

研究与开发

微波条件下杨木多元醇液化工艺 及其产物的物性

朱显超, 李改云, 秦特夫

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 微波加热条件下,采用酸性聚乙二醇和丙三醇混合溶剂进行杨木液化,并利用液化产物和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯制备液化木基聚氨酯泡沫。结果表明,利用微波加热技术可以快速制备性能良好的木材多元醇液化产物;适宜的液化工艺条件为:木粉含水率4.7%,微波功率500 W,液固比2.5,液化时间15 min;液化木基聚氨酯泡沫的表现密度和压缩强度分别为0.038 g/cm³和68 kPa。

关键词: 微波加热; 杨木; 多元醇液化; 性质

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2014)01-0018-05

Polyhydric Alcohol Liquefaction Process of Poplar Using Microwave Heating and Product Properties

ZHU Xian-chao, LI Gai-yun, QIN Te-fu

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

Abstract: Poplar was liquefied using the mixed solvents of PEG 400/glycerol catalyzed by sulfuric acid under microwave heating, and liquefied wood-based polyurethane foams (PU) were prepared from the liquefied wood products and 4,4'-methylene-diphenylene isocyanate. The results indicate that microwave heating is a promising effective alternative method for traditional heating in wood polyhydric alcohol liquefaction. The optimal conditions for microwave-assisted liquefaction of poplar wood with polyhydric alcohols are as follows: moisture content 4.7%, microwave power 500 W, polyol to wood ratio 2.5, liquefaction time 15 min. The liquefied wood-based PU foams showed apparent density of 0.038 g/cm³ and compressive strength of 68 kPa respectively.

Key words: microwave heating; Poplar; polyhydric alcohol liquefaction; property

多元醇化合物是制备聚氨酯泡沫材料和聚氨酯胶黏剂的一种重要化工原料。目前所用的多元醇化合物均为石油基产品,开发可替代石油基产品的生

物基多元醇化合物,成为研究热点。木质生物材料的纤维素、半纤维和木质素,均含有大量的羟基;利用多元醇溶剂将木质生物材料转化为液化木基多元醇,是其中一项重要的技术手段。

前人研究表明:利用液化木基多元醇,可以成功制备性能良好的聚氨酯泡沫材料^[1-3]。但目前该技术主要采用油浴和电加热等外部热源,以热传导的方式进行加热,而生物基多元醇液化体系,初期为液固异

收稿日期: 2013-03-26; 修改日期: 2013-09-25

基金项目: 国家林业局引进国际先进林业科学技术计划(“948”计划)项目“木质纤维微波连续液化关键技术引进”(2012-4-28)。

作者简介: 朱显超(1986—),男,中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 李改云,女,中国林科院木材工业研究所副研究员,博士。

相反反应,传质传热差,导致反应时间长、生产效率低,极大阻碍了该技术的工业化发展。最新的研究表明^[4-7],利用微波加热,可以显著缩短生物质多元醇的液化时间。由于微波的内加热特性,使微波辅助生物质多元醇的液化与传统液化有明显不同,生物质材料的含水率、微波功率等,均对生物质材料的微波加热速率具有重要影响^[6-7]。

笔者首次系统研究了反应条件对微波辅助木材多元醇液化的影响规律,并对木材多元醇液化产物的物化性质进行评价,旨在探索木材快速液化的新方法,降低木材液化成本,促进木材液化技术的产业化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杨木(*Populus* spp.): 采自吉林安图县,气干,粉碎后过筛(粒径 $\leq 380\ \mu\text{m}$)。取部分气干木粉(含水率为 4.7%),置于密封塑料袋中备用;另取适量气干木粉在 105℃烘至绝干,通过加水,调节其含水率分别为 20%、40%和 100%。

2) 试剂:硅油、聚醚多元醇 4110、三乙烯二胺溶液(质量分数 33%)、1,1-二氯-1-氟乙烷、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等,均为工业级;二丁基二月桂酸锡,化学纯;聚乙二醇 400、丙三醇、浓硫酸(质量分数 95%~98%)、NaOH、吡啶、邻苯二甲酸酐、咪唑、1,4-二氧六环等,均为分析纯。

