

稻壳木质素基双酚 A 型环氧树脂的合成及表征

Synthesis and characterization of rice husk based lignin-bisphenol A epoxy resin

李 赢^{1,2} 李 新¹ 余志科¹

LI Ying^{1,2} LI Xin¹ YU Zhi-ke¹

周雪映¹ 倪才华¹ 石 刚¹

ZHOU Xue-ying¹ NI Cai-hua¹ SHI Gang¹

(1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学

粮食发酵工艺与技术国家工程实验室, 江苏 无锡 214122)

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:采用碱法提取粮食加工废弃物——稻壳中的木质素, 利用木质素与双酚 A 结构相似, 对二者进行共混, 并在碱催化下与环氧氯丙烷反应合成木质素基双酚 A 型环氧树脂。结果发现: 当木质素替代双酚 A 的质量分数为 20% 时, 所制得的双酚 A 型环氧树脂的环氧值最大为 0.30, 重均分子量为 6 045, 分子量分布相对均一。

关键词: 稻壳; 木质素; 双酚 A 型环氧树脂; 环氧值; 分子量

Abstract: Lignin was extracted using alkali distillation from rice husk, which is the food processing waste. As the structure of lignin and bisphenol A is similar, lignin modified bisphenol A epoxy resin could be prepared under alkali as catalyst by blending them. It can be concluded that when the lignin substitution rate was 20%, the epoxy value of the epoxy resin was 0.3, the weight-average molecular weight was 6 045, and the molecular weight distribution was relatively uniform.

Keywords: rice husk; lignin; bisphenol A epoxy resin; epoxy value; molecular weight

中国作为农业大国, 农业废弃物的高效利用已引起了人们的重视^[1-2]。中国稻谷产量居世界之首, 2014 年中国年产量超过 2 亿 t, 而稻壳作为稻谷加工的主要副产物, 其年产量超过了 0.4 亿 t^[3-4]。稻壳中的木质素约 17%~28%, 纤维素约 30%~40%, 半纤维素约 20%~28%, 木质素特有的

苯丙烷结构, 使其刚性很强, 也难于降解, 同时木质素同纤维素、半纤维素相互交联, 使后两者的单独利用变得很困难, 从而促使研究者寻求有效的方法分离出木质素并对其进行有效利用^[5-6]。

双酚 A 型环氧树脂是应用最广的树脂之一, 占环氧树脂产量的 90%。其可以对金属、陶瓷及木材等材料进行很好的粘结, 适合做各种类型的胶黏剂, 且无毒^[7]。但合成双酚 A 环氧树脂的原材料, 环氧氯丙烷和双酚 A 都是有毒化合物。目前对高分子树脂研究的热点包括用天然产物代替原有有毒、且多由石化等不可再生资源合成的原材料来制备新型树脂, 以及向树脂中添加无机物来提高合成树脂某些方面性能等, 这类新型树脂都有着资源节约、环境友好的优势^[8]。

本研究拟利用碱液法提取稻壳中木质素, 然后采用极性相似共溶法, 将木质素与双酚 A 混合溶解于环氧氯丙烷中, 在氢氧化钠的催化下, 合成中分子量、高环氧值的木质素基双酚 A 型环氧树脂。以实现木质素部分取代双酚 A, 改善此方法合成传统环氧树脂分子量低和环氧值小的缺点。此方法不仅对粮食加工废弃物进行高附加值利用, 同时还能大大降低双酚 A 型环氧树脂的生产成本, 增加经济效益, 减轻对矿产资源的依赖, 降低对环境的压力^[9]。本研究旨在提供一种对粮食加工废弃物的高效利用的方案, 同时也是一种替代不可再生原料的有效方法。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

稻壳: 产地江苏盐城, 洗净后干燥(60℃), 粉碎至 100 目备用;

盐酸、氢氧化钠、双酚 A、环氧氯丙烷、四氢呋喃: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 21501069, 21401079); 江苏省自然科学基金(编号: BK2014158); 高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20130093120003)

作者简介: 李赢(1984—), 男, 江南大学讲师, 博士。

E-mail: liying@jiangnan.edu.cn

通讯作者: 石刚

收稿日期: 2015-09-25

1.2 试验仪器

高速离心机: TG16-WS 型,长沙湘仪离心机仪器有限公司;

旋转蒸发仪: RE-205 型,金坛市医疗仪器厂;

全反射红外光谱仪(FTIR): Nicolet 6700 型,美国赛墨飞世尔科技有限公司;

