

摘要

木质素改性酚醛树脂制备及发泡研究

酚醛树脂的制备过程并不复杂，所需成本不高，在工业生产方面拥有很大的潜力。但是酚醛树脂对环境有一定的污染且需要的材料如苯酚等不可再生，因此可以通过一些改性方法来合成满足不同需求的材料。木质素在性质方面与苯酚有一定的相似性，易得可再生，因此可以替代一部分苯酚用来合成树脂。改性后的酚醛树脂具有稳定性好以及能耐受腐蚀等多种优点。通过木质素替代苯酚来对树脂进行改性，进而发泡得到泡沫材料，可以改善环境，也能降低成本。本论文通过采用微波辅助法和水热法对木质素进行降解，进而用木质素替代部分苯酚来合成树脂，再将树脂进行发泡，探究发泡条件，最终得到力学性能和阻燃性能等优异的泡沫材料。本次研究选用碳酸氢钠来做发泡剂，与传统有机发泡剂正戊烷等相比更加安全清洁。

研究结果如下：

1. 采用两种不同的方式（微波辅助和水热法），以氢氧化钠为催化剂，对木质素进行降解。探讨了木质素替代率及反应条件对木质素的影响。结果说明，两种方法均可促进酚羟基含量的提高。在微波条件下，当碱浓度为 0.2 mol/L 时，在 170°C 的反应温度下消解 15 min ，木质素酚含量达到 23.16% （均为质量分数）。在水热条件下，当碱浓度为 0.2 mol/L 时，在 250°C 的反应温度下进行 1.5 h 的反应时长后会得到最高的酚羟基含量 23.64% 。

2. 在水热法的基础上，优选助剂硫代硫酸钠与氢氧化钠协同催化，探究助剂浓度和反应条件对木质素降解效果的影响。探究发现，助剂具有优异的协同降解酚化性能，在碱浓度为 0.2 mol/L ，盐浓度为 0.015 mol/L 的条件下，降解产物酚羟基含量达到 25.96% 。与微波消解的方法相比，水热法成本低，进样量大，更适合工业生产。

3. 以部分取代苯酚的木质素作为原料，系统考察了不同原料对所合成酚醛

树脂的胶合强度等性能的影响。结果表明,使用协同催化制备的木质素来部分取代苯酚所合成的酚醛树脂的胶合强度最高达到 2.92 MPa,其特征固化温度(ΔT)降低了 10 °C,低温下可以发生聚合和交联。

4. 探究酚醛树脂发泡过程中各种条件对发泡产生的影响。当固化剂添加量为树脂质量的 20%,碳酸氢钠用量为树脂质量的 1.5%,活性剂加入量为树脂质量的 6%,硅藻土添加量为树脂质量的 10%时,在 110 °C下进行固化发泡,此时得到的泡沫样品效果最好。

5. 对酚醛泡沫样品进行力学等性能的特征。所有泡沫样品均满足国标中对抗压强度的要求。在阻燃性能方面,所有泡沫样品的氧指数均大于 32%,均属于难燃材料。

关键词:

木质素, 水热法, 酚醛树脂, 酚醛泡沫

Abstract

Preparation and foaming of lignin-modified phenolic resin

The preparation of phenolic resin is not complicated and the required cost is not high. It has great potential in industrial production. However, phenolic resin causes the pollution to the environment and the required materials such as phenol are not renewable, so some methods about modification can be used to synthesize materials that meet different needs. Lignin has a certain similarity with phenol in properties and it is easy to obtain and renewable. A part of phenol can be replaced by lignin to synthesize resin. The modified phenolic resin has many advantages such as excellent stability and corrosion resistance. Phenolic foam can be used as insulation material, but the problem of poor toughness hinders further application. By replacing the phenol with lignin to synthesize the modified resin and foaming to obtain the samples, the environment can be improved. In addition, the cost can also be lower. The microwave-assisted method and hydrothermal method were used to degrade lignin and then the phenol was partly replaced by lignin to synthesize resin in the thesis. The resin was foamed to obtain the cellular insulant.

The results of the study are as follows:

1. Two different degradation methods (microwave-assisted method and hydrothermal method) were used to degrade lignin. The sodium hydroxide was used in the process as catalyst. The effects of substitution rate and reaction conditions on lignin were studied. It shows that phenolic hydroxyl content increases by two methods. Under microwave conditions, when the alkali concentration is 0.2 mol/L, the highest phenol content can reach for 23.16% after reacting for 15 min at the temperature of 170 °C. With hydrothermal method, when the alkali concentration is 0.2 mol/L, the highest phenol content can reach for 23.64% after reacting for 1.5 h at the temperature of 250 °C.

2. The hydrothermal method was used to degrade lignin. Sodium hydroxide and sodium thiosulfate were added as additives to explore the effects about concentration of additives and reaction conditions on lignin degradation. The lignin can be degraded better by adding additives and the phenolic content can be increased. When the alkali concentration was 0.2 mol/L and the salt concentration was 0.015 mol/L, the highest phenolic content was 25.96%. Compared with microwave-assisted method, hydrothermal method was more suitable for industrial production because of larger volume injection and lower cost.

3. Using lignin as raw material to partially replace phenol, the effects on the tensile strength and other properties of the phenolic resin synthesized with different raw materials were investigated. It showed that the phenolic resin had the highest bonding strength, reaching 2.92 MPa, which was synthesized by using the phenol partially replaced by lignin prepared with additives. The relative curing temperature (ΔT) was reduced by 10 °C. Polymerization and crosslinking are possible at lower temperatures.

4. The effects of various conditions on foaming were explored during the foaming process. The amount of curing agent was 20% of the resin mass and the amount of sodium bicarbonate was 1.5% of the resin mass. The amount of active agent was 6% of the resin mass and the amount of diatomite was 10%. The sample obtained had the best effect with curing at 110 °C.

5. The mechanical and flame retardant properties of the foam samples were characterized. All foams met the requirements of compressive strength in the national standard. In terms of flame retardant performance, the oxygen indices of all foams exceeded 32%. All samples were flame retardant materials.

Keywords:

lignin, hydrothermal method, phenolic resin, phenolic foam

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解吉林大学有关保留、使用学位论文的规定，同意吉林大学保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权吉林大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文级别： ☒ 硕士 ☐ 博士

学科专业： 物理化学

论文题目： 木质素改性酚醛树脂制备及发泡研究

作者签名： 赵淑婷

指导教师签名： 田玉泉

2023 年 5 月 25 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 木质素.....	1
1.1.1 木质素简介	1
1.1.2 木质素性质及改性	2
1.1.3 木质素应用研究	3
1.2 酚醛树脂.....	6
1.2.1 酚醛树脂简介	6
1.2.2 改性酚醛树脂的合成方法	7
1.2.3 酚醛树脂应用	8
1.3 酚醛树脂泡沫.....	9
1.3.1 酚醛树脂泡沫简介	9
1.3.2 发泡材料原料	11
1.3.3 发泡机理	12
1.3.4 泡沫改性	12
1.3.5 泡沫应用	14
1.3.6 未来发展方向	15
1.4 选题目的及研究意义.....	16
第 2 章 木质素的降解	18
2.1 引言	18

2.2 实验部分	18
2.2.1 原料与试剂	18
2.2.2 实验仪器	20
2.3 木质素的降解	21
2.4 降解木质素的表征	21
2.4.1 酚羟基测定	21
2.4.2 测定醛基含量	22
2.4.3 傅里叶红外测定	23
2.4.4 高分辨液相色谱质谱联用 (LC-HRMS) 测定	24
2.4.5 木质素热重 (TG) 测定	24
2.4.6 冷场扫描电镜 (SEM) 测定	24
2.5 木质素降解研究	24
2.5.1 不同木质素替代率对酚羟基影响	24
2.5.2 不同降解条件下温度对酚羟基含量影响	25
2.5.3 不同降解条件下反应时间对酚羟基含量影响	27
2.5.4 不同降解条件下 NaOH 浓度对酚羟基含量影响	29
2.6 降解木质素表征分析	32
2.6.1 化学元素分析	32
2.6.2 红外光谱分析	32
2.6.3 高效液质联用 (LC-HRMS) 测定	33
2.6.4 热重分析	34
2.6.5 SEM 分析	35

2.6.6 碱催化降解木质素机理	35
2.7 本章小结	36
第 3 章 木质素基酚醛树脂合成	38
3.1 引言	38
3.2 实验部分	38
3.2.1 实验原料与试剂	38
3.2.2 实验仪器与设备	39
3.3 硫代硫酸钠降解木质素	39
3.4 树脂制备方法	39
3.5 树脂测试与表征	40
3.5.1 固含量测定	40
3.5.2 游离醛测定	40
3.5.3 游离酚测定	40
3.5.4 黏度测定	40
3.5.5 胶合强度测定	41
3.5.6 热重 (TG) 测定	41
3.5.7 热分析 (DSC) 测定	41
3.5.8 红外官能团测定	41
3.6 降解木质素以及酚醛树脂表征分析	41
3.6.1 红外官能团分析	41
3.6.2 树脂热重分析	43
3.6.3 DSC 分析	44

3.7 结果与讨论	45
3.7.1 硫代硫酸钠对木质素酚羟基影响	45
3.7.2 木质素对树脂影响	46
3.7.3 硫代硫酸钠对树脂影响	48
3.8 降解机理	49
3.9 本章小结	50
第 4 章 酚醛泡沫制备	52
4.1 引言	52
4.2 实验部分	52
4.2.1 实验原料	52
4.2.2 实验仪器	52
4.3 泡沫制备原料	53
4.4 泡沫制备方法	53
4.5 泡沫性能测定	54
4.6 发泡条件对发泡效果影响	56
4.6.1 发泡剂对发泡效果影响	56
4.6.2 表面活性剂对发泡效果影响	57
4.6.3 固化剂对发泡效果影响	58
4.6.4 改性剂对发泡效果影响	59
4.6.5 温度对发泡效果影响	59
4.6.6 黏度对木质素酚醛树脂发泡效果的影响	60
4.6.7 模具对木质素酚醛树脂发泡效果的影响	61

4.7 结果与讨论	62
4.7.1 压缩强度分析	62
4.7.2 泡沫吸水率测试	62
4.7.3 泡沫粉化率测试	63
4.7.4 极限氧指数测定	64
4.7.5 pH 分析	65
4.7.6 耐热性能分析	65
4.7.7 形貌分析	66
4.7.8 泡沫热重分析	66
4.7.9 泡沫红外分析	67
4.7.10 泡沫导热分析	68
4.8 本章小结	68
第 5 章 结论与展望	70
参考文献	72
作者简介及硕士期间取得的科研成果	83
致谢	84

