

利用麦秆制聚氨酯多元醇研究

陈秋玲¹, 李如燕^{*}, 孙可伟, 张春红, 李建昌

(昆明理工大学废弃物资源化国家工程研究中心, 昆明 650093)

摘要: 以小麦秸秆为原料, 在浓硫酸催化作用下以聚乙二醇(PEG400)为液化试剂进行液化, 讨论了麦秆纤维粒径、催化剂用量、乙二醇(EG)加入量、反应温度和时间等因素对液化残渣率的影响。结果表明: 当纤维为“> 12 目”, EG 用量为 20%, 浓硫酸用量为 4%, 在 160℃下反应 60min 时, 所得残渣率最小, 为 0.8%。羟值、酸值的测试结果和红外分析结果表明, 液化过程中羟值逐渐减小, 而酸值则呈现先增大后减小的趋势, 说明反应后期有酯缩合反应发生。将液化产物与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应可制成泡沫材料, 红外光谱证实生成物具有聚氨酯的典型特征。得到的泡沫材料密度为 38kg/m³, 抗压强度为 118kPa, 性能优良。

关键词: 小麦秸秆; 液化; 聚氨酯

小麦是我国主要农产品之一, 年产量约 9000 多万吨, 与此同时, 每年产生逾亿吨的麦秆难以处置, 大部分麦秆被随意丢弃或就地焚烧, 造成严重的环境污染和资源浪费。如何有效利用这些麦秆, 减小农业环境污染, 提高麦秆利用附加值已成为农业发展中急需解决的重要课题。另一方面, 聚氨酯(PU)是现代塑料工业中发展最快的品种之一, 其基本反应是异氰酸酯与多元醇的加成缩聚。近年来, 由于石油原料的日趋紧缺和白色污染问题日益严重, 聚氨酯工业的发展正受到严重困扰。以来源丰富而且可生物降解的植物纤维作为聚氨酯的原料已引起人们的关注^[1~3]。麦秆含有大量木质素、纤维素等多羟基成分, 理论上可代替多元醇用于制备聚氨酯, 但能否将固态纤维大分子降解成具有反应活性的液态小分子是能否以麦秆制聚氨酯的关键所在。本实验将麦秆在酸催化下进行热化学液化制备了液化多元醇, 考察了不同因素对液化反应的影响, 并初步探讨了液化性质, 为麦秆的高附加值利用探索新方法。

1 实验部分

1.1 原料试剂与设备

麦秆纤维: 产地云南昆明, 经晾晒、除杂、破碎、筛分, 烘箱中 105℃干燥 8h 后备用; 聚乙二醇 400 (PEG400): 分析纯, 国药集团化学试剂公司; 乙二醇(EG): 分析纯, 国药集团化学试剂公司; 浓 H₂SO₄: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 工业级, 市售; 辛酸亚锡, 国药集团化学试剂公司; 三乙烯二胺, 国药集团化学试剂公司; 硬泡硅油, CGY-1, 扬州晨化科技集团公司。

自动电位滴定仪: 雷磁 ZD-2 型, 上海精密科学仪器有限公司; 傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析仪: Equinox55 型, 德国布鲁克公司。

1.2 麦秆液化

在具有机械搅拌和回流冷凝装置的 250mL 三口瓶中, 加入 PEG400 和 EG 混合液作为液化试剂, 其中 EG 比例为(0~40)%, 加入液化试剂(0~5)%的浓 H₂SO₄ 作为催化剂, 在 120~200℃的油浴中加热, 待温度平衡后按液固比为 5:1 加入麦秆纤维, 恒温搅拌 20~120min 后取出三口瓶放入冷水浴终止反应, 得到液化多元醇。

1.3 液化产物性质的测定

基金项目: 昆明理工大学青年基金资助(项目编号: KKZ2200828100); 云南省应用基础研究项目(2009ZC018M);

作者简介: 陈秋玲(1975-), 女, 四川人, 博士生, 主要从事废弃物资源化研究, E-mail: cq10709@126.com;

^{*} 通讯作者, Tel: 0871-5193654.

