

前处理方法对杨木木粉改性反应 以及改性木粉热流动性的影响

吴书泓 孙振鸢

(中国林科院木材工业研究所 北京 100091)

摘要 研究了几种前处理方法对杨木木粉的改性反应和改性杨木木粉热流动性、溶解性的影响。发现加热预处理和饱和氯水前处理都会使木素的三维结构产生变化,从而使羟乙基化木粉产生热流动性,同时也降低了苄基化木粉的粘流温度(T_f)。几种前处理方法也使改性木粉在某些溶剂中的溶解度有不同程度的提高。

关键词 木粉; 前处理方法; 化学改性; 热流动性; 溶解性

木材尽管是由有机大分子材料构成,但在性质上不同于一般的塑料,如缺少塑性、溶解性等。七十年代末,人们才首次发现较高脂肪酸酯化的木粉具有热流动性^[1],之后,又发现化学改性的木材在一定的温度和压力下能部分或全部地溶解于水或有机溶剂中,成为均一的液体。近十多年来,对于利用具有热流动性的木材和液化木材,人们进行了大量的探索性工作,从而使木材成为高性能的材料,也为木材加工剩余物的利用开辟了广阔的前景。

在对木质材料改性的过程中,还采用一些处理方法提高木材的热流动性,其中主要的有前处理方法和后处理方法。前处理方法是指对木质材料先进行物理的或化学的处理,然后进行改性反应,后处理方法是对木质材料改性反应后得到的产物进行接枝,或者加入增塑剂与其他塑性材料混合等等。本试验采用羟乙基化、羧甲基化、苄基化、马来酸酐酯化对杨木木粉进行改性处理,研究和考察几种简单的前处理方法对木粉的改性程度,以及它的热流动性和溶解性的影响。

1 实验材料和方法

收稿日期 1995-01-05

1.1 试验材料

杨木木粉 树种青杨(*Populus cathayana*),木粉粒度 40~60 目,室温下用蒸馏水浸泡 24 小时,过滤冲洗多次,自然晾干后,在真空烘箱中干燥(60~70℃)至含水率为 2%~3%。

1.2 前处理方法

①加热预处理木粉 将 15g 木粉和 170ml 水加入不锈钢瓶中搅匀,然后密闭,加热至 230~240℃,保温 1.5h,冷却后过滤,用蒸馏水冲洗 3~4 次,在 60~70℃下真空干燥,使最终含水率为 2%~3%,回收率为 87%。

②饱和氯水前处理 取 5g 木粉,加入饱和氯水 500ml,摇匀、密闭,在室温下放置 2h,然后过滤,用蒸馏水冲洗多次,在 60~70℃下真空干燥至含水率为 2%~3%。

③二氧六环去木素 称取 10g 木粉,加入二氧六环-HCl(2N)水溶液(9:1)100ml,在 90~95℃下回流半小时,趁热过滤,用二氧六环冲洗三次,再用蒸馏水冲洗多次,烘干(105℃)。

④去 LCC 前处理,按照渡边隆司的方法^[2],先用苯-醇溶液预抽提,再用 80%的二氧六环水溶液抽提 48h,滤干后用冷水

(20℃)抽提 7h,再用热水(80℃)抽提 10h,过滤、干燥。

1.3 木粉改性处理

①羟乙基化方法 称取木粉 5g,加入异丙醇 65ml,再加入 15%的 NaOH 溶液 10ml,在 20~25℃下搅拌 1h,然后加入 11.25ml 环氧乙烷,在 1h 内升温至 55~60℃,在此温度下反应 4.5h,反应完后过滤,用丙酮-甲醇(1:1)溶液冲洗多次,在真空烘箱中烘干(70℃)6h。