第1章 绪论

1.1 木质素

1.1.1 木质素简介

木质素在自然界中，植物中都有所分布^[1]。最早由法国化学家 A.Payen 发现，通过使用酸碱依次对木材进行处理，之后洗涤处理后的木材。除了得到纤维素之外，经过一定处理分离，便得到了木质素。

木质素是单体间由碳-碳键以及醚键随机连接而成，结构无规律性。对于木质素，目前仍未能得到一个彻底明确的化学结构，但是对主要构成木质素的基团片段已有了解^[2, 3]。苯丙烷单体通过连接构成木质素的主要结构^[4]。苯丙烷结构单元主要分为对羟苯基（H），愈创木基（G）和紫丁香基结构（S）三种^[5]，如图 1.1 所示。

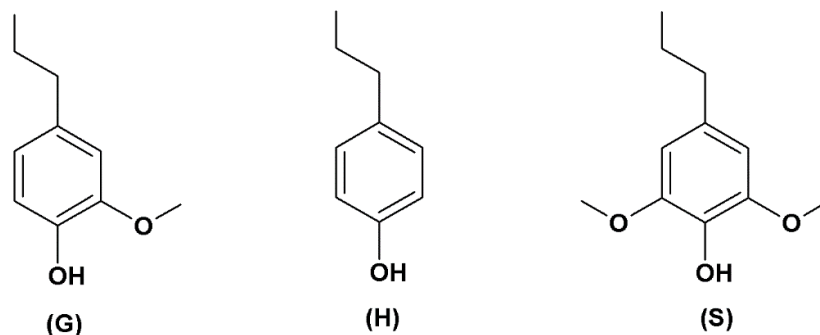


图 1.1 木质素结构单元

与一些自然界中存在的天然高分子不同，如核酸，蛋白质等，由于其结构规则，可以用化学式表示，木质素只能通过结构模型表示。而由于木质素的结构受多种因素影响，一旦外界条件发生变化，便可能得到不同的结构。研究结构模型可以通过元素分析，测定各种官能团等方法，也可以通过这种方法来确定木质素的苯丙烷的标准式。

木质素之所以可以进行各种各样的化学反应，这与其各种官能团如甲氧基和

羟基以及羰基等有关^[6]。以麦草为例，麦草碱木质素中甲氧基的含量可以达到11.1%。干重情况下，木质素一般占生物质质量的20%左右^[7]。木质素结构中也存在着较多的酚羟基和醇羟基。多种官能团的存在使得木质素能进行各种反应如酸解，烷基化，氧化还原等^[8-10]。

1.1.2 木质素性质及改性

(1) 物理性质

木质素可以呈现出不同颜色，主要是由于木质素中存在共轭双键，一些比较活泼的氢基团如羧基及羟基是木质素中的助色基团，采用不同的工艺进行处理后便可得到不同颜色的木质素^[11]。木质素本身交联度较高，在大部分溶剂中难溶，因此往往会对木质素进行降解后再进一步研究。木质素是一种无定形的聚合物，可以通过观察测定它的玻璃化转变温度来了解一些热力学性质。不同的分子量和结构，对玻璃转化温度也有影响。木质素的热稳定性使其于商业应用方面具备一定的潜力。

(2) 化学性质

自然界中的木质素分子量很高，有的分子量可以达到数百万。经降解分离后，除去少数发生凝聚的分子外，总体的分子量大幅度降低。木质素结构中包含多种官能团，侧链具备脂肪族的特点。与苯酚相比，在反应活性方面，木质素不如苯酚活泼。这是木质素的高活性位点较少的缘故，而这并不利于木质素与酚醛树脂相结合^[12-14]。而如果可以提高木质素的化学反应活性，就有可能制备出性能良好的酚醛树脂泡沫^[15, 16]。在树脂的发泡过程中，木质素的分子量高低会对气泡产生一定影响。分子量的降低有利于发泡过程的进行，且产生的气泡更为均匀^[17, 18]。

(3) 化学改性

通过水解，酚化等多种方法都可以对木质素进行改性^[19]。通过化学改性的方法可以使木质素增加新的反应位点^[20]。Yang等^[21]为了探究酚化改性的效果，以玉米芯中的木质素为例，碱性环境下对其酚化改性，核磁分析显示改性后的木质素

活性位点有一定程度上的增加。Du 等^[22]针对云杉中的硫酸盐木质素根据曼尼希反应采用胺化的方法进行改性来提高反应活性。在反应过程中引进新的特定官能团^[23]，可以拓宽木质素的应用范围，提高性能。

(4) 物理改性

木质素可以通过降解等物理改性的方法来实现提高活性。通过热裂解这种方法可以得到小分子的化合物，使得木质素的商用价值进一步提高。木质素结构中的键与键之间的连接被切断后可以得到需要的化合物。谭扬等^[24]对使用稀酸水解的方法得到的木质素进行热分析来探究其热解特性，在动力学模型中，发现热解过程存在两个反应阶段均属于一级反应。

采用微波加热木质素的方式也可以裂解其中的化学键，主要是醚键^[25]发生断裂，从而得到分子量更小的产物。Bu 等^[26]在微波催化的过程中加入活性炭，通过热解的方法得到富含酚的产物。

(5) 生物改性

木质素在自然界中并不易被降解。采用生物降解的方法来降解木质素不仅对于环境的保护有着比较重要的意义，也有利于资源循环利用。

1.1.3 木质素应用研究

木质素为可再生资源，在自然界中的储量很大。而木质素的性质受多种因素的影响并不均一，提取木质素的过程也并不简易，导致在应用方面，木质素的利用率并不高。由于资源的紧缺，最大限度地利用可再生资源是新的发展目标，因此木质素也备受关注。近些年来，木质素在工业生产方面的应用越来越多。

(1) 沥青中的应用

沥青是一种残渣，来自于石油的炼制过程。沥青被用于道路的建设，这与其优异的黏弹性有关。而沥青在多种因素如阳光照射，温度等影响下会逐渐老化，降低路面的质量和持久性。为了改善沥青的性能，会在其中掺入一些材料

或者聚合物。例如工业木质素的加入，可以减缓沥青老化的进程，有利于道路的建设^[27]。张颖等^[28]把沥青和木质素纤维通过一定比例进行混合，得到了改性后的混合料，具有良好的热稳定性和水稳定性，进一步推动了沥青在建设方面的应用进程。

（2） 吸附中的应用

木质素中存在多种比较活泼的官能团，在 pH 较低的环境下会与一些氧化性较强的离子发生化学反应，在这个过程中可以对一些离子产生吸附。由木质素制备的纳米级别的材料可在环境保护方面发挥重要的作用，例如废水等的处理方面^[29]。

Yan 等^[30]使用微波辅助加热的方法制备出一种木质素，这种木质素中含有二硫代氨基甲酸酯官能团，可以吸附水中的 Pb^{2+} ，并且可以很快达到吸附平衡。与未经处理的木质素相比，去除效率大大提高。Han 等^[31]将木质素进行羟甲基化，与壳聚糖反应得到一种交联膜，对二价铜离子有着良好的吸附能力且能耐强酸强碱。木质素本身特殊的结构以及具有的功能特点为进一步应用奠定了基础^[32]。

（3） 胶黏剂中应用

在自然界中，树木的挺立也与木质素有一定的关系。木质素可以形成稳定的骨架结构，而纤维以及更小的纤维都嵌在其中，由于木质素的粘结，使得树木始终屹立不倒。木质素由于具备粘结的特性，可以用来生产胶合板。Li 等^[33]发现当聚酰胺多胺-环氧氯丙烷和碱木质素的质量比为 1: 3 时，得到的胶黏剂可在室温下存放 3 天，稳定性很好。

酚醛树脂制备的胶黏剂胶合强度比较高，耐水性也比较好，但是在经济方面价格偏高且对环境有一定的污染^[34]。木质素内部结构高度交联，具有较多的酚羟基，所以在性质方面与苯酚有一定的相似性，可以替代一部分苯酚用来合成树脂胶黏剂^[35]。在 1980 年左右，便有相应的替代研究，并在此方面取得一定进展^[36]。Alonso 等^[37]对酚醛树脂进行动力学研究，发现部分苯酚可以被木质素磺酸铵替代。

Khan^[38]和 Sarkar 等^[39]探究了不同含量的木质素替代苯酚合成树脂的各项性能。实验发现,当替代率达到苯酚用量的一半时,树脂的粘结性依然良好,与改性前的性能无较大差异。木质素改性前后树脂的结构差别并不大。Sarkar 等进行剪切实验分析后发现掺入木质素的树脂在热稳定性方面性能更优异。Khan 等^[40]在高温下以甘蔗渣为原料对其进行蒸煮得到碱木质素,在碱性环境下加入一定量的苯酚和甲醛合成树脂。

在很早之前,关于把木质素掺入到酚醛树脂中进行改性的研究便开始兴起,很多研究成果已经进入商业领域。将木质素改性后的树脂在工业方面进行试生产,并对产生的经济效益进行评估。Song 等^[41]对来自麦草中的木质素进行处理,脱甲基化后发现甲氧基以及酚羟基含量变化明显,尤其是酚羟基大幅度增加。改性后,用木质素代替部分苯酚,替代率 60%。最终得到胶合强度更高且游离酚羟基含量降低的胶黏剂。该胶黏剂项目目前还没有实现大量生产,有关木质素在反应过程中的活化机理需进一步研究^[42]。

(4) 医用方面的应用

木质素在医疗领域也有重大应用。Tortora 等^[43]研制出一种胶囊,这种胶囊中有木质素成分,是一种纳米胶囊。作为药物,其羟基基团能够减少正常细胞与致癌物质相结合,从而使得致癌率降低^[44]。Xiong 等^[45]将木质素制成各种纳米级别的微球用作医药方面的载体。

(5) 碳材料中的应用

碳元素在木质素里占的比例很大,质量分数可达 55%以上。电极材料领域经常有木质素的参与。虽然木质素中的碳的比例很高,但是在碳化过程中并没有生成毒性大的产物,因此可以制备掺有木质素的碳纤维材料^[2]。制备过程成本很低,经济效益大,具有较大的发展可能性。

(6) 其他方面应用

木质素本身可以在很多领域有所应用,将木质素进行改性后,用途便更加广泛。例如在农业中,木质素可以用来改善土壤性质,提高作物品质,还可以

使农药缓慢释放，充当缓释剂。在造纸方面，工业生产纸张的过程中，也可以添加一定量的木质素，增强纸张强度，提高生产的纸张质量。除此之外，在分子领域方面，木质素经过改性后可以用作反应时的表面活性剂。木质素在很多领域都有重要的应用，也有着较大的发展潜力。

