

研究与开发

人工林木材的苯酚液化及树脂化研究 I. 液比和催化剂对液化反应的影响

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: 在硫酸催化作用下用苯酚对人工林杉木和杨木进行液化, 考察液比(苯酚与木粉的质量比)及催化剂用量对液化反应效率和液化产物分子特征的影响, 结果表明: 随着液比的提高和催化剂用量的增加, 液化反应效率提高, 液化产物残渣率降低; 液化产物的重均分子量及分子量分布随着液比的提高而迅速减小, 随着催化剂用量的增加而逐渐增大。

关键词: 木材液化; 液比; 催化剂; 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)06-0015-04

Study on Liquefaction and Resinification of Plantation Wood by Phenol I. Effect of Liquid Ratio and Catalyst Concentration on Liquefaction Result

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

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

Abstract: Chinese Fir (*Cunninghamia lanceolata*) and Poplar (*Populus × euramericana* cv. 'I-214') wood flour was liquefied by phenol in the presence of sulfuric acid. The effects of the liquid ratio (quantity ratio of phenol to wood) and catalyst concentration on the wood liquefaction were investigated. The molecular weight and the distribution of liquefied wood were characterized by means of gel permeation chromatography analysis. Results indicated that the residue contents of liquefied Chinese Fir and Poplar decreased as the liquid ratio and concentration of sulfuric acid catalyst increased. On the other hand, the weight average and the weight distribution of the molecular weight of the liquefied wood decreased when the liquid ratio increased, and conversely, began to rise with the addition of more catalyst.

Key words: wood liquefaction; liquid ratio; catalyst; gel permeation chromatography

木材作为一种天然的、可再生的生物资源, 其利用问题成为近年来材料研究的重要课题。木材液化技术是近年来迅速发展起来的一门新兴技术, 利用木材液化产物制造合成树脂是木材利用技术研究的一个发展方向, 对于节约代用化石资源和高效利用木材资源具有双重意义。

木材液化技术的研究始于 20 世纪 80 年代, 以白

石信夫为代表的日本科学家发现在有机溶剂中, 在没有催化剂作用^[1-2]时, 木材液化条件一般为 240~270℃, 而在酸性催化剂^[3-6]作用下仅在 80~150℃即可液化木材, 并相继发展了在各种介质中, 以不同物质作催化剂对的木材液化方法及其产物的利用对策。我国在这方面的研究工作处于起步阶段^[7-9]。笔者以杨木、杉木等人工林木材为原料, 对其在苯酚中的液化反应, 液化产物的树脂化合成工艺及其应用于胶合板的胶合性能进行了系列研究, 并取得一些有意义的成果。在已进行反应温度和时间对液化反应的影响研究的基础上^[10-12], 本文主要探讨液比(苯酚与木粉

收稿日期: 2004-12-02; 修改稿: 2005-10-25

基金项目: “十五”国家科技攻关计划子课题“木材液化产物的树脂化研究”(2004BA515B0703); 中日政府间专项技术合作(JICA 渠道)“中国人工林木材研究”项目内容之一。

作者简介: 罗蓓(1979—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

的质量比)及硫酸催化剂用量(与苯酚的质量比)对液化反应的影响,其结果将为木材液化反应,以及以液化产物为原料进行树脂化合成提供重要参数。

1 试验材料与方法

1.1 材料

杨木(*Populus×euramericana* cv. 'I-214')和杉木(*Cunninghamia lanceolata*),分别采自辽宁沈阳新民林场和江西省大岗山林场,粉碎成20~80目木粉,在干燥箱中于105℃干燥12h,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。

1.2 方法

1) 液化木材粗产物的制备 在装有搅拌器和回流冷凝管的试管中,加入一定量的木粉、苯酚和硫酸催化剂,搅拌均匀,浸入150℃的油浴锅中反应一定时间,得到木材液化的粗产物。

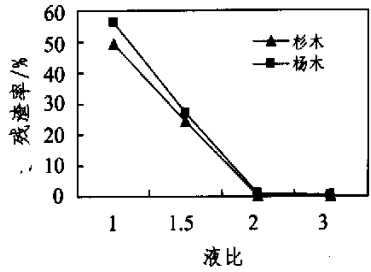
2) 残渣率的测量 用体积分数为80%的1,4-二氧六环稀释粗产物,然后用Toyo GA100玻璃滤纸过滤,反复洗涤,直至滤液变为无色。残渣在105℃的干燥箱中干燥24h后称量,残渣与初始木粉的质量之比即为残渣率。滤液被氢氧化钠溶液中和,然后在30~40℃减压蒸馏,除去水和1,4-二氧六环,得到木材的液化产物。