1.2 仪器设备

多通量密闭微波化学工作站;循环水式多用真空泵;电热鼓风干燥箱;黏度计;万能试验机等。

1.3 试验设计

1) 以残渣率和产物羟值作为评价木材液化速率和产物性质的指标,初步探索微波加热条件下杨木多元醇液化的较佳工艺条件。含水率、微波功率、液化时间和液固比(液化试剂与绝干木粉的质量比),是影响微波辅助木材多元醇液化反应速率和产物性质的关键因素。因此,根据文献^[4-5, 7]和预试验结果,对上述 4 个工艺参数进行单因素试验。试验条件如下。

① 木粉含水率:0%~100%,其他固定条件为:微波功率 400 W,液化时间 15 min,液固比 2。

② 微波功率:300~900 W,其他固定条件为:木粉含水率 4.7%,液化时间 15 min,液固比 2。

③ 液化时间:2~30 min,其他固定条件为:木粉含水率 4.7%,微波功率 500 W,液固比 2。

④ 液固比:1.5~3,其他固定条件为:木粉含水率 4.7%,微波功率 500 W,液化时间 15 min。

2) 由于液固比条件不仅与木材液化产物的使用性能关系密切,而且是影响木材液化成本的关键因素。因此,在初步探索试验的基础上,进一步研究液固比对液化产物黏度、分子量和液化木基聚氨酯泡沫性能的影响,最终确定微波加热条件下杨木多元醇液化的适宜工艺条件。

1.4 试验方法

1) 杨木液化产物的制备:将木粉、聚乙二醇 400 与丙三醇的混合物(质量比 4:1)、浓硫酸(占液化试剂总质量的 2%)等,按不同的液固比混合后搅拌均匀,称取约 15 g 混合物加入反应罐,放入 150℃的微波化学工作站中进行液化反应。反应结束后降温至 100℃取出,得到木材多元醇液化产物。

2) 液化木基聚氨酯泡沫的制备:聚氨酯泡沫制备的配方,列于表 1。

表 1 液化木基聚氨酯泡沫配方
Tab. 1 Formulations for liquefied wood-based polyurethane foam

组分名称	质量比
液化木基多元醇	100
聚醚多元醇 4110	85
硅油	3
1,1-二氯-1-氟乙烷	30
三乙烯二胺	2
二丁基二月桂酸锡	2
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	199~207

将聚醚多元醇 4110 与液化产物混合并搅拌均匀,依次加入催化剂二丁基二月桂酸锡和三乙烯二胺、稳泡剂硅油、发泡剂 1,1-二氯-1-氟乙烷,快速搅拌 15 s,使各组分混合均匀;再加入 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 $[n(\text{NCO}):n(\text{OH})=1.2:1]$,在 3 000 r/min 下搅拌 10 s 后,迅速倒入模具中自由发泡;然后放入 80℃烘箱中熟化 8 h,取出泡体保存待测。

1.5 性能测定

1.5.1 杨木液化产物

1) 残渣率:衡量木材的液化程度。取约 5 g 的液化产物,加入 100 mL 体积分数为 80%的 1,4-二氧六环水溶液溶解,按照文献^[8]的方法测定。

2) 羟值:按照 GB/T 12008.3-2009《塑料 聚醚多元醇 第3部分:羟值的测定》进行。与每克木材液化产物中羟基含量相当的 KOH 毫克数。

3) 黏度:在温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下,用旋转黏度仪检测。

4) 分子量及其分布:用配有 Styragel HR2、HR3 和 HR4E 系列柱的凝胶色谱仪测定。测试条件:流动相为四氢呋喃,流速 1 mL/min;检测器温度 30°C ,标准样品为聚苯乙烯,进样量为 50 μL 。

1.5.2 液化木基聚氨酯泡沫

将聚氨酯泡沫去表皮后切割成 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的正方体,表观密度按 GB/T 6343-2009《泡沫塑料及橡胶 表观密度的测定》测试,静态压缩性能按 GB/T 8813-2008《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》测试。重复 2 次试验。

