

酸催化下苯酚液化木材的制备与表征

李改云, 秦特夫, 黄洛华

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 在硫酸作用下用苯酚对人工林杨木和杉木进行液化, 考察反应时间、反应温度等对液化反应的影响, 并对液化产物进行表征分析。结果表明: 1) 在硫酸催化下, 杨木和杉木被苯酚液化的历程相似, 但残渣含量稍有不同。酸性催化剂不仅对纤维素和半纤维素起作用, 对木质素也起作用。2) 反应温度比反应时间对液化效率的影响大, 二者均能影响液化产物的分子量和分子量分布。通常杉木液化产物的重均分子量高于杨木。3) 液化过程中, 木质素和半纤维素首先被液化, 最后是纤维素。木材组分的分解、酚化和再缩聚反应主宰整个液化动力学过程及液化产物的结构特征。

关键词: 液化木材; 苯酚; 红外光谱; 凝胶渗透色谱

中图分类号: TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2005)02-0028-04

Preparation and Characterization of Liquefied Wood in Presence of Phenol under Acid Catalysis

LI Gai-yun, QIN Te-fu, HUANG Luo-hua

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

Abstract: The experiments of Poplar (*Populus × euramericana* cv. 'I-214') and Chinese Fir (*Cunninghamia lanceolata*) wood flour liquefied in the presence of phenol under sulfuric acid catalysis were conducted. The effects of reaction time and reaction temperature on the wood liquefaction were investigated. By means of gel permeation chromatography (GPC) analysis, the molecular weights of liquefied wood under different reaction conditions were measured to trace the change in the structural characteristics of the liquefied wood. The insoluble residues were analyzed by Fourier transform infrared to investigate the liquefaction order of three main wood components. The results showed that 1) the liquefaction curves for the Chinese Fir and Poplar were similar in general. The acidic catalyst showed a function not only on cellulose and hemicellulose, but also on lignin. 2) The reaction temperature had the greater influence on the residue content than reaction time. Both reaction temperature and reaction time could affect the molecular characteristics of liquefied wood. The weight-average molecular weight of liquefied Chinese Fir was higher than that of liquefied Poplar under most of the reaction conditions. 3) During wood liquefaction, lignin and hemicellulose were liquefied first and cellulose being the most difficult to liquefy. The decomposition, phenolation and recondensation of wood components are three main reactions which dominated the whole liquefaction dynamic process and determined the structural characteristics of liquefied wood.

Key words: Liquefied wood; Phenolation; Fourier transform infrared; Gel permeation chromatography (GPC)

收稿日期: 2003-12-01; 修改稿: 2005-02-05

基金项目: “十五” 攻关资金项目 (324-11); 中日技术合作 JICA 渠道“中国人工林木材研究”项目内容之一。

作者简介: 李改云 (1974—), 女, 中国林科院木材工业研究所助理研究员, 硕士。

随着石油资源的逐渐减少, 化工产品的经营目标将趋向多元化发展。将生物质材料通过化学加工的方法, 获取能替代石油产品的化学资源已是国内外

有效利用生物质材料的一个重要发展趋势,木材液化正是为了充分利用木材废弃物而发展起来的一门新兴技术。通过液化,木材可以转变为多种有用的化学中间体,用来合成胶黏剂^[1~3]、聚氨酯泡沫塑料^[4,5]、酚醛模注塑料^[6,7]、纤维和碳纤维^[8]等新型高分子材料。木材的液化方法主要有两类:木材的高温高压液化和木材在催化剂作用下的低温液化。前者液化温度高达 240~270 ℃,不易操作,消耗能源;后者液化温度通常在 80~150 ℃,操作方便,倍受青睐。

木材液化的研究起步于上世纪 80 年代,但目前仍处于实验室研究开发阶段,国内的木材液化更是处于起步阶段。液化产物的分子量及其分布是两个重要的液化产物结构参数,对液化木树脂的物理化学性质有着显著的影响。由于木材本身是一种天然高分子材料,经过液化后产物更加复杂,致使液化产物的分离与表征极其困难,目前仍有很多液化产物未被表征。本试验以硫酸为催化剂,用苯酚对我国人工林杨木和杉木进行液化,考察反应时间、反应温度等的影响,采用凝胶渗透色表征液化产物的分子量及其分布,用傅里叶变换红外光谱对液化残渣进行表征,以分析确定木材被苯、酸液化的反应历程。

