



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R12:1990

**Byggprodukter
från acetylerat trä**

**Rune Simonsson
Anne-Marie Tillman**

Byggforskningsrådet

R12:1990

BYGGPRODUKTER FRÅN ACETYLERAT TRÄ

Rune Simonsson
Anne-Marie Tillman

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 850019-5
från Statens råd för byggnadsforskning till Chalmers
tekniska högskola, Teknisk kemi II, Göteborg.

REFERAT

Grundläggande studier av acetylering av trä har utförts med avseende på reaktionskemin, egenskapsförbättring hos acetylerat material samt inverkan på styrkeegenskaper.

Vid en reaktionstemperatur av 120-140 °C erhöles ingen försämring av styrkeegenskaper. Acetylerat material uppvisar god dimensionsstabilitet och hög resistens mot röta.

Av vedkomponenterna acetyleras ligninet lättast däreft hemicellulosan. Amorf cellulosa reagerar först mot slutet av reaktionstiden, förmodligen beroende på att under reaktionen bildad ättiksyra har en svällande effekt på cellulosan. Acetylgrupperna har mycket god stabilitet under normala pH-betingelser vid träanvändning.

I Byggnadsforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R12:1990

ISBN 91-540-5154-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Svenskt Tryck Stockholm 1990

INNEHÅLL

FÖRORD	
SAMMANFATTNING	3
SUMMARY	3
1. INLEDNING	4
2. FÖRDELNING AV ACETYLGRUPPER PÅ VEDKOMponentER	6
2.1. Acetylering av isolerade vedkomponenter	6
2.1.1. Framställning av isolerade vedkomponenter	6
2.1.2. Metod för acetylering av isolerade vedkomponenter	7
2.2. Delignifiering av acetylerat trä	7
2.2.1. Acetylering av spån	7
2.2.2. Delignifiering av acetylerat trä	7
2.2.3. Analys av acetylinnehåll	8
2.3. Resultat	8
2.4. Diskussion	15
3. DRAGHÅLLFASTHET HOS TUNNA ACETYLERADE SPÅN	16
3.1. Experimentellt	16
3.1.1. Framställning av spån	16
3.1.2. Acetylering av spån	16
3.1.3. Värmebehandling	17
3.1.4. Dragprovning	17
3.2. Resultat och diskussion	17
3.2.1. Viktökning vid olika acetyleringsbetingelser	17
3.2.2. Draghållfasthet hos värmebehandlade prover	19
3.2.3. Draghållfasthet vid olika ättiksyrahalt i impregneringslösningen	19
3.2.4. Draghållfasthet vid varierande reaktionstemperatur	20
3.3. Slutsatser	22
4. RÖTBESTÄNDIGHET HOS ACETYLERAD GRAN, TALL OCH BJÖRK	23
4.1. Experimentellt	23
4.2. Resultat och diskussion	23
5. ACETYLERING AV NÅGRA TROPISKA TRÄDSLÅG	25
5.1. Experimentellt	25
5.1.1. Acetylering	25
5.1.2. Dimensionsstabilitet och vattenupptag	25
5.2. Resultat och diskussion	26
LITTERATURFÖRTECKNING	28
Bilaga BERÄKNING AV MAXIMAL ACETYLERINGSGRAD	

FÖRORD

Forskning rörande acetylering av träbaserade produkter vid Institutionen för Teknisk kemi II, CTH har skett i samarbete med Prof. R. M. Rowell, Forest Products Laboratory, USDA Forest service, Madison, USA.

Dragprovningarna av tunna acetylerade spån som redovisas i denna rapport var ett samarbete med Prof. W. B. Banks och Dr. H. A. Earl vid Dept. of Forestry and Wood Science, University College of North Wales, Bangor, Storbritannien, vilka tillhandahöll proverna och utförde dragprovningarna.

Svampkällartesterna utfördes av Prof. Thomas Nilsson, Inst. för virkeslära, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala.

Prover av de tropiska träslagarna tillhandahölls av Mme J. Doat, Centre Technique Forestier Tropical, Paris, Frankrike, som också utförde analyserna av träslagarnas kemiska sammansättning.

Författarna vill tacka alla de ovan nämnda för ett gott och fruktbärande samarbete. Tack också till Sabine Hess som utfört det experimentella arbetet.

SAMMANFATTNING

Isolerad holocellulosa, hemicellulosa och cellulosa acetylerades med ättiksyraanhydrid utan katalysator. Acetylerad ved delignifierades och acetylinnehållet i återstoden bestämdes. Försöken visade att lignin var den vedkomponent som lättast acetylerades. Också hemicellulosa var lätt att acetylera. Cellulosa i veden tycktes bara reagera i ett senare skede av reaktionen, då tillräckligt mycket ättiksyra bildats som bibrodukt vid acetyleringen av de andra vedkomponenterna. Ättiksyran verkar troligen som svällande medium för cellulosan.

En undersökning av draghållfastheten hos tunna acetylerade spån visade att acetylering inte leder till styrkeförluster vid måttliga acetyleringsgrader (>20% viktökning). Ättiksyra kunde blandas in i reaktionsblandningen utan att ge upphov till styrkeförluster. Reaktionstemperaturen verkar kunna höjas från de hittills använda 120°C till 140°C utan styrkeförluster.

Svampkällartest av acetylerad gran, tall och björk visade på god rötresistens.

Några tropiska trädslag visade sig lätta att acetylera, med höga viktökningar efter kort reaktionstid, och god dimensionsstabilitet.

SUMMARY

Isolated holocellulose, hemicellulose and cellulose were acetylated with acetic anhydride without the addition of a catalyst. Acetylated wood was delignified and the acetyl content in the residue was determined. The results from the experiments showed that lignin was the most easily acetylated wood component. Also hemicellulose was easily acetylated. Cellulose seemed only to react at a later stage of the reaction, when enough acetic acid was formed as a by-product from the acetylation of the other wood components. Acetic acid then probably acts as a swelling agent for the cellulose.

An investigation of the tensile strength of thin acetylated flakes showed that at moderate weight gains due to acetylation (>20%) no strength losses occurred. No strength losses occurred when acetic acid was added to the acetic anhydride used. The reaction temperature can probably be raised from the 120°C normally used to 140°C.

Fungus cellar tests showed good rot resistance of acetylated spruce, pine and birch.

Some tropical wood species were easily acetylated, with high weight gains after short reaction times, and good dimensional stability.

1. INLEDNING

Acetylering är en metod för kemisk modifiering av ved som leder till dimensionsstabilisering och rötskydd. Vedens hydroxylgrupper får reagera med ättiksyraanhydrid, varvid acetylgrupper bildas. Samtidigt bildas också ättiksyra som biprodukt. Ättiksyra bildas dessutom om det finns vatten närvarande i trämateriet, genom hydrolys av ättiksyraanhydrid.

Sedan tidigare finns en förenklad metod för acetylering av lignocellulosa framtagna. Metoden använder en begränsad mängd ättiksyraanhydrid i vätskeform, utan tillsats av katalysator eller lösningsmedel (1-3). Metoden är tillämpbar på solitt trä, spån eller fibrer (av trä eller av annat ursprung). Materialet impregneras med ättiksyraanhydrid på det sätt som är lämpligt med hänsyn till dess form (vakuum-tryck impregnering för solitt trä, enkel doppning för spån eller fibrer). Överskottet av anhydrid dräneras bort och materialet värms sedan till 100-160°C för att reaktionen skall ske. Efter fullbordad reaktionstid måste eventuellt överskott av anhydrid, samt den ättiksyra som bildats tas bort, vilket kan ske genom evakuering eller m h a en varm gasström.

Tidigare beskriva acetyleringsmetoder har varit komplicerade och använt katalysatorer (4-10), eller organiska lösningsmedel (11), eller också har de varit mycket tidsödande gasfas-behandlingar (12,13). Användningen av starka syror som katalysatorer medför nedbrytning av veden. Pyridin och dimetylformamid, vilka båda har använts som katalysatorer, adsorberas starkt till ved och deras mycket oötvärliga lukt kan aldrig helt tas bort. Organiska lösningsmedel påverkar inte trämateriet egenskaper efter acetyleringen, men användningen både av dem och av katalysatorer komplicerar kemikalieåtervinningen efter reaktionen.

