

苯甲基化木材溶液代替聚醚多元醇使用的研究

程发 王东华 魏玉萍 赵雪峰 张镜吾

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

摘 要 将苯甲基化木粉溶于四氢呋喃中,可以代替聚醚多元醇制备热固性材料.以木材溶液的羟基值为指标,针对下层粘稠状物质,考察了不同溶液化条件对木材溶液活性羟基值的影响,并利用色质联用考察了苯甲基化木粉溶液化后上层清液中的组成.实验证明,木材溶液能够代替聚醚多元醇使用的是下层的粘稠状物质.同时实验结果表明,为了保证木材溶液制得的热固性材料具有足够的强度,溶液化时间应低于6 h,液固比低于6:1.使用HCl与H₃PO₄的混合酸比使用单一酸的催化效果更好.

关键词 苯甲基化木材, 溶液化, 羟基值

木材中的主要成分纤维素、半纤维素和木质素都含有丰富的羟基,其中纤维素是由 β -D-葡萄糖通过1,4 苷键连接形成的线形高分子,这就为我们提供了一种可能,即如果木材可以代替聚醚多元醇制备热固性材料,那么不仅可以降低材料的生产成本,而且可以解决资源的浪费问题.同聚醚多元醇相比,木材是一个多元体系,并且支化点多,最重要的是木材中存在纤维素的结晶结构及木质素、半纤维素形成的网状结构,木材上的羟基包埋在里面不能参与反应.解决这一难题的主要途径,就是将木材溶液化.在文献中,均使用苯酚、多元醇等含有大量羟基的试剂做溶剂^[1,2].为了提高木材的可溶性,本文以四氢呋喃作溶剂在木材上引入了体积较大、极性较小的苯甲基,来破坏木材中的氢键结构,使溶剂分子充分扩散进入木材内部导致木材溶液化.用滴定法测定了其不同溶液化条件下所得粘稠物的羟基值,并考察了不同增重率的苯甲基化木材及不同溶液化条件对木材羟基值的影响,为了进一步探讨苯甲基化木材的溶解机理,还考察了苯甲基化木材溶液化后上层清液中的组成,证明木材中确实含有大量潜在的羟基,据此可以通过控制溶液化参数来改变木材溶液的羟基值,由优化条件制得的聚氨酯胶粘剂,其最高剪切强度可达4.67 MPa^[3].

1 试验部分

1.1 原料与试剂

将东北红松锯屑干燥后粉碎至40~60目,烘干,加入氯化苄、NaOH反应后可得苯甲基化木材^[4].由于木材化学组分的非均一性,很难甚至不可能用一般计算纤维素衍生物取代度的方法来计算木材的取代度,因此只能用苯甲基化木的增重率(WPG)来表征木材的醚化反应程度.将制得的苯甲基化木粉碎至40~60目后备用,所有试剂均为分析纯,未经进一步处理.

1.2 苯甲基化木粉的溶液化

在配有机械搅拌和球形冷凝管的100 mL三口瓶中,加入4 g不同增重的苯甲基化木粉、一定量的溶剂及催化剂,于60℃下反应一定的时间.将所得产品静置分层,取出上层清液进行色质联用分析,对下层粘稠状物质测其羟基值.

1.3 色质联用分析

HP5890 II型色谱,HP5971A型质谱,气化温度为250℃,离子源温度为180℃,系统程序升温至80℃后停留2 min,然后以25 K/min的速度升到280℃.

通过色谱分析,将化合物分离,分离结果如色谱图的各个峰所示,然后将分离出来的各种物质直接导入质谱,得到的质谱图与标准谱图相对照便可知化合物的结构.图1给出了化合物B的质谱图与标准谱图的对应关系,其它化合物的推断方式与此类似.

