

综合评述

功能性木质生物质环境材料的研究现状与展望

赵广杰

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 以森林为主体的木质生物质是一种“再生可能的、来源于生物的有机资源”。生物质资源代替化石资源是历史发展的必由之路。本文集中讨论利用木质生物质资源,通过生物化学、热化学变换方法,制备功能性环境材料的技术路线等问题。

关键词: 木质生物质; 生物能源; 生物变换; 环境材料

中图分类号: X24; S78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2006)02-0016-03

Wood Biomass: A Renewable and Sustainable Resource for Manufacturing Functional Ecomaterials

ZHAO Guang-jie

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

Abstract: Wood biomass, a renewable natural organic resource, is deemed by the author to be a renewable and sustainable resource, a replacement for fossil resources, and guarantees sustainable development for human society. The problems with transforming wood biomass to an energy source through biochemistry and thermo chemistry methods, as well as the basic techniques of manufacturing functional eco-materials, are discussed in this article.

Key words: woody biomass; bioenergy; bioconversion; ecomaterials

预测表明^[1],到 21 世纪中叶,由于化石资源的日趋枯竭,世界人口的爆发性增加,将会出现生活资材、甚至粮食的严重不足。以森林为主体的木质生物质是光合作用在地球上的产物之一。生物质原来的概念是生物资源(bio)的量(mass),有学者将其定义为“再生可能的、来源于生物的有机性资源”。在生命周期中,只要有生命和太阳的存在,通过生物的光合作用,由水和二氧化碳(CO₂)生成的生物质就是一种可再生、可持续利用的资源。另一方面,以石油为代表的化石资源,虽然是由远古的生命体积蓄形成的有机物,但在生命周期中是不可能再生的^[2]。

本文集中讨论通过生物化学、热化学变换方法,

把木质生物质制备成功能性生态环境材料的基本技术路线等问题。

1 从化石资源向构筑依赖太阳能型社会转变

1.1 人类未来生存圈^[3]

国外学者提出了人类未来生存圈不仅依赖于森林圈、生活圈,必须扩充到大气圈和宇宙圈。倡导从依赖化石资源的社会向构筑太阳能型社会转变,是自然发展规律的必然。利用木质生物质资源代替化石资源本身就是利用光合作用的产物,这是人类社会可持续发展的保证。

1.2 生物质发展战略^[4]

1999 年,美国发布了《生物制品及生物能源的开发、普及总统令》,积极地推进生物质的技术开发、实用化的国家发展战略。2003 年 12 月,日本内阁会议

收稿日期: 2006-02-02

作者简介: 赵广杰(1953—),男,北京林业大学材料科学与技术学院院长,博士,教授。

通过了《日本生物质综合战略》，其战略目标是通过综合性、最大限度地把生物质转变为能源和制品，尽早实现一个可持续发展的日本社会。欧盟规定，到 2010 年，生物能源的比重提高 3 倍，占 8.5%。同时导入碳税以及资助生物质的利用事业，推进代替化石资源的政策。

1.3 木质生物质资源

每年由光合作用生产的植物生物质约 2 000 亿 t，相当于全世界每年能源消费总量的 10 倍。其中，树木固定的木质生物质占 90%~95%。因此，作为一次资源利用时，木质生物质存在着十分充足的潜在量，用木质生物质资源代替化石资源已经势在必行。

2 木材细胞壁主成分的分离技术

2.1 生物调控技术

基于现代生物基因工程、克隆技术，可以培育出适合于制备生态环境材料用的木质生物质资源。这种资源的特征是具有快速增殖的生物量，其细胞壁主成分是可以调控的。例如，“寡木素成分”树木的培育、“长纤维”树木的培育等。

2.2 分离技术

生物分解法 在常温常压条件下，利用白色腐朽菌进行生物变换，是对环境负荷最小、最节能的方法。如从具有选择性分解木素的微生物中提取木素分解酵母，在工业化规模下，对木片进行脱木素处理，从中分离出纤维素和半纤维素。关键技术是寻找木素分解酵母。随着现代生物技术的进步，实施工业化规模生产已成为可能。

蒸煮爆破法 将木片置入耐压釜中，用 180~230 ℃ 的饱和水蒸气，经 2~20 min 蒸煮，然后急速放出即得到纤维状产物。用水抽提能够分离部分半纤维素，将其残渣用 1% NaOH 水溶液处理，抽提木素，而后剩余纤维素。此种方法适用于阔叶树材，已经开发出工业化规模的蒸煮爆破装置。