Denna undersökning syftade till att försöka klarlägga vilka vedkomponenter som acetyleras i första hand. Kännedom om detta skulle kunna ge en större förståelse av vilka mekanismer som ligger bakom egenskapsförbättringar som dimensionsstabilisering och rötskydd.

Vidare undersöktes hur ett antal reaktionsparametrar inverkar på styrkeegenskaperna hos acetylerat trä. De undersökta parametrarna var främst reaktionstemperatur och ättiksyrahalt i impregneringslösningen. En höjning

av reaktionstemperaturen från de 120°C som fungerat som ett slags standardtemperatur vid acetylering vore värdefullt eftersom reaktionen då skulle kunna utföras snabbare. Vidare är det ur processteknisk synpunkt bra om ättiksyrainblandning i impregneringslösningen kan tillåtas. Kemikalieåtervinningen kan förenklas, och både investeringskostnader och energiförbrukning i en verklig process skulle kunna minskas.

En utvärdering av de rötskyddande egenskaperna av acetylering på de tre vanligaste svenska trädslagen, tall, gran och björk, gjordes.

En mindre undersökning av acetylering av tre tropiska trädslag utfördes.

2. FÖRDELNING AV ACETYLGRUPPER PÅ VEDKOMponentER

För att få en uppfattning om i vilken utsträckning olika vedkomponenter acetyleras utfördes acetyleringsförsök med isolerade vedkomponenter. Frågeställningen angreps också genom att acetylerade prover delignifierades och acetylinnehållet i den återstående hemicellulosan bestämdes. Teoretiska beräkningar av maximal acetyleringsgrad hos olika vedkomponenter utfördes dessutom. Tall (Pinus sylvestris) och asp (Populus grandidentata) användes i försöken.

2.1. Acetylering av isolerade vedkomponenter

2.1.1. Framställning av isolerade vedkomponenter

Holocellulosa framställdes genom att 25 g trämjöl placerades tillsammans med 600-800 ml destillerat vatten (70°C), 5 ml ättiksyra och 10 g natriumklorit (NaClO₂) i en 2 l kolv som skakades och placerades på ett 70°C vattenbad. Efter 30 min tillsattes ytterligare 5 ml ättiksyra och 10 g NaClO₂. En tredje kemikalietillsatts gjordes efter 30 min, och ytterligare tillsatser varje timme så att totalt 9 kemikalietillsatser gjordes. Efter 8 h filterades och tvättades den erhållna holocellulosa på ett glasfilter och torkades sedan.

Ca 54% holocellulosa erhöles från tall och 65% från asp. Analys av ligninhalt i den erhållna holocellulosa (bestämd som Klason-lignin) visade att holocellulosa från tall innehöll 1,3 - 1,5% lignin och den från asp 0,5 - 0,8%.

Cellulosa framställdes genom extraktion av den erhållna holocellulosa med natriumhydroxidlösning. 20 g holocellulosa placerades i en 1 l kolv tillsammans med 1 l 12% NaOH-lösning. Kvävgas bubblades igenom varefter kolven förslöts och sakta omrördes under 24 h i rumstemperatur. Cellulosa filterades på ett glasfilter varefter proceduren upprepades med 7,1% NaOH-lösning. Totalt utfördes tre extraktioner med 7,1% NaOH-lösning. Filtraten från den första och andra extraktionen användes för framställning av hemicellulosa. Efter den sista extraktionen tvättades cellulosa med omväxlande 5% ättiksyra och vatten, följt av en avslutande tvättning med 10% ättiksyra följt av vattentvätt. Cellulosa lufttorkades.

Hemicellulosa i de två första extrakten från cellulosaframställningen togs till vara genom att extrakten neutraliserades med saltsyra och indunstades. Provet

löstes i 2 l vatten och pH justerades till 4 mha ättiksyra. Hemicellulosa fälldes ut ur satser om 500 ml av denna lösning mha 2 l 95% etanol. Hemicellulosan centrifugerades ifrån, löstes i 200 ml vatten och fälldes efter justering av pH till 4, mha 800 ml etanol, varefter den återigen centrifugerades ifrån. Efter tvättning med etanol följt av centrifugering tillsattes eter som fick avdunsta under omrörning. På detta sätt erhöles hemicellulosa som ett fint, gulvitt pulver.

2.1.2. Metod för acetylering av isolerade vedkomponenter

Trämjöl, holocellulosa, hemicellulosa och cellulosa acetylerades genom att 0,25 - 2,5 g torrtänkt material (beroende på mängd tillgängligt material) vägdes in i ett trycktåligt glaskärl. Ett överskott av ättiksyraanhydrid (5 - 20 ml) tillsattes, och efter att materialet vätsats noggrant av anhydriden förslöts kärlet och placerades i en ugn vid 120°C. Efter en förutbestämd reaktionstid (0,25 - 16 h) togs provet ut, fick svalna och filterades på ett vägt G4-filter, som sedan torkades vid 105°C och vägdes. Den acetylerade hemicellulosa var delvis löst i anhydriden, varför den fälldes med vatten före filtrering. En del av hemicellulosa var dock vattenlöslig, varför filtraten indunstades och vägdes. Acetyleringsgraden bestämdes som den procentuella viktökning materialet erhållit till följd av acetyleringen. Acetyleringsgraden bestämdes också genom analys av acetylinnehållet.

2.2. Delignifiering av acetylerat trä

2.2.1. Acetylering av spån

Spån av tall eller asp torkades och vägdes, doppades i ättiksyraanhydrid i 1 min, dränerades i 3 min och placerades i en förvärmad reaktor av syrafast stål vid 120°C. Reaktionen fick fortgå i 0,5, 2 eller 8 h, varefter reaktorn evakuerades i 2 h vid 120°C. Spånen togs ut, torkades vid 105°C och vägdes. Den procentuella viktökningen beräknades.

2.2.2. Delignifiering av acetylerat trä.

Försök visade att acetylerat trä var avsevärt svårare att delignifiera än obehandlat trä, varför den metod som användes för framställning av holocellulosa inte kunde användas. Istället delignifierades proverna med klordioxid (ClO₂), som är mer specifikt än natriumklorit.

Ett antal (4 st) likadana prover delignifierades olika långt. Dessa prover analyserades map ligninhalt och acetylinnehåll. Genom extrapolation kunde sedan acetylinnehållet vid 0% ligninhalt, dvs acetylinnehållet i vedens kolhydratandel, bestämmas.

De acetylerade proverna och ett obehandlat kontrollprov maldes och torkades (105°C). Fyra likadana prover från varje acetylering gjordes i ordning genom att 1,5 g prov vägdes in i en kolv tillsammans med 5 ml acetatbuffertlösning (pH 4,75) och 10 ml mättad ClO₂-lösning. Kolvarna förslöts noggrant och roterades sedan sakta i rumstemperatur. Delignifieringen av de fyra identiska proverna avbröts efter olika lång tid. I samband härmed sattes ytterligare 10 ml ClO₂-lösning till de återstående proverna. Eftersom delignifiering av acetylerat trä tog avsevärt längre tid än då obehandlat trä delignifierades varierade tiderna för ClO₂-behandlingen mycket, från 10 - 40 h för obehandlat trä till 5 - 28 dagar för trä med hög acetyleringsgrad.

Delignifieringen avbröts genom att provet tvättades på vägt glasfilter, först med 0,1 M NaHCO₃-lösning, sedan med 0,5% ättiksyralösning och sist med vatten. Provet torkades och vägdes och viktförlusten beräknades.

En del av provet användes för bestämning av acetylinnehållet. På en del bestämdes lignininnehållet som Klasonlignin.

2.2.3. Analys av acetylinnehåll

Acetylinnehåll bestämdes antingen genom gaskromatografisk bestämning av ättiksyra frigjord genom deacetylering mha natriumhydroxid följd av surgörning, eller genom jonkromatografisk bestämning av acetatjoner frigjorda genom deacetylering.