1.3.1 残渣率测定 参照 Yao 等^[4]的方法,称取 2.00g 液化多元醇,将其溶于 40mL80%的 1,4-二氧六环水溶液,充分溶解后过滤,洗涤,残渣在 105℃烘干至恒重,计算残渣质量与原料质量的比值即得残渣率。

1.3.2 酸值和羟值测定 酸值测定参照国标 GB12008.5-1989 的方法,按每克液化多元醇消耗的 KOH 的毫克数来计算(见式 1)。

羟值测定参照国标 GB12008.3-1989 的方法,采用苯酚-咪唑法测定,羟值定义为 1g 液化多元醇苯二酸化所消耗的邻苯二甲酸酐所对应的 KOH 的毫克数(见式 2)。

$$\text{酸值} = \frac{(V - V_0) \times C_{\text{NaOH}} \times 56.1}{W} \quad (1)$$

$$\text{羟值} = \frac{(V_0 - V) \times C_{\text{NaOH}} \times 56.1}{W} \quad (2)$$

式 1 及式 2 中: V_0 —空白滴定时消耗的碱液体积, mL;

V —样品滴定时消耗的碱液体积, mL;

C_{NaOH} —氢氧化钠溶液摩尔浓度, mol/L;

56.1—氢氧化钾摩尔质量, g/mol;

W —样品质量, g。

羟值测定时因样品中存在酸性物质,会影响所消耗碱液毫升数,因此,需按式 3 进行校正:

$$\text{校正羟值} = \text{测定羟值} + \text{酸值} \quad (3)$$

1.4 聚氨酯泡沫材料制备

在液化多元醇中加入 MgO 中和至中性,然后依次加入 2%辛酸亚锡、1%三乙烯二胺、2%硬泡硅油和 1%水,搅拌均匀后加入 MDI,异氰酸酯指数取 1.1,搅拌至发白后迅速倒入模具中自由发泡,室温下熟化 24h 得到麦秆聚氨酯泡沫(SPUF)。按 GB/T8813-1988 进行压缩强度性能测试,按 GB6343.86 标准测定泡沫体密度。

1.5 FTIR 分析

固体粉末试样采用 KBr 压片法,液体试样及聚氨酯泡沫采用 ATR 法测试。

2 结果与讨论

2.1 液化工艺研究

2.1.1 麦秆粒径对残渣率的影响 麦秆的粒径大小会影响麦秆液化反应残渣率值。实验选用以下 5 种粒径:>12 目、20~60 目、60~100 目、100~200 目的纤维进行液化,所得残渣率的变化见图 1。

