

木质素在生物基聚氨酯合成中的应用研究进展

戚小各¹ 常 春^{1*} 邓 琳¹ 肖 泽¹ 徐桂转²

(1. 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450000; 2. 河南农业大学机电工程学院, 郑州 450000)

摘 要 介绍了木质素近年来在生物基聚氨酯的合成应用, 分别从木质素直接添加和改性后添加两种途径进行阐述, 并对木质素在生物基聚氨酯的合成应用进行展望。

关键词 木质素, 改性, 聚氨酯

Research progress of lignin in synthesis of bio-based polyurethane

Qi Xiaoge¹ Chang Chun¹ Deng Lin¹ Xiao Ze¹ Xu Guizhuan²

(1. School of Chemical Engineering and Energy of Zhengzhou University, Zhengzhou 450000;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering of Henan Agricultural University,
Zhengzhou 450000)

Abstract The synthesis and application of lignin based polyurethane in recent years were summarized. Meanwhile, the direct adding or adding after modifying of lignin were elucidated. Moreover, the application of lignin in the bio-based polyurethane synthesis was also prospected.

Key words lignin, modification, polyurethane

聚氨酯(PU)可用于合成泡沫塑料、涂料和合成革等。PU 的主要生产原料, 如聚醚多元醇(PPG)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等都来自石油化工产品。近年来, 随着人们对不可再生资源的保护, 将生物质应用于 PU 的合成受到人们的关注, 开发新型绿色的生物基 PU 已成为 PU 未来发展的重要方向之一。

木质素是由苯丙烷结构组成的天然有机高分子化合物, 共有 3 种基本结构, 即: 愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟基苯基结构。这 3 种结构单体通过 C—O—C 和 C—C 键聚合而成木质素, 其中 C—O—C 键占主导地位^[1]。

木质素因其化学结构复杂、分离提取困难, 常常被作为廉价的固体燃料烧掉以回收部分热能, 仅有少部分用于高附加值产品, 因此无论是从经济价值还是环境保护方面, 加大对木质素的开发利用研究都具有十分重要的意义^[2]。近年来, 木质素在生物基 PU 的应用领域备受关注。它不仅可以直接利用制备 PU, 而且可以通过进一步改性用于 PU 的合成。

1 未改性木质素合成 PU

木质素作为活性填料添加到 PU 体系中, 可起到交联剂和填充剂的作用, 它与 PU 有较好的相容性, 可改善 PU 材料的力学性能和热稳定性。

1.1 碱木质素合成 PU

碱木质素并不只是作为填料简单分散于 PU 泡沫材料中, 也参与了与异氰酸酯的交联反应, 生成聚氨酯甲酸酯结构。Xue 等^[3]用玉米芯碱木质素部分代替聚醚多元醇, 制备出不同木质素含量为 8.33% (wt, 质量分数, 下同)~37.19% 的 PU 硬泡材料。木质素含量为 37.19% 时, 添加纸浆纤维制备增强型木质素基 PU 硬泡。木质素与异氰酸酯形成化学键, 纤维与异氰酸酯产生氢键作用。木质素基 PU 硬泡材料的压缩强度随着木质素含量的增加而降低, 纸浆纤维对其没有显著的影响, 木质素和纸浆纤维的共同使用使 PU 硬泡材料的热稳定性能得到增强。

此外, 直接添加碱木质素还可以提高其吸附作

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(162300410247); 河南省基础与前沿技术研究项目(162300410007)

作者简介: 戚小各(1992-), 女, 硕士, 主要从事生物质基高分子材料方面的研究。

联系人: 常春(1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事生物质能源化研究。

用。碱木质素结构中含有酚羟基、芳环和脂肪族侧链,化学性质稳定,使其具有吸附功能。多孔结构与疏水性聚合物基质的结合,使得PU泡沫可吸附原油,随着木质素含量的提高,除油效率增大,对废水污染处理,有潜在的市场需求^[4]。

1.2 溶剂型木质素合成PU

高沸醇木质素可替代部分聚醚二元醇与TDI合成PU。当高沸醇木质素的用量小于10%,PU具有良好的弹性,而拉伸强度低于10MPa;当木质素用量在15%~25%条件下,PU拉伸强度提高到16MPa或更高,其溶胀质量增加率降到84%以下,木质素基PU的拉伸强度随着异氰酸酯指数(NCO/OH)的增大而迅速增强;当木质素用量为30%时,无论NCO/OH值多少都只得到硬而脆的PU^[5]。

