

氯化脂肪酸之分子鏈長度對木材化學及熱性質之影響

吳志鴻¹ 童鈺棠¹ 黃志煜¹ 蔡明桐² 張上鎮³

(收件日期：民國 93 年 2 月 17 日、接受日期：民國 93 年 3 月 22 日)

【摘要】本研究利用氯化辛醯、氯化十二醯、氯化十六醯於無溶劑系統中對木質殘料(刨屑)進行酯化反應，並利用散反射紅外線光譜、X-ray 繞射及熱重分析等儀器分析試材化學及熱性質變化，以探討氯化脂肪酸碳鏈長度對試材性質之影響。試驗結果發現，木質殘料經氯化辛醯處理後具有較高酯化程度及熱安定性。藥劑碳鏈長度增加，除降低纖維素羥基之可及性而影響酯化程度外，亦會降低試材熱安定性，並加劇試材明度與色相差值。

【關鍵詞】氯化辛醯、氯化十二醯、氯化十六醯、酯化反應、可及性、熱安定性。

EFFECTS OF CHAIN LENGTH OF FATTY ACID CHLORIDES ON THE CHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF WOOD

Jyh-Horng Wu¹ Yu-Tang Tung¹ Chih-Yu Huang¹
Meng-Thong Chua² Shang-Tzen Chang³

(Received: February 17, 2004; Accepted: March 22, 2004)

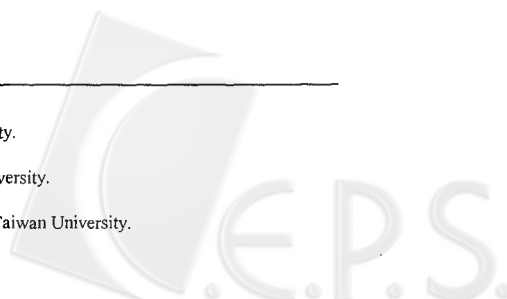
【Abstract】 In this study, wood sawdust was esterified by solvent-free acylation with octanoyl chloride, lauroyl chloride, and palmitoyl chloride. After esterification, diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFT), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA) were used to evaluate the effects of carbon-chain length of reagents on the chemical and thermal properties of wood sawdust. Octanoylated wood sawdust had the excellent performance including the extent of esterification, and thermal stability. Increasing the chain length of fatty-acid chlorides not only decreases those properties mentioned above, but also decreases the accessibility of reagents. In addition, the lightness difference (ΔL^*) and hue difference (ΔH^*) of esterified sawdust are enhanced by increasing the chain length of fatty acid chlorides.

【Key words】 Octanoyl chloride, Lauroyl chloride, Palmitoyl chloride, Esterification, Accessibility, Thermal stability.

¹ 國立台灣大學森林環境暨資源學研究所研究生。
Graduate Students, School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University.

² 國立台灣大學森林環境暨資源學系學生。
Undergraduate Student, School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University.

³ 國立台灣大學森林環境暨資源學研究所教授，通訊作者。
Professor (Corresponding Author), School of Forestry and Resource Conservation, National Taiwan University.



I、前言

隨著人類文明進步、生活水準提升，除天然資源的開發與利用尤甚從前之外，所導致的「資源浪費」與「垃圾」問題更是今非昔比。有鑑於此，資源回收及再利用的觀念，愈來愈被重視。在眾多的天然資源中，「森林資源」為地球極為重要的資產之一，除孕育豐富且多樣的物種及生態之外，與人類生活之命脈更是息息相關。因此，如何將木質殘料回收予以有效的利用或使其成為可循環再利用之材料，實為一重要的研究主題；此不單可減少天然資源的浪費，並可有效減少殘料處理時所需之人力與物力。其中，木材塑化 (Wood plasticization) 即為一相當具潛力的方法。