微波加热法 将含水木粉在 220 ℃ 温度下进行微波加热，半纤维素可以有选择地加水分解，伴随可溶化部分成为寡糖。将水抽提后的纤维素和木素残渣，再用稀碱或有机溶液处理，溶出木素，留下纤维素。

酸加水分解法 这种方法已经在日本实用化，每天分解木片 100 t。浓硫酸法分 3 个阶段：第 1 阶段为前加水分解，把木片用 180 ℃ 水蒸气处理 2 h，半纤维素分解成为单糖或糠醛；第 2 阶段用 80% 硫酸对残渣加水分解数分钟；第 3 阶段降低硫酸浓度到 5%~10%，100 ℃ 加水分解 90 min，分离残糖。

超临界水法^[5] 由于不使用硫酸，后期处理相对容易。但是，还不能选择性地得到 D-葡萄糖。由于处理条件不同，容易生成阻碍下一发酵阶段的物质。

3 木质生物质的功能性环境材料制备

利用木质生物质开发制备的环境材料可具有吸水性、吸附性、阻燃性、耐腐蚀性、扑捉性、高强度等多种功能，同时具有生物的、光分解性、与环境友好和谐等诸多特点。

3.1 高强度表面处理材料

木材表面处理是在不损坏木材固有质感的前提下，赋予木材表面足够的硬度、耐磨性、憎水性等物理、力学性能。

1) 等离子处理 等离子体装置导入氧气、氮气放电，生成氧或氮等离子体高速喷射木材，木材表面引起电子、离子、自由基等活性反应点。例如，经氧等离子体处理，木材表面层生成羟基、羰基，增加木材的亲水性，提高涂膜附着性。

2) 氟素处理 氟素可以和许多元素组合成稳定的化合物，具有耐热、耐药品、电绝缘、耐候等性能。

3) 木材电镀 电镀处理是通过还原剂，使溶液中的金属离子还原析出，可改变木材的不良导电性能，拓展木材用途。如镀镍木片的成型品或单板具有电磁波屏蔽性能；镀铜、金等其他金属的木材可作为装饰用建材、工艺品。

4) 表面塑化 酯化和醚化处理木材表面或木材纤维，可赋予材料自热融性，无需胶黏剂即可制备木质材料。如苯甲基化或氰乙基化处理，能够增强木质人造板尺寸稳定性、耐久性。

5) 表面压密化 软质木材或速生材用高温水蒸气处理后，压缩表层部，固定永久变形，提高木材的硬度、耐磨性。表面压密化木材可以用作板材、墙壁材、家具用材。

3.2 压缩变形固定材料^[6-7]

在 200 ℃ 以下的温度范围内处理木材，可使木材的非结晶性纤维素部分分解，部分结晶化，同时，吸湿性半纤维素分解，使木材的尺寸稳定性提高。在 200 ℃ 以上的温度处理木材，半纤维素分解显著，纤维素有一部分分解，微纤丝被切断或融合，结晶的大小和形态发生变化。木素的烯丙醚键结合断裂引起化学反应，木素的分子构造也会发生变化。水蒸气处理亦会引起木材成分的分子运动，由于木材压缩，引起储存于微纤丝和 Matrix（由半纤维素和木素构成）的内部应力得到缓和，变形得到永久固定。

3.3 木质生物物质/无机质纳米复合材料

用二重扩散法将硅酸盐或磷酸钡浸渍到木材中,可提高木材的阻燃性^[8]。最近,开始了木材/层状蒙脱土纳米插层复合材料的制备研究^[9-11]。通过中介质将层状蒙脱土以纳米尺度分散在木材中,改善木材的耐磨性、表面硬度、阻燃性和耐候性等。根据硅酸盐层片在木材基体内的分散状态,把木材/蒙脱土插层复合材料分为3类:

1) 常规复合材料:蒙脱土颗粒均匀地分散于介质聚合物中,聚合物大分子没有进入硅酸盐层片间,层间距无变化;

2) 插层型纳米复合材料:聚合物大分子进入硅酸盐片层间使之有限膨胀,片层间距明显扩大,但片层间仍存在较强的范德华力,片层排列仍规整有序;

3) 剥离型纳米复合材料:聚合物的穿插使硅酸盐片层分离为独立的纳米尺寸的层片,并无序地分散于介质聚合物中。

3.4 木质生物物质溶液化^[12-14]

