

木素及其利用途径

杨静榕

(昆明市木材家具公司)

最近,由于石油和煤炭的蕴藏量预计分别约在100年和200年之后将会枯竭。因此,可再生的森林资源的充分利用,就成为举世瞩目的重要课题。

木材是森林系生物量的主要部分(包括加工废材在内),除用作材料、燃料外,还是化学制品的原料。木材的主要化学成分是纤维素(约50%左右)、半纤维素(20%〔针叶树材〕—30%〔阔叶树材〕)、木素(20—28%或更多)。根据联合国粮农组织的资料,1985年世界化学浆产量估计为10,460万吨,这时,排出了约600多万吨亚硫酸盐木素和约5,700万吨硫酸盐木素。可见,木素的有效利用,自然是不能回避的重大课题。

木素在两层意义上说是一种天然胶粘剂。其一,在细胞壁中它存在于微纤丝和半纤维素所构成的骨

架中,并将他们固结起来;其二,在细胞与细胞之间将细胞固结起来。这种固结几乎没有化学反应,只有与半纤维素之间有部份化学键的存在。

木素是由苯基丙烷系结构单元,以C—C或醚键聚合而成的复杂物质。其生物合成机理可描述为:苯基丙烷单元,借酶的催化脱氢作用生成苯氧基(游离基),游离基在偶合过程中生成多种多样的C—C键和醚键。该两过程重复进行,就形成了木素骨架,进而该骨架借联苯键及联苯醚键完成分枝构造,最终地成为三维网状结构的木素。这一系列反应主要受酶的活动所控制,所以作为随机聚合物的木素,具有复杂的性质。分子量从几百~几百万。主要的结构单元体,针叶树材有一种,阔叶树材二种。

目前还没有一种方法能把木素完整地没有任何

专题报导。

3.实行木材的采、育、加工联合经营有利于森林资源的保持和发展

考察中参观了位于棉兰老岛的纳西比木材采、育、加工公司和位于西布市的孟达尤木材公司。两者共同的特点是木材采、育、加工紧密结合。公司租用国有林地,按国家规定的采伐量进行合理择伐,并且负责及时地造林更新和护林防火,使森林的保持得到一定保证,也使木材加工工业有可靠的原料来源,较好地解决了采伐、加工和营、造林三者之间的责任和利益的关系。

这种采、育、加工联合经营公司,其加工厂一般就建在林区或临近林区的地方。木材采伐后经短途运输即可到达加工厂。避免原木长途运输,长期贮存及由此而产生的开裂或腐朽所造成的降等。公司以最终产品,例如板、门、方材和各种型材运往国内外市场,加工剩余物,例如边材、锯屑等生产碎料板或作燃料发电。这样既减少了运输量,又避免锯屑等对城市的污染。这两家公司的锅炉均以锯

屑为主要燃料,生产出所、厂所需的热能和电能。并且作到木材加工几乎没有废弃物。我国木材产区 and 加工企业往往相距甚远,原木要在未经处理的情况下经数十日的运输,由此而造成的运力浪费和木材降等,其损失是很可观的。

4.广泛对木材进行干燥和防腐处理

我们访问的两家木材公司,制材后均进行干燥,使用的干燥基准是由林产品所提供的,干燥后再加工成各种板材、方材和型材,这样可以作到产品的尺寸、形状准确,并防止产品在使用中发生开裂或变形,产品质量好,大部分远销国外。纳西比公司有防腐处理车间,该公司生产的建筑用材全部经过防腐处理,使用的防腐剂为CCA。据该公司技术开发部负责人介绍,如果未经处理的木材使用寿命为2年,则经防腐处理后其使用寿命可达10年。

我国对木材干燥和防腐开展了很多研究工作,但在工业生产实践中应用不多,用户往往只看到由于进行干燥、防腐处理而增加的成本而看不到由此使木材的使用寿命延长而产生的全面效益。

表1 木素的发热量 (千卡/千克)

