

木材科学研究中的化学问题*

张晓涛¹ 王哲² 王喜明²

(1 内蒙古农业大学理学院, 呼和浩特 010018; 2 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 呼和浩特 010018)

摘要:木材科学作为一门研究木质化天然材料结构、性质和功能改良的科学, 在研究中存在很多化学问题。文中从木材化学成分提取、能源化利用、改性、复合材料制备及年轮化学等研究的机理和工艺着手, 综述了木材科学研究中涉及的无机化学、有机化学、高分子化学、表面化学、物理化学及分析化学等化学问题, 对木材科学研究的现状和发展趋势进行了总结分析, 以期有利于对木材科学的认识和掌握木材科学研究的方向。

关键词:木材科学, 化学问题, 研究现状, 发展趋势

中图分类号: O636, S713, TQ351.01

文献标识码: A

文章编号: 1001-4241(2014)04-0048-06

DOI: 10.13348/j.cnki.sjlyyj.2014.04.009

Chemical Issues in Wood Science Research

Zhang Xiaotao¹ Wang Zhe² Wang Ximing²

(1 College of Science, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 2 College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: Wood science has a closed relationship with chemistry, which is devoted to exploring the structures, properties and functional modification of wood-based materials. In this study, the chemical issues involving inorganic, organic, polymer, surface, physical, and analysis chemistry were reviewed on the basis of mechanism and technology of extraction of chemical components, energy utilization, modification, composite materials preparation and dendrochemistry to analyze the current situation and the developing trend of wood science research, in order to understand and navigate the direction of wood science.

Key words: wood science, chemical issue, research status, development trend

近年来,面对石化资源有限和不可再生的挑战,木材作为一种天然可再生的绿色资源而备受瞩目,以其为研究对象的木材科学研究也更加深入和广泛。根据国际木材科学院的定义,木材科学是研究木质化了的天然材料和衍生制品以及为木质材料的加工利用技术和森林经营措施提供科学依据的一门生物的、化学的和物理的学科。因此,木材科学并不是单纯以木材为研究对象,而是拓展为以木材为代表的木质化天然材料(生物质材料)。生物质材料是多种复杂高分子化合物的复合体,对其进行的各种加工和利用均与化学密不可分。本文以木材科学研究中出现的化

学问题为出发点,对木材科学研究的现状和发展趋势进行分析,有助于了解木材科学研究的最新动态。

1 木材科学研究的化学基础

木材是天然高分子有机体,其化学组分可分为2大类:一类是由纤维素、半纤维素和木质素组成的木材细胞壁物质;另一类是存在于细胞腔和胞间层中的抽提物,其分子结构和性质决定木材的各种性质,并对木材的加工利用有较大影响。

在纤维素二糖 C₁ 位上保持着半缩醛结构,具有还原性。无定形区游离态羟基易吸附极性水分子,大

* 收稿日期:2014-04-21; 修回日期:2014-06-03

基金项目:国家林业局公益性行业科研专项经费(201104004);内蒙古农业大学基础学科科研启动基金项目(JC2012004)

作者简介:张晓涛(1980-),女,内蒙古人,讲师,主要研究方向:生物质能源, E-mail: lianzixiaotao@163.com

通信作者:王喜明(1964-),男,内蒙古人,教授,博士生导师,主要研究方向:木材科学, E-mail: w_ximing@263.com

分子中的苷键和 C-C 单键在受到不同化学、物理或微生物作用时可发生破坏,导致纤维素降解。例如,葡萄糖单元中的醇羟基可使其发生各种酯化、醚化反应,并改变纤维素的性质。

半纤维素是无定形物质,主链和侧链上都含有亲水基团,是木材中吸湿性最大的组分。在潮湿高温环境下,半纤维素分子上的乙酰基容易水解生成醋酸,酸性较高的木材会对包装箱或处理设备造成腐蚀。