把化学处理木粉和一定量的苯酚混合,在200℃以上加热2 h,木粉变成溶液状生成物,即为木材的液化。未处理木粉在一定条件下也能够成为液状。其原因是木材成分部分发生分解,即由物理或化学连接在一起的纤维素、半纤维素和木素3成分分解,同时,3成分的表面和苯酚分子结合容易,分子能够比较自由运动所致。研究表明,利用多羟基醇也能够使木粉液化。利用木材液化物能够制备胶黏剂、碳素纤维、发泡塑料等材料。

3.5 木质生物物质纤维化材料^[14]

世界碳纤维的原材料主要依赖聚丙烯腈(PAN)和石油精制残渣沥青以及煤焦油。据统计,1997年世界碳纤维市场达到 1.25×10^4 t/a,预计今后5~10年碳纤维市场将达到 5×10^4 t/a。但是,到21世纪中叶,随着化石资源的日趋枯竭,尤其是在地下资源开采、制造、使用、废弃的全过程中将消耗大量能源,将引发严重的地球生态环境污染,为此,不得不考虑寻找一个新的碳纤维原材料来替代化石资源材料。通过木材、化学处理木材苯酚液化生成物制备碳素纤维工艺过程中,研究苯酚生成物的反应路径、纺织液制备、硬化剂的选择、热硬化木材苯酚纤维的制备等诸工艺过程的反应机理、关键工艺因子,进而炭化制备木材苯酚碳素纤维,可为利用木质生物物质资源——木材剩余物制备碳纤维材料工艺,提供基础理论和工艺技术参数^[15-16]。这对于用木质生物资源代替化石资源,实现森林资源的永续利用具有十分重要的意义。

4 结语

为了导入、普及和促进木质生物物质燃料,使其具有同化石燃料的竞争力,发达国家采取了优惠税制等一些方法。在评价多种多样、分散型的生物物质时,把资源、运输、变换处理等环节综合起来考虑固然是重要的,但也应看到,木材燃料的成本在近30年来已经降低了1/3。

综上所述,通过生物化学、热化学变换方法,把木质生物物质制备成具有各种功能性的生态环境材料,将成为21世纪人类从利用化石资源向利用生物物质资源转换的一个标志性成果。

参考文献:

- [1] 日本木材学会. 木质新素材[M]. 日本:科技堂,1990.
- [2] 日本木材学会. 神奇的木世界[M]. 日本:海青社,1995.
- [3] 则元 京. 面向构筑依赖太阳能的社会[J]. 木质研通信,2003(13):1.
- [4] 岛田幹夫. 对于木质资源循环系统的考察[J]. 木材研究资料,2003(39):1-22.
- [5] 湯川英明監修. 生物能源利用的最新技術[M]. 東京:CMC出版,2001:55-103.
- [6] 王洁瑛,赵广杰. 木材变定的产生、回复及其永久固定[J]. 北京林业大学学报,1999,21(3):71-77.
- [7] WANG J Y, ZHAO G J, ikuho Iida. Effect of oxidation on heat fixation of compressed wood of Chinese Fir[J]. Forestry Study in China, 2000,2(1):73-79.
- [8] FURUNO T, UEHARA T, JODAI S. Combination of wood and silicate I: impregnation by water glass and application of aluminum sulfate and calcium chloride as reacts[J]. Mokuzai Gakkaishi,1991,37(5):462-472.
- [9] ZHAO G J, LU W H. Nanoscale in wood, nanowood and wood/inorganic nanocomposites[J]. Forestry Studies in China, 2003,5(1):44-48.
- [10] LU W H, ZHAO G J. Design of wood/montmorillonite (MMT) intercalation nanocomposite [J]. Forestry Studies in China, 2004,6(1):54-62.
- [11] 吕文华,赵广杰. 木材/蒙脱土纳米插层复合材料的制备构想[J]. 林业科学,2005,41(1):181-188.
- [12] 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.
- [13] 张求慧,赵广杰,陈金朋. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响[J]. 北京林业大学学报,2004,26(5):66-70.
- [14] 张求慧,赵广杰. 木材液化技术研究的现状及其产业化发展趋势[J]. 木材工业,2005,19(3):5-7.
- [15] 赵广杰,张求慧. 木质生物物质溶液化及其生成物的新材料制备[C]//中国科协年会论文集. 新疆,2005.
- [16] 马晓军,赵广杰. 木材苯酚碳素纤维的研究[C]//第十届中国林学会木材科学分会学术研讨会论文集,2005:545-547.

(责任编辑 向 琴)