

# 沙柳木材苯酚液化工艺及其结构表征

苗雅文, 张桂兰\*

(内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特, 010018)

**摘要:**为进一步研究沙柳木材苯酚液化的最佳制备工艺,以苯酚为液化剂,稀硫酸为催化剂,对沙柳木材进行液化试验,研究反应温度、催化剂用量、液比和反应时间对液化率的影响,并借助 FTIR 技术分析了沙柳木材及其液化产物的成分。结果表明,对沙柳木材苯酚液化影响最大的因素是液比,其次是反应温度、催化剂用量、反应时间;沙柳木材苯酚液化较适宜的试验条件是:液比 7:1,反应温度 160℃,催化剂加量 10%,反应时间 120 min。沙柳木材液化后,红外谱图上出现了新的特征峰,说明木粉中化学组分的分子结构发生了变化,形成了更多的官能团。

**关键词:**沙柳木材;苯酚;液化工艺;性能表征

**中图分类号:**S781.41      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2013)04-0162-04

## Phenol Liquefaction of *Salix psammophila* and Structure Characterization

MIAO Ya-wen, ZHANG Gui-lan\*

(Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot, Inner Mongolia 010018, China)

**Abstract:** In order to develop optimal preparation technological procedure for the liquefaction of *Salix* wood, taking phenol as a liquefier, diluted sulfuric acid as a catalyst, effects of relative factors on the rate of liquefaction were investigated, such as reaction temperature, amount of catalyst, ratio of liquefier, and reaction time. Liquefier ratio exhibited the strongest influence on the liquefaction process, followed by reaction temperature, amount of catalyst, and reaction time. The optimal conditions were as follows: liquid ratio 7:1, temperature 160℃, 10% of catalyst, liquefaction time 120 min. FTIR analysis demonstrated that the molecular structure of *Salix* wood powder underwent significant changes, indicating the success of the liquefaction.

**Key words:** *Salix psammophila*; phenol; liquefaction; characterization

木材是难溶和难熔的天然高分子材料,在一定条件下使木材实现液化可以非常大的提高木材的利用率。在一定条件下,采用苯酚或多羟基醇等化学药剂对木材液化,木材中的纤维素、半纤维素和木质素转化成为具有一定活性的液态物质,成为一种新型高分子材料,利用率可达 100%<sup>[1]</sup>,液化产物可广泛用于制备胶黏剂<sup>[2-6]</sup>、模型材料<sup>[7]</sup>和制造碳素纤维<sup>[8]</sup>及其发泡材料<sup>[9-11]</sup>等。

沙柳(*Salix psammophila*)是广泛生长在内蒙古西部地区的一种沙生灌木,由于其独特的生物学特性,3~4 a 必须平茬,而且越平茬长势越旺盛,因

此,每年沙柳枝条的蓄积量较大,而沙柳枝条含有大量的纤维素和木质素等多羟基成分,具备制备多元醇的条件。鉴于此,本研究将成熟的生物质液化技术运用于沙柳材液化上,进而研究沙柳材液化产物的发泡材料。

目前,液化已成为天然木质原料利用的主要途径之一<sup>[12-14]</sup>。将液化技术运用于沙柳材的液化,不但可以提高沙柳材的附加值,而且也为沙柳资源的开发利用开辟了一条新途径,为进一步制备轻质发泡材料提供理论基础。

收稿日期:2012-12-03 修回日期:2013-03-06

基金项目:国家自然科学基金(31060097);内蒙古农业大学新教师基金(20091515120003)。

作者简介:苗雅文,女,硕士研究生,研究方向:人造板生产技术。E-mail:miaoyawen221@126.com

\* 通信作者:张桂兰,女,教授,研究方向:人造板生产技术。E-mail:zhangguilan2003@hotmail.com

1 材料与方法

1.1 材料

沙柳采自内蒙古鄂尔多斯新街治沙站,沙柳枝去皮后粉碎,取 60~80 目的木粉备用。取适量的 200 目左右的绝干木粉用于 FT-IR 分析,苯酚(分析纯),丙酮(分析纯),稀硫酸(自配)。