3) GPC分析 液化产物的分子量用配有Shodex GPC KD-806M和KD-802系列柱的Shimadzu LC-10A测定。淋洗液为含有0.01 mol/L 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 试验结果与讨论

2.1 液比对木材液化反应的影响

2.1.1 对液化效率的影响 图1显示液比对杉木和杨木液化产物残渣率的影响。由残渣率曲线的变化趋势可以看出,液比2是一个重要的转折点,将整个液化过程分为2个阶段。液比由1增加到2的过程中,液化产物的残渣率呈线性降低,液比继续增加到3时,残渣率曲线趋于平缓。由此可知,在低液比范围内,升高液比能显著加快反应速率,提高液化反应的效率;但当液比达到一定值后,增加液比对液化效率无显著提高作用。从总体趋势看,2种树的曲线基本相似,但杨木对液比的变化更敏感,如当液比从1增加到3时,杨木液化产物的残渣率下降55.57%,而杉木只下降49.09%。



反应温度 150℃,反应时间 30 min,催化剂用量 3%

图1 液比对木材液化产物残渣率的影响

Fig. 1 Effect of liquid ratio on residue contents of liquefied wood

2.1.2 对液化产物分子特征的影响 杉木和杨木液化产物的分子量分布随液比的变化见表1。由表1可见,液化产物的分子量分布范围为 $10^2 \sim 10^6$,主要分布范围为 $10^2 \sim 5 \times 10^3$ 。随着液比的增大,液化产物中的低分子量组分增多,高分子量组分减少,分子量分布趋于均一。

表1 液比对木材液化产物分子量分布的影响

Tab. 1 Molecular weight distribution at different liquid ratios

分子量范围	质量分数							
	液比=1		液比=1.5		液比=2		液比=3	
	杨木	杉木	杨木	杉木	杨木	杉木	杨木	杉木
$10^2 \sim 10^3$	39.4	31.0	43.8	50.4	56.4	59.4	71.0	68.6
$10^3 \sim 5 \times 10^3$	33.8	36.6	35.2	35.4	32.5	34.9	26.2	28.6
$5 \times 10^3 \sim 10^4$	13.3	14.3	10.3	9.9	7.7	3.4	2.2	2.3
$10^4 \sim 10^5$	13.4	17.9	10.6	4.2	3.4	2.3	0.6	0.5
$10^5 \sim 10^6$	0.1	0.2	0.1	0.1	0	0	0	0
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	9.4	8.9	8.4	6.8	4.0	4.6	2.7	2.8

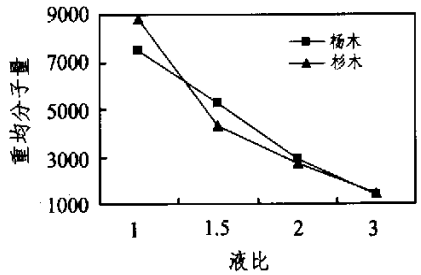


图2 液比对木材液化产物重均分子量的影响

Fig. 2 Weight average molecular weight at different liquid ratios

图2和表1表明,当液比由1提高到3时,杨木液化产物的重均分子量及分子量分布均呈现下降,但在不同液比范围,其重均分子量的变化幅度不同。液比2是杨木液化产物的分子特征发生变化的转折点:液比由1提高到2时,其重均分子量由7487减小到2895,降低了4592,说明在此阶段内增大液比,能有

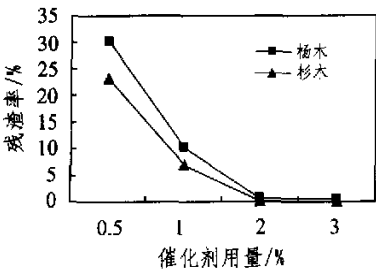
效地降低液化产物的分子量,提高分子量分布的均一性;随着液比继续提高,其分子量的变化幅度明显减缓,分子量分布变化也不大,液比对杨木液化反应的影响程度减弱。

杉木液化产物的分子特征随液比的变化趋势与杨木相似,但其分子量分布和重均分子量对液比改变的敏感程度不尽相同;其分子量分布在液比>2 后的下降幅度明显减缓,而其重均分子量的变化速率却在液比>1.5 后降低,可见在较低值范围内,液比对杉木液化反应的影响较显著。