1.2 酚醛树脂

1.2.1 酚醛树脂简介

酚醛树脂又被叫做电木，酚类和醛类化合物作为反应原料在一定条件下发生反应可以得到树脂。酚醛树脂本身呈现黄色，但由于会有一些酚类物质的残留，也可能出现红色。十九世纪七十年代，酚醛树脂在实验室中被首次合成。在1910年，研究人员针对酚醛树脂的脆性较大的问题进行研究，发现在酚醛树脂中加入填料可以改善树脂脆性，并且实现了树脂的工业化生产，这一年被称作酚醛树脂元年^[46]。我国对于酚醛树脂的研究起步较晚，在进入21世纪以后，越来越多的对酚醛树脂研究的成果开始出现。在酚醛树脂的工业化实现以后，树脂引起了人们越来越广泛的关注。酚醛树脂可以用来制备多种材料，如涂胶，泡沫类材料等，这与它的特点有关。生产过程中，酚醛类物质作为原料，廉价易得，制备过程并不复杂，投入的经济成本不高。酚醛树脂材料在耐酸性方面具有较大的优势^[47]，在工业生产方面拥有很大的潜力，可以通过不同的改性方法来合成满足不同需求的材料。

通过制作条件的差异，我们可以把树脂分成两种类型^[48]。若交联结构为三维网状，树脂则为热固性。若呈线性交联，则为热塑性树脂。合成方法不同，两种树脂也分别在不同的领域有所应用。体系为碱性条件，碱充当催化剂，调节酚醛比，一般为了让苯酚充分反应选择甲醛过量，在持续加热的情况下通过缩聚反应最后可以得到热固性树脂^[49-51]。温度达到一定条件时，放置一段时间树脂便可自行固化。热塑性树脂的制备条件则与热固性树脂相反，需要在酸性条件下进行，

pH 一般小于 4, 此时苯酚和甲醛会出现线性缩聚, 产生的羟甲基继续进行反应进一步缩合, 最终得到支链少, 分子量更低的树脂。合成的树脂性能也与很多因素有关, 如加入的酸的量以及种类, 反应的缩聚时长及酚醛比等^[52]。两种树脂的具体介绍如下。

(1) 热塑性树脂

酸性条件下, 以盐酸等为催化剂, 按照一定比例投入原料, 反应釜内加热缓慢升温至 90 °C, 反应一段时间后通冷却水降温, 真空环境下去除水分得到产品。树脂形成的过程中会经历加成和缩聚两种反应, 缩聚反应速率更高, 因此最后会得到线性树脂。这种树脂结构并不规整, 较为复杂。且树脂中很少有支化结构的出现, 这是因为羟甲基酚很少以阴离子的形式出现在酸性环境下, 更多地与树脂链的中间基团进行反应。羟甲基酚在热塑性树脂中占有的比例很小, 因此具有热塑性, 在受热熔融状态下而不进行缩聚反应。要想继续发生交联产生网状结构, 只能在其中添加固化剂如乌洛托品等。

(2) 热固性树脂

热固性树脂的制备与热塑性树脂相似, 在反应釜中进行反应, 在升温的同时进行搅拌, 升温至 100 °C 左右反应 1 h 后开始通水降温, 但不同的是需要在碱性环境下进行^[53]。由于苯酚结构中有邻位和对位等多个活性位点, 甲醛和不同的活性位点进行反应也会产生不同的取代产物。取代后反应仍在进行中, 继续发生缩合从而形成热固性的酚醛树脂^[54]。与热塑性树脂相反, 在这类树脂里, 羟甲基含量很高。因此即使没有固化剂的加入, 在高温或者酸性条件下, 树脂仍可自己发生固化。此外, 树脂还具有不溶不熔的特点, 可以用作发泡材料。

1.2.2 改性酚醛树脂的合成方法

到目前来说, 有关使用木质素对酚醛树脂进行改性的探讨较多。李等^[55]使用不同比例的木质素依次替代苯酚合成树脂, 发现替代率为 25% 时, 树脂效果最好。对木质素化学修饰之后, 可以取代更高比例的苯酚来合成性能良好的树脂^[56]。

延续传统方法合成的酚醛树脂测定性能时并不是很稳定,树脂的黏度也稍微偏高,游离酚的含量较多。因此,研究者们一直致力于树脂的改性。

邱军等^[57]采用两步法合成掺入硼酸进行改性的酚醛树脂,用多聚甲醛来替换甲醛,催化剂采用氢氧化钠,最终得到黄绿色的树脂。探究硼的添加量对树脂耐热性能的影响,发现添加量在达到酚醛总质量的 9%时,耐热性能最优异。而且在温度超过 1000 °C时,树脂的失重率未超过 35%,同时韧性也得到了很大程度上的提高。Francisco Cardona 等^[58]采用腰果酚对酚醛树脂进行改性,将 4 份腰果酚与 6 份苯酚进行混合,加入占混合酚总质量 4%的碱,分别在 60 °C和 80 °C下反应 1 h,干燥去除水分,得到改性树脂。树脂的各项性能都比较优异。Gökhan Ç 等^[59]在酚醛树脂中加入亚麻油,亚麻油与苯酚比例各占 50%,加入甲醛溶液(37%),在 95 °C下反应持续 1 h,最终得到颜色偏红的树脂。

1.2.3 酚醛树脂应用

由于酚醛树脂在化学稳定性方面性能很好,同时又具有能耐受强酸等多种优点,生产应用也很广泛。各种填料的加入可以将树脂制作成各种产品,且具有良好的尺寸稳定性。在经济效益方面产出远大于投入,易加工制成成品。

作为最早可由人工进行合成的树脂,随着研究内容的深入,可应用的领域也越来越多。树脂可以用来制备涂料,胶黏剂,耐火材料等^[60, 61]。以涂料为例,由于树脂本身的特点,具有耐腐蚀,易干燥等优点,可以用在建筑,船舶防腐等方面。而胶黏剂则可以用在结构材料和泡沫塑料等领域,这与其强粘结力,耐高温等性能分不开。随着时代的发展,对于材料问题,我们越来越注重环保和防火。在阻燃性方面,酚醛树脂要比聚氨酯材料性能更优异,且没有熔滴的物质,不会产生毒气危害身体健康。

随着建筑行业的发展,树脂在其中也占有一席之地,如制作各类保温板和耐火材料等。在保温方面,建筑物的热量损耗其实很多,其中外墙占建筑物的结构比例时最大的,热量损耗主要也在这里。因此,要想实现建筑物的保温,提高保

温能力，首要便是要关注墙体保温。墙体保温也是节能的关键^[62]。保温的过程一般时通过应用保温材料实现的。因此，要想实现节能，就要进一步发展保温材料。而这也是很多学者研究的方向^[63]。除了应用在保温行业中，在运输方面也少不了树脂的参与。以日常出行需要使用的汽车等为例，其管道和座椅等都可以使用酚醛树脂制品。

在军事领域，火箭等军事武器中的部分防火器件也应用了树脂进行阻燃。与火焰接触时，没有浓烟的产生，既减轻了环境污染，又避免了意外的发生。矿业开采时需要注意通风，而在矿井中的通风管道大部分也是由酚醛树脂制备的。

酚醛树脂具备一定的绝缘性，因此在电子领域也有所应用。像在家用小型汽车中，一些特定的零件有酚醛模塑料来代替，从而使汽车的制造进一步降低。

对于酚醛树脂的研究，我国起步并不是很早。虽然在应用方面树脂发挥着日益重要的作用，但是仍有很多方面还在研究和改进中。随着对树脂的持续开发，应用前景愈加光明。

1.3 酚醛树脂泡沫

1.3.1 酚醛树脂泡沫简介

酚醛泡沫材料首先被德国科学家 Baekeland 发明，之后被应用在化工和建筑等方向。然而之后由于材料掉渣率较高，韧性不强等缺点且工业生产流程不完备等原因，降低了树脂泡沫发展速度，致使酚醛发泡材料渐渐落后于聚氨酯等比较传统的发泡材料。自上个世纪的八十年代，建筑业开始蓬勃发展。这使得对有隔热阻燃功能的器件的需要大幅度提升，从而刺激了酚醛发泡材料的进一步研究与发展。各个国家对发泡材料的研究也投入了越来越多的精力^[64]。泡沫的制备需要在酚醛树脂中加入固化剂（一般是酸），表面活性剂如吐温等以及发泡剂。搅拌后置于模具中固化，最终得到泡沫。

酚醛树脂泡沫具有很多特点。泡沫本身具有良好的耐火性能，燃烧时产生的

自由基可以被酚环吸收,从而不会持续燃烧,具有自熄性。氧指数很高,如果向泡沫中加入特定的阻燃剂,氧指数甚至会大幅度提高到 70%。燃烧时泡沫的表面会产生一层炭的保护层从而不会使内部结构得到破坏,也不会有熔滴物的产生。在保温方面,泡沫导热系数不高,保温性远远优于与石棉等材料。且泡沫具有耐酸的特点,内部泡孔多为密闭状态使得吸水率不高,能够抗老化,做保温材料时可以使用很长时间。因为泡沫的结构中的元素只有三种,碳,氢和氧,燃烧时不会产生大量有毒气体。燃烧时也不会有较高的烟密度,一般不会超过 5%,与烟密度能达到 70%的聚氨酯型泡沫相比要更加安全。不仅如此,酚醛泡沫还具有很宽的应用温度范围。如在零下二百摄氏度左右,仍然可以保持原有的物理强度。在一定温度范围内,泡沫均可稳定发挥出应有的性能。树脂泡沫也有一些缺点,如易掉渣等。这与它的刚性结构有关,树脂结构之间的交联密度偏大。因为这个特点,应用也有所限制。

上个世纪我国对于酚醛发泡材料的了解并不是很多,与发达国家相比差距并不小。而后经过十几年的努力,研究者们对研究酚醛发泡材料也投入了巨大的精力。我国第一个引进发泡材料的生产线的城市是上海,后来在全国各个城市开始普及。

后来伴随着我国在各个方面发展迅速,经济蓬勃发展,有了各种资金的支持与投入,科研院校也在该方面不断努力,在实践研究的同时也没有忽略各项理论研究,各个方面都取得了进展。同时还在生产方面,研制了很多先进设备,发泡工艺愈加成熟稳定。与此同时,不忘与国外进行交流学习,引入国外的技术以及仪器设备,如连续发泡机等。一系列的努力使得发泡效率得到提高,工艺也不断被完善。得到的工业产品在性能测试时也有良好的测试结果,树脂泡沫市场进一步被打开。

在将近二十年的时间里,酚醛发泡材料的发展从零起步,到现在从生产效率以及制备方式等方面都进步飞快,与发达国家相比已经没有之前的巨大差距。

1.3.2 发泡材料原料

发泡过程需要多种原材料的参与，需要在酚醛树脂中加入固化剂，表面活性剂如吐温等以及发泡剂。依据不同需要，除了上述原料之外还可添加不同的改性剂以提高性能。与聚氨酯材料相比，酚醛发泡材料在保温方面的优势很多，隔热性好，在较大跨度的温度区间内均可稳定发挥出其性能。

