

酶解木质素基酚醛模塑料的制备及性能研究

周 静¹ 胡立红^{1,2*} 周永红¹ 薄采颖¹ 贾普友¹

(1.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,江苏省生物质能源与材料重点实验室,
南京 210042;2.中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

摘 要 使用酶解木质素部分替代苯酚制备热塑性酚醛树脂,然后用自制的酶解木质素基酚醛树脂完全替代普通酚醛树脂制备酶解木质素基酚醛模塑料。通过对酶解木质素基酚醛模塑料的冲击强度、弯曲强度和热形变温度等性能的测试,分析酶解木质素的替代率对酚醛模塑料性能的影响,选出合适的替代率,并对该替代率下的酚醛模塑料进行生物降解性能测试。结果表明:在酶解木质素对苯酚的质量替代率为 50%时,得到的酶解木质素基酚醛模塑料各项性能良好,而且生物降解性得到大幅度提高,尤其是对其中生物质的降解率达到 90%。

关键词 酶解木质素,酚醛树脂,模塑料,生物降解

Preparation and characterization of lignin-based phenolic molding compound

Zhou Jing¹ Hu Lihong^{1,2} Zhou Yonghong¹ Bo Caiying¹ Jia Puyou¹

(1.Institute of Chemical Industry of Forest Products,CAF;National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization;Key and Open Laboratory on Forest Chemical Engineering,SFA;Key Laboratory Biomass Energy and Material,Jiangsu Province,Nanjing 210042;2.Institute of New Technology of Forestry,CAF,Beijing 100091)

Abstract Lignin was successfully used to partly replace phenol preparation of thermoplastic phenolic resin,and then ordinary phenolic resin was entirely replaced by lignin-based phenolic resin to prepare phenolic molding compound. In order to find suitable replacement rate of lignin,the impact strength,bending strength and thermal deformation temperature performance of compound were investigated.The results showed that the performance of compound were well,when the substitution rate was 50%.What was more important that the biodegradability were greatly improved,which of the biomass degradation rate was above 90%.

Key words lignin,phenolic resin,moulding compound,biodegradation

酚醛模塑料由于具有优异的耐热性和较好的性价比,是其他通用塑料无法比拟的重要高分子材料。但由于其主要原料苯酚和甲醛的毒性大、成本高,迫切需要寻求一种能够替代其生产的天然高分子化合物。木质素是植物体次生代谢合成的一种天然有机高分子物质,它与纤维素、半纤维素构成植物骨架的主要成分^[1-2]。木质素的分子结构中存在芳香基、酚羟基、醇羟基、甲氧基和共轭双键等活性基团,可以进行氧化、还原、酰化、生物降解和缩聚等化学反应^[3-5]。与造纸工业木质素相比,生物燃料副产物木

质素具有灰分少、分子量低的特点,含有较多的活性官能团,而且从长远来看,生物燃料副产物木质素资源日渐丰富^[6]。生物的资源化利用已经成为当代经济与社会发展的重要方向,为了充分利用大自然赋予人类的这一丰富资源,必须对工业木质素进行改性,以增加其反应活性。

Maldas 等^[7]以碱为催化剂制得了与常规热塑性酚醛树脂性能相当的酚醛模注塑料,研究发现木质素的参加虽使酚醛模塑料力学性能稍有下降,但绝缘性有所提高。胡立红等^[8]对热塑性木质素酚醛

基金项目:国家“863”计划(2013AA050703)

