

木质素在高分子材料中的应用

楼 涛 汪学军

(青岛化工学院化学工程系, 青岛, 266042)

摘要 本文简要介绍了木质素的结构及其在各种高分子材料中的应用和开发前景。

关键词 木质素, 高分子材料

全球陆生植物每年可合成 500 亿吨木质素, 是一笔巨大的潜在财富。就工业生产而言, 木质素是造纸工业的副产品, 只有很少部分被利用, 大多数排入江河或作燃料烧掉^[1], 污染环境。如能有效利用木质素资源, 作为高分子材料的基本原料, 既能消除环境污染, 又能充分利用天然的物质资源, 为高分子材料工业提供价廉易得无毒的原材料。

1 木质素的结构

木质素是由苯基丙烷结构单元构成的天然高分子化合物。它是一种无定型热塑性的三维网状多聚物, 其玻璃化温度随木质素分子量和化学结构的不同在 127~193℃ 之间变化。木质素的分子结构复杂, 是具有分枝的网络状结构分子^[2,3]。基本结构单元中包含的官能基有: 甲氧基、酚羟基、醇羟基。可能的结构单元如图 1 所示。

基本的结构单元通过化学键联接构成无定型的三度空间网络状大分子。联接的方式基本上是以醚键(—O—)和碳—碳键(C—C)的方式联接。木质素的结构表明可以进一步进行烷基化、羟甲基化、酯化、酰化等反应^[4]。木质素及其降解产物可通过上述反应合成一系列的聚合物, 如酚醛树脂、聚氨酯、聚酯、聚酰亚胺等^[1,5]。

2 木质素在高分子材料中的应用

近年来, 木质素由于其特殊的结构, 在分子材料中的应用越来越受到重视。木质素可以

提高复合材料的分散度、流动性, 亦可作为粘合促进剂、塑料的填料、橡胶的增强材料等, 改善聚合物的机械性能和耐热能力。以下将逐一介绍其在高分子材料中的应用。

2.1 塑料

Kratzl 等^[6]对木质素和酚、异氰酸的反应作了基础研究, 奠定了木质素在塑料中应用的基础。

木质素是高抗冲强度、耐热的热塑性高分子, 这与工程塑料的性质很相似。对木质素进行改性的羟烷基化反应形成羟丙基木质素衍生物, 提高了粘弹性, 可作为工程塑料的原料^[7,8]。

苯乙烯和木质素接枝共聚形成的热塑料, 可以通过一般的压模挤压方法生产。木质素经硫化钠预处理, 可提高反应活性和转化率。木质素含量为 52% (质量分数) 或小于此含量的接枝共聚物可被压成淡黄色、半透明、组分均匀的热塑料薄膜^[9]。苯乙烯的引入可以改变木质素的表面性质, 成为表面活性的材料。可作密封胶使用, 而且此种热塑料可生物降解, 减少环境污染^[10]。用此法生产的苯乙烯—木质素



楼 涛 1972 年 7 月生, 1989 年 9 月入青岛化工学院化学工程系有机化工专业学习, 1993 年 7 月获工学学士学位、优秀毕业生称号。同年入青岛化工学院化学工程系攻读硕士学位。研究方向为聚合反应工程。曾多次参加自然科学基金和国家重点实验室对外开放基金项目的研究。

热塑料可节约成本,但目前还未实现工业化。

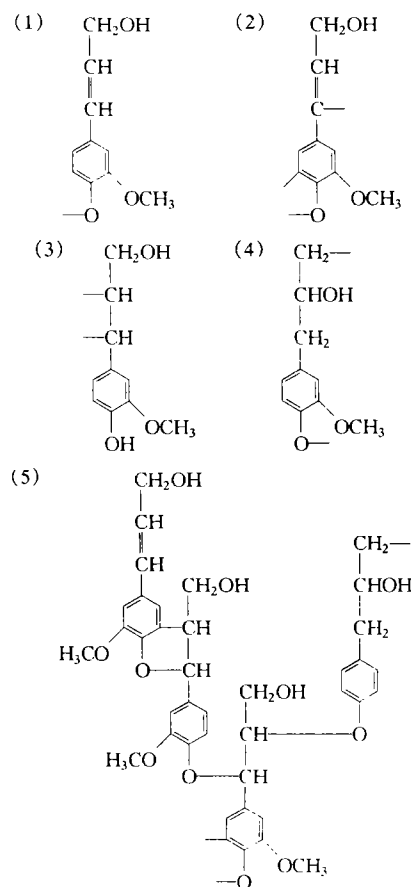


图1 木质素结构单元示意图

Meister 等研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)与木质素接枝共聚的情况,反应在绝氧的条件下进行,用氯化钙和双氧水引发自由基聚合,木质素的质量分数可达 11% 左右。对聚合物的各种性能测试表明,与 PMMA 相比,有较高的强度和模量,模量可达 508.10MPa(PMMA 为 443.80MPa),热稳定性更好^[11]。