上述结果表明,液比不仅影响液化反应的进程,还对液化产物的分子结构特征有着决定性的影响。木材的液化反应主要分 3 种:分解、酚化和再缩聚。酚化反应和再缩聚反应是一对互相竞争的反应;当液比较低时,中间产物的再缩聚反应是主要反应形式;随着苯酚用量的增加,酚化反应成为主要的反应形式。由此可见,在木材液化反应中,苯酚对于抑制中间产物的再缩聚和液化产物的分子量过高起着重要的作用。

2.2 催化剂用量对木材液化反应的影响

2.2.1 对液化效率的影响 由图 3 可知,在硫酸催化剂用量相对较低时,增加用量能加快木材液化反应速率,有效降低液化产物的残渣率,但当用量达到一定值后对液化效率无明显影响。总体来看,2 种木材的残渣率随催化剂用量的变化趋势基本相似,但催化剂对杨木的影响程度比对杉木的稍大,在相同试验条件下,杨木液化产物的残渣率始终比杉木的略高。



反应温度 150℃,反应时间 30 min,液比 3

图 3 催化剂用量对木材液化产物残渣率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst concentration on residue contents of liquefied wood

2.2.2 对液化产物分子特征的影响 由表 2 可见,杨木和杉木液化产物的分子量分布范围为 $10^2 \sim 10^5$,主要分布范围为 $10^2 \sim 5 \times 10^3$ 。随着催化剂用量的增加,液化产物中的低分子量组分不断减少,而高分子量组分逐渐增多。这是由于当催化剂用量少时,主要

表 2 催化剂用量对木材液化产物分子量分布的影响
Tab. 2 Effect of catalyst concentration on molecular weight distribution

分子量范围	质量分数							
	$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\%$		$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\%$		$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=2\%$		$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=3\%$	
	杨木	杉木	杨木	杉木	杨木	杉木	杨木	杉木
$10^2 \sim 10^3$	86.9	74.8	75.1	70.6	65.6	66.0	62.5	62.3
$10^3 \sim 5 \times 10^3$	13.1	25.1	24.7	29.2	32.5	32.5	30.5	31.9
$5 \times 10^3 \sim 10^4$	0	0.1	0.2	0.2	1.9	1.5	6.1	4.9
$10^4 \sim 10^5$	0	0	0	0	0	0	0.9	0.9
M_w/M_n	1.8	2.0	2.0	2.2	2.4	2.5	3.9	3.4

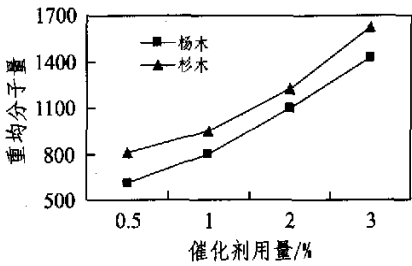


图 4 催化剂用量对木材液化产物重均分子量的影响

Fig. 4 Effect of catalyst concentration on weight average molecular weight of liquefied wood

是木质素和半纤维素被液化,生成较低分子量的组分;而随着催化剂用量加大,纤维素被逐渐液化,并产生分子量较高的组分。

从分子量分布的变化幅度上来看,当催化剂用量在 0.5%~2% 范围内时,对 2 种木材液化产物分子量分布的影响较显著;并且,在整个试验范围内,杉木液化产物分子量分布的变化幅度均小于杨木,这主要是因为同样的条件下,杉木比杨木更易被液化。而当催化剂用量提高到 2% 时,杨木和杉木都已基本完全液化,并且其液化产物的分子特征基本相同,说明选用合适的液化条件,可以实现我国主要人工林杉木和杨木的混合液化,使木材液化技术更具有使用价值。

由图 4 可以看出,随着催化剂用量由 0.5% 提高到 3%,杨木和杉木液化产物的重均分子量逐渐增大。在相同试验条件下,杉木液化产物的重均分子量始终比杨木的略高。

由上述结果可知,硫酸做催化剂时,不但能提高木材液化反应的速率和效率,还将影响液化反应的形式,改变液化产物的分子结构特征。

3 结论

1) 液比是影响人工林杉木和杨木液化反应效率、液化产物的重均分子量及分子量分布的重要因

素。液比由 1 提高到 2 时,2 种木材的液化效率明显提高;在 2~3 范围内,液比对木材液化反应的影响减弱。2 种木材液化产物的重均分子量及分子量分布均随液比的升高而减小。

