

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.008

回收乙酸纤维素改性聚乳酸复合纤维制备及性能

杨光远¹, 杨俊鹏², 李哲铭¹, 曹祥薇¹, 彭三文¹

(1. 湖北中烟卷烟材料厂, 武汉 430050; 2. 湖北中烟新型烟草工程中心, 武汉 430040)

摘要: 采用熔融纺丝法制备回收乙酸纤维素(R-CA)改性聚乳酸(PLA)复合纤维(PLA/R-CA), 采用差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、热失重分析等对复合纤维进行了详细表征, 考察了R-CA含量对复合纤维力学性能、热稳定性、熔融和降解行为的影响; 以R-CA含量为15%的PLA/R-CA复合纤维为中试原料制备过滤棒, 评估了复合丝束过滤棒对不同蒸汽和烟气的吸附性能。结果表明, 随R-CA含量增大, 复合纤维力学性能呈先增大后降低的趋势, 当R-CA含量为10%时, 拉伸强度最高为5.7 cN/dtex, 断裂伸长率下降; 同时, R-CA的加入导致复合纤维的热稳定性逐渐下降, 冷结晶受限, 降解速率增大。复合纤维丝束过滤棒对极性和非极性气体均具有较高的吸附能力, 在绿色烟用滤嘴材料方面具有一定的应用前景。

关键词: 回收乙酸纤维素; 聚乳酸; 复合纤维; 结构与性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0040-05

Preparation and Properties of Recycled Cellulose Acetate Modified Polylactic Acid Composite Fiber

Yang Guangyuan¹, Yang Junpeng², Li Zheming¹, Cao Xiangwei¹, Peng Sanwen¹

(1. Hubei China Tobacco Cigarette Material Factory, Wuhan 430050, China;

2. Hubei China Tobacco New Tobacco Engineering Center, Wuhan 430040, China)

Abstract: Recycled cellulose acetate (R-CA) modified polylactic acid (PLA) composite fibers (PLA/R-CA) were prepared by using melt spinning method, and then characterized by differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and so on. The effects of R-CA content on the mechanical properties, thermal stability, melting and degradation behavior of the composite fibers were investigated. By using PLA/R-CA composite fibers with 15% content of R-CA as the raw material of pre-production test to prepare composite tow filter rod, the adsorption performance of composite tow filter rod towards different vapors tobacco gas was evaluated. The results show that with the increase of R-CA content, the mechanical property of the composite fibers is increased firstly and then decrease. When R-CA content is 10%, the maximum tensile strength is 5.7 cN/dtex, and the elongation at break is decreased. The thermal stability is gradually decreased, the cold crystallization is limited, and the degradation rate is increased with the introduction of R-CA. The tow filter rods has high adsorption capacity towards polar and nonpolar vapors, which resulted in the potential application in green cigarette filter materials.

Keywords: recycled cellulose acetate; polylactide acid; composite fiber; structure and property

作为世界人口基数最大的国家, 中国具有世界上最高的烟民数量, 已成为烟草消耗大国^[1]。据统计, 仅2020年, 中国的卷烟产量高达近2.4万亿支, 所消耗的烟用过滤丝束高达2 000 kt, 目前废弃香烟过滤棒的处理方式主要为焚烧和掩埋, 在造成经济负担的同时也形成了巨大的能源和资源浪费, 以及环境污染问题。因此, 高效回收利用废弃烟用过滤

棒具有重要的经济价值, 符合可持续发展战略要求^[2]。聚乳酸(PLA)是一种具有生物降解性的高分子材料, 原料来源广泛, 其制品在生物医药领域具有广泛应用, 随着国家限塑令要求的日益严格, PLA类可降解材料逐渐成为研究的热点^[3-5]。

目前, 烟草工业中乙酸纤维素过滤材料的使用已经有将近半个世纪的历史, 相对于聚丙烯类过滤

通信作者: 杨光远, 博士, 工程师, 主要从事烟用功能材料和烧蚀材料的研究

收稿日期: 2021-07-05

引用格式: 杨光远, 杨俊鹏, 李哲铭, 等. 回收乙酸纤维素改性聚乳酸复合纤维制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):40-44.

Yang Guangyuan, Yang Junpeng, Li Zheming, et al. Preparation and properties of recycled cellulose acetate modified polylactic acid composite fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):40-44.