(1) 树脂

发泡主要使用热固性树脂。通过碱催化，在一定条件下通过加入合适摩尔比的酚醛原料反应得到树脂。液体有一定黏度，在室温下可流动。制备过程中，树脂的很多因素如黏度，固含量等都会影响发泡效果。在使用时，要注意黏度等变化对发泡造成的影响，选择合适的树脂进行发泡。

(2) 表面活性剂

表面活性剂，也叫做“匀泡剂”。通常起到使树脂材料表面张力降低的作用，让各物料均匀混合，提高发泡过程中产生的气泡的稳定性。用量是一个很重要的因素，过少过多均影响材料效果。

(3) 固化剂

一般使用酸充当固化剂，使用的无机酸例如硫酸等，而有机酸如醋酸等。使用无机酸发泡时，速率高、气泡不易塌陷，但对设备腐蚀较为严重。而有机酸的加入使得发泡效率不高。因此，混合酸的加入可以更好地解决存在的这些问题。

(4) 发泡剂

根据不同的分类，类型也不同。如以氟利昂为例的物理发泡剂，发泡过程中物理形态发生变化。化学发泡剂以正戊烷为例，气体的产生通过化学变化完成，在酸的作用下产生泡孔。通过结构不同进行划分，分为有机发泡剂和以碳酸氢钠为例的无机发泡剂两种。碳酸氢钠在合适的温度下，会分解出气体二氧化碳，发泡效率高。

(5) 改性剂

为满足不同行业的需求，一般会在制作材料的过程中添加改性剂。像酚醛类

材料，泡沫很脆且掉渣严重，增塑剂的添加则可以改善这方面的性能。例如在发泡过程中加入聚乙二醇，可以使得最终的材料韧性提高，掉渣率降低。

1.3.3 发泡机理

酚醛树脂经过发泡固化便会形成泡沫，在这个过程中，首先要有一个气泡成核的过程，之后会不断增长，最后达到泡沫稳定的状态。

(1) 气泡成核

在加入一定量的发泡剂之后，树脂会与产生的气体混合形成饱和溶液。外界条件压力或者温度的变化会对体系产生影响。如加热过程中，气体的溶解度减小，体系变成过饱和状态，将要产生气体。而这个产生的过程就是成核阶段。

(2) 气泡增长

成核之后，气体溶解度依然在减少，气体依然向泡核扩散，气泡不断增大。而周围的气体由于浓度不同会存在梯度，这又会使气体进一步扩散，气泡继续膨胀变大。气泡的体积会影响其内部压力，不同体积的气泡互相碰触时会发生合并变成更大的气泡。新产生的气泡会更加稳定，这是因为其表面积更小，这种合并是自发进行的。

(3) 气泡稳定

气泡的增长过程不会持续进行下去，在这个阶段泡壁会逐渐变薄。聚合物最终会成为固体，熔体持续冷却，由于产生交联而不再流动。形成固体之后，气体始终被束缚在聚合物的壳体里，因为气泡内部所能产生的压力并不能达到使聚合物壳体破裂的地步。最终形成稳定的结构后，泡沫固化成型。

1.3.4 泡沫改性

制备的酚醛泡沫在外力的参与下如挤压等会掉渣，原因与材料中存在的刚性结构有关，导致材料柔性低，韧性差。在温度偏高时，亚甲基键易断，粉化率高。除去材料自身原因，发泡过程也有出现缺陷的可能。发泡时，水分或者发泡剂产

生的气体蒸发会使得孔泡大小不均一，导致应力集中，材料更加发脆。这些缺点不利于发泡材料的广泛应用。为了改善性能扩大应用，增韧改性很有必要。增韧可以通过外增韧，化学增韧以及添加增强剂等办法^[65]。

（1） 外增韧

可以把橡胶类或其他增韧剂添入树脂中，采用机械搅拌的方法进行混合，从而使得韧性提高的产品。宋镕光等^[66]在泡沫中掺入液体形态的丁腈橡胶，两者具有良好的相容性，材料的力学性能提高显著。

殷锦捷^[67]采用添加两种增韧剂的方法来进行改性。聚乙二醇的添加增加了材料结构的柔性基团的数量，同时玻璃纤维的参与使得材料的冲击强度得到改善，粉化率降低。

（2） 化学增韧

一般来说，用于化学增韧改性的物质结构中具有一些与苯酚组成比较接近的官能团^[68]。加入增韧剂后，通过基团间发生反应增加柔性链的方式来进行化学增韧^[69]，像聚氨酯以及木质素之类的物质都可以用来化学增韧。

聚氨酯由于本身的结构特点，自带有柔性链段，非常适合充当增韧剂。黄剑清^[70]在酚醛树脂中采用添加聚氨酯的方法来增加力学强度，材料的力学冲击强度提高了 70.6%。腰果酚也可以用来增韧，其取代基上有较多的由碳元素组成的单双键，能够替代一部分苯酚合成树脂。

木质素也是一种可以与树脂较好互容的物质，结构中含有羟基。郑超^[71]探究木质素增韧的效果，木质素自身的羟基与树脂中存在的羟甲基反应改善韧性。替代率达到 30%时，材料压缩强度可达到 0.32 MPa。Turunen^[72]用三种物质（木质素，尿素以及淀粉）依次改性酚醛泡沫，并探究改性后的性能。

（3） 添加增强剂

树脂在强度方面也可进行改性，加入蒙脱土，硼酸等^[73, 74]物质可以对其改性。Zhou^[75]为探究树脂的性能变化，以玻璃纤维为填料，添加后发现泡沫的压缩强度得到提高，提高了将近一倍。

1.3.5 泡沫应用

酚醛泡沫在应用方面具有较大的市场，可以应用在建筑，运输，花卉以及化工等多个方面。

(1) 建筑

伴随着节约能源，保护环境的号召，对建筑方面的保温材料要求越来越高，有关泡沫应用和环保问题的研究越来越多^[76-80]。之前使用的保温材料由于跟不上发展的步伐，逐渐遭到市场的淘汰，酚醛泡沫开始在市场上崭露头角。酚醛泡沫由于阻燃性能好，保温无毒等优势受到广泛欢迎，可以应用在房屋隔板上，制成防火门等。在一些公共场所中，可以在空调的通风系统上有所应用，有利于减少能源损耗。酚醛泡沫还可以充当芯层，既能隔热又能阻燃防火。在医院以及工业厂房等地方都可以应用，发展前景一片光明。

(2) 交通运输

酚醛泡沫在交通运输方面也可以发挥很大的作用。泡沫突出的防火性能可以保护物体免受火灾造成的损失。此外，一些船舶上的隔热材料也是由酚醛泡沫制备的，有利于船舶运输一些天然气等能源，同时隔热材料质量较轻，可以避免船舶过重，提高运输能力。一部分用于运输的管道也离不开酚醛泡沫的参与。

(3) 石油化工

酚醛泡沫隔热性能突出，导热系数不高，耐腐蚀，很适合应用在石油化工方面，特别是应用天然气的场所。像玻璃棉等保温材料，对潮湿地方适应性不强，保温效果不好，而酚醛泡沫则可以取代玻璃棉等材料应用在油管保温方面。同时，供热管道外围的保温材料若由酚醛泡沫制备，可以大幅度减少热量散失，实现能源的节约。

(4) 冷藏

酚醛泡沫在耐低温方面性能也很突出。在-196℃仍具有很好的隔热效果，很适合应用于冷藏产业。冷库火灾与隔热材料的性能好坏有很大联系，酚醛泡沫可以有效地降低冷库发生火灾的几率。

(5) 花卉

开口率比较高的酚醛泡沫可以用来应用在花卉泥领域，这与其吸水性有关。鲜花若经长时间运输，不易保持原有的鲜艳，而放入吸水泡沫则可以解决这个问题。将泡沫块涂成不同颜色，充当插花泥，将鲜花插入其中，有利于保持鲜花的原有形态。

(6) 其他方面

酚醛泡沫除了应用在上述领域，还可以利用其优异的隔音性能来制备吸声材料。除此之外，酚醛泡沫在冶金等领域也发挥越来越重要的作用。

1.3.6 未来发展方向

(1) 精准化

经过多年的发展与多次的改进，关于酚醛泡沫的制备工艺已经比较完善。而制备步骤较为复杂，有较多的影响因素且彼此之间也有相互作用，每种因素造成的影响也没有完全掌握。这需要研究者们继续深入了解探究过程中的机理，尽可能详细地掌握变量的改变对结果造成的影响，从而更加精确化地控制材料的变化情况以及对外界条件的设置。只有这样才能够进一步提高泡沫的性能，优化配料比，从而减少事故的发生。

(2) 高端化

在市场方面，提高泡沫产品各方面的性能也意味着可以在市场中占据更大的优势，经济效益更高，使得产品向着更加高端化的方向迈进。其中泡沫的发展方向之一是建材方面。

(3) 环保性

环境污染的加剧使得国家对于环保要求很严格，因此泡沫的发展的重点之一就是使得生产的产品更加环保安全。

1.4 选题目的及研究意义

木质素中富含天然酚类，结构中含有酚羟基^[81, 82]。木质素资源易得，在造纸废液中存在含量很高的木质素成分。像石油等自然资源，其不能够被循环使用，而木质素却是可再生的，可以利用木质素来替代此类资源。将木质素进行改性后，用途会更加广泛。

酚醛类物质作为原料，廉价易得，制备过程并不复杂，投入的经济成本不高。酚醛树脂在工业生产方面拥有很大的潜力，在耐酸性方面具有较大的优势。但是酚醛树脂对环境有一定的污染且需要的材料如苯酚等不可再生，因此可以通过一些改性方法来合成满足不同需求的材料。木质素中具有酚羟基，所以在性质方面与苯酚有一定的相似性。木质素可以替代一部分苯酚用来合成树脂。改性后的酚醛树脂在化学稳定性方面性能很好，同时又具有能耐受腐蚀等多种优点，生产应用也很广泛。

酚醛泡沫韧性差易掉渣的问题使其进一步应用受到了阻碍。通过木质素替代苯酚改性树脂，进行发泡得到泡沫材料，可以使泡沫在脆性方面得到改善，提高泡沫安全性，同时降低成本。酚醛发泡材料的发展从零起步，到如今从生产效率以及制备方式等方面都进步飞快，前景光明。

