

意大利杨树皮苯酚液化物制备酚醛发泡材料



ZHANG Wen-bo

张文博^{1,2}, 牛敏¹, 孙丁阳¹

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083;

2. 林业生物质材料与能源教育部工程研究中心, 北京 100083)

摘 要: 以苯酚为液化剂对意大利杨树皮粉末进行液化, 获得的液化物树脂化后用于制备发泡材料。结果表明: 1) 意杨树皮在进行液化时, 树皮粉与苯酚的质量比(木酚比)在 1:3 以上获得较好的液化效果; 2) 用硫酸做催化剂的效果比用对甲苯磺酸的效果好, 且随着木酚比的增加, 残渣率降低; 3) 液化反应时, 将苯酚融化使之与树皮粉混合均匀再升温可以显著降低残渣率; 4) 甲醛和 40% NaOH 与液化物的物质的量比、温度以及时间对液化物树脂的黏度影响较大, 进而影响后续的发泡成型; 5) 通过调整树脂化和发泡工艺, 树皮液化物制备获得的发泡材料密度为 0.11 g/cm³, 压缩强度为 2.8 MPa。

关键词: 意杨树皮; 苯酚液化; 树脂化; 发泡材料

中图分类号: TQ351.0

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0129-04

Phenolic Foam Prepared from Liquefaction of Phenolated Poplar Bark

ZHANG Wen-bo^{1,2}, NIU Min¹, SUN Ding-yang¹

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Engineering Research Centre of Forestry Biomass Materials & Energy, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study Italian poplar (*Populus euramevicana* cv. 'I-214') bark was used to prepare phenolic foam by liquefaction. Results obtained were as follows: 1) good liquefaction effect can be gained at bark powder-phenol 1:3 in mass ratio; 2) The catalytic effect of sulfuric acid is superior to toluene-*p*-sulfonic acid. Under the catalytic conditions, residue rate decreased with increase of bark powder-phenol ratio; 3) Residue rate markedly decreases during liquefaction procedure with increasing temperature after blending bark powder with melted phenol homogeneously; 4) Molar ratios of HCHO/phenolated bark and 40% NaOH/phenolated bark, liquefaction temperature and time have significant effect on the viscosity of liquefied bark resin, which has great impact on following foaming procedures; 5) Phenolic foam with a density of 0.11 g/cm³ and a compressing strength of 2.8 MPa was prepared successfully through regulating the conditions of resinification and foaming.

Key words: poplar bark; phenolic liquefaction; resinification; foam material

以意大利杨(意杨)树皮为原料, 通过液化的方法, 研究了制备天然可降解发泡材料的可行性。目前市面上使用的发泡材料几乎都来源于石化等无机化工原料, 产品使用存在的主要问题是回收困难及产生白色污染等等。而树皮作为生物质能源, 其液化物制备的高分子材料具有天然的生物可降解性。因此, 对木材加工剩余物的利用进行全方位的研究具有非常重要的现实意义和深远的历史意义^[1]。国外几年前已经有关于树皮液化效果^[2]及树皮液化制备聚氨酯发泡材料^[3]的研究, 而在国内相关研究还不多见。

1 实验

1.1 意杨树皮粉的制备

取树龄 7~8 年生江苏产意杨 (*Populus euramevicana* cv. 'I-214'), 胸径 15~20 cm, 生材采伐运至实验

收稿日期: 2009-06-30

基金项目: 2008 年度北京市与在京高校重点实验室共建项目(无编号)

作者简介: 张文博(1974-), 男, 云南昆明人, 讲师, 博士, 主要从事木材科学与技术研究工作; E-mail: kmwenbo@gmail.com。

室后,立即剥取树皮(不分内外树皮),清洗、烘干后,磨制为粉末,取通过 180~425 μm 孔径筛子的粉末用于实验。

1.2 实验方法

1.2.1 意杨树皮化学成分的测定 原料中水分、抽出物、Klason 木质素、硝酸乙醇纤维素和综纤维素含量的测定均按照《中国轻工业标准汇编》GB/T 2677. (2~10) - 1993 进行。