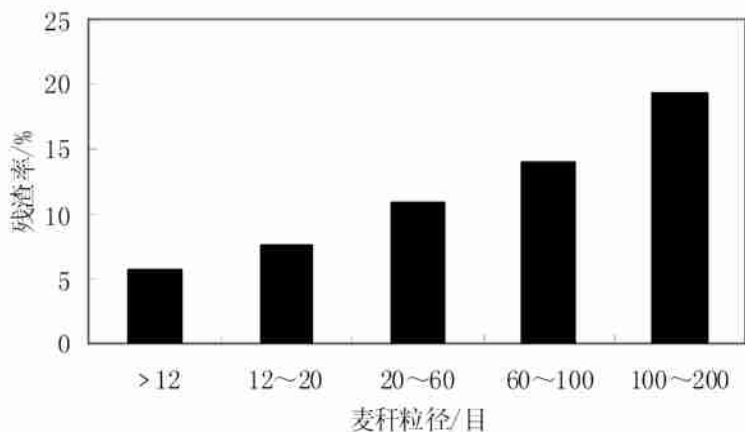


图 1 麦秆粒径对残渣率的影响

Figure 1 Effect of wheat straw fiber size on liquefaction residue rate

PEG400:EG:H₂SO₄=80:20:3, temperature: 160℃, time: 60min

理论上,纤维粒径越小其表面积越大,对化学试剂可及度也越大。因此,研究人员通常会选择尽可能小的纤维进行液化试验^[3]。很少有人关注粒径对反应的影响。本实验中,由图 1 可以看出,随着麦秆粒径逐渐变小,液化残渣率反而逐渐增大。出现这种反常现象的原因,分析认为可能是由于在本实验中,为了尽可能增加植物纤维在液化物中的比例,采用的液固比为 5:1,液化试剂用量相对较小,采用较大的纤维时,纤维完全浸渍在液体中,液化试剂黏度变化很小,液化反应可迅速开始并稳定进行。而随着纤维粒径逐渐变小,颗粒数量和比表面积增加使液化试剂被大量吸附,反应体系黏度迅速增大,纤维发生团聚现象,降低了小粒径纤维的反应速度,因此,残渣率随纤维粒径变细反而增大。

2.1.2 EG 加入量对残渣率的影响 影响麦秆液化反应的另一因素是液化试剂种类和用量。PEG400 是聚氨酯合成中常用的聚醚多元醇,具有很好的生物降解性。但单独使用液化效果通常并不理想,加入一定量的小分子多元醇如丙三醇或乙二醇可有效提高液化率,改善液化效果^[6]。因此实验选用 PEG400 作为主液化试剂,乙二醇作为辅助液化试剂,并研究了其加入量对残渣率的影响,见图 2。单独使用 PEG400 时残渣率高达 26%,当加入 10%EG 时,残渣率可降低至 5%,这主要是由于 EG 分子体积小,易克服位阻与纤维素发生醇解反应;但当 EG 过量时,残渣率反而增大,说明 EG 用量存在一个最佳值。

2.1.3 催化剂用量对残渣率的影响 由催化剂用量对残渣率影响趋势图(见图 3)可知,在未加入 H₂SO₄ 时,液化产物的残渣率接近 100%,随着浓 H₂SO₄ 用量的增加,残渣率迅速减小,当催化剂用量达到 3% 后,残渣率小于 10%。当浓硫酸用量为 4%,残渣率的减小趋势变缓,继续增加浓硫酸用量残渣率反而增大。纤维在多元醇中存在纤维醇解和降解产物的缩聚两种可逆反应^[7],浓硫酸对两种反应均有催化作用。本实验条件下,当浓硫酸用量低于 4% 时,纤维素醇解是主要的反应;当浓硫酸用量超过 4% 以后,缩聚反应加剧,残渣率升高。

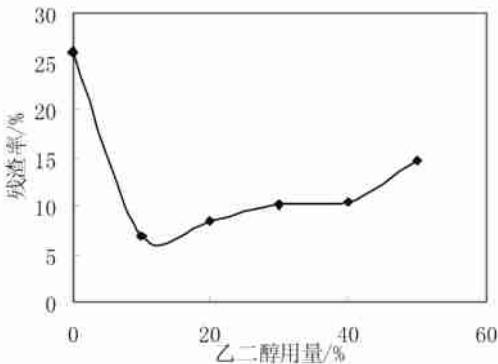


图 2 EG 用量对残渣率的影响

Figure 2 Effect of EG's dosage on the residue rate
fiber size: 12~20mesh, the amount of H₂SO₄:3%,
temperature: 160℃, time: 60min

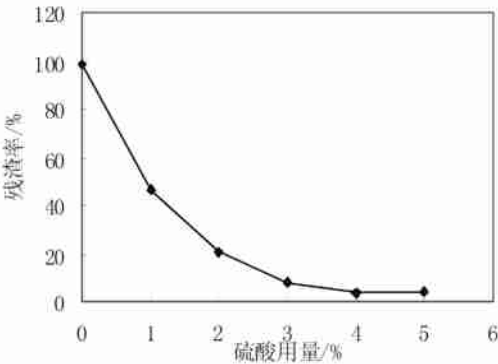


图 3 催化剂用量对残渣率的影响

Figure 3 Effect of catalyst dosage on residue rate
fiber size: 12~20mesh, PEG400:EG= 80:20,
temperature: 160℃, time: 60min

