

综 述

木材的液化及其利用

罗蓓, 秦特夫, 李改云

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 木材液化是指在某些有机物的存在下, 将木材转化为类似液体的黏稠状流体的热化学过程。本文综述了 20 年来木材液化技术的发展状况, 包括液化方法, 木材主成分的液化机理, 液化反应的影响因素及液化技术的应用。

关键词: 木材液化; 液化机理; 综合利用

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)05-0005-03

Liquefaction of Wood and its Utilizations

LUO Bei, QIN Te-fu, LI Gai-yun

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

Abstract: Liquefaction of wood means a thermal chemical process in which wood powder is turned into a sticky liquid with some organic solvent. The advances in 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; Liquefaction mechanism; Comprehensive utilization of wood

随着可持续发展的要求和人们环保意识的增强, 环境友好产品的研制与开发越来越受到关注和重视。木材作为一种天然的、可再生的资源, 其利用方法日益引起人们的关注。木材含有大量的活性基团, 木材液化是指在某些有机物的存在下, 将木材转化为类似液体的黏稠状流体的热化学过程, 其产物可用于制造胶黏剂、聚氨酯泡沫塑料、纤维和碳纤维等新的高分子物质, 尤其是具有生物降解性能的高分子物质, 大大扩展了木材资源的利用和回收领域, 具有越来越广泛的应用前景。

1 木材的液化方法

木材液化的研究始于上个世纪 70 年代, 二十多年来, 在木材液化方法、木质素反应机理以及产物应用等方面已取得了长足的进步, 但仍处于探索性研究阶段。对于纤维素及半纤维素液化的机理还有待进一步研究。在有机溶剂中, 木材可以在比较温和的条件

下液化, 在没有催化剂作用时, 液化温度需高达 240~270℃, 而用酸作催化剂时, 反应温度可降至 80~150℃, 节约能源的同时也获得令人满意的结果。木材的液化方法主要可以归结为以下几类:

1.1 酚或多元醇存在下, 无催化剂的升温液化

Lin lianzhen^[1]等曾进行过以 β -O-4 木质素模型化合物为原料, 研究在酚存在下无催化剂的木质素液化的动力学。木片和木粉还可以在如下有机溶剂, 如苯酚、双酚 A、苄醇等醇类; 多元醇如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇; 氧化醚如甲基乙二醇乙醚、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、环己酮中, 在 250℃ 下反应 15~180 min 即可液化。此类反应温度一般为 240~270℃。

1.2 以醇为溶剂, 碱为催化剂的木材液化

所用的醇主要有: 多元醇、聚乙二醇、聚酯类多元醇和聚酯类多元醇等。木材与多元醇等物质液化可以制备可生物降解的泡沫塑料, 此类泡沫塑料具有较低的表现密度、较高强度和很好的受压变形恢复能力。如果在聚酯多元醇或聚酯多元醇中液化木材, 还可以进一步提高产物的性能。

1.3 酚存在下, 以酸为催化剂的中温液化

收稿日期: 2003-11-06
作者简介: 罗蓓 (1979—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

催化剂包括硫酸、盐酸等强酸和磷酸、草酸等弱酸。强酸做催化剂时液化反应较容易,以弱酸做催化剂时液化反应较难进行且反应不彻底。另一方面,不用催化剂的液化产物黏度很高,不易转移利用。催化剂的使用对于液化效率的提高很有帮助,按照所用酸的种类不同,此类液化反应主要有:

1.3.1 硫酸作催化剂的木材液化 Alma^[2]曾在1996年用硫酸作催化剂,在60~150℃的油浴加热下将桦木木粉在液比2~5、催化剂浓度15%~3%条件下,液化60~120 min,能得到比较满意的化合酚含量和残渣率。与盐酸、磷酸等作催化剂时相比,硫酸催化的液比对液化产物中化合酚含量的影响更为显著,反应时间对残渣率的影响则相对较弱。硫酸的酸性最强,液化反应比较容易,液化效率相对较高。用3%的硫酸催化时,反应产物的残渣率和化合酚含量与6%的盐酸作催化剂时相当。

1.3.2 盐酸作催化剂的木材液化 1994年Alma^[3]等在高压容器中将桦木木粉液化,反应温度150℃、反应时间2 h,其产物的流动温度为134.4~199.8℃,比线型PF树脂高,黏度也高一个等级。分子量分布指数(Mw/Mn)值小于线型PF树脂,分子量分布较窄。酸的浓度对流动温度有较大的影响,而液比对流动温度无显著作用。1996年Alma^[4]采用36.5%的盐酸作催化剂,在反应温度120~150℃时液化桦木木粉,发现反应温度对化合酚含量和残渣率有着极显著的影响,若反应温度继续升高,则盐酸的挥发过大,化合酚的含量反而降低。因此得出最佳反应温度为120℃,催化剂用量3.5%,液比为3。采用盐酸作催化剂的另一优点是无需碱中和,因为盐酸可在减压蒸馏过程中蒸发。