1.2.2 树皮的苯酚液化及残渣率的计算 参考张求慧的木材苯酚液化方法^[4],采用 100 mL 三口烧瓶,安装好搅拌装置和冷凝装置。在瓶中加入 2.5 g 树皮粉末试样,以定量的苯酚(苯酚与树皮粉的质量比(木酚比)1:3~1:2)和 4 mmol 对甲苯磺酸(硫酸作催化剂时 2 mmol),将装有试样、液化物和催化剂的烧瓶放入预热至 150 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴中,开动搅拌器和冷凝装置进行液化反应,反应时间 60 min。由于树皮粉末、苯酚、催化剂刚装入三口烧瓶时不能自动混合完全,而液化后再滴加苯酚就会有一部分苯酚粘在瓶口或瓶壁上,也不能与树皮粉很好地接触。于是将所有药品添加完毕后,先在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴锅内进行预热,同时轻轻晃动三口烧瓶,使苯酚融化为液体,与树皮粉末充分接触后把油浴锅温度逐渐升温至目标温度进行液化。反应结束后,从油浴中取出三口烧瓶,用 80% 的 1,4-二氧杂环己烷溶剂稀释反应物,并采用真空泵进行抽真空过滤,玻璃过滤器采用 G2 号,得到滤液和残渣。滤液在 55 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸馏 3 h,以除去溶剂 1,4-二氧杂环己烷,之后将此木材液化物放入玻璃瓶中备用。残渣在干燥箱内 (103 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定后称质量,计算残渣率。残渣率是反映液化效果的重要指标,由以下公式计算:

$$R = W_r / W_0 \times 100\%$$

式中:R—残渣率,%; W_r —树皮粉残渣绝干质量,g; W_0 —液化前树皮粉绝干质量,g。

1.2.3 意杨树皮液化物的树脂化及其黏度的测定 为方便计算,意杨树皮粉末液化物进行树脂化合成时,在合成原料中不再加入苯酚,以树皮粉末液化物作为苯酚的替代物,也就是将树皮粉末液化物的分子质量按苯酚的分子质量带入以下公式计算:

$$\text{甲醛溶液用量} = (\text{树皮粉末液化物} \times \text{物质的量之比} \times 30) / (94 \times \text{甲醛溶液纯度})$$

$$\text{氢氧化钠溶液用量} = (\text{树皮粉末液化物} \times \text{物质的量之比} \times 40) / (94 \times \text{氢氧化钠纯度})$$

根据上述公式,使用 1.2.2 节液化获得的树皮粉末液化物、40% 的 NaOH 溶液和甲醛溶液按照一定的物质的量之比 $n(\text{NaOH}):n(\text{液化物})0.3:1$, $n(\text{甲醛}):n(\text{液化物})1.3:1$ 加入到 1000 mL 三口烧瓶中,将温度计插入三口烧瓶的一个口,放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,开动冷凝器和搅拌器,充分搅拌 5 min。以 15 min 升高 10 $^{\circ}\text{C}$ 的温度升到 70 $^{\circ}\text{C}$ 。在 70 $^{\circ}\text{C}$ 温度下反应 10 min,然后继续升温到 90 $^{\circ}\text{C}$,在此温度下反应 80 min,此时树脂的黏度基本达到发泡工艺的要求(树脂常温下呈黏稠状)。树脂的黏度利用旋转黏度计测定。

1.2.4 发泡材料的制备 取 20 g 树脂放入 200 mL 烧杯中,依次加入固化剂(对甲苯磺酸-磷酸质量比 2:1)10%~20% (以树脂质量计,下同)、表面活性剂(Tween 80)1%~5%、发泡剂(正戊烷)5%~10% 及填料(淀粉)1%~2%。将上述混合物进行充分的搅拌,混合均匀,再加入催化剂(98% 硫酸)2%,搅拌 1~2 min 后,混合物倒入 500 mL 烧杯中,放置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中发泡 50 min,继续升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,充分固化 1 h,冷却、脱模,得到黄褐色发泡材料。以上各组分以不同配比通过正交试验获得优化树脂发泡材料制备工艺。

2 结果与讨论

2.1 意杨树皮的化学组分

经实验测得,意杨树皮的各化学组分及抽提物含量如表 1 所示。表 1 中也给出了意杨树皮粉和木粉化学组分及各抽提物含量的比较。

从表 1 中可以看出,树皮的 1% NaOH 的抽出物含量和木质素含量都要明显高于木粉,而综纤维素的含量却低于木粉。从木材组成的角度考虑,木质素的结构虽然较纤维素和半纤维素更复杂,但是在木材液化过程中,木质素具有较高生物活性,更容易发生变化,液化时木质素先从木材中溶出。由于树皮

