

研究论文

金属盐催化剂对气体甲醛与纤维素及其模型化合物反应的影响

扈艳红, 吴书泓

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 本文研究了在无机金属盐催化剂作用下, 气体甲醛与棉纤维、微晶纤维素、纤维二糖和木聚糖的反应。结果表明: 催化剂的种类、浓度、反应时间以及纤维素模型化合物的分子体积、空间位阻等对反应都有重要影响。相同条件下, 气体甲醛与微晶纤维素的反应性高于棉纤维, 而纤维素的模型化合物纤维二糖与气体甲醛可发生交联反应, 生成多聚糖。

关键词: 催化剂; 甲醛; 纤维素; 交联反应

中图分类号: TQ426.8, TQ352.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2001)05-0017-04

Effect of Catalyst on the Cross-linking of Formaldehyde Vapor with Cellulose Model Compounds

HU Yan-hong, WU Shu-hong

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091)

Abstract: The reaction of cotton fiber and other polysaccharides with formaldehyde vapor under the catalysis of inorganic salts was studied. It was found that the catalysts kind, concentration and reaction time played an important role in the vapor phase formylation. The results indicated that ZnCl_2 was the most efficient catalysis among the salts ZnCl_2 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. There existed an optimum concentration when ZnCl_2 was employed, i.e., the highest weight percent gain (WPG) was obtained at a catalyst content of 8.2×10^{-5} . Meanwhile, extending the reaction duration was helpful to increase WPG. Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) and high performance liquid chromatography (HPLC) analyses illustrated that cross-linking reaction happened between formaldehyde and fiber. WPG was less when compared cotton fiber with other cellulose model compounds, which suggested the cross-linking was related with steric effect and finite zone. HPLC spectrum of cellobiose proved digestible polysaccharide formation.

Key words: Catalyst; Formaldehyde; Cellulose; Cross-linking reaction

早在 20 世纪 40 年代末, Stamm^[1~4]等学者发现, 木材纤维素与甲醛在一定条件下反应, 能够降低木材吸水膨胀性, 从而提高木材的尺寸稳定性。近年来随着人们对木质材料需求的增加, 对木材的性能有更为严格的要求, 对尺寸稳定性的研究也更为关注和深入。日本学者湊和也^[5~7]等研究发现, 若以 SO_2 或 HCl 为催化剂对木材进行甲酰化, 可明显地改善纤维

板的尺寸稳定性, 使木材的抗吸湿能力提高 30%~50%。但是, 酸性催化剂在提高木材尺寸稳定性的同时也会导致木材降解, 同时 SO_2 和 HCl 也造成环境污染。从理论上讲, 某些无机金属盐作为路易斯酸, 应能起到类似无机酸的催化作用, 而且操作简单, 不会造成环境污染。本文研究了棉纤维、微晶纤维素以及纤维二糖和木聚糖纤维模型化合物与气相甲醛的反应, 探讨了无机金属盐催化剂的种类、浓度以及反应时间等因素对反应的影响, 通过对产物的液相色谱

收稿日期: 2000-12-13, 修改稿: 2001-01-12
资金项目: 九五攀登计划, 人工林木材功能性改良机理与途径的研究/
中日合作 JIAC 项目: 木材尺寸稳定性及其评价。
第一作者: 扈艳红 (1972-), 女, 中国林科院木材工业研究所助理研究员, 博士。万方数据

和红外光谱分析初步探索反应机理。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验所用催化剂分别为：氯化锌（ ZnCl_2 ，分析纯）、硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ ，分析纯和硫酸锆 $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，化学纯；取脱脂棉、微晶纤维素（化学纯）作为反应材料，纤维二糖（生化试剂）及木聚糖（分析纯）作为模型化合物；以三聚甲醛（分析纯）在酸性催化剂条件下，在较低温度下解聚生成的甲醛单体作为气相甲醛的来源，用三氯化铁（ FeCl_3 ，分析纯）作为三聚甲醛开环的催化剂。以上试剂均为市售，使用前未经过其它处理。