1.3.3 弱酸作催化剂的木材液化 1994年,Lin Lianzhen^[5]等采用磷酸作为液化反应的催化剂,反应温度为120~180℃,其产物类似于PF树脂,化合酚的含量对液化产物的流动性有着极为显著的影响。磷酸是一种相对较弱的酸,在同样的条件下液化效率较低,但只要适当加大用量、提高酸的浓度或调整液化反应的其它参数,亦能获得令人满意的结果。在温度为160℃时反应残渣率能降低至12%,一般在4%~50%之间,一部分残渣可以作为填料,这在实际应用中是允许的,化合酚的含量在50%~89%之间。此外,用草酸或草酸和盐酸的混合物为催化剂也可进行木材液化、树脂化、酚化木材的制备等。

总之,酚存在下的木材液化产物大都为类PF树

脂。酚存在下以酸作催化剂时,木材液化效率及液化产物中的可溶物含量均较高,反应条件也较无催化剂时温和,温度相对较低,一般为80~150℃,有时也可能高达250℃。

2 木材液化反应的机理

木材液化即在一定的条件下,将木质材料与苯酚或多元醇混合反应,使木材转化为黏稠状液体——液化木。纤维素、半纤维素和木质素是木材的三大主要成分,其各自的分子结构和所带的活性基团有很大差别,因而具有不同的反应历程和反应活性。纤维素是三大成分中较难液化的一部分,Yokoyama^[6]等研究发现,纤维素降解生成的5-羟甲基糠醛有可能会与苯酚反应或是自身聚合,形成一种交联的网状高分子化合物,阻碍液化反应的进程。木质素是三大成分中较易液化的部分,Lin Lianzhen^[7]等曾于2001年研究了 β -O-4木质素模型在苯酚中分别以硫酸、磷酸、草酸为催化剂时的液化机理。GC-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR的分析结果表明,用酸作催化剂时,产物结构与无催化剂时大为不同,其主要产物为愈疮木基甘油- α -苯基- β -愈疮木基醚,还有愈疮木酚、三苯乙烷、二苯甲烷和苯丙环丁烷。说明GG(愈疮木基甘油- β -愈疮木基醚)和苯酚主要是在C α 上、 β -O-4键、C β -C γ 键的裂解处发生了缩聚。Alma^[3]等于1995年用盐酸作催化剂进行液化反应时发现,在同样的处理条件下,如不加苯酚,则降解的木质素和降解的半纤维素极易发生缩合反应,说明苯酚在木材的液化反应中有阻聚剂的作用。总体而言,在木材的液化反应中,主要发生了分解、酯化和再缩聚三类反应,各反应的强度、产物的结构性能则取决于反应条件的选择。

3 木材液化反应的影响因素

3.1 液比

Alma^[2]等的研究表明,随着液比的增大,残渣率不断降低。当反应温度为150℃、硫酸做催化剂、液比由1增为5时,残渣率降低了33%,随着液比的增大,残渣率可逐渐降低至1%。盐酸做催化剂、液比为2时,残渣率能降至1.9%。在所测定的范围内,化合酚的含量随液比的增大而增大;盐酸催化液比为1时,化合酚的含量仅为9.3%;液比为4时化合酚的含量则高达152%^[3]。液比对化合酚含量的影响比温度的影响更显著,但是在高液比时(如4~5)化合酚

的含量差别不大。总之,反应产物中聚合物的百分含量及平均分子量随液比的降低而升高,残渣百分含量在低液比范围内更敏感,在高液比时液化木分子量分布趋向于低分子量和窄分子量分布。

3.2 反应温度

一般来说,随着反应温度的升高,化合酚的含量和残渣率分别呈上升和下降的趋势。Yoshioka^[8]等的研究发现,液比为 1、硫酸催化时,反应温度由 60℃ 上升到 150℃,残渣率降低 40% 左右。温度对液化反应的影响甚至超过了液比。由 Alma^[4]等的液化试验还可看出,当盐酸作催化剂、反应温度大于 120℃ 时,化合酚的含量反而降低,这主要是因为盐酸挥发过大所致。因此,在一定的范围内,反应温度越高化合酚含量也越高,产物的平均分子量就越低,液化反应效率越高,反应残渣率越低。