木质素不如纤维素稳定,易与氧化剂、热碱液、卤素等反应,如磺化、氯化、溴化、乙酰化等。此外,木质素中含有多种发色基团,使木质素成为影响木材颜色变化的主要原因之一。

木材抽提物所含化学组分复杂,已鉴定出 800 多种化合物,其中有些成分是化工、医药及其他工业的重要原料,也会对木材的颜色、强度、胶合等性能产生较大影响。

2 木材科学研究中的化学问题

2.1 木材化学成分的提取

2.1.1 纤维素的提取及纳米纤丝化

纤维素具有生物适应性、降解性、永续性等优越特性,可从丰富的生物质材料中获得,提取方法主要有物理法和化学法。其中,化学法是应用化学试剂打破木质素和纤维素的连接,同时使半纤维素溶解的过程,包括碱液分离法、无机酸处理、有机溶剂法、离子液体法以及次临界和超临界溶剂法^[1]等。

纤维素由许多纳米级单根纤维通过氢键束缚而成,这些纳米级纤维常被称为纳米晶体、纳米晶须或纳米纤丝^[2]。纤维素纳米纤丝(CNF)除具有纤维素的特性外,还具有很大的表面积与体积比、很高的力学性能以及可形成高孔隙度的筛孔网,已经被广泛应用于复合材料的增强相、功能纤维、光电材料和功能型气凝胶等^[3]。纳米纤丝一般是借助高速剪切力和摩擦力将纤维素分子胀化、分离而成。在此之前,一般会对纤维原料进行生物、化学改性预处理。生物处理常采用内切葡萄糖酶、外切葡萄糖纤维二糖水解酶、葡萄糖苷酶等纤维素酶处理^[4];化学改性预处理一般采用碱处理和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPO)氧化处理。获得的纤维素纳米纤丝多用于造纸和包装材料、增强聚合物复合材料以及新型导电基体材料,不仅能改善这些材料的性能,而且具有无污染、可再生等明显优势。

2.1.2 半纤维素的提取与纯化

半纤维素的提取方法主要有碱溶液、有机溶剂、蒸汽预处理、微波辅助、超声波辅助和机械辅助分离提取法。其中,碱溶液和有机溶剂分离提取法属于化学法。常用的碱溶液有 NaOH、KOH 和 LiOH。其中,NaOH 溶液的分离提取效果较好,KOH 适合抽提秸秆半纤维素。常用的有机溶剂有二甲基亚砜(DMSO)和二氧六环^[5]。此外,过氧化氢也能提取半纤维素,在一定条件下该提取法比传统碱法抽提所得半纤维素的木质素含量少^[6]。

提取的半纤维素一般为混合的高聚糖,因此,需要对其进行纯化而得到相对分子质量在一定范围内的单一高聚糖。半纤维素纯化方法较多,主要有分级沉淀法、金属聚合物法、盐析法、柱层析法、制备区域性电泳法及超临界抗溶剂沉淀法等^[6]。近年来,膜分离技术也被用于纯化半纤维素。

2.1.3 木质素的提取

木质素的分离方法主要可以分为 2 类:一类是将木质素溶解在溶剂中,这类木质素有碱木质素、木质素磺酸盐、有机溶剂木质素、磨木木质素等;另一类是将木质素作为纤维素、半纤维素酸水解的不溶产物沉淀下来,这类木质素有硫酸木质素、盐酸木质素、氧化铜氨木质素、高碘酸木质素等。近年来还发展了一些新的提取方法,如酶解释放木质素、超临界萃取木质素、ABS 两水相萃取分离木质素、催化氢热解木质素、离子液体木质素等^[7]。

2.1.4 木材抽提物的提取

木材中抽提物种类很多,通常采用乙醇、苯、乙醚、丙酮、二氯甲烷等有机溶剂或水进行索氏抽提获得,近年来还发展了离子液体法、超临界流体萃取法、生物酶解法、超声提取技术、微波辅助提取技术等新方法^[8]。采取不同方法获得提取物的化学成分有所不同,例如用有机溶剂提取主要获得树脂酸、脂肪和萜类化合物,用水提取主要获得糖、单宁和无机盐等。

2.2 生物质材料的能源化利用

木质纤维素生物质材料是由纤维素、半纤维素和木质素等高分子聚合物组成的结构复杂的天然可再生资源材料,可以通过许多化学、生物方法将其转化为能源、化学制品等。这些方法大致可以分为热化学转化和生物化学转化 2 类。

