这两种方法都可得到热熔融性的生成物。图1^[8]表示用TEAA法制得

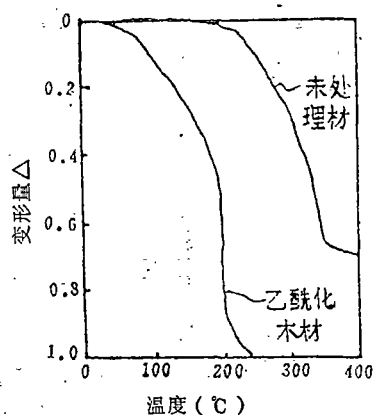


图1 月桂酰化木材与未处理材的热软化图

的月桂酰化木粉及未处理木粉试料的热软化状态图。其结果是在一定升温速度 (1℃/min) 和一定载荷下 (0.3MPa) 加热时,由堵塞在玻璃细管内的试料塌陷量测得的。当加热温度达到195℃时,月桂酰化木材试料变成完全流动状态,迅速塌陷。这时最有意义的问题在于这种流动是月桂酰化木材中的所有成分都流动而引起的呢,还是有一部分是固相而在流动化部分的带动下流动的呢?为了解释这一问题,进行了热压下薄膜成型试验。例如,在15MPa压力和140℃温度下加压3分钟可制得透明薄膜,用光学显微镜观察未发现固相残余物。在热力

试验机上测试表明,试料的所有部分都能流动。此外,高级脂肪酸酰化木材是一类非结晶性高分子化合物,它与结晶性高分子化合物不同,没有固定的熔点,而与测定时的负荷压力及升温速度等测定条件有关,具有视在熔融温度(流动化温度)。另一方面,当木材中引入的酰基不同时,酰化木材的视在熔点也不同。当引入的酰基构成的碳原子数越多时,其视在熔点也越低。在上述条件下用热力试验机测定出试料显示完全流动的温度:丁酰化木材为300~310℃;己酰化木材为250~260℃;月桂酰化木材为195~240℃。另外,用同一种化学药剂处理的木材,因酰化条件及方法的不同其视在熔点也有差异。例如TFAA法比氯化法测得的流动化温度要低些。

用这些方法,将一定量的酰基引入木材之中,就可在热压时熔融、流动,具有塑料的某些性质,因此可以扩大木材的使用范围和使用价值。月桂酰化木材薄膜的破坏强度比木材的径向强度略小,但其应力-应变图却有极大的屈服点。屈服点以后有明显的拉伸变形,破坏应变达100%。这表明物质内部因力的作用而产生显著的流动。另外,塑料化木材薄膜的力学性能因引入有机化合物基因的种类和置换度或反应方法等有很大差别。例如下面要提到的乙酰化,丁酰化和苯甲基化而制得的试料比上述破坏应变要小,但破坏强度变大,可与常用的高分子材料相媲美。

(二) 引入低级脂肪酸酰基而使木材塑料化

最实际的木材酰化反应就是乙酰化。由此而得到的乙酰化木材的热塑性因制备方法、置换度不同而有很大差异。TFAA法制备的乙酰化木材在0.3MPa和320℃下加压显示出明确的视在熔融点;用氯化法或用无水醋酸-吡啶-二甲替甲酰胺体系(25℃)制得的乙酰化木材虽有明显的热塑性,但没有显示出达到完全的热流动性。用无水醋酸-冰醋酸-硫酸(催化剂)体系乙酰化时,虽然完全乙酰化,木材中没有出现完全的热流动,但部分皂化物同样在0.3MPa压力和270℃温度下却有完全的热流动。

由TFAA法制得的乙酰化木材的热塑性较大,其原因是在这一反应体系中存在的三氟醋酸可使木素中的苯甲醚键和极少量的酯键开链。

虽然乙酰化生成物的热塑性低,但至少可采用下面的方法予以提高:

1. 乙酰化后再进行部分皂化,以提高木材中的醋酸纤维素的热熔融性;

2. 将丁酰基、己酰基等与乙酰基一起引入木材中,使生成的纤维素酯非结晶化;

3. 在木材乙酰化处理的同时,将木素中的非环状 α -0-4结合部分开链,导致木素低分子化和减少交联;

4. 乙酰化后用乙烯基单体等接枝聚合,使乙酰化木材中生成的聚合物作为增塑剂。

这种由低级脂肪酸体系酰化的木材制成薄膜的力学性质与月桂酰化物有很大差别,其破坏应变减小,约为13%,但破坏强度变大,最高达到40MPa。

在木材乙酰化后再用乙烯基单体接枝聚合能获得完全热流动性的木材。例如,用过氯酸催化法使木材已酰化后再用苯乙烯接枝聚合。热压制成薄膜后用显微镜观察表明,这种化学处理木材具有完全的热流动性。当表观接枝率在10%左右,最终生成物就显示出热流动性。

