

竹粉酚化配方和工艺条件的研究

方向宏¹,方红霞²

(1.黄山市华惠精细化工有限公司,安徽 黄山 245061; 2.黄山学院 应用化学研究所,安徽 黄山 245041)

摘要:以苯酚为液化试剂,对竹粉在热酸催化条件下进行酚化。采用红外光谱测试了木质素在酸催化条件下酚化改性后的结构变化,结果通过酚化反应羟基含量显著提高,并产生了新的具有不同取代基的苯环结构。采用单因素实验法,研究了竹材在苯酚液中催化剂、催化剂用量、反应温度、反应时间、酚竹比等因素对液化效率的影响。在此基础上采用正交实验法,得出竹粉酚化最优配方和工艺。结果表明,在 103℃下,以浓盐酸为催化剂,添加苯酚量的 5%,反应时间为 80min,苯酚与竹材的质量比为 3:1 时,竹材液化效率达到 80.18%。

关键词:竹粉;酚化;盐酸;液化效率

中图分类号:TQ433 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-447X(2010)03-0035-03

由于天然高分子大多具有难溶、难熔和低活性的特点,很难被直接加工和利用。近年来新开辟的研究领域-热化学液化技术,采用酚类或多羟基醇等液化试剂,在热和酸催化条件下,将难溶、难熔的天然高分子纤维原料液化成为具有一定活性基团的可利用的低分子物质。^[1-4]竹子成材快、产量高,特别是我国竹类资源极其丰富,对竹材的研究开发可以缓解由于木材的过度开发与利用而带来的生态失调问题。^[5-6]本研究以竹材下脚料竹粉为原料,采用单因素和正交试验方法,探讨了在酸催化条件下,竹材下脚料-竹粉在较低温度和低含量酸性催化的温和条件下,其液化效率的影响因素,并深入分析了液化前后竹粉及其液化残渣组分结构。最终得到了液化竹粉的优化配方和工艺,进一步为竹基材料的应用和竹基复合材料的研究开发提供理论基础。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

竹粉(黄山金泰竹业有限公司竹材加工下脚

料),经 40 目筛网过筛后得到,在 105℃下,干燥 2h,置入干燥器中备用。苯酚、硫酸、盐酸、磷酸、乙醇均为 AR 级(宜兴市辉煌化学试剂厂)。

1.2 竹粉的酚化与分离

将一定量的苯酚置于装有搅拌器、冷凝管、热电偶的四颈烧瓶中,加入一定量(设其重量为 M1)的竹粉与催化剂,加热至一定温度保温反应一段时间得到酚化产物。将酚化产物冷却至 80℃左右,趁热抽滤,得到黑褐色具有很好流动性的酚化液。先用 70-80℃的热水冲洗残渣 2-3 次,再用乙醇冲洗残渣至白色,将所得的白色物质在 120℃烘干至恒重,即得到竹粉液化残渣,称重(设其重量为 M2)。将获得的黑褐色有机流动相置于真空干燥箱烘干至恒重(80℃、真空度-0.09MPa),即得酚化后竹粉。按公式计算残渣: $W\% = (M2/M1) * 100\%$,液化效率为 100%-残渣率。

2 结果与讨论

2.1 竹粉液化产物的红外光谱分析

竹粉和液化后竹粉的红外光谱如图 1 所示。

收稿日期:2009-02-20

基金项目:黄山市重点科技计划基金资助(2007ZG-12)