木质素含量高于木材,综纤维素含量低于木材,使树皮充分具备了液化的可能性。

从表1中还看出,意杨树皮中1% NaOH的抽出物含量也较高,这说明树皮中含有大量与1% NaOH互溶的物质。这些物质可能溶解在液化物的溶液中,可能参与到液化的反应中,也可能不溶于液化的环境而成为残渣,因此液化过程往往表现得较复杂。

另外,表1中也列出了杉木树皮化学组分含量^[5]。与意杨树皮相比较发现:杉木树皮含有较高成分的1% NaOH及冷、热水抽出物(分别为47.49%及7.48%、15.40%);较低的木质素(39.15%);而纤维素(27.15%)则大体相当。这表明杉木树皮中的多酚类物质、多糖及色素较多,而酚酸类物质含量较低。由此,可以推断意杨树皮应该具有较好的液化反应性,液化产物也具有较高的得率。

表1 意杨树皮和木粉的化学组成

Table 1 Chemical composition of poplar bark powder and wood powder

%

原料 materials	抽提物 extracts				木质素 lignin	纤维素 cellulose	综纤维素 holocellulose	灰分 ash
	1% NaOH	冷水 cool water soluble	热水 hot water soluble	苯-醇 benzene-alcohol				
意杨树皮 <i>P. euramericana</i> cv. bark	31.22	2.92	8.84	4.09	51.47	28.09	54.70	2.75
杉木树皮 <i>C. lanceolata</i> bark	47.49	7.48	15.40		39.15	27.15		
意杨木粉 poplar wood powder	20.12	1.03	3.15	2.01	22.37	27.17	77.64	1.05

2.2 不同催化剂和不同木酚比的影响

为了比较有机酸与无机酸催化效果的差异,将意杨树皮粉在苯酚液体中用硫酸和对甲苯磺酸作为催化剂,使其在常压下进行液化反应,液化反应温度为150℃,反应时间为60 min。比较液化效果,结果见表2。

表2 不同催化条件下意杨树皮液化的残渣率

Table 2 Residue rate of bark liquefaction with two different catalysts

催化剂种类 catalysts	催化剂用量/mmol dosage	$m(\text{树皮 bark powder}) : m(\text{苯酚 phenol})$	
		1:2	1:3
98% H ₂ SO ₄	2	10.55	9.56
对甲苯磺酸 toluene- <i>p</i> -sulfonic acid (PTSA)	4	15.90	13.75

由表2可知,以硫酸为催化剂的液化效果比对甲苯磺酸好,经60 min液化反应后的残渣率在9%~11%之间,而以对甲苯磺酸为催化剂经60 min液化反应后的残渣率在13%~16%之间。在同一催化剂条件下,残渣率与木酚比也有很大的关系:木酚比为1:2时液化不完全,残渣率较高;木酚比为1:3时残渣率较低。随着木酚比的增大,残渣率降低。

2.3 液化物制得酚醛树脂的性质

2.3.1 影响发泡效果的因素 前人对酚醛树脂泡沫的常规制备做过大量的研究,总结出影响泡沫效果的因素分别为树脂的黏度、树脂的固含量、发泡剂、表面活性剂、固化剂和温度。王军晓^[6]认为,树脂的黏度和固含量是影响泡沫体性能的极重要的参数,黏度过大或过小都会造成实验的失败。通常根据泡沫体的用途,在保证泡沫体质量的条件下,黏度控制在2 000~4 000 mPa·s,固含量控制在78%~81%;温度控制在70~80℃,固化剂用量定为树脂用量的18%,发泡剂用量为树脂用量的8%~10%。

2.3.2 液化物的黏度 液化物的树脂化时间越长,树脂的黏度越大;且在80 min后,黏度急剧上升,几乎达到旋转黏度计无法测定的程度。将反应时间120和100 min的树脂倒入烧杯中,常温下放在室内半天,则树脂最终完全固化,无法搅拌。而反应80 min的树脂,虽然黏度也很大,常温下呈浆糊状,但取其用于发泡,发泡效果却较好。因此,本研究的树脂化工艺定为: $n(\text{NaOH}) : n(\text{液化物}) 0.3 : 1$, $n(\text{甲醛}) : n(\text{液化物}) 1.3 : 1$,温度90℃,时间80 min。