1.2 试验方法

参照 Minato 和 Yusuf^[8,9]的处理方法，在约 4.5 L 的真空干燥器中进行。将模型化合物充分干燥至恒重，然后将一定量的模型化合物与一定浓度的催化剂溶液混合，再烘干至恒重。将此恒重的混合物置于干燥器中，于反应温度下抽真空至 0.01 MPa 并保持 20 min，迅速加入 2.7 g 的三聚甲醛和 0.3 g 的三氯化铁的混合物，继续抽真空 5 min 后，将上述反应器移置于烘箱中反应 3 h。反应结束后，在甲醛气体未冷凝之前即打开反应器，取出样品称重，以模型化合物的增重百分率（WPG）衡量反应的程度。

1.3 仪器分析

反应后的产物分别用红外（FT-IR）和高效液相色谱（HPLC）进行分析和表征。其中，红外光谱扫描使用 Nicoletimpact-410 型傅立叶红外光谱仪，将样品与溴化钾研磨混合后压成透明薄片，扫描范围 400~4 000 nm；高压液相色谱使用 sugar-pak-1（0.65 cm×30 cm）色谱柱，以水作为流动相，流速 0.7 mL/min，柱温 90 ℃。

2 结果与讨论

2.1 棉纤维与甲醛的气相反应

脱脂棉的纤维是自然界中纯度最高的纤维素纤维，所以首先考察金属盐催化剂对棉纤维与甲醛气相反应的影响。由表 1 可见，120 ℃时催化剂本身会使纤维发生降解，且随着催化剂浓度的增高，纤维降解加剧，引起的重量损失也越大。加入甲醛后，棉纤维的增重出现变化（见表 2），当催化剂的浓度适当时，可以有效地提高增重率，表明有甲酰化反应发生。扣除空白试验结果即 ZnCl_2 浓度对棉纤维降解程度的影响，对比表 1 与表 2 的数据，这种趋势更为明显。

· 78 方数据

表 1 ZnCl_2 浓度对棉纤维降解程度的影响
Tab. 1 WPG of cotton fiber without formylation under different ZnCl_2 catalyst concentrations

序号	Zn^{2+} 离子浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	增重率 / %
1	4.03×10^{-5}	-4.41
2	5.14×10^{-5}	-3.93
3	7.42×10^{-5}	-4.94
4	7.94×10^{-5}	-4.26
5	13.89×10^{-5}	-5.55
6	14.55×10^{-5}	-5.27

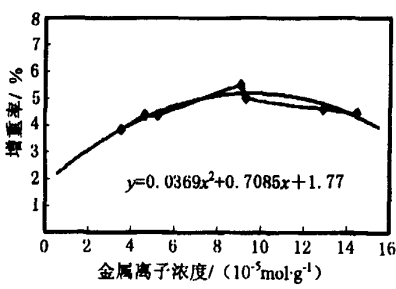
注：反应时间 6 h；反应温度 120 ℃。

表 2 ZnCl_2 对棉纤维与气体甲醛反应的影响
Tab. 2 WPG of cotton fiber after formylation

序号	Zn^{2+} 离子浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	增重率 / %
1	3.58×10^{-5}	-0.26
2	4.67×10^{-5}	0.15
3	5.26×10^{-5}	0.07
4	9.07×10^{-5}	0.72
5	9.30×10^{-5}	0.22
6	12.90×10^{-5}	-0.64
7	14.46×10^{-5}	-0.98

注：反应条件同表 1。

（见图 1），即催化剂的添加量存在最佳值，在 ZnCl_2 浓度约 $9 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 时显示最大增重率。当催化剂的浓度低于最佳值时，随着浓度的提高，甲酰化作用大于催化剂降解作用，棉纤维的增重率增大；当催化剂的浓度高于最佳值时，随着浓度的提高，催化剂降解作用大于甲酰化作用，棉纤维失重。综合图 1 的结果，催化剂虽然促进了甲酰化反应，但也加剧了纤维的降解，所以本研究只选择较低的催化剂浓度： $4.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 。



