

精制木质素改性聚氨酯发泡材料

庞绪富, 姜贵全, 张洪鸣, 高天意, 庞久寅

(北华大学 木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 吉林 132013)

摘要: **目的** 为了提高精制木质素的提取率, 改善聚氨酯发泡材料的力学性能, 增强木质素的利用率, 降低聚氨酯发泡材料的生产成本, 扩大使用范围。**方法** 通过碱溶酸析、液-液提取及超滤膜过滤处理工艺获取精制木质素, 采用预聚体法合成精致木质素基聚氨酯发泡材料。**结果** 当 NaOH 溶液浓度为 2.5 mol/L 时, 提取率最高; H₂SO₄ 浓度对提取率无明显影响; 精制木质素的添加增大了泡沫密度, 提高了压缩强度和拉伸强度。**结论** 当精制木质素质量分数为 10%、二月桂酸二丁基锡质量为 0.24 g、三乙醇胺质量为 0.04 g 时, 制备的精制木质素基聚氨酯发泡材料的性能相对最优。

关键词: 木质素; 聚氨酯; 力学性能

中图分类号: TB484; O636.2; TQ328.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)07-0085-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.07.011

Lignin Modified Polyurethane Foam Material

PANG Xu-fu, JIANG Gui-quan, ZHANG Hong-ming, GAO Tian-yi, PANG Jiu-yin

(Wood Material Science and Engineering Key Laboratory of Jilin Province, Beihua University, Jilin 132013, China)

ABSTRACT: Refined lignin is prepared from industrial alkali lignin obtained from papermaking black liquor, the influence of NaOH solution concentration and H₂SO₄ concentration on the extraction rate of refined lignin is explored, and the foam density and compressive strength of refined lignin-based polyurethane foam materials are explored. Tensile strength improves the extraction rate of refined lignin, refined lignin improves the mechanical properties of polyurethane foam materials, enhances the utilization rate of lignin, reduces the production cost of polyurethane foam materials, and expands the scope of use. Refined lignin is obtained through alkali-dissolving acid precipitation, liquid-liquid extraction and ultra-filtration membrane filtration treatment process, and the refined lignin-based polyurethane foam material is synthesized by the prepolymer method. When the concentration of NaOH solution is 2.5 mol/L, the extraction rate is the highest; the concentration of H₂SO₄ has no obvious effect on the extraction rate; the addition of refined lignin increases the foam density and improves the compressive and tensile strength. When the mass fraction of refined lignin is 10%, the mass of dibutyltin dilaurate is 0.24 g, and the mass of triethanolamine is 0.04 g, the performance of the refined lignin-based polyurethane foam material is optimal.

KEY WORDS: lignin; polyurethane; mechanical properties

在碱性条件下, 从造纸黑液中可提取出木质素。木质素含有易螯合基团, 是一种典型的多基配位体,

可以与调节黑液 pH 时投加的金属阳离子反应生成环状结构, 形成“木质素螯合物”。木质素在碱性条件下

收稿日期: 2020-06-21

基金项目: 吉林省科学技术厅项目 (20190301045NY)

作者简介: 庞绪富 (1997—), 男, 北华大学硕士生, 主攻改性聚氨酯材料。

通信作者: 庞久寅 (1974—), 男, 博士, 北华大学教授, 主要研究方向为木材改性及乳液聚合。

溶解时,可使粘度变大,导致自然沉淀困难。被析出的木质素中依旧含有一定的化学需氧量(COD)^[1],因此,在对木质素纯度有要求时的使用效率较低。

木质素是一类复杂的有机聚合物,是植物骨架的增强物质。木质素的分子结构中存在芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基共轭双键等活性基团,聚氨酯发泡体系中的主要原料(聚合MDI、TDI或PAPI等含异氰酸酯基团的化合物)与木质素中的羟基活性基团能够发生酯化缩聚反应,生成聚氨基甲酸酯。

