

酶处理对响叶杨木材表面动态润湿性能的影响

韩书广¹, 周兆兵¹, 江 华², 张 洋¹

(1. 南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 为了研究分析酶处理工艺对杨木表面动态润湿性能的影响, 利用木材表面动态润湿模型研究了酶处理前后响叶杨 *Populus adenopoda* 木材表面的动态润湿性能变化情况, 以及酶处理用量和处理时间对其动态润湿性能变化的影响。研究表明: 酶处理方法能提高杨木表面动态润湿性能。在相同条件下, 水、甘油和二碘甲烷等 3 种试剂在酶处理后的杨木表面的 K 值(与液体湿润速度有关的衰减速率常数)的增幅分别达 11.5%, 7.3% 和 4.1%; 随着酶用量的增加, 以及酶处理时间的延长, 杨木表面的动态润湿性能改善效果更加明显。图 2 表 3 参 8

关键词: 林业工程; 杨木; 动态润湿性能; 酶处理

中图分类号: S718.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2009)06-0774-04

Enzyme pretreatments and dynamic wettability of a poplar surface

HAN Shu-guang¹, ZHOU Zhao-bing¹, JIANG Hua², ZHANG Yang¹

(1. College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: To understand the effects of enzyme pretreatments on the dynamic wettability, changes in dynamic wettability of a poplar surface treated with an enzyme were studied using the dynamic wettability model of a wood surface. Also, effects of enzyme concentration and enzyme pretreatment time on dynamic wettability of a poplar surface were discussed. Results showed that enzyme pretreatments improved the dynamic wettability of a poplar surface with K value increments on the treated poplar surfaces of 11.5% for distilled water, 7.3% for glycerol, and 4.1% for methylene iodide. In addition, the dynamic wettability of the poplar surface increased as the dose of the enzyme increased, and for a droplet on the poplar surface, a longer treatment time obtained a higher dynamic wettability. [Ch, 2 fig. 3 tab. 8 ref.]

Key words: forest engineering; poplar wood; dynamic wettability; enzyme treatment

无论是功能性改良, 还是加工制造成木质复合材料, 木材表面的界面性能是必须考虑的重要内容。在木材被锯制后, 木材表面会发生钝化, 这种“表面钝化”将会产生胶接障碍, 造成胶接失效或胶接强度下降, 影响胶接制品的品质。特别是有些木材富含特殊的化学成分, 在进行胶合操作时, 这些化学成分阻碍胶黏剂的胶合, 导致制品的胶合性能低下^[1]。在表面改性方面的研究中, 一些科学家采用酶处理木材单元发现, 可以增加木材表面的活性基团, 在不用或少用胶黏剂的情况下, 使木材单元之间产生较好的胶合性能^[2-5]。近年来, 国内外已有研究人员意识到, 对于木材及木质材料来说, 由于其复杂的界面特性, 在表征木质材料单元的表面润湿性能时, 考虑胶黏剂对于木质材料的润湿的整个过程, 比单纯地比较初始或平衡接触角更有意义^[6-8]。笔者采用同一种酶试剂对杨木单元进行处理, 利用周兆兵等^[6]研究中所建立的木材表面动态润湿模型来分析酶处理前后速生杨木的表面润湿性能的变化, 现将结果报道如下。

收稿日期: 2008-11-13; 修回日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30671640)

作者简介: 韩书广, 讲师, 博士, 从事人造板与胶黏剂等研究。E-mail: hanshg@njfu.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 试验材料及设备

试材为响叶杨 *Populus adenopoda*，采自江苏省徐州铜山张集林场，16 年生，胸径为 30 cm。在胸高 1.3 m 处切取 1 个厚 5 cm 的圆盘。在文献[7]的基础上，取沿圆盘髓心向外第 10 年轮进行测试，将它们加工成 20 mm × 10 mm × 0.5 mm 的薄片若干，所有实验值测量 5 次后取平均值进行分析与讨论。由于试件均取自相同年轮，因此可以认为每片试件具有相似的物理性质和化学组分。在同一年轮内，杨木各个年轮的早材的动态润湿性能比晚材好^[7]，因此，所有测试表面为早材弦切表面，且测试面进行砂光处理。