2.2.1 生物质材料的热化学转化

生物质材料的热化学转化是采用加热和化学催

化剂的方法将生物质转化成能源和化学制品^[9]。热化学转化法主要有燃烧、热解、气化和液化4种形式,此外还有炭化、干馏等热解方法。这里主要介绍热解、气化和液化3种形式。

1) 热解是指在缺氧条件下对生物质进行的热处理,可以获得木炭等固态产物、焦油和有机水溶液等液态产物以及气态产物。根据所采用的热解条件,热解工艺可以分为常规热解(缓慢热解)和快速热解^[10]。(1) 常规热解也称缓慢热解,主要用来制备木炭。在常规热解中,生物质被加热至500℃,蒸汽保留时间为5~30 min,各组分在蒸汽相中持续反应,直到固体炭形成。常规热解使原料保持恒温或缓慢加热,在过去很长一段时间木材常规热解液是甲醇、醋酸、松节油和焦油等化工制品的主要来源。(2) 快速热解主要用于最大化生物原油得率。通常是将生物质在缺氧条件下快速(100~1 000℃/s)加热到高温(450~550℃),使生物质降解生成大量的蒸汽、气体和气溶胶以及少量木炭(15%~25%),再对挥发成份进行冷凝,获得一种深棕色液体——生物原油(60%~75%),其燃烧值为普通燃油的一半;还有10%~20%的非冷凝气体,可对其进行循环利用;生物原油和木炭可作为燃料。因此,该过程并不会产生废气和废物,可以提高生物质的综合利用率。

2) 气化是在给定的氧化剂中,将生物质快速加热到1 000℃左右发生热降解的复杂热化学过程。首先是木质纤维素燃料的热降解,之后燃料同气化剂(通常为空气、氧气或蒸汽)发生部分氧化,产生的挥发物在缺氧条件下燃烧生成水和CO₂,此时水蒸汽和生物质热解产物作为燃料继续被加热,在更高温度下发生热降解和热解气化物的部分氧化,最终获得由CO、CO₂、H₂O、H₂、CH₄、气态烃(包括氧化烃)、焦油、木炭、挥发性无机物和灰分等组成的气化综合产物。一般生物质气化不需要催化剂,但有时为了对产物中的焦油和可凝碳氢化合物进行重整,可使用稀土、碱金属和镍基等催化剂,以产生额外的H₂和CO。

3) 液化主要有2类:一类是直接液化,也称水热液化,即在中低温、高压、催化剂等条件下使生物质原料在水或其他适宜溶液中断裂成小分子的过程;另一类是间接液化,即把生物质气化成气体后,进一步催化反应制备液化产品^[11]。在无催化剂使用苯酚直接液化时,纤维素先在高温湿热条件下降解为低聚糖,然后继续降解为葡萄糖,经连续脱水后生成5-羟甲

基糠醛。在使用多羟基醇液化时,纤维素的液化产物为块茎糖酸化合物。以愈创木基甘油-β-愈创木基醚(GG)为木质素模型化合物,无催化剂苯酚液化时,GG首先在β-O-4处发生均相裂解产生松柏醇和愈创木基自由基,支链上带有共轭双键的松柏醇自由基继续反应,主要是与苯酚自由基产生一系列相应的酚化产物;酸催化液化时,苯酚与GG在C-α位置上的缩聚以及在β-O-4键上和C_β-C_γ键上的裂解为主要反应路径,主要生成物为愈创木基甘油-α-苯基-β-愈创木基醚、愈创木酚、三苯基乙烷、二苯基甲烷、苯并环丁烷和苯基香豆满^[11]。

2.2.2 生物质材料的生物化学转化

1) 厌氧发酵即在溶解氧缺乏条件下随着水分的积累而自发进行。厌氧微生物将有机物质水解为有机酸、醇、H₂、CO₂等产物,然后由产氢和乙酸的微生物将有机酸和醇类物质代谢为乙酸和氢气,最后由产甲烷的细菌利用产生的乙酸、氢气、二氧化碳等形成甲烷,这些气体或中间产物都可以进行收集并加以利用。其中,以甲烷为主的沼气是最常用的一种生物质能源。此外,有氧发酵或者堆肥也是生物质的生物化学转化方式,需氧微生物在氧气存在条件下将生物质分解为二氧化碳、热量和沼渣等。