2.1.4 反应温度和时间对残渣率的影响 反应温度和时间对残渣率的影响见图 4,反应时间小于 40min 时,残渣率随着反应时间的延长而急剧减小,而当反应时间超过 40min 后,残渣率减小的趋势变缓。随着反应温度升高,残渣率逐渐减小,当温度超过 160℃ 时,残渣率随温度的变化较小。当温度较低时(120℃, 140℃),延长反应时间对液化效率影响较小,反应 2h 残渣率仍然很高(>30%)。温度高于 160℃ 后,液化效率明显提高,反应 60min 残渣率均降至 10% 以下。但过高的温度也会使缩聚反应加剧,从而使反应后期残渣率反而增大。

2.1.5 正交试验 根据上述单因素的讨论结果可以看出,纤维粒径、反应时间、反应温度、PEG、EG、浓 H₂SO₄ 用量都对液化效果都有影响。为确定最佳的液化工艺参数,选择 L16(4⁵) 进行正交试验,因素和水平确定见表 1。以残渣率作为评价指标进行实验,实验方案、结果及直观分析见表 2。根据极差分析的结果可以看出,以上五种因素中,对残渣率影响的主次顺序为:E>D>C>A>B。催化剂用量影响最大,当其用量为 4% 时效果最好。在本试验条件下,优化水平为:A₂B₂C₂D₃E₃,即: >12 目纤维,反应时间 60min,

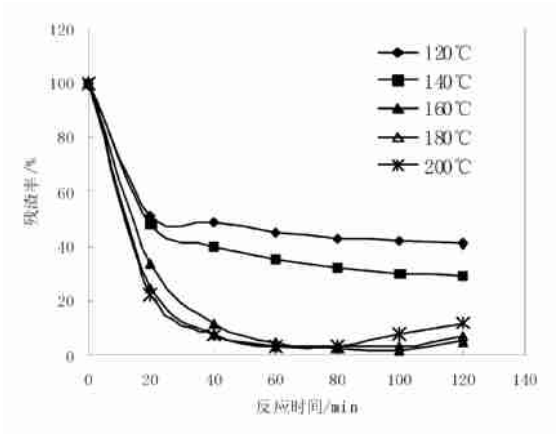


图 4 反应温度和时间对残渣率的影响

Figure 4 Effect of reaction temperature and time on the residue rate
fiber size: 12~20mesh; PEG400 :EG :H₂SO₄ = 80 :20 :3

温度 160℃,EG 用量为 20%,浓硫酸用量 4%。由于该工艺条件未出现在正交试验表中,因此补做了该试验作为验证,结果表明,在优化条件下液化麦秆,所得残渣率仅为 0.8%,液化效果优于其它工艺条件。

表 1 麦秆液化正交试验因素和水平

Table 1 Wheat straw liquefied orthogonal test factors and the level					
编号	A	B	C	D	E
因素	纤维粒径/目	反应时间/min	反应温度/℃	PEG: EG	浓硫酸用量/%
水平 1	> 12	40	150	60:40	2
水平 2	12~20	60	160	70:30	3
水平 3	20~60	80	170	80:20	4
水平 4	60~100	100	180	90:10	5

表 2 正交实验方案及结果极差分析表

Table 2 Orthogonal experiment results and range analysis						
所在列	1	2	3	4	5	
因素	A	B	C	D	E	实验结果
实验 1	1	1	1	1	1	24.5
实验 2	1	2	2	2	2	2.5
实验 3	1	3	3	3	3	5.12
实验 4	1	4	4	4	4	8.5
实验 5	2	1	2	3	4	5.05
实验 6	2	2	1	4	3	5.35
实验 7	2	3	4	1	2	9.87
实验 8	2	4	3	2	1	22.8
实验 9	3	1	3	4	2	9.82
实验 10	3	2	4	3	1	23.05
实验 11	3	3	1	2	4	10.3
实验 12	3	4	2	1	3	8.25
实验 13	4	1	4	2	3	8.87
实验 14	4	2	3	1	4	9.78
实验 15	4	3	2	4	1	23.62
实验 16	4	4	1	3	2	6.32
均值 1	10.155	12.060	11.618	13.100	23.492	
均值 2	10.767	10.170	9.855	11.117	7.127	
均值 3	12.855	12.227	11.880	9.885	6.897	
均值 4	12.147	11.467	12.572	11.823	8.408	
极差	2.700	2.057	2.717	3.215	16.595	
优化方案	A ₁	B ₂	C ₂	D ₃	E ₃	