Blinkovsky 和 Dordick 用辣根过氧化物酶催化木质素与酚聚合,合成有开发前景的热固性酚系树脂^[12],与纯的木质素和聚酚相比,玻璃化温度较低,抗溶剂性能更好,而且木质素含量可达 80%(质量分数),降低生产成本,提高生产的安全性,有望取代传统的酚醛树脂。

采用共混的方法,可以改进工程塑料的冲击韧性、耐热性和成型加工性、提高聚合物的综

合性能。用木质素和聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯-醋酸乙烯共混,可以增强热塑料的机械性能,提高耐寒和抗紫外线能力。尤其用有极性基团的聚合物与木质素共混,可以大幅度的提高弹性模量和冲击强度^[13,14]。

2.2 橡胶

木质素可作为橡胶的增强材料,增强机理可被解释为:木质素是表面活性物质,与橡胶胶乳凝固后以极细的颗粒存在^[15]。而且木质素中的羟基可以和橡胶中双键的 π 电子云形成氢键,起到增强作用。

将木质素混入合成橡胶,不仅可以提高橡胶的综合性能,而且可以降低成本。有文献报道,木质素可作为丁苯橡胶、丁腈橡胶的增强材料^[16~18]。工业中,木质素通过和胶乳母胶混合加入,通常先将木质素溶于稀碱溶液,后将此溶液加入橡胶胶乳中混合,加酸中和搅拌即可。如能去除木质素中的杂质,则效果更好^[19]。另一种方法是用醛和二胺把分散于天然橡胶分子中的木质素分子相互之间联接起来,构成类似于炭黑的第一结构,此种结构较为理想和完整,在柔软的天然橡胶网中贯穿较完整坚硬的木质素网,经热处理后,可改善天然橡胶的力学性能,对磨损和撕裂亦有改善^[20]。

木质素结构单元中有众多的羟基,可以与异氰酸反应生成聚氨酯。但是,木质素中存在的少量羰基易与异氰酸反应形成胶凝状的非均相聚合物,用环氧乙烷和环氧丙烷处理可克服上述缺点,使反应只在羟基上进行,易形成均相的聚氨酯网络结构^[19]。另外,亦可在木质素中引入柔性基因,如羟乙基丙烯酸甲酯(HEM)与之反应,降低木质素的高温性能,降低玻璃化温度,合成聚氨酯的性能也更好^[21]。

用木质素树脂(木质素和甲醛的聚合物)作填充剂制备的 NBR-26(日本牌号丁二烯-丙烯腈共聚物)/木质素树脂硫化胶。硫化胶具有优异的耐热、耐油、耐老化性能及良好的力学性能。各种分析测试表明两者可达分子级混合,聚合物可形成双重的而又互相联接的紧密

网络,起到提高定伸应力和保持较高拉伸强度的作用^[22]。

另外,由硫化木质素合成的聚对苯硫醚类聚合物,是较好的导电材料,掺杂少量的氯化铁,聚合物电导率可达 10^{-3} S/cm ,是一种优良的半导体材料,且材料的稳定性良好^[23]。

2.3 胶粘剂

大多数的胶粘剂需要有良好的分散性、高的粘度和易于使用的特点,工业中的木质素水溶液正具备了这种特点。木质素可在传统的酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂中广泛应用。

碱木质素和甲醛在氢氧化钠溶液中共热,在 $80 \sim 110^\circ\text{C}$ 加入酚,蒸煮 $20 \sim 60 \text{ min}$,即可制得胶粘剂,此种胶粘剂可用于制备胶合板、人造板等^[24]。Popp^[25]用酶在有机溶剂中催化合成木质素-酚胶粘剂,可以不用毒性较大的甲醛,减少反应毒性,是一种有发展潜力的生产方法。

木质素改性脲醛树脂可广泛用于胶合板、刨花板、纤维板及草质板的生产^[3,26]。有专利方法介绍:在脲醛树脂工艺的基础上,加入脲醛树脂总重 $5\% \sim 20\%$ 的木质素参加反应,合成树脂固体含量可达 $65\% \sim 70\%$,游离甲醛小于 1.5% 。用此法生产可降低成本,耐水性和强度都有所提高,又可减少环境污染^[27]。

环氧树脂和木质素共混,在 100°C 加热处理 2 小时,可显著提高环氧树脂的粘接性能,与未用木质素改性的树脂相比,粘接强度提高 78% ^[28]。

另外,丙烯酸酯和木质素共混的密封胶可以广泛应用在玻璃、金属、陶瓷等建筑材料的密封上,且效果很好^[29]。

3 开发前景

研究木质素的应用是木材工业最具挑战性和最有前途的领域。作为造纸工业的副产物,木质素量大、易得、价廉。利用的困难在于木质素结构的复杂性,大分子结构不均一,难以降解。然而木质素具有优越的结构特性,使之作