作者简介:周静(1989-),女,博士研究生,主要从事生物基高分子材料的研究。

联系人:胡立红,副研究员,主要从事生物基高分子材料研究。

树脂(LPF)进行了固化动力学研究,结果表明,当固化剂用量达到 12%(wt,质量分数)时其固化曲线与普通酚醛树脂固化曲线接近,能够用来制备酚醛模塑料。Lee 等^[9]研究了苯酚液化柳杉的产物与甲醛反应制备热塑性酚醛树脂,制得的液化木材基热塑性酚醛树脂用于制备模压板,研究表明,用生物质基热塑性酚醛树脂制得的模压板有更好的尺寸稳定性和内部粘结强度,而且该酚化木材制备的模注塑料的生物降解性远高于常规热塑性酚醛树脂制备的模注塑料。本研究中采用草酸催化液化酶解木质素部分替代苯酚制备的酚醛树脂与一系列填料、助剂等物质混合,得到了 LPF,并对其性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酶解木质素,山东龙力生物科技股份有限公司;草酸、甲醛溶液,均为化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;苯酚、乙二胺四乙酸二钠、四硼酸钠、十二烷基硫酸钠、乙二醇乙醚、丙酮、磷酸氢二钠、硫酸,均为化学纯,南京化学试剂有限公司。

万能粉碎机(S160G 型),桂北磨床厂;开放式炼塑机(SK250 型),无锡橡塑机械厂;逻辑控制四柱液压机(YA32-LOGO 型),宁波市坚克液压机械制造有限公司。

1.2 LPF 的制备

首先将苯酚和草酸/磷钨酸混合催化剂加入 100mL 三口烧瓶中,加热至 95℃,待催化剂完全溶解后,加入酶解木质素(酶解木质素对苯酚的替代率分别为 0、30%、50%和 55%),恒温反应一定时间后停止。将液化产物降温至 70℃,加入甲醛(酚醛摩尔比为 1:0.85)、反应温度为 95~98℃,反应时间 2~4h,减压蒸馏,制得 LPF^[10]。按照酶解木质素的替代率分别编号为:L0(不含酶解木质素)、L1(30%-LPF)、L2(50%-LPF)和 L3(55%-LPF)。

1.3 LPF 模塑料的制备

采用 LPF 替代常规酚醛树脂的方法,研究酚醛模塑料的性能变化。将树脂与填料、助剂等物质按照表 1 配方中的用量混合均匀,200 目过筛。将制备好的上述共混物料在双辊机上进行半固化塑炼,塑炼条件:辊距 1.5~2mm,低温辊 50℃,高温辊 150℃,时间 2~3min。将塑炼好的物料经过冷却,粉碎成 2—3mm 的颗粒。根据国家标准规定,将半固化的模塑料加入到 80mm×10mm×4mm 的 ISO

样条模具中,在模压温度为 165℃、模压压力为 35MPa 下固化 300s,得到样条,再将样条放入烘箱进行后固化,其后在 160℃下烘 10h,再在 180℃下烘 10h。

表 1 LPF 模塑料的配方

配方	规格	用量/g	配方	规格	用量/g
酚醛树脂	自制	100.0	滑石粉	工业品	7.8
乌洛托品	工业品	22.0	三飞粉	工业品	7.8
木粉	工业品	125.0	硬脂酸	工业品	3.1
氧化镁	工业品	3.0	油墨黑	工业品	2.9
消石灰	工业品	4.2			

1.4 中性洗涤剂的配制

3%十二烷基硫酸钠的配制:称取约 18.6g 乙二胺四乙酸二钠和约 6.8g 四硼酸钠,放入 100mL 烧杯中,加适量蒸馏水溶解(可加热),再加入约 30g 十二烷基硫酸钠和 10mL 乙二醇乙醚;称取约 4.65g 磷酸氢二钠置于另一烧杯中,加蒸馏水后加热溶解,冷却后将上述两溶液转入 1000mL 容量瓶并用水定容至刻度。此溶液 6.9<pH<7.1。

72% H₂SO₄ 的配制:量取 326mL 98% 浓 H₂SO₄,加蒸馏水稀释至 500mL,即得到 72% H₂SO₄,需要量多时按比例增加用量即可。

1.5 测试与表征

热形变温度采用 GB-T 1634.2—2004《塑料负荷变形温度的测定》;缺口冲击强度采用 GB-T 1043.1—2008《塑料简支梁冲击试验方法》^[11];吸水率采用 GB/T 1034—2008 方法测定。