材料,含极性基团的乙酸纤维素材料的过滤和吸附性能在行业中已经得到充分证明^[6-8]。然而,乙酸纤维素原料多为高龄优质木材,从原材料到纤维素的生产过程同样伴随着高污染、高成本问题,且乙酰化纤维素的降解性能相对于木材而言严重劣化,污染严重,此外,随着近年来石化原料成本飞涨,以此为优势的聚丙烯类过滤材料的优势也逐渐丧失^[9-10]。PLA具有良好的透气性和芯吸性,且对人体无毒,在可吸食性滤嘴方面具有一定的应用前景,相对于乙酸纤维素纺丝工艺而言,PLA熔融纺丝工艺具有能耗低、污染小的优势^[11-13]。因此,将可降解材料PLA和废弃乙酸纤维素过滤材料在烟草工业中进行充分利用具有重要的研究意义。

基于上述背景,笔者从废弃烟用过滤棒中回收乙酸纤维素(R-CA),并以此改性PLA进行熔融纺丝,考察了R-CA含量对PLA/R-CA复合纤维力学性能、热稳定性、熔融结晶行为以及降解性能的影响,并研究了中试过滤棒产品的吸附性能,以促进PLA和R-CA在烟草工业中的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废弃烟蒂、乙酸纤维素(CA)型过滤嘴:自收集;
PLA:LX175,泰国道达尔科碧恩公司;

四氢呋喃(THF)、石油醚:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

三乙酸甘油酯:99%,分析纯,广州尚德化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

鼓风干燥箱:DHG-9070A型,上海和呈仪器制造有限公司;

万能拉力试验机:WDT-30型,深圳市凯强利试验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC214型,德国耐驰公司;

热重(TG)分析仪:RZY-2型,上海精密科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU3500型,日本日立株式会社;

双螺杆挤出机:SJSL51型,南京永杰化工机械制造有限公司;

熔融纺丝机:自制;

香烟滤棒生产线:自行设计,湖北中烟卷烟材料厂。

1.3 样品制备

为避免废弃烟蒂中被吸附烟气组分对PLA的影响,采用溶解沉降法进行回收,具体过程如下:将废弃烟蒂进行除杂、除纸和解纤后加入到足量THF中,于65℃下回流36h,滤去不溶物后加入过量石油醚沉淀出固体,将固体乙酸纤维素粗产物抽滤后,用石油醚反复洗涤至洗液呈无色,再用蒸馏水反复洗涤数次,于110℃鼓风干燥箱中充分干燥,即得R-CA。

将PLA和R-CA在110℃下充分干燥12h以上,然后以不同比例在高混机中混合均匀,在175℃下挤出造粒,螺杆转速为100 r/min,制得PLA/R-CA共混物;将制备的共混物采用自制的小型纺丝机进行熔融纺丝,纺丝温度200~210℃,纺丝机螺杆长径比为30,熔体泵规格为0.8 mL/r,螺杆转速20~50 r/min,采用圆形孔喷丝板,孔数目为24。中试纺丝是在湖北中烟卷烟材料厂进行,采用矩形孔喷丝板,孔数目为6000~9000,水热牵伸定型,牵伸比为6,然后在开松上胶机上进行开松,以三乙酸甘油酯为粘接剂进行上胶,最后成型为过滤棒材并接装香烟。

1.4 性能测试

力学性能测试:采用万能拉力试验机,按照GB/T 14337-2008测定纤维的力学性能,样品长40 mm,拉伸速率为10 mm/min,室温下测试。

DSC分析:采用DSC仪测定复合纤维的熔融结晶行为。样品3~5 mg,氮气氛围,温度范围25~200℃,升温速率为10℃/min。

结晶度(X_c)通过式(1)计算,其中 $\square$ 为样品中R-CA含量,%; ΔH_m 为熔融焓,J/g; ΔH_c 为冷结晶焓,J/g; ΔH^0 为PLA完全结晶或熔融时的热焓,93 J/g^[14]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(1 - \phi)\Delta H^0} \times 100\% \quad (1)$$

