

木质素基环氧树脂热稳定动力学研究

孙琴琴¹ 王一双^{1,2} 陈明强^{1,2*} 杨忠连¹

(1.安徽理工大学化学与工程学院,淮南 232001;2.安徽理工大学地球与环境学院,淮南 232001)

摘 要 使用低共熔物(DES)对可再生木质素(LG)进行改性,并将改性木质素(MLG)与环氧氯丙烷(ECH)反应合成木质基环氧树脂(LGEP),并对不同质量比(ECH/MLG=1,5,10,20)合成的 LGEP 的热稳定动力学进行模拟计算。通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)和非等温差示量热(DSC)对 LGEP 进行测试。结果表明:成功合成环氧树脂,且在 ECH/MLG=5 时,所得木质基环氧树脂体系最稳定。

关键词 木质素基环氧树脂,环氧值,热稳定动力学

Study on thermal stability kinetics of lignin based epoxy resin

Sun Qinqin¹ Wang Yishuang^{1,2} Chen Mingqiang^{1,2} Yang Zhonglian¹

(1.School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;
2.School of Earth Science and Environmental Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

Abstract The lignin (LG) was modified by deep eutectic solution (DES), and the modified lignin (MLG) was reacted with epichlorohydrin (ECH) to synthesize the lignin-based epoxy resins (LGEP) with different mass ratio (ECH/MLG=1,5,10 and 20). The thermal stability kinetics of LGEP was simulated and calculated. The epoxy resin was measured by scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared detector (FT-IR) and non-isothermal differential calorimetry (DSC). The results showed that epoxy resin was successfully synthesized and the lignin-based epoxy resin system was the most stable at ECH/MLG=5.

Key words lignin based epoxy resin, epoxy value, thermal stability dynamics

木质素是自然界中唯一可提供芳基化合物的非石油资源^[1]。据估计,每年从制浆黑液和生物乙醇发酵中生产的木质素超过 5000 万 t,是极具潜力的一种可再生资源^[2]。木质素是由苯基丙烷结构单元通过 C—C 键和 C—O 键等连接形成的三维网状高分子化合物,其结构中含有多种活性官能团,且无毒、价廉,有较高的利用价值^[3]。然而,由于木质素的结构复杂、物理化学性质不均一、分离提取困难,使得它至今没有得到很好地利用。木质素的利用方式有两种^[4]:一是通过化学或生物方法将木质素降解为小分子后利用;二是以大分子形式直接利用^[5-6]。后者是目前木质素的主要利用方式。

近年来,木质素越来越多的应用于环氧树脂、酚醛树脂等高分子材料的合成,研究内容也逐渐深

入^[7-8],对于木质基环氧树脂热稳定的研究以及根据其特殊的结构特点开发新产品已引起人们的关注。非等温差示量热法(DSC)具有反应时间短、操作简单等特点,受到学者们的广泛关注^[9]。

本研究以木质素为原料,改变环氧氯丙烷含量在碱性条件下反应合成木质素基环氧树脂,并使用红外光谱、扫描电镜和 DSC 等手段对其进行表征和热稳定性能测试,推导和计算了木质素基环氧树脂的热稳定动力学。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

木质素(LG, Indulin-ATTM),美国美德威斯特瓦克公司;NaOH、环氧氯丙烷(ECH)、氯化胆碱、尿

基金项目:国家自然科学基金(21376007);国家科技支撑计划(2014BAD02B03);安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2016A197)

作者简介:孙琴琴(1994-),女,硕士研究生,主要从事生物质能源转化方面的研究。

联系人:陈明强(1964-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要从事生物质能源转化方面的研究。

素,均为 AR,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 木质素纯化及改性

取 20g LG,粉碎过筛(70 μ m),105℃干燥 24h 至恒重。使用碱溶酸沉法^[10]得到纯化的木质素(PL)。

按摩尔比 1:2,称取 10g 氯化胆碱和 8.6g 尿素,依次加入水热合成釜于水浴锅内加热至 70℃至完全熔融(约 15min),形成低共熔物(DES)溶剂体系。

取 2g 纯化木质素,快速加入水热合成釜 DES 溶剂体系中,密封后置于水浴锅内 90℃,磁力搅拌 5h,使木质素充分改性。反应结束后,冷却至室温,将溶液置于 3000r/min 离心机内离心沉淀 15min。去除离心后固体,将液体部分转移到 500mL 烧杯内,加适量去离子水静置 12h,抽滤使固液分离,将析出的固体反复洗涤离心至中性,然后将固体置于 45℃烘箱内真空——0.01MPa 干燥 24h,即得到改性木质素(MLG)粉末。

