

液化木屑合成树脂制备生物沥青研究

丁 湛¹ 赵浚凯¹ 张 静¹ 岳向京¹ 栗培龙²

(1.长安大学环境科学与工程学院旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,西安 710054;
2.长安大学道路结构与材料交通行业重点实验室,西安 710064)

摘 要 为促进废物利用及绿色道路材料开发,将木屑液化后进行树脂合成,再将合成的热塑性酚醛树脂加入到路用基质沥青中制备生物沥青。以树脂掺量、制备温度、制备时间、发育温度为影响因素,进行四因素三水平正交试验,考察生物沥青针入度、延度、软化点、黏度的变化。结果表明,制备时间对生物沥青的性能影响最显著;制备温度和发育温度次之;树脂掺量影响最小。当制备温度为 140℃、树脂掺量为 10%(质量分数)、制备时间为 80min、发育温度为 160℃时,生物沥青各项指标最好。

关键词 液化,合成树脂,生物沥青

Preparation of bio-asphalt by synthetic resin from liquefied wood

Ding Zhan¹ Zhao Junkai¹ Zhang Jing¹ Yue Xiangjing¹ Li Peilong²

(1.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054; 2.Key Laboratory of Road Structure & Material Ministry of Transport, Chang'an University, Xi'an 710064)

Abstract To promote the recycling of waste and development of green road material, liquefied wood was made into the synthetic resin. And then the synthetic resin was added to the road asphalt for the preparation of bio-asphalt. According to the synthetic resin content, preparation temperature, preparation time and developing temperature, orthogonal tests were designed to determine the reasonable ratio of raw material and the technology condition by penetration, ductility, softening point and viscosity. Test results and analysis indicated that the preparation time was the most significant factor on the performance of bio-asphalt. The preparation temperature and development time were second, the influence of synthetic resin content was minimum. When the preparation temperature was 140℃, the synthetic resin content was 10%, the time was 80min, the development temperature was 160℃, the performance of bio-asphalt was relatively best.

Key words liquefaction, synthetic resin, bio-asphalt

我国是农业大国,木质资源非常丰富,随之而产生的木质类固体废弃物随处可见,其中以各类断木、木屑及农作物秸秆为主,如不能进行有效利用必将造成资源大量浪费及环境的严重污染。木质类材料具有优异的物理化学性质、环境特性和良好的力学性能,木质类材料液化是一种将木质纤维转化为液态物质的方法,即在某些有机物或催化剂作用下,将木质转化为黏稠状流体的热化学过程^[1-2]。液化后木质材料中的纤维素、半纤维素和木素等固态化学成分转化成具有一定反应活性的液态物质,该液态

物质既可以作为一种新的高分子材料,也可以作为聚合物中间体用于合成新聚合物,使木质类材料的利用率达到 100%^[3-4]。

液化木质外观上类似于酚醛清漆树脂,可用于制造胶粘剂、改性酚醛树脂、聚氨酯、纤维等材料。Doh 等^[5]研究了由木材液化物复合制成的木材液化聚合物(LWPC)的机械性能及蠕变性质。揭淑俊等^[6]采用木质热化学液化材料制备酚醛树脂、聚氨酯等高分子材料。张玉苍等^[7]、魏玉萍等^[8]、赵广杰等^[9]研究了利用液化产物制备聚氨酯胶粘剂的方

基金项目:国家自然科学基金项目(51108037);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2017JM5099);中央高校基本科研业务费资助项目(310821162010)

作者简介:丁湛(1982-),女,副教授,从事固体废弃物资源化及环保路面材料研究工作。

法。巫国富等^[10]将木材液化产物与甲醛进行树脂化反应制备液化木基酚醛树脂(LWPF)。罗蓓等^[11]研究了液化产物树脂化合成工艺,分析了液化木质基酚醛树脂的物化性质及树脂的胶合强度等。以上研究表明由液化木质材料合成的酚醛树脂、聚氨酯树脂等功能性建筑材料,均具有良好的力学性能,具有制备生物沥青的潜力。

本研究对杨木屑进行液化,将液化产物合成的树脂以高速剪切方式加入到 90# 道路基质沥青中,以树脂掺量、制备温度、制备时间、发育温度为变量测定生物沥青的针入度、延度、软化点、黏度指标。

1 实验部分

1.1 原料

杨木粉,市售,用 30 目筛子筛取 500 μm 以下木粉,于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 24h,备用;苯酚(分析纯),西安三浦精细化工厂;硫酸(纯度 98%),分析纯,西安三浦精细化工厂;甲醛溶液(纯度 37%),分析纯,西安三浦精细化工厂;氢氧化钠(分析纯),西安三浦精细化工厂。