2 结果与讨论

2.1 酶解木质素含量对 LPF 模塑料性能的影响

模塑料性能测试结果见表 2。由表可知,不同酶解木质素含量的 LPF 模塑料的各项性能均有差异。酶解木质素分子是以苯丙烷结构单元为主体的天然芳香族多环结构化合物,引入酶解木质素分子的 LPF 模塑料的空间结构更加复杂,因此增加了树脂的刚性。当改性树脂含量逐渐增加,树脂的刚性和空间结构的复杂性随之增加,在受到外界相同载荷时,LPF 模塑料的抗冲击能力和弯曲能力略有增加。随着酶解木质素含量的增加,在受热时加快了多苯丙烷环状结构中电子的流动,因此树脂的稳定性有所下降。在相同条件下,LPF 模塑料的热变形温度逐渐降低。综上所述,酶解木质素替代率为 50%时,LPF 模塑料的各项性能良好,并且酶解木

质素的利用率较高。

表 2 LPF 模塑料的性能测试结果

性能	L0	L1	L2	L3
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	6.41	6.52	6.32	6.26
缺口冲击强度/MPa	1.86	1.97	1.63	1.53
热形变温度/℃	147	133	128	121
吸水率/%	1.92	3.65	3.82	3.96

2.2 LPF 模塑料的生物降解性分析

2.2.1 LPF 模塑料降解培养基与微生物的初筛

YPD 培养基的制备:分别称取 10g 1% 酵母膏 (Yeast Extract)、20g 2% 蛋白胨 (Peptone) 和 20g 2% 葡萄糖 (glucose),溶于 900mL 水中,115℃ 灭菌 30min 后备用。

LPF 模塑料微生物的初筛结果见图 1。由图可知,植物内生真菌 (*Fungal endophyte* sp.g68)、尖孢镰刀菌 (*Fusariumoxysporum* f.sp.cumini strain F11)、黄曲霉 (*Aspergillusflavus* strain A-3196)、梭孢壳属 (*Thielavia* sp.B27)、黄孢原毛平革菌 (*Phanerochaetechrysosporium*, PC) 和粗毛栓菌 (*Trametes hirsute*, TH) 6 株真菌能够在以 L2 为唯一碳源的培养皿上生长,其中粗毛栓菌、植物内生真菌和梭孢壳属 3 株真菌长势良好,选取上述 3 株菌株,进行复筛,观察其长时间的生长及降解能力。

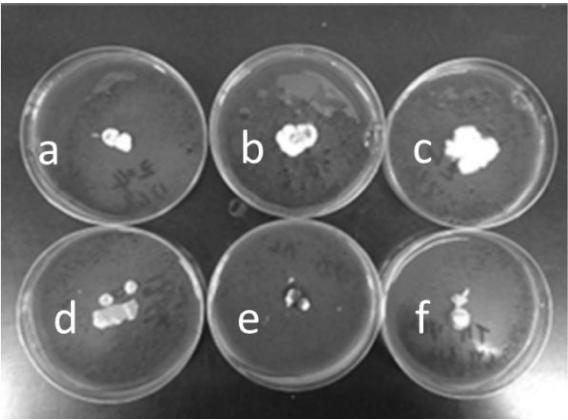


图 1 LPF 模塑料降解微生物的初筛结果示意图
[(a)粗毛栓菌;(b)植物内生真菌;(c)梭孢壳属;
(d)尖孢镰刀菌;(e)黄孢原毛平革菌;(f)黄曲霉]

2.2.2 LPF 模塑料降解微生物的复筛

根据初筛结果,对优选的粗毛栓菌、植物内生真菌和梭孢壳属 3 个菌株进行复筛,结果见图 2。由图可知,3 个菌株在接种后 22d 内生长快速、稳定,大约 22d 左右能够长满平板,其中粗毛栓菌和梭孢