催化剂： ZnCl_2 ；反应温度：120 ℃；反应时间：6 h
图 1 棉纤维与气体甲醛反应的相对增重趋势
Fig. 1 Relative WPG tendency of cotton fiber after formylation

由于气体甲醛与棉纤维的反应为非均相反应，所以反应时间对于体系的影响同样是一个很重要的因素。当 ZnCl_2 浓度为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ，不同反应时间对反应的影响如表 3 和表 4。可以看出，表 3 与表 1 的结果相似，即使无甲醛参加反应，棉纤维也发生降解，且随着反应时间的延长，降解愈

严重,引起的重量损失也越大。参照表 3 扣除表 4 中无甲醛参与反应时引起的失重率,得到图 2。显然,反应时间大于 4 h,相对重量增加率较为显著。

表 3 ZnCl₂ 存在条件下加热时间对棉纤维降解的影响

Tab. 3 WPG of cotton without formylation under different heating time

序号	反应时间/h	金属离子浓度/(mol·g ⁻¹)	增重率/%
1	2	4.43×10^{-5}	-2.64
2	4	4.24×10^{-5}	-2.55
3	6	4.03×10^{-5}	-4.41

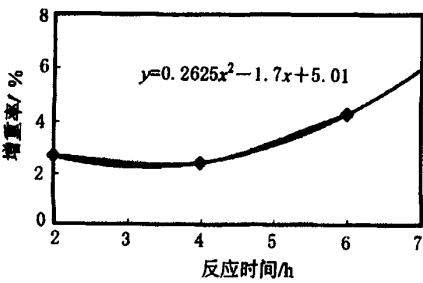
注:反应温度为 120 ℃

表 4 反应时间对棉纤维增重的影响

Tab. 4 WPG of cotton with formylation under different reaction time

序号	反应时间/h	金属离子浓度/(mol·g ⁻¹)	增重率/%
1	2	3.86×10^{-5}	0.02
2	4	4.24×10^{-5}	-0.14
3	6	4.67×10^{-5}	0.15

注:反应温度同表 3。



催化剂: ZnCl₂; 反应温度: 120 ℃;

催化剂浓度: $4.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5}$ mol/g

图 2 不同反应时间条件下棉纤维的相对增重率

Fig. 2 Relative WPG curve of cotton fiber under different formylation time

不同种类的催化剂浓度均为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5}$ mol/g, 反应温度均为 120 ℃, 不同的反应时间对反应的影响如表 5 所示。结果表明, ZnCl₂ 的催化效果最好, 反应后棉纤维的增重率最高, 而 Al₂ (SO₄)₃ 和 Zr (SO₄)₂ 造成了较为严重的纤维降解, 因此, 后续试验确定以 ZnCl₂ 作为催化剂。

表 5 催化剂种类对棉纤维增重率的影响

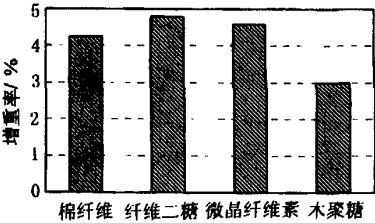
Tab. 5 Effect of catalysts kinds on WPG of cotton fiber

催化剂	不同反应时间的 WPG		
	2 h	4 h	6 h
ZnCl ₂	2.66	2.41	4.26
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.48	-0.96	-1.8
Zr (SO ₄) ₂	1.1	-1.23	-2.1