作者简介:方向宏(1971-),安徽屯溪人,黄山市华惠精细化工有限公司总经理,工程师,从事涂料、胶粘剂、绿色复合材料等产品的研发工作。

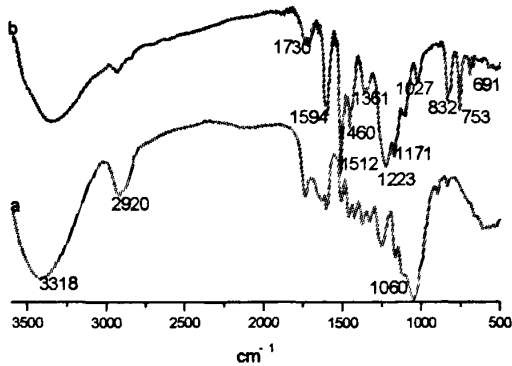


图 1 液化前后竹粉的红外光谱图 a-竹粉; b-液化后竹粉

如图 1 中 b 曲线可看出酚化后的竹粉的红外光谱图发生了较大的变化,峰型变得窄而尖。对比液化前的图谱 a,变化依次表现为,3318cm⁻¹的羟基特征峰向低频移动至 3353cm⁻¹,表明游离羟基明显降低,氢键化作用增强;2920cm⁻¹处亚甲基特征吸收峰强显著降低,结合代表多糖分子环状 C-O-C 的 C-O 伸缩振动峰 1060cm⁻¹显著减弱,可以断定多糖环状分子链发生了降解变化,醚键发生断裂;1594cm⁻¹和 1512cm⁻¹两处的芳香环骨架伸缩振动峰相对强度显著增强,而且 1512cm⁻¹处的吸收峰强相比 1594cm⁻¹显著增大,峰型变得尖锐,说明酚化后具有芳香性的组分增多,可能是由于液化产物中木质素组分含量增多或结合酚组分增多;在 1223 cm⁻¹代表酚类的 C-O 伸缩振动和 O-H 面内弯曲振动吸收峰;1027cm⁻¹处的出现了仲醇和醚 C-O 伸缩振动吸收峰显著增强;^[6]在 900cm⁻¹以下出现了新的芳香环 C-H 面外变角振动特有的谱带和苯环取代谱带,分别位于除了代表芳香环 C-H 弯曲振动峰 832cm⁻¹之外的 753cm⁻¹和 691cm⁻¹处。^[7]结合以上图谱变化特点,表明纤维素的环状链或脂肪醚键发生断裂,竹粉中各组分在酚化过程中形成更多酚羟基,并生成了具有新的取代基的苯环衍生物,大大提高了竹粉的反应活性。

2.2 单因素实验法探讨液化影响因素

2.2.1 催化剂种类对液化效率的影响

以苯酚为液化介质,在苯酚/竹粉比为 3:1(质量比),液化温度为 100℃,液化时间为 60min,催化剂用量为苯酚与竹粉总质量的 5%的条件下,分别用浓硫酸、浓盐酸、浓磷酸作催化剂液化竹粉。结果表明,在上述同等条件下,用浓盐酸作催化剂的液化效率最高,液化效率为 69.42%,浓硫酸次之,为 67.86%,浓磷酸最差,为 54.33%。综合液化效率、环

保与安全等因素,宜选择浓盐酸作为催化剂。

2.2.2 催化剂用量对催化效率的影响

采用上述配方和工艺,用浓盐酸作催化剂,催化剂用量分别为苯酚用量的 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%时,考察对液化效率的影响。实验结果如图 2 所示,当催化剂用量为 1%时,几乎无液化,当催化剂用量为达到 4-6%时,液化效率达到 70%左右。随着催化剂用量的进一步提高,液化效率略呈下降趋势。故此我们选择催化剂用量为 5%。

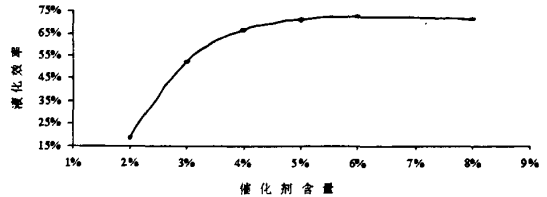


图 2 催化剂用量对液化效率的影响

2.2.3 反应温度对液化效率的影响

采用上述配方和实验工艺,将反应温度分别设定为 93、98、103、108℃,考察对液化效率的影响。实验结果如图 3 所示,液化效率随着温度的提高而增大,当温度增大至 104℃后,液化效率变化不大。

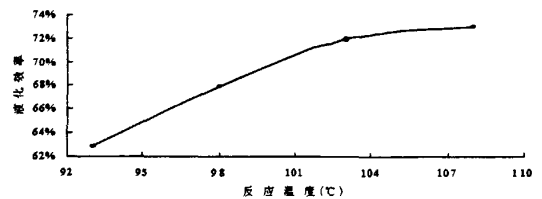


图 3 反应温度对液化效率的影响

2.2.4 反应时间对液化效率的影响

采用上述配方和实验工艺,将反应时间分别设定为 60、70、80、90、100min,考察对液化效率的影响。实验结果如图 4 所示,液化效率随着反应时间的延长而增大,达到 80min 左右,液化效率达到最大值,继续延长反应时间,液化效率呈下降趋势。