杨威等^[6]以乙酸木质素、聚乙二醇(PEG)、MDI为原料合成PU薄膜。由于木质素的芳香环结构起到了一定阻碍分解的作用,木质素的添加使PU薄膜的玻璃点转变温度升高,薄膜在600℃的残碳率相较于纯品有所升高。

程贤魁等^[7]从玉米秸秆发酵乙醇的残渣中提取酶解木质素,用于合成PU薄膜。随着酶解木质素量逐渐增加,体系的交联度增加,PU薄膜的拉伸性能明显提高,而交联键的存在会限制链段的运动,从而降低PU的断裂伸长率。

1.3 硫酸盐木质素合成PU

将硫酸盐木质素作为交联剂和硬段多元醇、与TDI制备木质素基PU软泡。受填充作用的影响,木质素基PU软泡的黏性随着木质素含量的增加而增加。随着硬段含量的增加,PU软泡的压缩强度和杨氏模量增加,这与泡沫的交联密度有关^[8]。

为了使木质素更易掺合到高分子材料中。Gianmarco等^[9]利用溶于2-甲基四氢呋喃(MeTHF)的硫酸盐木质素,直接与TDI发生交联反应合成PU涂料。与普通PU涂料相比,提高了PU材料的热稳定性、薄膜形成能力和疏水性,对不同基材(玻璃、木材和金属)表现出高的粘附力。

此外,硫酸盐木质素还可参与非异氰酸酯PU的合成。Lee等^[10]采用环氧大豆油得到氨基甲酸酯单体,将其与木质素聚合制备PU弹性体。大豆油和木质素合成的PU拉伸强度得到显著提高。

不同种类的木质素活性存在差异,将木质素与PU共混,很少部分木质素参与PU的合成反应,虽可以提高PU材料的性能,但随着木质素含量的增

加,PU材料的断裂伸长率降低,材料因太脆而失去应用价值。通过对木质素改性获得高性能的PU材料成为发展趋势。

2 改性木质素合成PU

不同的改性方法用于增加木质素与异氰酸酯之间的化学反应性,引进新的化学活性位点,完善PU材料的性能。

2.1 羟基化改性

羟基化改性旨在提高木质素中羟基的浓度,提高木质素和异氰酸酯反应的程度。通常对木质素分子中的甲氧基脱除甲基转化成羟基,或向木质素分子中引入羟丙基和羟基。

通常,在碱性条件下直接对木质素进行丙氧基化比在酸性条件下效果佳,合成的木质素基多元醇具有更多的脂肪族羟基,改性木质素合成的PU泡沫都有一个较低的表观密度,且丙氧基化提高了木质素在PU硬泡中的比重。与未改性木质素合成的泡沫在力学性能、耐高温和老化性能方面相比,改性木质素取代相同的聚醚多元醇合成的PU泡沫具有更优异的性能。并且不同来源的木质素通过丙氧基化改性后,木质素基聚醚多元醇均满足商业聚醚多元醇的要求^[11]。

Chung等^[12]用氢溴酸(HBr)处理木质素,使其进行脱甲基反应,HBr催化改性使羟基基团含量增加28%,改性木质素合成的PU比未改性的木质素基PU的初始模量高了6.5倍,在10%应变条件下应力提高了15.5倍,这是高浓度的羟基增加了27%的表面亲水性所致。

2.2 胺化改性

由于木质素在水中的溶解度很小,其应用受到很大限制,通过曼尼希(Mannich)反应可以把带正电的有机胺基团接到木质素分子结构中,以改变其电性,改性后的木质素增加了新的基团,反应活性得到提高^[13]。

王婧等^[14]采用甲醛、乙胺水溶液对木质素进行改性,将其与MDI反应合成PU胶粘剂。胺化木质素中引入的氮含量约2.64%,木质素的反应活性明显提高,当加入胺化木质素为25%时,制得的PU胶粘剂的湿胶接强度达到国标要求,改性后木质素抗降解能力提高,使得PU胶粘剂的抗降解能力得到增强。

Liu等^[15]将木质素、甲醛和二亚乙基三胺(DETA)通过Mannich反应合成木质素胺,采用在

乳化过程中加入木质素胺对 PU 进行改性,因其与 PU 好的兼容性,使得改性水性 PU 不仅力学性能得到提高,而且与一般 PU 相比有较光滑的表面、良好的抗老化性能。

2.3 液化改性

液化改性是指在一定温度和压力条件下,通过液化试剂的溶解降解作用,将植物纤维材料由固态转化为液态的热化学过程。

Bernardini 等^[16]以木质素、PEG-400/甘油预定的质量配合比,采用微波辐射进行液化处理,蓖麻油和聚丙二醇 (PPG) 作为扩链剂,保持 NCO/OH 值小于 1,交联度的降低,使与聚二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI) 合成的 PU 泡沫具有高弹性。