2.2 麦秆液化性质分析

2.2.1 反应过程中羟值和酸值的变化 羟值和酸值在反应过程中变化趋势见图 5。不难看出,随着液化反应的不断进行,液化物羟值呈不断减小的趋势,而酸值呈先增大后减小的趋势,当反应 40min 时,酸值出现最大值。这一结果在液化多元醇的红外分析中得到证实(见图 6), 3413cm⁻¹ 的羟基吸收峰强度随反应时间的延长而减弱,说明羟基的不断减少。图 6 中还发现,反应一段时间后,在 1645cm⁻¹ 处出现羧基吸收峰,且该吸收峰强度先增强后减弱,这与图 5 所测酸值变化趋势相吻合。同时观察到,反应过程中出现 1724cm⁻¹ 的酯基吸收峰,该峰呈现逐渐增强的趋势。由此可推断反应之初,羟基被大量氧化成羧基,造成酸值快速增大,随着反应的进行,这些羧基与羟基发生酯缩聚反应,导致液化后期酸值减小和酯基数目增多。

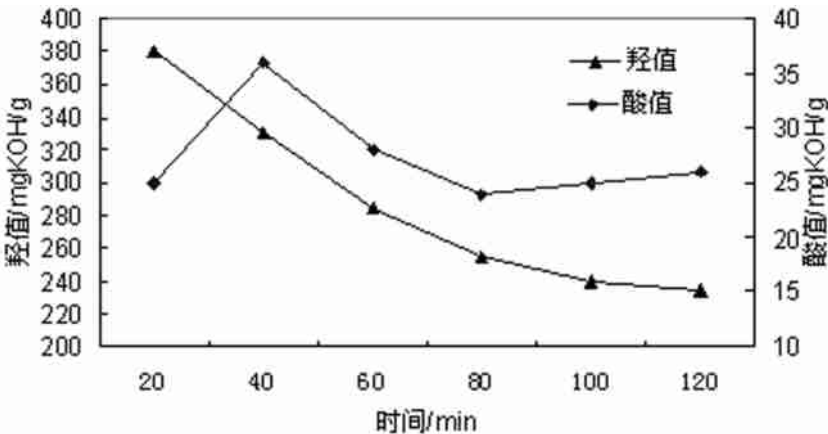


图 5 羟值和酸值变化趋势图

Figure 5 Tend of change of hydroxyl value and acid value
fiber size: 12~20mesh, PEG400 :EG :H₂SO= 80:20:3, temperture, 160℃

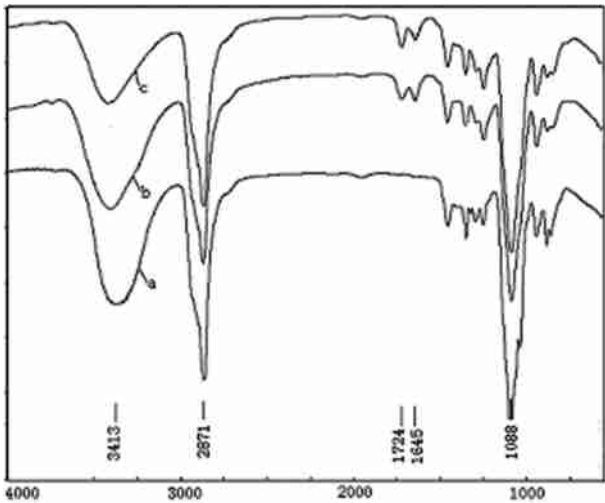


图 6 不同液化时间的液化多元醇红外对比图

Figure 6 Liquefaction liquefied polyol infrared comparison chart a: 0min, b: 40min, c: 60min
fiber size: 12~20mesh, PEG400 :EG :H₂SO= 80:20:3, temperture, 160℃