3.3 反应时间

Alma^[2]等的试验结果表明,在反应温度较低的时候,反应时间对残渣率的影响并不显著。催化剂的酸性较强时,反应时间对残渣率的影响也小于催化剂酸性较弱的时候。反应时间对化合酚含量的影响也弱于反应温度。由 Alma^[4]的试验还可以看出,反应时间还与气化所引起的重量损失有关,气化主要发生在反应的初始阶段。当硫酸做催化剂、反应时间大于 15 min 时,重量损失已无显著变化。当用盐酸作催化剂、温度在 120℃ 时,前 4 h 内残渣率迅速降低;反应时间超过 4 h 后,残渣率减少的速度显著降低。当反应时间达到一定值时,液化效率亦趋于一定。

3.4 催化剂

液化反应的温度随催化剂的强弱不同而异。用硫酸做催化剂时,液化反应温度在 60~150℃ 即可进行;用盐酸、磷酸等做催化剂时反应温度要在 120~180℃ 之间。催化剂的强弱还影响到液化反应的效率,Alma^[3]发现在其他反应条件相同的情况下,用 6% 的盐酸作催化剂时,所制得的残渣率和化合酚的含量与用 3% 硫酸催化时相当,而如果用磷酸、草酸则需要更大的用量。在液比较低时,催化剂对液化效率的影响比高液比时大。此外,催化剂酸性的强弱还关系到液化反应的形式,酸性较强时,加大酸的浓度不但可以加快反应速度,还可以提高化合酚的含量;而酸性较弱时,加大浓度只加快反应速度而已。

4 木材液化技术的应用

将木材与苯酚混合反应,使木材转化为类似液体

的黏稠状流体——液化木。在其中加入甲醛可以制备酚化木/苯酚/甲醛共缩聚型 PF 树脂胶。2000 年 Ono^[9]等就以硫酸作为催化剂将纤维素液化制备 PF 树脂胶,与常规的 PF 胶和环氧树脂相比,其固化温度、黏度等均接近于线型 PF 树脂,具有更好的胶合性能、耐水性能和弯曲性能,压制的胶合板力学性能良好,在一般状态和循环蒸煮状态下,其胶合强度均超过 1.5 MPa 和 1.2 MPa,达到日本标准要求。与合成的高分子聚合物相比,具备良好的生物降解特性。

Kobayashi^[10]等 2001 年开始研究液化木/环氧树脂的物理力学性能,发现该树脂加了三亚乙基四胺 (TETA) 后其剪切强度类似于环氧树脂,黏合性能良好,也无需严格的胶合条件。

木材液化技术不仅适用于常规方法无法使用的木材废弃物,也适用于已使用过的改性木。例如酚化含有交联剂或硬化剂的改性木制备 PF 胶时,可使胶液具备更好的胶合性能。

木材液化技术还广泛应用于改性木材组分的分离,酚醛模注塑料,聚氨酯泡沫塑料、纤维和碳纤维等的研制和生产。在氯化处理后的氯乙基化木材的甲酚溶液中加入大量乙醇、乙醚或其他溶剂,可以将其中的木材组分定量沉淀分离,且沉淀的回收量与溶剂的类型有关。

木材在苯酚中的液化产物可以制备线型 PF 树脂,由酚化木制备的酚醛模注塑料的生物降解性远高于常规的线型 PF 树脂。

木材与多元醇等物质混合液化可进一步制得可生物降解的泡沫塑料。经研究发现,仅由单纯的淀粉液化产物制得的泡沫塑料的抗压强度和弹性模量均较高,但是相对较脆而且变形恢复能力差。当木材和淀粉共同液化制得得泡沫塑料的 MOR 和 MOE 虽然略低,但弹性很好,木材组分在其中起着维持泡沫尺寸稳定性的重要作用。如果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。总之,木材在一定条件下液化后具有较高的反应活性,可以进一步制备高分子材料,开辟木材资源高效利用的新途径。

5 结束语

综上所述,木材液化是木材综合利用的有效途径之一,我国的木材产品精加工、深加工少,综合利用率低,造成了很大的浪费。液化木技术对于提高森林资

(下转第 14 页)

表 3 3 种树种集成薄木的表面粗糙度
Tab. 3 Surface roughness of edge jointed veneer
from the three wood species

树种		粗糙度测量		
		Ra	Rz	Ry
水曲柳	1	8.8	167.6	196.3
	2	8.9	180.8	197.4
	3	8.8	166.2	168.2
	平均值	8.8	171.5	187.3
核桃楸	1	8.4	119.2	165.1
	2	8.2	86.4	108.3
	3	8.1	93.6	124.5
	平均值	8.2	99.7	132.3
长白鱼鳞云杉	1	6.8	48.8	82.5
	2	7.2	58.4	78.1
	3	6.7	46.8	62.2
	平均值	6.9	51.3	74.4

