

木粉丁二酰化改性制备生物基塑料

许安骐, 苏萌, 洪建国* (南京林业大学生物与环境学院, 江苏南京 210037)

摘要 [目的]制备出具有较好力学性能的注塑级生物基塑料。[方法]以胡桑枝条木粉为原料,经球磨预处理后,于二甲亚砜-四乙基氯化铵复合溶剂体系中部分溶解后,以丁二酸酐为酯化试剂,对二甲氨基吡啶为催化剂,进行酯化改性,制备出具有较好力学性能的注塑级生物基塑料。[结果]通过试验对比,得出最好的试验参数为:当木粉原料与丁二酸酐的质量比为1:1,在60℃下溶解1h后再反应1h。在此条件下改性产物的增重率为103.7%,可以达到最优的力学性能,其拉伸强度和弯曲强度分别能达到33.4和41.9 MPa,已经达到一般塑料的力学性能。[结论]研究可为木质纤维类生物质全组分综合高值利用提供参考。

关键词 木粉;丁二酸酐;全组分改性;生物基塑料

中图分类号 S789 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)22-233-04

The Preparation of Bio-based Plastics by Succinic Anhydride Esterifying Modification of Wood Powder

XU An-qi, SU Meng, HONG Jian-guo* (College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037)

Abstract [Objective] To prepare injection grade bio-based plastics with better mechanical properties. [Method] Mulberry branches wood powder as the raw material, after ball mill pretreatment, was partly dissolved in DMSO (Dimethyl sulfoxide)/TEAC (Tetraethyl ammonium chloride) solvent system, then modified with SAA (Succinic anhydride) as esterifying reagent and DMAP (Dimethyl aminopyridine) as catalyst. The injection molding grade bio-based plastics with good mechanical properties was successfully prepared. [Result] Through the experimental comparison, when the wood powder and SAA with mass-ratio of 1:1 reacted in 1h under 60℃ in DMSO/TEAC solvent system, which wood powder was dissolved in 1h under 60℃, the weight gain rate of modified product is 103.7%, the mechanical properties reached the best: the tensile strength of modified product is 33.4 MPa and the flexural strength is 41.9 MPa, similar to common plastics. [Conclusion] The study can provide reference for comprehensive utilization of wood fiber biomass all components.

Key words Wood powder; Succinic anhydride; All components modified; Bio-based plastics

我国是个农业大国,农林废弃物等生物质资源非常丰富,每年仅秸秆就有超过7亿^[1],其中只有15.6%的秸秆实现了再利用,导致焚烧秸秆屡禁不止。人们对贮量丰富且可再生的农林废弃物研究开发,制备生物质能源和生物基材料或化学品,用以代替逐渐减少的石化资源。其中利用农林废弃物中木质纤维类生物质原料研究开发新型高分子材料越来越受到关注。目前对纤维素单独改性利用的研究较多,并取得很多成果。而对木质纤维中各组分综合利用的研究主要为开发木塑复合材料(WPC)^[2],木质纤维仅作为填充材料,但基体还是石油基塑料,仍然没有摆脱石化资源的依赖。

在20世纪70年代,人们已经开始探索将木质纤维原料转化为热塑性材料的方法。Funakoshi等对木材进行酯化与醚化改性探究,得到了热熔性材料,引发了研究者对木材化学改性转化为热塑性材料的关注^[3]。目前文献报道的以木质纤维类生物质为原料改性制备热塑性材料的研究,仅限于各因素对增重率的影响,尚未成功制备出注塑级的热塑性材料。刘传富等在超声波辅助条件下,研究了蔗渣的酯化改性,蔗渣与环状酸酐反应后的质量提高了39.4%,并比较发现,酯化剂丁二酸酐的反应活性明显好于马来酸酐和邻苯二甲酸酐;陈迪等以蔗渣为原料,离子液体(氯化1-丁基-3-甲基咪唑)为溶剂,丁二酸酐为酰化剂合成了丁二酰化蔗渣,考察