2) 水解发酵。在水解发酵过程中,生物质在酸或酶的作用下先被部分转化为糖类,然后再利用发酵剂将糖类转化为乙醇或其他化学物质,初步得到的乙醇体积分数较低(10%~15%),经蒸馏浓缩后得到的体积分数较高(95%)的乙醇可作为汽车燃料。发酵过程中的固体废弃物可为发酵过程提供热量,也可作为动物饲料、燃料或者气化等热化学转化原料。

3) 生物制氢分为暗发酵制氢、光生物制氢(光解水制氢和光发酵制氢)和光暗发酵耦合制氢3种。暗发酵制氢是利用厌氧发酵产氢菌在缺氧条件下将有机物分解转化为氢气,属于厌氧发酵,不需要提供光能。光解水生物制氢是指绿藻和蓝细菌在缺氧光照条件下利用自身特有的产氢酶将水裂解为氢气和氧气的过程。光发酵生物制氢是在缺氧光照条件下,光发酵菌利用小分子有机物、还原态无机硫化物或氢气做供氢体,光驱动产氢,该过程没有氧气产生。暗光发酵耦合制氢是将暗发酵菌不能分解利用的有机酸等小分子物质作为光发酵菌的供氢体,一方面消除有机酸对暗发酵制氢的抑制作用,进一步产生氢气;

另一方面进行光发酵制氢,提高体系产氢效率^[12]。

2.3 木材改性

木材改性是通过化学、生物或物理介质作用于木材,以改善其尺寸稳定性、耐久性、防腐性等性能的过程。木材改性方法主要有热改性、化学改性、表面改性和浸渍改性4种。

2.3.1 木材热改性

木材热改性是在高温作用下半纤维首先降解成甲醇、乙酸等物质,酸性物质的存在可以加速半纤维素和纤维素无定形区降解,提高结晶区比例,改善木材的尺寸稳定性。普遍认为,木质素的热稳定性是最好的,但在相对较低温度下木质素也可以分解为种类不同的酚醛树脂产物。此外,木材中有机挥发性抽提物的存在致使木材在热改性过程中会产生一些有机挥发物(VOC),影响环境、设备以及人类健康^[13]。

2.3.2 木材化学改性

木材化学改性是指木材细胞壁成分和化学试剂反应形成共价键以改善木材原有性质的过程。方法很多,如乙酰化处理、糠醇处理、氮羟甲基化合物处理等。乙酰化处理是用乙酸酐同木材中的羟基反应^[13],降低亲水性羟基数量并充胀细胞壁,进而改善木材的尺寸稳定性、耐腐和耐气候性能。木材糠醇化是将糠醇浸渍到木材中,在催化剂作用下糠醇首先自身缩合形成低聚物,其末端在高温和催化剂作用下也可能转变成具有反应活性的基团与木材细胞壁物质发生交联反应,以改善木材的尺寸稳定性。氮羟甲基化合物处理是将1,3-二羟甲基-二羟基-乙炔脲(DM-DHEU)在真空、压力作用下浸入木材细胞腔和细胞壁,然后在干燥过程中发生缩合和交联反应,以改善木材的防腐、耐老化、涂饰、尺寸稳定性等性能^[14]。

2.3.3 木材表面改性

木材表面改性是为了改善木材的美学特性、力学强度和耐久性,赋予木材热可塑性、疏水性、导电性、电磁屏蔽性等新功能。木材表面改性方法主要有颜色调控、表面强化、表面活化、表面化学修饰、表面化学镀、等离子体聚合等。

1)木材颜色调控技术有染色、漂白、涂饰等方法。在木材热处理过程中,木质素及抽提物等化学组分中发色基团和助色基团以各种形式结合并吸收可见光构成木材的发色体系,使木材颜色在不同处理中发生变化。热处理使单宁、黄酮等多元酚类化合物发生酸催化自缩合和氧化反应,形成的共轭双键、羰基

等发色基团,使木材呈现黄色调;此外,在热诱发变色过程中,木质素发生氧化、缩合反应,形成的共轭芳酮及 α 、 β -不饱和酮等发色体系是使木材发生红褐色色变的主要原因;木质素 β -O-4键断裂,使酚羟基含量升高,并使木材颜色进一步加深^[15]。