木 材	木 素	硫酸盐法废 液固体成分	亚硫酸盐法废 液固体成分
4500—4800	5900—6000	3500	4000

木素的低分子化。木素降解产物可生产香草醛、香草酸、丁香醛、二甲亚砷、酚类等等。它们都是高值的化学制品，但是得率较低。酚类可由木素高温分解、加碱熔化和氢化而制得，但工业上应用尚存在得率低和反应产物是复杂的混合物的问题。此外，以硫酸盐或亚硫酸盐制浆废液为对象时，易使贵重的催化剂中毒。在碱熔融、氧化分解、氢化分解、溶剂分解等方法中，现时唯一成功的方法只有缓和氧化分解法制取香草醛。

如能把纸浆废液木素转化为颜色浅、性能良好而又均质的合成材料的原料,且在经济上可行的话,那么木素的资源化就算成功了。表2列出了除缓和氧化分解法制取香草醛外,其它以制取酚为目的的各种分解法,其中,氢化分解法技术上已趋于完成,将是一种从木素制取化学制品的后备方法。但是这些方法的缺点仍是产物组成比较复杂,只不过得到含有几种烷基酚、烷基邻苯二酚类的混合物和单元体之间的结合产物,而且如何加以分离还是一个问题。

若能用一般反应游离出较纯的木素结构单元，即从针叶树木素游离出邻甲氧苯酚、从阔叶树木素游离出邻甲氧苯酚和紫丁香酚，且在其侧键结构上能选择性地断开取得成功的话，则木素作为化工原料的价值就更高了。核交换法就提供了这样的可能性。

用酚、三氟化硼处理木素(即所谓的核交换法,这时要求严格计量),可生成邻苯二酚,其得率比用硝基苯氧化分解法制成香草醛的得率高。但单量体的生成量与分解反应的温度和木素的种类有关,选择适当的反应温度可获得高收率的愈疮木酚和邻苯二酚的单一组份。这时,本素构成核和各种分解生成物的结构如图2所示。

针叶树木素核交换法分解反应的机理如图3所示。这种分解反应可以分为三个阶段：1.木素的构成单元在侧链的C α 与分解剂中的酚反应，生成二苯甲基衍生物；2.分解剂中过剩的酚与木素结构上的酚进行核交换，同时分离出愈疮木酚（阔叶树材木素还有紫丁香酚核）；3.游离的愈疮木酚在触媒作用

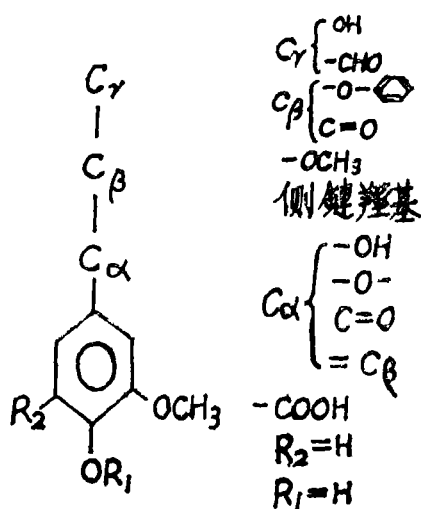


图1 针叶树木素构成单元及功能基

不同树种木材的木素之间存在着各种差异，但提取方法对木素的结构、化学和物理性质及其制品的特征有着更大的影响。木素的主要性质是由结构单位中的烷基和芳基性质所决定的。不同的制取方法对性质的影响是不同的。如微生物的作用可使木素降解，甚至最终转化为二氧化碳和水。酸、碱和氧化剂处理也会使其亲水性增加。木素经受酰化、醚化、苄基化等反应，其分子内部的某些键断开。而隔绝空气（氧）加热、酸水解和脱除木素过程中，木素表现出不稳定性，部分木素发生缩合反应，生成更难处理的高分子产物。

因木素的性质视树种和取得的方法而异,所以从利用目的出发,按不同的改性方法和用途,定量地分析木素的性质和结构是十分必要的。从木素与甲醛的反应来看,其反应性是很低的。但经过某种处理,可使木素活化改性,如降价为低分子,提高反应活性,有可能导入更多的酚基和羟甲基等等。

木素的利用大致可分为三类：1.作燃料；2.降解为低分子加以利用；3.以高分子形态利用。

木素可作为燃料加以利用，木素的发热量如表1。燃烧碱法和硫酸盐黑液，以回收化学药品并利用其热能。而亚硫酸盐制浆废液的钙基磺酸木素会因发生蒸发器的结垢，故不能作燃料。