酶处理试剂为纤维素酶；柠檬酸和磷酸氢二钠均为分析纯。润湿性能测试所用液体采用 3 种试剂：蒸馏水、二碘甲烷和甘油。其中，蒸馏水为实验室制备，甘油和二碘甲烷为分析纯。主要测试仪器：酶处理实验装置为实验室自制^[5]，如图 1 所示；JC2000A 静态接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。

1.2 试验方法

酶处理方法^[5]：在反应器中，加入一定质量的杨木薄片和一定体积的 pH 4.8 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液，启动蠕动泵，将转速调至预设值，待反应器中物料温度达到 50 ℃后，添加一定量的酶液于反应器中，酶处理一定时间后，打开阀门，排出反应器中液体，再用一定体积的去离子水洗涤反应器中残留木片，洗净后取出木片，在 35 ℃干燥箱内烘干，备用。试验按酶用量和处理时间 2 种处理工艺进行，以不添加酶液为空白实验进行对比。

接触角测定：在接触角仪的进样控制系统取被测液体(本实验中分别为蒸馏水、甘油和二碘甲烷)一微滴(约 5 μL)滴落在试样表面上，使用 JC2000A 静态接触角测量仪中的连续捕图拍摄功能，获取从初始到平衡时不同时间段液滴在试样表面的形态。然后借助配套软件直接测量不同时间段的液滴在试件表面的接触角的变化，各测试 5 次平均后进行动态润湿性能计算。接触角衰减系数 K 的计算，采用文献[6-8]所介绍的 Z-模型计算。Z-模型公式如下：

$$\theta = \theta_e + A \exp(-Kt)。$$

其中， A 为积分常数， θ_e 为平衡接触角， K 为与液体润湿铺展速度有关的衰减速率常数，负号表示接触角是减少的。公式表示为时间 t 后液体在材料表面的接触角。液体在木材表面的动态润湿性能的好坏可通过 K 值来定量评价。 K 值越高，接触角达到平衡的时间就越快，即说明液体对固体表面的动态润湿性能越好。计算时运用 Microcal Origin 6.0 软件中非线性曲线拟合实验数据的方法来进行拟合，即可求得模型公式中的衰减速率系数 K 。

2 结果与分析

蒸馏水、二碘甲烷及甘油 3 种试剂在酶处理前后杨木表面的接触角测试结果见图 2 所示。相应的 K 值计算结果见表 1 所示。

2.1 酶处理前后的影响

由表 1 可知，在相同条件下，蒸馏水、甘油和二碘甲烷在未经过酶处理的杨木表面的 K 值分别为 0.156，0.082 和 0.071，而三者在经过 3 h 的酶处理后的杨木表面的 K 值分别为 0.174，0.088 和 0.077，

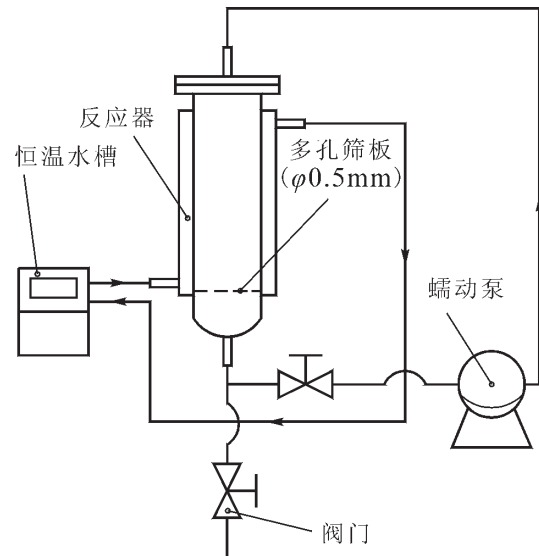


图 1 试验装置示意图

Figure 1 Schematic drawing of experimental device

K 值均有所提高(增幅分别达11.5%, 7.3%和4.1%)。这说明酶处理方法对杨木表面动态润湿性能的提高有一定的影响。

2.2 酶用量及处理时间的影响

从表1可知,蒸馏水、甘油和二碘甲烷在酶处理前后的杨木表面的 K 值增幅分别为11.5%, 7.3%和4.1%, $K_{\text{水}} > K_{\text{甘油}} > K_{\text{二碘甲烷}}$ 。这说明相对于蒸馏水和二碘甲烷试剂来说,用甘油表征对酶处理前后杨木表面动态润湿性能的影响较为合理。为了进一步分析酶处理工艺对杨木表面动态润湿性能的影响,本文采用甘油来进行酶用量及处理时间的影响实验。