壳属气生菌丝体颜色单一,少色素,植物内生真菌生长后期产生了很多色素。根据复筛结果,选取粗毛栓菌和梭孢壳属,进行后续降解实验的验证。

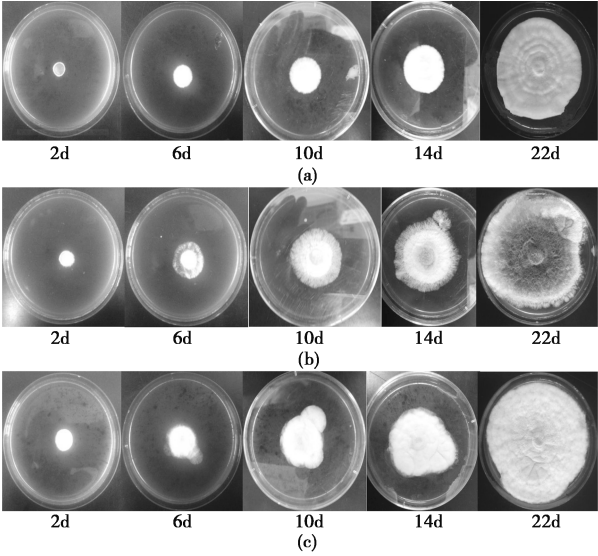


图 2 粗毛栓菌(a)、植物内生真菌(b)和梭孢壳属(c)在 LPF 模塑料(L2)上的生长情况示意图

2.2.3 LPF 模塑料降解能力的测定

将 2.2.2 中复筛得到的两种菌株粗毛栓菌和梭孢壳属在 L0 或 L3 的培养基上培养,每隔 20d 添加一定量 YPD 培养基的情况下,经过 100d 发酵后,称取 0.5000g 烘干样放置于 100mL 碘量瓶中,加入 50mL 中性洗涤剂之后放入已沸的高压蒸汽消毒器中,100℃ 保温 1h,取出冷却后用砂芯坩埚过滤,滤液弃去,残渣用水、丙酮洗(去除脂肪、腊及松香等可溶性糖类),冷却干燥后称重 M_1 (g)。洗后连同坩埚一起置于 80℃ 烘箱中干燥 8~12h,干燥后坩埚置于 50mL 烧杯中,加入 45mL 72% 硫酸,20℃ 水解 3h,然后加 45mL 水,室温过夜。次日取出坩埚过滤,弃去滤液,残渣用水、丙酮洗。洗后连同坩埚一起置于 80℃ 烘箱中干燥 8~12h,干燥后坩埚在 550℃ 灰化 4h,冷却干燥后称重 M_2 (g)。按式(1)计算出生物质(包括木质素、纤维素和半纤维素)的相对含量 W (%)。

$$W = (M_1 - M_2) / 0.5 \times 100\% \tag{1}$$

粗毛栓菌和梭孢壳属对 LPF 模塑料中生物质的降解率变化趋势见图 3。由图可知,LPF 模塑料在粗毛栓菌和梭孢壳属两种菌株上均能够得到大幅度的降解,粗毛栓菌在 100d 后能够降解 LPF 模塑料中生物质总量的 90%。相比之下,普通酚醛模塑料的可降解能力明显不足。另外,上述发酵是在利用单个菌株的情况下进行的,缺乏协同作用的菌株,

降解效率较自然界中降解效率差,在自然界情况下,复合菌群的协同作用能够更好地降解 LPF 模塑料中的生物物质。

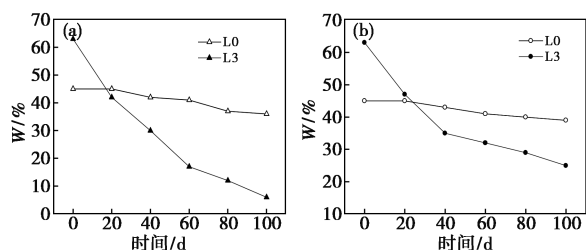


图 3 粗毛栓菌(a)和梭孢壳属(b)对 LPF 模塑料中生物物质的降解率变化趋势

3 结论

使用酶解木质素基酚醛树脂替代普通酚醛树脂制备的 LPF 模塑料,不仅各项力学性能能够达到普通模塑料的相关要求,而且 LPF 模塑料在冲击强度和弯曲强度上有所提高,更重要的是生物降解性有很大程度的提高。结果表明,粗毛栓菌在 LPF 模塑料作为唯一碳源的条件下,100d 能够降解生物物质总量的 90%。酶解木质素的有效利用不仅能够降低生产成本,而且能够减少环境污染,具有重大意义。

参考文献

[1] 黎先发,罗学刚.木质素在塑料中的应用研究进展[J].塑料,

2004,33(4):58-61.