本论文研究包括以下几方面：

1. 分别采用两种不同的降解方式(微波辅助和水热法)对木质素进行降解。探讨了木质素替代率变化及两种条件下反应条件的变化分别对木质素产生的影响。对降解前后的木质素进行表征分析。
2. 采用水热法来对木质素进行降解，过程中添加硫代硫酸钠，探究盐的浓度及氢氧化钠浓度变化对木质素降解造成的影响。
3. 在最佳条件下合成加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 降解木质素改性酚醛树脂 (H-SDLPF)，并与其他树脂在性能方面进行表征比较，探究了木质素改性酚醛树脂的拉伸强度等性能变化。
4. 对不同方法改性的酚醛树脂进行发泡研究，探究发泡过程中各种因素变

化产生的影响。分别对得到的不同的泡沫材料进行表征分析。

第2章 木质素的降解

2.1 引言

绿色生产越来越被注重,由此人们也把目光放在废弃物的利用上。一般来说,很多废弃物都可以被再利用,其自身也具有价值^[83]。以木质素为例,工厂制造纸张时可能会产生含有木质素的废弃物,若未被再利用会产生资源的浪费^[84, 85]。

木质素的性质受多种因素的影响,因此并不是表现出均一的特点。提取木质素的过程也并不简易,导致在一些应用方面,木质素的利用率并不是很高。但由于资源紧缺,最大限度地利用可再生资源成为新的发展目标,因此木质素也备受人们的关注。木质素的结构单元和苯酚有一定相似性,可以替代一部分苯酚。而在反应活性方面,木质素并不如苯酚活泼,这是由于木质素的高活性位点较少的缘故,不利于木质素与甲醛反应制备酚醛树脂。因此对木质素要进行酚化降解来达到改性的目的,从而代替一部分苯酚来合成树脂。

工业木质素有很多种,如制备途径不同,得到的工业木质素的性质也有较大差异。此研究以工业碱性木质素为原料,用水热法和微波消解法来降解改性,并研究降解条件对木质素产生的影响。两种处理方法各有利弊,由于微波消解法加热较快,很大程度上缩短了反应时间,但对于工业生产来说,该方法成本较高,且对样品量有限制。而水热法的反应时间较长,但成本较低,更适合工业大规模生产。

2.2 实验部分

2.2.1 原料与试剂

本论文所用的原料与试剂见表 2.1。

Table 2.1 Raw materials and reagents used in the experiment.

编号	试剂名称	规格	厂家
1	氢氧化钠	分析纯	北京化工厂
2	盐酸	分析纯	北京化工厂
3	碘化钾	分析纯	国药集团
4	苯酚	分析纯	北京化工厂
5	甲醛	分析纯	北京化工厂
6	溴化钾	分析纯	国药集团
7	杨木木板	工业料	安徽格义清洁能源公司
8	盐酸羟胺	分析纯	国药集团
9	福林酚试剂	分析纯	国药集团
10	无水碳酸钠	分析纯	国药集团
11	溴化钾	分析纯	国药集团
12	碱木质素	工业级	安徽格义清洁能源公司
13	邻苯二甲酸氢钾	分析纯	国药集团
14	可溶性淀粉	分析纯	国药集团
15	吐温	分析纯	国药集团
16	碳酸氢钠	分析纯	国药集团
17	硅藻土	——	临江市明盛硅藻新型材料有限公司
18	磷酸	分析纯	北京化工厂
19	工业树脂	——	河南铂润新材料有限公司
20	对甲苯磺酸	分析纯	国药集团
21	蒸馏水	分析纯	实验室自制
22	二甲基硅油	分析纯	西陇化工股份有限公司

2.2.2 实验仪器

本论文所用的实验仪器见表 2.2。

Table 2.2 Instruments and equipment used in the experiment.

编号	仪器名称	型号	厂家
1	电热鼓风干燥箱	101A-2ET	上海实验仪器厂有限公司
2	真空干燥箱	DZF-6051	上海一恒科技仪器有限公司
3	加热套	PTHW	河南予华仪器有限公司
4	恒温水浴锅	HH-S	河南予华仪器有限公司
5	超纯水机	元素型 1810d	重庆摩尔水处理设备有限公司
6	傅里叶红外光谱仪	RAffinity-1s	日本岛津公司
7	pH 计	PHS-3C	上海精科仪器有限公司
8	电子万能材料试验机	AG-120KN	日本 Shimadzu 公司
9	电子天平	FA1104D4N	上海精科仪器有限公司
10	热压机	RY-20	深圳深科达气动设备有限公司
11	热重分析仪	STA499F3	德国 Netzsch 公司
12	扫描电子显微镜	SU-8020	日本 HITACHI 公司
13	可见分光光度计	723PC	上海菁华仪器有限公司
14	微波消解仪	TANK ECO	常州诺基仪器有限公司
15	高温高压反应釜	SLM 1000	北京世纪森朗实验仪器有限公司
16	液相色谱质谱联用仪	Agilent 1290	德国布鲁克公司
17	氧指数测定仪	HC-2C	南京江宁分析仪器有限公司
18	固体导热率测定仪	FYDR-200	吉林省峰远精密电子设备有限公司

2.3 木质素的降解

(1) 微波消解

微波消解是在微波消解仪器中进行反应，提前设定好温度，加热时间以及功率。到实验结束时间后，待体系温度冷却至 40 °C 以下便可拿出样品。得到的样品液体可以直接用来探究酚羟基含量以及醛基含量。

(2) 水热法

以得到的工业碱木质素 (L) 为实验过程中的原料，按照一定的比例加入氢氧化钠，得到不同碱浓度的水溶液。将溶液置于反应釜中，放入磁子，转速 50 r/min，按照提前设定好的温度以及加热时间进行反应。反应进程结束之后，在反应釜的两端通冷水进行冷却，最后得到降解之后的木质素液体。

在得到的木质素降解液中加入硫酸调节 pH 至大部分的固体析出。抽滤洗涤固体，于烘箱中 80 °C 下干燥，研钵中研磨分别得到微波消解后的粉末状木质素 (DL) 和水热法降解后的木质素粉末 (H-DL)，用于测试表征。

2.4 降解木质素的表征

2.4.1 酚羟基测定

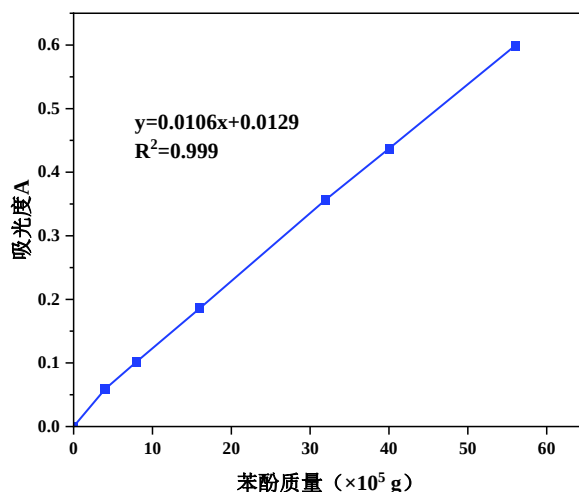
酚羟基的含量多少可以通过使用福林酚采用 FC 法来确定。采用可见分光光度计测定，仪器类型为 723PC。具体步骤如下。

(1) 制作标准曲线

称 0.1 g 苯酚置于容量瓶 (500 mL) 中加水定容。用移液枪移取溶液 10 mL，移至容量瓶 (100 mL)。再依次定量移取溶液至 50 mL 容量瓶。取 FC 约 3 mL 以及质量分数为 20% 的碳酸钠溶液约 10 mL，定容后转移至烧杯中。水浴 50 °C 下加热半小时后取出溶液，选定波长 760 nm，得到吸光度 (Table 2.3)，处理数据得到标准曲线 (Figure 2.1)。

Table 2.3 The quality of phenol and the absorbance of the solution.

苯酚质量/($\times 10^5$ g)	0	4	8	16	32	40	56
吸光值 A	0	0.059	0.102	0.186	0.357	0.437	0.599

**Figure 2.1** Curve of phenol quality and absorbance.

由图 2.1 可知，横纵坐标的数据值是存在线性关系的，拟合后可知，方程式为 $y=0.0106x+0.0129$ ($R^2=0.999$)。

(2) 降解后测定酚羟基含量

用移液枪量取 0.5 mL 降解后的溶液后置于 100 mL 容量瓶定容，再取其中的 1 mL 溶液移至 50 mL 容量瓶中，加入福林酚，静置一段时间后放入碳酸钠溶液，与制作标准曲线一样的步骤操作方法进行水浴加热，探究吸光度之后换算出酚羟基含量。

2.4.2 测定醛基含量

测定木质素醛基含量，通过分光光度计来确定含有不同醛基浓度的溶液对应的吸光度，进而制作标准曲线。

(1) 曲线制作

以甲醛作为标准物（质量分数 37%），浓度为 10 mg/L。取 0.5 mL 的乙酰丙酮加蒸馏水定容至 100 mL 得到乙酰丙酮溶液。称取乙酸铵，量取与乙酸铵成比例的冰乙酸，加入水配成缓冲溶液。移取不同体积的甲醛标准液置于比色管中，

加入乙酰丙酮液体和缓冲溶液 2.5 mL,最后定容至 25 mL。水浴 0.5 h,温度 70 °C。冷却后测量吸光度,数据如 Table 2.4,波长设置为 410 nm。Figure 2.2 为得到的曲线。

Table 2.4 The concentration of formaldehyde and the absorbance of the solution.

甲醛浓度/(mg/L)	0	0.2	0.4	1.2	2.0	2.8	3.6
吸光值 A	0	0.059	0.107	0.320	0.510	0.721	0.928

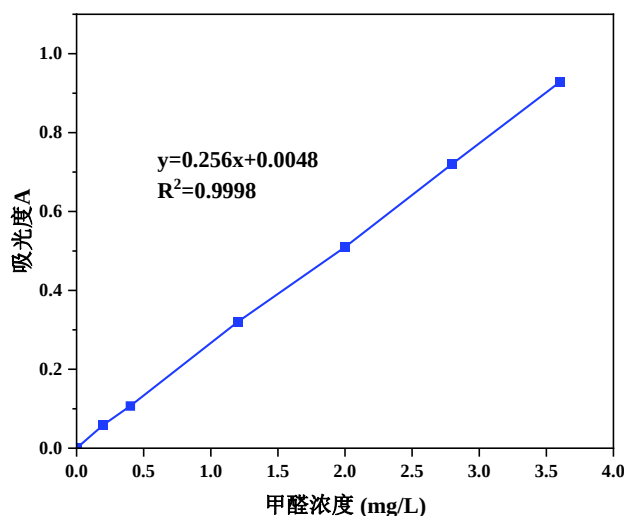


Figure 2.2 Curve of formaldehyde quality and absorbance.