1.2 实验方法

1.2.1 杨木屑的液化

称取定量杨木粉置于装有冷凝管、温度计和搅拌器的三颈烧瓶中,以苯酚与杨木粉液固比 2:1 加入苯酚作为溶剂,将三颈烧瓶放入恒温油浴锅中,边加热边搅拌使之混匀,待温度升至 60 $^{\circ}\text{C}$ 时,加入质量分数 5% 浓硫酸作为催化剂,待反应温度升至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持温度恒定 2.5h,立即停止加热,将三颈烧瓶中的液化产物趁热倒入烧杯,再将烧杯放入冰水浴中,停止反应,得到杨木粉液化产物。该液化条件下木粉的平均液化率为 88%,满足实验要求。

1.2.2 热塑性酚醛树脂的合成

称取定量杨木粉液化物置于 500mL 装有冷凝管、温度计、搅拌器的三颈烧瓶,将三颈烧瓶置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中,再用滴管缓慢加入质量分数 40% 氢氧化钠溶液和蒸馏水,搅拌 15~20min,使液化物与氢氧化钠溶液充分混匀,再缓慢用滴管将 37% 甲醛溶液滴加到三颈烧瓶中,物质摩尔比为液化物:氢氧化钠:甲醛:蒸馏水=1.0:0.6:2.0:8.5,然后以每 3min 升高 5 $^{\circ}\text{C}$ 的速度使反应物温度缓慢升高到 85 $^{\circ}\text{C}$ 左右,并在此温度下保温 60min,再将反应温度继续升高至(90 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$,在此温度下保温 40min,停止加热,将产物倒入冰水浴中的烧杯,终止反应,即得到热塑性酚醛树脂。

1.2.3 生物沥青的制备

称取一定量 140 $^{\circ}\text{C}$ 预热且呈流动态的基质沥青,按一定掺量加入合成的热塑性酚醛树脂,溶胀 15min 后在一定温度及时间条件下进行高速剪切,剪切结束后,设定发育温度,将生物沥青放入烘箱发育 2h 左右,发育完全后,进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计方案及试验结果

以针入度、软化点、延度、黏度 4 个指标作为生物沥青性能指标,结合实际工程条件拟定四因素三水平正交试验,正交试验设计方案如表 1 所示。

表 1 四因素三水平正交试验设计方案

方案	树脂掺量/%	制备温度/ $^{\circ}\text{C}$	制备时间/min	发育温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	5	140	40	140
2	5	160	60	160
3	5	180	80	180
4	10	140	60	180
5	10	160	80	140
6	10	180	40	160
7	15	140	80	160
8	15	160	40	180
9	15	180	60	140

注:树脂掺量为质量分数。

按照 JTGE20—2011《公路工程及沥青混合料试验规程》要求对生物沥青进行测试,将生物沥青指标与基质沥青指标(25 $^{\circ}\text{C}$ 针入度 10.30mm,软化点 36.9 $^{\circ}\text{C}$,5 $^{\circ}\text{C}$ 延度 36.4cm,135 $^{\circ}\text{C}$ 黏度 0.260Pa $\cdot$ s)进行对比,正交试验结果如表 2 所示。

表 2 正交试验结果

方案	25 $^{\circ}\text{C}$ 针入度/ mm	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}$ 延度/ cm	135 $^{\circ}\text{C}$ 黏度/ (Pa $\cdot$ s)
1	9.47	41.5	10.1	0.367
2	5.12	48.5	4.3	0.548
3	2.94	60.7	0.3	0.873
4	10.59	44.6	16.9	0.370
5	6.72	52.2	7.3	0.421
6	4.24	53.3	0.2	0.695
7	11.67	46.0	21.6	0.245
8	7.32	47.6	5.5	0.336
9	4.62	50.0	2.3	0.561

由表 2 可知,试验因素对生物沥青性能指标影响程度不尽相同。与基质沥青相比,生物沥青软化

点增大,延度减小,除方案 7 的 135℃黏度外其余黏度均增大;针入度除方案 7 和方案 4 略增大外,其余均减小。

综合分析可知,热塑性酚醛树脂增强了生物沥青黏度。为考察试验因素对生物沥青性能指标的影响,并克服单一因素评价不全面和不明晰的缺陷,应用正交试验综合评分法,对试验指标影响因素进行量化评价。

2.2 影响因素量化分析

虽然针入度、软化点、延度、黏度 4 个指标量纲不同,但都是体现沥青性能的重要指标,故认定这 4 个指标重要性一致,进而对各试验因素进行综合评分,权重均设定为 25%。

