

稻壳基木质素在聚氨酯泡沫材料中的应用研究

Application of rice husk lignin in the polyurethane foam

石刚¹ 朱钦富¹ 姜帅¹ 张欣¹ 倪才华¹ 李赢^{1,2}

SHI Gang¹ ZHU Qin-fu¹ JIANG Shuai¹ ZHANG Xin¹ NI Cai-hua¹ LI Ying^{1,2}

(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:针对生产聚氨酯所用的原材料价格昂贵、不可再生的问题,采用粮食加工废弃物——稻壳中的木质素为原料,部分取代聚醚多元醇合成聚氨酯。通过乙醇法从稻壳中提取木质素,再以环氧氯丙烷对其改性,来增加木质素中的活性羟基数量及在聚醚多元醇中的溶解度,以增加木质素的反应活性和提高取代聚醚多元醇的程度;从而部分替代聚醚多元醇与异氰酸酯和其他助剂混合制备出性能优良的木质素聚氨酯泡沫材料。研究结果为稻壳基木质素聚氨酯泡沫材料的研究提供了可行方案,也使稻壳的回收再利用成为可能。

关键词:稻壳;木质素;聚氨酯;热稳定性;力学性能

Abstract: Due to the high-cost and non-renewable materials for producing polyurethane foam, the lignin of rice as raw material, partially substituting phenol, was to synthesize lignin polyurethane foam. Firstly, the lignin was extracted from rice through ethyl alcohol. Then, the lignin was modified by epoxy chloropropane to increase the number of hydroxyl groups. The modified lignin was readily soluble in the polyether polyol, and could replace part of polyether polyol to mix with isocyanate and other additives developing resource-efficient polyurethane foam. This study not only provides the feasible solution of producing lignin polyurethane foam, but also makes effective use of agricultural waste.

Keywords: rice husk; lignin; polyurethane foam; thermostability; mechanical property

稻壳是水稻加工后的粮食农业废弃物,主要由木质素、半纤维素、纤维素构成^[1]。在通常情况下,稻壳被焚烧或丢弃,造成环境污染。因此,农业废弃物的高附加值利用引起

了研究者^[2,3]广泛关注。其中,木质素^[4-6]是一种具有三维网状结构,是世界上存有量第二丰富的天然高分子,分子内部有丰富的活性官能团。由于木质素可再生、活性官能团丰富,因此是一种理想的石油化工原料的良好替代品^[7]。

聚氨酯是一种重要的合成聚合物,在生产生活中有广泛的应用^[8]。它是由异氰酸酯和多元醇逐步加成聚合而成。目前,异氰酸酯和多元醇都源于石油,价格昂贵,不可再生,因此,开发一种廉价、可再生、绿色的原料,对于合成聚氨酯具有重要意义。

本研究拟利用乙醇溶剂法提取稻壳中木质素,然后采用环氧氯丙烷为改性剂,增加木质素的羟基数量,从而实现部分取代聚醚多元醇,且均匀溶解在聚醚多元醇中,合成具有良好力学性能的聚氨酯泡沫材料,实现木质素在体系中参与原位化学反应,避免以往木质素与聚醚多元醇直接物理共混,解决木质素基聚氨酯力学性能差的缺点^[9]。这种方法不仅对粮食加工废弃物进行高附加值利用,同时满足生产成本低,环境污染小,原料可再生等优点。

1 材料与方 法

1.1 试验试剂

稻壳:产自江苏盐城,洗净后干燥,粉碎至 100 目备用;
无水乙醇、1,4-二氧六环、草酸、乙酸酐、乙酸乙酯、对甲苯磺酸、吡啶、邻苯二甲酸氢钾、氢氧化钾、氢氧化钠、酚酞、盐酸、甲醛、环氧氯丙烷、无水甲苯、二正丁胺、异丙醇、溴甲酚绿、碳酸钠、甲基橙、二月硅酸二丁基锡、硅油;分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

异氰酸酯(MDI)、聚醚多元醇:工业级,万华化学集团股份有限公司。

1.2 试验仪器

集热式磁力加热搅拌器:DF-101B 型,金坛市医疗仪器厂;

数显恒温水浴锅:HH-2 型,常州朗越仪器制造有限公司;