聚氨酯泡沫塑料(PU)作为聚氨酯体系中的一个重要产品,由于其成本低廉、制作工艺简单以及后期可塑性强,且得到的产品性能优异,具有均一的孔状结构、低密度以及优异的力学性能等特点,因此被广泛应用于外墙保温、包装、汽车零部件等领域^[2]。

木质素作为典型的生物质材料,是芳香族化合物中少有的可再生资源之一,含有的苯环具有较大官能度,可增强聚氨酯基体的交联度,提高聚氨酯发泡材料的力学性能。综上所述,将木质素加入聚氨酯发泡材料中,可以部分替代聚醇,成为聚氨酯合成原料之一。木质素不仅为聚氨酯材料的合成提供了有利条件,而且可以提高聚氨酯发泡材料的力学性能,使其得到高值化利用^[3]。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:造纸黑液中提取的碱木质素;NaOH(分析纯),沧州邦之德化工产品有限公司;浓硫酸(分析纯),南京齐萃环保科技有限公司;盐酸(分析纯)、冰乙酸(分析纯),北京化工厂;无水乙醇(分析纯)、纯度为95%的乙醇(分析纯),天津市光复科技发展有限公司;聚醚多元醇(化学纯),广州市汇翔化工有限公司;蒸馏水,实验室制备;二甲硅油(分析纯),上海晟浦集团;三乙醇胺(分析纯),深圳科晟达贸易有限公司;二氯甲烷(化学纯),郑州鸿利达化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(分析纯),常州凯瑞化学科技有限公司;二甲烷基二异氰酸酯(化学纯),南京全希化工有限公司。

主要仪器:UTP-313电子分析天平,上海精密实验仪器有限公司;DW-3-50电动搅拌器,上海精密实验仪器有限公司;WDW-20H微机控制电子式万能力学试验机,济南试金集团有限公司;SHB-In循环水式多用真空泵,上海豫康科教设备有限公司;DHG-90电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;HH-4数显恒温水浴锅,金坛市江南仪器厂;RE-201D旋转蒸发器,上海凌标仪器有限公司;DD5台式高速离心机,湖南凯达科学仪器有限公司;PHS-3C酸度校准仪,雷磁分析仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 木质素精制工艺

将碱木质素和水(质量比为1:3)置于烧杯中,70℃水浴加热;用分液漏斗滴加硫酸,滴加硫酸的速度不宜过快,调节烧杯中液体的pH值至3;继续在70℃的水浴条件下保温,静置一段时间,溶液中出现沉淀;用去离子水洗涤,随后用离心机过滤得到粉末,并将其置于60℃的真空干燥箱中干燥7h,制得粗木质素^[4]。

在烧杯中制备吡啶、醋酸、水(体积比为9:1:4)的混合溶液,将粗木质素置于烧杯中充分溶解,加入三氯甲烷进行溶解、萃取,用分液漏斗分离出三氯甲烷萃取层;随后将其置于60℃的真空干燥箱,得到浓缩液;在浓缩液中加入无水乙醚,使用离心机离心,得到褐色沉淀物,在60℃的真空干燥箱中干燥7h,得到纯化木质素^[5]。

将得到的纯化木质素溶解在二氧六环与甲醇(体积比为6:1)的混合液中(纯化木质素与混合液的质量比为1:1),反应充分后离心,将部分未溶解的木质素烘干、研磨,待用。将木质素溶解于有机溶剂,并使用超滤膜过滤,分离出木质素,从而实现木质素的分离和纯化。利用旋转蒸发器将木质素溶液中的有机溶剂旋转蒸发,得到精制木质素。

提取率计算见式(1)^[6]。

$$Y = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y为木质素提取率(%); m_1 为提取到的木质素质量(g); m_2 为造纸黑液碱木质素质量(g)。

