

浅议木质素的化学改性及其在高分子材料中的应用前景

沈思宇 李小梅 刘玉帅

北京工商大学 北京 100089

摘要: 木质素在自然界中的数量极为庞大, 属于一种可再生资源, 而且造纸工业在生产时也会产生新的木质素。因为其没有毒性, 而且价格较低, 所以具有一定的应用价值。不过木质素的结构比较复杂, 在实际应用中还需要进行改性处理。本文将对木质素的化学改性及其在高分子材料中的应用进行分析。

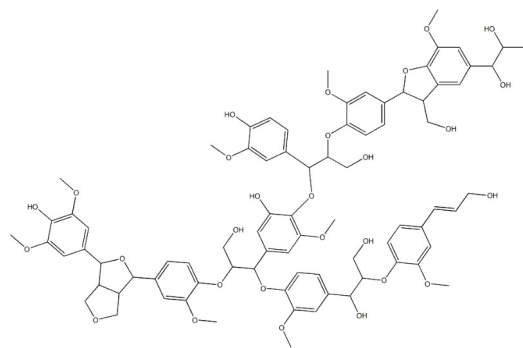
关键词: 木质素; 化学改性; 高分子材料

前言:

木质素属于一种可再生生物质, 在世界上每年可产生高达 1000 亿吨以上的木质素, 而且造纸工业在生产过程中也会产生大量的木质素。但在应用木质素方面并未取得较大的进步, 为高效使用木质素应按照其特点进行改性处理, 再将其应用在分子材料中。这样不仅能够取代一些不可再生资源, 还能提升其利用效率, 防止资源浪费。

1 木质素的基本结构

木质素是一种天然的高分子化合物, 基本由苯基丙烷结构组成。其属于没有定型热塑性的一种三维网状多聚物, 自身的玻璃化温度会随着化学结构与木素分子量的变化而产生变化, 变化幅度能够达到 50℃。木质素自身的分子结构相对复杂, 由于其具有一定的分枝, 所以为网络状结构分子, 其分子结构式为图一所示。在木质素中基本的结构单元具有甲氧基、醇羟基以及酚羟基, 能够借助化学键联接组成没有定型的三度空间网络状大分子。其联接方式为醚键与碳键的联接方式。



图一: 木质素的结构式

2 木质素的性质

木质素的化学反应比较强烈, 其反应基本可分成侧链反应与芳香核选择性反应两种, 与之相应的官能团为苯甲醇、芳基醚键、烷基醚键等与羰基、芳香核、乙烯基、醇羟基以及酚基等和苯甲醇。

其中在芳香核上首先出现的是卤化和硝化等, 另外, 还包括接枝共聚、酚化、羟甲基化等。而侧链官能团所产生的反应基本为异氰酸酯化、酰基化和酚化、烷基化等, 其中在木质素分子中的官能团排行榜中酚化属于数量第一多, 所以有部分削减把木质素单纯地总结为由 3 种基础的结构单元利用醚键与 C-C 键相连接, 同时具备三维网状结构的一种天然酚类无规聚合物。当前所发现的木质素皆具备代表性的结构不均匀和多分散性性质, 正因为这些性质的存在让木质素在当代化学工业中具有较大的应用范围。

3 木质素的化学改性

3.1 木质素的磺化改性

因为碱木质素的结构比较复杂, 而且自身的水溶性效果较低, 将其应用在工业领域中, 无法达到预期效果, 因此为了提升其水溶性, 在工业中使用碱木质素时通常使用磺化改性的方式进行优化处理, 其属于在工业领域中运用碱木质素的根本, 碱木质素形状为图二所示。木质素的磺化改性为将磺酸基融入木质素的侧链中, 通常使用高温磺化法进行处理。简单来讲为把木质素与 HCHO 、 Na_2SO_3 放在 180℃ 的温度中进行反应, 最终获得磺甲基化碱木质素^[1]。把草酸当做催化剂, 获得苯酚改性木质素磺酸氨属于较好的一种工艺条件, 将酚羟基放在木质素磺酸分子中, 能够降低多分散性和分子量, 可以有效代替制作酚醛树脂所使用的苯酚。



图二: 工业中常用的碱木质素

3.2 木质素的酚化改性

木质素结构单元里面的 a-C 原子处于酚羟基对位的侧链中, 容易被酚羟基的诱导效应所影响, 其具有极高的反应活性, 容易和苯酚或其他的衍生物产生反应。碱木质素自身的酚化改性为苯酚与木质素在适当条件下产生化学反应, 在改性之后的木质素分子中融入苯酚基团, 可以扩充反应活性点的数量^[2]。

4 木质素的化学改性在高分子材料中的应用

4.1 木质素的化学改性在泡沫中的应用

当前阶段可以把木质素聚氨酯材料应用在泡沫、吸附剂等领域中, 这么做的主要原因在于木质素分子结构内具有大量羟基, 能够代替多元醇和二异氰酸酯产生缩聚反应, 这时便能制作出力学性能较好且热稳定性较高的聚氨酯泡沫和聚氨酯塑料等^[3]。