1.2.2 环氧树脂的合成

将 1g MLG 和 1g NaOH 加入高压反应釜中,加入 ECH(ECH/MLG=1、5、10、20,质量比),在 90℃低速搅拌,待 4h 合成反应完成,对反应产物减压蒸馏除去未反应的 ECH,然后用去离子水洗涤沉淀物至中性,将沉淀物在 30℃、0.002MPa 下真空干燥 4h,即得木质基环氧树脂,记作 LGEP_n(n=1、2、3、4)。

1.3 分析测试

为了考察木质素反应前后表面形貌的变化,使用磁控溅射仪(SBC-12)对 MLG 和 LGEP_n 进行喷金处理,采用扫描电子显微镜(SEM,TESCAN VEGA3-SBH 型,上海莱瑟光谱仪器分析技术有限公司)对其表面形貌进行分析;为了考察木质素分子结构及官能团的变化情况,使用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 3800 型,沃津伦仪器有限公司)对 ML 和 LGEP_n 进行分析,KBr 压片法,测定范围为 400~4000cm⁻¹,步长 2cm⁻¹,扫描次数 35 次;使用非等温差示量热(DSC, Linseis PT10 型,美国 Chance International Group Ltd)对 LGEP 进行热稳定特性分析,采用标准锌、钢对 DSC 设备进行了标定,每个实验用铝制盘密封 5mg 样品,氮气流量 40mL/min,升温速率分别为 5℃/min、10℃/min 和 15℃/min,温度范围 30~300℃。

采用盐酸-丙酮法按式(1)测定环氧值^[11],测试

结果见表 1。首先称取 0.1g 环氧树脂样品,按文献所述步骤滴定至终点,同时依照上述步骤,不加入 LGEP 样品作为空白组。每组均重复 3 次后求平均值,以保证最终数据的准确性。

$$EV = \frac{C(V_0 - V_1)}{100M} \quad (1)$$

式中,C 为氢氧化钠标准溶液浓度,0.1mol/L;V₀ 为空白实验滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积,mL;V₁ 为 LGEP 实验滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积,mL;M 为样品质量,g。

表 1 LGEP 的环氧值

样品	LGEP ₁	LGEP ₂	LGEP ₃	LGEP ₄
环氧值	0.320	0.454	0.359	0.302

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 MLG 和 LGEP_n 的 SEM 图。由图可知,MLG 与 ECH 反应后表面发生明显变化,MLG 粒径较大且表面比较平整;而接枝反应进行后,木质素颗粒表面出现明显的膜状结构,同时还出现了较明显的片状结构,说明经过反应木质素表面结构发生变化。

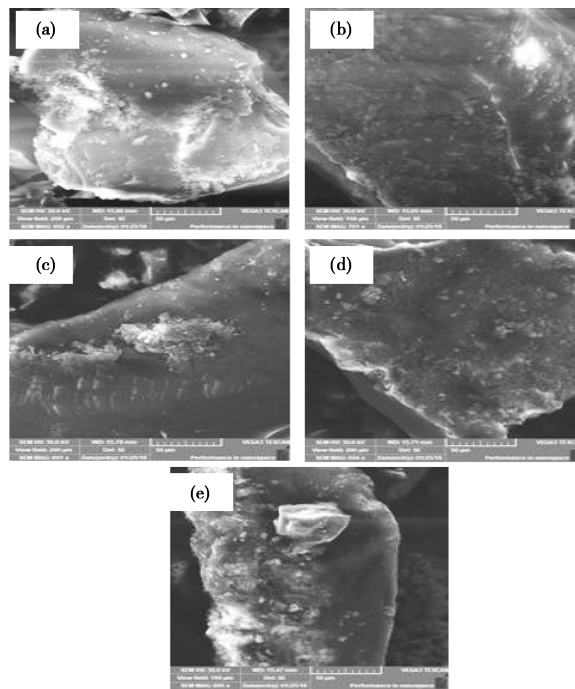


图 1 MLG 和 LGEP_n 的 SEM 图

[(a)MLG;(b)LGEP₁;(c)LGEP₂;(d)LGEP₃;(e)LGEP₄]

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 MLG 和 LGEP_n 的 FT-IR 谱图。由图

可知, LGEP_n 的 FT-IR 谱图与木质素基本相同^[12], 说明木质素的基本结构在反应前后无较大变化。MLG 在 3400cm⁻¹ 附近出现强的吸收峰^[13], 对应羟基的 O—H 振动, 经过接枝反应后, 羟基峰强度明显降低, 说明羟基和 ECH 反应合成环氧树脂。1650~1450cm⁻¹ 出现的 4 个峰对应木质素苯环骨架的伸缩振动峰, MLG 和 LGEP_n 均有苯环骨架特征峰, 说明反应前后木质素的芳环结构未受到破坏。LGEP_n 在 910cm⁻¹ 处均有新峰出现^[14], 该峰对应环氧基中 C—O 振动, 说明成功合成了木质基环氧树脂。