2.3. Resultat

Viktökning och acetylinnehåll vid olika reaktionstider för trämjöl, holocellulosa och hemicellulosa visas i tabell 1. Viktökningen för trämjöl var förvånansvärt låga, vilket visade sig bero på att en stor del av veden (4-5%) extraherades ut av anhydriden och återfanns i filtraten. Detta torde bero på att veden var så finfördeled. Analyserna av acetylinnehåll visar också att acetyleringsgraden var betydligt högre än vad som indikeras av viktökningen. (Observera att viktökning och acetylinnehåll inte är direkt jämför-

Tabell 1. Acetylering av isolerade vedkomponenter

Vedslag	Reaktions- tid h	Trämjöl			Holoellulosa			Hemicellulosa		
		Vikt- ökning %	Acetyl- innehåll %	Vikt- ökning %	Acetyl- innehåll %	Vikt- ökning %	Acetyl- innehåll %	Vikt- ökning %	Acetyl- innehåll %	
TALL	0,25	-	1,7	-	1,9	-	1,9	-	0	
	0,5	-	-	-	-	-	-	8,6	7,2	
	1	7,6	14,5	3,3	-	-	-	34,5	26,3	
	2	11,9	17,0	7,8	6,0	6,0	6,0	40,5	29,2	
	3	13,5	19,1	12,7	10,3	10,3	10,3	42,6	30,8	
	4	15,5	20,6	13,4	15,3	15,3	15,3	42,9	30,5	
	16	18,3	24,1	24,3	23,3	23,3	23,3	52,3	34,8	
ASP	0	-	3,3	-	4,4	4,4	4,4	-	0	
	1	6,7	14,4	12,3	16,8	16,8	16,8	4,9	3,6	
	2	9,6	17,0	14,5	18,8	18,8	18,8	7,1	4,6	
	3	11,3	17,9	16,6	19,6	19,6	19,6	7,0	5,7	
	4	12,7	19,3	16,8	21,0	21,0	21,0	7,8	6,6	
	16	15,3	24,1	21,1	21,7	21,7	21,7	13,1	10,3	

Tabell 2. Beräknad maximal acetyleringsgrad

	Hel ved	Cellu- losa	Lignin	Holo- cellulosa	Holo-cellulosa (ej acetyl- cellulosa)	Hemio- cellulosa	Xylan	Galakto- gluko- mannan	Gluko- mannan
TALL									
Andel av ved, %	100	40,0	27,7	64,9	-	24,9	8,9	5,3	10,7
Max vikt- ökning, %	56,2	25,1	31,2	73,3	25,4	66,1	55,1	69,0	73,9
Max acetyl- innehåll, % (exkl naturligt)	36,8	20,5	24,4	43,3	20,7	40,8	36,4	42,0	43,5
Max acetyl- innehåll, % (inkl naturligt)	38,4	22,1	"	45,8	23,2	47,2	"	44,3	46,4
ASP									
Andel av ved, %	100	47,0	21,0	73,4	-	26,4	23,3	0	3,1
Max vikt- ökning, %	53,1	16,5	30,0	63,9	13,9	38,7	33,5	-	77,7
Max acetyl- innehåll, % (exkl naturligt)	35,5	14,5	23,6	39,7	12,5	28,6	25,7	-	44,8
Max acetyl- innehåll, % (inkl naturligt)	39,2	18,2	"	44,7	17,7	42,6	37,3	-	"

bara, viktökningen är beräknad med vikten av obehandlad ved som bas, och acetylinnehållet, som dessutom innefattar det naturliga acetylinnehållet, beräknad med vikten av den acetylerade veden som bas.) Resultaten visar att större delen av reaktionen sker under de första timmarna, och en förlängning av reaktionstiden från 4 till 16 h gav endast upphov till en ökning i acetylinnehåll från ca 20% till 24%. En jämförelse med tabell 2 över beräknade maximala acetyleringsgrader ger vid handen att veden är långt ifrån fullt acetylerad. Full acetylering, dvs substitution av samtliga hydroxylgrupper skulle motsvara 38-39% acetylinnehåll. (För beräkningar se bilaga 1.) Ett antagande att samtliga hydroxylgrupper i hemicellulosa och lignin acetyleras, men inga i cellulosa, ger ett maximalt acetylinnehåll av 22% för tall och 18% för asp. De 24% som erhållits vid 16 h reaktion tyder alltså på att åtminstone en viss del av cellulosan måste ha reagerat. Att cellulosan kan reagera i det katalysatorfria systemet visas av att viktökningar hos hel ved på över 35% erhållits i vissa försök (se avsnitt 3).

Acetylering av cellulosa med ättiksyraanhydrid gav upphov till ingen, eller mycket liten, viktökning. Försök med inblandning av ättiksyra i reaktionsblandningen visade dock att höga viktökningar kunde nås (tabell 3). Tydligt kräver acetylering av cellulosa ett svällande reaktionsmedium. Vid acetylering av hel ved bildas ättiksyra som biprodukt vid acetyleringen av andra vedkomponenter, varefter cellulosan troligtvis kan reagera. Är trämateriallet dessutom fuktigt bildas ättiksyra genom hydrolys av anhydrid.

Tabell 3. Acetylering av cellulosa vid 140°C

Halt ättiksyra i reaktionsmedium %	Reaktionstid h	Viktökning %
25	8	8,8
25	16	15,4
50	8	20,7
50	16	31,1

Acetylinnehållet hos holocellulosa efter 16 h reaktion (tabell 1) låg nära, eller strax över, det teoretiska värde som erhålls om man antar att ingen cellulosa reagerar (tabell 2).

Acetylering av hemicellulosa visar emellertid att också efter 16 h reaktion nås inte full substitution av hemicellulosan. För tall erhöles 34,8% acetylinnehåll (tabell 1), att jämföra med 40,8% teoretiskt möjlig. (Vid denna jämförelse bör det naturliga acetylinnehållet, som ju är lokaliserat till hemicellulosan, räknas ifrån, eftersom acetylgrupperna spaltas vid den alkaliska extraktionen av hemicellulosan.) Motsvarande siffror för asp var 13,1% respektive 28,6%. Eftersom full acetylering av hemicellulosan var svår att uppnå är det rimligt att anta att en del av acetylinnehållet i holocellulosa är lokaliserat till cellulosa.

Den stora skillnaden i acetyleringsgrad mellan hemicellulosa från tall och asp torde, åtminstone delvis, bero på det höga xylan-innehållet i asp. Endast två hydroxylgrupper finns per xyloshenhet, medan tallens glukomannan har tre hydroxylgrupper per enhet.

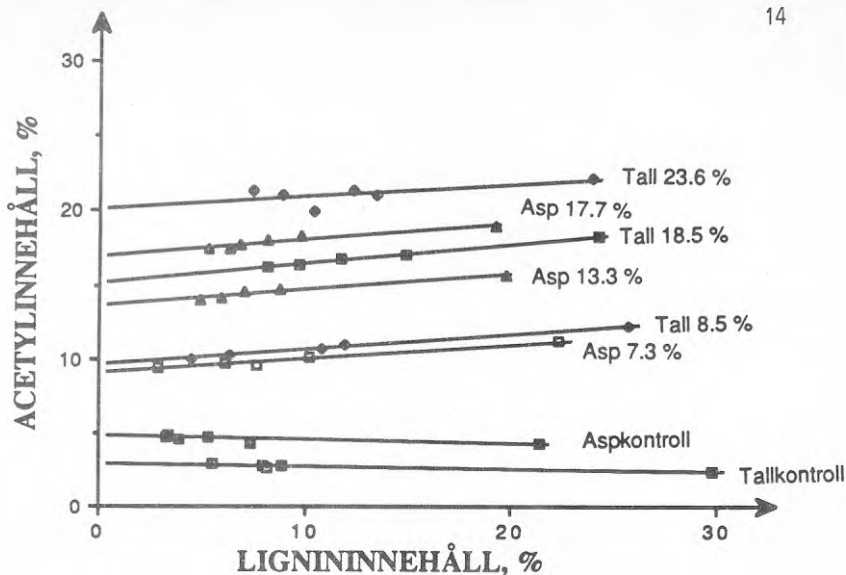
Tabell 4 visar resultatet från delignifieringen med klordioxid. Acetylerad ved var väsentligt svårare att delignifiera än obehandlad. Behandlingstiden fick vid höga viktökningar utsträckas till 28 dygn, att jämföra med 2 dygn för obehandlad ved. Detta tyder på att ligninet i veden var kraftigt modifierat. Samma iakttagelse har också gjorts i andra arbeten (14,-16).