表2反应了酶用量对杨木表面动态润湿性能的影响。从中可见,在试验区间内,随着酶用量的增加,甘油在杨木表面的 K 值逐渐上升,说明润湿性能得到提高。

表3为酶处理时间对杨木表面动态润湿性能的影响。由表3可知,随着酶处理时间的增加, K 值的变化越明显,说明润湿性能改善效果越明显。

产生上面结果的主要原因可能是处理过程中,杨木表面的极性状态发生了变化。试验用酶可以打开杨木表面部分纤维素中糖苷键,产生一些游离的羟基,使其表面活性基团增加,提高了杨木表面的极性,从而改善其表面的润湿性能。但是,纤维素中糖苷键的断裂,可能会降低纤维的强度,所以,酶处理过程中应控制处理时间,以免过度水解。

3 结论

在相同条件下,3种试剂即水、甘油和二碘甲烷在酶处理后的杨木表面的 K 值均有所提高,增幅分别达11.5%, 7.3%和4.1%。这说明酶处理方法对杨木表面动态润湿性能的提高有一定的影响。

酶用量对杨木表面的动态润湿性能有一定的影响:随着酶用量的增加,甘油在杨木表面的 K 值逐渐上升,杨木表面的动态润湿性能得到提高。

酶处理时间对杨木表面动态润湿性能也有一定的影响:随着酶处理时间的增加, K 值的变化越明

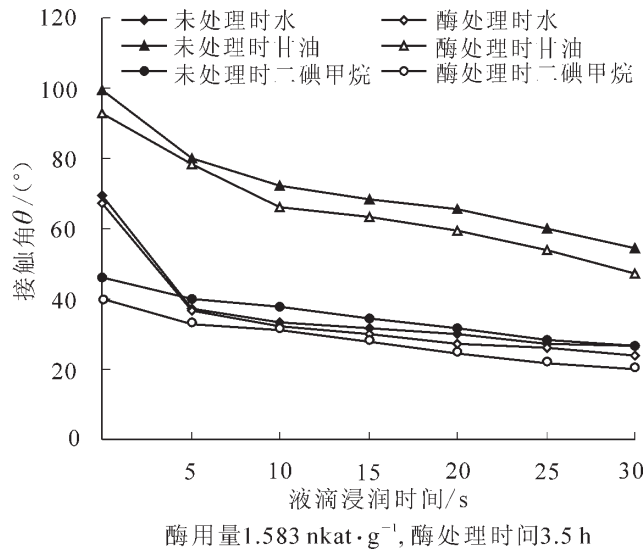


图2 酶处理前后不同试剂液滴在杨木表面的接触角变化

Figure 2 Contact angle of different droplets on the poplar surface before and after enzyme pretreatment

表1 酶处理前后不同液滴在杨木表面的 K 值

Table 1 The K value of different droplets on the poplar surface before and after enzyme pretreatment

项目	蒸馏水		甘油		二碘甲烷	
	未处理	酶处理	未处理	酶处理	未处理	酶处理
K 值	0.156	0.174	0.082	0.088	0.074	0.077

表2 酶用量对杨木表面动态润湿性能的影响

Table 2 Effect of enzyme concentration on dynamic wettability of poplar surface

酶用量/(nkat·g ⁻¹)	不同时间处理时的甘油的 K 值		
	1 h	3.5 h	6 h
0.528	0.071	0.080	0.124
1.583	0.082	0.088	0.128
2.638	0.086	0.092	0.138

表3 酶处理时间对杨木表面动态润湿性能的影响

Table 3 Effect of enzyme pretreatment time on dynamic wettability of poplar surface

酶处理时间/h	不同酶用量处理时的甘油的 K 值		
	0.528	1.583	2.638 nkat·g ⁻¹
1.0	0.071	0.082	0.086
3.5	0.080	0.088	0.092
6.0	0.124	0.128	0.138