- [2] 张应龙,张锐昌,张咏梅.木质素结构降解分析及进展[J].化工新型材料,2012,40(10):18-20.
- [3] Hüttermann A, Mai C, Kharazipour A. Modification of lignin for the production of new compounded materials[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 55(4): 387-394.
- [4] 刘晓玲,程贤甦.酶解木质素的分离与结构研究[J].纤维素科学与技术, 2007, 15(3): 41-46.
- [5] Thielemans W, Can E, Morye S S, et al. Novel applications of lignin in composite materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(2): 323-331.
- [6] 方润,陈云平,程贤甦.溶剂型木质素在分子合成和改性中的应用[J].纤维素科学与技术, 2007, 15(3): 56-60.
- [7] Maldas D, Shiraishi N. Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalis and salts as the catalyst[J]. Fuel & Energy Abstracts, 1997, 38(4): 241.
- [8] 胡立红,周永红,刘红军.热塑性木质素酚醛树脂固化动力学研究[J].中国塑料, 2008, 22(8): 22-25.
- [9] Lee W J, Wu Y H, Wu C C, et al. Properties of compression-molded plates made from wood powders impregnated with liquefied wood-based novolak-type phenol-formaldehyde resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(6): 3471-3476.
- [10] 周静,胡立红,周永红,等.热塑性木质素-苯酚-甲醛树脂的合成及表征[J].化工新型材料, 2015, 43(11): 65-67.
- [11] 胡立红,周永红,冯国东,等.木质素酚醛模塑料的性能研究[J].生物质化学工程, 2009, 43(4): 25-28.

收稿日期:2016-12-15

(上接第 77 页)

压缩强度提高且 BiOCl 质量分数为 1.0% 时,压缩强度最大,溶胀时间有所延长,但两种水凝胶最终平衡溶胀比接近。

(2) BiOCl 的添加使水凝胶具有激光响应性能,产生黑色文字和图案且清晰度随激光电流强度的增加和 BiOCl 含量不同而变化,当电流强度为 17A、BiOCl 含量为 1% 时,标记区域最清晰。

(3) 复合水凝胶网络结构内由于 BiOCl 的存在,比纯水凝胶具有更高的热稳定性。BiOCl 吸收了激光的高能能量,没有引起水凝胶表面高分子链的热解或炭化现象,激光响应前后复合水凝胶的热稳定性没有发生明显变化。

(4) 复合水凝胶表面黑色图案的产生,是由于 BiOCl 吸收激光能量分解生成黑色 Bi 单质的结果。

参考文献

[1] 邱鹏飞,周金龙,钟蔚,等.激光标记 PBT/Sb₂O₃ 复合材料的

制备及其机理研究[J].工程塑料应用, 2016, 44(2): 7-12.

- [2] Wack H, Nellesen A, Schwarze-Benning K, et al. Hydrogel composites with temperature induced phase transition for biocatalysis[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(4): 519-524.
- [3] 林艳,房桂干. pH 敏感型葡萄糖基水凝胶的制备及溶胀性能测试[J].林产化学与工业, 2016, 36(4): 73-78.
- [4] Füllbrandt M, Von Klitzing R, Schönhals A. The dielectric signature of poly (N-isopropylacrylamide) microgels at the volume phase transition; dependence on the crosslinking density [J]. Soft Matter, 2013, 9(17): 4464-4471.
- [5] Amirrashedi M, Alam N R, Mostaar A, et al. Dose enhancement in radiotherapy by novel application of gadolinium based MRI contrast agent nanomagnetic particles in gel dosimetry [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 51: 816-822.
- [6] Luo Q, Liu P, Guan Y, et al. Thermally induced phase transition of glucose-sensitive core-shell microgels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(3): 760-767.
- [7] Bouklas N, Huang R. Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories[J]. Soft Matter, 2012, 8(31): 8194-8203.

收稿日期:2016-12-30