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:21501069,201401079);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:石刚(1984—),男,江南大学讲师,博士。
E-mail: gangshi@jiangnan.edu.cn

通讯作者:李赢

收稿日期:2015-05-09

pH计:PHS-3C型,上海盛磁仪器有限公司;

电热恒温干燥箱:DHG-101-1型,上虞市沪越仪器设备厂;

热重分析仪:TGA/DSC1/1100SF型,瑞士Mettler Toledo公司;

全反射红外光谱仪:Nicolet 6700型,美国赛墨飞世尔科技有限公司;

万能试验机:KD111-5型,深圳市凯强利试验仪器有限公司。

1.3 乙醇法提取木质素

将一定质量的稻壳、乙醇溶液置于反应釜中,添加少量草酸,混合均匀;在180℃恒温反应4h;反应后趁热过滤,并收集滤液。将预处理过程中收集的滤液,加入少量盐酸溶液,充分搅拌,静置沉淀;用真空泵将沉淀过滤,用去离子水反复洗涤至滤液为中性;收集所得木质素,用真空烘箱35℃烘干至恒重,称量其质量按式(1)计算木质素得率,并用塑料袋将木质素保存备用。测定木质素的羟基值^[10]。

$$W = \frac{m_x}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

W——木质素得率,%;

m_x ——提取的木质素的质量,g;

m ——称取的稻壳质量,g。

1.4 木质素的改性及木质素基聚氨酯的制备

利用环氧氯丙烷对木质素进行接枝改性,提高木质素的活性,并测定改性木质素的羟基值,具体步骤参考文献[7]。将改性的木质素按一定比例加入到聚醚多元醇中(共15g),加入发泡剂水0.75g、泡沫稳定剂0.6g,催化剂0.08g,即得白料,异氰酸酯(MDI)为黑料;黑料加入白料中,并手动搅拌至乳白现象出现为止,最后让溶液自然发泡完全,得到木质素聚氨酯泡沫。

1.5 木质素基聚氨酯性能的测试

聚氨酯泡沫静态压缩性能测试根据GB 8813—2008,压缩速度为5mm/min;拉伸性能测试根据GB/T 2567—2008,用拉伸试验机测试拉伸强度;热重分析是在氮气的环境下,温度控制范围为25~600℃,加热速率控制为10℃/min。

2 结果与分析

2.1 木质素的表征及分析

2.1.1 木质素的产率与羟基值 称取原始稻壳的质量为40g,乙醇法提取木质素为2.32g,产率为5.8%;乙醇木质素的羟基值为375.87mg KOH/g,改性木质素的羟基值为1093.95mg KOH/g。改性木质素的羟基值有了明显的提高,大约是未修饰木质素的3倍左右,说明环氧氯丙烷对木质素改性成功。

2.1.2 红外光谱分析 由图1可知,在3400~3500 cm^{-1} 处的宽峰为羟基的伸缩振动峰,包括酚羟基、醇羟基;2937,1462 cm^{-1} 处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;1721,1600 cm^{-1} 处分别代表C=O的非共轭伸缩振动和共轭伸缩振动;在1595,

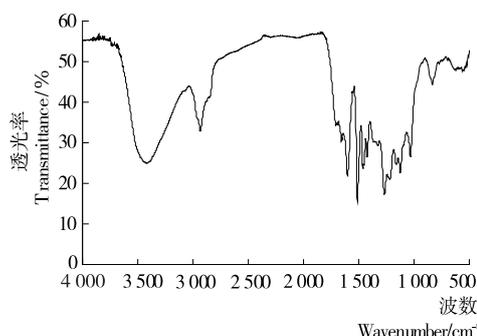


图1 木质素的红外光谱图

Figure 1 FTIR spectra of lignin

1510,1425 cm^{-1} 处属于芳香环碳骨架的伸缩振动峰;1124 cm^{-1} 处为愈创木基木质素的苯环C—H振动峰;833 cm^{-1} 处为苯环C—H面外弯曲振动峰;1329 cm^{-1} 归属于紫丁香型木质素中的C—O的振动峰位;1265 cm^{-1} 处为愈创木基型木质素中的C—O振动峰;在1041 cm^{-1} 处是醇羟基和烷基基中C—O的伸缩振动。从红外光谱图(图1)可以看出,木质素的特征峰,与文献[11]的报道相吻合。