根据表 2 所列数据计算指标 1 针入度、指标 2 软化点、指标 3 延度、指标 4 黏度的变化范围,最大值与最小值之差(h_i)如下:

$$\text{针入度: } h_1 = 11.67 - 2.94 = 8.73$$

$$\text{软化点: } h_2 = 60.7 - 41.5 = 19.2$$

$$\text{延度: } h_3 = 21.6 - 0.2 = 21.4$$

$$\text{黏度: } h_4 = 0.873 - 0.245 = 0.628$$

利用式(1)计算生物沥青各指标综合评分系数(b_i),计算结果见表 3。

$$b_i = 25/h_i (i = 1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

表 3 生物沥青各指标综合评分系数

b_1	b_2	b_3	b_4
2.864	1.302	1.168	39.809

以表 3 结果乘以正交试验中 4 个指标的实测值(见表 2),得到生物沥青各项指标综合分值 $Y_i (i = 1, 2, 3, 4)$ 。例如: $Y_1 = 2.864 \times 9.47 + 1.302 \times 41.5 + 1.168 \times 10.1 + 39.809 \times 0.367 = 107.56$;同理得 $Y_2, Y_3, \dots, Y_9$,结果如表 4 所示。

表 4 生物沥青各项指标综合评分

方案	树脂掺量/ %(A)	制备温度/ ℃(B)	制备时间/ min(C)	发育温度/ ℃(D)	综合分值 Y
1	5	140	40	140	107.56
2	5	160	60	160	104.65
3	5	180	80	180	122.56
4	10	140	60	180	122.87
5	10	160	80	140	112.50
6	10	180	40	160	109.44
7	15	140	80	160	128.30
8	15	160	40	180	102.74
9	15	180	60	140	103.35

从表 4 看出,方案 7 综合评分最高,其最优水平组合为 $A_3B_1C_3D_2$,即当酚醛树脂掺量为 15%,制备温度为 140℃,制备时间为 80min,发育温度为 160℃时,此时生物沥青各项指标最优。

生物沥青各项指标影响因素的主次性分析见表 5。由表 5 可知,生物沥青各项指标影响因素的主次顺序为:制备时间(C)>制备温度(B)>发育温度(D)>树脂掺量(A),即制备时间对生物沥青各指标影响最大。因此,一定要根据试验指标严格控制制备时间。由于酚醛树脂掺量对生物沥青性能无显著影响,因此,从产品经济性出发将酚醛树脂掺量 10%作为正交试验最佳掺量,并作为后续扩大实验的指导掺量。

表 5 生物沥青各项指标影响因素的主次性分析

项目	树脂掺量/ %(A)	制备温度/ ℃(B)	制备时间/ min(C)	发育温度/℃ (D)
K_1	334.77	358.73	319.74	323.41
K_2	344.80	319.88	330.87	342.39
K_3	334.39	335.35	363.35	348.16
k_1	111.59	119.58	106.58	107.80
k_2	114.93	106.63	110.29	114.13
k_3	111.46	111.78	121.12	116.05
极差 R	10.42	38.84	43.61	24.75
影响因素 主→次	制备时间>制备温度>发育温度>树脂掺量			

注: K_1, K_2, K_3 是在每个因素下对应水平分别为 1、2、3 的综合评分的和; k_1, k_2, k_3 是在每个因素下对应水平分别为 1、2、3 的综合评分的平均值。

2.3 机理探讨

沥青改性剂在基质沥青中发挥作用的前提和基础是改性剂与基质沥青充分混合,改性剂均匀地分散于基质沥青中,从而便于将改性剂的特性传递到基质沥青中,使基质沥青具有改性剂的某些特征。

实验过程中合成的酚醛树脂以高速剪切方式加入到基质沥青,在沥青中形成了良好的分散状态,且与沥青的相容性非常好,长久放置不产生离析现象。从实验结果看,生物沥青的黏度均大幅度增强,原因是酚醛树脂吸收了基质沥青的轻组分,使沥青质相互之间的距离缩小,从而改变了沥青的黏度,也正是由于酚醛树脂对沥青轻组分的吸收而对沥青形成约束,限制了沥青胶体体系的流动性,增强了其抵抗外力的能力,从而提高了沥青的高温性能。所制生物沥青性能的提升源于酚醛树脂对基质沥青的改性作用。

3 结论

(1)进行了杨木屑液化物合成树脂制备生物沥青的研究。结果表明,用液化产物合成的酚醛树脂对道路基质沥青有改性作用,在树脂掺量、制备温度、制备时间、发育温度 4 个影响因素中,制备时间对生物沥青各项指标影响最大。因此,进行生物沥青制备实验时,一定要严格控制制备时间。

(2)根据正交试验结果的综合评价,得出制备生物沥青最佳条件为:树脂掺量 10%,制备温度 140℃,制备时间 80min,发育温度 160℃。

参考文献

- [1] 姜增琨,刘建军,左胜利,等.木质生物质常压液化及催化裂解研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2012,39(3):46-49.
- [2] Wei Y P, Cheng F, Li H P, et al. Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood[J]. J Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 351-356.
- [3] Lee S H, Yosh I M, Shiraish I N. Resol-type phenolic resin

from liquefied phenolated wood and its application to phenolicfoam[J]. J of Applied Polymer Science, 2002, 84(2): 468-472.