2 结果与讨论

2.1 试验条件对液化产物残渣率及羟值的影响

2.1.1 木粉含水率

木粉含水率对液化产物残渣率和羟值的影响,如图 1 所示。

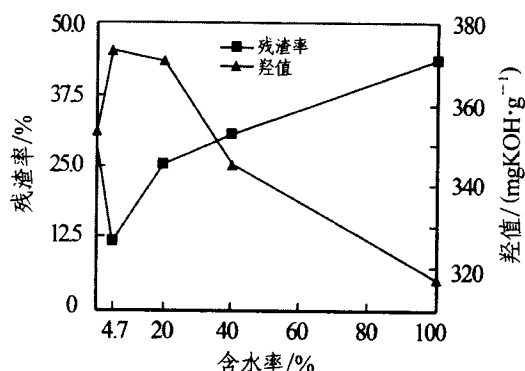


图 1 木粉含水率对液化产物残渣率和羟值的影响

Fig. 1 Effect of moisture content on the residue content and hydroxyl number of liquefied wood samples

1) 残渣率 由图 1 可知,当含水率从 0 增加到 4.7%时,液化残渣率迅速下降,说明少量水分对微波辅助木材多元醇液化反应有利。少量的水分可以引起木材水解^[9],促进木材的液化反应;同时,水分子是极性分子,适量的水分可以增强物料吸收微波的能力^[7],提高木材液化体系的升温速率,利于木材的多元醇液化。

但随着含水率的增加,残渣率逐渐升高。可能是因为体系中的氢离子浓度被稀释,木材大分子在多元醇中的催化解聚反应速率降低;另外,高含水率可引起水分快速回流,降低了体系内部的反应温度,导致残渣率增加^[5]。

2) 羟值 木粉含水率为 4.7%时,液化产物的羟值最高,对应的残渣率最低。此结果再次显示少量水分有利于木材大分子降解成较小的分子,溶于液化试剂中,促进木材液化反应。

液化产物羟值随含水率的升高而降低,尤其当含水率超过 20%时,液化产物的羟基下降明显。主要原因是液化产物的浓度被水分稀释,单位质量液化产物中的羟基含量随之降低。在本试验范围内,较适宜的木粉含水率为 4.7%。

2.1.2 微波功率

微波功率对液化产物残渣率和羟值的影响,如图 2 所示。

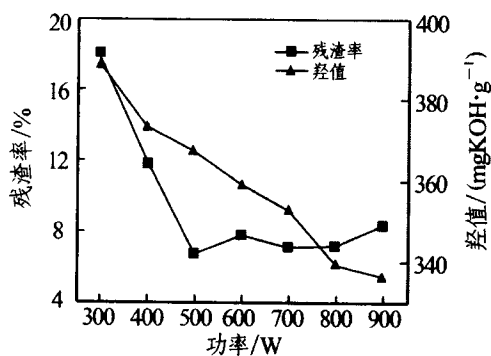


图 2 微波功率对液化产物残渣率和羟值的影响

Fig. 2 Effect of microwave power on the residue content and hydroxyl number of liquefied wood samples

1) 残渣率 图 2 显示,当微波功率从 300 W 上升至 500 W 时,液化产物的残渣率下降幅度较大。究其原因,微波功率增加,加热速率明显加快,一方面使反应体系的升温时间缩短,在设定温度下的液化时间相对延长,使液化反应更充分;另一方面加热速率升高,木材内部水分等易挥发成分,在微波强烈的“致热作用”下急剧汽化,产生高压,冲破木材细胞壁、纹孔膜等薄弱组织,使其表面出现孔洞、褶皱和裂痕等^[10],增大了多元醇、氢离子和木粉的接触面积,促进木材液化反应。

当微波功率超过 500 W 时,体系升温的速率基本保持恒定,残渣率仅有小幅变化。

2) 羟值 液化产物的羟值随微波功率的增加而降低,因为生物质材料在液化过程中,多元醇液化试剂和木材降解产物之间,会发生氧化、脱水和再缩聚等反应^[9, 11],从而消耗部分羟基,造成羟值下降。综合各因素,选择微波功率 500 W 较适宜。

2.1.3 液化时间

液化时间对液化产物残渣率和羟值的影响,如图 3 所示。

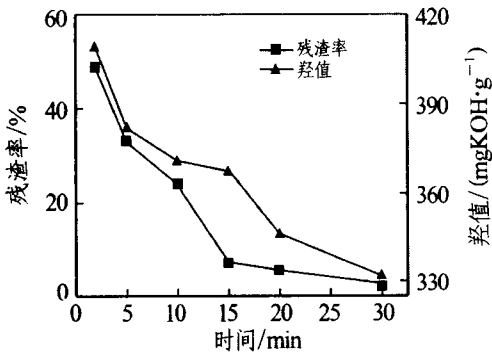


图 3 液化时间对液化产物残渣率和羟值的影响
Fig. 3 Effect of time on the residue content and hydroxyl number of liquefied wood samples