Li 等^[17]采用 PEG-400/甘油为液化剂,加入浓硫酸催化液化碱木质素,得到木质素基多元醇用于 PU 硬泡的制备。结果显示,碱木质素液化率达到 99.4%,合成的木质素基多元醇与商业聚醚多元醇相比具有高羟值,用其制得的 PU 硬泡具有较好的热稳定性和较高的压缩强度,而且将两种聚醚多元醇混合表现出优良的材料性能。

2.4 其他改性

为了使木质素充分融入到 PU 泡沫中去,Sandra 等^[18]利用异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 与硫酸盐木质素中羟基发生反应将其官能化,进一步与 PU 基体反应制备软质 PU 硬泡。未改性木质素的加入需要更长的发泡阶段,及更多的发泡催化剂,改性有助于增加木质素在 PU 基体的附着性。

Camila 等^[19]将 10%~40% 的木质素、粗甘油、蓖麻油混合反应得到生物基多元醇来制备 PU 泡沫。当木质素含量为 17.5% 时,尺寸稳定性、热稳定性和泡孔结构均达到最佳。随着蓖麻油含量和 NCO/OH 值的增加,具有较高的交联反应,为 PU 泡沫提供更大的硬度,且 PU 泡沫的性能可以通过调节反应物的用量来调节。

3 展望

木质素作为丰富的生物质资源,在 PU 材料中的应用具有独特的优势。对木质素高分子的研究开发主要有 3 个发展方向:(1)实现木质素纯化产品的应用,由于木质素提取方法不同,其结构各具差异,合成的高聚物性能也是参差不齐,只有采用纯度高、性能指标标准化的木质素为原料,才能更好地实现木质素高分子产品的工业化生产;(2)提高木质素自身反应性,木质素在 PU 材料中的填充率或替代率

并不高,改性可以提高木质素分子活性及反应基团的含量,加快反应速度,提高产品性能;(3)结合木质素模型物进行研究,在木质素化学改性研究中,结构相近的木质素模型物可以使复杂的木质素结构得以简化,便于观察反应的规律,制备优良的木质素基高分子产品。

可以预见,木质素将在生物基 PU 领域显示出巨大的应用潜力。通过进一步加大木质素在生物基新材料领域的研究力度,有效降低 PU 的生产成本,提高产品性能,促进生物基 PU 新材料的合成与应用。

参考文献

- [1] 薛白亮.基于木质素的聚氨酯材料制备与性能研究[D].北京:北京林业大学,2015.
- [2] 温晓萌,韩咏,丁著明.生物质改性聚氨酯材料的研究进展[J].热固性树脂,2015,30(3):55-62.
- [3] Xue B L, Wen J L, Sun R C. Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: synthesis and characterization [J]. Sustainable Chemistry and Engineering, 2014, 2(6): 1474-1480.
- [4] Santos O S H, Silva M C, Silva V R, et al. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 406-413.
- [5] 吴耿云,程贤甦,杨相玺.高沸醇木质素聚氨酯的合成及其性能[J].精细化工,2006,23(2):165-169.
- [6] 杨威,敖日格勒,蹇发伟.乙酸木质素基聚氨酯薄膜合成与性能研究[J].造纸科学与技术,2012,31(1):34-36.
- [7] 程贤甦,刘晓玲,靳艳巧.新型聚氨酯助剂-酶解木质素的研制[J].聚氨酯工业,2007,22(6):18-21.
- [8] Jeong H, Park J, Kim S, et al. Compressive viscoelastic properties of softwood kraft lignin-based flexible polyurethane foams [J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(8): 1301-1310.
- [9] Gianmarco G, Valeria P, Raffaella S, et al. Polyurethane coatings based on chemically unmodified fractionated lignin [J]. Sustainable Chemistry and Engineering, 2015, 3(6): 1145-1154.
- [10] Lee A, Deng Y L. Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions [J]. European Polymer Journal, 2015, 63: 67-73.
- [11] Carolina A C, Maria F B, Alirio E R, et al. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foam [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(5): 2583-2589.
- [12] Chung Hoyong, Washburn N R. Improved lignin polyurethane properties with lewis acid treatment [J]. Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(6): 2840-2846.
- [13] 王晓红,马玉花,刘静,等.木质素的胺化改性[J].中国造纸,2015,29(6):42-45.

(下转第 26 页)