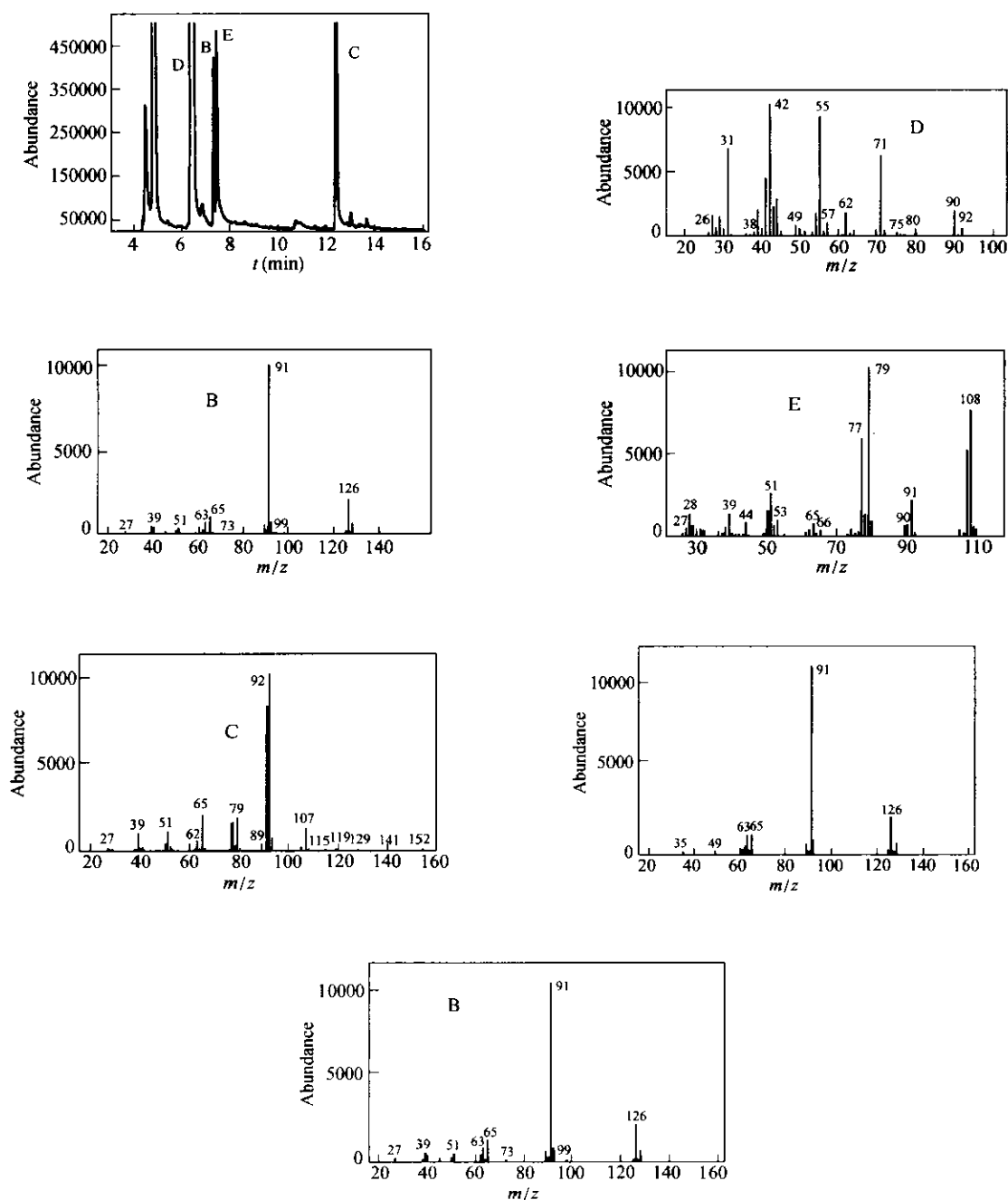
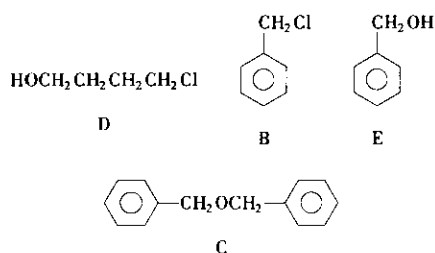