②羧甲基化方法 称取木粉 5g,加入异丙醇 130ml,再加入 30%的 NaOH 溶液 13ml,在 25~35℃下润胀 1h,然后在 10min 内加入氯乙酸 6g,反应温度为 55~60℃,反应时间为 3h。反应完后用 80%乙醇溶液冲洗,再用稀乙酸中和过滤,用含 5%乙酸的 80%乙醇溶液浸泡 1h 后过滤,最后用 80%乙醇和无水乙醇依次冲洗多次,真空烘干(60~70℃)6h。

③苄基化方法 称取木粉 5g,加入 25ml 30%的 NaOH,搅拌均匀后加入 20ml 苄基氯,在 90~95℃反应 2h。反应完后用水冲洗多次,再用甲醇冲洗多次,滤干后在真空烘箱中烘干(60~70℃)。

④马来酸酐酯化方法 称取木粉 5g,马来酸酐 150g,无水 Na_2CO_3 0.75g,在 120℃反应 5h,然后冷却至温热,加入丙酮稀释、过滤,用丙酮冲洗 3~4 次,再用蒸馏水冲洗 3~4 次,最终用丙酮冲洗 1 次,然后用丙酮抽提 6h,在真空烘箱中烘干(60~70℃)。

1.4 改性程度的测定方法

①羧甲基含量的测定 按照中野隆人^[3]使用的酸碱滴定法,所得结果用 mmol/g 表示,即每克样品的羧甲基毫克摩尔数。

②改性木粉的酯含量测定 按照 Hideaki Matsuda 使用的方法^[4]测定。

③粘流温度的测定 按照森田光博使用的方法测定^[5]。1)仪器:Shimatsu Flowtester CFT-500A; 2)测定条件:起始温度 70℃,终点温度 350℃,恒压 2.0MPa,等速升温 3℃/

min。

④溶解度的测定方法 按照 Mitsuhiro Morita 使用的方法测定^[6]。

2 结果与讨论

木材只具有热软化现象,却无热流动性,这主要是因为:①作为木材主要成分之一的纤维素是具有 50%~70%结晶度的晶体聚合物;②占木材成分 20%~30%的木素具有高分子量的三维分子结构;③木材的主要成分之间形成了化学键(例如 LCC)^[7]。所以,在木材中引入取代基分子的大小,取代度和反应方法对木材的热流动性影响很大。以下就两个方面进行探讨。

2.1 前处理方法对木粉改性程度的影响

当已确定取代基分子的大小以及反应方法的前提下,它的取代度便是影响改性程度的一个重要因子。在改性反应之前对木粉进行饱和氯水前处理、加热预处理、去 LCC 和去木素前处理,将会对取代度有不同程度的影响。表 1 为这几种前处理方法对反应程度的影响。

表 1 前处理方法对改性反应程度的影响

前处理方法	苄基化 (W%)	羟乙基化 (W%)	羧甲基化 (mmol/g)	马来酸酐酯化 (酯含量%)
未前处理	40.7	34.8	1.20	39.27
饱和氯水前处理	74.5	11.6	0.55	34.03
加热预处理	16.9	42.0	0.65	33.27
去 LCC 前处理	33.3	59.3	1.64	35.20
去木素前处理	7.0	68.9	8.44	44.35

饱和氯水前处理方法是一种在温和条件下木素的氯化反应,主要发生在木素芳香环的 5-,6-位置氯的取代和氯在 1-位的取代,消除丙烷支链^[8]。从表 1 结果看,这种前处理方法大大提高了苄基化反应程度,也大大降低了羟乙基化和羧甲基化的反应程度,而对马来酸酐酯化影响不大。加热预处理方法使木素的三维结构发生松动,少部分碳水化合物水解^[9],它仅使羟乙基化程度提高,反而使苄基化、羧甲基化的反应程度降低,对马来酸酐酯化的影响较小;去 LCC 和去木素的

