

乙二醛交联处理改性大青杨木材的研究

孙 瑾¹, 高振忠¹, 李秉滔¹, 王晓波¹, 刘一星²

(¹华南农业大学 林学院, 广东 广州 510642

²东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 采用乙二醛为交联剂、乙二醇为助剂处理大青杨木材. 结果表明, 处理材尺寸稳定性和部分力学性能显著提高, 当交联处理条件为 $\varphi(\text{乙二醛}) = 15\%$, $n(\text{乙二醇}) : n(\text{乙二醛}) = 1 : 8$ 时, 处理材的抗胀(缩)率(ASE)达 68.8%, 阻湿率(MEE)达 41%, 顺纹抗压强度提高 17.5%, 抗弯弹性模量(MOE)提高 31.5%, 硬度提高 50% 以上, 可以拓宽大青杨的使用范围.

关键词: 乙二醛; 大青杨; 尺寸稳定性; 力学性能

中图分类号: S 781

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2006)03-0073-03

Study on Modifying *Populus ussuriensis* Wood by Glyoxal Cross Linking Reagents

SUN Jin¹, GAO Zhen-zhong¹, LI Bing-tao(LI Ping-tao)¹, WANG Xiao-bo¹, LIU Yi-xing²

(¹ College of Forestry, South China Agric Univ, Guangzhou 510642 China; ² Key Lab

Bio Based Material Sci and Tech of Ministry of Education, Northeast Forestry Univ, Harbin 150040 China)

Abstract The *Populus ussuriensis* Wood was modified by glyoxal and glycol cross linking reagents. That was increased of wood dimensional stability and strength properties. When the modified tests were $\varphi(\text{glyoxal}) = 15\%$, $n(\text{glycol}) : n(\text{glyoxal}) = 1 : 8$, modified wood's anti shrink efficiency(ASE) was 68.8%, its moisture excluding efficiency(MEE) was 41%. The compression strength increased by 17.5%, bending elastic modulus(MOE) by 31.5%, and hardness by 50%. The treated wood was as strong as some good hardwood.

Key words glyoxal; *Populus ussuriensis*; dimensional stability; strength properties

木材与低分子交联剂的化学反应是木材功能性改良中一类重要反应. 它可在保持木材固有的优良品质前提下, 提高木材尺寸稳定性、耐腐蚀性、耐候性等, 同时也可以改善木材的声学性能^[1]. 目前进行木材交联反应多以甲醛为交联剂, 以无机酸类为催化剂^[2,3], 这类处理方法污染环境、危害人类健康, 在不同程度上降低木材物理力学强度, 在应用中受到很大限制, 因此探索用于木材交联反应的非甲醛新型试剂具有重要意义. 本研究以无毒害、无污染的非甲醛系交联剂——乙二醛为交联剂, 进行木材交联化反应, 旨在探求一种新的交联方法. 大青杨木材在

我国蓄积量大、分布广, 是我国营造速生丰产林主要树种之一. 其边材色白, 纹理直, 但其变异性大且力学强度低, 因而应用范围很窄. 本研究拟通过交联处理方法提高大青杨木材的尺寸稳定性和部分物理力学性能, 为大青杨木材高效利用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料

大青杨 *Populus ussuriensis* 木材采自黑龙江省尚志市帽儿山. 采集地为山地, 坡度 $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$, 天然林与人工林混杂. 取样方法按照国家标准规定进行^[4], 共

收稿日期: 2005-10-12

作者简介: 孙 瑾(1972), 女, 讲师, 博士, Email: sunjin2003@163.com

基金项目: “生物质材料科学与技术教育部重点实验室”开放基金课题资助(04-14)

采 4 株试材. 试材胸径 25~30 cm, 平均树高 25 m.

试验用交联处理剂乙二醛和乙二醇为分析纯; 二氧化硫自制, 制备方法见文献 [5]. 其他分析用试剂为分析纯.