2.2 气体甲醛与其它纤维素及其模型化合物的反应

在以上试验的基础上, 为了进一步探讨反应机
万方数据

理, 初步研究了纤维二糖以及微晶纤维素、木聚糖与甲醛的气相反应, 结果如图 3 所示。与棉纤维反应相比, 相同条件下纤维二糖、微晶纤维素与甲醛反应后增重率略高于棉纤维, 而木聚糖的增重率最低。其原因是纤维素的化学反应性能取决于纤维素结晶区与无定形区的比率, 同时与反应试剂的分子大小、空间位阻等有关。纤维二糖只是两个葡萄糖分子缩合而成, 空间位阻小, 有利于与甲醛反应; 微晶纤维素则由于结晶的原因, 降低了甲醛分子进入纤维素内部的比率, 增重率低于纤维二糖; 而棉纤维不仅结晶度高, 且由于较大的空间位阻, 导致与甲醛的反应程度低于纤维二糖和微晶纤维素。但木聚糖作为半纤维素的模型化合物, 增重率最低, 初步认为可能是在本试验条件下降解严重, 有待进一步的研究探讨。



催化剂: ZnCl₂; 反应温度: 120 ℃; 催化剂浓度: $4.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5}$ mol/g; 反应时间: 6 h

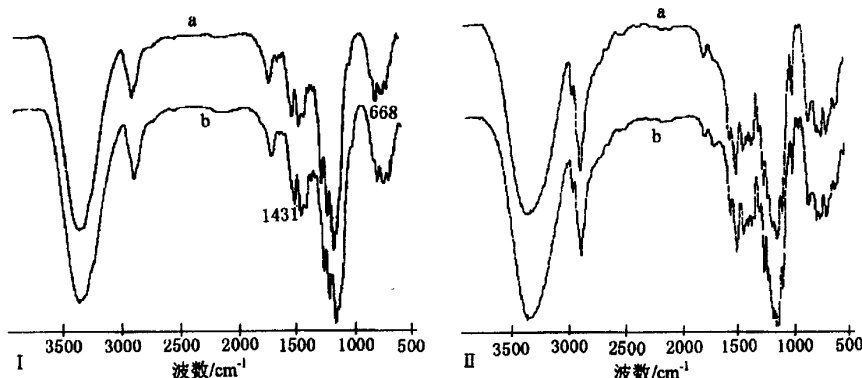
图 3 不同模型化合物的增重率

Fig. 3 WPG of different model compounds after formylation

2.3 反应产物的分析表征

通过对反应后产物的 FT-IR 分析 (图 4) 可以看出, 不论是棉纤维、纤维二糖, 还是其它的模型化合物, 反应前后的红外图谱几乎无差别, 各基团的特征峰相对大小基本没有变化, 这主要归因于在给定的试验条件下, 甲酰化反应的程度较低, 反应后产物的增重率不高, 而且交联反应的结果主要是 CH₂ 基团的增加, 参与反应的模型化合物主体并无明显变化, 导致红外谱图没有明显差别。基于上述原因, 对反应前后的纤维二糖又进行了高效液相色谱 (HPLC) 分析。

分别于 80 ℃ 和 120 ℃ 将纤维二糖与甲醛反应 1 h, 对反应后的样品进行 HPLC 分析。由表 6 的数据可知, 在 120 ℃ 条件下, 多糖的量从反应前的 0.97% 增加到 5.37%, 表明有部分纤维二糖发生了交联反应, 生成了多糖, 而葡萄糖含量从 1.09% 变为 1.54%, 略有增加, 表明反应过程中同时有部分纤维二糖降解成单糖, 引起失重。但 80 ℃ 条件下, 多糖量和葡萄糖单糖量变化不明显。因此, 交联反应必须



a. 反应前, b. 反应后; I. 棉纤维, II. 纤维二糖

图 4 交联前后模型化合物的红外光谱变化

Fig. 4 FT-IR spectrum of model compounds

在较高温度 (120 ℃) 才明显发生。纤维二糖在交联过程中发生了如下的反应:

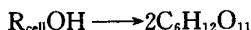
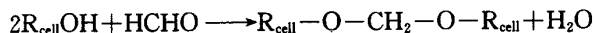