木質殘料和木材一樣，均為生物性有機材料，主要係由 50-55% 纖維素、15-25% 半纖維素、20-30% 木質素、5-10% 抽出成分以及少量的灰分所構成的高分子聚合體。若以木材組成的觀點來探討木材的熱可塑性 (Thermoplasticity)，木質素和半纖維素在結構形態方面，由於係屬無定形聚合物 (Amorphous polymer)，因此，熱可塑性較結晶型之纖維素為佳。一般而言，在乾燥的條件下，木材各主成分的軟化溫度依次為纖維素 231-253°C、木質素 127-235°C 以及半纖維素 107-217°C，木材含水率增加則可降低木材軟化溫度 (Shiraishi, 1991)。然而，木材整體受熱軟化的程度較上述單一成分複雜，大體來說，開始發生軟化之溫度大約為 180-200°C，當溫度達到 380°C 時，其軟化速率最大 (Chow and Pickles, 1971)，顯示木材軟化溫度主要是受主成分間之交互作用所影響，其中，影響木材軟化溫度最鉅者即為纖維素。

木材之纖維素主要是由 β -D-葡萄糖以直鏈狀聚合而成，其中每一葡萄糖單體具有三個羥基 (Hydroxyl)，因此，在結構上具有很強的分子內與分子間氫鍵，使其具有高結晶度 (Sjöström, 1992)。這些結晶型纖維素的熔點溫度通常較熱解 (Pyrolysis) 溫度 (約 220°C)

高，加上木材中之木質素為三次元構造的高分子聚合體，且與碳水化合物之間尚有強的化學鍵結 (如 LCC 等)，所以就熱塑性而言，木材實非良好材料。因此，近年來有許多專家學者，不斷尋求新的技術與方法，包括利用聚醚化 (Polyetherification) (Matsuda *et al.*, 1987)、苯甲基化 (Benzylation) (Hon and Ou, 1989; Kiguchi, 1990) 及氰乙基化 (Cyanooethylation) (Yamawaki *et al.*, 1991) 等化學改質的方法，嘗試將原屬低熱可塑性之木材，轉變為熱可塑化木質材料。同樣的，筆者曾利用氯化辛醯 (Octanoyl chloride) 於無溶劑 (Solvent-free) 系統中對木質殘料 (刨屑) 進行酯化反應 (Esterification) (Wu *et al.*, 2004)。試驗結果發現，辛醯化可降低木材的結晶度及親水性 (Hydrophilicity)，並增加熱安定性與熱可塑性，顯示辛醯化木材為一良好的熱塑性材料。

此外，根據 Shiraishi 等人的研究曾指出，增加酯化反應所使用脂肪酸分子鏈的碳數，可降低木材熱流溫度 (Thermofluidity)；一般而言，當碳數超過 6 時，木材即具有熱可塑性 (Shiraishi *et al.*, 1979)。因此，本研究利用氯化辛醯、氯化十二醯 (Lauroyl chloride) 及氯化十六醯 (Palmitoyl chloride) 三種長鏈氯化脂肪酸 (Fatty-acid chloride) 對木質殘料進行酯化反應，以進一步探討木質材料經不同碳數脂肪酸改質後對化學特性與熱性質等的影響。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

本試驗所使用之木材為柳杉 (*Cryptomeria japonica* D. Don)，取自於台大實驗林水里加工廠之製材刨屑。刨屑於索氏萃取器 (Soxhlet extractor) 中以乙醇-甲苯 (1:2, v/v) 萃取 24 hr；乾燥後，以磨粉機研磨，並利用標準篩網篩選粒徑 60-80 mesh 之木粉作為酯化反應之試材。

(II) 酯化處理

稱取 2 g 絕乾木粉置於反應瓶中，加入 0.3

mole 氯化脂肪酸 (氯化辛醯、氯化十二醯或氯化十六醯) (Sigma chemical, St. Louis, MO) 於 130°C 中進行酯化反應, 反應時間為 4 hr, 以便探討不同碳數氯化脂肪酸對木材熱可塑性之影響。此外, 為排除反應副產物一氯化氫 (HCl), 於反應瓶中通入氮氣 (流速為 200 ml/min), 並將排出之 HCl 導入 NaOH 溶液內中和。反應後, 為了除去反應副產物及殘存藥劑, 酯化木粉先以乙醇沖洗 (50 ml), 再以索氏萃取器萃取 6 hr, 萃取後木粉置於 105°C 烘箱乾燥 12 hr, 並計算其重量增加率 (Weight percent gain, WPG)。