凝胶渗透色谱仪(GPC): Waters 2695 型,苏州市莱顿科学仪器有限公司。

1.3 木质素的提取

适量稻壳用质量分数为 10% 的氢氧化钠于 110 ℃ 浸提 4 h,趁热抽滤。所得滤液用稀盐酸中和至 pH 为 4,使得木质素和二氧化硅复合物共同沉淀出来。以 10 000 r/min 的速度反复离心、用去离子水洗涤至中性后,所得固体于 50 ℃ 真空干燥得棕色粉末。

1.4 木质素环氧树脂的制备

把木质素和双酚 A(共 19 g)按一定比例混合(木质素的质量分数为 10%,20%,30%,40%,编号为 1、2、3、4),加入环氧氯丙烷 38 g,搅拌至充分溶解,此时溶液呈咖啡色;加入质量分数 30% 的氢氧化钠溶液,逐渐升温至一定温度后(70, 80, 90 ℃)反应 2 h。加入常温去离子水终止反应,得到的木质素环氧树脂,去除上层液体,加入沸腾的去离子水搅拌 15 min后,再次静置去除上层液体,重复此清洗步骤直至倾倒出的液体呈稳定的中性。产物转移进行减压蒸馏,蒸干液体后放入 40 ℃ 真空干燥箱干燥。

1.5 测试方法

- (1) 木质素的酚羟基含量测定: 采用福林酚法(FC 法)^[10];
- (2) 木质素基双酚 A 型环氧树脂的环氧值测定: 采用酸酐酐法^[11];
- (3) 木质素基双酚 A 型环氧树脂的分子量测定: 采用凝胶渗透色谱仪法^[12];
- (4) 木质素及木质素基双酚 A 型环氧树脂的结构: 采用红外光谱法测定^[13]。

2 结果与分析

2.1 木质素的表征及分析

通过碱法提取出的木质素的提取率为 20.5%,其酚羟基值为 508.5 μmol/g。图 1 为木质素的红外光谱图,在 3 400~3 500 cm⁻¹ 处的宽峰为—OH 的伸缩振动峰,包括酚羟基、醇羟基;2 915 cm⁻¹ 和 1 460 cm⁻¹ 左右的吸收峰分别代表木质素中甲基、亚甲基等基团的 C—H 伸缩振动峰和弯曲振动峰;1 625 cm⁻¹ 左右为 C = C 骨架振动峰;在 1 589, 1 511, 1 426 cm⁻¹ 处属于芳香环碳骨架的伸缩振动峰, 1 125 cm⁻¹ 处为愈创木基木质素的苯环振动峰, 831 cm⁻¹ 处为苯环 C—H 面外弯曲振动峰, 1 329 cm⁻¹ 归属于紫丁香型木质素中的 C—O 的振动峰位, 1 265 cm⁻¹ 处为愈创木基型木质素中的 C—O 振动峰,在 1 043 cm⁻¹ 处是醇羟基和烷烃基中 C—O 的伸缩振动。从图 1 可以看出,木质素的特征峰,与文献^[14]报道相吻合。

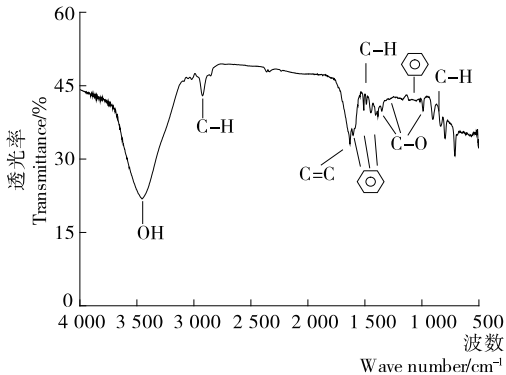


图 1 木质素的红外光谱图

Figure 1 FTIR spectra of lignin

2.2 木质素环氧树脂的表征及分析

2.2.1 木质素添加量对环氧树脂的影响 由图 2 可知,在 80 ℃ 条件下,不同木质素添加量所得的木质素基双酚 A 环氧树脂的红外谱图区别不大,其中波数 3 454 cm⁻¹ 附近为—OH 吸收峰,1 613 cm⁻¹ 附近为苯环振动峰,1 309 cm⁻¹ 附近为醚键振动峰,928 cm⁻¹ 附近为环氧基团振动峰。对比木质素的红外光谱图可以发现合成的环氧树脂在 1 309 cm⁻¹ 处的醚键吸收峰显著增强,在 928 cm⁻¹ 处出现环氧基团吸收峰。上述的出峰位置与文献^[15]报道的纯环氧树脂吻合,也说明了木质素是可以部分替代双酚 A 去合成环氧树脂,定性分析结果证明木质素双酚 A 型环氧树脂已成功合成。