除采用脂肪酸酰化使木材塑料化处理外,还有木材的苯甲基化,醚化处理等也可提高木材的热流动性。但各种方法都有各自的特点,所制得的塑化木材的物理性质也有差异。

四、木材获得热流动性的应用

木材获得热流动性后可用以制造薄膜或薄片状热压成型物,立体成型的塑料状的木质板,曲面成型的木质纤维板,也可使木材表层致密化,表面压制花纹图案以及用作热熔胶等。对于没有获得热流动性的化学处理木材,也可制得高密度板,阻燃、防腐、抗蚁的改性胶合板、单板层积材和刨花板等。

为使木材塑料化,在选择化学处理剂时要考虑优先选择在热压时能与木材起反应的化合物,这样才能制得物理力学性质优良的成型物。松田、上田利用这种原理和方法制得立体成型的塑料状木质板。即用马来酸半酯化木粉与双酚A和二缩水甘油酯混合处理。后者在热压下成为化学处理材的可塑剂,同时也能与处理材中的羰基反应成为交联剂,这样可制得表面光滑、有光泽的具有塑料外观的各种板材,关于板材材色因处理剂而异。马来酸酯化木材为红褐色,琥珀酸酯化木材为黄褐色,酞酸酯化木材为黑褐色。木材酯化率为60~70%时就可成为耐水性良好的材料,力学强度等物理性质优于纤维板、刨花板等木质人造板。这种方法的另一个特点是无水马来酸等酯化法只用加热就可成板,不用溶剂,非常实用。无水马来酸价格较低,只用碳酸

钠作催化剂, 处理效果很好。

在乙酰化等低级脂肪酸酯化物中适当加入木浆; 然后进行热压就可制得曲面成型的硬质纤维板。

将化学处理的木材与合成高分子混合共融, 用作热熔胶的研究也有报导。例如, 丁酰化木材与聚醋酸乙烯按不同比例混合用作木材胶粘剂已在日本获得成功, 这种胶比单独用聚醋酸乙烯的效果好, 平均胶合强度是标准值的1.5倍以上〔5, 6, 9〕。

(责任编辑 袁东岩)

参 考 文 献

- [1] Shiraishi, N., 1986, Plasticization of wood, Journal of the Japan wood research society, 32 (10) : 755-762.
- [2] Nobuo Shiraishi et al., 1984, Plasticization of wood by allylation or carboxymethylation and its application to adhesives, 木材工業, 39 (7) : 19-25.
- [3] Hideaki Matsuda et al., 1986, Introduction of carboxyl groups onto wood and their utilization (1), (2), Wood Industry, 41 (1) : 3-8, (2) : 9-14.
- [4] Shiraishi, N., 1984, Plasticization of wood by allylation or carboxymethylation and its application to adhesives, Wood Industry, 39 (7) : 19-25.
- [5] Shiraishi, N. et al., 1987, Dissolution of wood and its application to preparation of adhesives (1), Wood Industry, 42 (11) : 2-8.
- [6] Shiraishi, N., 1988, Dissolution of wood and its application to preparation of adhesives (2), Wood Industry, 43 (1) : 2-6.
- [7] Meier, D. et al., 1988, Catalytic hydrolysis of spruce wood, Elemental balance and effect of catalyst, Journal of wood chemistry and technology, 8 (4).
- [8] Matsuda, H. et al., 1988, Preparation and crosslinking of oligoesterified wood based on phthalic anhydride and glycidyl methacrylate, Wood Science and Technology, 22 : 335-344.
- [9] 今村博之等, 1983, 木材利用化学, 共立出版株式会社。

石蜡类型及含量对华夫板性能的影响

石蜡是一种防水剂, 可使板材具有防水渗透及防潮的能力。20多年来, 在粉状PF树脂华夫板的生产中, 疏松石蜡几乎是唯一被采用的石蜡制品。然而, 大量调查发现, 这种石蜡防水剂仅在制板生产中起短时间的作用, 当板材被置于水中或高湿度的环境中进行平衡时, 它所产生的作用就很小, 疏松石蜡的另一个作用是作为粉状树脂的粘附剂并促使树脂流动, 即在拌胶过程中通过刨花表面上分布的微小溶化的石蜡液滴来粘附粉状树脂, 使其在刨花表面分布均匀。如果不施加疏松石蜡, 粉状PF树脂的强度效能将大大降低。此外, 疏松石蜡还是一种润滑剂, 使木刨花表面具有一定润滑性, 以减少拌胶和成型工段的堵塞现象。

鉴于石蜡对人造板生产具有的重要作用, W,

Ernst Hsu等人进行了石蜡含量及树脂含量对华夫板性能影响的研究, 测定了不同指标的石蜡(分子量、含油量及蜡混合物)及不同类型的石蜡(乳液及固体)对板材性能, 尤其是板材厚度膨胀的影响。试验结果如下: 1) 不同分子量的石蜡在操作性上没有区别; 2) 添加石蜡可降低板材的厚度膨胀, 改善板材的力学性能, 但这种影响的大小并不随石蜡含量的增加而增大; 3) 石蜡的含油量对华夫板厚度膨胀和力学性能无影响; 4) 将两种不同分子量的石蜡混和可显示出对减少板材厚度膨胀的复合效应。(详见第24届国际刨花板与复合材料研讨会会议录)。

(本刊编辑部)