注:参数 Ra 、 Rz 和 Ry 中, Rz 为优先选用参数。

水曲柳是环孔材,受早晚材的材质差异和年轮割断及单板变异系数较大等影响,造成表面粗糙度较大。经按照刨切薄木 GB/T 13013-1991 的相应指标检验,3 种树种集成薄木的表面粗糙度评定参数 Rz 、 Rz 和 Ry 值均满足标准要求。

另外,从测量仪记录的轮廓曲线可看出,在薄木的接缝处并没有明显的波峰和波谷,说明集成木方的胶合面对集成薄木的表面粗糙度没有明显的影响。

3 结论

1)用单组分湿固性聚氨酯胶黏剂胶合的 3 种树种木材的集成木方经水热处理后,胶层均未发生剥离

现象,表明集成木方具有良好的耐水性能;用水性高分子聚合物—异氰酸酯胶合的 3 种树种木材的集成木方经水热处理后,只有水曲柳集成木方木块之间有剥离现象,而核桃楸和长白鱼鳞云杉的集成木方胶合性能良好。

2)3 种树种木材的集成木方在相同的工艺条件下刨切薄木,其厚度变异系数顺序:水曲柳>长白鱼鳞云杉>核桃楸,且厚度变异系数随着薄木刨切厚度的增大而减小。

3)集成薄木的表面粗糙度和木材材质有关。在相同的刨切条件下,0.60 mm 的集成薄木表面粗糙度以水曲柳的最大,核桃楸次之,长白鱼鳞云杉最小,但均达到刨切薄木 GB/ T13013-1991 中相应的粗糙度数值指标。且实测轮廓记录曲线表明,集成木方的胶合面对薄木的表面粗糙度无明显影响。

参考文献:

[1] 张勤丽. 人造板表面装饰[M]. 北京:中国林业出版社,1996.
[2] 吴丹平译. 水性高分子—异氰酸酯系胶粘剂的最新发展[J]. 木材工业,1994,8(3):42-44.
[3] A Pizzi (Edited). Wood Adhesives, Chemistry and Technology [M]. V Z Marcel Dekker, Inc. 1989,273.
[4] 彭立民,王金林. 集成材胶合工艺的研究[J]. 木材工业,2004,18 (3):29-31.
[5] 大鹿振兴株式会社. 单组分湿固性聚氨酯树脂胶粘剂[Z]. 日本资料,1995.
[6] 黄征鸿. 单板表面粗糙度初探[J]. 林产工业,1989.
[7] GB/T 13013-1991,刨切薄木[S].

(上接第 7 页)

源的利用率节约资源,使废旧木制品、锯末、树皮等加工剩余物变废为宝、保护生态环境都具有十分重大的意义。

参考文献:

[1] Lianzhen Lin, M Yoshioka, Y Yao. Liquefaction Mechanism of Ligin[J]. Holzforschung, 1997 (51): 316-324.
[2] M H Alma, M Yoshioka, Y Yao, et al. Preparation of Sulfuric Acid-catalyzed Phenolated Wood Resin[J]. Wood Science and Technology, 1998 (32): 297-308.
[3] M H Alma, M Yoshioka, Y Yao, et al. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid (HCl) as a Catalyst[J]. Wood Science and Technology, 1995 (30): 39-47.
[4] M H Alma, M Yoshioka, Y Yao, et al. The Preparation and Flow Properties of HCl Catalyzed Phenolated Wood and its Blends with Commercial Novolak Resin[J]. Holzforschung, 1996 (50): 85-90.

[5] Lianzhen Lin, M Yoshioka, Y Yao, et al. Liquefaction of Wood in the Presence of Phenol Using Phosphoric Acid as a Catalyst and the Flow Properties of the Liquefied Wood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994 (52): 1629-1636.
[6] T Yamada, Y H Hu, H Ono. Condensation Reaction of Degraded Lignocelluloses during Wood Liquefaction in the Presence of Polyhydric Alcohols[J]. 日本接着学会, 2001,37 (12): 471-478.
[7] Lianzhen Lin, Y Yao, N Shiraishi. Liquefaction Mechanism of β—O—4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis[J]. Holzforschung, 2001 (55): 617-624.
[8] Yoshioka, Y Aranishi, N Shiraishi. Liquefaction of Wood and its Application[J]. Chemical Modification of Lignocelluloses, 1992 (11), 147-154.
[9] H Ono, T Yamada. Cellulosic Materials-Potential Source for Adhesives[C]. Chemistry and Adhesion 2000 China Adhesion Scientific Symposium, 2000,44-49.
[10] M Kobayashi, Y Hatano, B Tomita. Viscoelastic Properties of Liquefied Wood/epoxy Resin and its Bond Strength[J]. Holzforschung, 2001 (55): 667-671.