前处理方法都对羟乙基化和羧甲基化反应有利,对它们的反应程度提高很大,对马来酸酐的反应程度略有提高,而这两种前处理方法对苯基化反应都十分有利。由此也可以看出,对木粉的化学改性,所选用反应试剂的基本分子结构,直接影响着它们与木材中不同成分的反应程度。在这里,苯基氯易与氯化后的木素发生反应,而环氧乙烷、氯乙酸易与非木素成分发生反应,马来酸酐仅略倾向与非木素成分发生酯化反应。

2.2 不同的前处理方法对改性木粉热流动性和溶解性的影响

本文对以上四种改性木粉进行粘流温度和溶解度试验。发现三种不同的前处理方法得到羧甲基化木粉和马来酸酐酯化木粉均无粘流温度,即它们都不能热流动,而苯基化和羟乙基化木粉的粘流温度都有不同程度的改变,结果见表 2。饱和氯水前处理方法使苯基

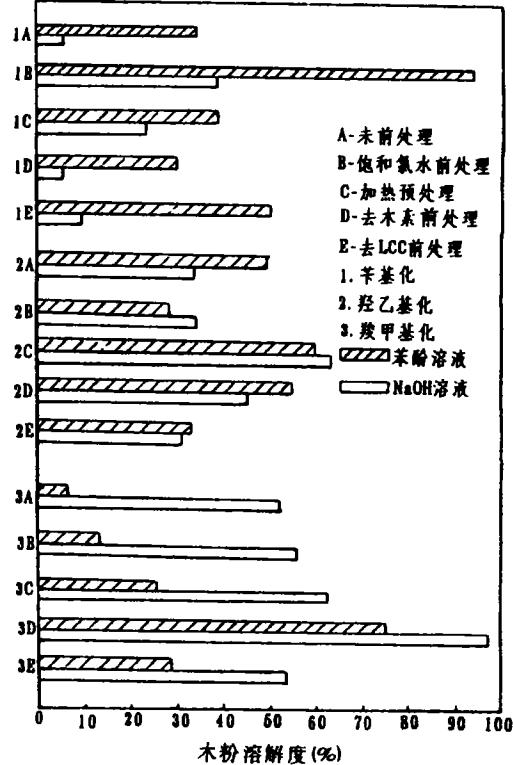
表 2 前处理方法对改性木粉粘流温度(T_f)的影响

改性木粉	未前处理	饱和氯水前处理	加热预处理	去 LCC 前处理
苯基化木粉 T_f ($^{\circ}\text{C}$)	236	152	245	240
木粉增重率(%)	40.7	74.5	16.9	33.3
羟乙基化木粉 T_f ($^{\circ}\text{C}$)	—	234	236	245
化木粉增重率(%)	34.8	11.6	42.0	59.3

化木粉 T_f 大大降低,大大增加了苯基化木粉的热流动性,而加热预处理和去 LCC 都未能使它的粘流温度下降,反而略上升几度,其原因可能是:加热预处理和去 LCC 前处理方法虽能使木素的三维结构发生变化,以及木素与碳水化合物之间的相互作用减少,但在相同条件下,它降低了改性分子对木材的取代度,这样,纤维分子的结晶程度以及木素分子的塑性不会有大的改变,因而 T_f 无甚变化,当然,这种推测还有待试验的进一步证明。而饱和氯水前处理既能使木素的三维网状结构发生松动^[10],又使取代度提高,从而使 T_f 降低了 84 $^{\circ}\text{C}$ 。羟乙基化木粉未经前处理无热流动性,这三种前处理方法都能使它具有热流动性。这主要是因为前两种前处理

方法使木素的三维结构发生松动;去 LCC 前处理的羟乙基化木粉尽管取代度高,但 T_f 并不比另外两种低,这说明木素的三维结构对羟乙基化木粉的热流动性影响较大,而 LCC 的作用在这里很难说明,有待进一步探讨。