表2 木素的分解反应

试 验 材 料	处 理 方 法	处 理 条 件	分解生成物:	得 率 (%)	备 注
碱 熔 融 法 等	硫酸盐 木 素	加水分解 (木素: 水=1:1)	300℃—15分钟	乙酸乙烯不溶物: 46 酚 类: 0.99 邻苯二酚类 铅 盐: 7.4 游离的: 2.6	1. 括号内为相 对于木素计 算的比例。 2. 残渣应送去 焚烧以回收 化学药剂。
	N材黑 液	水热爆裂法, 添加 18%NaOH, 干燥 (90—95%) ↓ 加热 (碱熔融)	310℃—7分钟, N ₂ , 常压 ↓ 500℃下, 热爆裂	酚 类: 3.4(0.7) 二甲亚砷: 1.5 (3.1) 邻苯二酚类: 48 (9.9)	
加 氢 分 解	硫酸盐 木 素	氢化—脱烷基化加 氢分解 ↓ 氢化, 脱烷基化		酚 类: 20 苯: 14 燃料油: 13 燃料气体: 29	
	N材水 解木素	高压加氢分解	Ni(CO) ₄ , 6% H ₂ , 6MPa 380℃, 25小时	挥发性酚类: 27.9 (40.1)	
	亚硫酸 盐木素	高压加氢分解	Ni(CO) ₄ , 1.9% H ₂ , 8MPa 380℃, 1.5小时	挥发性酚类: 23.3	
	木 素	改良加氢法 (临氢重整法)		酚: 6.54 (2.3) 甲 酚: 25.22 (9.5) 2,4—二甲酚: 7.01 (2.6) p—乙基酚: 33.22 (12.5) n—丙基酚类: 28.01 (10.5)	

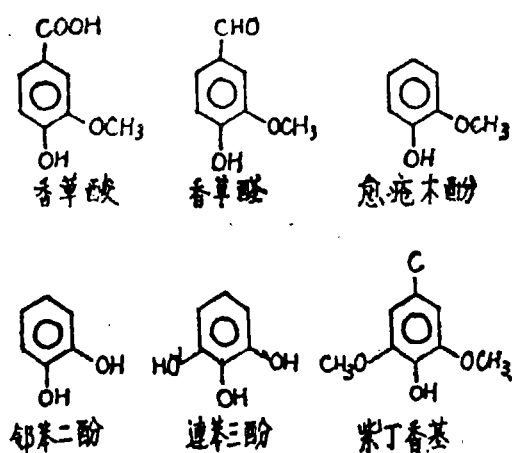


图2 木素的分解生成物结构

下脱甲基化而转化为邻苯二酚 (阔叶树材木素的紫丁香酚核转化为连苯三酚)。因此, 这一反应的主要产物是愈疮木酚和邻苯二酚, 也可能存在酚的

低聚物和低分子化了的脱甲基化的酚化木素。针叶树材纸浆木素用核交换反应生成单体的得率可在10%以上

使用制取香草醛的N木素, 核交换法可用香草醛制取愈疮木酚, 同时借阶段反应合成染料, 改变分解剂中酚的种类可合成性质不同的各种染料。这说明把核交换法与缓和氧化分解相结合, 也是可行的。概括起来, 利用核交换法使木素低分子化的产物如图4所示。

木素的高分子化, 即木素聚合物形式的缩聚产品的利用, 它受到下述因子的制约: ①木素结构的复杂性; ②木素固有的变异性, 使得对它的分离有困难; ③木素本身具有稳定性, 所以对任一种降解方法均有滞粘阻抗; ④纸浆废液中回收的木素, 常被碳水化合物降解产物所污染, 且具多分散性, 有天然变质性等等。因此, 作为高分子利用的只有溶液系统中的聚合木素充当三元混合油回收分散剂。