TG分析:使用TGA仪测定复合纤维的热稳定性,温度范围20~550℃,升温速率为10℃/min,空气氛围,样品质量3~5 mg。

降解实验是采用当地土壤进行,取适量当天土壤,加入自来水适当湿润,将土壤置于室外自然环境每日添加适量自来水以维持土壤湿度,将预先干燥好的复合纤维过滤棒称重,记为 W_1 ,定期取出样品,清洁干净并充分干燥后称重,记为 W_2 ,单位均为g,降解率 D_r 通过式(2)计算。

$$D_r = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

吸附性能测定:采用重量法,室温下将干燥至恒重的过滤棒材置于不同气体饱和的饱和蒸气压下进行吸附实验,吸附时间为 12 h,达到吸附平衡后再称重,吸附率 A_r 通过式 (3) 计算,其中 W_1 为吸附之前过滤棒的干重, W_2 为吸附平衡后的质量,单位均为 g。

$$A_r = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 R-CA 含量对复合纤维力学性能的影响

表 1 为 R-CA 含量对复合纤维拉伸性能的影响。

表 1 R-CA 含量对 PLA/R-CA 复合纤维力学性能的影响

试样编号	R-CA 含量 / %	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %
0 [#]	0	4.3	158.9
1 [#]	5	4.9	139.8
2 [#]	10	5.7	126.6
3 [#]	15	5.1	112.3
4 [#]	20	4.1	70.4
5 [#]	25	3.7	40.4

由表 1 可知,随 R-CA 含量增大,复合纤维的拉伸性能呈先增大后减小的趋势,当 R-CA 含量在 15% 时复合纤维的拉伸性能最佳,达到 6.4 cN/dtex。乙酸纤维素本身具有的力学性能较好,少量的 R-CA 能以较小尺寸分布在 PLA 基体中,其中部分 R-CA 在较高纺丝温度下与 PLA 发生酯交换反应形成 R-CA-g-PLA 接枝物,起到增容作用,均匀分散的 R-CA 能有效传递应力,使得复合纤维的拉伸强度明显增大,起到明显的增强作用,然而,复合纤维的断裂伸长率有所下降。随着 R-CA 含量进一步增大,复合纤维的拉伸性能明显下降,这是因为过高的 R-CA 含量导致了分散不均匀的问题,大量 R-CA 形成较大的团聚体,界面作用下降,造成了严重的相分离,应力作用下体系内部缺陷增多,复合纤维过早断裂。

2.2 R-CA 含量对复合纤维熔融结晶行为的影响

图 1 为 R-CA 含量对复合纤维熔融行为的影响,其热力学参数见表 2。由图 1 可知,纯 PLA 纤维的升温曲线中出现了一个冷结晶峰 T_{c1} 和一个熔融峰 T_m ,但峰宽较大,冷结晶温度为 75.7℃,相较于多数文献报道的 PLA 冷结晶温度明显降低^[15]。虽然熔融纺丝的拉伸过程能促进 PLA 结晶,但在较快的纺丝速率下 PLA 结晶完善度不高,晶区对非晶区的束

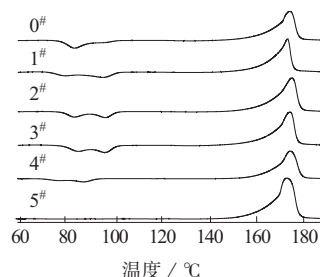


图 1 PLA 及 PLA/R-CA 复合纤维的 DSC 升温曲线

表 2 R-CA 含量对复合纤维热性能的影响

试样编号	T_{c1} / °C	T_{c2} / °C	T_m / °C	X_c / %
0 [#]	75.7		174.2	46.2
1 [#]	73.3	89.2	173.8	48.4
2 [#]	75.6	89.6	175.0	42.5
3 [#]	77.4	89.8	174.4	33.3
4 [#]	77.5	87.7	175.4	31.8
5 [#]			174.1	29.8