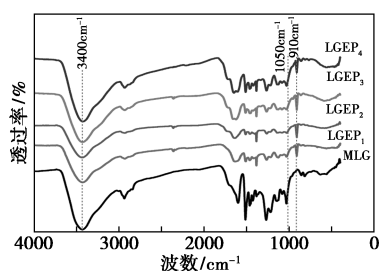


图 2 MLG 和 LGEP_n 的 FT-IR 谱图

2.3 DSC 分析及动力学方程推导

图 3 为不同升温速率下 LGEP_n 的 DSC 曲线图, 相应的峰值温度(T_p)见表 2。

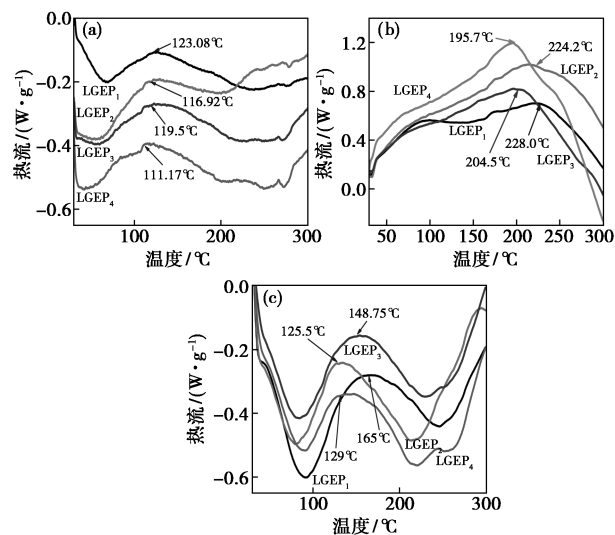


图 3 不同升温速率下 LGEP_n 的 DSC 图

[(a) 5 °C/min; (b) 10 °C/min; (c) 15 °C/min]

表 2 不同升温速率下 LGEP_n 的 T_p

升温速率/ (°C·min ⁻¹)	T_p /°C			
	LGEP ₁	LGEP ₂	LGEP ₃	LGEP ₄
5	123.08	116.92	119.50	111.17
10	228.00	224.20	204.00	195.70
15	165.00	125.50	148.75	129.00

以 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T_p$ 作图^[15-16], 结果见图 4。

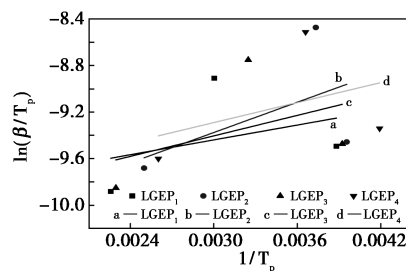


图 4 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T_p$ 的线性拟合图

活化能按式(2)计算^[17-18]。

$$E = \frac{d[\ln(\beta/T^2)]}{d(1/T_p)} \quad (2)$$

式中, E 为反应活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); β 为升温速率, K/min; T 为温度, °C。

指前因子按式(3)计算^[19]。

$$Z = \beta E e^{E/R} / (RT^2) \quad (3)$$

式中, Z 为指前因子, 1/s; β 为升温速率, °C/min; E 为反应活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, °C。

根据阿伦尼乌斯方程[式(4)]计算反应速率常数。

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (4)$$

式中, k 为反应速率常数; Z 为指前因子, 1/s; E 为反应活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

假设整体反应为一级反应模型, 则 $T_{1/2} = 0.693/k$, 求出反应速率常数, 进而求出半衰期, 以此来评价物质的热稳定性^[20], 所得数据见表 3。

表 3 LGEP 的活化能、指前因子、反应速率常数和半衰期

	LGEP ₁	LGEP ₂	LGEP ₃	LGEP ₄
E /(kJ·mol ⁻¹)	129.39	252.61	116.76	168.44
Z /(min ⁻¹)	2.092×10^5	6.538×10^5	3.555×10^5	7.46×10^5
k /(min ⁻¹)	0.004985	0.010048	0.005594	0.00881
半衰期/min	13.902	6.897	12.388	7.866