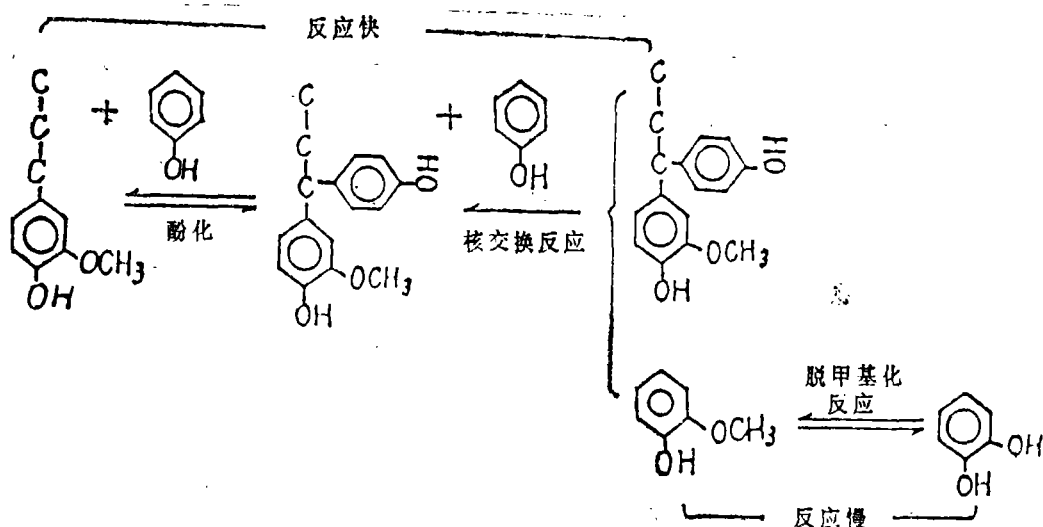


图3 以针叶树材木素为例的核交换法反应机理简图

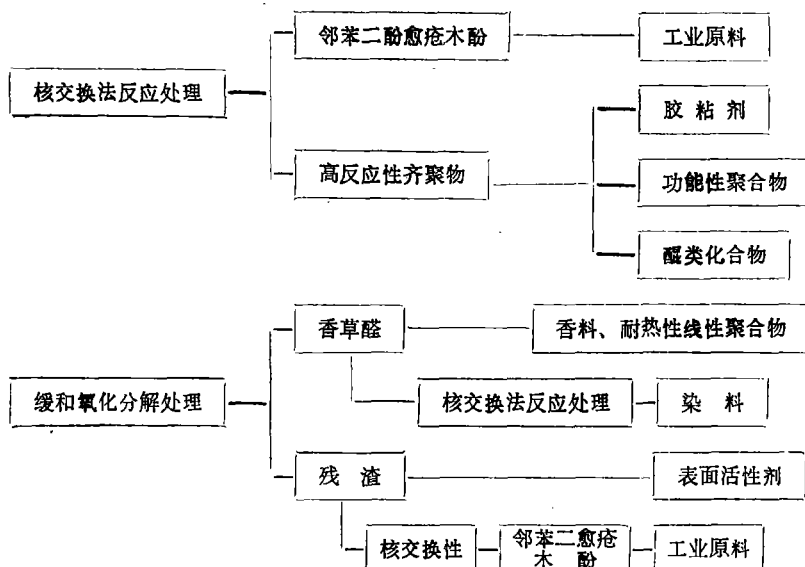


图4 利用核交换反应处理的木素低分子化

钻孔泥浆、染料、农药、水泥减水剂和乳化剂等，硫酸盐木素能有效地代替碳黑来增强苯乙烯-丁二烯橡胶，但其粒子形状和尺寸影响着橡胶的抗磨强度（以粒度较大为好）。

如果能从纸浆废液中分离出具有一定化学结构、力学性质和加工特性的木素，则木素的用途可进一步增加。

木素经预处理或化学改性，作为胶粘剂原料加以利用，对于木材工业具有重大吸引力。木素用于酚醛树脂受到官能团数目的限制。一般说来，各种木素分子量在2,000以下，每个分子有3.5~4.4个

具有活性的基团，若能全部参与固化反应，就具备了形成三维交联的最终产物的可能。这需要对木素作超滤处理或脱甲基处理，把无效的低分子木素分离出去而成为某种分子组成或结构的改性体，构成酚醛树脂的合格材料。脱甲基处理则是对木素进行化学改性。木素用于甲醛系树脂胶粘剂的四类方法是：