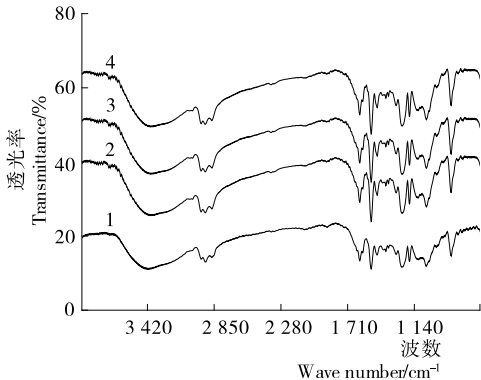


图 2 不同木质素添加量所得环氧树脂的红外光谱

Figure 2 FTIR spectra of epoxy resin with different content of lignin

由表 1 可知,随着木质素含量的不断增加,环氧树脂的环氧值呈现出先增大后减小的趋势。其原因为木质素的酚羟基值低于双酚 A,随着木质素比例的增加,双酚 A 和木质素混合物的酚羟基值降低,酚羟基与环氧氯丙烷的充分接触,有利于醚化反应的进行,使得产品环氧值增大。当木质素的比例增加到一定值后,木质素的空间位置效应急剧增加,阻碍了环氧氯丙烷与酚羟基间的缩聚反应,从而使木质素基环氧树脂的分子量下降;此外,随着木质素比例的增加,环氧氯丙烷相对比例过量到一定程度后,在碱性介质中发生自聚反应的几率增大,也阻碍了缩聚反应的进行,降低了木质素基环氧树脂的环氧值。样品 2 的环氧值最大,即木质素添加量为 20% 时的环氧值为 0.30。

表 1 不同木质素添加量所得的木质素环氧树脂的环氧值

Table 1 Epoxy value of epoxy resin with different content of lignin

编号	1	2	3	4
环氧值	0.27	0.30	0.25	0.15

将不同样品所得的环氧树脂进行 GPC 分析其分子量,见图 3。并根据 GPC 曲线积分得到分子量分析结果,见表 2。由表 2 可知,所制得的所有木质素基双酚 A 环氧树脂均为中等分子量,且分子量分布系数均在 1~2,分布相对均一。并且随着木质素的添加比例增高,得到的双酚 A 环氧树脂的分子量大体呈先上升后下降。其原因是,开始时随着木质素比例的增加,体系的酚羟基含量降低,环氧氯丙烷醚化彻底,聚合反应完全,分子量较高;当木质素的添加比例超过一定值后,过多的木质素具有较大的空间位阻效应,降低体系的反应程度,聚合反应不完全,分子量呈下降趋势。当木质素添加量为 20% 时,所得树脂的重均分子量最大,为 6 045,综合其环氧值,后续试验均在木质素为此添加量下进行。

2.2.2 缩聚温度对环氧树脂的影响 在木质素添加量为 20% 的条件下,考察后续缩聚温度对所得环氧树脂的环氧值和分子量的影响。由表 3 可知,所制得的双酚 A 环氧树脂的环氧值随温度先升高后降低。温度的适当升高有利于缩聚反应的进行,所以环氧值出现升高的趋势;但随着温度超过 80 ℃ 后,环氧值出现下降的趋势。这主要是由于温度的升高,

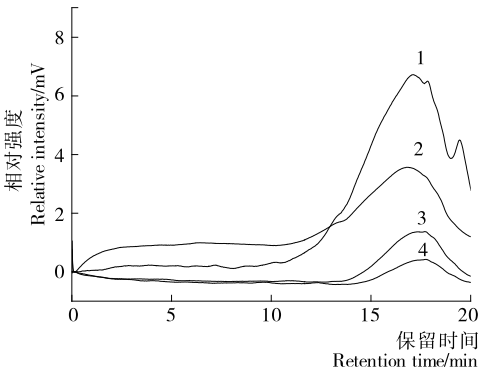


图 3 不同木质素添加量所得环氧树脂的 GPC 图谱
Figure 3 GPC diagrams of epoxy resin with different content of lignin

表 2 不同木质素双酚 A 环氧树脂的 GPC 曲线积分所得分子量分析结果

Table 2 Analysis results of molecular weight from GPC of epoxy resin with different content of lignin