由表可知, 当 ECH/MLG=5, 合成的环氧树脂热稳定活化能高达 252.61 kJ/mol, 而 LGEP₁ 为 129.39 kJ/mol, LGEP₃ 为 116.76 kJ/mol, LGEP₄ 为 168.44 kJ/mol, 说明 LGEP₂ 的稳定性最高, 结合表 1 中各 LGEP_n 的环氧值, LGEP₂ 的环氧值也最高, 这是因为当 ECH/MLG<5 时, 木质素过量, 部分木质素未参与接枝反应合成环氧树脂, 当 ECH/MLG>5 时, 由于 ECH 过量发生自聚反应, 生成低聚物,

既降低了环氧树脂的环氧值又降低了整个体系的稳定性,所以当 ECH/MLG=5 时,合成的环氧树脂性能最优。

3 结论

(1)SEM 分析说明木质素表面有新的物质生成,在 FT-IR 谱图中,与原木素相比出现了新的环氧基团振动峰,说明环氧基团被成功接枝到木质素结构上形成新的交联结构。

(2)由求得的环氧树脂活化能可以看出,随着 ECH 加入量的增多,环氧树脂的活化能先增加后减少,说明 ECH 用量对环氧体系活化能有明显影响,当 ECH 过量时,整个体系的稳定性下降,不利于环氧树脂网络的生成。当 ECH/MLG=5 时,合成的环氧树脂稳定性最好。

参考文献

- [1] Mukherjee A, Mandal T, Ganguly A, et al. Lignin degradation in the production of bioethanol—a review[J]. *ChemBioeng Reviews*, 2016, 3(2): 86-96.
- [2] Park J, Riaz A, Insyani R, et al. Understanding the relationship between the structure and depolymerization behavior of lignin[J]. *Fuel*, 2018, 217(1): 202-210.
- [3] 王洁, 冯钠, 魏立纲, 等. 离子液体中木质素的酯化及其对环氧树脂的改性[J]. *合成树脂及塑料*, 2014, 5(13): 39-44.
- [4] 张诺瑶. 木质素的应用研究现状及展望[J]. *化学工程师*, 2012, 26(16): 50-51.
- [5] 王芳, 蒯君涛, 胡高铨, 等. 酚化酶解木质素—环氧树脂/环氧树脂复合材料的合成及性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2681-2688.
- [6] 林玮, 程贤魁. 高沸醇木质素环氧树脂的合成与性能研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2007, 15(2): 8-12.
- [7] Watanabe M, Kanaguri Y, Smith R L. Hydrothermal separation of lignin from bark of Japanese cedar[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 133(2): 696-703.
- [8] 张晔, 陈明强, 王华, 等. 木质素基材料的研究及应用进展[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(5): 45-52.
- [9] Kumar A, Tumu V, Chowdhury R, et al. A green physical approach to compatibilize a bio-based poly (lactic acid)/lignin blend for better mechanical, thermal and degradation properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 588-600.
- [10] Wang Haimei, Zhang Yuechao, Zhu Lirong, et al. Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 521(1): 18-25.
- [11] Nikafshar S, Zabihi O, Moradi Y, et al. Catalyzed synthesis and characterization of a novel lignin-based curing agent for the curing of high-performance epoxy resin[J]. *Polymers*, 2017, 9(7): 266-282.
- [12] Celikbag Y, Meadows S, Barde M, et al. Synthesis and characterization of bio-oil-based self-curing epoxy resin[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(33): 9389-9400.
- [13] 赵建兵, 王世兵. 木质素环氧树脂的合成条件优化[J]. *化学与生物工程*, 2015, 16(2): 63-66.
- [14] 刘少敏, 李峰, 陈明强, 等. 木质素基环氧树脂固化动力学模型及固化特征[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9): 126-128.
- [15] Ferdosian F, Yuan Z, Anderson M, et al. Synthesis and characterization of hydrolysis lignin-based epoxy resins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 91(30): 295-301.
- [16] Ferdosian F, Zhang Y, Yuan Z, et al. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 82: 153-165.
- [17] Kumar S, Samal S K, Mohanty S, et al. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 654(10): 112-120.
- [18] Ferdosian F, Yuan Z, Anderson M, et al. Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: curing kinetics and thermal properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 618(20): 48-55.
- [19] 钱世江, 孙晓薇, 于磊, 等. 环氧树脂在成型木质复合材料中的应用初探[J]. *河南林业科技*, 2015, 35(4): 6-8.
- [20] 关丽珠, 邸明伟. 木质素胺/聚酰胺-环氧树脂体系的固化动力学研究[J]. *粘接*, 2015, 36(6): 30-36.

收稿日期: 2018-12-04

修稿日期: 2018-12-10

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org