为高分子材料的增强剂、填料、抗氧化剂等,在分子合成材料中有重要的作用。

目前,木质素的产量远超过其需求量,利用价廉、无毒的资源取代目前石油工业的原材料是这个研究领域的巨大动力。生物转化是木质素利用的另一个开发方向,已在开发的生物合成乙醇的生产路线是一个很有发展潜力的领域^[30]。另外,木质素的热裂解,可得苯酚、苯等高分子材料的原材料,也是合理利用木质素资源的一种较好方法^[31]。

木质素已在高分子材料中有了很大的应用尝试,随着对木质素认识的进一步深入,技术路线的不断开发,木质素在分子材料中的应用将会更广泛,它将为高分子材料的开发开辟一个崭新的领域。

4 参考文献

- 1 Goring D A I. Lignins. New York: Wiley - Interscience, 1971. 695 ~ 761
- 2 韦汉道,黄焕琼. 化学通讯,1986(2):74 ~ 81
- 3 黄冬根,黄志桂. 粘接,1992,13(4):13 ~ 18
- 4 Feldman D, Lacasse M, Beznacik L M. Prog Polym Sci, 1986,12:271 ~ 299
- 5 Sjostrom E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. New York: Academic Press. 1981. 153 ~ 154
- 6 Kratzl K, Buchtel K, Zauner J, Ettinghansen O. Tappi, 1962, 45(2):113 ~ 119
- 7 Saraf V P, Glass W G. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1831 ~ 1841
- 8 Kelly S S, Glass W G. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 759 ~ 772
- 9 Meister J J, Meng - Jiu Chen. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 935 ~ 951
- 10 Meister J J, Meng - Jiu Chen. Macromolecules, 1991, 24: 6843 ~ 6848
- 11 Meister J J, Zhou - Ming Zhao. Polym Prepr, 1993, 34(2): 606 ~ 607
- 12 Blinkovsky A M, Dordick J S. J Polym Sci, Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31: 1839 ~ 1846
- 13 Feldman D, Baskaran A. J Adhes, 1989, 27: 231 ~ 243
- 14 邹润德,童俊莉. 浙江工业大学学报, 1995, 23(1): 23 ~ 26

(下转第 255 页)

合物的端基显然会有所不同,尽管它们的 $\bar{X}_n$ 是相同的。如表 3 所示。

5 结语

由上面的介绍可知,此当量系数的新定义可适用于任意配比的线型缩聚体系,并有其合理性及实用价值。

6 参考文献

1 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1986, 222

表 3 合成相同聚合度之尼龙 - 66 的不同配料组成对聚合物端基影响示例

产物端基的量/mol		产物端基的量之比 / -NH ₂ : -COOH: 惰性端基(摩尔比)
-NH ₂	0.0299	3:2:1
-COOH	0.0199	
惰性端基	0.0099	
-NH ₂	0.0199	1:1:1
-COOH	0.0199	
惰性端基	0.0198	

A New Definition of stoichiometric Imbalance in Linear Polycondensation and Its Applications

Guo Lin
(Department of Applied Chemistry, Qingdao University, Qingdao, 266071)

Summary A new definition of stoichiometric imbalance(γ) in linear polycondensation is given in this paper. Its applications are also discussed.

Key words Linear polycondensation, Number average degree of polymerization, Stoichiometric imbalance, Monofunctional reagents

(上接第 242 页)

15 Lyubeshkina E G. Russ Chem Rev, 1983, 52(7): 675~692

16 Raff R A V, Tomlinson G H. US, 2610954. 1962

17 Doughty J B. US, 2911383. 1959

18 李航, 王迪珍, 罗东山. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 241~243

19 L C Wu, Glass W G. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1111~1123

20 王迪珍, 刘鸿. 特种橡胶制品, 1984, 5: 8~11

21 Meister J J, Meng - Jiu Chen, Fu - Fong Chang. Chemtech, 1992, 22: 430~435

22 王迪珍, 罗东山, 贾立成. 合成橡胶工业, 1992, 15(1): 12~15

23 Levan K, Kinanen A, Lindberg J J. J Polym Bull, 1986, 16: 433~439

24 Goyle R P. US, 3931072. 1976

25 Popp J L, Kirk T K, Dordick J S. Enzyme Microb Techol, 1991, 13: 964~968

26 周毓同, 常佩球, 郭伟. 化学与粘合, 1992(3): 159~163

27 鞠纯衡. CN, 1069509A. 1991

28 Feldman D, Banu D, Natansohn A, Wang J. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 1537~1550

29 Feldman D, Lacasse M, Banu D. J Polym Mater, 1988, 5: 131~139

30 Myerly R C. Chemtech, 1981, 186~192

31 欧阳平凯, 韩祖国. 化工进展, 1992(1): 42~45

The Application of Lignin in Polymer Material

Lou Tao, Wang Xuejun
(Department of Chemical Engineering, QingDao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Summary In this paper, the structure of lignin is simply introduced. The application and exploitation of lignin in the polymer material were summarized.

Key words Lignin, Polymer material