1.2.2 聚氨酯发泡反应机理

1) 凝胶反应。多异氰酸酯基与多元醇的羟基反应生成氨基甲酸酯基团,并伴随热量的释放。

2) 发泡反应。多异氰酸酯与水发生反应,先加成为不稳定的氨基甲酸,然后分解成二氧化碳和胺。生成的胺很快与过剩的异氰酸酯发生反应,生成含有脲基的高聚物。

3) 脲基甲酸酯反应。异氰酸酯与氨基甲酸酯氮原子上的氢反应生成脲基甲酸酯,使生成的线性聚合物形成支化和交联结构。

4) 缩二脲反应。异氰酸酯与脲基氮原子上的氢发生反应,形成缩二脲^[7-9]。

1.2.3 木质素改性聚氨酯发泡材料的制备

在三口烧瓶中安置好温度计、搅拌器,保持密封,将聚醚多元醇放于500mL的三口烧瓶中,并将三口烧瓶置于105℃的水浴锅中恒温加热,转速为300r/min并抽真空(真空度为130Pa)。聚醚多元醇脱水2h后冷却至室温,最终制备备用脱水聚醚多元醇(密闭、干燥保存)。

在干燥的 500 mL 三口瓶中加入聚醚、精制木质素和二异氰酸酯，搅拌均匀后升温到 75~80 °C，每隔 1 h 取样测定—NCO 含量，记—NCO 含量基本不变时为反应终点。制得 MDI 型聚氨酯预聚体^[10-11]。

将称量好的精制木质素、催化剂三乙醇胺、二月桂酸二丁基锡、二氯甲烷（物理发泡剂）、水（化学发泡剂）和二甲基硅油（表面活性剂）加入烧杯中，充分搅拌制得白料。

将合成的预聚体和制备好的白料混合，静置发泡 5 min，养护熟化 6 h，制得木质素改性聚氨酯发泡材料，制备流程见图 1，聚氨酯发泡材料的发泡过程见图 2。

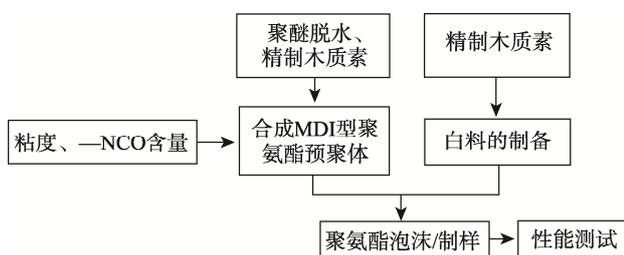


图 1 木质素改性聚氨酯发泡材料制备流程
Fig.1 Preparation flow chart of lignin modified polyurethane foam material



图 2 聚氨酯发泡材料发泡过程
Fig.2 Foaming process of polyurethane foam material

2 结果与分析

2.1 单因素对精制木质素提取率的影响

2.1.1 NaOH 溶液浓度对精制木质素提取率的影响

在 NaOH 溶液浓度为 1.0~4.0 mol/L，提取温度为 70 °C，pH 值为 3.0，吡啶/醋酸/水混合溶液的体积比为 9:1:4 条件下制备木质素，探讨 NaOH 溶液浓度对精制木质素提取率的影响，见图 3。当 NaOH 溶液浓度为 2.5 mol/L 时，提取率最高，为 79%。在碱性条件下，木质素因含有易螯合基团（是一种典型的多基配位体），可以与高价金属离子发生螯合作用，因此，可能与调节黑液 pH 时投加的金属阳离子发应生成环状结构，形成“木质素螯合物”。使用去离子水多次洗涤得到含木质素沉淀物，去除 COD^[12-13]。