1 试验过程

1.1 试验材料

杨木(*Populus × euramericana* cv. ‘I-214’)、杉木(*Cunninghamia lanceolata*),采自辽宁省新民市国营机械林场和江西大岗山林场;被粉碎成 20~80 目木粉,在 105 ℃下干燥 12 h,然后置于干燥器中备用。苯酚、硫酸、1,4-二氧六环、氢氧化钠等化学试剂均为分析纯,市售。

1.2 粗液化木材的制备

在装有搅拌器和回流冷凝管的试管中加入 1 g 木粉、3 g 苯酚和 0.09 g 硫酸,搅拌均匀,浸入 100~150 ℃的油浴锅中一定时间,得到木材液化粗产物。

1.3 残渣率的测量

用浓度为 80%(V/V)的 1,4-二氧六环稀释粗产物,然后用 Toyo GA100 玻璃滤纸过滤,反复洗涤,直至滤液变为无色。残渣在 105 ℃的干燥箱中干燥 24 h 后称重,其干重与初始木粉重量之比即为残渣率。滤液被 NaOH 溶液中和,然后在 30~40 ℃下减压蒸馏除去水和 1,4-二氧六环,得到木材的液化产物。

1.4 液化产物的分析

(1) 凝胶渗透色谱(GPC)分析 液化产物的分子量用配有 Shodex GPC KD-806 M 和 KD-802 系列柱的 Shimadzu LC-10A 测定。淋洗液为含有 0.01 M LiBr 的 N,N - 二甲基甲酰胺,流速为 1 mL/min,进样量为 10 μL,柱温为 40 ℃。

(2) 傅里叶变换红外光谱分析 采用美国 Nicolet Impact 410 FT-IR 测试仪,制片方法为 KBr 压片法。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对木材液化效率的影响

2.1.1 反应时间 图 1a、b 分别显示了 120 ℃和 150 ℃条件下残渣率与液化时间的关系。当反应温度为 150 ℃时,反应 15 min 后,杉木液化产物的残渣率仅为 0.63%,杨木为 2.26%。随着反应时间的延长,两者的残渣率均略有降低,随之在 120 min 内保持恒定;当反应温度为 120 ℃、反应 30 min 后,杨木和杉木的残渣率仍分别为 29.3%和 24.3%。随着反应时间的延长,残渣率逐步下降。以上结果表明,在硫酸催化苯酚液化木材的过程中,若其它条件相同,木材液化产物的残渣率随反应时间的延长而下降,但达到一定程度后残渣率变化很小直至稳定;当反应温度较高时,反应时间的影响较弱。另外,从图 1 中可以看出,杉木与杨木的液化曲线基本相似,但在相同条件下,杉木的残渣率始终比杨木的低。

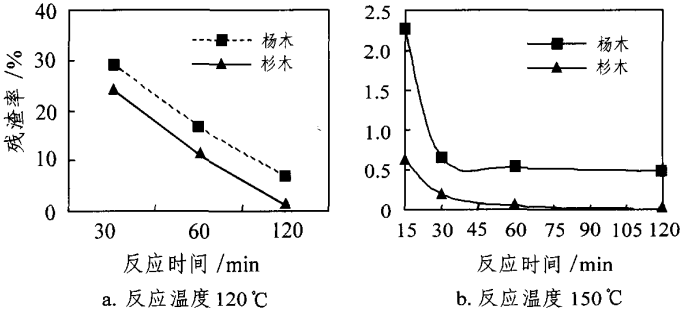


图 1 反应时间对残渣率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on residue content of liquefaction under 120 ℃ and 150 ℃