1.2 交联处理

采用 φ 分别为 5%、10%、15% 和 20% 的乙二醛, 乙二醇与乙二醛的量比 ($n_x:n_c$) 为 1:5、1:8 和 1:10 的交联处理液, 进行交联处理. 具体方法: 将试件先抽真空 (绝对压力 6~7 kPa) 2 h, 注入交联处理液, 同时注入 $\varphi(\text{二氧化硫}) = 0.004 \text{ mol/L}$ 催化剂, 浸泡 3~8 h 后, 加压 1.2 MPa 3~5 h 取出试件, 进行 2 次真空, 气干后, 在 120℃ 下交联反应 20~25 h.

1.3 指标测定与计算

素材和交联处理材的径、弦向干缩率、顺纹抗压强度、抗弯弹性模量和硬度依据国家标准测定和计算^[4]; 增重率 (WPG)、增容率 (BE)、抗胀 (缩) 率 (ASE) 和 阻湿率 (MEE) 采用通用的测定和计算方法^[6,7].

2 结果与分析

2.1 处理材尺寸稳定化分析

木材尺寸稳定化处理的原则是在保持木材原有优良性质的前提下, 改变其吸湿和干缩湿胀性能. 一般将其分为 2 类处理方式: (1) 处理仅限于细胞壁内纤维素非结晶区部分; (2) 细胞壁未经处理, 仅仅是细胞壁、腔内填充、沉积某些化学药剂, 即通过对木材的增容或增重达到尺寸稳定的效果. 木材交联处理后的增重、增容主要是因为交联剂与细胞壁内纤维素非结晶区纤维素分子链的交联反应以及交联剂

在细胞腔的充胀作用^[7].

交联处理工艺条件与交联处理材的 WPG、BE、ASE、MEE 及弦、径向干缩率关系如图 1 所示. 由图 1a 可知, 处理材的 WPG 随着乙二醛体积分数增加而增加. 乙二醇与乙二醛的量比对 WPG 的影响: 在 $\varphi(\text{乙二醛}) = 5\%$ 时, 随 $n_x:n_c$ 增大, WPG 增大; 当 $\varphi(\text{乙二醛})$ 增加到 10% 和 15% 时, 随 $n_x:n_c$ 增大而 WPG 改变不明显, 但当 $\varphi(\text{乙二醛}) = 10\%$ 、 $n_x:n_c = 1:8$ 时, WPG 与其他条件出现波动, 是因为该处理条件试样密度较大所致; 当 $\varphi(\text{乙二醛}) = 20\%$ 时, 随 $n_x:n_c$ 增大, WPG 增大. 引起上述现象主要是因为当 $\varphi(\text{乙二醛}) = 5\%$ 时, 乙二醇酯化和自身聚合作用明显, 乙二醛与木材细胞壁纤维素分子的交联作用不明显; 当 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 10% 和 15% 时, 主要是乙二醛与木材细胞壁纤维素分子交联, 而乙二醇酯化和自身聚合作用受抑制; 当 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 20% 时, 木材的反应主要是乙二醇的自身聚合填充细胞腔, 因此 WPG 明显增加. 上述交联处理过程中乙二醛与纤维素分子交联作用、乙二醇的脂化及其自身聚合作用, 采用化学分析光电子能谱 ESCA 对交联反应过程 C 元素价态变化分析得以证明^[8]. 由图 1b 可知, 随着乙二醛体积分数的增加, BE 随之增加. $\varphi(\text{乙二醛})$ 在 5%~15% 之间 BE 增加比较迅速; $\varphi(\text{乙二醛})$ 在 15%~20% 时, BE 基本没有变化. 因为 $\varphi(\text{乙二醛})$ 在 5%~15% 时, 交联反应基本发生在细胞壁非结晶区纤维素分子, 使细胞壁变宽, 而使 BE 增加迅速; $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 20% 时, 不仅发生上述反应, 而且有细胞腔的充胀, 因而 BE 增加缓慢, 主要表现 WPG 的增加.