了反应时间、酸酐用量、反应温度对丁二酰化蔗渣产率的影响;Liu等对蔗渣分别在离子液体[Amim]Cl和[C₄mim]Cl/DMSO中的均相丁二酰化进行了研究,其中DMSO主要用来溶解丁二酸酐及稀释溶液的粘度,得到了低取代度的丁二酰化产物^[4-11]。对二甲氨基吡啶(DMAP)是近年来广泛用于化学合成的新型高效催化剂,能强烈激活环上的氮原子进行亲核取代,显著地催化高位阻,低反应性的醇和胺的酰化,有较高的催化能力,对提高收率有极其明显的效果。Connors等以吡啶和DMAP为催化剂,在不同的条件下进行均相反应,制备了取代度为0.94~2.34的丁二酰化纤维素,对比得DMAP对乙酸酐的乙酰化催化效果是吡啶的104倍^[12-13]。

笔者以木质纤维为原料,经球磨预处理后,在二甲亚砜-四乙基氯化铵体系中部分溶解,在催化剂对二甲氨基吡啶的催化作用下,用丁二酸酐对体系中未溶和已溶解的木质纤维中的纤维素、半纤维素和木质素等组分同时进行酯化改性,成功制备出具有较好力学性能的注塑级生物基塑料,为木质纤维类生物质全组分综合高值利用探索出一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料 原料:胡桑枝条,取自江苏省南通市如皋。主要试剂:丁二酸酐(SAA)、四乙基氯化铵(TEAC)、二甲亚砜(DMSO)、对二甲氨基吡啶(DMAP)、丙酮,以上均为分析纯。主要仪器:行星式球磨机QM-1SP2,南大仪器厂;分析研磨机IKA A11 basic,德国IKA;微量注塑成型仪MiniJet,德国HAAKE;万能力学试验机SANS CMT6000,深圳新三思;红外光谱仪Nicolet 510,德国布鲁克;X射线衍射仪DX-2000,日本电子株式会社;热重分析仪DTG-60AH,日本岛津。

1.2 样品预处理 将胡桑枝条去皮,晒干,用粉碎机粉碎,烘干。取6g木粉置于200ml球磨罐(玛瑙材质)中,加入氧

基金项目 林业公益性行业科研专项(201204803);江苏高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介 许安骐(1990-),男,江苏无锡人,硕士,从事固体废弃物回收利用研究。*通讯作者,教授,博士生导师,从事固体废弃物回收利用研究。

收稿日期 2015-06-11

化砧磨球(3 种球磨球,直径分别为 10、7、5 mm,Φ10:Φ7:Φ5 = 20:40:120),球磨机运行参数为:球磨 240 min,每 30 min 正反向交替运行,交替间隔停机时间为 0 min,频率为 40 Hz,转速为 580 r/min。球磨后木粉置于干燥器中备用^[14]。

1.3 木粉的酯化改性 将一定量的预处理过的木粉放入盛有 DMSO/TEAC(40 g/10 g)溶剂体系的三口烧瓶中,在一定

温度的油浴锅中润胀溶解一段时间至木粉部分溶解后,将 6 g 丁二酸酐和 0.24 g 催化剂 DMAP 溶于 20 g DMSO 中,一起加入三口烧瓶中,在一定温度下反应一段时间。酯化改性完成后用丙酮析出、静置、抽滤,再用丙酮反复清洗至滤液无色透明,风干后置于 50 °C 烘箱中进一步烘干^[11]。具体步骤如图 1 所示。

