

木材的液化及其在高分子材料中的应用

何江, 吴书泓

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 木材是固态的天然高分子材料, 通过液化可将其转化为具有反应活性的液态分子, 进一步可制备新型高分子材料如胶粘剂、注塑塑料、泡沫塑料、纤维材料等, 具有广泛的应用前景, 是木材化学和木材利用技术新开辟的研究领域。本文综述了近二十年来木材液化技术的发展状况, 内容涉及木材液化方法, 液化反应机理, 液化产物的开发利用。

关键词: 木材液化; 纤维素; 木质素

中图分类号: TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2002)02-0009-03

Liquefaction of Wood and Its Applications in Polymer Materials

HE Jiang, WU Shu-hong

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

Abstract: Wood, as a solid natural polymer material, could be liquefied into solution reactive molecules which could be further developed into novel polymer materials such as adhesives, moldings, foams and fibers. These facts imply that completely new fields of utilization of wood have been opened. The advances of wood liquefaction in the past twenty years, involving the methods, mechanism and applications of the products, were reviewed in the paper.

Key words: Wood liquefaction; Cellulose; Lignin

近年来, 环境和自然资源保护已成为国际社会最为关心和最为迫切需要解决的问题。木材是包括钢铁、水泥和塑料在内的 4 大原材料中唯一可以再生的材料, 同时, 木材本身又是一种生态环境材料, 具有固碳、加工能耗少、环境污染小, 可自然降解和回收利用等环境协调性, 符合 21 世纪人类社会对材料的环境协调性愈来愈关注和重视的发展趋势。所以, 面临人类对木材需求的不断增加与木材资源严重短缺的矛盾, 开辟木材利用的新领域, 提高木材资源的利用效率, 已成为世界上许多国家的共识。

木材的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素, 含有大量以羟基为代表的活性基团, 是一种丰富的潜在化工原材料。但木材又是难熔难溶的天然复合材料, 难以通过加热和加压等方式进行加工, 因此影响了木材资源的利用和回收。通过液化方式将固态木材

大分子降解成具有反应活性的液态小分子, 转化成新的高分子材料, 尤其是具有生物降解性能的高分子材料, 是近年来木材综合利用技术新开辟的研究领域之一^[1], 具有广泛的应用前景。

本文从木材液化的方法、反应机理以及产物的应用等方面对木材的液化研究状况作一简要介绍。

1 木材的液化途径

1971 年 Appell 等人在约 350 ℃ 的高温和高压的 CO 气氛中, 以碳酸钠为催化剂将木片液化, 得到了可作为燃料的重油。以后, 人们在木片的前处理、催化剂的改性、油质的提高等方面做了大量的研究工作。后来, Yokoyama 及其合作者们^[2]在 300 ℃ 高温及 10 MPa 的高压水中, 以碳酸钠作催化剂, 在还原性气体 H₂ 和 CO 的情况下将木材液化成燃油。这种液化方法是以比较强烈的高温高压液化条件为特征的热化学直接液化, 相对于后来发展起来的有机溶剂中相对温和条件下的木材液化, 可以更准确地称之为“燃油化”(Oilification)。日本科学家白石信夫等

收稿日期: 2001-02-09

基金项目: 国家九五攀登预选题项目“人工林木材性质形成及功能性改良的基础研究”

作者简介: 何江(1970-), 男, 原中国林科院木材工业研究所助理研究员, 博士。

人^[3]发现在有机溶剂中,木材可以在比较温和的条件下液化,没有催化剂作用时,其液化条件一般是 240~270 ℃,而在酸性催化剂作用下仅在 80~150 ℃即可液化;并相继发展了在各种介质中,以不同物质作催化剂的液化方法及其产物的利用对策。