I fig 1 har acetylinnehållet i återstoden avsatts mot ligninhalten. Punkterna faller på en rät linje, och extrapolation ner till 0% lignin ger acetylinnehållet i kolhydraterna. Resultatet återfinns i tabell 5. Acetylinnehållet i prover med höga viktökningar ligger i paritet med de värden som erhöles vid acetylering av isolerad holocellulosa.

Av tabell 4 och fig 1 framgår att då obehandlat trä delignifierades ökade acetylinnehållet i återstoden jämfört med ej delignifierad ved. Detta är en följd av att de naturliga acetylgrupperna är lokaliserade till kolhydraterna i veden. Delignifiering av acetylerad ved, å andra sidan, ledde till en sänkning av acetylinnehållet, vilket tyder på att det borttagna ligninet hade ett högre acetylinnehåll än veden i sin helhet. Det tycks emellertid inte som om ligninet först reagerar till full substitution, och kolhydraterna först därefter reagerar. Om så vore fallet skulle linjerna i fig 1 ha olika lutning. Linjerna för acetylerat trä har alla samma lutning, utom linjen för tall med 23% viktökning, vilken är något flackare. Vid 23% viktökning hos veden har kolhydraternas acetylinnehåll antagligen närmast sig den hos ligninet, och skillnaden i acetylinnehåll blir inte så stor då ligninet tas bort.

Tabell 4. Delignifiering av acetylerat trä

Vedslag	Vikt- ökning %	Tid för ClO ₂ -beh	Vikt- förlust pga ClO ₂ %	Klason lignin %	Acetylinnehåll efter ClO ₂ -beh %
TALL	0	0	0	29,4	1,8
		20 h	14,7	8,5	2,2
		30 h	15,7	7,5	2,2
		40 h	18,9	7,8	2,1
		50 h	19,1	5,1	2,3
	8,5	0	0	25,3	11,6
		2 d	10,6	11,5	10,4
		5 d	13,7	10,4	10,1
		7 d	20,4	5,9	9,7
		14 d	26,0	4,1	9,4
	18,5	0	0	23,9	17,7
		5 d	6,7	14,5	16,5
		7 d	10,2	11,3	16,2
		14 d	14,7	9,3	15,7
		21 d	18,4	7,8	15,6
	23,6	0	0	23,6	21,6
		5 d	4,2	11,9	20,8
		7 d	7,1	13,1	20,4
		14 d	10,4	7,0	20,7
		21 d	13,0	8,5	20,5
28 d		14,0	10,0	19,4	
ASP	0	0	0	21,0	3,7
		10 h	9,4	6,9	3,8
		20 h	11,8	3,5	4,0
		30 h	13,2	2,9	4,2
		40 h	14,1	3,0	4,3
	50 h	15,8	4,9	4,2	
	7,3	0	0	21,9	10,6
		2 d	9,3	9,8	9,5
		5 d	12,9	7,2	9,0
		7 d	16,5	5,7	9,1
		14 d	22,0	2,5	8,8
	13,3	0	0	19,4	15,1
		5 d	6,8	8,4	14,1
		7 d	9,6	6,6	14,0
		14 d	13,3	5,5	13,6
		21 d	16,3	4,5	13,4
	17,7	0	0	18,9	18,4
		5 d	4,5	9,4	17,7
		7 d	5,9	7,8	17,4
		14 d	10,1	6,4	17,2
21 d		11,0	5,9	16,9	
28 d		12,7	4,9	16,9	



Figur 1. Acetylinnehåll i delignifierad, acetylerad ved med varierande viktökning, avsatt mot lignininnehåll.

Tabell 5. Acetylinnehåll i holocellulosa bestämd genom delignifiering

Vedslag	Viktökning %	Acetylinnehåll i holocellulosa %
TALL	0	2,6
	8,5	9,0
	18,5	14,6
	23,6	19,8
ASP	0	4,5
	7,3	8,6
	13,3	13,1
	17,7	16,6

En kontroll av acetylgruppernas resistens mot den långvariga ClO_2 -behandlingen gjordes genom att med ClO_2 delignifierad ved acetylerades och sedan återigen ClO_2 -behandlades i 19 dygn. Acetylinnehållet förblev oförfändrat.

2.4. Diskussion

Ligninet är den vedkomponent som har högst acetyl-innehåll, vilket framgår av försöken med delignifiering. Det kan inte vara bara de fenoliska hydroxylgrupperna som acetyleras eftersom de endast utgör 10-15% av de i ligninet befintliga hydroxylgrupperna.

Hemicellulosan tycks också acetyleras lätt, medan cellulosa endast kan reagera i ett senare skede av reaktionen då tillräckligt med ättiksyra bildats för att utgöra ett svällande medium. Om cellulosa är acetylerad i ved med låg acetyleringsgrad är osäkert, men att den kan reagera är säkerställt av det faktum att viktökningar över 25% kan erhållas.

Vilka vedkomponenter som i första hand reagerar beror säkert i första hand på hydroxylgruppernas tillgänglighet. Att cellulosas kristallina delar skulle reagera anses otänkbart. Detta är inte heller önskvärt då de inte bidrar till vedens svällning, och säkert är den sista del av veden som angrips av röttsvampar.

3. DRAGHÅLLFASTHET HOS TUNNA ACETYLERADE SPÅN

För att få en uppfattning om hur olika reaktionsbetingelser vid acetyleringen påverkar styrkan hos acetylerat trä utfördes en undersökning där tunna spån med definierad tjocklek, längd och bredd acetylerades vid olika temperaturer, under olika lång tid och med varierande halt av ättiksyra i den använda ättiksyraanhydriden. Dessutom undersöktes hur värmebehandling påverkar styrkan hos sådana spån.

3.1. Experimentellt

3.1.1. Framställning av spån

Från en kvistfri bräda av tall (*Pinus sylvestris*) framställdes block med måtten 100 x 30 x 10 mm (longitudinellt x tangentiellt x radiellt). Blocken sågades ur brädor med årsringar med ca 5° lutning i förhållande till den tangentiella ytan. Detta gjordes för att minska förekomsten av svaga plan vid märkestrålarna. Träblocken mjukgjordes genom vakuumimpregnering med destillerat vatten och 100 µm tjocka spån skars av med mikrotom från den radiella ytan. På så sätt erhöles spån med måtten 100 mm x 10 mm x 100 µm (longitudinellt x radiellt x tangentiellt). Spånen spändes upp i en ställning och torkades vid 20°C och 65% relativ luftfuktighet.

Före acetyleringen sorterades vart tionde spån ut och behölls som kontroll. Kontrollerna och spånen sorterades i grupper så att acetylerade prover jämfördes med kontroller som varit näraliggande i den ursprungliga träbiten.

3.1.2. Acetylering av spån

Före acetyleringen bestämdes fuktkvoten hos spånen genom att prover togs ut och torkades och vägdes. Vid acetyleringen placerades spånen i en korg av perforerad teflon på en bädd av tallspån avsett för spånskivetillverkning. En likadan bädd placerades ovanpå. Detta gjordes dels för att skydda spånen under acetyleringen, dels för att hindra att tillförd anhydrid torkade från spånen under acetyleringen, vilket lätt skulle kunnat ske om alltför lite trämaterial i förhållande till reaktorvolymen sattsats.

Spånpaketet doppades i ättiksyraanhydrid med en känd halt av ättiksyra under en minut varefter det dränerades under tre minuter. Det placerades därefter i en förvärmad ($100-160^{\circ}\text{C}$) reaktor av syrafast stål som tillstöts och reaktionen fick fortgå en förutbestämd tid (0,5 - 8 h). Sedan evakuerades reaktorn under 2 h, fortfarande vid reaktionstemperaturen, varefter spånen togs ut och torkades under kortast möjliga tid vid 105°C till konstant vikt. Den procentuella viktökningen beräknades.

3.1.3. Värmebehandling

Spån värmebehandlades i luft, utan några sura betingelser, vid $100-160^{\circ}\text{C}$ under 2 eller 4 h.

3.1.4. Dragprovning

Spånen konditionerades och dragprovades vid 20°C och 65% relativ luftfuktighet över ett 25 mm spann.