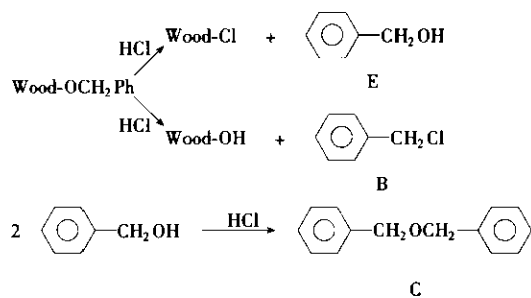
Fig. 1 GC-MS analysis of the upper solution

分析结果表明,上层清液中主要有以下物质:

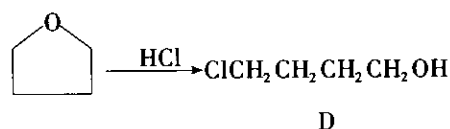


从中可以看出,B、C、E均为芳香族化合物,我们认为其来源主要有二:一是木质素酸降解的产

物,二是苯甲基化木材上的苯甲基在HCl作用下,从木材基体上脱落而形成的.其历程如下式所示:



而化合物 D 是四氢呋喃在 HCl 作用下开环的结果:



1.4 木材溶液羟基值的测定

1.4.1 酸数的测定 20 mL 二氧六环、5 mL 蒸馏水混合均匀后,用 0.1276 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00,消耗碱体积为 A。

将 2 g 溶液化木材、20 mL 二氧六环及 5 mL 蒸馏水混合均匀后,用 1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00,消耗碱体积为 B,则酸数计算公式如下:

$$\text{酸数} = (B - A) \times \frac{N}{W}$$

式中 N 为 NaOH 标准溶液的物质的量浓度; W 为加入苯甲基化木材溶液的质量。

1.4.2 酰化试剂空白实验消耗碱体积的测定 称取 7.5 g 邻苯二甲酸酐溶于 50 g 二氧六环中,制得酰化试剂 E;称取 1.21 g 咪唑溶于 50 g 二氧六环中,制得酰化试剂 F 静置 3 天以上待用。

分别量取酰化试剂 E 和酰化试剂 F 各 6.25 mL 混匀于带球形冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中,在 110℃ 下加热 20 min,然后置于室温下冷却。30 min 后,加入 25 mL 二氧六环和 12.5 mL 蒸馏水,水解 30 min,再用 0.1276 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到 pH 值为 7.00,所消耗的碱体积为 C。

1.4.3 木材溶液羟基值的测定 羟基值测定方法原理,借鉴 Kurimoto^[2] 等的方法,以咪唑为催化剂,苯酐为酰化剂,二氧六环为溶剂来测定苯甲基化改性木材溶液的活性羟基值。其中酰化试剂咪唑和苯酐能形成络合物,这种络合物能和活泼羟基发生酰化,并产生咪唑阳离子,咪唑阳离子失去氢离子后,可以重复催化反应进行,这样木材溶液中的羟基在催化剂咪唑作用下,就能与苯酐进行定量反应,过量的苯酐反应完成后水解成酸,用氢氧化钠滴定之。

将 0.5 g 苯甲基化木材溶液和 6.25 mL 酰化试剂 E、6.25 mL 酰化试剂 F 混合均匀于带有球形冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中,在 110℃ 下加热 20 min 后于室温下冷却 30 min,然后加入 25 mL 二氧六环和 12.5 mL 蒸馏水,水解 30 min 后再用 0.1276 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到 pH 值为