由图 2.2 可知,横纵坐标的数据值是存在线性关系的,拟合后可知,方程式为 $y=0.256x+0.0048$ ($R^2=0.9998$)。

(2) 测定醛基

将待测样品称取 5 mL 再依次移取乙酰丙酮和缓冲溶液 2.5 mL 加入其中,混合后静置一段时间,于比色管中定容至 25 mL。水浴加热后,测吸光度,换算出醛基含量。

2.4.3 傅里叶红外测定

红外分析根据样品结构中官能团的不同而导致吸收不同波段的红外光来对被测样品进行判断,根据红外光被吸收的状况而形成的图谱来了解其组成与性质。在本实验中采用 IRAffinity-1s 型红外光谱仪(日本岛津公司)来进行测试。对样品进行定量分析,称取相同质量的微波消解得到的木质素(DL)和水热降解后的

木质素 (H-DL)，和溴化钾一起置于烘箱中干燥，按比例混合研磨压片。光谱范围设置为 $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.4.4 高分辨液相色谱质谱联用 (LC-HRMS) 测定

对工业木质素和降解之后的木质素进行液质联用分析测试，仪器的型号为 Agilent 1290 (德国布鲁克公司)。将样品溶解在水中，滴几滴碱溶液使其溶解度提高。混合均匀后吸取 1 mL 溶液置于样品管中用于测试。

2.4.5 木质素热重 (TG) 测定

为了了解木质素的热稳定性，对木质素进行热重分析。采用 STA499F3 型号的热重分析仪器 (德国 Netzsch 公司) 进行测试。空气条件下以每分钟升温 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的速率加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.6 冷场扫描电镜 (SEM) 测定

为观察木质素降解前后的表观形貌，采用 SU-8020 型号的扫描电镜 (日本 HITACHI 公司) 对木质素进行形貌分析。

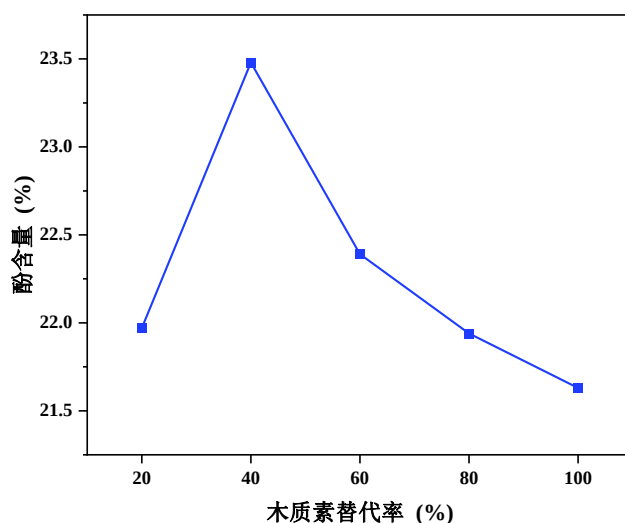
2.5 木质素降解研究

2.5.1 不同木质素替代率对酚羟基影响

在微波消解的条件下，探究木质素对苯酚的替代率变化对酚羟基含量产生的影响。碱溶液为 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液，设置 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热温度，时间 15 min，400 W 的消解功率。依次探究不同替代率下，木质素的溶液中酚羟基含量的变化。设置一系列梯度，替代率依次为 20%，40%，60%，80%，100%。探究结果如下 (Table 2.5)。替代率变化对酚羟基含量影响如下 (Figure 2.3)。

Table 2.5 Effect of lignin solid content on phenol content.

木质素替代率 /%	吸光度 /A	消解液含酚量 /($\times 10^7$ g)	木质素质量 /($\times 10^7$ g)	酚羟基含量 /%
20	0.058	4.255	20.62	21.97
40	0.065	4.915	20.93	23.48
60	0.063	4.726	21.11	22.39
80	0.060	4.443	20.25	21.94
100	0.061	4.538	20.98	21.63

**Figure 2.3** Influence of lignin solid content on phenol content.

从图 2.3 和表 2.5 中可以推测随着消解后的溶液中的酚羟基含量呈现先增加后下降的趋势。图 2.3 中显示，在 40% 时达到最高点，酚羟基含量为 23.48%。之后随着替代率的继续增加，酚羟基含量持续下降。因此 40% 为最佳替代率。这可能是由于木质素含量的增加使得木质素内部发生缩聚，降低了酚羟基的含量。

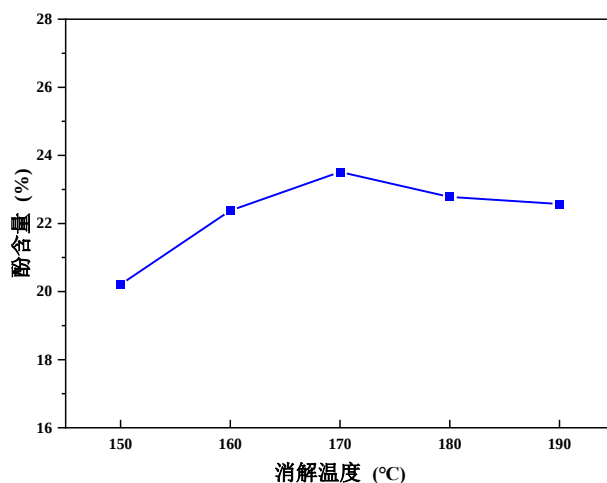
2.5.2 不同降解条件下温度对酚羟基含量影响

(1) 微波条件下

以温度为变量探究消解后酚羟基含量变化，其余条件不进行改变。木质素均为 40% 的替代率，0.2 mol/L 的碱浓度，在 400 W 的加热功率下持续反应 15 min。探究在不同温度下的酚羟基含量。结果如下表 (Table 2.6)。

Table 2.6 Influence of digestion temperature on phenolic hydroxyl group.

消解温度 /°C	醛含量 /%	消解液含酚量 /($\times 10^7$ g)	木质素质量 /($\times 10^7$ g)	酚羟基含量 /%
0	0.0128	---	---	8.19
150	0.0274	4.349	21.51	20.21
160	0.0261	4.915	21.96	22.38
170	0.0256	5.009	21.31	23.51
180	0.0251	4.538	19.92	22.78
190	0.0246	4.632	20.52	22.57

**Figure 2.4** Influence of temperature on phenol content.

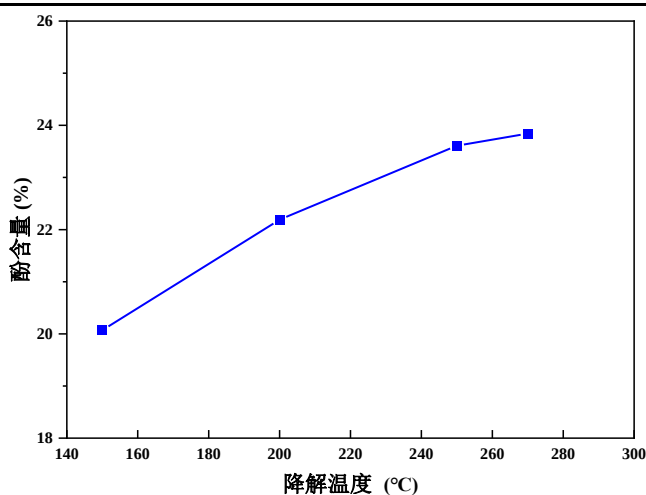
从图 2.4 和表 2.6 中可以判断出, 木质素经微波消解后, 酚羟基含量呈现一个先上升后小幅度下降的过程。当温度达到 170 °C 时, 此时酚羟基含量达顶点 23.51%。对于温度的持续增加, 酚羟基含量并没有进一步提高。且温度越高, 意味着所需能源也越多。因此, 消解的最佳温度为 170 °C。

(2) 水热条件下

探究木质素在反应釜中降解后酚羟基含量的变化, 以加热温度为变量。在实验中, 碱浓度设定为 0.2 mol/L, 在不同温度下均加热 1.5 h。冷却后取出溶液测试酚羟基含量。具体变化列在下表 Table 2.7 中。

Table 2.7 Influence of temperature on phenolic hydroxyl group.

降解温度 /°C	醛含量 /%	木质素质量 /g	酚羟基含量 /%
0	0.0128	0.0402	8.19
150	0.0271	0.0405	20.07
200	0.0266	0.0402	22.19
250	0.0243	0.0407	23.61
270	0.0240	0.0410	23.84

**Figure 2.5** Influence of temperature on phenol content.

从图 2.5 和表 2.7 中可以判断出, 木质素经水热降解后, 酚羟基含量整体呈现一个上升的过程。当温度达到 250 °C 时, 此时酚羟基含量为 23.61%。对于温度的持续增加, 酚羟基含量进一步提高, 但是提高幅度并不大。且温度越高, 所需能源也越多。因此, 降解的最佳温度为 250 °C。在最佳条件下, 通过水热法降解得到的溶液中酚羟基含量要比微波降解条件下得到的酚羟基含量稍高。且与微波消解的方法相比, 水热法进样量更大, 成本更低, 更适合工业生产, 因此后续研究采用水热法对木质素进行降解。

2.5.3 不同降解条件下反应时间对酚羟基含量影响

(1) 微波条件下

以时间为变量探究消解后酚羟基含量变化，其余条件不改变。木质素均为 40% 的替代率，反应条件为 0.2 mol/L 的碱浓度，170 °C 的温度，400 W 的加热功率。依次在不同加热时长下进行反应，探究在不同时间下的酚羟基含量。结果如下表 (Table 2.8)。

Table 2.8 Influence of time on phenolic hydroxyl group.

消解温度 /°C	醛含量 /%	消解液含酚量 /($\times 10^7$ g)	木质素质量 /($\times 10^7$ g)	酚羟基含量 /%
10	0.0261	4.632	22.18	20.88
15	0.0256	4.538	19.41	23.38
20	0.0251	4.821	20.91	23.05
25	0.0252	4.915	21.52	22.84
30	0.0248	4.160	19.04	21.85

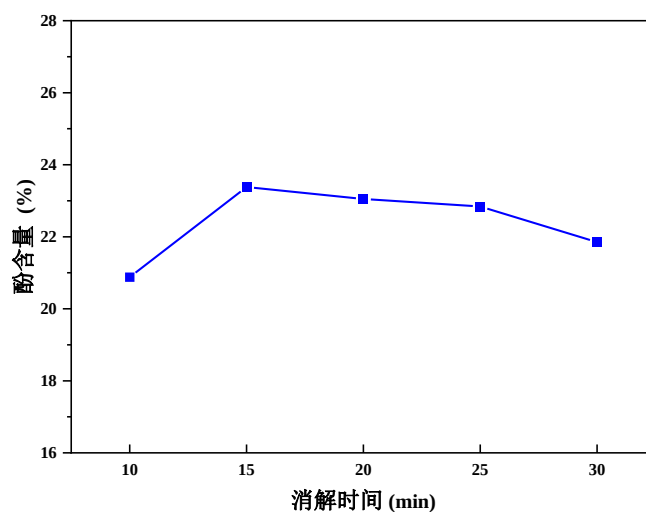


Figure 2.6 Influence of temperature on phenol content.