改性木粉的溶解性试验是在常温常压下进行的。本文只采用两种试剂,即水饱和苯酚溶液和 0.1N 的 NaOH 溶液,结果见附图。苯基化木粉除了去木素前处理方法,其余三种方法对苯基化木粉在这两种溶液中的溶解度均有所提高,特别是饱和氯水前处理方法,使它在水饱和苯酚溶液中的溶解度达 93.3%,提高了近三倍,在 0.1N 的 NaOH 水溶液中的溶解度也提高了 7 倍多,加热预处理使羟乙基化木粉的溶解度也有所提高,去木素前处理使羧甲基化木粉的溶解度提高幅度较大。以上结果是在常温常压下进行的,若在高于常压和较高的温度下进行溶解,其结果



附图 前处理方法对改性木粉溶解度的影响

如何有待进一步试验。

3 结论

3.1 不同的前处理方法对改性木粉的反应影响不同,饱和氯水前处理有利于苯基化,加热预处理、去 LCC、去木素前处理有利于羟乙基化反应,去木素还有利于羧甲基化。

3.2 去 LCC、加热预处理都能使羟乙基化木粉具有热流动性。饱和氯水前处理能大大提高苯基化木粉的热流动性。

3.3 去木素前处理使羧甲基化木粉的溶解度提高,而加热预处理使羟乙基化木粉的溶解度也大大提高,饱和氯水前处理不仅使苯基化木粉的热流动性提高,也能使它在以上两种溶液中的溶解度大大提高。

4 参考文献

- 1 Shiraishi N, T Matsunaga et al. Preparation of Higher Aliphatic Acid Esters of Wood in an N_2O_4 -DMF Cellulose Solvent Medium. J. Appl. Polym. Sci. 1979, 24 (12), 2347~2368
- 2 Takashi Watanabe et al. A Convenient Method for Preparing Lignin-carbohydrate Complex from *Pinus densiflora* Wood. Mokuzai Gakkaishi, 1987, 33 (10), 789~803
- 3 Takato Nakano, Sensho Honma et al. Carboxymethylation of Wood by Ethanol-water Reaction Medium. Mokuzai Gakkaishi 1990, 36 (3), 193~199
- 4 Hideaki Matsuda et al. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups I. Mokuzai Gakkaishi, 1984, 30 (9), 735~741
- 5 Mitsuhiro Morita, Isao Sakata. Development of the Thermoplasticity and the Solubility of Cyanoethylated Wood and Barks of Various Species. Mokuzai Gakkaishi, 1988, 34 (11), 917~932
- 6 Mitsuhiro Morita et al. An Improvement of Cyanoethylated Wood by Halogen Treatment. Cellul. Chem. and Techno. 1987, 21, 255~265
- 7 David N Hon et al. Wood and Cellulosic Chemistry. New York, Marcel Dekker, Inc. 1991, 863
- 8 同[7], 879
- 9 吴书泓、孙振鸾. 杨木木粉的醚化-羟乙基化条件以及处理方法对产物性质的影响. 全国木工学会: 依靠科技进步, 振兴我国木材工业学术研讨会, 1993, 10
- 10 Shinsaku Kawachi. Studies on Chlorination and Alkali-extraction of Lignin. Mokuzai Gakkaishi, 1977, 23 (5), 249~254

Effects of Pretreatment on Chemical Modification of Poplar Wood Flour and Thermo-flowability of Modified Wood Flour

Wu Shuhong Sun Zhenyuan

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract In this paper, effects of various pretreatment on reactivity of wood flour, thermo-flowability and solubility of chemically modified wood flour were studied. Results shown that three-dimensional network structure of lignin molecule in wood flour was changed after pretreatment of heating and saturated chlorine solution, resulting in thermo-flowability of hydroxyethylethylated and in decrease of thermal flow temperature of benzylated wood flour tested. Moreover, the solvent-solubility of chemically modified wood flour was improved by various pretreatment.

Keywords Wood flour; Pretreatment; Chemical modification; Thermoflowability; Solubility