2.3.3 发泡剂的选择 发泡剂对泡沫体的密度影响很大。增加发泡剂用量,能够降低泡沫材料的密度,反之则增大泡沫体的密度。发泡剂通常分为吸热型发泡剂和放热型发泡剂,本研究选 NaHCO_3 (吸热型)和正戊烷(放热型)两种发泡剂对比实验。结果表明正戊烷的发泡效果比碳酸氢钠好,碳酸氢钠在发泡初期反应过快,待完全搅拌均匀后,发泡体生成的 CO_2 有很大部分逸出,最终大大降低了发泡剂的效果。而正戊烷虽然在室温下易挥发,但在快速搅拌过程中,伴随着体系的放热,最后使得发泡较成功。

2.3.4 表面活性剂和固化剂的选择 表面活性剂选择 Tween 80, 固化剂选择对甲苯磺酸和磷酸,其中对甲苯磺酸与磷酸的质量比为 2:1。

2.3.5 发泡材料的制备工艺 通过大量的实验得出可行的发泡工艺为:发泡剂正戊烷用量 8%, 固化剂用量 18% (磷酸 6%, 对甲苯磺酸 12%), 表面活性剂 Tween 80 用量 2%, 温度 50 °C 或室温 30 °C。

2.3.6 发泡材料的性质 制得的酚醛发泡材料(见图 1), 经测量:表观密度为 0.11 g/cm^3 , 压缩强度为 2.8 MPa, 属于密度中等强度发泡材料。

从整个发泡实验过程来看,酚醛泡沫的制备对树脂黏度的要求很高。整个实验过程中进行过多组实验,树脂黏度大,导致泡沫密度较大,但是尺寸稳定性不太好,泡沫体有些脱落的现象;树脂黏度太小,发泡的初始阶段虽然可以形成有效的孔状构造,但是随着发泡过程的进行,形成的空孔因强度较弱而发生塌陷。下一步的工作将要围绕如何解决发泡后成型及形状稳定的问题。



图 1 树皮液化物制备的发泡材料

Fig. 1 Foam prepared from liquefied poplar bark

3 结论

对意杨树皮用不同的催化剂和树皮粉与苯酚质量比(木酚比)进行液化,液化物制成酚醛树脂,用酚醛树脂再制作发泡材料,并对其强度进行测定,得到以下结论:

3.1 意杨树皮在进行液化时,木酚比在 1:3 时获得较好的液化效果。

3.2 用硫酸作催化剂的效果比用对甲苯磺酸的效果好,且随着木酚比的增加,残渣率降低。

3.3 液化反应时,将苯酚融化使之与木粉混合均匀再升温可以显著降低残渣率。

3.4 甲醛和 40% NaOH 与液化物的物质的量比、温度以及时间对液化物树脂的黏度影响较大,进而影响后续的发泡成型。

3.5 在可行的树脂化和发泡工艺条件下,树皮液化物制备获得的发泡材料密度为 0.11 g/cm^3 , 压缩强度约为 2.8 MPa。

参考文献:

- [1] 那斌,彭小琴,郭晓磊. 树皮的综合利用[J]. 木材加工机械,2008(5):32-36.
- [2] MUN S P, PATRICK J J, IAN A G. Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during phenol liquefaction of *Pinus radiata* bark [C]// Proceeding of IAWPS2003 International conference of forest products better utilization of wood for human, earth and future. Korea: Daejeon, 2003:21-24.
- [3] 戸渡智子, 芦谷竜矢, 立石麗, et al. スギ樹皮由来ポリウレタンフォームの調整とその性質[J]. 木材工業(日本), 2007, 62: 358-363.
- [4] 张求慧. 木材的苯酚液化及其生成物的树脂化[D]. 北京:北京林业大学博士学位论文, 2005:6.
- [5] 黄儒珠, 林巧佳. 杉木树皮制木材用胶粘剂的研究[J]. 福建林学院学报, 1995, 15(2): 129-135.
- [6] 王军晓. 可发性酚醛树脂合成及泡沫体性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学博士学位论文, 2005:6.