1) 残渣率 由图 3 可知,液化时间从 2 min 延长至 15 min 时,液化产物的残渣率迅速降低。随着液化时间继续延长,残渣率变化不显著,仅略有降低,说明当液化时间超过 15 min 时,延长液化时间对木材液化率的影响程度减弱。

对比传统油浴加热,在相似的试验条件下:液固比 2,硫酸催化剂的用量 3%(基于液化试剂质量),液化 2 h,液化产物的残渣率才降到 7% 左右^[12],说明微波加热可使木材液化速率加快约 8 倍。

2) 羟值 随液化时间的延长持续减少,这与液化中间产物之间的再缩聚反应有关。有研究报告^[4, 9],在木材液化反应后期,液化中间产物之间的再缩聚反应,取代了木材的解聚反应,成为主要反应,致使在液化产物中出现较高分子量的缩聚产物,引起羟值下降。另外,液化过程中多元醇液化试剂和木材降解产物之间发生的氧化反应和脱水反应也会造成羟值的减少^[9, 11]。考虑到经济因素和液化产物的性质,较优的液化时间为 15 min。

2.1.4 液固比

液固比对液化产物残渣率和羟值的影响,如图 4 所示。

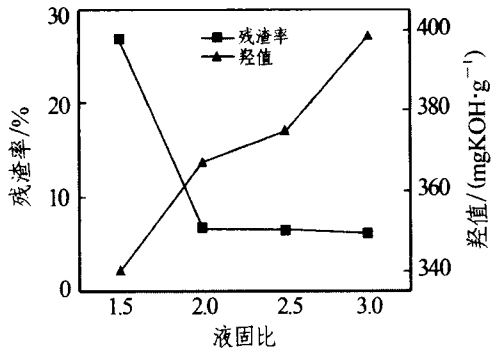


图 4 液固比对液化产物残渣率和羟值的影响
Fig. 4 Effect of P/W ratio on the residue content and hydroxyl number of liquefied wood samples

1) 残渣率 液化溶剂的主要作用是促进氢离子和木材之间的接触,引起木材解聚;其次是和木材解聚中间产物反应,生成带有多羟基官能团的稳定解聚产物;另外就是溶解和分散液化产物,抑制再缩聚反应,促进木材的液化^[13]。

图 4 表明,当液固比为 1.5 时,液化残渣率高达 27.0%,液化效果较差。液化溶剂的量较少,其与木粉的有效接触面积较小,不足以使木粉完全液化;另外,液化溶剂是极性分子,对微波的吸收能力较强,其量过少时,反应体系吸收微波的能力亦弱,不利于木材的液化反应。

当液固比>1.5 时,液化溶剂和木粉之间充分接触,即使再增加溶剂的用量,对液化反应的影响较小,残渣率几乎保持不变。

2) 羟值 随着液固比的增加,液化产物的羟值呈升高的趋势。原因在于:液固比越高,液化体系中多元醇液化试剂越多,而多元醇液化试剂的羟值高于木材液化产物,导致液化产物的羟值随液固比的增加而增加;另一方面,木材液化产物和液化试剂之间的缩合反应逐渐减少,也致使羟值逐渐增加^[14]。因此,液固比为 2 较适宜。

2.2 液固比对木材液化产物黏度、分子量和液化木基聚氨酯泡沫性质的影响

表 2 列出不同液固比时,液化产物黏度、分子量和液化木基聚氨酯泡沫性质的测定结果。

液固比从 2 增加到 2.5 时,液化产物的黏度显著下降;液固比继续增加至 3 时,液化产物的黏度持续下降,但降幅较小。液化产物分子量及其分布,随液固比的增加,呈现与黏度相同的变化趋势。

表 2 液化产物和液化木基聚氨酯泡沫的性能测定结果

Tab. 2 Properties of liquefaction products
and liquefied wood-based PU foams

液固比	液化产物应用性指标				液化木基聚氨酯泡沫	
	黏度/ (mPa·s)	数均 分子 量/Mn	重均 分子 量/Mw	多分散 系数/ (Mw·Mn ⁻¹)	表观 密度/ (g·cm ⁻³)	压缩 强度/ kPa
2	5 620	481	744	1.6	0.025	43
2.5	2 360	465	686	1.5	0.038	68
3	1 292	467	700	1.5	0.039	82