重量增加率 (WPG) = [(酯化後試材乾重 - 酯化前試材乾重) / 酯化前試材乾重] × 100

(III) 性質分析

1. 顏色之測定

木粉顏色之測定係採用微電腦色差計測量 (Micro color meter, Dr. Lange Co.), 光源為 D_{65} , 觀測角為 10°, 測取 X、Y、Z 三刺激值 (Tristimulus values); 並依 1976 年國際照明委員會 (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) 制定之 CIE LAB 色彩體系計算出 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔL^* 、 ΔH^* 、 ΔC^* 等數值 (Wu *et al.*, 2002)。

2. 傅立葉紅外線光譜分析

散反射紅外線光譜係以 Bio-Rad (FTS-40) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscope, FTIR) 配合散反射附件 (Diffuse reflectance accessory) 進行分析。解析度為 4 cm^{-1} ; 掃描次數 64 次; 掃描波數 (Wave number) 範圍為 4000-400 cm^{-1} 。

3. X-ray 繞射分析儀分析

本試驗使用 MAC science (M03XHF) 之 X-ray 繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD) 進行分析。分析所用的光源為 $\text{CuK}\alpha_1$ (40 kV, 30 mA), 掃描角 (2θ) 為 2-35°。

4. 熱重分析

本試驗採用 TA (TGA 2950, TA Instruments) 之熱重分析儀 (Thermogravimetric analyzer, TGA) 分析酯化木粉之熱性質。分析時, 秤取約 5 mg 木粉置於白金樣品皿, 於氮氣環境中 (流速為 100 ml/min) 進行試驗。溫度範圍為 25-600°C, 升溫速率為 10°C/min。

III、結果與討論

(I) 不同碳數氯化脂肪酸處理對木質殘料化學結構之影響

為瞭解木質殘料經不同碳數氯化脂肪酸處理後化學結構之變化, 本試驗以散反射傅立葉紅外線光譜 (DRIFT) 對試材進行分析。由紅外線光譜圖可以發現, 反應前之試材, 於波數 3353 cm^{-1} 有一強且寬之羥基伸縮振動 (O-H stretching vibration) 特性吸收 (圖 1A)。酯化反應後, 此一特性吸收峰隨即減弱甚至消失;

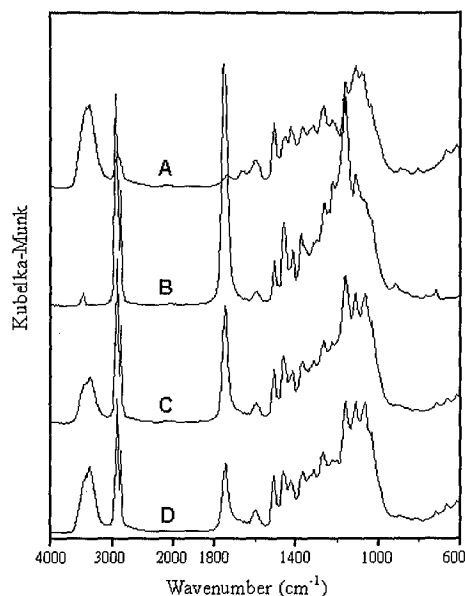


圖 1 醯基化木質殘料之散反射傅立葉紅外線光譜。A, 對照組; B, 辛醯化; C, 十二醯化; D, 十六醯化

Fig. 1 DRIFT spectra of acylated wood sawdust. A, control; B, octanoylated; C, lauroylated; D, palmitoylated

伴隨而起者，除 1749 cm^{-1} 之羰基 (C=O) 之外， 1166 cm^{-1} 之 C-O 吸收強度亦明顯增強，顯示木材組成中之羥基為酯鍵所取代。此外，氯化脂肪酸處理試材之紅外線圖譜中 $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ 之甲基及亞甲基 (Methylene) 以及 1462 cm^{-1} ($\delta_s\text{ CH}_2$)、 1379 cm^{-1} ($\delta_s\text{ CH}_3$)、 724 cm^{-1} ($\rho\text{ CH}_2$) 等 C-H 特性吸收峰的強度亦明顯增強，顯示改質後木質殘料具有長鏈烷基結構。