1.2 设备

试验设备主要有:电热恒温油浴锅(济南精诚实验仪器有限公司),电热恒温水浴锅(济南精诚实验仪器有限公司),傅里叶光谱变化分析仪 TEN-SOR27(布鲁克光谱仪器公司)。

1.3 方法

1.3.1 沙柳木粉液化方法 采用 4 因素 4 水平的正交试验  $L_{16}^{(4)}$ ,以残渣率为考察指标,确定沙柳木粉液化反应中反应温度、反应时间、液比和催化剂用量 4 个因素对试验结果的影响。

具体操作方法是在装有机机械搅拌、温度计、回流冷凝装置的三口烧瓶中,油浴加热到指定温度后,加入准确称量的 10 g 沙柳木粉,再加入液化试剂苯酚和催化剂稀硫酸,反应到指定时间后,再将三口烧瓶放于水浴中冷却。用丙酮稀释液化产物,抽滤后,反复用丙酮清洗液化产物,直至颜色为无色,得到不溶物残渣和滤液。残渣在干燥箱里干燥至恒重时称量。以沙柳液化后的残渣含量表示液化效果,用以下公式计算残渣率:

$$R/\% = [(M_1 - M_2)/M_3] \times 100 \tag{1}$$

式中: $R$  木粉残渣率; $M_1$  滤纸和残渣的总质量, $M_2$  滤纸质量, $M_3$  沙柳木粉质量,单位均为 g。

1.3.2 液化产物红外光谱分析方法 红外光谱的分析采用溴化钾压片法对未经液化的 200 目沙柳木粉试样和经过苯酚液化后的液化产物试样进行测定。扫描参数:光谱范围 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ ,样品扫描次数 64 次,背景扫面次数 16 次。

2 结果与分析

2.1 不同因素对沙柳木粉液化反应残渣率的影响

表 1 表明,在不同因素同一水平条件下,极差  $R$  值大小依次为液比、反应温度、催化剂加量和反应时间。进而作方差分析,液比  $F=21.462^*$ ,反应温度  $F=12.727^*$ ,均达副显著水平( $p<0.05$ );反应时间  $F=5.923$ ,催化剂加量  $F=5.330$ ,有一定影响。因此,对沙柳液化效果影响最大的是液比,反应温度次之,然后是反应时间和催化剂加量。

2.2 各因素对残渣率的影响

2.2.1 液比对残渣率的影响 液比对液化过程的

表 1 4 因素对沙柳木粉液化反应残渣率的影响

Table 1 Results of orthogonal test					
试验号	液比	催化剂量 /%	反应温度 /℃	反应时间 /min	残渣率 /%
1	3:1	3	120	100	33.70
2	3:1	5	140	120	6.57
3	3:1	7	160	140	3.77
4	3:1	10	180	160	6.32
5	4:1	3	140	140	4.95
6	4:1	5	120	160	5.74
7	4:1	7	180	100	5.66
8	4:1	10	160	120	2.08
9	5:1	3	160	160	1.38
10	5:1	5	180	140	4.54
11	5:1	7	120	120	4.26
12	5:1	10	140	100	2.15
13	7:1	3	180	120	1.25
14	7:1	5	160	100	1.04
15	7:1	7	140	160	0.95
16	7:1	10	120	140	1.06
k1	12.35	10.32	11.19	10.64	
k2	4.61	4.47	3.66	3.54	
k3	3.08	3.73	2.14	3.58	
k4	1.08	2.60	4.14	3.60	
R	11.27	7.72	9.05	7.10	

影响最为显著,适当的液比既可使液化反应顺利进行,也能减少反应后期缩聚反应的发生。图 1 是液比对残渣率的影响,随着液比的增加,残渣率呈下降的趋势,但下降的程度略有不同。当液比从 3 增加到 4 时,残渣率大幅度的下降,当液比从 4 增加到 5 和 7 时,残渣率下降的趋势减缓,这说明在低液比范围内增加液比能显著提高液化效率,但在高液比时,液比的增加对液化效率的影响没有在低液比时明显。理论上在液比达到一定值后,液比的增加对液化得率无明显的影响,本试验由于液比的选择不当,液比增加到 7 时,液比的增加对液化效率仍有明显的影响,就本试验而言,液比为 7 时,液化效果最好。