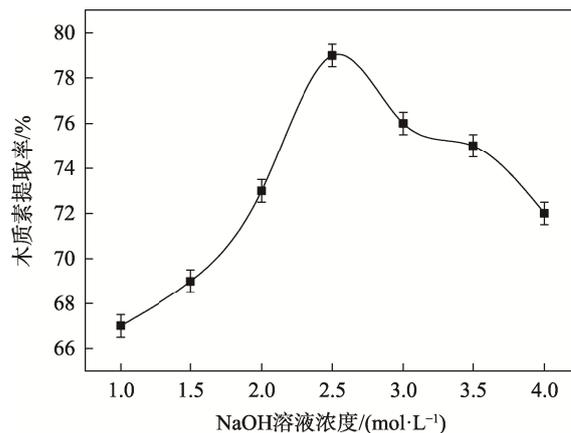


图 3 NaOH 溶液浓度对精制木质素提取率的影响
Fig.3 Effect of NaOH solution concentration on the extraction rate of refined lignin

2.1.2 H₂SO₄ 体积分数对木质素提取率的影响

H₂SO₄ 体积分数对精制木质素提取率的影响见图 4。由图 4 可知，当 H₂SO₄ 的体积分数为 25%~75% 时，对精制木质素提取率的影响不大。在滴加硫酸时，需要控制滴加速度，滴加速度过快会产生二氧化碳和硫化氢，大量气泡的产生会影响木质素的沉淀，进而影响提取率^[14-16]。

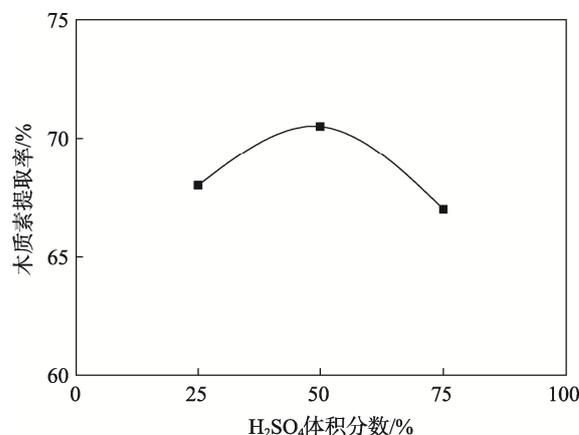


图 4 H₂SO₄ 体积分数对精制木质素提取率的影响
Fig.4 Influence of H₂SO₄ concentration and volume fraction on extraction rate of refined lignin

2.2 精制木质素对聚氨酯发泡材料拉伸强度的影响

使用万能力学试验机测试试件的拉伸强度，根据 GB/T 6344—1996《软质泡沫聚合物材料拉伸强度和断裂伸长率的测定》进行测定，拉伸试件标准件见图 5。

首先获取材料的平均厚度，再根据平均厚度和试样刀模中间部分的固定宽度（13 mm），计算平均原始横截面积。最后测试拉伸强度。

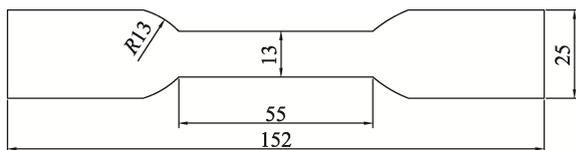


图5 试件标准件
Fig.5 Standard parts

按式(2)计算平均拉伸强度:

$$\sigma_t = F/A \tag{2}$$

式中: σ_t 为平均拉伸强度 (MPa); F 为断裂载荷 (N); A 为平均原始横截面积 (mm^2)。

正交试验结果见表1。由表1可知, 拉伸强度均大于 200 kPa, 最大拉伸强度为 240.6 kPa, 最小拉伸强度为 202.5 kPa。精致木质素的添加提高了聚氨酯泡沫的拉伸强度, 且随着精制木质素添加量的增加, 拉伸强度先增强后降低; 当精致木质素质量分数达到 15% 时, 拉伸强度开始下降。

对精致木质素添加量、拉伸强度进行方差同质性

检验和单因素方差分析, 见表2—3。表2中的显著性值为 $0.919 > 0.05$, 说明方差是齐的, 可以使用方差分析。表3中的显著性值为 $0.021 < 0.05$, 说明精致木质素和拉伸强度存在显著性差异, 即精致木质素添加量对聚氨酯泡沫的拉伸强度有影响。