液固比对聚氨酯泡沫性质的影响趋势,与其对液化产物性质的影响趋势一致。当液固比为 2 时,液化产物的羟值较低,体系的黏度较高,反应活性和流动性差,造成液化产物发泡效率低,泡孔粗大,其表观密度较小,压缩强度也相应降低;液固比从 2 增加到 2.5 时,聚氨酯泡沫的表观密度和压缩强度均呈现增强趋势,这是因为液化产物的羟值增加,聚氨酯发泡材料的交联密度增加;继续增加液固比,虽然仍可提高聚氨酯泡沫的压缩强度,但影响减弱。综合考虑,确定液固比 2.5 为最佳。

未添加木材液化产物时,以相同配比制得的石油基聚氨酯泡沫,其表观密度和压缩强度分别为 0.044 g/cm³ 和 114 kPa。说明:优化条件下所得液化木基聚氨酯泡沫的表观密度、压缩强度,均小于石油基聚氨酯泡沫,原因可能是液化木基聚氨酯泡沫配方中液化产物含量较高,发泡体系黏度大,不利于交联反应。就表观密度和压缩强度而言,制备的液化木基聚氨酯泡沫具有潜在的应用价值,可以用作室内隔音材料、防震材料、装饰材料、包装材料等。

3 结论

- 1) 相似试验条件下,微波加热可使木材液化速率比油浴加热快约 8 倍,利用微波加热可以显著缩短木材多元醇液化时间,是传统加热方式下木材多元醇液化的一种有效替代方式。
- 2) 微波加热条件下,杨木多元醇液化的适宜工艺条件为:木粉含水率 4.7%,微波功率 500 W,液固比 2.5,液化时间 15 min。在此条件下,液化产物的残渣率、羟值、黏度、重均分子量和分子量分布分别为:6.5%、374.7 mgKOH/g、2 360 mPa·s、686 和 1.5;制备的聚氨酯泡沫材料的表观密度和压缩强度分别为 0.038 g/cm³ 和 68 kPa。

参考文献:

[1] Tipeng Wang, Jun Yin, Zongming Zheng, et al. Optimization of reaction conditions for polyurethane foam synthesis with liquefied corn stalk by response surface methodology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(2):278-282.

[2] Xianwu Zou, Tefu Qin, Yong Wang, et al. Synthesis and properties of polyurethane foams prepared from heavy oil modified by polyols with 4,4'-methylene-diphenylene isocyanate (MDI)[J]. Bioresource Technology, 2012, 114(6):654-657.

[3] Shengjun Hu, Caixia Wan, Yebo Li. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw[J]. Bioresource Technology, 2012, 103(1):227-233.

[4] Hui Pan, Zhifeng Zheng, Chung Y Hse. Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2012, 70(4):461-470.

[5] Zhifeng Zheng, Hui Pan, Yuanbo Huang, et al. Rapid liquefaction of wood in polyhydric alcohols under microwave heating and its liquefied products for preparation of rigid polyurethane foam[J]. The Open Materials Science Journal, 2011(5):1-8.

[6] Andrej Kržan, Emažagar. Microwave driven wood liquefaction with glycols[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12):3143-3146.

[7] Yingbin Zhuang, Jingxue Guo, Limei Chen, et al. Microwave-assisted direct liquefaction of *Ulva prolifera* for bio-oil production by acid catalysis[J]. Bioresource Technology, 2012, 116(7):133-139.

[8] Hairong Zhang, Fei Ding, Cairong Luo, et al. Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corncob in polyhydric alcohols[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 39(9):47-51.

[9] El-barbary M Hassan, Nadia Shukry. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 27(1):33-38.

[10] 陈秋玲, 孙可伟, 张春红. 生物质聚氨酯制备中微波预处理对液化的影响研究[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(2):43-46.

[11] Yongbin Yan, Hao Pang, Xiaoxu Yang, et al. Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(2):1099-1111.

[12] Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N. Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvent [J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1993, 39(8):930-938.

[13] Wen-Jau Lee, Meng-Shinan Lin. Preparation and application of polyurethane adhesive made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(1):23-31.

[14] Y Kurimoto, M Takeda, A Koizumi, et al. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI [J]. Bioresource Technology, 2000, 74(2):151-157.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)