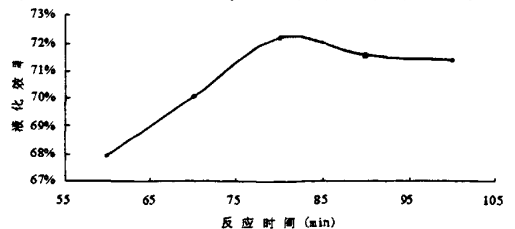


图 4 反应时间对液化效率的影响

2.2.5 酚竹比对液化效率的影响

采用上述配方和实验工艺,将酚竹比分别设定为 9:1,6:1,5:1,4:1,3:1,2:1,考察对液化效率的影响。实验结果表明液化效率随着竹粉含量的降低而

增大。当竹粉含量达到 20%(即:酚竹比为 5:1)时,液化效率变化不大。

2.3 正交实验法优化配方工艺

为确定一种液化竹粉最佳的配比和工艺,本实验上述根据单因素实验的结果,采用盐酸为催化剂,选定催化剂用量、反应时间、反应温度和酚竹比 4 因素,并分别选用 3 水平,进行正交设计方法,具体实验设计方案见表 1,实验结果分析见表 2。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验设计

因素与水平	反应温度/℃/A	反应时间/min/B	酚竹比/C	催化剂用量/%/D
水平 1	98	60	3:1	3
水平 2	103	80	5:2	5
水平 3	108	100	2:1	7

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果分析

因素与水平	A	B	C	D	液化效率
方案 1	98	60	3:1	3	69.30%
方案 2	98	80	5:2	5	73.55%
方案 3	98	100	2:1	7	69.96%
方案 4	103	60	5:2	7	73.46%
方案 5	103	80	2:1	3	73.94%
方案 6	103	100	3:1	5	77.18%
方案 7	108	60	2:1	5	73.22%
方案 8	108	80	3:1	7	75.07%
方案 9	108	100	5:2	3	73.01%
极差	0.040	0.022	0.014	0.025	

表 2 列出了 3 水平 4 因素 $L_9(3^4)$ 正交实验结果,我们可以得出,影响催化效率的因素主次为:A>D>B>C,即反应温度>催化剂用量>反应时间>酚竹比。最佳的反应条件是:A2D2B2C1,即反应温度:103℃;催化剂用量:5%;反应时间:80min;酚竹比:3:1。按照最佳配方所得的液化效率为 80.18%。

3 结论

采用热酚化技术,在低温和少量酸的常压条件

下,对竹材下脚料-竹粉进行热化学酚化处理。酚化后竹粉与竹粉的红外光谱测试结果表明,酚化后的竹粉,其纤维素的环状链或脂肪醚键发生断裂,竹粉中各组分在酚化过程中形成更多酚羟基,并生成了具有新的取代基的苯环衍生物,提高了反应活性。

通过单因素实验和正交实验,优化出竹材液化的最佳配方和工艺条件为:催化剂为浓盐酸,催化剂用量为苯酚量的 5%,反应温度为 103℃,反应时间为 80min,酚竹比为 3:1。本研究为竹材下脚料的材料化应用提供理论基础,制备得到的液化液可以作为酚醛胶粘剂的原料制备竹基酚醛树脂。

参考文献:

- [1]KOBAYASHI M, ASANAO T, KAJIVAMA M, TOMITA B. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol[J]. Wood Science and Technology, 2004, 50: 407-414.
- [2]LEE S H, TERAMOTO Y, SHUAUSHU N. Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to Novolak-type phenolic resin [J]. Applied Polymer Science. 2002, 83:1473-1481.
- [3]ZHANG Q H, ZHAO G J, JIE S J. Liquefaction and product identification of main chemical compositions of wood in phenol[J].Forestry Studies in China,2005,7(2):31-37.
- [4]张求慧,赵广杰,陈金鹏.酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响[J].北京林业大学学报,2004,26(5):66-70.
- [5]Hassan M. L, Rowell R. M, Fadl N. A, et al. Thermoplasticization of bagasse. I Preparation and characterization of esterified bagasse fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 561-574.
- [6]江泽慧,于文吉,余养伦.竹材化学成分分析和表面性能表征[J].东北林业大学学报,2006,34(4):1-6.
- [7]赵斌元,胡克鳌,吴人洁.木质素磺酸钠的酚化改性初步研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(1):158-161.