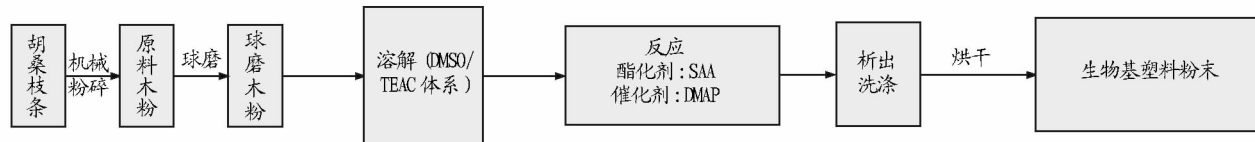


图 1 制备生物基塑料的流程

1.4 分析测试

1.4.1 增重率(WPG)。经过预处理的木粉与丁二酸酐酯化反应后质量会有一定增加,一般通过增重率来衡量它的改性程度。计算公式如下:

$$\text{增重率} = (\text{改性产物的质量} - \text{木粉的质量}) / \text{木粉的质量} \times 100\%$$

1.4.2 红外光谱分析(FTIR)。采用 KBr 压片法,将样品和 KBr 按 0.5% ~ 1.0% 的质量比混合研磨,压制成薄片以备红外光谱测试,并用等量 KBr 空白片作扫描背景,测量范围为 0 ~ 4 500 cm^{-1} 。

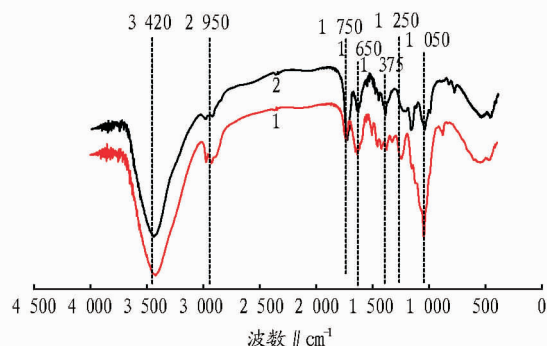
1.4.3 X 射线衍射(XRD)分析。测试条件: Ni 滤波, Cu 靶 Ka 射线,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度为 2°/min,衍射角 2θ 为 5° ~ 40°。

1.4.4 热重(TG)分析。采集 5 ~ 10 mg 样品在氮气保护氛围下进行测试,流速为 60 ml/min,以 20 °C/min 的速率从 25 °C 升温至 250 °C。

1.4.5 力学性能测试。将已烘干的改性产物用分析研磨机磨碎后按如下参数进行注塑: 注塑压力 750 MPa,保护压力 450 MPa,注塑时间 12 s,柱温 130 ~ 160 °C,模温 40 ~ 80 °C。按国标 GB/T1040 - 2006 和 GB/T9241 - 2000 对注塑样条分别测试其拉伸和弯曲强度。

2 结果与分析

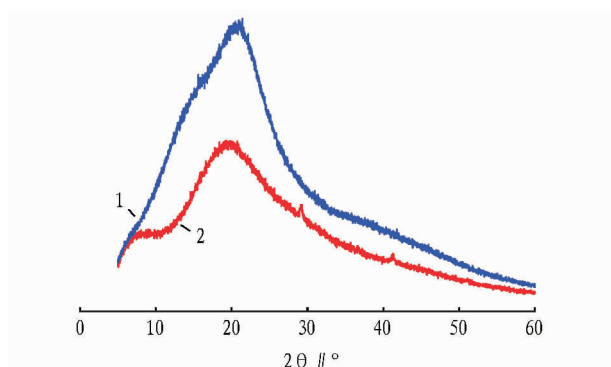
2.1 红外光谱分析 对球磨木粉与改性产物进行红外光谱图分析,结果如图 2 所示。2 000 ~ 1 750 cm^{-1} 间没有明显吸收峰,表明其中没有残留的丁二酸酐,3 420 cm^{-1} 处的强宽峰是 O - H 伸缩振动峰,改性产物在此处的峰并没有明显减弱,是因为原料中的羟基与丁二酸酐反应后,每个羟基被取代后的基团上有一个羧基,羟基总数并未因酯化改性而减少。2 950 cm^{-1} 处的峰是 C - H 伸缩振动峰,与原料相比,改性产物的峰变化不大^[11]。1 750 cm^{-1} 处的峰是 C = O 的伸缩振动,与球磨木粉相比改性产物的峰强度高,表明改性后酯基数量明显增加。1 050 cm^{-1} 处的峰是羟基上的 C - O 伸缩振动,改性产物的峰强度明显低于球磨木粉,可能由于原料中的羟基在酯化反应后因被较大基团取代,使 C - O 的伸缩振动变弱。通过红外光谱分析,证实改性产物确实发生酯化反应。