2.2 木质素聚氨酯泡沫的表征及分析

2.2.1 木质素聚氨酯泡沫形貌分析 图2为不同含量木质素的聚氨酯泡沫放大20倍的显微镜照片。从微观上可以看到对照样品泡孔明显大于其他的样品,而且泡孔均匀,这是因为木质素是一种无规则网状的天然高分子,在聚氨酯反应过程中起到交联作用。加入木质素的聚氨酯泡沫样品的孔隙度明显减小,其中添加2%的样品相对较均一。这是因为木质素型聚氨酯发泡材料较聚氨酯发泡材料的泡孔要小,而且其泡沫的骨架结构要细。

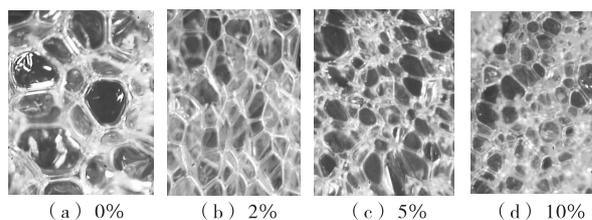


图2 不同木质素含量的聚氨酯的形貌

Figure 2 Morphology of different polyurethanes with different lignin in contents

2.2.2 木质素聚氨酯泡沫热重分析 图3为传统聚氨酯和改性木质素型聚氨酯的热重分析曲线。由图3可知,随着木质素添加量的增加,第一分解温度逐步提高。这是因为当木质素中含有酚羟基,在体系中原位与异氰酸根反应时,有氨基甲酸酯键产生。随着木质素含量的增加,酚羟基参与反应生产的氨基甲酸酯键比例增加,聚醚多元醇参与反应生产的氨基甲酸酯键比例减少。相对于醇羟基产生的氨基甲酸酯键,酚羟基产生的氨基甲酸酯键相对内聚能较大,分解温度相对较高。因此木质素的添加增强了聚氨酯的耐热性能。

2.2.3 木质素聚氨酯泡沫力学性能分析

(1) 拉伸性能分析:由图4、5可知,随着木质素添加量的增加(0~10%),聚氨酯的拉伸强度提高,断裂伸长率降低。一

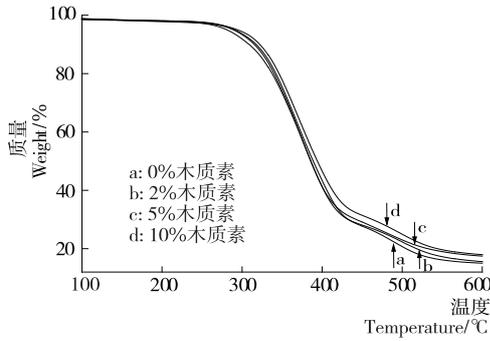


图 3 不同木质素含量的聚氨酯的热重(TG)分析谱图
Figure 3 TGA profiles of polyurethanes with different lignin in contents

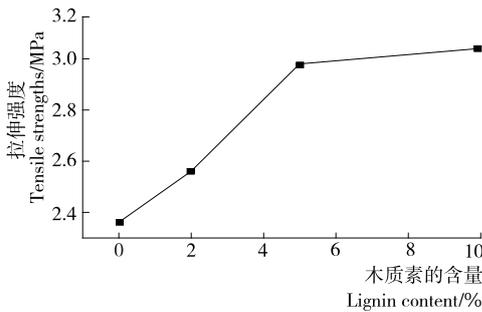


图 4 木质素的含量与拉伸强度的关系
Figure 4 Tensile strengths versus the lignin content

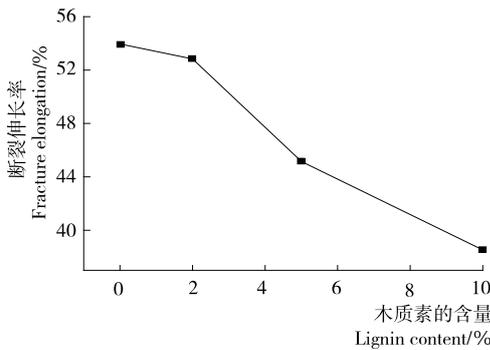


图 5 木质素的含量与断裂伸长率的关系
Figure 5 Fracture elongation versus the lignin content

方面是因为木质素是一种刚性较强的天然高分子,含有大量的酚羟基和醇羟基,在原位与异氰酸酯反应的过程中,起到交联作用,形成无规则的空间网络结构,限制分子链段的运动,致使生成的木质素聚氨酯拉伸强度提高、断裂伸长度降低。另一方面是因为天然木质素中含有大量的苯环和羰基等官能团,可以增大木质素聚氨酯的内聚力,因此也能起到提高拉伸强度、降低断裂伸长率的作用。