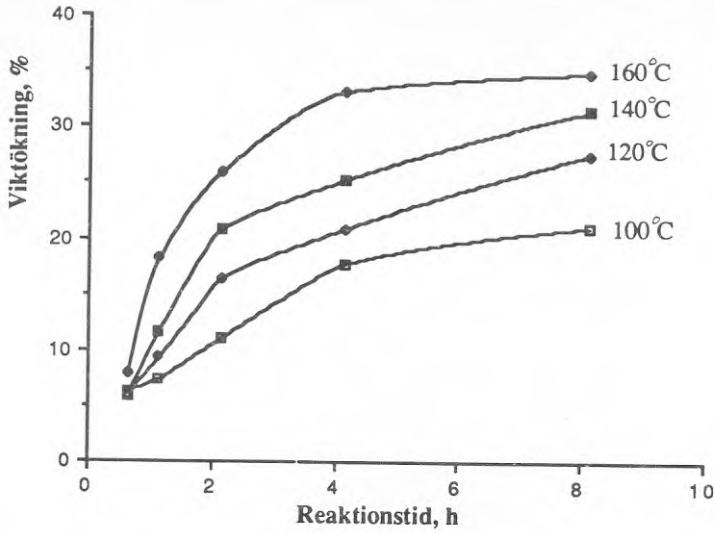
3.2. Resultat och diskussion

3.2.1. Viktökning vid olika acetyleringsbetingelser

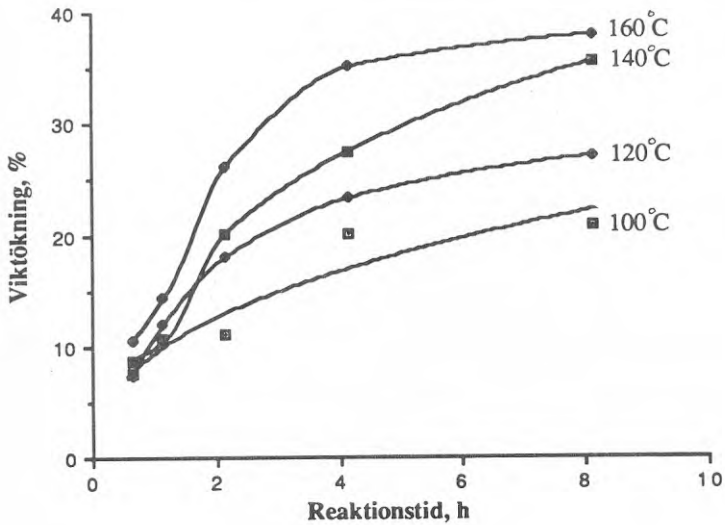
Som framgår av fig 2 och 3 var acetyleringsgraden starkt beroende av reaktionstemperaturen. Viktökningarna var också något högre då impregneringslösningen innehöll 25% ättiksyra än då den bara innehöll 10%. Detta är i överensstämmelse med tidigare resultat (3). Ättiksyra har förmåga att svälla trä, till skillnad från anhydrid (17), och ökar därmed tillgängligheten hos vedens hydroxylgrupper. Att acetyleringen sker snabbare då impregneringslösningen innehåller en högre halt ättiksyra är därför inte förvånande.

Vid de extremt höga viktökningar som nåtts i en del av dessa försök måste också cellulosan i veden ha reagerat, hemicellulosans och ligninetns hydroxylgrupper räcker inte till för att ge en viktökning över ca 25% (se tabell 2).

Vid 160°C erhöles mycket höga viktökningar, över 35%. Dessa prover var dock starkt mörkfärgade. En mörkfärgning kunde också noteras hos spån som fått reagera vid 140°C under 8 h.



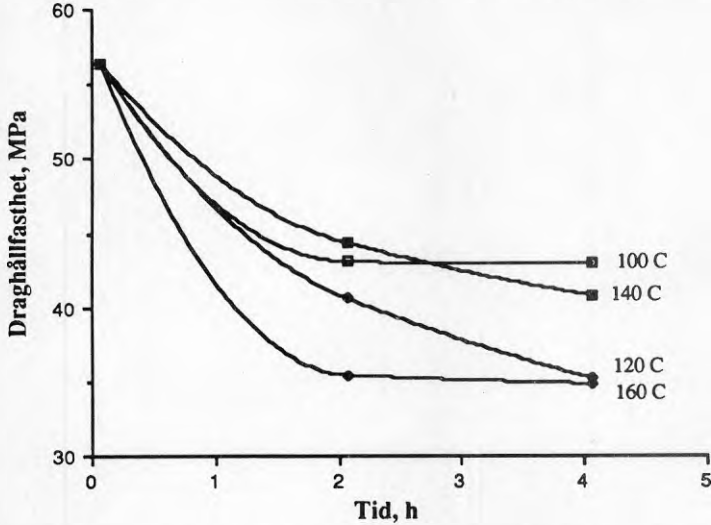
Figur 2. Viktökning som funktion av reaktionstid vid acetylering vid varierande temperatur. Impregneringslösningen innehöll 10% ättiksyra.



Figur 3. Viktökning som funktion av reaktionstid vid acetylering vid varierande temperatur. Impregneringslösningen innehöll 25% ättiksyra.

3.2.2. Draghållfasthet hos värmebehandlade prover

Hållfastheten sjönk kraftigt vid värmebehandling (se fig 4). Efter 2 h i 160°C hade spånen förlorat ungefär 1/3 av sin draghållfasthet. Vid lägre temperaturer var styrkereduktionen mindre, men fortfarande betydande.



Figur 4. Draghållfasthet hos värmebehandlade spån

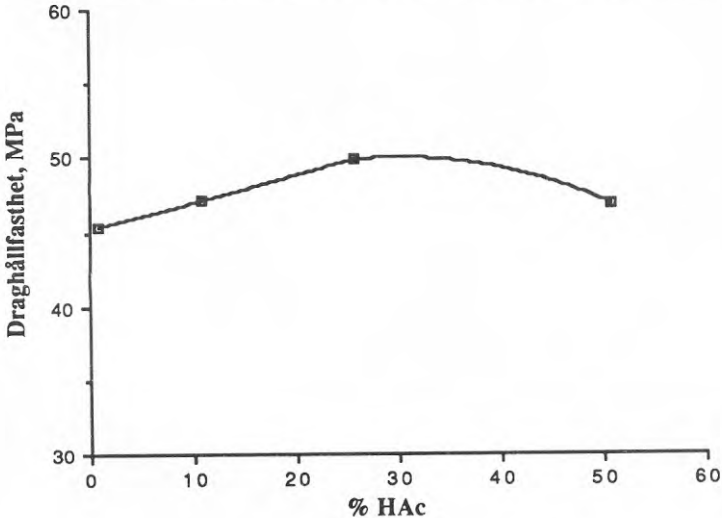
3.2.3. Draghållfasthet vid olika ättiksyrahalt i impregneringslösningen

Prover acetylerades med anhydridlösning med varierande ättiksyrahalt och styrketestades. För att få jämförbarhet acetylerades de till samma viktökning, vilket krävde något varierande reaktionstid (tabell 6).

Tabell 6. Reaktionstid som krävdes för att nå 20% viktökning med varierande ättiksyrahalt i impregneringslösningen.

Ättiksyrahalt %	Reaktionstid h	Viktökning %
2	4	20,2
10	3,8	20,6
25	3,5	20,0
50	5,3	20,9

Som framgår av fig 5 påverkades inte draghållfastheten av ättiksyrahalten i impregneringslösningen. Det svaga maximat i hållfasthet vid måttliga ättiksyrahalter är troligen inte signifikant. Trä skiljer härvidlag från jute, som visade mycket kraftiga styrkereduktioner vid inblandning av ättiksyra i reaktionsblandningen (18).



Figur 5. Draghållfasthet hos acetylerade spån med 20% viktökning som funktion av ättiksyrahalt i impregneringslösning.