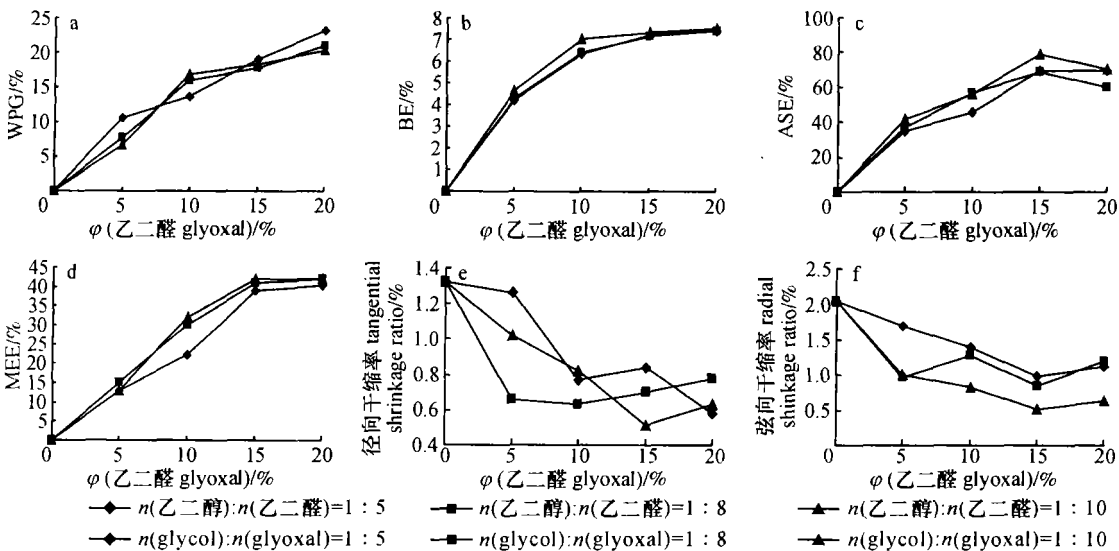


图 1 乙二醛体积分数与处理材增重率(WPG)、增容率(BE)、抗胀(缩)率(ASE)、阻湿率(MEE)、弦向干缩率、径向干缩率的关系
Fig 1 The weight percent gain (WPG), bulk efficiency (BE), anti shrink efficiency (ASE), moisture excluding efficiency (MEE), tangential and radial shrinkage ratio of treated wood cross linking reagent to glyoxal volume concentration

由图 1c 可知, 随着乙二醛体积分数的增加, ASE 随之增大, 但是当 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 20% 时 ASE 减小, 但减小不明显. 因为 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 5% ~ 15% 时, 交联反应主要发生在细胞壁; 当 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 20% 时, 不仅在细胞壁发生交联反应, 而且在细胞腔发生填充, 填充的主要是乙二醛与乙二醇及其反应物, 其含有大量的羟基, 收湿性增大, ASE 减小. MEE 的变化趋势与 ASE 的大致相同 (图 1d).

由图 1e 可知, 由于木材经乙二醛和乙二醇处理, 抗胀缩能力增大, 主要表现在径、弦向干缩率大

幅度降低, 同时木材的阻湿性能也大大提高.

2.2 处理材物理力学性能分析

由对交联处理材尺寸稳定化分析可知, 经过乙二醛对木材的交联处理后, 处理材的尺寸稳定性得到明显提高. 不同的交联处理条件, 处理材的尺寸稳定性提高程度不同. 在 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 10% 和 15% 时, 处理材的尺寸稳定性改变显著, 但在 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 20% 时, 处理材的尺寸稳定性没有任何提高, 因此对交联处理条件为 $\varphi(\text{乙二醛})$ 为 10% 和 15% 的处理材进行力学强度分析, 结果如表 1 所示.

