

木材液化技术研究现状及产业化发展

张求慧, 赵广杰

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 扼要介绍了国内外木材液化技术研究的现状, 分析了开发木材液化研究领域的重要性, 并对木材液化技术的研究方向、发展趋势以及该技术在我国实现产业化应用的前景提出了建议。

关键词: 木材液化; 树脂; 产业化

中图分类号: TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2005)03-0005-03

Review of Wood liquefaction Research and Its Industrialization potential

ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The present status of research on wood liquefaction technology, in both China and abroad, is reviewed. The importance of developing a liquefaction process for China's wood industry is also presented. Some possible problems and their potential solutions for the industrialization of wood liquefaction are analyzed and suggested.

Key words: Wood liquefaction; Resin; Industrialization

木材是可再生、可天然降解和回收利用的环境友好材料, 广泛应用于经济建设和民众生活, 具有广阔的发展前景。我国是少林国家, 木材资源相对贫乏, 经济的快速增长使得木材供需矛盾突出。另一方面, 我国的木材加工利用技术水平较低, 木材综合利用率仅为40%左右。面对这一现状, 开辟木材利用的新领域, 最大限度地提高木材综合利用率, 对缓解木材资源匮乏压力、节约有限的木材资源具有重要的意义^[1]。

木材具有众多优异的物理化学性质、环境特性和良好的加工性能, 但也是一种难溶、难熔的天然高分子材料, 不能在流动状态下成型加工。采用化学药剂, 在常压或高压条件下将木材进行化学处理, 可以实现木材的液化。液化后木材中的纤维素、半纤维素和木素等化学成分被转化成具有一定生物活性的液态物质, 成为一种新的高分子材料, 使木材的利用率

达到100%, 因而成为近年来木材利用研究的新领域。本文对近几年国内外木材液化的技术方法和应用状况进行了归纳, 并对该技术在产业化过程中可能出现的问题进行了分析, 以期这一领域的研究开发取得快速和长足的进展, 并早日在我国实现产业化。

1 木材液化技术研究现状

近十年来, 木材液化的研究主要集中在液化方法的探讨、液化过程木材主成分的化学结构变化、机理分析以及液化产物的多方位利用等方面。我国对木材液化的研究起步于上世纪末期, 并逐步受到重视。中国林业科学研究院和北京林业大学等单位的研究人员相继进行了该领域的研究, 如采用苯酚或多元醇, 先后对木材、树皮和竹材等生物质材料进行了液化效率、最佳液化工艺参数、液化物的分子量分布及分子结构的确定、液化机理研究、液化产物利用等相关技术的研究, 取得了一些有意义的成果^[2-8]。

1.1 木材液化的方法

目前采用的主要液化方法依然是在液化剂(苯酚

收稿日期: 2004-07-28; 修改稿: 2005-4-10

基金项目: 教育部重点科研项目(02021); 国家自然科学基金项目(30471351)。

作者简介: 张求慧(1960—), 女, 北京林业大学材料科学与技术学院、木材科学与工程北京市重点实验室副教授, 博士研究生。

或多元醇)作用下,在酸性、碱性或金属盐类催化剂存在时,将未经任何化学处理的木材进行常压液化。相对而言,在酸性条件特别是硫酸催化下,用苯酚液化剂进行木材液化研究的更多^[9]。也有学者在苯酚液化木材时,采用多种有机磺酸盐作催化剂;还有人将超临界技术引入到木材的苯酚液化中,实现了木材的快速液化^[10]。对采用多元醇作液化剂的木材液化,特别是采用碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯进行木材快速液化的研究也获得了理想的效果^[11]。

1.2 木材液化的机理

木材是有机高分子聚合物,在液化条件下,大分子链断裂,形成复杂的降解产物,成为具有活性的液体物质,关于液化中木素和纤维素结构的变化均有研究^[12,13]。液化机理的分析手段有多种,如气相色谱与质谱联用(GC-MS)、傅里叶转换红外光谱(FTIR)、高效液相色谱(HPLC)、核磁共振谱(¹H-NMR、¹³C-NMR)等;还有人使用二维核磁共振光谱,如同核化学位移互联光谱(¹H-¹H COSY)、极化转换无畸变核磁共振光谱(135°DEPT NMR)、异核多量子联结(HMQC)和异核多键联结(HMBC)等,以确定反应产物的结构。值得提出的是,目前对木素的液化机理研究是在木素模型物的基础上进行的,而对纤维素结构在液化过程中的变化,系采用棉纤维素进行的分析探讨。对天然木材中的纤维素和木素变化情况尚需继续研究。