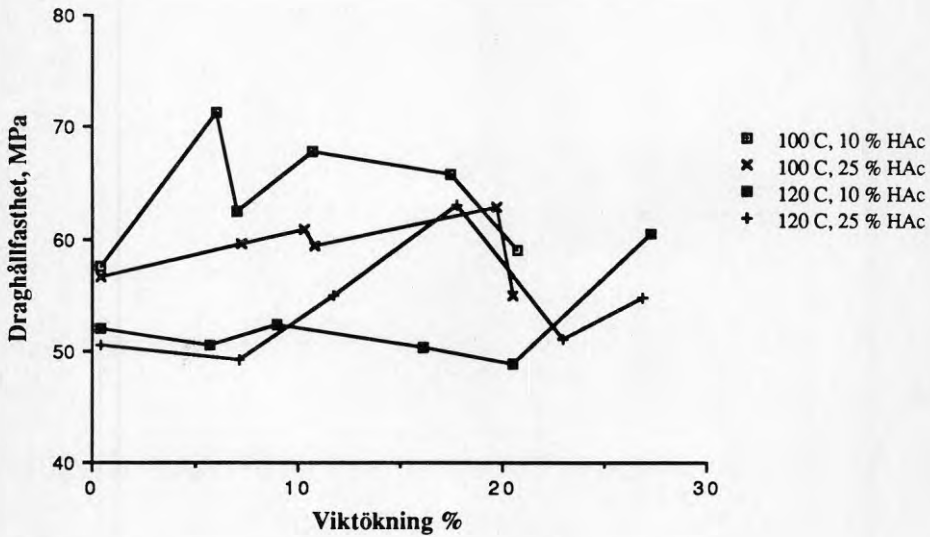
3.2.4. Draghållfasthet vid varierande reaktionstemperatur

Tyvärr erhöles en mycket stor spridning i dessa resultat, vilket naturligtvis bidrar till en osäkerhet i de slutsatser som trots allt kan dras. Spridningen kan ha berott på naturliga variationer i det använda trämaterialen, eller på variationer i hur proverna hanterats.

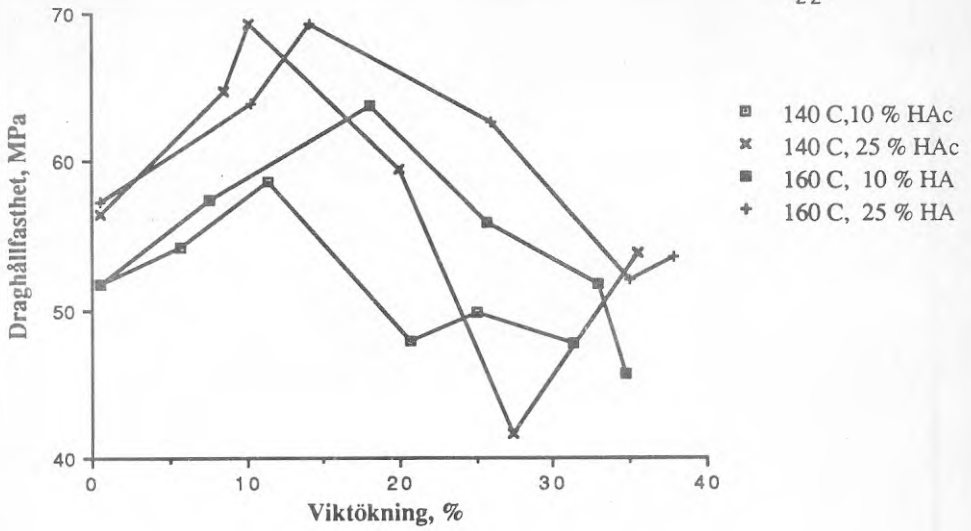
Som framgår av fig 6 och 7 minskade inte styrkan vid normala acetyleringsgrader. Detta stöds också av andra arbeten (19,20). Vid viktökningar över 20% skedde dock en försämring i draghållfasthet hos spån som acetylerats vid 140°C och 160°C. Den långvariga värmebehandling som acetyleringen utgör, dessutom under sura betingelser, leder tydligen inte till styrkeförluster vid normala viktökningar, trots att kortare värmebehandlingar i luft ledde till kraftiga styrkereduktioner. Antagligen kompenseras den sura och termiska nedbrytning som trots allt måste ske, av den positiva effekten av en sänkt jämviktsfuktkvot. Acetylerat trä är nämligen avsevärt mycket torrare än obehandlat (1).

Acetyleringarna utfördes med två olika ättiksyrahalter i impregneringslösningen. Inte heller i dessa försök påverkade ättiksyrahalten hållfastheten på ett signifikant sätt.

Det är förvånande att inget samband mellan hållfasthet och reaktionstemperatur kan utläsas. Kanske effekten av en högre reaktionstemperatur kompenseras av den kortare tid som krävs för att komma till samma viktökning vid en högre temperaturen.



Figur 6. Draghållfasthet hos spån acetylerade vid 100°C och 120°C.



Figur 7. Draghållfasthet hos spån acetylerade vid 140°C och 160°C.

3.3. Slutsatser

Reaktionshastigheten var starkt beroende av reaktionstemperaturen. Reaktionshastigheten ökade också vid måttliga (25%) inblandningar av ättiksyra i reaktionsblandningen.

Draghållfastheten påverkades inte av ättiksyrahalten i reaktionsblandningen. Inte heller påverkades den av temperaturen vid måttliga (<20%) viktökningar.

Slutsatsen av försöken blir att det är möjligt att höja reaktionstemperaturen, från de 120°C som tidigare använts som en standardtemperatur vid acetylering, till 140°C. Inblandning av ättiksyra i impregneringslösningen av processtekniska skäl förhindras inte av styrkeförluster hos trämaterialiet.

4. RÖTBESTÄNDIGHET HOS ACETYLERAD GRAN, TALL OCH BJÖRK

Svampkällartest på acetylerade stavar av gran, tall och björk utfördes. Rötresistensen befanns vara god.

4.1. Experimentellt

Prover (20x20x100 mm) sågades ut från tallsplintved (Pinus sylvestris), gran (Picea abies) och björk (Betula alba). De vägda proven vakuumimpregnerades med ättiksyraanhydrid, överskottet av vilken sedan dränerades av, och värmdes sedan till 120°C i en syrafast reaktor under 0.5 till 5 h. Sedan evakuerades reaktorn, fortfarande vid 120°C, under 2 h. Proven torkades vid 105°C och vägdes så att den procentuella viktökningen kunde beräknas.

De acetylerade provstavarna (5 replikat) och obehandlade kontrollprover (10 st av varje trädslag) inkuberades i 2 år vid ca 25°C i fuktig, osteril jord. Jorden innehöll vit- brun- och mjukrötesvampar samt tunnlande bakterier (21,22).

4.2. Resultat och diskussion

Som framgår av tabell 7 var acetylerade prover av alla tre trädslagen skyddade från mikrobiellt angrepp, medan de obehandlade kontrollerna var förstörda efter 2 års exponering. Den viktökning som krävdes för rötresistens var något olika för de tre trädslagen. 20% viktökning var tydligen tillräckligt för att skydda tall från röta. Gran med 20% viktökning hade små angrepp, och t o m vid 23% viktökning hade ett av de fem proverna ett liten angrepp. Vid 26% viktökning var ingen provstav angripen. 26% är en mycket hög viktökning, och också vid 23% var rötskyddet gott. Björk skyddades något mindre väl av acetylering än barrträdslagen, och hade fått små angrepp på 2 av de 5 proverna efter 2 års exponering.

Som också framgår av tabell 7 erhöles olika viktökningar för olika trädslag vid samma reaktionstid. För gran nåddes förvånande höga värden, särskilt vid de kortare reaktionstiderna (0,5 h och 1 h). Detta kan bero på att den låga penetrerbarheten hos gran inte har tillåtit en snabb borttransport av kemikalier under vakuumsteget, varför reaktionen kan ha fortlöpt under en större del av vakuumperioden. Lägre viktökningar nåddes för björk än för barrträdslagen. Detta gäller även för andra lövträdsdrag, och beror antagligen på den lägre ligninhalten i lövträ.

Tabell 7. Svampkällartest av acetylerad tall, gran och björk

Trädslag	Reaktions- tid	Vikt- ökning	Angrepp ¹⁾ efter (månader)			
			2	4	5	24
	h	%				
Tall	-	0	2	3	3.5	5 ²⁾
	0.5	4.1	1.2	2.6	3.6	4.7
	1	11.0	0.2	0	1.2	2.6
	2	19.6	0	0	0	0
	5	23.3	0	0	0	0
Gran	-	0	2	2.8	3.4	5
	0.5	19.1	1	1	1.4	1.8
	1	19.8	0	0	0	1.8
	2	22.8	0	0	0	0.2
	5	26.3	0	0	0	0
Björk	-	0	2.3	3.9	4.3	5 ²⁾
	0.5	10.2	1.4	2	2.6	5
	1	12.3	1	1	1.2	5
	2	15.9	0	0	0	3
	5	19.7	0	0	0	0.4

1) Graderingssystem: 0-5, 0 = inget angrepp, 5 = provet förstört.