表 1 处理材与素材力学强度对照¹⁾

Tab 1 Comparison of strengths between treated samples and untreated samples

测定项目 test items	素材 untreated samples	$\varphi(\text{乙二醛 glyoxal}) = 10\%$			$\varphi(\text{乙二醛 glyoxal}) = 15\%$		
		A	B	C	A	B	C
顺纹抗压强度 compression parallel to grain /MPa	29.2	35.8	32.6	35.3	36.2	34.3	35.3
提高幅度 increase ratio /%		22.6	11.6	20.9	24.0	17.5	20.9
抗弯弹性模量 bending MOE / $\times 10^3$ MPa	9.97	10.18	10.54	11.53	13.20	13.11	12.84
提高幅度 increase ratio /%		2.1	5.7	15.6	32.4	31.5	28.8
端面硬度 hardness of end /N	2 440	4 230	4 050	4 200	4 350	4 160	4 230
提高幅度 increase ratio /%		73.4	66.0	72.1	78.3	70.5	73.4
径面硬度 radial section hardness /N	1 460	2 280	2 380	2 320	2 120	2 220	2 020
提高幅度 increase ratio /%		56.2	63.0	58.9	45.2	52.1	38.4
弦面硬度 tangential section hardness /N	1 680	2 210	2 270	2 100	2 540	2 570	2 370
提高幅度 increase ratio /%		31.5	35.1	25.0	51.2	53.0	41.1

A: $n_x \cdot n_c = 1:5$ B: $n_x \cdot n_c = 1:8$ G: $n_x \cdot n_c = 1:10$

由表 1 可知, 经乙二醛和乙二醇处理大青杨木材在顺纹抗压强度、抗弯弹性模量和硬度力学性能得到明显提高, 其中端面硬度提高的幅度最大. 综合考虑各项指标, 当 $\varphi(\text{乙二醛}) = 15\%$ 、 $n_x \cdot n_c = 1:8$ 交联处理条件时, 处理材强度提高幅度最大, 对拓宽大青杨木材应用范围具有重大意义.

3 结论

采用乙二醛为交联剂, 乙二醇助剂改性大青杨木材, 处理材尺寸稳定性明显提高, 增容作用较大. $\varphi(\text{乙二醛}) = 15\%$ 、 $n_x \cdot n_c = 1:8$ 处理条件下, 处理材的 ASE 达 68.8%, MEE 达 41%.

经乙二醛和乙二醇交联处理的大青杨木材部分力学强度显著提高, $\varphi(\text{乙二醛}) = 15\%$ 、 $n_x \cdot n_c = 1:8$ 处理条件下, 顺纹抗压强度提高 17.5%, 抗弯弹性模量提高 31.5%, 硬度提高 50% 以上, 可以拓宽大青杨的使用范围.

参考文献:

[1] YAN O H. Improvem ent of acoustic properties of violin by

formaldehyde cross linking reagents[J]. Wood and Fiber Science 1991 23(1): 98-103.

[2] SATISH K. Chemical modification of wood[J]. Wood and Fiber Science 1994 26(2): 270-280.

[3] 方桂珍, 李坚, 刘一星, 等. 三聚氰胺-甲醛与木材交联作用[J]. 林业科学, 1997 33(3): 55-65.

[4] 中国标准出版社. 中国林业标准汇编: 木材与木制品卷[G]. 北京: 中国标准出版社. 1992 84-148.

[5] 陈国符, 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1980 56-57.

[6] OHAM E K, NORMOTO M. Dimensional change of wood by chemical treatment[J]. Wood Research 1997 84-42-45.

[7] 李坚. 木材科学[M]. 第 2 版. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000 62-65.

[8] 孙瑾, 高振忠, 沈晓玲. 用 ESCA 对乙二醛与木材交联处理的研究[J]. 福建林业科技, 2005 32(4): 52-53.

【责任编辑 李晓卉】