2.1.2 反应温度 图 2 显示了反应时间为 30 min 时残渣率和液化温度的关系。从图 2 可见,当反应温度从 100 ℃升至 120 ℃,液化产物的残渣率逐渐降低;当温度继续升至 140 ℃时,液化曲线斜率变化明显,残渣率水平显著地降低;再升至 150 ℃时,残渣率几乎保持稳定,表明反应温度对木材残渣率有显著影响。总体而言,杨木和杉木的残渣率随反应温度变化

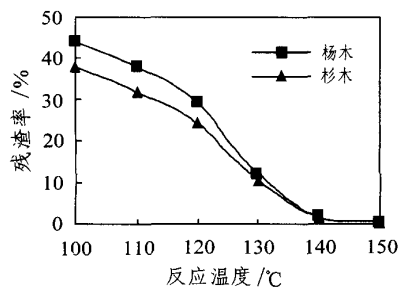


图2 反应温度对残渣率的影响(液化时间 30 min)

Fig. 2 Effect of reaction temperature on residue content under 30 min liquefaction

的趋势基本相同,但在相同条件下,杨木的残渣率始终比杉木高。当反应温度从 100 ℃ 上升至 150 ℃ 时,杨木和杉木的残渣率分别下降了 43.5% 和 37.6%,说明在同样条件下,反应温度对杨木液化反应的影响程度较大。

2.2 分子量表征

2.2.1 不同反应时间木材液化产物的 GPC 分析

在 150 ℃ 下经不同反应时间,杨木、杉木液化产物的 GPC 表征分别见图 3、图 5,对应重均分子量变化趋势见图 4。

从图 3、4 可知,杨木液化产物的 GPC 图主要包

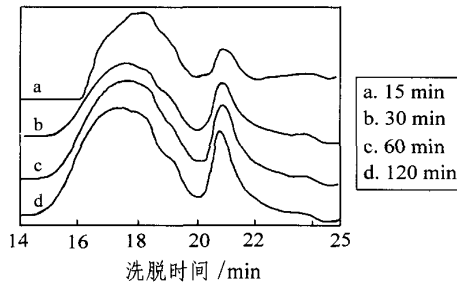


图3 苯酚液化杨木产物的 GPC 图(反应温度 150 ℃)

Fig. 3 GPC curve of phenolated Poplar at 150 °C during reaction times from 15 to 120 min

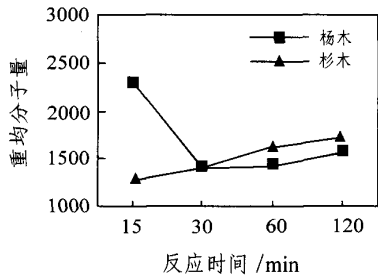


图4 反应时间对液化产物重均分子量的影响(反应温度 150 ℃)

Fig. 4 Effect of time on weight average molecular weight of liquefied Poplar and Chinese Fir at 150 °C

括:洗脱时间为 14~20 min 的宽峰部分和 20.9 min 的尖峰部分。宽峰部分是计算重均分子量的依据,尖峰部分主要归属于游离酚,在此不予讨论。宽峰部分主要包括 3 种组分:高分子量组分(17.5 min)、中分子量组分(18.0 min)和低分子量组分(19.0 min)。通过对 3 种组分的峰高比例计算可知,随着反应时间的延长,中分子量组分逐渐增加,高、低分子量组分逐渐减少;反应进行 30 min 后,分子量分布变化较小;但当反应时间被延长到 120 min 时,高分子量组分开始增加。图 4 显示,随着反应时间从 15 min 延长到 30 min,液化产物重均分子量从 2 289 下降到 1 407;反应时间延长至 60 min 时,重均分子量缓慢变化至 1 427;当反应时间为 120 min 时,重均分子量略有增大,为 1 574。

根据杨木液化产物残渣率和重均分子量可以推断:随着反应时间的延长,杨木液化产物中高分子量组分进一步分解成较低分子量组分,由于大部分低分子量组分反应活性高,互相之间能再发生缩合反应,形成新的高分子物质,或与苯酚进行酚化反应。