从图 2.6 和表 2.8 中可以判断出，木质素经微波消解后，酚羟基含量呈现一个先上升后下降的过程。当消解时间为 15 min 时，此时酚羟基含量达顶点 23.38%。对于时间的持续延长，酚羟基含量并没有进一步提高。且加热时间越久，意味着所需能源也越多。因此，消解的最佳时长为 15 min。

(2) 水热条件下

探究木质素在反应釜中降解后酚羟基含量的变化，以降解时间为变量。在实验中，碱浓度设定为 0.2 mol/L，在 250 °C 下加热不同时长。冷却后取出溶液测试酚羟基含量。具体变化列在下表 Table 2.9 中。

Table 2.9 Influence of time on phenol content.

降解时间 /h	醛含量 /%	木质素质量 /g	酚羟基含量 /%
1.0	0.0274	0.0403	19.78
1.5	0.0246	0.0412	23.60
2.0	0.0241	0.0402	23.42
2.5	0.0243	0.0397	22.89

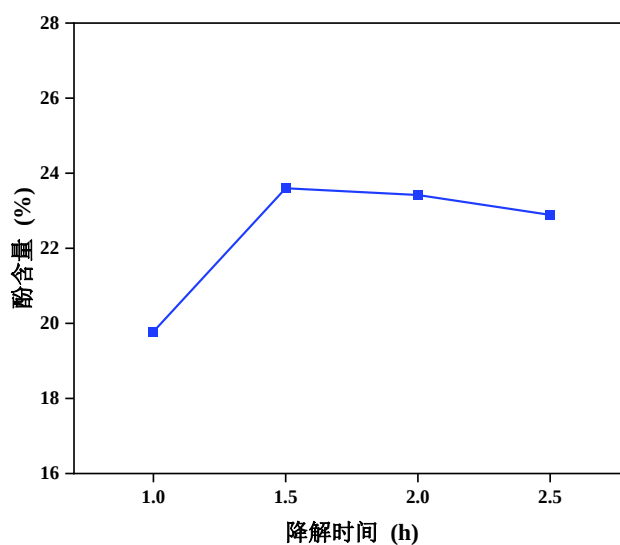


Figure 2.7 Influence of time on phenol content.

从图 2.7 和表 2.9 中可以判断出，木质素经降解后，酚羟基含量呈现一个先上升后下降的过程。当降解时间为 1.5 h 时，此时酚羟基含量达顶点 23.60%。对于时间的延长，酚羟基含量并没有进一步提高。加热时间越久，所需能源也越多。因此，降解的最佳时长为 1.5 h。

2.5.4 不同降解条件下 NaOH 浓度对酚羟基含量影响

(1) 微波条件下

以碱的浓度为变量探究消解后酚羟基含量变化，其余条件不改变。木质素均为 40% 的替代率，反应条件为加热温度 170 °C，400 W 的加热功率，加热时间 15 min。依次在不同碱浓度下进行反应，探究在酚羟基含量变化。结果如下表 (Table 2.10)。

Table 2.10 Influence of digestion NaOH concentration on phenol content.

NaOH 浓度 /(mol/L)	醛含量 /%	消解液含酚量 / $\times 10^7$ g	木质素质量 / $\times 10^7$ g	酚羟基含量 /%
0.05	0.0309	3.689	20.89	17.65
0.10	0.0281	3.877	19.01	20.39
0.20	0.0254	4.726	20.41	23.16
0.30	0.0242	5.104	22.92	22.27
0.40	0.0196	5.198	22.41	22.20

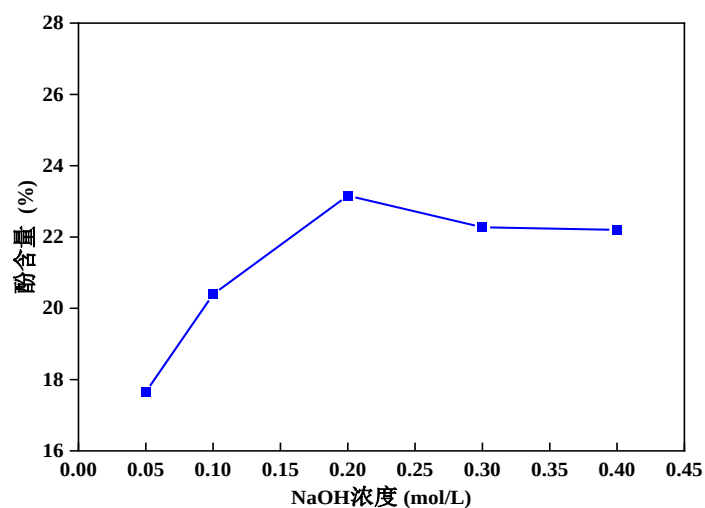


Figure 2.8 Influence of NaOH concentration on phenol content.

从图 2.8 和表 2.10 中可以判断出，木质素经微波消解后，酚羟基含量呈现一个先上升后下降的过程。当碱的浓度为 0.2 mol/L 时，此时酚羟基含量达顶点 23.16%。随着碱浓度的提高，酚羟基含量并没有进一步提高。因此，消解的最佳浓度为 0.2 mol/L。

(2) 水热条件下

探究木质素在反应釜中降解后酚羟基含量的变化，以碱浓度为变量。在实验中，温度设定为 250 °C，均加热 1.5 h。冷却后取出溶液测试酚羟基含量。具体变化列在下表 Table 2.11 中。

Table 2.11 Influence of digestion NaOH concentration on phenol content.

NaOH 浓度 /(mol/L)	醛含量 /%	木质素质量 /g	酚羟基含量 /%
0.05	0.0262	0.0397	19.58
0.10	0.0256	0.0395	21.96
0.20	0.0246	0.0402	23.62
0.30	0.0240	0.0403	22.83
0.40	0.0242	0.0415	22.79

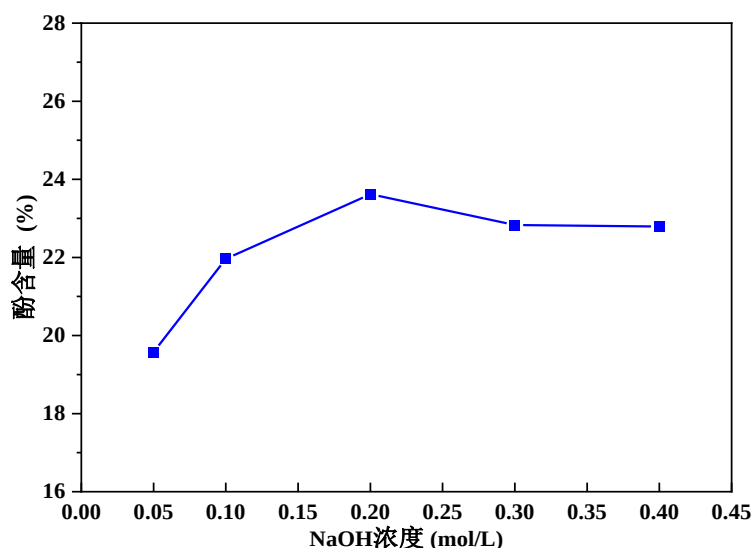


Figure 2.9 Influence of NaOH concentration on phenol content.

从 Figure 2.9 中可以判断出，木质素经降解后，酚羟基含量呈现一个先上升后下降的过程。当碱浓度为 0.2 mol/L 时，此时酚羟基含量达顶点 23.62%。对于浓度的增加，酚羟基含量并没有进一步提高。因此，降解的最佳碱浓度为 0.2 mol/L。

结果表明，碱浓度，加热时间，加热温度等均可影响酚羟基的含量。微波条件下，最佳条件为温度 170 °C，时间 15 min，碱浓度 0.2 mol/L。水热条件下，最佳条件为温度 250 °C，时间 1.5 h，碱浓度 0.2 mol/L。均在最佳条件时，水热方

法比微波加热后的溶液中的酚羟基含量高 0.46%。

2.6 降解木质素表征分析

2.6.1 化学元素分析

木质素降解前后的元素分析如 Table 2.12。

Table 2.12 Elemental analysis of lignin.

木质素样品	元素分析(%)			
	C	H	N	O
原始木质素	42.09	5.71	0.53	51.67
微波消解木质素	45.00	4.91	0.52	49.57
水热降解木质素	43.72	4.17	0.60	51.51

从表 2.12 中可知, 三种木质素的元素组成有一定差异。关于氧元素, 在原始木质素中含量更高一些, 可能与原始木质素中掺杂有半纤维素有关^[86]。原始木质素中的碳含量比处理后的木质素含量稍低。总体来看, 元素含量分布差别不是很大。

2.6.2 红外光谱分析

几种木质素的红外谱图如图 2.10。在 3400 cm^{-1} 处由于羟基的伸缩振动而出现峰^[87]。 2935 cm^{-1} 处峰归属于甲氧基上的 C-H 键的伸缩振动。降解后的木质素峰强度减弱, 这与降解过程中甲氧基的脱落有关。苯环的吸收峰在 1605 cm^{-1} 处, 与骨架振动有关。几种木质素在此处的峰没有较大差异, 表明芳香环在降解过程中未遭到较大破坏。 1400 cm^{-1} 处出现的峰归属于芳香环的振动, 与苯丙烷骨架有关。 1257 cm^{-1} 处属于由于羟基存在而出现的吸收峰。降解后的木质素的峰更明显, 说明酚羟基含量更高, 更有利于酚醛树脂的合成。

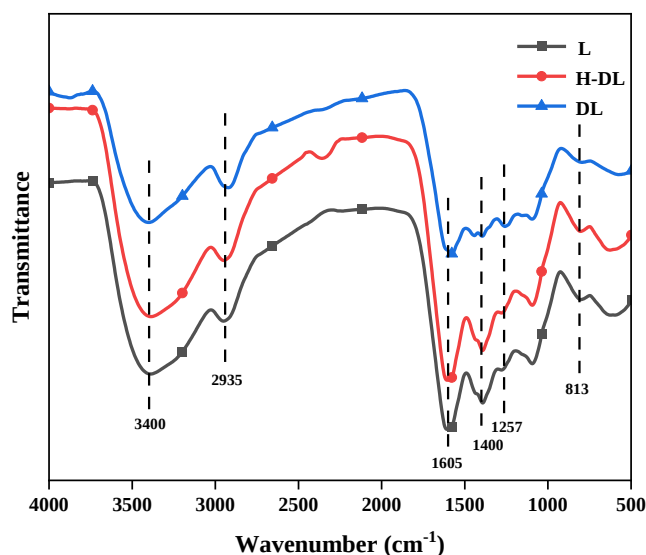
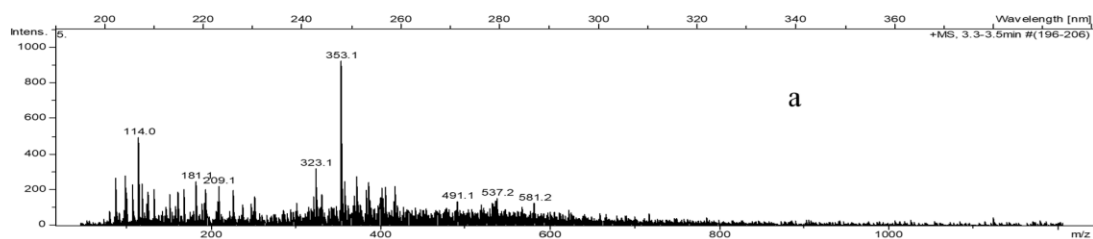


Figure 2.10 FTIR spectra of L, DL, H-DL.