1.3 木材液化产物的利用

木材液化产物的利用因其所采用的液化剂不同而异。一般而言,采用苯酚液化后的产物主要用于制造改性酚醛树脂,包括热固性的酚醛树脂和热塑性的酚醛树脂。前者可用于木工胶黏剂,后者则主要用于模塑材料。与常规酚醛树脂相比,新树脂具有更好的生物降解性能,与环境的协调性更胜一筹^[14-15];用木材苯酚液化产物制作的酚醛树脂泡沫材料,可制作保温隔热的功能性材料,用于建筑业等。采用多元醇得到的木材液化产物则多用于制造聚氨酯树脂^[16],或与环氧树脂共混,制造新型树脂等。

2 木材液化研究的方向与趋势

2.1 机理研究深入化

木材液化过程中产生的活性基团是液化产物具有利用价值的关键所在,探寻不同液化条件下活性基团产生的途径、木材液化时三大主要成分的变化规律(包括中间产物的结构分析),是控制液化路径、完善液化工艺的必备理论依据。尽管目前关于液化机理

的研究已有了一些成果,但显然并不充分。木材液化要进入产业化,必定是木材整体的利用。进一步深化研究木材主化学成分液化反应机理仍是今后木材液化研究的主要方向之一。

2.2 制备工艺绿色化

当前,木材液化采用的液化剂主要是苯酚或多元醇类,两者均存在不同程度的环境污染。苯酚具有毒性,吸入量过多会导致慢性中毒;多元醇类的液化剂,如目前常用的乙二醇,也属低毒类。另外,目前常温液化采用的催化剂如硫酸、磷酸等,均具有腐蚀性,不但对环境有害,对设备的寿命也有影响。开发新的具有环保性能的液化剂和催化剂是这一技术顺利进入工业化生产的前提。国外已有学者采用金属盐类作催化剂进行木材液化,并取得了一定进展。在液化工艺上,降低液化温度以减少能量消耗、缩短液化时间以提高效率,也是木材液化工艺改革中需要重视的问题。降低能耗意味着降低液化成本,并减少对环境的效应;提高液化速度则是将来工业化生产的效益来源。

2.3 产物利用复合化

最大限度地开拓木材液化物的应用范围,提高其附加值,制造具有生物降解性能的新型复合材料具有重要的现实意义。如研究木材液化物与无机蒙脱土(Montmorillonite)复合,制造木材纳米插层材料,该材料的结构特性胜过钢铁,并可极大地提高木材的表面硬度、耐磨性、尺寸稳定性等物理力学性能,甚至赋予木材某些电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学和生物学等方面的功能(如环保性、自清洁性、介电特性等)^[17];研究液化木材与农作物剩余物(如各种秸秆、蔗渣、花生壳等)复合制造包装材料等;还可考虑将木材液化产物与无机材料复合制造新型保温墙体材料,或与塑料等复合制造日用品和手工艺品等^[18]。

2.4 液化原料扩大化

目前的木材液化技术实际上已不仅仅局限于对木材木质部的液化,而是延伸到一些相应的生物质材料,如对废纸、树皮、农作物废料如谷糠等进行液化研究^[19]。中国是农业大国,有极为丰富的农业剩余物资源,将木材与农业剩余物共同进行液化,以提高生物质材料总体资源利用的研究也是一个发展趋势。

3 木材液化产业化发展的问题

尽管木材液化技术在国内外已得到快速发展,但距离真正实现工业化利用和产业化生产还路途遥远,即使是最早进行该技术研究日本,目前也依然停留

在试验室研究阶段,其原因是多方面的。就木材液化产物制造胶黏剂而言,利用液化生成物制造胶黏剂,不但可有效利用再生自然资源,而且也提供了一种制造低游离甲醛,甚至无游离甲醛胶黏剂的新方法。但另一方面,由于木材液化是在化学药剂和温度作用下进行,液化产物在分子结构和反应活性上都与常规苯酚有所不同,以此替代苯酚与甲醛反应制造的木材液化物树脂,其性质与常规酚醛树脂存在一定差异。木材液化技术的工业化运用,尚需解决的问题如下:

3.1 木材液化产物的黏度

木材液化后,原先木材组分的大分子被降解,同时,还不可避免地存在降解产物之间的缩聚,故降解产物的均匀性较差,使得液化产物的成分复杂。有研究发现,采用木材液化物替代苯酚(替代率100%)制成的酚醛树脂,比常规酚醛树脂具有更高的分子量和熔化温度,这被认为是该产物进一步利用的障碍;采用苯酚液化得到的液化物黏度较大,用其制造的酚醛树脂需因粘度问题而使现行的制胶工艺作相应改变,而木材液化物与甲醛的反应机理尚不十分清楚;液化后木材中的木素、纤维素上的一些官能团被液化剂苯酚中的羟基取代,发生了结构上的变化,并导致整个产物活性上的变异。尽管已有学者进行了该工艺改进的研究,但还远不能用于指导实际生产。