2) Ett flertal prover helt försvunna.

Rötskyddet till följd av acetylering tros bero på den kombinerade effekten av kraftigt minskat fuktupptag i cellväggarna och blockeringen av vedens hydroxylgrupper, vilket tros leda till att mikroorganismernas specifika enzymsystem inte känner igen sitt substrat.

5. ACETYLERING AV NÅGRA TROPISKA TRÄDSLÄG

Tre tropiska trädslag, frake (*Terminala superba*), en eucalyptushybrid *Eucalyptus* PFl (*Eucalyptus platyphylla* x *urophylla*) och ytterligare en eucalyptusart (*Eucalyptus cloeziana*) acetylerades och utvärderades m a p viktökning och dimensionsstabilisering.

Sammansättningen hos två av de tre trädslagen ges av Tabell 8.

Tabell 8. Sammansättning hos några tropiska trädslag

Trädslag	Extrakt etanol/ bensen	Extrakt vatten	Lignin	Pentosan	Cellu- losa	Aska
	%	%	%	%	%	%
Frake	2,5	4,5	30	14,5	44	2,5
Eucal.PFl	1.5-2.0	3-4	28	16	47	0.5

5.1. Experimentellt

5.1.1. Acetylering

Prover on 20x20x20 mm (tangentiellt x radiellt x longtudinellt) sågades ut. Proverna torkades (105°C), vägdes och vakuum-tryck impregnerades med ättiksyra-anhydrid. Anhydrid som inte tagits upp av veden dränerades av och proverna upphettades i en stängd reaktor till 120°C. Efter 2-6 h evakuerades reaktorn under 2 h vid 120°C, varefter proverna togs ut, torkades och vägdes.

5.1.2. Dimensionsstabilitet och vattenupptag

Acetylerade och obehandlade prover torkades, vägdes och mättes i radiell och tangentiell riktning. De lades i vatten och tyngdes ned. Vattnet byttes varje dag under 7 dygn, varvid vakuum drogs under 1 h. Proverna togs upp, vägdes och mättes i vått tillstånd, varefter proceduren upprepades två gånger. Vattenupptaget och den volymetriska svällningen (den mycket lilla longitudinella svällningen försumrades) beräknades. Dimensionsstabiliseringen beräknades som anti-shrink efficiency" (ASE) (23).

$$ASE = \frac{S_{ob} - S_b}{S_{ob}} \times 100\%$$

där S_{ob} = Svällning hos obehandlat kontrollprov
 S_b = Svällning hos behandlat prov.

ASE_1 , ASE_2 och ASE_3 är värdena som erhöles i de tre laktningscyklerna.

5.2. Resultat och diskussion

Viktökning vid olika reaktionstider samt dimensionsstabiliseringen framgår av tabell 9. Alla tre trädslagen var lätta att acetylera, med viktökningar på 15% eller mer på bara 2 h reaktionstid. Vid längre reaktionstid erhöles naturligtvis högre viktökningar. Eucalyptus cloeziana reagerade till mycket höga viktökningar, över 22% på 2 h reaktionstid. Minskningen i viktökning vid 4 h reaktionstid är svår att förklara, men kan ha berott på någon oregelbundenhet i veden då värdena endast är medelvärden för ett fåtal prover (3st).

Dimensionstabiliserande effekter på runt 70% erhöles i den första laktningscykel. Värdena var något lägre för eucalyptus PF1, troligen beroende på de lägre viktökningarna hos detta trädslag. Det fanns en tydlig korrelation mellan viktökning och dimensionsstabilisering, med högre ASE-värden vid högre viktökningar. En del avvikelser finns dock, förmodligen beroende på ett för litet statistiskt material. Minskningen i ASE-värden i de följande laktningscyklerna berodde dels på att de acetylerade proverna verkligen svällde mer, men också på att kontrollproverna svällde mindre.

Tabell 9. Viktökning och dimensionsstabilisering hos några acetylerade tropiska trädslag

Trädslag	Reaktions- tid h	Vikt- ökning %	ASE ₁ %	ASE ₂ %	ASE ₃ %
Frake	2	16,9	67,1	60,8	50,5
	4	17,7	67,1	62,9	61,3
	6	19,0	74,0	62,9	62,2
Eucalyptus PF1	2	14,6	56,1	51,5	50,2
	4	17,1	68,2	64,9	63,5
	6	17,8	66,2	60,9	58,4
<u>Eucalyptus cloeziana</u>	2	22,5	70,9	67,3	58,0
	4	18,7	63,8	58,7	50,4
	6	24,1	74,3	64,4	56,7

Som framgår av tabell 10 minskade vattenupptaget vid vattenlakning till följd av acetylering. Effekten var störst för Eucalyptus cloeziana. De hydrofila hydroxylgrupperna i cellväggarna har blockerats av mer hydrofoba acetylgrupper, och mindre vatten kan tas upp. Denna effekt är starkt knuten till den dimensionsstabiliserande effekten, eftersom svällningen ju beror på vattenupptag i cellväggarna. Minskningen i vattenupptag är dock inte lika stor som minskningen i svällning, vilket beror på att veden fortfarande kan ta upp vatten i hålrum som celllumina och kärl. Den ökning av vattenupptaget som erhållits i den andra lakningscykeln berodde antagligen på någon skillnad i det experimentella utförandet.

Tabell 10. Vattenupptag för några acetylerade tropiska träslag under tre lakningscykler

Trädslag	Viktökning %	Vattenupptag (%) under cykel		
		1	2	3
Frake	0	184,5	196,2	193,4
	16,9	120,3	123,8	113,0
	17,7	115,9	122,2	112,1
	19,0	109,4	120,4	106,4
Eucalyptus PF1	0	84,0	85,3	86,1
	14,6	65,0	69,3	86,1
	17,1	62,9	72,3	64,5
	17,8	50,4	60,1	52,6
<u>Eucalyptus cloeziana</u>	0	58,1	72,6	61,5
	22,5	29,9	40,8	33,3
	18,7	37,8	46,6	38,3
	24,1	29,1	35,4	29,2

LITTERATURFÖRTECKNING

1. Rowell, R M, Simonson, R, and Tillman, A-M (1986) A simplified procedure for the acetylation of chips for dimensionally stabilized particle board products, Paperi ja Puu 68(10) 740.
2. Rowell, R M, Simonson, R, and Tillman, A-M (1985) A process for improving dimensional stability and biological resistance of lignocellulosic materials, European Patent Application 85850268.5.
3. Tillman, A-M (1987) Chemical modification of lignocellulosic materials, Doktorsavhandling, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg.
4. Tarkow, H, Stamm, A J, and Erickson, E C O (1950) Acetylated wood, USDA Forest Service, Forest Prod. Lab. Report No. 1593.
5. Risi, J and Arseneau, D F (1957) Dimensional stabilization of wood, Forest Prod. J. 7(6) 210.
6. Clermont, L P and Bender, F (1957) The effect of swelling agents and catalysts on acetylation of wood, Forest Prod. J. 7(5) 167.
7. Baird, B R (1969) Dimensional stabilization of wood by vapor phase chemical treatments, Wood and Fiber 1(1) 54.
8. Arni, P C, Gray, J D and Scougall, R K (1961) Chemical modification of wood. II. Use of trifluoroacetic acid as a catalyst for the acetylation of wood, J. Appl.Chem. 11, 163.
9. Ozolina, I and Svalbe, K (1972) Acetylation of wood with anhydrone catalyst, Latv. Lauksimn. Akad. Raksti 65, 47.
10. Arora, M, Rajawat, M S and Gupta, R C (1981) Effects of acetylation on properties of particle board made from acetylated and normal particles of wood, Holzforschung and Holzverwertung 33(1) 8.
11. Goldstein, I S, Jeroski, E B, Lund, A E, Nielson, J F, and Weaver, J M (1961) Acetylation of wood in lumber thickness Forest Prod. J. 11(8), 363.
12. Klinga, L O and Tarkow, H (1966) Dimensional stabilization of hardboard by acetylation, Tappi 49(1), 23.
13. Rowell, R M, Simonson, R and Tillman, A-M (1986) Dimensional stability of particleboard made from acetylated pine wood chips, Nordic Pulp and Paper Res, J. 1(2), 11.