一般而言，木材反應性或羥基可及性 (Accessibility) 與反應條件中之溶媒 (Media) 性質及藥劑分子量有關 (Lai, 1996)。比較辛醃化 (圖 1B)、十二醃化 (圖 1C) 及十六醃化 (圖 1D) 試材之紅外線光譜圖可以發現，隨著氯化脂肪酸碳鏈長度的增加，試材中酯鍵及烷基特性吸收減弱，顯示在化學改質過程，藥劑之分子量確實會影響反應可及性。若進一步以 1510 cm^{-1} 吸收峰為內標準 (Internal standard) 計算試材各特性吸收之相對強度，由圖 2 可以得知，試材經氯化辛醃、氯化十二醃及氯化十六醃處理後， 3353 cm^{-1} (O-H) 之強度比值 ($A_{3353\text{ cm}^{-1}}/1510\text{ cm}^{-1}$) 分別為 0.0、1.2 及 1.6。顯示木質殘料以氯化辛醃處理具有最佳反應性；而藥劑碳鏈長度增加，則降低試材羥基之取代。此外，由反應後試材之重量增加率 (WPG) 亦可發現，隨著長鏈氯化脂肪酸碳數的增加，重量增加率則由辛醃化之 86.5% 降

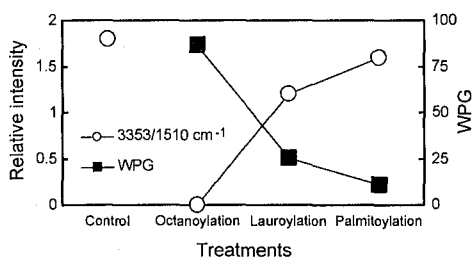


圖 2 醃基化木質殘料紅外線吸收之相對強度及重量增加率

Fig. 2 Relative intensity of FTIR absorption peaks and weight percent gain (WPG) for acylated wood sawdust

至十二醃化及十六醃化的 25.3% 與 10.5% (圖 2)。由此可知，利用長鏈氯化脂肪酸處理木質殘料時，酯化程度隨藥劑碳鏈長度的增加而顯著降低。

另一方面，以 X-ray 繞射儀分析酯化木質殘料之晶格 (Crystal lattice) 組態。由圖 3 可以看出，未經藥劑處理之試材 (圖 3A)，於掃描角 15° 及 22° 位置具有纖維素結晶相 (Crystalline phase) 特性吸收 (結晶度為 43.3%)；經辛醃化後，除纖維素晶格中 $10\bar{1}$ 及 $10\bar{1}$ 面 ($2\theta = 15^\circ$) 特性吸收消失之外， 002 面 ($2\theta = 22^\circ$) 吸收峰亦位移至 19.6° (非結晶型纖維素)。顯示試材經氯化辛醃處理後，纖維素中結晶區會因藥劑滲入，導致部分氫鍵消失而使非結晶區域增加，如此便提高藥劑與羥基反應之可及性，WPG 亦隨之增加。相對的，以氯化十二醃及氯化十六醃處理之木粉，纖維素結晶格破壞較小，二者 X-ray 繞射圖中仍具有結晶相特定吸收；其中，十六醃化木粉仍具有 31.9% 之結晶度。顯示脂肪酸鏈長愈長，對試材結晶度影響愈小，換言之，羥基之取代度或藥劑反應性愈低。

(II) 不同碳數氯化脂肪酸處理對木質殘料顏色之影響

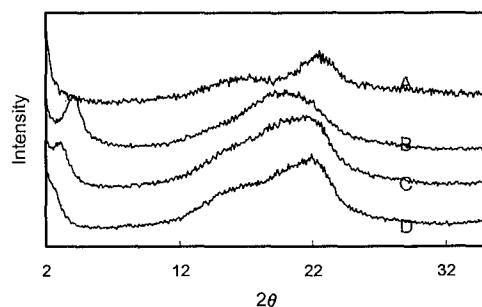


圖 3 醃基化木質殘料之 X-ray 繞射圖。A，對照組；B，辛醃化；C，十二醃化；D，十六醃化

Fig. 3 X-ray diffraction diagrams of acylated wood sawdust. A, control; B, octanoylated; C, lauroylated; D, palmitoylated