缚力较弱,导致非晶区在较低的温度下就可以发生冷结晶,冷结晶过程中分子链拥有足够的时间进一步排入晶区,完善度较高,导致熔融过程中并未出现双熔融峰,仅仅是熔融峰发生宽化。加入 R-CA 后,复合纤维出现了明显两个冷结晶峰 T_{c1} 和 T_{c2} ,温度较低的冷结晶峰 T_{c1} 可归为受 R-CA 限制较小区域的 PLA 冷结晶过程,温度较高的冷结晶峰 T_{c2} 为受 R-CA 限制较大区域中 PLA 的冷结晶,此过程需要更高的温度才能克服冷结晶位垒^[16]。随 R-CA 含量增大,两个冷结晶峰逐渐向高温偏移,在 R-CA 含量为 15% 时达到最高,低温冷结晶峰的偏移表明 R-CA 的阻碍作用进一步增大。然而,随 R-CA 含量进一步增大,冷结晶峰面积逐渐减小,当 R-CA 含量为 25% 时几乎观察不到明显的冷结晶峰, R-CA 完全限制了 PLA 的冷结晶。R-CA 对复合纤维熔点的影响并不明显,熔融峰的宽化一方面是由于冷结晶过程形成的不完善晶体的熔融,另一方面是由于纺丝过程中 R-CA 对 PLA 的异相成核作为形成的晶区完善度较低。随着 R-CA 含量增大,复合纤维的结晶度总体呈下降趋势,较高含量的 R-CA 易发生团聚,异相成核点数量减少,同时受冷却速率较快和 R-CA 阻碍作用的影响, PLA 结晶变得困难,结晶度下降。复合纤维熔点的变化并无规律,对于复合纤维来说,熔点的变化不但受结晶度的影响, R-CA 与基体之间的作用也会影响体系熔点,以上两种因素导致复合纤维熔点的变化比较复杂。

2.3 R-CA 含量对复合纤维热稳定性的影响

图 2 为不同 R-CA 含量复合纤维的 TG 曲线,

由图2可知,纯PLA的起始热分解温度在345℃左右,R-CA的加入明显降低复合纤维的起始分解温度。随R-CA含量的增大,复合纤维的起始分解温度逐渐降低至330℃以下,这是因为纯CA的起始分解温度大约为320℃,随温度升高,提前分解的R-CA导致体系内部结合紧密度下降,增大了温度梯度,且分解释放出的酸性小分子促进了PLA基体的分解,TG曲线中剧烈分解阶段的曲线斜率增大,复合纤维的热稳定性下降。

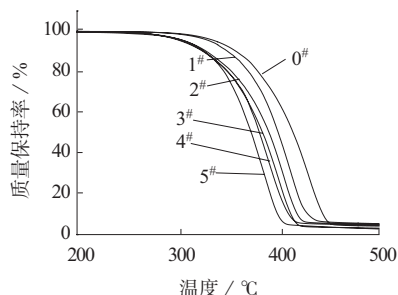


图2 不同R-CA含量时复合纤维的热失重曲线

2.4 R-CA含量对复合纤维降解行为的影响

图3为PLA及不同R-CA含量复合纤维的降解曲线,从图3中可以看出,所有样品的降解曲线均呈先慢后快再减缓的趋势,随R-CA含量增大,复合纤维的降解速率有所增大,这是因为R-CA的加入能提高了PLA亲水性,复合纤维的水气渗透性增加。另一方面,R-CA阻碍了PLA结晶,复合纤维中无定形区增多,晶区的完善程度下降,土壤中的水气和微生物更容易进入PLA基体内,导致降解加速,且随R-CA含量增加,降解速率增加的幅度有所提升。

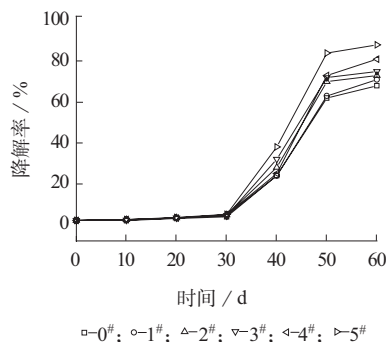


图3 PLA及PLA/R-CA复合纤维的降解曲线

2.5 复合纤维过滤棒的吸附性能

烟用过滤棒纤维丝束对力学强度要求不高,硬度指标对纤维的结晶度有所要求,但结晶度过高会导致上胶过程中溶剂对纤维溶解不良,造成网络密度较低,影响吸附性能。因此,中试采用R-CA含