14. Callow, H J (1952) Delignification of jute with sodium chlorite, J, Textile Inst. 43, T247.
15. Loras, V (1968) Bleaching and stabilizing of flash-dried mechanical pulp, Pulp and Pap. Mag. Can. 69(2), 57
16. Rowell, R M (1982) Distribution of acetyl groups in southern pine reacted with acetic anhydride, Wood Sci 15(2), 172.
17. Rowell, R M, Hart S V (1981) Penetration of solvents into heartwood, Final report, Forest Prod. Lab., USDA Forest service, project no 3212-5-76-3.
18. Andersson, M and Tillman, A-M (1989) Acetylation of Jute. Effects on strength, rot resistance and hydrophobicity. In press.
19. Rowell, R M and Banks, W B (1987) Tensile strength and toughness of acetylated pine and lime flakes, Brit. Pol. J. 19, 479.
20. Larsson, P, Tillman A-M (1989) Acetylation on lignocellulosic materials, The Inter. Res. Group on Wood Preserv. Document No: IRG/WP/3516.
21. Nilsson, T and Rowell, R M (1982) Decay patterns observed in butylene oxide modified ponderosa pine after exposure in unsterile soil, The Inter. Res. Group on Wood Preserv. Document No: IRG/WP/3211.
22. Nilsson, T, Rowell, R M, Simonson, R and Tillman, A-M (1988) Fungal resistance of pine particle boards made from various types of acetylated chips, Holzforschung 42(2), 123.
23. Rowell, R M and Ellis, W D (1978) Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method, Wood and Fiber 10(2), 104.

BERÄKNING AV MAXIMAL ACETYLERINGSGRAD

TALL

Sammansättning hos tall (Pinus sylvestris) har hämtats ur (1).

Extraktivämnen	3,5%
Lignin	27,7%
Cellulosa	40,0%
Glukomannan	16,0%
Glukuronoxylan	8,9%

Vid beräkningarna har glukomannanet delats upp i 1/3 galaktoglukomannan och 2/3 glukomannan enl (2).

Cellulosa

En glukosenhet har molvikten 162 g/mol och har tre hydroxylgrupper (möjliga acetylsäten).

En acetylgrupp väger 43 g/mol. Den viktökning som erhålls vid acetylering väger dock bara 42 g/mol eftersom ett väte (1 g/mol) ersätts av en acetylgrupp (43 g/mol).

$$\text{Maximal viktökning} = \frac{3 \times 42}{162} = 77,8\%$$

$$\text{Maximalt acetylinnehåll} = \frac{3 \times 43}{162+3 \times 42} = 44,8\%$$

Glukuronoxylan

Sammansättning hos barrvedsxylan ges av (1).

	mol- förhållande	molvikt	antal möjliga acetylsäten
xylos	10	132	2
4-O-metyl- glukuronsyra	2	191	2
arabinos	1,3	133	3

Total molvikt = 1875 g/mol

Antal möjliga acetylsäten =

$$(10 \times 2 - 2 - 1,3) + 2 \times 2 + 1,3 \times 2 = 24,6$$

(Arabinos och glukuronsyra sitter som sidokedjor)

$$\text{Max viktökning} = \frac{24,6 \times 42}{1875} = 55,1\%$$

$$\text{Max acetylinnehåll} = \frac{24,6 \times 43}{1875 + 24,6 \times 42} = 36,4\%$$

Galaktoglukomannan

Enl. (2) är ca 1/3 av barrvedsglukomannanet galaktoglukomannan. $1/3 \times 16\% = 5,3\%$. Sammansättningen hos detta är enl. (1):

	Mol- förhållande	Molvikt	Möjliga ac-säten
Mannos	3	162	3
Glukos	1	162	3
Galaktos	1	162	4
Acetyl	1	42	0

Total molvikt = 853 g/mol

Antal möjliga ac-säten =

$$(3 \times 3 + 1 \times 3) + 4 - 1 - 1 = 14$$

(Består av en linjär man-glu-kedja med gal och ac som sidogrupper)

$$\text{Max viktökning} = \frac{14 \times 42}{853} = 69\%$$

$$\text{Max acetylinnehåll} = \frac{14 \times 43}{853 + 14 \times 42} = 42\%$$

(Exkl naturligt)

$$\text{Max acetylinnehåll} = \frac{14 \times 43 + 43}{853 + 14 \times 42} = 44,3\%$$

(Inkl det naturliga)

Glukomannan

2/3 av glukomannanet medräknat här (10,7%).
Sammansättning enl (1):

	Mol- förhållande	Molvikt	Möjliga ac-säten
Mannos	4	162	3
Glukos	1	162	3
Galaktos	0,1	162	4
Acetyl	1	43	0

Total molvikt = 869 g/mol

Antal möjligen Ac-säten =

$$(4 \times 3 + 3) - 0,1 - 1 + 0,1 \times 4 = 15,3$$

(Består av linjär man-glu-kedja med gal och ac som sidogrupper)

$$\text{Max viktökning} = \frac{15,3 \times 42}{869} = 74\%$$

$$\text{Max acetylinnehåll} = \frac{15,3 \times 43}{869 + 15,3 \times 42} = 43,5\%$$

(exkl naturligt)

$$\text{Max acetylinnehåll} = \frac{15,3 \times 43 + 43}{869 + 15,3 \times 42} = 46,4\%$$

(inkl naturligt)

Lignin

Barrvedslignin innehåller 0,26 fenoliska hydroxylgrupper och totalt 1,45 hydroxylgrupper per enhet med molvikten 195 g/mol (3).

$$\text{Max viktökning} = \frac{1,45 \times 42}{195} = 31,3\%$$

$$\text{Max acetylinnehåll} = \frac{1,45 \times 43}{195 + 1,45 \times 42} = 24,36\%$$

Om bara fenolen acetyleras blir max viktökning 5,6% och max ac-innehåll 5,4%.

ASP

En sammansättning för asp (Populus tremuloides) finns angiven i (4):

Glukan	49,0%
Xylan	17,0%
Galaktan	2,0%
Arabinan	0,5%
Mannan	2,1%
Uronsyror	4,3%
Acetyl	3,7%
Lignin	21,0%
Aska	0,4%

Siffrorna är givna på extraktfri basis. Enl (2) innehåller asp 2% extrakt, vilket har medräknats. Utgående från dessa data räknades följande sammansättning fram:

Cellulosa	47,0%
Lignin	21,0%
Xylan	23,3%
Glukomannan	3,1%

Den sammansättning som användes för xylan var:

	% av hel ved	molförhållande
Xylos	16,7%	10
4-O-metyl-glukuronsyra	3,0%	1,2
Acetyl	3,6%	6,6

Dessa molförhållanden stämmer ungefär med de av (1) givna.

För glukomannan användes sammansättningen 2,1% mannos och 1% glukos (% av hel ved).

För lövvedslignin användes molvikten 210 g/mol och 1,5 hydroxylgrupper per enhet (0,18 fenoler per enhet) (5).

I övrigt var beräkningarna helt analoga med dem för tall.

REFERENSER

1. Sjöström, E. "Wood chemistry. Fundamentals and applications" Academic press inc. Orlando, Florida 1981.
2. Rydholm, S.A. "Pulping processes" Interscience publishers, John Wiley & sons inc. 1965.
3. Lundquist, K. Acta Chem. Scand. B34 (1980), 21.
4. Timell, T.E. Wood Sci. Technol. 16 (1982), 83.
5. Lundquist, K. Acta Chem. Scand. B33 (1979), 27.

**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 850019-5
från Statens råd för byggnadsforskning till Chalmers
tekniska högskola, Teknisk kemi II, Göteborg.**

R12: 1990

ISBN 91-540-5154-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6801012

**Abonnemangsgrupp:
S. Byggplatsens verksamhet
Z. Konstruktioner och material**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst
171 88 Solna**

Cirka pris: 41 kr exkl moms