化學改質後的木材顏色為影響產品外觀及價值之重要因素之一，一般而言，較為理想的化學改質不宜對木材顏色產生明顯的改變。先前的研究指出 (Wu *et al.*, 2004)，試材經氯化辛醯處理後，並不影響試材原有之色相 (Hue)，僅彩度值 (Chroma) 略為增加。然而，以鏈長較長之氯化十二醯 (C12) 及氯化十六醯 (C16) 進行反應，由 CIE LAB 色彩體系之顏色參數 (表 1) 可以得知，隨著氯化脂肪酸碳鏈長度的增加，試材明亮度差異愈大 (二者 ΔL^* 值分別為 -10.6 及 -16.2)；顯示酯化反應中，藥劑碳鏈 (烷基) 愈長，深色化現象愈顯著。但在色彩飽和度方面，則呈相反的趨勢，試材經氯化十六醯處理後，彩度值與未處理材最為接近 ($\Delta C^* = 0.7$)。另一方面，酯化後試材的色相變化與 ΔL^* 相似，隨著氯化脂肪酸碳鏈長度的增加，色相差值 (ΔH^*) 愈大，意即顏色較偏向紅黃色調。若與未處理材之顏色相比較，試材經辛醯化、十二醯化、十六醯化後，三者之色差值 (ΔE^*) 依序為 6.3、11.1 及 16.3，由此顯示試材顏色受氯化脂肪酸碳鏈長度之影響甚鉅。

(III) 不同碳數氯化脂肪酸處理對木質殘料熱性質之影響

為了瞭解氯化脂肪酸碳鏈長度對木質殘料熱性質之影響，本試驗利用熱重分析 (TGA) 對試材進行評估。圖 4 為三種氯化脂肪酸處理後試材之熱重曲線。由圖中可以發現當溫度上升至 200°C 時，未經藥劑處理之試材熱重損失

為 3.9% (重量百分率為 96.1%)；經酯化反應後，試材熱重損失則相對減少 (熱重損失為 0.3-2.5%)，顯示反應有助於降低試材之吸濕性。然而，比較三種酯化處理材之熱重損失可以發現，隨著藥劑碳鏈長度的增加，試材疏水性 (Hydrophobicity) 則愈低。其原因，主要是因為高分子量氯化脂肪酸對木材親水性羥基之可及性較低，因此，試材中疏水性醯基 (Acyl group) 之含量則相對減少；此結果除了可由試材 WPG 的減少間接得知之外，亦可由圖 1 紅外線光譜中醯基特性吸收峰的降低獲得證實。

此外，木材熱解大都發生在溫度 200°C 以上 (Fengel and Wegener, 1989)。由圖 4 熱重分析圖確實發現，溫度大於 200°C 時，未經藥

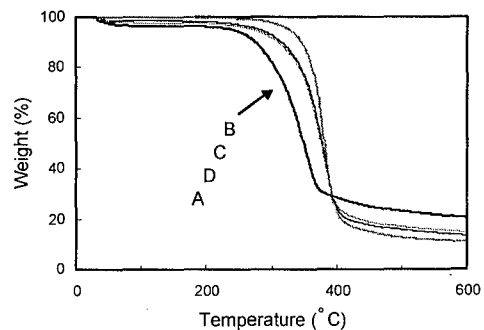


圖 4 醯基化木質殘料之熱重分析圖。A，對照組；B，辛醯化；C，十二醯化；D，十六醯化

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of acylated wood sawdust. A, control; B, octanoylated; C, lauroylated; D, palmitoylated

表 1 木質殘料經氯化脂肪酸酯化處理後之顏色變化

Table 1 Color variations of wood sawdust after esterification with fatty-acid chloride

Treatments	CIE LAB			ΔL^*	ΔH^*	ΔC^*
	L^*	a^*	b^*			
Control	70.3	8.5	23.0	-	-	-
Octanoylation	65.1	9.8	26.4	-5.2	-0.1°	3.7
Lauroylation	59.7	11.4	24.2	-10.6	-4.9°	2.2
Palmitoylation	54.1	10.1	23.1	-16.2	-3.3°	0.7