编号	数均分子量 M_n	重均分子量 M_w	分子量分布系数 M_w/M_n
1	3 829	5 985	1.563
2	3 434	6 045	1.760
3	3 439	5 008	1.456
4	3 111	4 002	1.286

表 3 不同反应温度下环氧树脂的环氧值

Table 3 Epoxy value of epoxy resin with different reaction temperature

缩聚温度/℃	70	80	90
环氧值	0.25	0.30	0.23

使木质素酚—环氧树脂相互发生交联的可能性大幅上升,从而使其环氧值下降。由表 3 还可以看出,当缩聚温度为 80 ℃ 时,所得木质素双酚 A 环氧树脂的环氧值到达最高,其环氧值为 0.30。

把不同温度下所得的环氧树脂进行 GPC 分析,见图 4。并根据 GPC 曲线积分得到分子量分析结果,见表 4。由表 4 可知,所制得的所有双酚 A 环氧树脂均为中等分子量,分子量分布相对均一。温度的适当升高有利于缩聚反应的进行,使环氧值升高;但随着温度超过 80 ℃ 后,所得树脂的环氧值呈下降趋势,主要是因为温度过高时,加剧了环氧氯丙烷碱性介质中副反应,从而导致环氧氯丙烷的比例下降,产物的分子量也随之下降。缩聚温度为 80 ℃ 时,所得环氧树脂的分子量最大,而聚合物的很多性能如强度、熔体黏度更多的依赖于样品中较大的分子,并且环氧值最高,所以缩聚温度选择 80 ℃ 为宜。

3 结论

采用碱液法提取稻壳中的木质素,利用分子极性相似的特点,将木质素与双酚 A 均匀共混于环氧氯丙烷中,在碱催

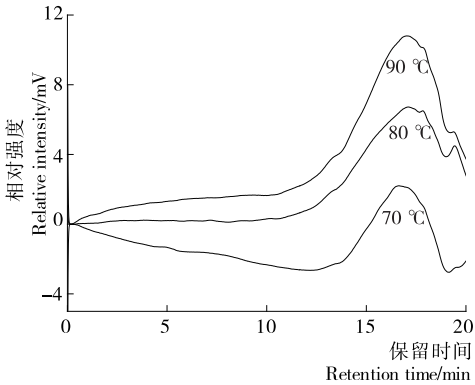


图 4 不同缩聚温度所得环氧树脂的 GPC 图谱
Figure 4 GPC diagrams of epoxy resin with different reaction temperature

表 4 不同木质素双酚 A 环氧树脂的 GPC 曲线积分所得分子量分析结果

Table 4 Analysis results of molecular weight from GPC of epoxy resin with different reaction temperature

缩合温度/℃	数均分子量 M_n	重均分子量 M_w	分子量分布系数 M_w/M_n
70	3 145	4 524	1.438
80	3 434	6 045	1.760
90	3 134	5 020	1.602

(下转第 112 页)

由图 5 可知,采用本方法,使用 MultiGen Creator 这一高度专业化的建模工具,结合改进的三维几何模型的重建算法,采用背景差分连续重构算法进行三维重建,实现了粉碎

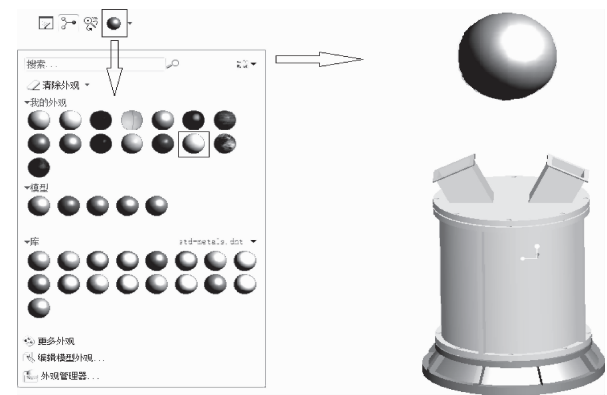


图 4 三维建模材质渲染过程

Figure 4 The 3D modeling texture rendering process

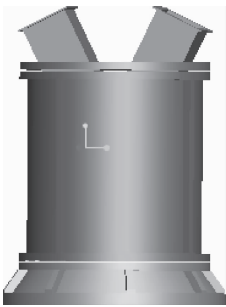


图 5 三维建模结果

Figure 5 The results of 3D modeling

机外壳这一多边形选择金属壳体的三维建模设计,提高了模型的真实感,逼真性和光泽感较好。

参考文献

1 戴亿政,王进红,吴鹏辉,等. 基于虚拟现实技术的食品机械设计平台[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 74~77.