量为15%的配方进行。生产的过滤棒对不同蒸汽的吸附率如表3所示,同时与PP和纯CA丝束过滤棒的吸附率进行了对比。

表3 不同材料过滤棒对各种气体的吸附率

蒸汽类型	PP	PLA/R-CA15%	CA
尼古丁	0.23 ± 0.09	0.092 ± 0.01	0.75 ± 0.04
水	0.13 ± 0.03	3.2 ± 0.3	10.22 ± 0.35
甲苯	5.54 ± 0.1	17.6 ± 0.7	3.25 ± 1.2
乙醇	0.34 ± 0.15	9.8 ± 0.05	16.4 ± 1.6
乙酸乙酯	0.66 ± 0.7	36.6 ± 2.6	44.1 ± 2.8

从表3中数据可看出,廉价香烟中常用的聚丙烯丝束过滤棒对甲苯的吸附量最高,但仅有5.54%,这是因为聚丙烯为非极性高分子材料,对极性气体的吸附性较差,此外聚丙烯丝束溶解性差,粘合密度也较低。纯CA丝束过滤棒对极性气体的吸附性较好,这是由于CA分子结构中含有大量极性基团,且具有相应的良溶剂,丝束粘结性较好。PLA/R-CA15%丝束过滤棒对极性和非极性气体都具有较好的吸附性,明显优于聚丙烯丝束过滤棒,但对极性气体的吸附性低于纯CA丝束过滤棒,这是因为虽然PLA中含有大量酯基,但相对于CA而言疏水性较大,为亲脂性聚合物。将过滤棒接装香烟进行实际应用中吸附性能的初步评价,图4为复合纤维丝束过滤棒吸附前后的扫描电镜照片,图4a中吸附之前矩形纤维的表面比较光滑,图4b中吸附后纤维表面附着有许多细小的颗粒,说明复合纤维丝束过滤棒对烟气中固体微粒具有一定的吸附性,具有一定的应用前景,然而,复合纤维丝束过滤棒对烟气中多种气体成分的吸附性能有待进一步详细研究。

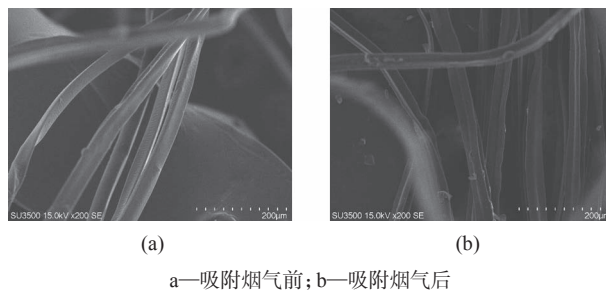


图4 复合纤维丝束过滤棒吸附烟气前、后SEM照片(×200)

3 结论

(1) 随R-CA含量增大,复合纤维的拉伸性能呈先增大后减小的趋势,当R-CA含量为10%时,断裂强度达到5.7 cN/dtex,相对于纯PLA纤维,复合纤维的断裂伸长率明显下降,降解速率增大。

(2) 少量R-CA加入能促进PLA冷结晶,随R-CA含量增大,PLA的结晶逐渐受限,甚至不出

现冷结晶,复合纤维的结晶度总体呈下降趋势,熔点变化不大。

(3) 由 PLA/R-CA15% 复合纤维生产的丝束过滤棒对极性和非极性气体的吸附性要明显优于聚丙烯丝束,但对极性气体的吸附性低于纯 CA 丝束,实际应用中对烟气中的固体微粒具有一定的吸附性。