2.3 精制木质素对聚氨酯发泡材料泡沫密度的影响

泡沫密度根据 GBT6343—1995《泡沫塑料和橡胶表观(体积)密度的测定》测定。

精制木质素添加量对聚氨酯发泡材料泡沫密度的影响见图6, 展现了精制木质素基多元醇的质量分数从 0% 增至 15% 时, 聚氨酯发泡材料泡沫密度的变化, 聚氨酯泡沫密度从 41 g/cm^3 增加至 59 g/cm^3 。未分离的原木质素相对分子质量极大, 最高可达到几百万。得到的精致木质素经过降解、断裂等反应, 大分子链断裂, 产生了诸多小分子片段, 相对分子质量降低为几千到几十万。随着精制木质素添加量的增多, 聚氨酯泡沫的密度随之增大。

表1 正交试验结果
Tab.1 Orthogonal test results

| 序号 | 因素 | | | 拉伸强度/kPa |
|----|-------------|--------------|----------|----------|
| | 精制木质素质量分数/% | 二月桂酸二丁基锡质量/g | 三乙醇胺质量/g | |
| 1 | 5 | 0.20 | 0.04 | 202.5 |
| 2 | 5 | 0.24 | 0.06 | 210.7 |
| 3 | 5 | 0.28 | 0.08 | 218.7 |
| 4 | 10 | 0.20 | 0.08 | 225.3 |
| 5 | 10 | 0.24 | 0.04 | 232.4 |
| 6 | 10 | 0.28 | 0.06 | 240.6 |
| 7 | 15 | 0.20 | 0.06 | 208.7 |
| 8 | 15 | 0.24 | 0.08 | 214.3 |
| 9 | 15 | 0.28 | 0.04 | 220.8 |

表2 方差齐性检验
Tab.2 Test for homogeneity of variance

| Levene 统计量 | 自由度 1 | 自由度 2 | 显著性 |
|------------|-------|-------|-------|
| 0.086 | 2 | 6 | 0.919 |

表3 单因素方差分析/精致木质素添加量对拉伸强度的影响
Tab.3 Single-factor analysis of variance/the effect of refined lignin addition on tensile strength

| 统计量 | 平方和 | 自由度 | 均方 | 方差检验量 | 显著性 |
|-----|----------|-----|---------|-------|-------|
| 组间 | 835.647 | 2 | 417.823 | 7.790 | 0.021 |
| 组内 | 321.813 | 6 | 53.636 | | |
| 总数 | 1157.460 | 8 | | | |

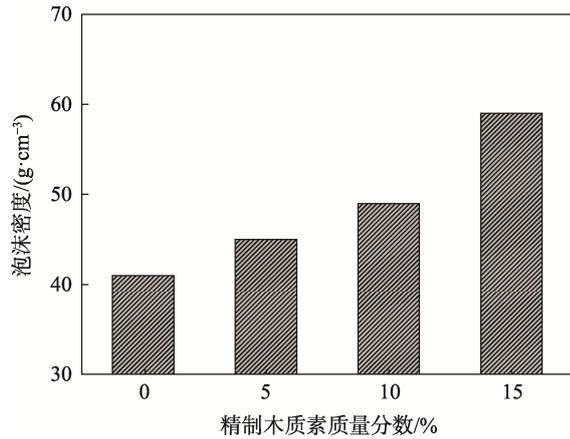


图 6 精制木质素添加量对聚氨酯发泡材料泡沫密度的影响

Fig.6 Effect of refined lignin addition on foam density of polyurethane foam material