显, 说明润湿性能改善效果越明显。

参考文献:

- [1] 程瑞香, 顾继友. 改善难胶合材胶合性能的方法[J]. 木材加工机械, 2001 (3): 2 - 4.
CHENG Ruixiang, GU Jiyou. Methods of improving gluability of wood which is hard to be bonded [J]. *Wood Process Mach*, 2001 (3): 2 - 4.
- [2] 朱家琪, 史广兴. 酶在木材胶合中的应用[J]. 木材工业, 2003, 17 (5): 1 - 3.
ZHU Jiaqi, SHI Guangxing. Enzyme-bonding system for wood-based composites [J]. *China Wood Ind*, 2003, 17 (5): 1 - 3.
- [3] 朱家琪, 史广兴. 酶活化处理条件及其对松木纤维胶合性能的影响初探[J]. 林业科学, 2004, 40 (4): 153 - 156.
ZHU Jiaqi, SHI Guangxing. Study of wood-activation with laccase and the effect on the auto adhesion of *Pinus* fibers [J]. *Sci Silv Sin*, 2004, 40 (4): 153 - 156.
- [4] ZHANG Yang, LU X, PIZZI A, *et al*. Wheat straw particleboard bonding improvements by enzyme pretreatment [J]. *Holz Roh Werkstoff*, 2003, 61 (1): 49 - 54.
- [5] 张洋, 江华, 袁少飞, 等. 纤维素/半纤维素酶处理对杨木表面胶合性能的影响研究[J]. 林产工业, 2008, 35 (1): 24 - 26.
ZHANG Yang, JIANG Hua, YUAN Shaofei, *et al*. Study on gluing properties of cellulase and hemicellulase disposed poplar wood [J]. *China For Prod Ind*, 2008, 35 (1): 24 - 26.
- [6] 周兆兵, 张洋, 贾翀. 木质材料动态润湿性能表征[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2007, 31(5): 71 - 74.
ZHOU Zhaobing, ZHANG Yang, JIA Chong. Describing on dynamic wettability of wood and wood-based materials [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2007, 31 (5): 71 - 74.
- [7] 周兆兵, 张洋, 袁少飞, 等. 速生杨木材的动态润湿性能[J]. 东北林业大学学报, 2008, 36 (4): 20 - 21.
ZHOU Zhaobing, ZHANG Yang, YUAN Shaofei, *et al*. Dynamic wettability of fast-growing poplar wood [J]. *J Northeast For Univ*, 2008, 36 (4): 20 - 21.
- [8] SHELDON Q S, DOUGLAS J G. Dynamic adhesive wettability of wood [J]. *Wood Fiber Sci*, 2001, 33 (1): 58 - 68.

浙江林学院学报 2010 年征订启事

《浙江林学院学报》是浙江林学院主办的学术刊物, 双月刊, A4 开本, 双月中旬出版, 国内外公开发行。ISSN 1000-5692, CN 33-1085/S, CODEN ZHLXEC。

《浙江林学院学报》主要刊登林学基础学科、森林培育学、森林经理学、经济林学、林业工程、森林保护学、林木遗传育种学、森林生物学、森林植物学、森林动物学、林产化学、水土保持学、生态学、生物技术、环境保护学、园林学和园艺学等学科的学术论文、问题讨论和研究简报, 适当刊登与农林相关的其他学科的稿件。供农林科技工作者、园林绿化和规划设计人员、大专院校师生、基层干部、农林科技专业户及科技信息人员参阅。

2010 年定价不变, 每期 10.00 元, 全年 60.00 元/份。国内订户请向全国非邮发报刊联合征订服务部订阅。地址: 300381 天津市大寺泉集北里别墅 17 号; E-mail: LHZD@public.tpt.tj.cn。也可直接向浙江林学院学报编辑部汇款订购。邮汇: 311300 浙江临安浙江林学院学报编辑部。E-mail: zlx@zjfc.edu.cn。银行汇款: 建行临安市支行营业部。账号: 33001617335050018761。户名: 浙江林学院。国外读者请向中国出版对外贸易总公司办理。地址: 100011 北京 782 信箱。

欢迎订阅, 欢迎投稿。