2)木材表面强化即对木材表面进行热压缩或浸渍以提高木材表面密度、硬度和耐磨性的方法。压缩木材永久固定的机理是水蒸气处理使木材的非结晶区或不完善结晶的纤维素部分发生水解,微纤丝角减小,结晶区分子重新排列;树脂浸渍密实或浸渍压缩密实的机理是树脂发生交联聚合反应^[16]。

3)木材表面活化即对木材表面进行处理,以获得更多自由基、更多胶合点或易于接枝共聚及交联反应的发生,利于无胶成板和提高二次加工制品的性能。氧化、电晕或等离子体放电、引入活性基团以及酶改性都可实现木材表面活化。例如,无水硫酸铈可使葡萄糖开环;连续电晕放电处理可以增加木材润湿性,改善脲醛树脂胶合性能;非聚合性气体氛围中等离子体处理可对木材表面产生微小蚀刻,生成自由基和酸性基团,增加表面润湿性,改善木材染色性、气体和液体渗透性^[16];酶催化胶合可通过活化木质素或对木质单体直接活化而获得,酚氧化酶、过氧化酶和虫漆酶对酚羟基实现单电子氧化,还原 H_2O_2 或 O_2 生成含苯氧基游离基和水,同时在木质素真菌降解过程中还发现了超氧游离基和羟基等氧自由基。

4)木材表面化学修饰即利用化学方法修饰木材,开发兼备木材和塑化木材双重特性的新型功能材料,改善木材的抗紫外线辐射、疏水和表面涂饰、胶合及自胶合性能。用紫外线稳定剂2,4-二羟基二苯甲酮(DHBP)或其与表氯醇反应生成的对位取代物2-羟基4-(2,3-二环氧丙氧基)二苯甲酮(HEBP)对木材表面进行化学修饰,可以提高木材抗紫外线老化性能和透明涂料涂饰性能。采用溶胶凝胶法、气相沉积法、电化学沉积法、浸渍法、自组装法、湿化学法等化学表面改性方法可以制备超疏水表面。此外,仿荷叶表面微纳二级粗糙结构构建木材超疏水膜也是研究的热点。硅、钛无机材料体系可使木材具有除臭、抗菌、较好的光催化、良好的分散性和耐候性、超疏水性等性能。乙酰化或与马来酸酐接枝聚丙烯、异氰酸酯等偶联剂反应可以降低木纤维较高的表面能,或通过表面活化提供胶合点,改善同热塑性材料的兼容性。苄基化和氰乙基化作用可以改善木材的热塑

性,提高其自胶合能力。

5)木材表面化学镀即在外加电流条件下,同一溶液中金属盐和还原剂在具有催化活性基体表面上进行自催化氧化还原反应,在基体表面形成金属、合金和复合镀层的一种表面加工技术。化学镀的关键问题之一是还原剂的选择与应用。还原剂不仅要求还原能力较强,而且不会使催化剂中毒。常用还原剂有次磷酸盐、甲醛、硼氢化合物、胺基硼烷、胂、糖等。目前,有铜、金、镍等金属用于木材表面化学镀^[17]。

6)等离子体聚合。等离子体可分为热平衡等离子体和低温等离子体,其中低温等离子体(一般在1.33万Pa以下通过直流辉光放电、射频放电、微波放电或电晕放电等方法产生)能生成较稳定的化合物。常用的等离子体聚合是一种活性种之间或活性种与单体之间在等离子体状态下进行聚合并沉积高聚物薄膜的方法,形成的聚合物结构与常规化学聚合方法(自由基聚合、离子型聚合)获得的聚合物结构不同。其聚合机理有离子型、自由基和原子型反应机理等^[18],可用于沉积超薄(10~100 nm)、无孔、无缺陷、无游离基的聚合物薄膜,使材料具有抗老化、氧化和收缩性能,以及沉积粘附活化层或为接枝聚合提供靶点。

2.3.4 木材浸渍改性

木材浸渍改性是将化学试剂单体浸入或扩散入木材细胞壁中,经反应或沉积于木材中而改善木材的尺寸稳定性、吸水性、吸湿性、防腐性、密度、硬度等性质。浸渍剂固着机理,对单体浸渍而言是通过细胞壁中的聚合反应实现固定,对溶液扩散而言是通过处理使溶剂不溶而固定。常用的改性方法有脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、甲基甲酰胺、1,3-二羟甲基-二羟基-乙炔脲、糠醇、马来酸-甘油、马来酸酐-聚甘油、羟甲基丙烯酰胺等树脂改性,无机硅、硅酸盐、硅树脂、有机硅等含硅物质浸渍处理,防腐、阻燃等浸渍处理,以及聚合物浸渍处理等。