注:改性条件为 60 °C 溶解 1 h, 60 °C 反应 1 h, 物料投放为 6 g 木粉, 40 g DMSO, 10 g TEAC, 6 g 丁二酸酐, 0.24 g DMAP, 60 g DMSO; 1. 球磨木粉; 2. 改性产物。

图 2 球磨木粉及改性产物的红外光谱

2.2 XRD 分析 XRD 可以很好地反映木粉改性前后的结晶度和结晶结构的变化,图 3 中原料在 2θ = 22° 处的结晶峰,为纤维素 I 的晶型结构^[16],改性产物的衍射峰明显变弱,结晶度降低,表明改性后产物的纤维素产生了解结晶作用,酯化程度较高。

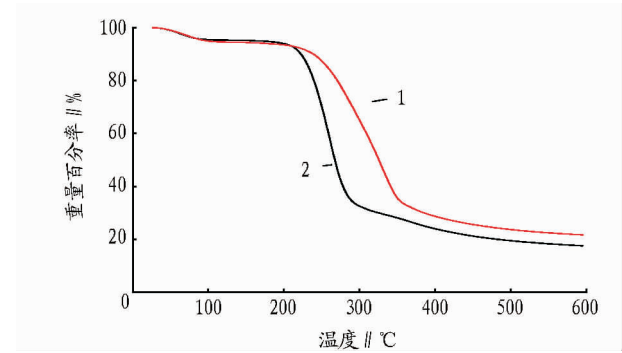


注:1. 球磨木粉; 2. 改性产物。

图 3 球磨木粉与改性产物的 X 射线衍射谱

2.3 热重分析 图 4 是球磨木粉以及改性产物的 TG 曲线。第 1 阶段 0 ~ 100 °C 的微量失重是吸附水的蒸发。第 2 阶段为样品的热降解过程,球磨木粉和改性产物的初始降解温度相差不大,在 220 °C 附近,改性产物初始降解温度略低于球磨木粉,是因为改性后纤维素、半纤维素和木质素部分降解。但球磨木粉的降解速率明显低于改性产物,这可能由于球磨

木粉的结晶度较高,结晶区部分的降解温度较高所致。第 3 阶段的失重主要是碳化过程,曲线较为平缓,高温下改性产物的残余物质量低于球磨木粉,可能是改性过程中原料的部分无机物溶于溶剂或洗涤时损失掉。热重分析表明,改性产物的热稳定性略低于原料。



注:1. 球磨木粉;2. 改性产物。

图 4 球磨木粉与改性产物的 TG 谱图

2.4 试验条件对改性产物力学性能的影响

2.4.1 原料与酯化剂质量比。取 2、4、6、8 和 10 g 球磨木粉分别加入三口烧瓶中,再加入 40 g DMSO 和 10 g TEAC,在 60 ℃ 下溶解 1 h,然后将 6 g SAA 与 0.24 g DMAP 溶于 20 g DMSO 后倒入三口烧瓶中,在 60 ℃ 下反应 1 h,产物用丙酮析出、洗涤并干燥后称重,注塑成型后测其力学性能。试验结果如表 1 所示。

表 1 原料与酯化剂质量比对改性产物力学性能的影响			
原料与酯 化剂质量比	WPG %	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa
1:3.00	138.8	—	—
1:1.50	125.4	2.4	—
1:1.00	103.7	33.4	41.9
1:0.75	75.6	10.8	13.4
1:0.60	8.5	热塑性较差,无法注塑成型	