2.4 精制木质素对聚氨酯发泡材料压缩强度的影响

压缩性能根据 GB8813—2008《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》测定。

精制木质素添加量对聚氨酯发泡材料压缩强度的影响见图 7，展现了精制木质素添加量从 0% 增至 15% 时，聚氨酯发泡材料压缩强度的变化。随着精制木质素添加量的增加，聚氨酯材料的压缩强度呈现出先增大后减小的趋势。在精制木质素质量分数为 10% 时，聚氨酯泡沫的压缩强度最大；当质量分数超过 10% 时，泡沫的压缩强度开始降低，这是因为木质素结构为含苯环的刚性结构，添加量持续增大会使聚氨酯泡沫的脆性增大，导致泡沫的压缩强度下降。

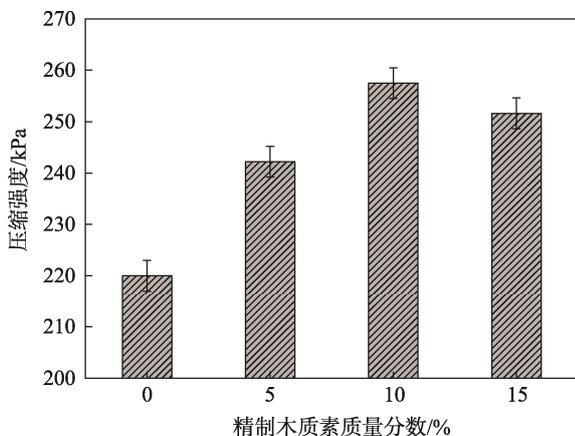


图 7 精制木质素添加量对聚氨酯发泡材料压缩强度的影响

Fig.7 Effect of refined lignin addition on compressive strength of polyurethane foam material

3 结语

采用碱溶酸析法提取木质素时，NaOH 溶液浓度应控制在 2.0~3.0 mol/L，温度应控制在 50~70 °C，pH 值宜为 3.0。木质素结构中含有较多的酚羟基，在碱性条件下以可溶性酚钠盐的形式存在，且当 NaOH 溶液浓度为 3.0~4.0 mol/L 时，存在大量的氢氧根离子，因此，木质素会发生氧化和自身缩合反应，进而造成损失。在加入硫酸调节木质素溶液的 pH 值时，应边搅拌边添加，使之均匀混和。

硫酸必须慢慢地加入黑液中，当速度太快时，会产生二氧化碳和硫化氢气体，影响木质素的沉降；另一方面，黑液中含有表面活性物质，当速度太快时会产生泡沫，泡沫外溢会影响木质素的沉降，因此，加酸速度应以不产生泡沫为标准。

当精制木质素作为部分多元醇添加到发泡体系时，使得聚氨酯发泡材料的泡沫密度和压缩强度增大。当质量分数为 15% 时，精制木质素基聚氨酯泡沫的压缩强度最大。

通过对正交试验结果进行方差分析，发现精制木质素的添加量和聚氨酯发泡材料的拉伸强度间存在显著性差异，表明精制木质素的添加量影响了聚氨酯发泡材料的力学性能。

参考文献：

- [1] 王楠, 王帅, 徐俊平, 等. 添加金属(氢)氧化物对木质素腐殖化作用的影响机理[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2528—2535.
WANG Nan, WANG Shuai, XU Jun-ping, et al. Mechanism of Humification of Lignin by Adding Metal (Hydrogen) Oxide[J]. Journal of Agricultural Environmental Sciences, 2019, 38(11): 2528—2535.
- [2] CHEN F, LU Z. Liquefaction of Wheat Straw and Preparation of Rigid Polyurethane Foam from the Liquefaction Products[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 508—516.
- [3] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781—1788.
- [4] 张坤, 王高煊, 王晓俊, 等. 玉米秸秆木质素的提取工艺优化及表征[J]. 食品科学, 2015, 36(6): 58—62.
ZHANG Kun, WANG Gao-xuan, WANG Xiao-jun, et al. Extraction Process Optimization and Characterization of Corn Straw Lignin[J]. Food Science, 2015, 36(6): 58—62.
- [5] 谭惠珊, 惠岚峰, 刘梦茹, 等. 工业碱木素不同纯化方法的效果比较[J]. 天津科技大学学报, 2019, 34(2): 40—44.
TAN Hui-shan, HUI Lan-feng, LIU Meng-ru, et al.