另外,液化产物的黏度过高还给今后在人造板生产的应用和模压材料的制造方面带来涂胶、喷胶或淋胶等工艺过程实施的障碍。值得指出的是,近期的研究结果已经证明,采用氢氧化钠可以解决木材液化物树脂黏度过大的问题,只要树脂合成过程的工艺条件合理(一般要比常规苯酚甲醛树脂合成时的参数更缓和一些),并控制好板材的涂胶量、陈化时间及热压工艺条件,生产出的板材(胶合板)完全可以达到国家标准中相应的强度要求。

3.2 木材液化物树脂的制备及使用

木材液化物树脂的合成过程中,要使产品达到国标要求的质量指标,须选择比常规酚醛树脂合成更缓和的缩聚工艺条件,如温度低于85℃,时间控制在150 min以内;略提高甲醛/木材液化物及氢氧化钠/木材液化物的摩尔比等。

木材液化物树脂的应用中,由于其为不透明性的黑褐色黏稠液体,用于制造胶合板时,宜使用厚度较大的表板(大于1.2 mm),可避免因透胶造成的表面污染。另外,热压压力也要根据单板的具体情况(裂隙度、材质类别以及含水率等)进行合理调整。用于刨花板制造用胶时,容易影响板面颜色。但通过基材

板表面的贴面等二次加工处理,可解决板材的颜色问题,对胶合板的表板厚度要求也可相应降低。

3.3 木材液化的成本

目前,国内外的木材液化技术主要应用于胶黏剂制造,但成本是一个关键问题。从原理上讲,采用木材液化物替代苯酚可以节省树脂合成时苯酚的用量,但木材液化过程仍需要苯酚,在相关的设备上也需要更多的投入。因此,尽管采用木材液化产物制成的胶黏剂具有一定的生物降解性,但如果制造成本大大高于传统酚醛树脂,则会给该技术的应用带来一定的阻力。进一步开发低成本的木材液化方法、降低液化过程中的消耗是该技术产业化进程不可忽视的方面。

3.4 设备的腐蚀

木材液化需采用硫酸、盐酸或磷酸等酸性催化剂,这些化工原料对设备均有一定的腐蚀性,因此,生产过程的实施对制胶设备的耐腐蚀性也提出了进一步的要求,在未来该技术产业化时亦需注意。

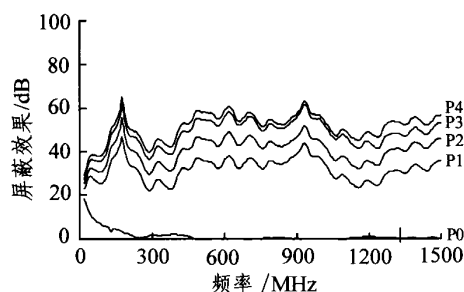
4 结语

我国对木材液化的研究工作十分重视,目前的国家“十五”科技攻关项目、教育部的重点科研课题以及一些相关研究基金的资助项目都包含了木材液化以及产物的利用方面的相关研究内容,相信在不久的将来,木材液化技术的研究以及产物的开发利用会取得突破性的进展。

参考文献:

- [1] 叶克林. 木质材料研究现状与发展趋势[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [2] 何江,吴书泓. 木材的液化及其在材料中的应用[M]. 木材工业,2002,16(2):9-12.
- [3] 张求慧,赵广杰. 木材的苯酚和多羟基醇液化[J]. 北京林业大学学报,2003,25(6):71-76.
- [4] 李改云,秦特夫,黄洛华. 酸催化下苯酚液化木材的制备与表征[J]. 木材工业,2005,19(2):28-31.
- [5] 傅深渊,余仁广,杜波,等. 竹材废料液化及其液化物胶粘剂的制备[J]. 林产工业,2004,31(3):35-38.
- [6] 张求慧,赵广杰,陈金鹏. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响. 北京林业大学学报,2004,26(5):66-70.
- [7] Li G Y, Qin T F. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Sulfuric Acid as a Catalyst I. Liquefaction Behavior of Plantation Wood[J]. Chinese Forestry Science and Technology, 2002,1(4):63-66.
- [8] Zhang Q H, Zhao G J, Jie S J. Effects of Phosphoric Acid on Liquefaction of Wood in Phenol and Optimum Liquefaction Processing Parameters[J]. Forestry Studies in China, 2004,6(3):50-54.