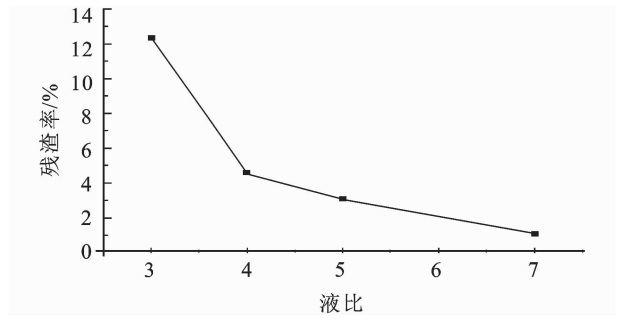


图 1 液比对残渣率的影响

Fig.1 Effect of liquid ratio on residue rate

2.2.2 催化剂加量对残渣率的影响 催化剂的加入使得液化反应的速度大大地加快,它促使液化剂苯酚更好地发挥作用。图 2 是残渣率随催化剂用量

变化的趋势,可以看出,随着催化剂用量的增加,沙柳的残渣率呈减小的趋势,随着用量增加,趋势变缓,在催化剂用量为 10%时残渣率较低,因此选择较好的催化加量为 10%。

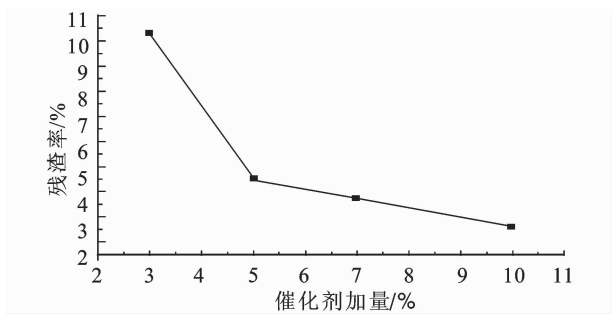


图 2 催化剂用量对残渣率的影响

Fig. 2 Effect of the amount of catalyst on residue rate

2.2.3 反应温度对残渣率的影响 由图 3 可以看出,随着液化温度的提高,残渣率出现先下降后增加的趋势,在反应温度为 160℃时残渣率达到最小值。而此后温度达到 180℃时残渣率略有上升,这可能是高温作用使液化产物发生了缩聚反应而导致的。因此,反应温度为 160℃时,液化效果最好。

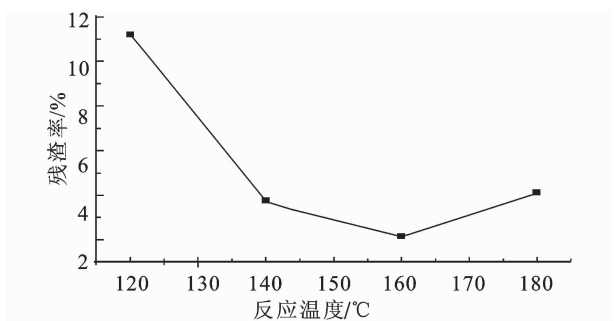


图 3 反应温度对残渣率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on residue rate

2.2.4 反应时间对残渣率的影响 由图 4 可见,随着反应时间的延长,残渣率先减小,当达到 120 min 时,残渣率最小,反应时间延长到 140、160 min 后,残渣率略有上升,这可能是因为在液化一定时间后残渣率会达到最低点,继续延长时间会使液化产物发生缩聚反应,进而导致残渣率的上升。因此,要想在液化时得到理想的液化效果必须合理地控制液化时间。因此最佳的反应时间为 120 min。

根据正交试验的极差分析和各因素对残渣率的影响的综合分析得到较优的液化工艺为:液比为 7:1,催化剂加量为 10%,反应温度为 160℃,反应时间为 120 min,且在此条件下做了验证试验,其残渣率为 0.85%。