参考文献

- [1] 唐迪,赵晖,冯文宁. 新型烟草制品的市场态势[J]. 中国市场, 2020(8):67-68.
Tang Di, Zhao Hui, Feng Wenning. The market situation of new tobacco products[J]. China Market Marketing, 2020(8):67-68.
- [2] 李井军,江浩然,周泳泓. 探讨烟草良好农业操作规范(GAP)管理与运用[J]. 农村科学实验, 2019(8):42-44, 64.
Li Jingjun, Jiang Haoran, Zhou Yonghong. Discussion on the management and application of Tobacco Good Agricultural Practice (GAP)[J]. Scientific Experiment in Countryside, 2019(8):42-44, 64.
- [3] 张矿生,唐梅荣,薛小佳,等. 聚乳酸/聚乙二醇共混物的结晶与降解行为[J]. 化工学报, 2021, 72(2):1 181-1 190.
Zhang Kuangsheng, Tang Meirong, Xue Xiaojia, et al. Crystallization and degradation behavior of poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) blends[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2):1 181-1 190.
- [4] 师岩,李凤红,姜天赐,等. 可生物降解膜材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5):16-19, 25.
Shi Yan, Li Fenghong, Jiang Tianci, et al. Research progress on biodegradable film material[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5):16-19, 25.
- [5] Deng Liang, Xu Cui, Ding Shuangshuang, et al. Processing a supertoughened polylactide ternary blend with high heat deflection temperature by melt blending with a high screw rotation speed[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(24):10 618-10 628.
- [6] 郭新月,杨占平,宋晓梅,等. 正二十烷/醋酸纤维素相变过滤材料的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(9):15-21.
Guo Xinyue, Yang Zhanping, Song Xiaomei, et al. Preparation and properties of n-eicosane/cellulose diacetate phase change filter material[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(9):15-21.
- [7] 崔青,冯晓民,田海英,等. 细支卷烟用 R 型截面二醋酸纤维素束的应用性能[J]. 中国烟草学报, 2019, 25(3):17-22.
- [8] Shi Junhua, Liu Wenyong, Jiang Xinman, et al. Preparation of cellulose nanocrystal from tobacco-stem and its application in ethyl cellulose film as a reinforcing agent[J]. Cellulose, 2020, 27:1393-1406.
- [9] 张雄,贾康乐,张磊,等. 醋酸丁酸纤维素生产中模拟废水的萃取及工艺优化[J]. 纤维素科学与技术, 2020, 28(3):44-48.
Zhang Xiong, Jia Kangle, Zhang Lei, et al. Extraction recovery process and process optimization of simulated waste water in the production of cellulose acetate butyrate[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2020, 28(3):44-148.
- [10] 叶张龙,王春红,王瑞,等. 竹原/聚丙烯纤维过滤材料的制备和性能研究[J]. 上海纺织科技, 2014, 42(3):59-62.
Ye Zhanglong, Wang Chunhong, Wang Rui, et al. Preparation and performance of bamboo/polypropylene filtering materials[J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2014, 42(3):59-62.
- [11] 王继业,刘妹瑞,张明宇,等. 聚乳酸纤维的研究进展及应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37(2):85-90.
Wang Jiye, Liu Shurui, Zhang Mingyu, et al. Research progress and applications of PLA fiber[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2020, 37(2):85-90.
- [12] Bayart M, Gauvin F, Foruzanmehr M R, et al. Mechanical and moisture absorption characterization of PLA composites reinforced with nano-coated flax fibers[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18:1 288-1 295.
- [13] Spiridon L, Darie R N, Kangas H. Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites. Behavior to accelerated weathering[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 92:19-27.
- [14] Wu Baogou, Yang Weijun, Niu Deyu, et al. Stereocomplexed poly(lactide) composites toward engineering plastics with superior toughness, heat resistance and anti-hydrolysis[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(7):85-90.
- [15] Claro P I C, Neto A R S, Bibbo A C C, et al. Biodegradable blends with potential use in packaging: A comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films[J]. Journal of Polymers and Environment, 2016, 24(7):363-371.
- [16] Clarkson C M, Azrak S M E A, Chowdhury R, et al. Melt spinning of cellulose nanofibril/poly(lactic acid) (CNF/PLA) composite fibers for high stiffness[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(2):160-168.
- [17] Science, 2006, 99(5):2 367-2 374.
- [18] 郑霞,李新功,吴义强,等. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2):362-367.
Zheng Xia, Li Xingong, Wu Yiqiang, et al. Natural degradation properties of bamboo fibers/poly(lactic acid) biodegradable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2):362-367.
- [19] Pandey K K, Chandrashekar N. Photostability of wood surfaces esterified by benzoyl chloride[J]. Journal of Applied Polymer

(上接第 34 页)

研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2015.

Li Xingong. Study on interface regulation and property of bamboo fiber/poly(lactic acid) bio-degradable composites[D]. Changsha: Central South University of forestry and Technology, 2015.

[24] Pandey K K, Chandrashekar N. Photostability of wood surfaces esterified by benzoyl chloride[J]. Journal of Applied Polymer