2.2.2 液化残渣的 FTIR 分析 实验选用 FTIR 分析了液化残渣的化学结构,并与麦秆进行了比较,结果如图 7 所示。由图 7 可见,残渣和麦秆在 2922cm⁻¹ 处的吸收峰位置和强度基本没有变化,因此将其选做基准峰。图中可以观察到,与麦秆纤维相比,液化残渣中 898cm⁻¹ 处的纤维素β-糖苷键特征峰和 1737cm⁻¹ 处半纤维素特征吸收峰位置没有发生变化,只是强度明显减弱;而 1514cm⁻¹ 处的木质素特征吸收峰基本消失。这说明残渣中的主要成分是部分降解的纤维素和半纤维素,而麦秆中的木质素已被完全

液化。这与甘蔗渣中木质素易于液化的规律相类似^[8],而与木粉不同。国外学者报道了在木粉的液化过程中木质素难以液化的结果^[15,9],这可能是由于液化体系和原料不同所致。

2.3 利用麦秆多元醇制备聚氨酯泡沫材料

利用麦秆多元醇可制成泡沫材料 SPUF, 其 FTIR 分析如图 8, 具有聚氨酯的典型特征。其中: 3297 cm^{-1} 的宽峰是 N—H 伸缩振动, 2917 cm^{-1} 的强峰是饱和 C—H 伸缩振动, 1708 cm^{-1} 的窄强峰是氨酯键中 C=O 伸缩振动, 证明反应发生, 氨酯键存在, 1220 cm^{-1} 的窄强峰是 C—C 伸缩振动。1068 cm^{-1} 的强峰为醚基 C—O—C 伸缩振动特征峰。2277 cm^{-1} 为过量的异氰酸酯中 N=C=O 的特征吸收峰。

经测定,SPUF 的密度为 38 kg/m^3 , 抗压强度为 118kPa, 就密度和抗压强度而言, 已经达到 GB10800-89 “建筑隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料”国家标准中规定的相应指标要求, 因此将有可能用作建筑隔热材料。

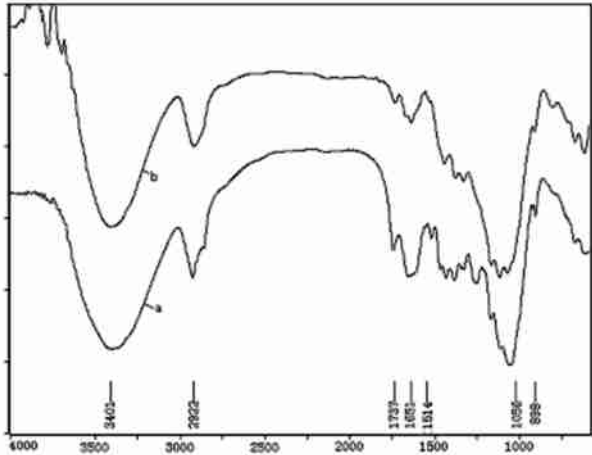


图 7 麦秆和残渣红外光谱图 a: 麦秆, b: 残渣

Figure 7 Infrared spectroscopy of the wheat straw and residue a: wheat straw, b: residue