2.3 沙柳木粉和液化产物的 FTIR 分析

沙柳木粉苯酚液化前后的 FTIR 波谱分析(图 5)表明,与未经液化的沙柳木粉的波谱相比,液化后

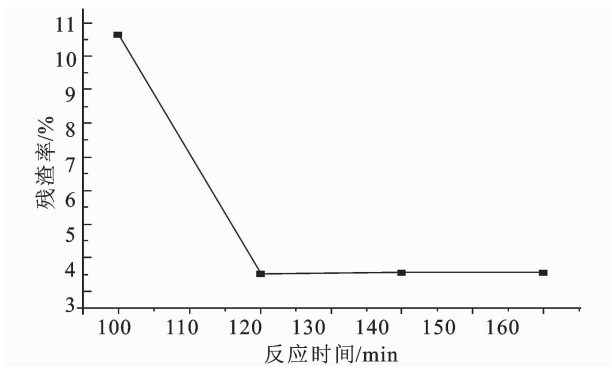


图 4 反应时间对残渣率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on residue rate

的产物在波数 690 ~ 885  $\text{cm}^{-1}$  范围内也发生了很大的变化,峰型变多也变得尖锐,该波段是芳烃 C-H 键的面外弯曲振动的特征吸收,表明芳环上有不同取代基的化合物形成,可以推断苯环上确实发生了取代反应,即沙柳在苯酚液化反应后暴露出更多的官能团,其总体活性也随之增强。在 1 695 ~ 1 503  $\text{cm}^{-1}$  处出现了波峰明显增强的现象,这 2 个峰是芳核及共轭羰基存在的重要标志之一,也是木质素中苯环骨架振动的贡献。其中在 1 512  $\text{cm}^{-1}$  处是芳香族骨架振动,1 593  $\text{cm}^{-1}$  处是 C=O 伸缩振动和芳香族骨架振动,这证明液化使沙柳中的化学组分与苯酚发生了化学交联反应,导致原沙柳化学组分分子结构变化,产生了更多的具有反应活性的芳核衍生物,这意味着整个产物体系活性的提高。在 3 442  $\text{cm}^{-1}$  处,波形变宽是由于残留苯酚以及液化产物中存在大量的羟基。沙柳中纤维素在酸性条件下与苯酚发生液化反应后,在原有的大分子链上与苯酚发生了较多的取代反应。不饱和键的数量增加,同时也产生了更多的具有反应活性的芳核的衍生物,而苯环上取代反应的发生使沙柳在液化后拥有更多的活性官能团。

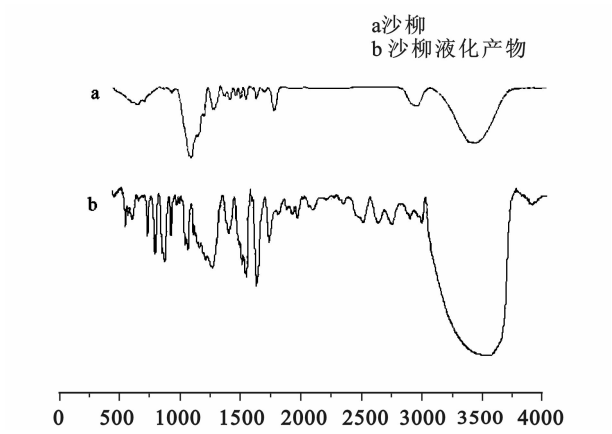


图 5 沙柳木粉与苯酚液化产物的红外光谱图

Fig. 5 FTIR analysis of *Salix* wood powder and liquefied product

### 3 结论与讨论

沙柳液化生成一种新型的高分子材料。这种高分子材料可广泛用于制备胶粘剂模型材料和制造碳素纤维等。

通过正交试验结果表明,液比对液化率影响最大,反应温度次之,催化剂用量和反应时间对液化率影响相对较小。按照正交试验的极差分析结果,筛选出沙柳木粉的优化液化工艺条件为:反应温度 160℃,液比 7 : 1,催化剂加量 10%,反应时间 120 min,液化率为 0.85%。