- [4] 朱本城.废弃刨花板的苯酚液化及其生成物的树脂化材料制备[D].北京:北京林业大学,2008.
- [5] Doh G H, Kang I A, Lee S Y, et al. Mechanical properties and creep behavior of liquefied wood polymer composites(LWPC)[J]. Composite Structures, 2005, 68(2): 225-233.
- [6] 揭淑俊,张求慧,赵广杰.木材溶剂液化技术及其在制备高分子材料中的应用[J].林产化工通讯,2005,39(6):43-49.
- [7] 张玉苍,迟青山,孙岩峰,等.木材液化及其在聚氨酯胶黏剂上的应用研究[J].林产化学与工业,2007,27(5):73-77.
- [8] 魏玉萍,王东华,程发.木材溶液制备聚氨酯胶黏剂的研究[J].化学与粘合,2002(1):8-10.
- [9] 赵广杰.木质生物质溶液液化及其生成物的新材料制备[C]//中国林学会.2005 年中国科协学术年会 26 分会场论文集(2).北京:中国林学会,2005:2.
- [10] 巫国富,许忠允,潘晖.速生林木材液化及其产物应用研究[J].安徽农业科学,2011,39(5):2776-2777.
- [11] 罗蓓,秦特夫,李改云.人工林木材的苯酚液化及树脂化研究[J].木材工业,2006,20(5):8-10.

收稿日期:2017-09-19

修稿日期:2018-09-28

(上接第 234 页)

性能和介电性能进行分析,得出以下结论:

(1)样品 A 和样品 B 的玻璃化转变温度都在 200℃ 以上,且样品 B 更是达到 240℃ 以上,耐高温性能优异。

(2)样品 A 和样品 B 在 70℃ 时黏度均在 20Pa·s 附近,有利于涂膜工艺的进行;100℃ 时黏度在 1Pa·s 附近,利于树脂浸润纤维,适用于热熔法生产预浸料。

(3)样品 A 和样品 B 的介电性能优异,介电常数在 3.1~3.6 之间,介电损耗角正切值 0.005~0.009 之间,适用于生产透波材料。

参考文献

- [1] 阎福胜,王志强,梁国政,等.双酚 A 型氰酸酯树脂的性能[J].高分子材料科学与工程,2000,16(4):170-172.

- [2] 任鹏刚,梁国政,张增平,等.双酚 A 型二氰酸酯及其环氧改性体系的反应性研究[J].材料工程,2008,36(4):28-32.
- [3] Prokopec R, Humer K, Maix R K, et al. Influence of various catalysts on the radiation resistance and the mechanical properties of cyanate ester/epoxy insulation systems[J]. Fusion Engineering and Design, 2009, 84(7-11): 1544-1547.
- [4] Koh H C Y, Dai J, Tan E, et al. Catalytic effect of 2,2'-diallyl bisphenol a on thermal curing of cyanate esters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1775-1786.
- [5] 嵇培军,杨明,白树成,等.环氧树脂/双马树脂/氰酸酯共聚物复合材料性能研究[C].哈尔滨:第十五届全国复合材料学术会议论文集,2008.
- [6] 赵磊,孟季茹,梁国正,等.改性氰酸酯树脂的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2005,34(5):38-42.
- [7] 马万翔.E-51 环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯树脂的研究[J].热固性树脂,2011,26(1):6-10.
- [8] 虞莲雯.改性双马来酞亚胺/氰酸酯树脂固化工艺的研究[J].玻璃钢/复合材料,2008,37(2):35-37.

收稿日期:2017-06-08

(上接第 238 页)

- [20] Zhao Y, Yao K X, Teng B, et al. A perfluorinated covalent triazine-based framework for highly selective and water-tolerant CO₂ capture[J]. Energ Environ Sci, 2013, 6(12): 3684-3692.
- [21] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, et al. A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(13): 4570-4571.
- [22] Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, et al. Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(48): 19524-19527.
- [23] Huang N, Chen X, Krishna R, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through chan-

nel-wall functionalization[J]. Angew Chem Int Edit, 2015, 127(10): 2986-2990.

- [24] Biswal B P, Chandra S, Kandambeth S, et al. Mechanochemical synthesis of chemically stable isorecticular covalent organic frameworks[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(14): 5328-5331.
- [25] Chandra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(47): 17853-17861.
- [26] Kandambeth S, Shinde D B, Panda M K, et al. Enhancement of chemical stability and crystallinity in porphyrin-containing covalent organic frameworks by intramolecular hydrogen bonds[J]. Angew Chem Int Edit, 2013, 52(49): 13052-13056.

收稿日期:2017-04-13