2.4 木基复合材料

木基复合材料是利用不同维数木质单元基体的协同效应及加和法则,通过与异质、异型、异性的增强体或功能体单元复合加工而成的新型多相材料^[19]。木基复合材料不仅可以保持木材本体优势,克服木材自身各向异性、尺寸稳定性、生物败坏和易燃等缺陷,而且可以获得高强度结构工程材料,轻质、仿生装饰材料和特种功能材料等。木基复合材料研究的主要内容有木材/合成高聚物、木材/金属、木材/无机非金属和木材/竹材等复合技术。这些技术中涉及的化学

问题主要是界面改性和胶合机理,这在“木材改性”一节中均有涉及。

2.5 树木年轮化学

大气和土壤中的无机元素,包括受污染年份吸收的元素会随着树木的生长而积累。树木中一些元素(尤其是一些必需的阳离子)的含量和迁移受到其体内平衡调节的控制。因此,树木年轮化学是利用年轮中无机化学元素含量来重建环境污染历史及元素在环境中转移特性的新兴学科^[20]。

树木年轮中的重金属元素(Hg、Cr、Pb、Cd、As等)、S元素以及¹³C/¹²C的变化,年轮中 $\delta^{13}\text{C}$ 值和空气中 δa 值等均可以指示环境污染状况。常用于树木年轮分析的树种有马尾松、黄山松、油松、恩氏云杉等针叶材和北京杨、白榆、椿树等阔叶材,多数学者认为针叶材更适于年轮化学分析。

3 存在的问题及展望

3.1 木材化学成分提取研究

木材中纤维素、半纤维素和木质素以及抽提物等不仅对木材本身的性质有重要影响,还可用于化工或能源原料,具有巨大的潜在应用价值。因此,通过分离提纯等方法针对特定成分进行合理高效利用是必然趋势。化学法作为一种常用的分离方法,具有一定的优势,但也存在对抽提物成分化学改性大、纯度不高、提取成本高、易造成环境污染等问题。在今后的研究过程中,应注重开发对抽提物成分化学改性较小,可以保证抽提物成分完整分子结构的分离技术或工艺;在纯化方面,新兴的膜分离技术和超临界流体萃取技术具有较好的应用潜力;在环境污染方面,应针对提取废液回收和循环利用技术进行研究,开发绿色环保工艺,在一定程度上降低提取成本。

3.2 生物质材料能源化利用研究

石化燃料资源的迅速减少及过度开发利用造成的环境问题,使得生物质可再生能源的研究开发利用越来越受到人们关注。该方面的研究已经很多,但实际利用规模还很小,不能体现其所具有的绿色和可再生优势。这主要是因为目前的转化技术尚不成熟,转化效率较低,转化过程中会对环境产生二次污染;加之可利用生物质资源不具价格优势,导致转化成本较高;此外,国家政策也是严重制约其发展的因素。因此,在今后的发展中要致力于生物质材料能源化利用核心技术的研究和突破。除常规热化学转化技术、生物制氢技术等应受到人们更多重视外,国家应出台生

物质能源产业扶持政策,规范市场,降低转化成本,促进产业发展。

3.3 木材改性研究

木材化学改性可以改善木材的一些缺陷,赋予其新的功能和更广泛的应用领域。但在化学改性过程中,一般会涉及高温、催化等处理,会产生一些残余气体,可能会对木材本身的化学成分造成不同程度的降解,造成环境污染、不安全、成本高等问题。因此,在今后研究中应着重开发环境友好型改良剂及安全、环保、低能耗的改性工艺,并尽量避免改性过程中木材本身成分的降解。

3.4 木基复合材料研究

木基复合材料的研究和应用都非常广泛,很多新型木基复合材料都实现了大规模应用,如木塑复合材料、木竹复合材料等。在复合技术研究中,异相间的界面相容性是技术难点,也是今后研究的重点。应在保持其原有性能的前提下采用相关改性手段,改善各相的界面相容性,关注木基单元同复合单元在微纳米尺度上的复合,开发具有特种功能的木基复合材料。