由图 4、5 可知,随着反应时间的延长,杉木液化产物中高分子量组分逐渐增加,中和低分子量组分减少。当反应时间从 15 min 延长至 120 min 时,其液化产物的重均分子量从 1 280 逐渐增大至 1 722。说明在本试验条件下,杉木能被迅速分解成分子量较低的组分,因其具有活性基团,为进一步酚化或再缩聚反应提供了机会。比较可见,除了在 15 min 以外,杉木液化产物的重均分子量总是稍高于杨木。

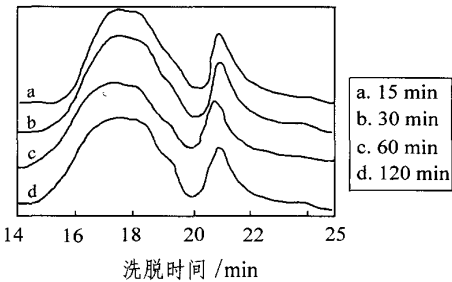


图5 苯酚液化杉木产物的 GPC 图(反应温度 150 ℃)

Fig. 5 GPC curve of phenol liquefied Chinese Fir at 150 °C for reacting times from 15 to 120 min

2.2.2 不同反应温度木材液化产物的 GPC 分析

在不同温度下反应 30 min 后,杨木、杉木液化产物的 GPC 表征分别如图 6、图 8 所示,对应重均分子量变化趋势见图 7。

从图 6、7 可看出,当反应温度从 100 ℃ 上升到 110 ℃ 时,杨木液化产物中的中、低分子量组分稍微增加;当温度继续升高时,高分子量组分开始逐渐增

加,液化产物重平均分子量相应地从 787 降到 709,然后持续增长到 1 407。根据残渣和分子量结果可推出,木质素和半纤维素很容易被液化成较低分子量的组分,随着反应温度的上升,纤维素被逐渐液化并产生分子量较高的组分。

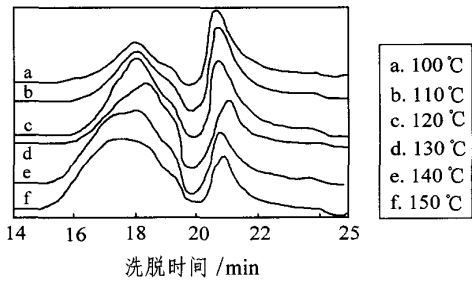


图 6 杨木木粉被苯酚液化 30 min 所得产物的 GPC 图
Fig. 6 GPC curve of phenolated Poplar for 30 min during temperature from 100 °C to 150 °C

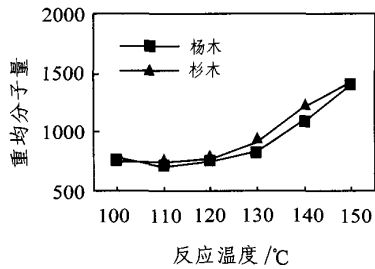


图 7 反应温度对重均分子量的影响(反应时间 30 min)
Fig. 7 Effect of temperature on weight average molecular weight of liquefied Poplar and Chinese Fir in 30 min liquefaction time

从图 7、8 可看出,当反应温度从 100 °C 上升到 110 °C 时,杉木液化产物所含的中、低分子量组分稍微增加;当温度继续升高时,高分子量组分开始逐渐增加,液化产物的重均分子量相应地从 749 降到 739,然后持续增长到 1 413。

结果显示,反应温度是一个重要的影响因子,不

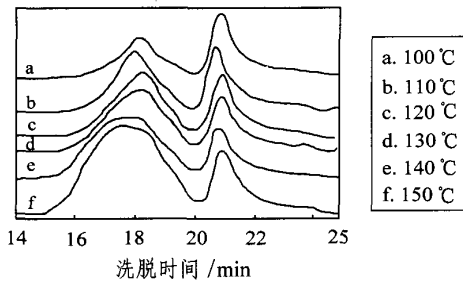


图 8 杉木木粉被苯酚液化 30 min 所得产品的 GPC 图
Fig. 8 GPC curve of phenol liquefied Chinese Fir for 30 min at temperature rising from 100 °C to 150 °C