注:符号“—”表示样条太软,无法测定力学性能。

从表 1 可以看出,改性产物的增重率与酯化剂的用量呈明显的正相关,表明酯化剂用量越多,酯化改性越充分。当酯化剂用量过少时,如原料与酯化剂质量比为 1:0.6 时,增重率仅有 8.5%,酯化程度很低,导致热塑性较差,无法注塑成型。酯化剂用量较大时,虽然增重率高,酯化更充分,热塑性也较好,但改性产物的力学性能较差,这或许表明控制适度的酯化程度,保留原料中纤维素的少量结晶结构,有利于提高改性产物的力学性能。当原料与酯化剂的质量比为 1:1 时,改性产物的增重率为 103.7%,酯化程度适中,其拉伸强度和弯曲强度最高,分别达到 33.4 和 41.9 MPa。

2.4.2 溶解温度和时间。在若干个三口烧瓶中分别加入 6 g 球磨木粉,再加入 40 g DMSO 和 10 g TEAC,在一定温度下溶解 1 h,或在 60 ℃ 下溶解一定时间。然后将 6 g SAA 与 0.24 g DMAP 溶于 20 g DMSO 后倒入三口烧瓶中,在 60 ℃ 下反应 1 h,产物用丙酮析出、洗涤并干燥后称重,注塑成型后测其力学性能。试验结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 溶解温度对改性产物力学性能的影响

温度/℃	WPG//%	拉伸强度//MPa	弯曲强度//MPa
90	119.2	—	—
80	109.1	2.0	—
70	97.4	8.6	18.5
60	103.7	33.4	41.9
50	99.4	17.3	18.4

注:符号“—”表示样条太软,无法测定力学性能。

表 3 溶解时间对改性产物力学性能的影响

时间//h	WPG//%	拉伸强度//MPa	弯曲强度//MPa
2.5	124.5	9.1	10.6
2.0	113.6	13.1	18.3
1.5	94.7	16.7	20.3
1.0	103.7	33.4	41.9
0.5	92.3	17.9	28.3

从表 2 和表 3 可以看出,改性产物的增重率基本随着溶解温度升高和溶解时间延长而增加,即溶解温度越高和溶解时间越长,后续的改性反应越充分。当溶解温度过高或溶解时间过长时,木粉中纤维素、半纤维素和木质素等高聚物降解较多,分子量太低,导致改性产物的力学性能较差;当溶解温度较低或溶解时间过短时,球磨木粉润胀溶解不充分,导致后续改性反应不够充分,材料中起粘结作用的热塑性基体占比过低,也不利于提高其力学性能。因此,控制适当的溶解温度和时间,既要避免木粉中高聚物过度降解,又要保证足够量的木粉溶解以利于后续改性反应。当溶解温度为 60 ℃,溶解时间为 1 h 时,改性产物的拉伸强度和弯曲强度均为最优。

2.4.3 反应温度和时间。在若干个三口烧瓶中分别加入 6 g 球磨木粉,再加入 40 g DMSO 和 10 g TEAC,在 60 ℃ 下溶解 1 h,然后将 6 g SAA 与 0.24 g DMAP 溶于 20 g DMSO 后倒入三口烧瓶中,在一定温度下反应 1 h,或在 60 ℃ 下反应一定时间,产物用丙酮析出、洗涤并干燥后称重,注塑成型后测其力学性能。试验结果如表 4 和表 5 所示。

表 4 反应温度对改性产物力学性能的影响

温度/℃	WPG//%	拉伸强度//MPa	弯曲强度//MPa
70	110.2	10.4	22.2
60	103.7	33.4	41.9
50	107.3	28.5	51.9
40	101.5	17.9	37.8
常温	99.7	13.1	25.2

表 5 反应时间对改性产物力学性能的影响

时间//min	WPG//%	拉伸强度//MPa	弯曲强度//MPa
120	112.4	18.6	27.5
90	113.2	22.4	36.9
60	103.7	33.4	41.9
30	110.4	16.7	20.7
20	97.6	8.2	9.4