7.00,所消耗的碱体积记为 D。则羟基值计算公式如下:

$$\text{羟基值} = (D - C) \times \frac{N}{W} + \text{酸数}$$

式中 N 为 NaOH 标准溶液的物质的量浓度; W 为加入苯甲基化木材溶液的质量。

1.4.4 四氢呋喃开环反应对木材溶液羟基值的影响 色质联用结果表明,四氢呋喃在酸性条件下会发生开环反应,从而干扰木材溶液羟基值的测定,因此本文考察了四氢呋喃开环反应后形成的羟基对体系羟基值的影响。空白实验结果表明,24 mL 四氢呋喃在 1 mL HCl 作用下于 60℃ 下反应 6 h 后,其羟基值为 1.928 mg KOH/g 溶液,相应条件下木材溶液的羟基值为 48.682 mgKOH/g 木材溶液,约占 3.9%,可见影响较小,因此在以后的实验中均可忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 液化时间对羟基值的影响

从图 2 中可以看出,当溶液化时间由 4 h 延长至 6 h 时木材溶液羟基值迅速由 280 mg KOH/g 木粉升至 593 mg KOH/g 木粉,继续延长长时间,羟基值略有下降。这是由于苯甲基化木材的溶液化过程是一个溶剂分子逐步扩散入木材内部,破坏木材中的氢键结构及结晶结构,使木材在酸性条件下发生降解的过程。也即分子较小、结构简单且不含支链的极性溶剂四氢呋喃具有穿透到纤维素、半纤维素、木质素片间的可能,并引起片间氢键的破坏。同时四氢呋喃中有一对孤对电子,作为电子给予体,可以与木材中羟基上的氢原子形成氢键,从而破坏了木材中的链间氢键,这就使木粉逐渐溶胀,再加上酸催化降解,其中有的键断裂形成小分子溶于上层清液中。当溶液化时间较短时,木材中仍存在大量的氢键结构,木材上的羟基相互作用形成氢键,导致具有反应活性的羟基数目较低。随着溶液化时间的延长,四氢呋喃与木材上的羟基相互作用,破坏了木材中的氢键结构,同时木材在酸性条件下发生降解,因此羟基值迅速增大。当溶液化时间超过 6 h 后,具有反应活性的羟基值数目较大,相互之间发生再缩聚^[2,5],这种缩聚作用要大于溶剂的浸透作用,因而使羟基值略有下降。

2.2 溶剂用量对羟基值的影响

图 3 为四氢呋喃溶剂用量对于苯甲基化木材

溶液羟基值的影响,以 4 g 增重率为 142.5% 的苯甲基化木粉为基准,从图 3 可以看出,四氢呋喃用量对木材溶液羟基值的影响较大,特别是当木粉质量(g)与四氢呋喃的体积(mL)比值由 1:4 升至 1:8 时,羟基值增大了 974 mg KOH/g 木粉.这可能是由于四氢呋喃体积小、极性大,并且作为电子给予体,可以与木材中羟基上的氢原子形成氢键,从而破坏了木材中的链间氢键,使木材上的羟基裸露出来所致.

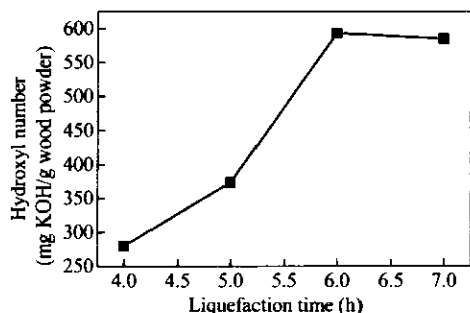


Fig. 2 Influence of liquefaction time on the hydroxyl number of liquefied wood

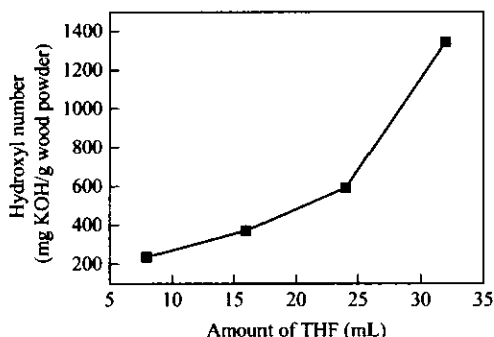


Fig. 3 Influence of the amount of solvent on the hydroxyl number of liquefied wood