仅影响木材的残渣率,也影响液化产物的分子量特征。液化杉木的分子量分布随温度变化的趋势与液化杨木的相似;除了在 100 °C 以外,杉木的重均分子量总是稍高于杨木的重均分子量。

2.3 红外表征

图 9 显示,分别属于木质素芳香环(波数 1 507)和愈疮木核甲氧基(波数 1 268)的两个峰,在杨木和杉木的红外谱图中存在,但在 100 °C 的残渣图中消失了,说明木质素在 100 °C 下反应 30 min 时已被液化。而残渣的红外谱图与 α -纤维素相似,说明纤维素在此条件下仍未被完全液化。测得杨木和杉木液化产物的残渣率分别为 44.1% 和 37.8%,而针、阔叶树材的纤维素含量分别为 $(42 \pm 2)\%$ 和 $(45 \pm 2)\%$,也表明残渣成分主要是纤维素。小野等^[9]曾报道在白桦木的液化过程中,半纤维素在反应的中间阶段被液化。但在本试验中,杉木木粉在 80 °C 被液化 30 min 后残渣率为 43.6%,其残渣红外谱图中仍存在木质素芳香环(波数 1 508)的峰。此峰的存在是由未被液化的木质素,还是由液化木质素的重新缩合反应产物引起的,尚需进一步的研究。

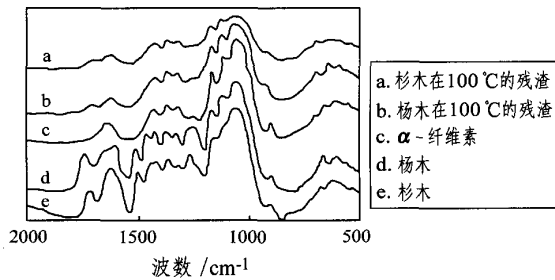


图 9 杉木和杨木在 100 °C 的残渣, α -纤维素, 杨木和杉木的红外谱图
Fig. 9 IR spectra of insoluble residue of Chinese Fir and Poplar wood flour at 100 °C, as well as α -cellulose, Poplar and Chinese Fir

2.4 催化剂的影响

选用硫酸为催化剂,以苯酚:杉木木质素:硫酸=3:1:0.09(质量比)的比率,专门对杉木木质素进行了液化试验。结果发现,木质素在酸性催化剂作用下可完全液化,而没有催化剂作用时,反应结束后仍有大量未被液化的木质素,说明酸性催化剂对纤维素和半纤维素以及木质素同样起作用。

3 结论

- 1) 在硫酸催化作用下,杨木和杉木被苯酚液化
- (下转第 42 页)

表 2 Totim B 室内防霉防蓝变效果评价

Tab. 2 Evaluation of Totim B against moulds on wood

处理液 浓度/%	供试菌平均评价值				评价值 之和 S	被害值 D/%
	蓝变菌	木材霉菌	<i>P. funiculosus</i>	<i>T. viride</i>		
2	3.00	3.00	3.00	1.75	10.75	89.58
10	2.75	2.50	3.00	0.25	8.50	70.83
25	2.25	2.25	3.00	0	7.50	62.50
45	1.75	1.75	0.75	0	4.25	35.42
60	0	2.00	1.00	0	3.00	25.00
对照材	3.00	3.00	3.00	3.00	12.00	100.00

表 3 Tanalith CuAz 和 Totim B 室内抗白蚁效果评价

Tab. 3 Evaluation of Tanalith CuAz and Totim B against *Coptotermes formosanus* (Shiraki)

防腐剂类型	处理液浓度/%	吸药量/(Kg·m ⁻³)	危害等级
Tanalith CuAz	0.3	2.3	I
	0.6	3.9	0
	1.2	8.5	0
	1.5	11.5	I
	1.8	12.2	0
Totim B	7.5	1.5	Ⅲ
	15	3.1	Ⅱ
	30	4.8	Ⅱ
	45	7.8	Ⅱ
	60	11.3	I