- Comparison of Different Purification Methods of Industrial Alkali Lignin[J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2019, 34(2): 40—44.
- [6] 白毓黎, 张通, 白富栋, 等. 酶解秸秆残渣中木质素的提取及应用[J]. 精细化工, 2020, 37(3): 479—485.
BAI Yu-li, ZHANG Tong, BAI Fu-dong, et al. Extraction and Application of Lignin in Enzymatic Hydrolysis Straw Residue[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(3): 479—485.
- [7] 胡国江. 无氟硬质聚氨酯泡沫塑料发泡机理及性能分析[J]. 油气田地面工程, 2002(3): 118—119.
HU Guo-jiang. Foaming Mechanism and Performance Analysis of Fluorine Free Rigid Polyurethane Foam[J]. Surface Engineering of Oil and Gas Fields, 2002(3): 118—119.
- [8] 单体坤, 马文良, 秦柳, 等. 超临界二氧化碳制备热塑性聚氨酯弹性体发泡材料的发泡机理和性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 514—517.
SHAN Ti-kun, MA Wen-liang, QIN Liu, et al. Study on Foaming Mechanism and Performance of Thermoplastic Polyurethane Elastomer Foam Prepared by Supercritical Carbon Dioxide[J]. Rubber Industry, 2018, 65(5): 514—517.
- [9] 吕伟刚, 韩晓宇, 高延敏. KH-560 对硬质聚氨酯发泡材料阻水机理的研究[J]. 化学与黏合, 2011, 33(2): 45—48.
LYU Wei-gang, HAN Xiao-yu, GAO Yan-min. KH-560 Block Water Mechanism of Rigid Polyurethane Foam Material Research[J]. Chemical and Adhesive, 2011, 33(2): 45—48.
- [10] 孙明芬, 任秀娥, 廖泽鹏, 等. 异氰酸根指数对聚氨酯粉末胶粘剂性能的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2020, 58(1): 171—176.
SUN Ming-fen, REN Xiu-e, LIAO Ze-peng, et al. Effect of Isocyanate Index on Properties of Polyurethane Powder Adhesive[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2020, 58(1): 171—176.
- [11] MA H, LIU Y, GUO J, et al. Synthesis of a Novel Silica Modified Environmentally Friendly Waterborne Polyurethane Matting Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 34(2): 105441—105450.
- [12] 冯张坤, 王高焯, 王晓俊, 等. 玉米秸秆木质素的提取工艺优化及表征[J]. 食品科学, 2015, 36(6): 58—62.
FENG Zhang-kun, WANG Gao-xuan, WANG Xiao-jun, et al. Extraction Process Optimization and Characterization of Corn Straw Lignin[J]. Food Science, 2015, 36(6): 58—62.
- [13] 秦毅红, 王云燕, 舒余德. 造纸黑液酸析法回收木质素[J]. 环境污染与防治, 1999(4): 5—7.
QIN Yi-hong, WANG Yun-yan, SHU Yu-de. Recovery of Lignin from Black Liquor of Papermaking by Acidolysis[J]. Environmental Pollution and Control, 1999(4): 5—7.
- [14] ARNI S A. Extraction and Isolation Methods for Lignin Separation from Sugarcane Bagasse: a Review[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 115: 330—339.
- [15] TIAN D, CHANDRA R P, LEE J S, et al. A Comparison of Various Lignin-extraction Methods to Enhance the Accessibility and Ease of Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Component of Steam-pretreated Poplar[J]. Biotechnology for Biofuels, 2017, 10(1): 1—10.
- [16] RADOTIC K, MICIC M. Methods for Extraction and Purification of Lignin and Cellulose from Plant Tissues[J]. Sample Preparation Techniques for Soil, Plant, and Animal Samples, 2016, 9(26): 365—376.