3.5 树木年轮化学研究

树木年轮化学在重建地区环境污染方面是一种比较有效的方法,已经进行了很多研究,但还存在一些不足,如化学元素在年轮中的径向迁移会造成对历史环境污染的误判,树种的选择以及年份的判定也会影响对环境污染的判断。因此,在今后的研究工作中应确定哪些树种更适宜通过年轮化学方法判定环境历史污染问题,以及化学元素径向迁移的机理和如何消除其对判断的影响。

4 结语

木材科学作为一门研究木质化天然材料结构、性质和功能改良的科学,与化学学科有着密不可分的联系。以上综述了木材化学成分提取、资源化利用、改性、复合材料制备及年轮化学研究中与化学相关的反应机理和处理工艺,涉及到分子间作用力与氢键、表面张力与润湿、溶胶稳定与聚沉、配位反应与多重平衡、色谱光谱分析等无机和分析化学等问题,碳水化合物、羟基等活性官能团反应特性、高聚物合成改性、与降解、树脂等有机和分子化学问题,以及表面张力、润湿和铺展等表面化学问题等。因此,在今后的研究过程中应加强无机化学、有机化学、高分子化学、物理化学及分析化学等学科与木材科学的联系,以利于理解和解释研究过程中遇到的有关现象,使木材科

学研究更为深入,更具成效。

参考文献

- [1] Xueren Q, Jian L. Extraction of cellulose with subcritical and supercritical ethanol[J]. *Journal of Forestry Research*, 1999, 10(4): 195-198.
- [2] Khalil H P S A, Bhat A H, Yusra A F L. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 963-979.
- [3] Abraham E, Deepa B, Pothan L A, et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1468-1475.
- [4] 卿彦,蔡智勇,吴义强,等. 纤维素纳米纤丝研究进展[J]. *林业科学*, 2012, 48(7): 145-152.
- [5] 林焜,彭红,余紫苹,等. 半纤维素分离纯化研究进展[J]. *中国造纸*, 2011, 30(1): 60-64.
- [6] 任俊莉,彭锋,彭新文,等. 农业秸秆半纤维素分离及纯化技术研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2010, 18(3): 56-67.
- [7] Jiang G, Nowakowski D J, Bridgwater A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 498(1/2): 61-66.
- [8] 胡生辉,徐国祺,付跃进,等. 植物源提取物木材防腐剂的研究现状与展望[J]. *世界林业研究*, 2011, 24(1): 51-55.
- [9] 王婷. 木质素提取及其应用研究进展[J]. *新疆化工*, 2011(3): 7-10.
- [10] Mohan D, Pittman C U Jr, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [11] 张求慧,赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化[J]. *北京林业大学学报*, 2003, 25(6): 71-76.
- [12] 任南琪,郭婉茜,刘冰峰. 生物制氢技术的发展及应用前景[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(6): 855-863.
- [13] Hill C A S. Wood modification: chemical, thermal and other processes[M]. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [14] 谢延军,符启良,王清文,等. 木材化学功能改良技术进展与产业现状[J]. *林业科学*, 2012, 48(9): 154-163.
- [15] 陈瑶. 木材热诱发变色过程中发色体系形成机理[D]. 北京:北京林业大学, 2012.
- [16] 李坚,段新芳,刘一星. 木材表面的功能性改良[J]. *东北林业大学学报*, 1995, 23(2): 95-101.
- [17] 孙丽丽. 新型化学镀法制备木质电磁屏蔽材料的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2013.
- [18] Noordermeer J W M, Datta R N, Dierkes W K, et al. Surface modification of fillers and curatives by plasma plasma polymerization for enhanced performance of single rubbers and dissimilar rubber/rubber blends[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2011: 167-218.
- [19] 傅峰. 我国近期木基复合材料的研究现状与趋势[J]. *中国农业科技导报*, 2003, 5(2): 10-13.
- [20] Burken J G, Vroblesky D A, Balouet J C. Phytoforensics, dendrochemistry, and phytoscreening: new green tools for delineating contaminants from past and present[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6218-6226.