注:木材被白蚁蛀食的等级^[4]分为 4 级;0 级:没有蛀食;I 级:试样表面轻微蛀食;Ⅱ级:轻度蛀食;Ⅲ级:中度蛀食;Ⅳ级:严重蛀食。

表 3 显示的试验结果指出,在本试验中 Tanalith CuAz 具有良好的抗白蚁功效。

以上结果是对 3 种木材防腐剂产品所做的初步室内评价,通常室内试验只被用来进行防腐剂的初筛,而野外试验对于防腐剂的防腐效果评价具有更重要的实用意义。3 种防腐剂产品的野外试验结果将在后续文章中加以报道。

3 结论

试验结果与国外相关的研究报道基本相一致,Tanalith CY 和 Tanalith CuAz 均可有效地抑制腐朽菌对木材的侵害,两种供试菌似乎对 Tanalith CY 更敏感;Tanalith CuAz 和 Totim B 分别具有良好的防止白蚁、抑制蓝变菌及霉菌生长的功能。

参考文献:

[1] 陈人望,金重为,施振华. 我国木材防护工业现状和今后发展建议 [C]. 中国林学会木材工业分会论文集(23),2002.

[2] 国家林业局. 2003 年中国林业发展报告[R]. 2003.

[3] 日本木材保存协会规格,第 2 号,木材用防腐剂之防腐效果评价试验方法[S]. 1992.

[4] GB/T 18260-2000,木材防腐剂对白蚁毒效实验室试验方法[S].

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 31 页)

的历程相似,但残渣含量稍有不同。酸性催化剂对纤维素和半纤维素和木质素均起作用。木质素和半纤维素容易被液化,纤维素最难被液化。

2) 反应温度比反应时间对液化效率的影响大。反应时间和反应温度均能影响液化产物的分子量和分子量分布。在大多数情况下,杉木液化产物的重均分子量高于杨木。

3) 在木材的液化过程中,木材组分主要发生分解、酚化和再缩聚 3 种反应,主宰着整个液化动力学过程,也决定着液化产物的结构特征。

参考文献:

[1] Shiraishi N, Kishi H. Wood-phenol Adhesives Prepared from Carboxymethylated Wood[J]. J Appl Polym Sci, 1986 (32): 3189-3209.

[2] Maldas D, Shiraishi N, Harada Y. Phenolic Resol Resin Adhesives Prepared from Alkali-catalyzed Liquefied Phenolated Wood and Used to Bond Hardwood[J]. J Adhesion Sci Technol, 1997, 11(3): 305-316.

[3] Ono H, Yamada T. Cellulosic Materials-Potential Source for Adhesives[J]. Chemistry and Adhesive, 2000(74):44-49.

[4] Alma M H, Shiralshi N. Preparation of Polyurethane-like Foams from NaOH-catalyzed Liquefied Wood[J]. Hols als Roh-und Werkstoff, 1998, 56(4):245-246.

[5] Kurimoto K, Shirakawa K, Yoshioka M, et al. Compressive Properties for Polyurethane Foams Prepared from Liquefied Woods as a Raw Material[C]. In the Abstract Papers Presented at 42nd Annual Meeting, Japan Wood Research Society, Nagoya, 1992, 298.

[6] Alma M H, Yoshioka M, Yao Y, et al. Some Characterizations of Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood-Based Materials[J]. Mokuzai Gakkaishi,1995,41(8):741.

[7] Alma M H, Yoshioka M, Yao Y, et al. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid as a Catalyst[J]. Wood Science & Technol, 1995,30 (1): 39-47.

[8] Tsujimoto N. Plasticization of Wood[C]. In Preprints for the 14th Symposium on Chemical Processing of Wood, Kyoto, 1984,17-22.

[9] Ono H, Yamada T, Cellulosic Materials-Potential Source for Adhesive[J]. 化学与粘合,2000 年中国粘接学术论坛,2000 (74):44-49.

(责任编辑 向琴)