2.6.3 高效液质联用（LC-HRMS）测定

为了进一步分析采用原木质素与采取水热法和微波方法处理得到的木质素的相对分子量差异，对样品进行了 LC-HRMS 测试，结果如 Figure 2.11。根据图可以判断出，与原木质素相比，水热降解以及微波消解后的木质素的相对分子量总体要低于原木质素的相对分子量，说明在降解过程中木质素分子间的键被破坏，导致分子量降低。由图可知，处理前木质素中大部分基团的相对分子量大于 207.1，降解后的木质素基团的分子量大多在 207.1 以下。可以判断出，经两种方法处理后的木质素基团的相对分子量明显下降。



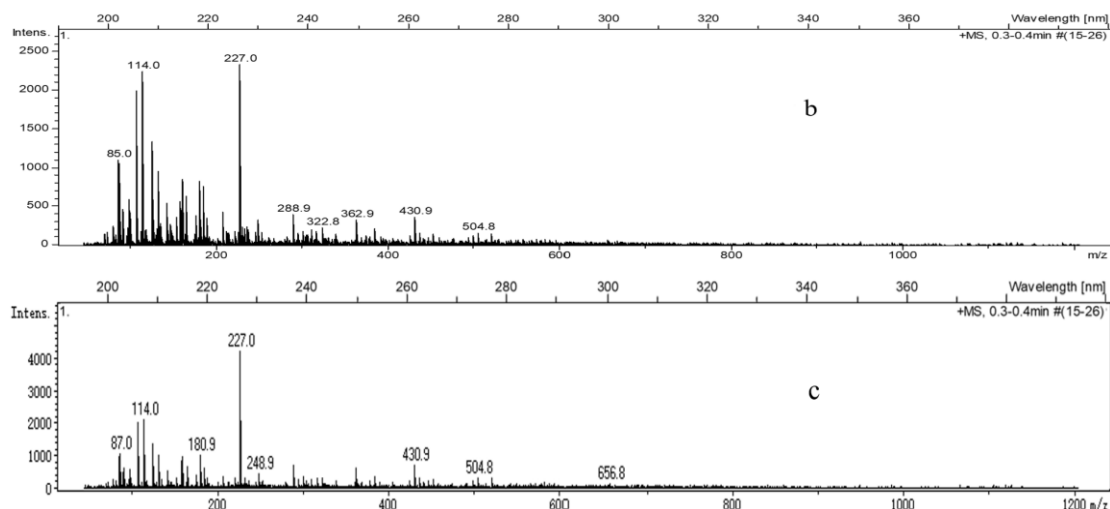


Figure 2.11 (a) LC-HRMS spectra of L, (b) LC-HRMS spectra of DL and (c) LC-HRMS spectra of H-DL.

2.6.4 热重分析

木质素降解前后的热重变化如图 Figure 2.12。从木质素质量开始减少的温度至 210 °C，发生的质量损失主要是由于水以及一些小分子类的杂质的存在，大部分的由木质素制备的材料开始进行热分解的温度一般在 250 °C 之前^[88]。210-520 °C 区间，木质素的结构中发生分子骨架断裂，可能也伴随着 CO 等气体的逸出。在 500 °C 之前，降解后的木质素的稳定性要比原木质素高。在最后阶段，直至 800 °C，醚键的断裂使得木质素质量进一步降低，同时也有因为热解而造成气体逸出。800 °C 时，L 和 DL 以及 H-DL 的残留量分别为 40.02%，40.78% 和 40.63%。因此，降解可以在一定程度上能够提高木质素的热稳定性。

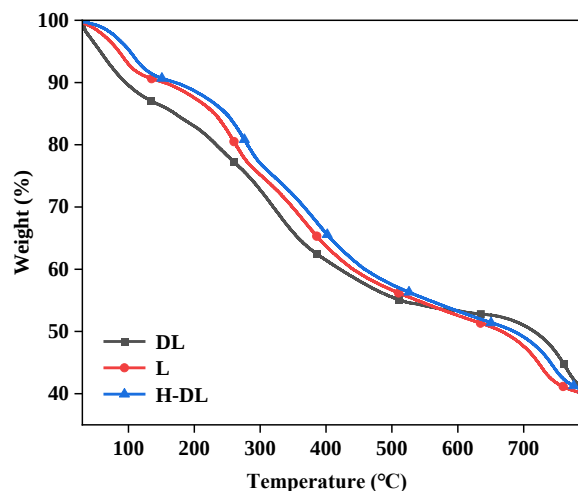


Figure 2.12 TG curves of L, DL and H-DL.

2.6.5 SEM 分析

图 2.13 分别为原始木质素(a)、采用微波消解的方法得到的降解木质素(b)以及水热法处理得到的木质素(c)的扫描电镜图像。能够观察到原始木质素结构多为球形,此外还有一些较为破碎的颗粒,大多呈现并不规则的形貌。而经两种方法进行降解后可以发现,球形结构被破坏,降解后的木质素结构破碎。这说明两种方法均可有效降解木质素,使其表面积增大,反应活性提高。

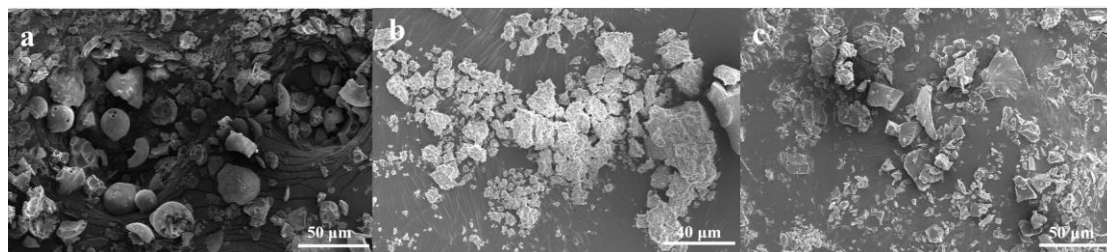


Figure 2.13 SEM images of L (a), DL (b) and H-DL (c).

2.6.6 碱催化降解木质素机理

在图 2.14 中,我们研究讨论木质素在水热条件下,加入氢氧化钠进行催化后发生降解的过程以及机理。图中 L 代表木质素其余基团。在木质素结构中,把 α -O-4 键称为键 A,位置在氧原子与位于侧链 α -碳原子之间。 β -O-4 键称为键 B,位置在氧原子与位于侧链 β -碳原子之间。由于溶液中存在较多的氢氧根离子, β -

O-4 键首先发生断裂, 形成两种中间产物, 催化剂碱参与反应, 醇羟基含量增加。

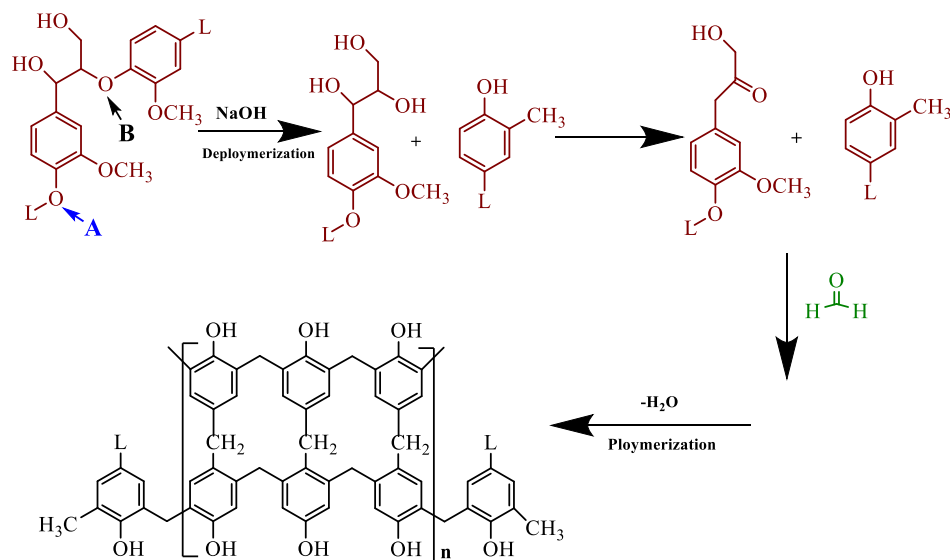


Figure 2.14 Depolymerization mechanism of lignin and synthetic process of resin.

2.7 本章小结

在本章, 分别采用两种不同的降解方式(微波辅助和水热法)对木质素进行研究。探讨了木质素替代率的不同对酚羟基含量的影响。从碱浓度, 反应体系温度和进行反应的时长等方面分别探究对木质素的影响, 并对两种方法进行对比。此外, 对降解前后的木质素进行各种表征。

1. 微波法和水热法两种方法均对酚羟基含量产生很大的影响, 均可促进酚羟基含量的提高, 有利于后续反应合成树脂。在微波条件下, 当碱浓度为 0.2 mol/L 时, 在 170°C 的反应温度下进行 15 min 的消解会得到最高的酚羟基含量 23.16% 。在水热条件下, 当碱浓度为 0.2 mol/L 时, 在 250°C 的反应温度下进行 1.5 h 的反应时长后会得到最高的酚羟基含量 23.64% 。均在最佳反应条件时, 与微波辅助降解相比, 采用水热法得到的木质素中酚羟基含量更高。

2. 对降解前后的木质素进行红外测试, 发现整体出峰位置没有较大差异, 而 1257 cm^{-1} 处出现的吸收峰与羟基有关。降解后的木质素的峰更明显, 说明酚羟基含量更高, 更有利于酚醛树脂的合成。

3. 对木质素进行液质联用分析发现, 降解前的木质素中基团的分子量大多

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/176120154033010054>