2) 催化剂用量对 2 种木材液化反应效率、液化产物的重均分子量及分子量分布有重要影响。在 0.5%~2% 范围内,增加催化剂用量,能显著提高 2 种木材的液化效率。杨木对催化剂用量的反应比杉木更敏感。2 种木材液化产物的重均分子量及分子量分布随着催化剂用量的增加而增大。

参考文献:

- [1] Pu S, Shiraishi N. Liquefaction of Wood without a Catalyst[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39(4): 446-458.
- [2] Pu S, Shiraishi N. Liquefaction of Wood without a Catalyst: IV. Effect of Additives, Such as Acid, Salt, and Neutral Organic Solvent [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1994, 40(8): 824-829.
- [3] Lin L, Yao Y, Yoshioka M, et al. Liquefaction Mechanism of Lignin in the Presence of Phenol at Elevated Temperature Without Catalysts-Studies of β -O-4 Lignin Model Compound[J]. Holzforschung, 1997, 51(4): 316-337.
- [4] Lin L, Yao Y, Shiraishi N. Liquefaction Mechanism of Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysts

[J]. Holzforschung, 2001, 55(6): 617-630.

- [5] Alma M, Yoshioka M, Yao Y, et al. Preparation of Sulfuric Acid-catalyzed Phenolated Wood Resin[J]. Wood Science and Technology, 1998, 32(4): 297-308.
- [6] Alma M, Yoshioka M, Yao Y, et al. Preparation and Characterization of Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid (HCL) as a catalyst[J]. Wood Science and Technology, 1995, 30 (1): 39-47.
- [7] 张求惠,赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化[J]. 北京林业大学学报, 2003, 25(6): 71-76.
- [8] 何江,吴书泓. 木材的液化及其在材料中的应用[J]. 木材工业, 2002, 16(2): 9-12.
- [9] 罗蓓,秦特夫,李改云. 木材液化及其利用[J]. 木材工业, 2004, 18(5): 5-7, 14.
- [10] Li G, Qin T, Ikeda A. 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.
- [11] Li G, Qin T, Ikeda A. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Sulfuric Acid as a Catalyst: II. FT-IR and GPC Characterization[J]. Chinese Forestry Science and Technology, 2003, 2(2): 43-49.
- [12] 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, 42.

(责任编辑 向 琴)

(上接第 14 页)

Java 版本,源代码公开,具备 Plug-in 和宏处理语言的软件二次开发功能,但与传统 Windows 应用程序相比,人机界面的操作习惯不太一致。

4.3 软件开发实例

笔者利用 ScionImage 软件开发了一套用于阔叶树微观结构测量和计算的程序,可以对阔叶树木材的组织比量进行测定,包括 Total Walls Area Percentage, Big Vessels Area Percentage 等;还可测定阔叶树木材导管的分布频率,包括 Mean Value, SD Value, Max Value, Min Value 等。所测定项目可与英国 Q570 图像分析仪的测定项目完全对应,并且,测量结果均能打印,也可形成文件自动保存。

5 建议

目前,普及型木材显微图像分析仪已经进入木材实验室,这类显微图像分析系统的硬件设备性能已日臻成熟,但在软件的应用与开发方面尚有待完善。如在灰度图像的二值化算法运用方面,还需做有针对性的算法改进工作;又如在目标提取方面,还存在需要人为干预的过程,这一过程需要花费相当长的时间,

严重影响样品的处理速度和测量结果的准确性,如果能进一步研究该过程的自动化算法,实现目标的自动提取,就可以显著地提高样品分析的速度和保证测量的客观性,从而进一步提高图像分析仪的使用效率和普及程度。

参考文献:

- [1] 曾其蕴,傅秀珍. 应用自动图像分析仪对两种杨树木材组织比量的定量测定[J]. 林业科学, 1985, 21(1): 53-60.
- [2] 袁竞,张雄. 用图像分析仪研究矿粉的几何特征[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(4): 320-325.
- [3] 王新宇,张春平. 大视场光学系统在生物学中的应用[J]. 光机电信息, 2001(9): 32-34.
- [4] 牛慈策. 图像信息获取中的光电电子技术[J]. 深圳大学学报(理工版), 2001, 18(3): 75-87.
- [5] 王庆有. 图像传感器应用技术[M]. 北京:电子工业出版社, 2003.
- [6] Patricia Sievert. A Scion Image Primer for Science Educators [D]. Illinois: Master Paper for Northern Illinois University, 2001.
- [7] 刘毅,陈慧蓉. Plug-in 结构应用程序设计[J]. 计算机应用, 2002, 22(4): 9-11, 14.

(责任编辑 向 琴)