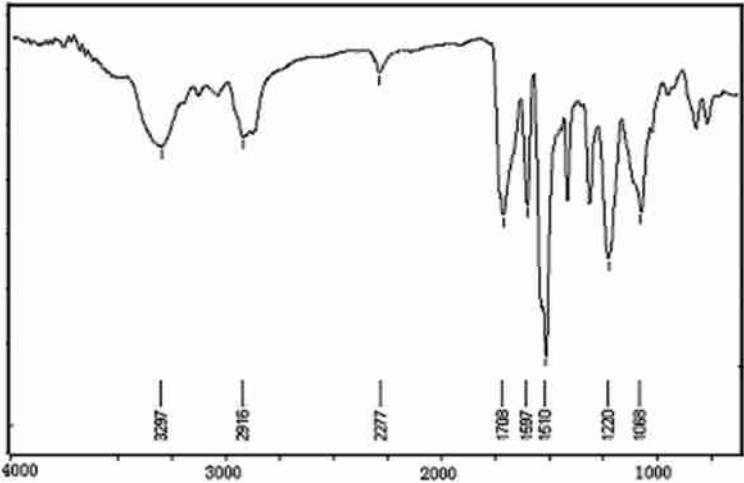


图 8 SPUF 红外光谱图

Figure 8 Infrared spectroscopy of SPUF

3 结论

利用 PEG400, EG 为液化试剂, 浓硫酸为催化剂, 实现麦秆的高效液化, 并成功制备了聚氨酯泡沫材料。主要讨论了麦秆纤维粒径、催化剂用量、EG 加入量、反应温度和时间等因素对液化残渣率的影响, 得出以下结论:

- (1) 在本实验条件下, 麦秆粒径并非越小越好, 相反, 较大的颗粒得到更好的液化效果; 催化剂的影响

十分显著,但过量的浓硫酸也会引起残渣率的增大;

(2) 通过正交试验确定最佳的工艺参数为:> 12 目纤维,反应时间 60min, 温度 160℃, EG 用量为 20%, 浓硫酸用量 4%。在该条件下进行验证试验,所得残渣率仅为 0.8%;

(3) 通过对液化产物的羟值、酸值及红外谱图的分析发现,麦秆纤维中的木质素较易液化;

(4) 液化产物与 MDI 反应可得到聚氨酯泡沫材料,其密度 38kg/m³,抗压强度 118kPa。

参考文献:

[1] Wang T P, Li D, Wang L J, et al. Chem Eng Res Des, 2008, 86(4): 416~421.
[2] Wang T P, Zhang L H, Li D, et al. Bioresour Technol, 2008, 99(7): 2265~2268.
[3] 戈进杰, 姜良斌. 聚氨酯工业, 2007, 22(4): 1~4.
[4] Yao Y G, Yoshioka M, Shiraishi N. J Jpn Res Soc. (Japan), 1995, 41(7): 659~668.
[5] Yamada T, Ono H. Bioresour Technol, 1999, 70(1): 61~67.
[6] Yao Y G, Yoshioka M, Shiraishi N. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39(8): 930~938.
[7] Kobayashi M, Asano T, Kajiyama M, et al. Jpn Wood Res Soc, 2004, 50(5): 407~414.
[8] 戈进杰, 吴睿, 邓葆力. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 194~198.

Research on Liquefaction of Wheat Straw for Polyurethane Polyol

CHEN Qiu-ling, LI Ru-yan, SUN Ke-wei, ZHANG Chun-hong, LI Jian-chang

(Kunming University of Science and Technology. National Engineering Research Centre of Waste Resource Recovery, 650093, China)

Abstract: Using sulfuric acid as catalyst, wheat straw can be liquefied into polyol by polyethylene glycol (PEG400). In such a process of straw liquefaction, the particle size of straw fiber, the amount of ethylene glycol (EG) and catalyst used, the reaction temperature and time were investigated. The results showed that only 0.8% of residues remained at the optimum conditions: the size of fiber more than 12 mesh, 20% of EG, 4% of concentrated sulfuric acid, and 60 minutes of reaction time at the temperature of 160℃. At the same time, hydroxyl value test, acid value test and infrared spectroscopy were used to monitor the conversion process. As opposed to gradually decreasing hydroxyl value, the acid value firstly increased and then decreased, which meant the ester condensation reaction occurred at the final stage of conversion process. This paper also investigated the possibility to produce polyurethane foam using methylene diphenyl diisocyanate(MDI) and polyol derived from wheat straw. By testing, the foam product had a density of 38Kg/m³ and a compressive strength of 118KPa, and further confirmed by infrared spectroscopy, it has a characteristic structure of polyurethane.

Key words: Wheat straw; Liquefaction; Polyurethane