1.1 化学处理木材的液化

木材经过化学改性处理可获得新的高分子材料,如乙酰化木材、氯乙基化木材和羧甲基化木材等,前者表现出良好的热塑性,后者可溶解于苯酚,获得均一的溶液并可与甲醛进一步缩合制备甲阶酚醛树脂(Resol)型胶粘剂。白石信夫等人发现,依据化学处理木材不同的特性,其可在中性水、有机溶剂或者有机溶液中液化,并由此制备新的高分子材料。其途径有 3 种:

一是利用溶剂分解作用^[4]。如化学改性木材在比较温和的条件 80 ℃下反应 30~150 min,在催化剂作用下通过木质素部分苯酚化,将木材转化成酚类化合物。其它如烯丙基木材、甲基化木材、乙基化木材、羟乙基化木材、乙酰化木材等改性木材均可在 1,6-己二醇、1,4-丁二醇、1,2-乙二醇、甘油和双酚 A 等多元醇中液化,其中均伴有木质素大分子的醇解作用。

二是采用强烈的溶解条件使木材液化。在二苯醚、氧化苯乙烯、苯酚、间苯二酚、苯甲醛、含水酚、氯仿-二噁烷混合溶剂及苯-丙酮混合溶剂中,脂肪酸酯化的木材可于 200~270 ℃温度下处理 20~150 min 发生液化;而羧甲基化木材、烯丙基化木材和羟乙基化木材则可在苯酚、间苯二酚或其水溶液中,在 170 ℃下反应 30~60 min 即可液化^[3]。

三是后氯化处理方法。化学改性过的木材经氯化处理后,在溶剂中的溶解能力可大大提高,如室温下氯乙基化木材在甲酚中仅能溶解 9.25%,而经氯化后,几乎可全部溶解。经氯化后的氯乙基化木材也可溶于间苯二酚、苯酚以及 LiCl-二甲基乙酰胺溶液中。

1.2 未经化学改性的木材液化

在研究化学改性的程度对木材液化的影响中,发现未经化学改性的木材同样可以在有机溶剂中液化。木片和木粉均可在如下有机溶剂,如苯酚、双酚 A、苯醇等醇类;多元醇如 1,6-己二醇、1,4-丁二醇;氧化醚如甲基乙二醇乙醚、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、环己酮等中在 250 ℃条件下反应 15~180 min 即液化。同时还发现在苯磺酸、硫酸等酸作催化剂时,在常压和 120~180 ℃条件下可使木材液化^[5,6],而没有催化剂时则需在 180~250 ℃下才能液化^[7]。酸类催化剂中

有硫酸、盐酸等强酸和磷酸、草酸等弱酸。在强酸作催化剂时,液化反应比较容易,而以弱酸作催化剂液化反应则较难进行且反应不彻底。但是,强酸容易引起金属设备的腐蚀以及环境污染等负面影响。另一方面,不用催化剂的液化产物粘度很高,不易转移利用。为此,Maldas 等人^[8,9]报道了利用碱及金属盐作催化剂的木材液化方法。

2 木材液化反应的机理

木材在苯酚中液化生成酚化木材树脂,这种树脂的流动性、加工性能、固化行为和机械性能在很大程度上依赖于液化的方法和条件。因此,为进一步深入了解和掌握液化木材的性质并发展液化技术,有必要深入了解液化木材的组成和结构,以及木材和其各组分在液化过程中降解和反应的机理。