聚氨酯塑料自身的透气性、强度以及导热性比较好, 所以目前已经成为广泛使用的商业泡沫塑料, 同时开发并应用生物降解聚氨酯材料能够达到绿色化学的需求, 从绿色环保角度出发, 能够保护自然环境不被破坏。把木质素当做聚氨酯产品的主要材料, 具有较大的优点。其中把木质素与甲基二苯基二异氰酸酯放在一起能够制作出聚氨酯泡沫, 根据研究结构能够看出借助活性羟基和-NCO 产生反应, 能够达到解决资源的目的, 而且反应过程较为简单, 所获得的泡沫具有较高的生物降解性、热特性与机械性能。在使用木质素制作聚氨酯塑料时当其含量达到 37.3% 之后, 聚氨酯自身的撕裂强度、断裂伸长率和拉伸强度皆能达到巅峰。此外, 将木质素当做基础产生的聚氨酯泡沫并为其进行表面改性处理, 最后得到的吸附剂具有极高的超亲油性与超疏水性, 产生的吸附能力可以达到其自身重量的 27 倍左右, 且能够反复使用。因为该材料具有较高的亲油性, 所以其能够成为应用价值极高的石油吸附剂, 将聚氨酯泡沫使用在石油泄漏处理工作中。

4.2 木质素的化学改性在泡沫中的应用

在橡胶工业中最为主要的增强剂之一为炭黑, 该材料基本来自石油工业。不过当前阶段, 我国甚至全世界的石油材料皆越用越少, 因此为保证增强剂的供应, 可以使用木质素取代传统的炭黑, 有木质素当做橡胶制作中的增强剂, 这样能够有效保护不可再生资源, 维护自然平衡。木质素内的羟基能够与橡胶内的双键电子云产生氢键, 以此产生强化效果, 而且随着木质素自身的颗粒缩小, 和橡胶之间的相容性则会越高, 这时增强效果也会随之提升。橡胶内的分散性会随着木质素的纯度、结构以及粒径等产生相应的变化, 例如木质素分子间的氢键作用能够让其出现聚集现象, 当木质素自身的粒径比较大时, 容易造成分散不均匀, 这时若想提升二者之间的相

容性, 则需要让木质素进行细颗粒化或者直接对木质素展开改性处理。在橡胶中添加经过改性处理过的木质素时, 所产生强化作用便能代替炭黑, 将其应用在橡胶生产中。其中许民等人将改性碱木质素当做填料来制作橡胶复合材料, 所获得的材料能够达到工业橡胶的使用标准, 不过碱木质素处于橡胶内时自身的分散性相对较差。把生物质材料当做填充剂来制作橡胶复合材料, 除了能够减少因为资源短缺而产生的压力外, 还能高效使用木质素资源, 最大程度发挥出木质素的作用。

4.3 木质素的化学改性在涂料中的应用

在涂料和复合材料、胶黏剂中经常使用热固性树脂, 但是因为酚醛树脂中的原料苯酚自身的成本过于昂贵, 而且属于不可再生资源, 所以为降低价格, 保护不可再生资源, 人们开始研究将木质素应用在该高分子材料中。这么做的主要原因在于木质素自身的结构与苯酚较为相似, 能够使用该材料取代苯酚, 进行酚醛树脂的制作。将环氧树脂与木质素充分混合之后, 将其放在 100℃ 的高温中进行 120min 的处理, 能够有效提升环氧树脂自身的粘结性能, 和没有使用木质素改性的普通树脂相比, 其粘接强度能够提升至 78%。将脲醛树脂工艺当做技术, 逐渐添加木质素, 让其和脲醛树脂进行反应, 最终生成的树脂固定总含量能够达到 68% 以上, 且游离甲醛能够降低至 1.2% 以下。该生产方法不仅能够降低生产成本, 获得更多的经济效益, 还能提升强度与耐水性, 能够有效降低对环境造成的污染, 达到保护环境的作用。

结束语:

综上所述, 由于木质素的在自然界中的数量比较多, 而且属于可再生资源, 为缓解不可再生资源的压力, 并防止出行资源浪费, 可根据木质素自身的特点对其进行改性处理, 随后应用在高分子材料中, 实现其自身价值。通过改性处理之后, 可以将木质素应用在聚氨酯薄膜、复合材料、胶黏剂、涂料、橡胶等方面, 促进我国工业发展, 并降低工业生产的成本, 保护我国自然环境。

参考文献:

- [1]陈冰玉, 王洛晴, 徐钰淑, 刘悦, 冯淞, 王雨佳, 邸明伟, 孔宪志. 环氧化木质素改性环氧树脂的性能研究[J]. 化学与黏合, 2020, (002): 77-80102
- [2]汤潜潜. 木质素的应用研究进展[J]. 内江科技, 2020, (5): 118-119, 65.
- [3]罗通. 工业木质素活化改性及其在复合材料中的应用进展[J]. 中国造纸, 2020, (9): 60-67.