(下转第11页)



铜沉积量 $P(\text{g}/\text{cm}^2)$: $P1=0.001$;

$P2=0.002$; $P3=0.003$; $P4=0.004$; $P0$ 未镀膜对照素材

图2 不同沉积量下镀铜柞木的电磁屏蔽特性

Fig. 2 ESE of copper plated Oak with different amounts of sediment

4.4 表面装饰性

木材表面镀膜的装饰性可用光亮度(光泽度)和表面颜色来衡量。光亮度测试方法:一是直接目测,把光亮度分为若干个等级,通过比较来确定镀膜的光亮度;更为精确的方法是采用变角光亮度测定装置来测量,在入射角 $0\sim 85^\circ\text{C}$ 的范围内,分别在顺纹和横纹方向以 5°C 为单位递增来测量。颜色测试亦是通过目测进行,就镀铜和镀金而言,可以黄色为基准色,并根据需要把黄色分为若干等级来衡量比较。

5 结语

木材的化学镀处理在我国尚属近年来的新辟研究方向,但优势明显。通过金属镀铜、镀金,不但赋予木制品一定的电磁屏蔽特性,而且均匀覆盖于基材表面的金属镀层又为木制品起到很好的装饰作用,同时可阻隔外界环境影响,防止木材的腐蚀。因此,作为一种可提高木制品附加值的表面处理新工艺,木材表面的化学镀处理将会有良好的发展前景,值得更进一步的研究。

参考文献:

- [1] 曾为民,吴纯素,吴荫顺,等. 化学镀铜[J]. 南昌航空工业学院学报,1998,(1):83-93.
- [2] 伍学高. 化学镀技术[M]. 成都:四川科学技术出版社,1985.
- [3] Gulla M, DutKewych O B. US, patent4, 482, 596(1984).
- [4] 罗朝晖,朱家琪,黄泽恩. 木材/金属复合材料的研究[J]. 木材工业,2000,14(6):25-27.
- [5] Ikuho Iida. Hygrothermal Rrecovery of Compression Set: The Effect of Moisture Content and Heating in Water on Recovery of Set[R]. 京都府立大学学术报告(农学第42号),1990.
- [6] 尹思慈. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1996.
- [7] 王丽丽. 化学镀铜工艺[J]. 电镀与精饰,2002,24(2):42-43.

- [8] Shipley C R. U S, Patent 3011920(1961)[P].
- [9] Ottavio E D. U S, Patent 3532518(1970)[P].
- [10] Pearlstein F. Modern Electroplating(3rd ed). Lowenheim F A, John Wileyand Sons, New York, 1974.
- [11] Kukanskis P E, Grundwald J J, Ferrier D R. U S, Patent 4290331(1980)[P].
- [12] Goldstein R, Kukanskisand P E, Grundwald J J. U S, Patent 4265934(1981)[P].
- [13] Lukes R M. U S, Patent 2996408(1961)[P].
- [14] 张天胜. 表面活性剂应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

(责任编辑 姜征)

(上接第7页)

- [9] Alma M H, Yoshioka M, Yao Y, et al. Preparation of Sulfuric Acid-catalyzed Phenolated Wood Resin[J]. Wood Science and Technology, 1996(32):297-308.
- [10] Lee S H, Ohkita T. Rapid Wood Liquefaction by Supercritical Phenol[J]. Wood Science and Technology, 2003(37):29-38.
- [11] Yamata T, Ono H. Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate[J]. Bioresource Technology, 1999(70):61-67.
- [12] Lin L, Yao Y, Shiraishi N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysts: Reaction Behavior and Pathways[J]. Holzforschung, 2001(55):625-630.
- [13] Yamata T, Ono H, Ohara S, Yamaguvhi A. Characterization of the Products Resulting from Direct Liquefaction of Cellulose I. Identification of Intermediates and the Relevant Mechanism in Direct Phenol Liquefaction of Cellulose in the Presence of Water[J]. Mokuai Gakkaishi, 1996,42(11):1098-1104.
- [14] Maldas D, Shiraishi N, Harada Y. Phenolic Resol Resin Adhesives Repared from Alkali-catalyzed Liquefied Phenolated Wood and Used to Bond Hardwood[J]. J of Adhesion Science and Technology, 1997,11(3):305-326.
- [15] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Resol-Type Phenolic Resin from Liquefied Phenolated Wood and Its Application to Phenolic Foam[J]. Journal of Applied polymer Science, 2002(84):468-472.
- [16] Wei Y, Cheng F, Li H, et al. Synthesis and Properties of Polyurethane Resin Based on Liquefied Wood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004,92:351-356.
- [17] Spence B. 神奇的纳米技术[J]. 戴雪梅译. 世界科学, 2000(5): 32-34.
- [18] 陈志林,王群,张雪莲,等. 木材/无机非金属复合材料的研究进展. 北京工业大学学报, 2003, 29(1): 116-121.
- [19] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Liquefaction and Product Identification of Corn Bran (CB) in Phenol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000(78):311-318.

(责任编辑 姜征)