木质素是木材的主要组成部分之一,其分子结构相当复杂,是液化过程中较易液化的部分,因而也是第一个从固态木材中释放出来的组分,其分解的成分在酸性条件下容易进一步发生缩聚反应^[10],这有碍于在酸催化条件下制备高木材含量的酚化木材。另一方面,木材在苯酚中的无催化剂液化方法是制备高木材含量(70%)的酚化木材的最有前景的方法^[11]。Shiraishi 等^[12]以愈创木基甘油-β-愈创木基醚(GG)为木质素的模型物,研究了木质素在苯酚中的无催化液化反应及其机理,用 GPC 和 GC-MS 技术分析了 GG 的液化产物,发现首先生成低分子量的中间产物,然后逐渐转化为高分子产物。作者还用液相色谱分离和鉴定了 28 种中间产物,主要是松柏醇和愈创木酚及其酚化物,如二苯基丙烯、苯基苯并呋喃、苯基苯并二氢呋喃和苯基黄烷等。根据这些中间产物的结构及其形成、转化机制,作者进一步提出了一种自由基反应机理。GG 首先在 β-O-4 处发生均相裂解,生成松柏醇和愈创木基自由基等主要中间体,松柏醇自由基进一步与酚自由基生成一系列酚化产物。而愈创木自由基则主要被还原成愈创木酚,其中一些与酚自由基反应产生相应的二聚产物,这种二聚物很稳定,不再进一步生成高分子化合物。同时,还发现苯酚在抑制反应性中间体的自身聚合反应中起着重要作用。

纤维素也是木材的主要成分之一,在液化过程中较难液化。Yamada 等^[13]研究了在水存在时纤维素的直接酚化过程,发现液化产物中的低分子中间产物为 5-羟甲基糠醛、低聚糖和葡萄糖等。这表明其反应机理应是纤维素降解成低聚糖,再降解为葡萄糖,进一

步生成5-羟甲基糠醛。5-羟甲基糠醛的生成可能导致其自身的聚合和与苯酚的反应,直到反应后期生成交联的高分子化合物。

3 木材液化产物的应用

许多研究表明,木材在一定条件下液化后,成为具有较高反应活性的液态物质,由此可制备新的高分子材料,为木材资源的高效利用开辟了新的领域。

3.1 改性木材组分的分离

溶解-沉淀技术已成功地应用于分离改性木材组分。在氯化处理后的氰乙基化木材的甲酚溶液中加入大量乙醇、乙醚或其他溶剂,可将其中的木材组分定量沉淀分离,而且沉淀的回收数量与溶剂的类型有关。因此,实现改性木材的组分分离是完全可能的。分离后的木材组分可进一步加以利用,获得高附加值的产品,如利用水溶性木素磺酸盐等作为分散剂^[14]。

3.2 胶粘剂的制备

以液化木材制备胶粘剂,苯酚、双酚A和多元醇等均可作为溶剂。若将这些反应性溶剂与一些反应试剂如交联剂、固化剂等一起反应,可进一步制备酚醛树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等,结果表明,由此制得的树脂都具有出色的粘合性能^[4,15]。Pu等人将5份木片与2份苯酚混合,在250℃没有催化剂的作用下,制得了Resol型酚醛树脂胶粘剂。该胶粘剂粘合性能良好,与相应的常规合成胶粘剂相当,无须严格的胶合条件。在120~130℃下压制胶合板,每1mm板厚只需0.5min,且获得了满意的耐水性能。同样,他们又以苯磺酸为催化剂,在150℃液化木材,成功地制备了Resol型酚醛树脂胶粘剂,结果表明,在120℃压制胶合板,每1mm板厚仅需0.5min,就能得到相当满意的耐水的胶合板材。Maldas则以NaOH作催化剂在苯酚中液化木材,也制备了Resol型酚醛树脂胶粘剂。用该胶粘剂压制胶合板,板的干状性能良好,但在“煮沸-干燥-煮沸”循环测试中,则出现开裂现象。若加入高浓度的甲醛则可明显提高其胶合性能,如果加入10%的MDI作为交联剂,无论是干法还是湿法测试,其胶合强度均超过日本标准要求。

3.3 酚醛模注塑料

木材在苯酚中的液化产物可以制备线型酚醛树脂(Novolak)^[8,16,17]。将1份木粉在2份苯酚中液化,并减压蒸发未反应的苯酚,在得到的产物中加入填料和六亚甲基四胺后,在150~190℃直接热压将其固