FTIR 分析结果表明,沙柳木粉在苯酚液化后,木粉中的化学组分与苯酚发生了明显的酚化效应,纤维素大分子链与苯酚发生了较多的取代反应。液化产物中产生了更多的具有反应活性的芳核衍生物和不饱和键,形成了更多的官能团,为沙柳液化产物的下一步有利利用提供了条件。

#### 参考文献:

[1] 张求慧. 木材的苯酚液化及其生成物的树脂化[D]. 北京:北京林业大学,2005.

[2] 符韵林,陈松武,莫引优,等. 马占相思树皮磷酸催化液化及其液化物树脂化的研究[J]. 西北林学院学报,2010,25(6):158-161.

FU Y L, CHEN S W, MO Y Y, *et al.* Phosphoric acid catalyzed liquefaction of *Acacia mangium* bark and resinification of liquefied products[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2010, 25(6):158-161. (in Chinese)

[3] 李俊尧. 四倍体刺槐的苯酚液化及其树脂化[D]. 北京:北京林业大学,2011.

[4] 符韵林,莫引优,覃冠利,等. 桉树树皮液化及液化物的树脂化[J]. 浙江农林大学学报,2011,28(3):466-471. (in Chinese)

FU Y L, MO Y Y, QING G L, *et al.* Liquefaction of *Eucalyptus* bark and resinification of liquefied products[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2011, 28(3):466-471.

[5] 原建龙. 利用苯酚液化落叶松树皮制备树皮基胶粘剂及其表征

研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2009.

[6] 张茜. 花生壳液化及其胶粘剂制备技术[D]. 南京:南京林业大学,2009.

[7] 邹局春,郑志锋,张宏健. 生物质苯酚液化产物在模塑材料中的应用[J]. 林业科技开发,2007,21(2):15-17.

ZOU J C, ZHENG Z F, ZHANG H J. Application of phenol re-sultants of liquefied biomass to molding materials[J]. China Forestry Science and Technology, 2007, 21(2):15-17. (in Chinese)

[8] 马晓军,赵广杰. 木材苯酚液化物的纳米纤维制备工艺[J]. 西北林学院报,2007,22(5):155-158.

MA X J, ZHAO G J. On technology of nanofiber prepared wood liquefaction products in phenol[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2007, 22(5):155-158. (in Chinese)

[9] 刘杨. 竹材液化发泡材料制备及应用基础研究[D]. 南京:南京林业大学,2012.

[10] 王宇红. 秸秆液化发泡材料制备技术[D]. 南京:南京林业大学,2010.

[11] 刘乐群,孙丰文,刘杨,等. 竹材液化制备墙体新材料的研究进展[J]. 木材工业,2012,26(1):15-19.

LIU L Q, SUN F W, LIU Y, *et al.* Overview of bamboo liquefaction research and its applications[J]. China Wood Industry, 2012, 26(1):15-19. (in Chinese)

[12] 湛凡更,欧义芳. 木质纤维原料的热化学液化[J]. 纤维素科学与技术,2000,8(1):44-57.

CHEN F G, OU Y F. Thermo chemical liquefaction of ligno-cellulosic materia[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2000, 8(1):44-57. (in Chinese)

[13] 郑志锋,张宏健,顾继友. 木质生物原料液化研究进展[J]. 云南化工,2004,31(5):27-30.

ZHENG Z F, ZHANG H J, GU J Y. Research progress on woody biomass liquefaction[J]. Yunnan Chemical Technology, 2004, 31(5):27-30. (in Chinese)

[14] 靳丽萍,李亚斌,杨爱荣,等. 沙柳材乙二醇液化工艺研究[J]. 内蒙古农业大学学报:自然科学版,2009,30(3):151-154.

JIN L P, LI Y B, YANG A R, *et al.* Liquefaction of *Salix* in the presence of glycol[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Natural Science Edition, 2009, 30(3):151-154. (in Chinese)