责任编辑:胡德明

Formula and Technological Conditions for the Liquefaction of Bamboo Power

Fang Xianghong¹, Fang Hongxia²

(1. Huangshan Huahui Fine Chemical Co., Ltd., Huangshan245041, China;

2. Applied Chemistry Laboratory, Huangshan University, Huangshan245000, China)

Abstract: The thermochemistry liquefaction of bamboo powder with phenol was carried out under acid conditions. The structural modification of lignin via phenolation was studied by fourier transform infrared (FTIR)spectroscopy. The FTIR spectra showed that there were more OH-functional groups and new substitutes being produced during the phenolic process of lignin. By the mono-factor experimental method, the effects of different factors including the types of catalysts, the amount of catalysts, reaction temperature, the mass ratio of phenol and bamboo were studied. Then, orthogonal experimental method was adopted to obtain the best formula and technique for the liquefaction of bamboo power. The experiment showed that when the liquefied temperature was 103 °C; the acid catalyst was hydrochloric (3mol/L), the amount of phenol was 15%, the mole rate of phenol (amount of phenol and lignin) /formaldehyde was 1:1.8, the liquefied time was 80 min; the proportion of phenol and bamboo was 3:1, the liquefaction efficiency of bamboo powder was 80.18%.

Key words: bamboo power; liquefaction; hydrochloric acid; liquefaction efficiency

竹酚化配方和工艺条件的研究

作者: [方向宏](#), [方红霞](#), [Fang Xianghong](#), [Fang Hongxia](#)
作者单位: [方向宏, Fang Xianghong\(黄山市华惠精细化工有限公司, 安徽, 黄山, 245061\)](#), [方红霞, Fang Hongxia\(黄山学院, 应用化学研究所, 安徽, 黄山, 245041\)](#)
刊名: [黄山学院学报](#)
英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
年, 卷(期): 2010, 12(3)
被引用次数: 0次

参考文献(7条)

1. [KOBAYASHI M. ASANAO T. KAJIVAMA M. TOMITA B](#) [Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol](#) 2004
2. [LEE. S H. TERAMOTO Y. SHUAUSHU N](#) [Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to Novolak-type phenolic resin](#) 2002
3. [ZHANG Qiu-hui. ZHAO Guang-jie. Jie Shu-jun](#) [Liquefaction and Product Identification of Main Chemical Compositions of Wood in Phenol](#) 2005(2)
4. [张求慧. 赵广杰. 陈金鹏](#) [酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响](#) 2004(5)
5. [Hassan M. L. Rowell R. M. Fadl N. A](#) [Thermoplasticization of bagasse. I Preparation and characterization of esterified bagasse fibers](#) 2000
6. [江泽慧. 于文吉. 余养伦](#) [竹材化学成分分析和表面性能表征](#) 2006(4)
7. [赵斌元. 胡克鳌. 吴人洁](#) [木质素磺酸钠的酚化改性初步研究](#) 2000(1)

相似文献(2条)

1. 期刊论文 [方红霞. 潘健. 吴强林. 屈超. 周逸风. FANG Hong-xia. PAN Jian. WU Qiang-lin. QU Chao. ZHOU Yi-feng](#) [竹基剩余物高值转化技术与材料化应用 -现代化工](#)2010, 30(1)
2. 期刊论文 [方红霞. 胡长玉. 吴强林. 屈超. 周逸风](#) [竹纤维素微粉的结构与性能研究 -生物产业技术](#)2009(z1)

以苯酚为液化试剂,在低温和低浓度酸催化剂的条件下对竹粉进行选择性的酚化,优化获得热化学高值转化竹材或竹材下脚料的配方与工艺.红外光谱测试结果表明竹粉在热化学酚化条件下发生了降解反应,并产生了具有新取代基的苯环结构的酚化产物.竹粉中的无定形组分(部分纤维素组分、半纤维素组分)和木质素组分完全被酚化,得到了具有很好流动性的高活性酚化液,可用于制备高性能环保型酚醛胶,并获得中试产品.而未酚化的残渣为高度结晶的竹纤维素,经分离得到高纯度的竹纤维素微粉.同时探讨了竹材分离转化的机理.

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb201003012.aspx

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: 8b9c3488-eb33-441d-b611-9ebd00ae20a4

下载时间: 2011年4月6日