2.3 苯甲基化木粉增重率对羟基值的影响

图 4 为苯甲基化木粉增重率对木材溶液羟基值的影响.从中可以看出,随增重率的提高,羟基值增大.这是由于木材经苯甲基化改性后,部分羟基被封闭,从而显著破坏了木粉中的氢键结构及结晶结构,同时苯甲基的引入使得木材结构变得疏松,有利于溶剂分子扩散入木材内部使木材溶解.

由上层清液的色质联用图中可以看出,在苯甲基化木材的溶解过程中,由于苯甲基脱落溶于四氢呋喃的盐酸溶液中,生成了少量的苯醇,因此似可认为改性木粉增重率的提高也是导致活性羟

基值升高的原因之一.

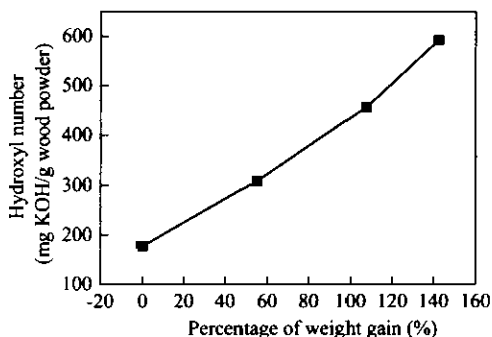


Fig. 4 Influence of the percentage of weight gain on the hydroxyl number of liquefied wood

2.4 酸种类及用量对羟基值的影响

图 5、图 6 分别为用 HCl 和 H_3PO_4 作催化剂时羟基值随酸用量的变化趋势图.可以看出,以 HCl 或 H_3PO_4 作催化剂时,随酸用量的增大,羟基值变化趋势大致相同,均出现一最大值,但由于 H_3PO_4 的酸性远远低于 HCl,因而以 H_3PO_4 为催化剂时,羟基值均低于相同用量的 HCl 为催化剂时的羟基值.以 HCl 为催化剂时,当 HCl 用量为

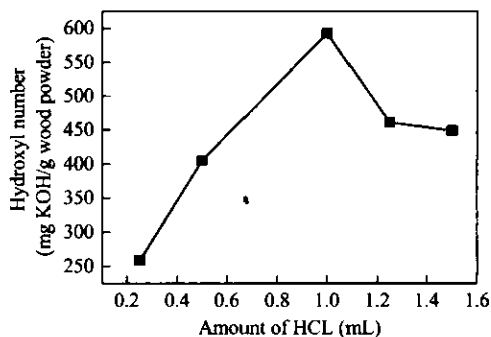


Fig. 5 Influence of the amount of HCl on the hydroxyl number of liquefied wood

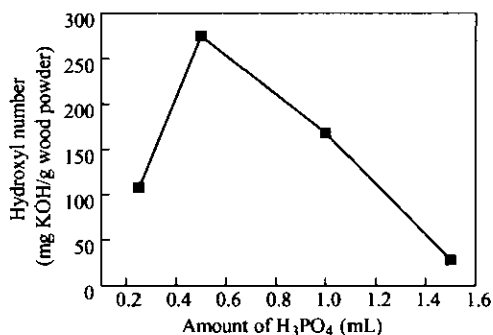


Fig. 6 Influence of the amount of H_3PO_4 on the hydroxyl number of liquefied wood