2 郝筱松. 虚拟现实中的三维模型简化技术[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2007.

3 陈娜. 有关虚拟现实中三维建模技术方法的分析[J]. 电子制作, 2013(21): 51.

4 聂小燕,鲁才,陈凯云. 基于边界约束的空间复杂曲面重构算法[J]. 计算机应用研究, 2013, 30(2): 588~600.

5 朱良峰,潘信,吴信才,等. 地质断层三维可视化模型的构建方法与实现技术[J]. 软件学报, 2008, 19(8): 2 004~2 017.

6 赵威. 基于鱼雷自导的舰船尾流回波模型建立方法[J]. 舰船电子工程, 2013, 33(4): 81~83.

7 李亚宁,王俊平,高艳红. 图空间上彩色矢量形态学算子[J]. 电子学报, 2015, 43(3): 424~430.

8 韩春燕,陈渝. 融入错误图像模型的脸部缺损修补恢复三维建模[J]. 科技通报, 2014, 30(2): 28~30.

9 张翔宇,田庆国,葛宝臻. 三维人体点云模型多约束肢体分割[J]. 计算机应用, 2015, 35(3): 830~834.

10 孙晓鹏,王冠,王璐. 3D 点云形状特征的二维主流形描述[J]. 软件学报, 2015, 26(3): 699~709.

11 耿利川,苏松志,李绍滋. 基于透视不变二值特征描述子的图像匹配算法[J]. 通信学报, 2015, 36(4): 109~118.

12 卢鸿波,孙愿,张志敏. 采用旋转匹配的二级制局部描述子[J]. 中国图象图形学报, 2013, 18(10): 1 315~1 321.

(上接第 6 页)

化条件下合成木质素基双酚 A 型环氧树脂,实现木质素部分取代双酚 A。改善了传统合成方法中环氧树脂分子量低和环氧值小的缺点。其中木质素和双酚 A 的质量比为 1:4 时,缩聚温度为 80 ℃ 条件下,得到中分子量环氧树脂,环氧值较高,分子量分布均匀,具有很高的实际应用价值。虽然木质素部分取代双酚 A 可以合成性能良好的环氧树脂,但是由于木质素自身的颜色问题,会影响其应用范围,在以后的工作中,可以通过重点开发木质素的脱色问题,从而扩大木质素基双酚 A 型环氧树脂的应用范围。

参考文献

1 徐利,侯亚龙,罗昌荣. 酸法水解玉米芯制备还原糖液及其在烟用反应型香料中的应用[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(3): 381~387.

2 李梦林,王涛,黄志刚,等. 木薯秸秆冲击韧性研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 90~92.

3 韩丹妮,谢定. 响应面法优化稻壳中木聚糖的提取工艺[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 114~118.

4 陈正行,王韧,王莉,等. 稻米及其副产品深加工技术研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(4): 355~364.

5 Menezes E G T, Carmo J R, Alves J G L F, et al. Optimization of alkaline pretreatment of coffee pulp for production of bioethanol[J]. Biotech. Prog., 2014, 30(2): 451~462.

6 王鹏,顾正彪,程力,等. 漆酶处理对木材性能的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(9): 991~995.

7 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): 8~16.

8 Asada C, Basnet S, Otsuka M, et al. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 74(1): 413~419.

9 郭红霞,李春生,谭惠芬,等. 木质素磺酸钠的酚化改性及其环氧树脂的制备[J]. 北京工业大学学报, 2012, 38(2): 300~304.

10 宋丽军,侯旭杰,李雅雯,等. 核桃青皮中多酚的超高压提取工艺优化[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 178~182.

11 吴志高,李世荣,卢军彩. 环氧值测定方法的改进[J]. 武汉化工学院学报, 2006, 28(1): 5~7.

12 周利敏,郑喜群,刘晓兰,等. 玉米醇溶蛋白酶解物分子量分布特征分析[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 45~49.

13 Zhao Bin-yuan, Hu Ke-ao, Fan Yong-zhong, et al. Preparation of phenolized calcium lignosulfonate and characterization of the reaction by IR spectroscopy[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2001, 16(3): 12~14.

14 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995: 96~99.

15 Sasakia C, Wanakaa M, Takagib H, et al. Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 43(5): 757~761.