化成型,其挠曲强度可与一般Novolak相媲美,日本已将此技术应用于工业生产。Alma等人以HCl、H₂C₂O₄等酸作为催化剂,在苯酚中液化木材制取Novolak树脂,发现以HCl为催化剂、在150℃生成的苯酚化木材的粘度比常规合成的Novolak树脂高一个数量级,其表观热流动温度约为134.4~199.8℃,也高于Novolak的热流动温度。同时,剪切应力(τ)和剪切速率(v)的关系表明,苯酚化木材树脂熔体是剪切稀化流体。Dsc研究结果表明,酚化木材的固化行为依赖于结合苯酚的数量,结合苯酚在80%以上时与常规树脂相似,其机械性能也随着结合苯酚的数量增加而提高;结合苯酚高于100%时,其弹性模量(MOE)与常规树脂相当,但该酚化木材的吸水性大于Novolak。尤其值得注意的是,酚化木材制备的模注塑料的生物降解性远高于常规的Novolak。Maldas等人^[8]以碱作催化剂也制得了与常规Novolak性能相当的酚醛模注塑料。

3.4 聚氨酯泡沫塑料

木材与多元醇等物质液化,可以进一步制得可生物降解的泡沫塑料^[9,18,19]。Shiraishi等人以水为发泡剂,聚异氰酸酯为固化剂,将其与烯丙基化木材的1,6-己二醇溶液混合,加热到100℃,2min内开始发泡和树脂化,并在几分钟内完成。该泡沫体表观密度低达0.04g/cm³,但具有较高的强度和相当好的受压变形恢复能力。同样,未经改性的木材在PEG中液化也可制备泡沫塑料,其表观密度约为0.04g/cm³,并且具有与常规聚氨酯泡沫塑料相当的性能。若在聚醚多元醇或聚酯多元醇中液化木材,还可进一步提高所制得的泡沫塑料的性能。Yao等将木材和淀粉按一定比例混合后在PEG中以硫酸作催化剂共同液化,制得了综合性能较好的聚氨酯泡沫塑料。该泡沫体密度为0.03g/cm³,抗压强度达80~150kPa,弹性模量为3~10MPa,与常规刚性聚氨酯泡沫塑料相当。并且发现,由单纯的淀粉液化产物制得的泡沫塑料具有较高的抗压强度和弹性模量,但是相对较脆,变形恢复能力较差。而由木材和淀粉共同液化制得的泡沫塑料虽然抗压强度和弹性模量低一点,但是有着很大的弹性。进一步的研究表明,木材组分在其中起着维持泡沫体的尺寸稳定性的重要作用。Maldas等人^[9]以碱为催化剂在多元醇中液化木材,也制备出了性能良好的聚氨酯泡沫塑料。

3.5 纤维和碳纤维

Tsujimoto等人^[20]将乙酰化木材溶于苯酚,加入

(下转第18页)

防腐性能好,物理力学性能与覆膜竹胶合板相近,达到 JG/T 3026-1995 标准,能适用于大型清水混凝土施工工程。

4)采用浸泡方式防腐处理竹碎料的,周期长、干燥耗能大。建议探索相应的适合高含水率碎料的胶粘剂配方和生产工艺,降低能耗,提高生产效率;同时还应探寻一种能够迅速检测防腐性能的方法。

参考文献:

[1] 张晓东,朱一辛,张齐生.增强型覆膜竹刨花板模板的研制开发

[J].林业科技开发,2001,15(3):31~33.

- [2] 张齐生.木材的工业化利用[M].北京:中国林业出版社,1995.
- [3] 黄军,肖妙和.覆塑竹碎料板生产工艺[J].林产工业,1998,25(4):26~28.
- [4] 陆仁书.刨花板制造学[M].北京:中国林业出版社,1992.
- [5] 韩健.竹胶合板表层浸渍纸工艺特性的研究[J].林产工业,1996,23(4):14~16.
- [6] 冉隆贤,吴光金,林雪坚.木材霉菌生理特性及防腐研究[J].中南林学院学报,1997,17(2):14~19.
- [7] 冉隆贤.木材防腐研究进展[J].经济林研究,1996,14(4):56~58.