由表 4 和表 5 可以看出,在所设计的试验范围内,反应温度和反应时间对改性产物的增重率影响不大。但反应温度和时间对力学性能有较明显的影响,这可能与反应过程中原料中高聚物的降解程度有关,适度降解可以提高改性产物

的热塑性,因为降解产生的小分子糖化合物具有增塑剂的作用^[15],但过分降解导致分子量过低。故而反应温度较高和反应时间较长时,因过分降解,改性产物的力学性能较差;而反应温度较低和反应时间较短时,原料中的高聚物降解较轻,降解产生的小分子糖化合物较少,改性产物热塑性相对较差,注塑时需要相对较高的温度,导致最终测得的力学性能较差。所以,为保证改性产物具有较好的力学性能,应将反应温度和反应时间控制在适当范围内。反应时间为 1 h,温度为 50~60℃时,改性产物的力学性能最佳。

3 结论

在 DMSO/TEAC 溶剂体系中,以 DMAP 为催化剂,SAA 为酯化试剂,对球磨预处理过的胡桑枝条木粉进行改性,成功制备出具有较好力学性能的注塑级生物基塑料,实现了对木质纤维原料全组分的高效利用。

通过红外、XRD 和 TG 对原料和改性产物进行表征分析,证实确实发生了酯化反应,改性产物结晶度明显降低,热稳定性略低于原料。

酯化剂用量、溶解温度和溶解时间对改性产物的增重率有明显影响,基本呈正相关,而反应温度和反应时间对增重率的影响不明显。改性产物的力学性能与增重率有明显的关联,增重率过高或过低时力学性能均较差。溶解条件、反应条件和酯化剂用量对改性产物力学性能的影响较为明显,适当的酯化剂用量和适度的溶解与反应条件,有利于提高改性产物的力学性能。

6 g 球磨预处理后的胡桑木粉于 40 g DMSO/10 g TEAC 溶剂中,在 60℃下溶解 1 h 后,加入 6 g 酯化试剂 SAA 和 0.24 g 催化剂 DMAP,在 50℃下反应 1 h,改性产物的增重率为 107.3%,材料的拉伸和弯曲强度分别达到 28.5 和 51.9 MPa;在 60℃下反应 1 h,改性产物的增重率为 103.7%,材料的拉伸和弯曲强度分别达到 33.4 和 41.9 MPa。

(上接第 232 页)

明,与阴性对照组相比,试验组和阳性对照组提前 24 h 由粉红变为红色、推迟 48 h 由黑色变为灰色,而基质组与阴性对照组无明显差别;试验组和阳性对照组小鼠毛囊数目在统计学上均与阴性对照组小鼠具有显著性差异^[3]。结果表明,EGCG 可诱导小鼠毛囊进入生长期,延长生长期时间,推迟进入退行期,并刺激小鼠毛囊数目增多。Kwon 等研究发现,一定浓度的 EGCG 可促进体外培养的人毛囊生长和毛乳头细胞增殖,通过双重的增殖作用达到抗斑秃的作用^[4]。

高海燕等以儿茶素和三氯化铁等为主要原料,考察了染色温度、时间、pH 等对白色牦牛毛染色效果的影响^[5]。结果表明,在 pH 为 9、温度 60℃、染色时间为 30 min 的条件下,可将白色牦牛毛染为蓝黑色。在所选工艺条件下,考察了所染牦牛毛的颜色稳定性。此外,将茶叶中的天然色素黄、绿、褐色茶色素加上乳酸铁进行显色反应,可制成黑色色素。茶叶天然色素可用于用于化妆品如口红、染发剂的生产^[6]。绿茶提取物中的活性成分茶多酚、茶色素为消费者提供了更为