(2) 压缩性能分析:由图 6 可知,加入木质素后,聚氨酯的抗压性能先增高再降低。当木质素添加量为 2% 时,压缩模量达到最大值。当木质素添加量为 5% 时,木质素聚氨酯的压缩强度出现降低,但仍高于传统聚氨酯。当木质素添加量为 10% 时,木质素聚氨酯的压缩强度降至最低,且低于传统聚氨酯。这是由于在木质素添加量较少的情况下,具有刚性结构的木质素在聚氨酯泡沫中起到了支撑骨架的作用,从

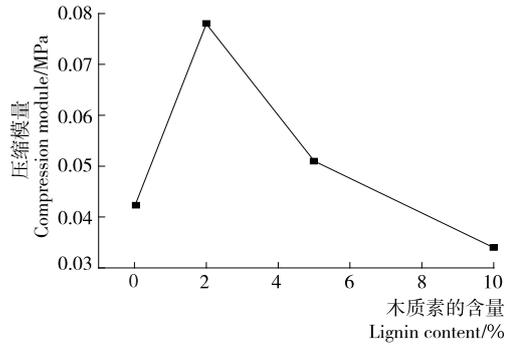


图 6 木质素的含量与压缩模量的关系
Figure 6 Compression module versus the lignin content

而增加了聚氨酯的压缩模量。然而,当木质素添加量过高时,木质素的活性羟基数量低于聚醚多元醇,导致体系发生的共聚反应不完全,聚氨酯泡沫的压缩模量降低。

3 结论

采用乙醇法提取稻壳中的木质素,利用环氧氯丙烷对木质素进行改性,提高了木质素的反应活性,实现木质素在体系中与异氰酸酯发生原位聚合反应,避免了以往的简单物理填充,解决了传统木质素聚氨酯力学性能较差的缺点。该方法具有材料成本低、毒性小、污染低等优势,同时所得到的木质素聚氨酯泡沫的稳定性及力学性能显著提高,有很高的实际应用价值。虽然,木质素在原位反应过程中,取代聚醚多元醇的量最高为 10%,但是在以后的工作中,可以通过重点开发木质素改性的其他方法,继续提高木质素的取代率。

参考文献

- 熊素敏,左秀凤,朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 粮食与饲料工业,2005,8(2): 40~41.
- 付复华,李忠海,单杨,等. 柑橘皮渣综合利用技术研究进展[J]. 食品与机械,2009,25(5): 178~184.
- 张强,马齐,徐升运,等. β -葡聚糖酶降解玉米秸秆中 β -葡聚糖的工艺[J]. 食品与生物技术学报,2009,28(6): 828~831.
- 侯丽芬,孙向阳,丁长河,等. 预处理对棉籽壳酶解特性和微观结构的影响[J]. 食品与机械,2015,31(2): 52~55.
- Kim J, Mazza G. Optimization of extraction of phenolic compounds from flax shives by pressurized low polarity water[J]. J. Agric. Food Chem., 2006,54(20): 7 575~7 584.
- 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.
- Glasser W G, Sarkanen S. Lignin properties and materials[M]. Washington, DC (USA): American Chemical Society, 1989.
- 朱长春,翁汉元,吕国会,等. 国内外聚氨酯工业的最新发展状况[J]. 化学推进剂与高分子材料,2012,10(5): 1~20.
- Zhang L, Huang J. Effects of Nitrolignin on mechanical properties of polyurethane-Nitrolignin films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001,80(1): 1 213~1 219.
- 陈中芹. 滴定法测定聚醚多元醇中的羟基值[J]. 江西化工, 2010,9(3): 51~53.
- 邹义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995: 96~99.