(上接第 11 页)

六亚甲基四胺,加热到 120℃,可生成具有较好拉丝性的树脂化溶液,拉丝后并以一定速率加热使其硬化,最高的硬化温度为 250℃。这些纤维可进一步碳化,制备碳纤维。在电加热炉中以 5.5℃/min 速率加热直至最高为 900℃,完成碳化,可获得满意的碳纤维。按日本工业标准 JIS-R7601 测定其抗拉强度为 1 GPa,与通用的沥青碳纤维相当。用同样的方法,也可由未经改性的木材制备出抗拉强度达 1.2 GPa 的碳纤维。

4 结束语

综上所述,由液化木材制备高分子材料,不但可以提高森林资源的利用率,缓解资源匮乏的难题,而且可以使废旧木材和木制品得以转废为宝,保护环境。目前,木材液化的研究还主要集中于木材液化产物的初步应用,今后应大力加强以下几个方面的研究:

1)进一步研究木材液化中各组分的反应机理,这不仅有利于木材液化技术的深入发展,而且可为一些纤维素制品如纸张等的回收利用,以及造纸工业中的废液处理等开辟新的应用前景;

2)在掌握木材液化机理的基础上,结合超临界状态下的反应体系等新技术,开发新的催化剂与反应体系,进一步发展新的液化方法,实现液化过程的“绿色化”;

3)进一步研究液化产物在高新技术领域的应用,以提高产品的附加值,为液化技术走向产业化奠定基础。

参考文献:

- [1] 叶克林.面向 21 世纪的林业[M].北京:中国林业出版社,1998,521.
- [2] Yokoyama S, Ogi T, Koguchi K, et al. Liquid Feuls Technol., 1994, 2:115.
- [3] Shiraishi N, Goda K. Mokuzai Kogyo, 1984, 390:329.
- [4] Shiraishi N, Kishi H. J. of Applied Polymer Science, 1986, 32: 3189.
- [5] Lin L, Yoshioka M, Yao Y, et al. J. Appl. Polymer Sci., 1995, 58: 1297.
- [6] Shiraishi N, Itoh H, Lonikar S V. J. Wood Chem. Technol., 1987, 7:405.
- [7] Pu S, Shiraishi N. J. Japan Wood Res. Soc., 1993, 39(4): 446,453.
- [8] Maldas D, Shiraishi N. J. Reinf. Plast. Comp., 1997, 16:870.
- [9] Maldas D, Shiraishi N. Intern. J. Polymeric Mater., 1996, 33: 61.
- [10] Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39: 930.
- [11] Pu S, Shiraishi N. Mokuzai Gakkaishi, 1994, 40: 824.
- [12] Lin L, Yao Y, Yoshioka M, et al. Holzforschung, 1997, 51: 316.
- [13] Yamada T, Ono H, Ohara S, et al. Mokuzai Gakkaishi, 1996, 42(11):1098.
- [14] Yamada S, Ito K, Hamaguchi E, et al. Mokuzai Gakkaishi, 1997, 43(1): 68.
- [15] Shiraishi N, Itoh H, Lonikar S V. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1987, 7: 405.
- [16] Alma MH, Yoshioka M, Yao Y, et al. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41(8): 741.
- [17] Alma MH, Yoshioka M, Yao Y, et al. Wood Science & Technol., 1995, 30:39.
- [18] Shiraishi N. In Inagaki H. and Philips G. O. (Ed.) "Cellulosic Utilization: Research and Forward in Cellulosics", Elsevier Applied Science, 1989, 97.
- [19] Kurimoto K, Shirakawa K, Yoshioka M, et al. In the Abstract Papers Presented at 42th Annual Meeting Japan Wood Research Society, Nagoya: 1992, 298.
- [20] Tsujimoto N. In Preprints for 14th Symposium on Chemical Processing of Wood, Kyoto:1984, 17.