参考文献

- [1] 张鑫,刘岩.木质纤维原料预处理技术的研究进展[J].纤维素科学与技术,2005(6):54-58.
- [2] ZHANG L M,CHEN L Q. Water-soluble grafted polysaccharides containing Sulfobetaine groups: Synthesis and characterization of graft copolymers of hydroxyethyl cellulose with 3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,83:2755-2761.
- [3] FUNAKOSHI H,SHIRAIISHI N. Studies on the thermoplasticization of wood[J]. Holzforschung,1979,33:159-166.
- [4] 赵艳峰.纤维素的改性技术及进展[J].天津化工,2006(2):11-14.
- [5] 刘传富,孙润仓,叶君,等.蔗渣的羧基化改性及表征[J].华南理工大学学报,2006,34(12):96-100.
- [6] 刘传富,孙润仓,叶君,等.蔗渣的羧基化改性及表征[J].华南理工大学学报,2006,34(12):96-100.
- [7] 陈迪,彭新文,刘传富.蔗渣纤维素在离子液体中丁二酐化的研究[J].中华纸业,2012,33(18):6-9.
- [8] 王清文,欧荣贤.木质纤维材料的热塑性改性及塑性加工研究进展[J].林业科学,2011(6):133-140.
- [9] LIU C F,SUN R C,YE J. Structural and the thermal characterization of sugarcane bagasse phthalates prepared with ultrasound irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability,2006,91(2):280-288.
- [10] LIU C F,SUN R C,ZHANG A P,et al. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium[J]. Carbohydrate Research,2007,342(7):919-926.
- [11] CIACCO G T,LIEBERT T F,FROLLINI E,et al. Application of the solvent dimethyl sulfoxide tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose[J]. Cellulose,2003,10:125-132.
- [12] LIU C F,ZHANG A P,LI W Y,et al. Homogeneous modification of cellulose in ionic liquid with succinic anhydride using N-bromosuccinimide as a catalyst[J]. Agricultural and Food Chemistry,2009,57(5):1814-1820.
- [13] LI W Y,JIN A X,LIU C F,et al. Homogeneous modification of cellulose in ionic liquid with succinic anhydride using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst[J]. Carbohydrate Polymers,2009,78(3):389-395.
- [14] 杨蕊.球磨对胡桑木粉可及度影响的研究[D].南京:南京林业大学,2014.
- [15] 张小林.胡桑木粉同步均相、非均相丁二酐化改性[D].南京:南京林业大学,2013.
- [16] 魏太保,涂敷.三苯甲酰基纤维素酯手性固定相的制备和表征[J].色谱,1996,14(6):431-434.

安全可靠的植物染发剂产品,将它们作为天然无毒染发剂具有良好的应用前景。

4 结语

绿茶提取物作为一种无毒、无刺激的天然植物提取物,在毛发化妆品中的应用逐渐被重视,将绿茶提取物用于制备洗发、护发、染发等毛发化妆品符合天然、安全的要求,随着科技的不断进步,开发利用绿茶提取物在毛发化妆品中的新用途还需要科研人员的进一步研究探索。

参考文献

- [1] 屠幼英.茶与健康[M].西安:世界图书出版西安有限公司,2011:30.
- [2] 罗孟君,陈宗高,熊远福.绿茶洗发香波的制备及性能研究[J].化学工程师,2012(3):57-58,63.
- [3] 李大宁,李梅云,刘进芬,等.没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)对小鼠脱发模型毛发生长的影响[J].中国美容医学,2010,19(3):350-352.
- [4] KWON O S,HAN J H,YOO H G,et al. Human hair growth enhancement in vitro by green tea epigallocatechin-3-galate (EGCG) [J]. Phytomedicine,2006,6:1425-1429.
- [5] 高海燕,汪茹,侯秀良,等.植物染料儿茶素在染发剂中的应用[J].应用化工,2009,38(6):806-808.
- [6] 张利平.茶叶副产物的开发利用综述[J].蚕桑茶叶通讯,1999(1):5-6.