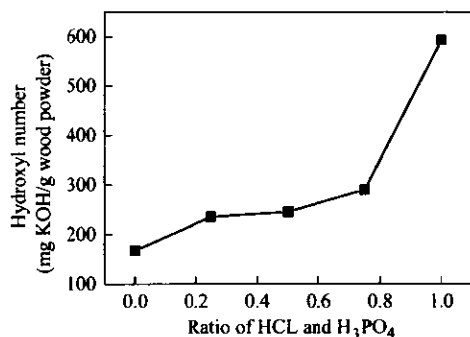


Fig. 7 Influence of the ratio of HCl and H₃PO₄ on the hydroxyl number of liquefied wood

1 mL 时,羟基值达到最大值 593 mg KOH/g 木粉,以 H₃PO₄ 为催化剂时,当 H₃PO₄ 用量为 0.5 mL 时,最大羟基值为 275 mg KOH/g 木粉.因此 HCl 作催化剂时可以抑制木材组分的再缩聚作用,但从应用角度分析,羟基值越大,说明木材氢键结构破坏越大,木材降解越严重,作为材料使用时不能

提供足够的强度,因此木材溶液制备热固性材料时用 H₃PO₄ 作催化剂时效果较好.

为了综合二者的优点,考察了以 HCl 与 H₃PO₄ 的混合酸总量为 1 mL 作催化剂时,HCl 与 H₃PO₄ 的配比对木材溶液的羟基值的变化,结果见图 7.从图中可以看出,当 HCl 用量低于 0.75 mL 时,羟基值随 HCl 用量的增大而增大的趋势减慢.当 HCl 用量为 0.75 mL 时,同未加 HCl 时相比,羟基值仅升高 22 mg KOH/g 木粉.比较图 5、图 6 和图 7 可以看出,混酸的催化效果比单一酸的催化效果好.

综上所述,木材经苯甲基化改性后,溶解性能得到显著的提高.苯甲基化木材溶液化后下层粘稠状物质可以代替聚醚多元醇使用.通过控制溶液化参数可以控制木材溶液的羟基值.为了保证制得的热固性材料有足够的强度,在本实验条件下,溶液化时间应低于 6 h,液固比低于 6:1.与单一酸相比 HCl 与 H₃PO₄ 混合酸的催化效果更好.

REFERENCES

- 1 Lin L, Yoshioka M, Yao Y, Shiraishi N. *J Appl Poly Sci*, 1994, 52: 1629 ~ 1636
- 2 Kurimoto Y, Doi S, Tamura Y. *Holzforchung*, 1999, 53: 617 ~ 622
- 3 Wei Yuping, Wang Donghua, Cheng Fa. *Chemistry and Adhesive*, 2001, (1): 8 ~ 10
- 4 Wang Donghua, Cheng Fa, Feng Jianxin, Xia Daozhu, Zhang Jingwu. *Journal of Tianjin University*, 2000, 33: 806 ~ 810
- 5 Heitz M, Brown A, Chornet E. *Can J Chem Eng*, 1994, 72: 1021 ~ 1027

STUDIES ON LIQUEFIED BENZYLATED WOOD USED AS POLYOLS

CHENG Fa, WANG Donghua, WEI Yuping, ZHAO Xuefeng, ZHANG Jingwu

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The benzylated wood dissolved in tetrahydrofuran, the solution may be used as polyols to prepared the thermoset materials. Hydroxyl number of the lower solution of liquefied benzylated wood was studied to determine the effect of the liquefaction conditions on the degree of liquefaction of benzylated wood, and the upper solution of liquefied benzylated wood was studied with GC-MS. It is proved that it was the dense products in the lower solution of liquefied benzylated wood that can be used as polyols. In order to maintain the strength of the thermoset materials made from benzylated wood, the liquefaction time and the liquid ratio should be no more than 6 h and 6:1, respectively, and it was also elucidated that the mixture of HCl and H₃PO₄ is better than HCl or H₃PO₄ alone.

Key words Benzylated wood, Liquefaction, Hydroxyl number