1. 未变性木素（硫酸盐纸浆废液）加或不加游离基发生剂制成胶粘剂；
2. 作为填充材料使用：未变性木素（硫酸盐纸浆木素）加合成树脂作胶粘剂；

3.未变性木素加补强剂,其混合物加甲醛(也可不加)成为胶粘剂,或加甲醛缩聚成为胶粘剂,

4.未变性木素加甲醛在碱性条件下生成羟甲基化木素,再加补强剂与甲醛缩合成胶粘剂;也可以用羟甲基化木素加补强剂混合后再加或不加甲醛成胶粘剂;未变性木素加酚类在酸性条件下生成酚化木素再加补强剂与甲醛缩聚成胶粘剂,也可以在酚化木素与补强剂的混合液中加入甲醛成为胶粘剂。

所用的补强剂通常为酚、间苯二酚、尿素、三聚氰胺,以及它们的预聚体,如线型酚醛树脂型预聚体,可溶性酚醛树脂型预聚体等。

据报导,在刨花中添加20~25%硫酸盐纸浆废液,在170~235℃下成型,继而在170~210℃下作后期处理可获得耐水性的板子,但能耗及成本高而工业化有困难。加拿大用浓缩的亚硫酸铵纸浆废液喷雾干燥分离出高分子量木素,用作华夫板的胶粘剂,获得了良好的胶合,只是热压温度比一般酚醛树脂高10℃,达220℃左右。这说明除木素外,废液中所含多量碳水化合物转化来的糠醛也起了作用。但为了提高胶合的耐久性,木素还是与酚醛树脂并用为好。

芬兰从纸浆废液中制取木素,并用来添加到酚醛树脂中(产品Karatex),据称在工艺上和经济上可与石油系酚醛树脂相比,配方中木素占的比例为40~70%。

我们用造纸黑液浓缩液(25~30波美)直接制造了木素酚醛胶粘剂。配方计算中视木素分子量为94,代替苯酚的40~50%。所制得的胶粘剂制造云南松三合板(厚4毫米)和五合板(厚12毫米),获得了与纯酚醛胶合板相当的胶合性能。而胶粘剂成本与脲醛树脂相近。由于固体含量低容易透胶,可用添加核桃壳粉,栲胶粉的方法来克服。试件在户外暴露一年后,胶合强度未见降低。

一般说来木素酚醛三元系共聚树脂,在经济上是有利的(要看木素的价格)。但由于木素本身的稳定性和分子构造庞大和立体结构不能不阻碍固化和固化产物分子间的交联密度。所以为了获得粘度适当和固化性能优良的可供实用的胶粘剂,大约60份木素需配合40份酚。此外,使用时热压条件也比较严格。

有的研究者使含有碳水化合物、无机物的硫酸盐纸浆废液1000g(内含木素约180~190克,木素:碳水化合物:无机物=1:1:1),加甲醛160g,在室温保持72小时,使之羟甲基化,而后用硫酸105g进行酸化处理(pH=5~6),最后取其生成物8份与甲阶酚醛树脂2份相混合,调制成胶粘剂。也有将硫酸盐木素羟甲基化后与酚醛树脂相配合,调制成刨花板用胶粘剂,调制方法是硫酸盐木素(1摩尔)180份与甲醛(1.1摩尔)33份,加氢氧化钠至pH=12,50℃,反应2小时,其生成物羟甲基木素与酚醛树脂以50~65:35:50的比例混合而成为刨花板用胶粘剂。

加酚改性。用钠基硫酸盐纸浆废液,经酚化取得前期处理物,再调制为碱性甲醛系树脂。此时,酚的配合比为0.33~0.50,于200℃下酚化120分钟,再与甲醛在pH=9.5~11.5,80~90℃下树脂化而生成耐水性胶粘剂,但要求的热压温度稍高些。加热前期处理的硫酸盐木素·酚·甲醛共聚树脂的调制方法是:硫酸盐木素(0.58摩尔)58份加占木素重量20%的氢氧化钠,140℃处理3小时,然后与酚(0.42摩尔)42份、甲醛(1.32摩尔)42份,在80℃共聚60分钟。

另一种相似的利用方法是烷基置换或羧化经化学转换多元醇的聚合胶粘剂,这种化学转换有相当程度的均质作用,使木素的变异性得以下降。

(上接第33页)

(22) Rials T.C., 1984, Characterizing wood components as network polymers by DMA. Wood and Fiber Sci., 16(4): 537-42.

(23) Brennan W.P., 1977, Some applications

of thermal analysis as a supplement to or replacement for ASTM testing standards. Thermochim Acta, 18(1): 101-11.