表 6 纤维二糖的液相分析

Tab. 6 Component change of cellobiose with HPLC analysis

反应温度 / ℃	总糖含量	葡萄糖	纤维二糖	其他多糖
反应前	100	1.09	97.94	0.97
80	100	1.18	96.19	2.63
120	100	1.54	93.09	5.37

3 结论

1) 无机金属盐是使气体甲醛与纤维素发生甲酰化反应的良好催化剂, 操作简单, 效果明显, 催化剂的种类、浓度以及反应时间对反应均有明显的影响, 其中 ZnCl_2 具有较好的催化性能, 适宜的浓度可使纤维有最佳的增重效果。

2) 以 ZnCl_2 为催化剂, 反应温度为 120 ℃ 时, 棉纤维与气体甲醛交联反应结果不如纤维二糖和微晶纤维素的明显, 表明纤维素的化学反应性能取决于纤维素结晶区与无定形区的比率, 同时与反应试剂的大小、空间位阻等有关。

部分试验工作由北京林业大学森工学院九九届毕业生梁云龙、谭东宁完成, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Stamm A J, Tarkow H. Dimensional Stabilization of Wood [J]. J. Phys. Colloid Chem., 1947, 51: 493~505.
- [2] Tarkow H, Stamm A J. Effect of Formaldehyde Treatment upon the Dimensional Stabilization of Wood [J]. Forest Prod. Res. Soc. J., 1953, 3 (2): 33~37.
- [3] Stamm A J. Dimensional Stabilization of Wood by Thermal Re-

actions and Formaldehyde Cross-linking [J]. Tappi Jan., 1959, 42 (1): 39~44.

- [4] Stamm A J. Dimensional Stabilization of Paper by Catalyzed Heat Treatment and Cross Linking with Formaldehyde [J]. Tappi Jan., 1959, 42 (1): 44~50.
- [5] 湊和也, 保田理惠, 矢野浩之. Improvement of Dimensional Stability and Acoustic Properties of Wood for Musical Instruments with Cyclic Oxymethylenes I. Formalization with Trioxane [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1990, 36 (10): 860~866.
- [6] 湊和也, 保田理惠, 矢野浩之. Improvement of Dimensional Stability and Acoustic Properties of Wood for Musical Instruments with Cyclic Oxymethylenes II. Formalization with Tetraxane [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1990, 36 (11): 990~996.
- [7] 湊和也, 久保伸明, 则元京, 等. Dimensional Stabilization of Medium Density Fiberboard by Formaldehyde Treatment [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1992, 38 (1): 67~72.
- [8] Yusuf S, Imamura Y, Takahashi M, et al. Property Enhancement of Albizzia Waferboard by Formaldehyde Treatment [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41 (2): 223~228.
- [9] Yusuf S, Imamura Y K, Takahashi, et al. Properties Enhancement of LVLs Modified with Some Cross-Linking Agents [J]. Wood Research, 1995, 82: 54~66.

欢迎订阅《林业科学》

中国林学会主办, 系代表中国林业科技最高水平的学术刊物, 1955 年创刊。主要刊登林业领域的最新科研成果, 反映我国林业科技水平及进展, 评述学术动向, 开展学术讨论。内容包括: 森林培育、森林生态、林木遗传育种、森林保护、森林经理、野生动物保护、园林、经济林、水保与荒漠化治理、林业可持续发展、森林工程、木材科学与技术、林产化学加工工程、林业经济及林业宏观决策研究等。栏目: 学术论文、研究报告、综述, 讨论、研究简报、科技动态、新书评介等。论文以中文为主, 同时接收附中文摘要的英文论文。适合林业各研究领域的科技人员、林业管理干部以及林业高等院校师生阅读。

双月刊, 单月 25 日出版, 大 16 开, 176 页, 定价 22 元, 全年 132 元。邮发代号 82-6, 全国各地邮局均可订阅。国外代号 BM44。需要过刊可与本编辑部联系。

地址: 北京万寿山后中国林学会
邮编: 100091 电话: (010) 62889820
E-mail: linykx@csf.forestry.ac.cn