劑處理之木質殘料的重量百分率逐漸減少；當溫度達到 350°C 左右時，重量損失率最大。然而，根據筆者先前的研究發現，木質材料經辛醯化反應後，除具有良好的熱可塑性之外，亦可提高熱安定性 (Wu *et al.*, 2004)。至於不同碳鏈長度之氯化脂肪酸處理材，軟化溫度均較未處理材高 (如圖 4 所示)，其最大熱解溫度依序為：辛醯化 381.8°C、十二醯化 380.7°C 以及十六醯化 377.6°C，而未處理材之最大熱解溫度僅為 352.9°C，由此顯示試材經化學改質後均可提高熱安定性，其中，又以辛醯化處理者表現最佳，藥劑碳鏈長度增加，則降低此熱解溫度。比較試材熱解後 (600°C) 碳化殘留物 (Carbonized residue) 之重量百分率，則呈現相反的變化趨勢，即隨藥劑碳鏈長度的增加而碳化殘留物增加，主要原因是因為高分子量氯化脂肪酸對試材酯化程度較低，因此，因醯基斷裂所形成之揮發性物質相對減少。

IV、結論

木材之熱可塑化為相當具潛力的木質殘料利用與再生方法之一。然而，不同藥劑與處理方法所得之試材特性差異甚鉅。本試驗以氯化辛醯、氯化十二醯及氯化十六醯三種不同碳數脂肪酸對柳杉木質殘料進行酯化處理，由紅外線光譜及 X-ray 繞射分析得知，木質殘料以氯化辛醯處理具有最佳反應性；藥劑碳鏈長度增加，則降低試材羰基之取代，換言之，酯化程度隨藥劑碳鏈長度的增加而減少。至於藥劑中碳鏈長度對試材顏色及熱性質之影響，由色差計及熱重分析結果得知，試材顏色受氯化脂肪酸碳鏈長度之影響甚鉅，隨著氯化脂肪酸碳鏈長度的增加，明度及色相差值愈大；而在熱性質方面，試材經氯化脂肪酸化學改質後均可提高熱安定性，比較三種不同分子量之氯化脂肪酸，以辛醯化處理者熱安定最佳，而藥劑碳鏈長度增加，則降低試材熱解溫度。

V、致謝

本研究承蒙台大實驗林林篁園主任提供試材，謹此致謝。

VI、引用文獻

- Chow, S.-Z. and K. J. Pickles (1971) Thermal softening and degradation of wood and bark. *Wood Fiber* 3(3): 166-178.
- Fengel, D. and G. Wegener (1989) Influence of temperature. *In* D. Fengel and G. Wegener eds. "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction". Walter de Gruyter, Berlin, pp. 319-342.
- Hon, D. N.-S. and N. H. Ou (1989) Thermoplasticization of wood. I. Benzoylation of wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 27: 2457-2482.
- Kiguchi, M. (1990) Chemical modification of wood surfaces by etherification. I. Manufacture of surface hot-melted wood by etherification. *Mokuzai Gakkaishi* 36(8): 651-658.
- Matusda, H., H. Dohi, and M. Ueda (1987) Catalysts for the etherification reaction of wood with an epoxy compound. *Mokuzai Gakkaishi* 33(11): 884-891.
- Shiraishi, N. (1991) Wood plasticization. *In* D. N.-S. Hon and N. Shiraishi eds. "Wood and Cellulosic Chemistry". Marcel Dekker, New York, pp. 861-906.
- Shiraishi, N., T. Matsunaga, and T. Yokota (1979) Thermal softening and melting of esterified wood prepared in an N₂O₄-DMF cellulose solvent medium. *J. Appl. Polym. Sci.* 24: 2361-2368.
- Sjöström, E. (1992) *Wood chemistry—fundamentals and applications*. Academic Press, New York, pp. 51-70.
- Wu, J.-H., S.-Y. Wu, T.-Y. Hsieh, and S.-T. Chang (2002) Effects of copper-phosphorous salt treatment on green colour pro-

- tection and fastness of ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*). Polym. Degrad. Stab. 78: 379-384.
- Wu, J.-H., T.-Y. Hsieh, H.-Y. Lin, I.-L. Shiau, and S.-T. Chang (2004) Properties of wood plasticization with octanoyl chloride in a solvent-free system. Wood Sci. Technol. 37: 363-372.
- Yamawaki, T., M. Morita, and I. Sakata (1991) Production of thermal auto-adhered medium density fiberboard from cyanoethylated wood fibers. Mokuzai Gakkaishi 37(5): 449-455.
- Lai, Y.-Z. (1996) Reactivity and accessibility of cellulose, hemicellulose, and lignin. In D. N.-S. Hon ed. "Chemical Modification of Lignocellulosic Materials". Marcel Dekker, New York, pp. 35-95.

