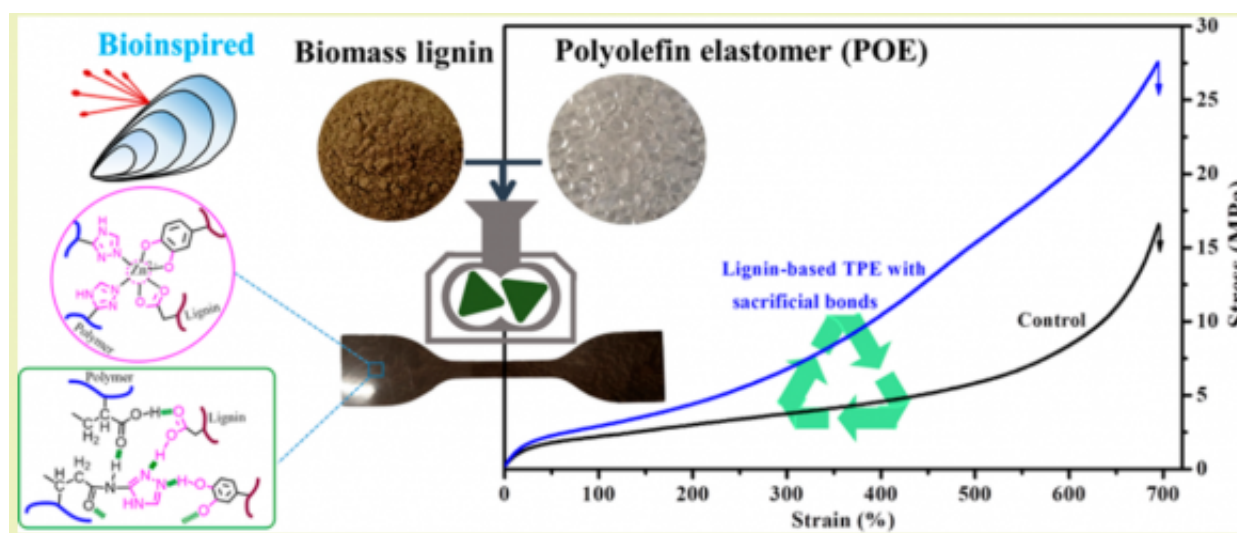


龙力木质素在高性能材料中应用取得新突破



为降低对化石资源的依赖并减少环境污染，生物质资源的高效利用越来越受到重视。木质素是植物界中仅次于纤维素的最丰富的有机高分子化合物，据估计每年全世界可生产600亿吨木质素，它与纤维素和半纤维素一同构成植物的基本骨架。由于木质素是一种天然生物大分子，具有热值高、可降解、无毒害、再生速度快、优良的光热稳定性和抗微生物、抗紫外辐射与抗老化等特点，可用于燃料、农用薄膜、塑料和橡胶的稳定剂和代替无机填料作为填充剂[1]。目前，我国造纸和生物乙醇工业每年会产生超过2000万吨的工业木质素，但98%以上的工业木质素被直接燃烧，资源的有效利用率极低，市场应用价值也较低[2]。龙力公司生产的木质素采用玉米芯废渣通过生物法加工而成。

传统的热塑性弹性体 (Thermoplastic Elastomer, TPE) 生产技术难度大，成本高，抗热氧化和抗紫外老化性能不足，通常需要加入小分子的抗氧化剂和光稳定剂，存在喷霜、迁移、抽出等问题，具有一定毒性且会造成环境污染。近日，华南理工大学邱学青教授领导的生物质资源化工团队以龙力公司生产的高纯度木质素为原料，在木质素基弹性体复合材料领域进行了系列探索，其制备的木质素基TPE材料性能优越，结果发表在ACS Sustainable Chem. Eng上[2]。邱教授团队针对热塑性弹性体存在的问题，以龙力木质素为塑料相，以非极性聚乙烯弹性体POE为橡胶相，制备了木质素基热塑性弹性体复合材料(图1)。通过在木质素与POE相界面间构建仿生能量牺牲键，有效促进了木质素粒子在POE中的分散，平均粒径从3 μm降至300 nm，且提高了界面相容性，平均界面作用力从228 mN/m提高到425 mN/m，复合材料拉伸强度和断裂韧性比未构建能量牺牲键的分别提高了60%和80%以上[2,3]，实现了木质素对非极性聚烯烃类材料既增强又增韧的效果。多层级的纳米微相分离和动态能量牺牲键作用是复合材料强度和韧性同时提高的原因。所得木质素基热塑性弹性体复合材料性能可满足大部分现有TPE材料的使用要求[3]。



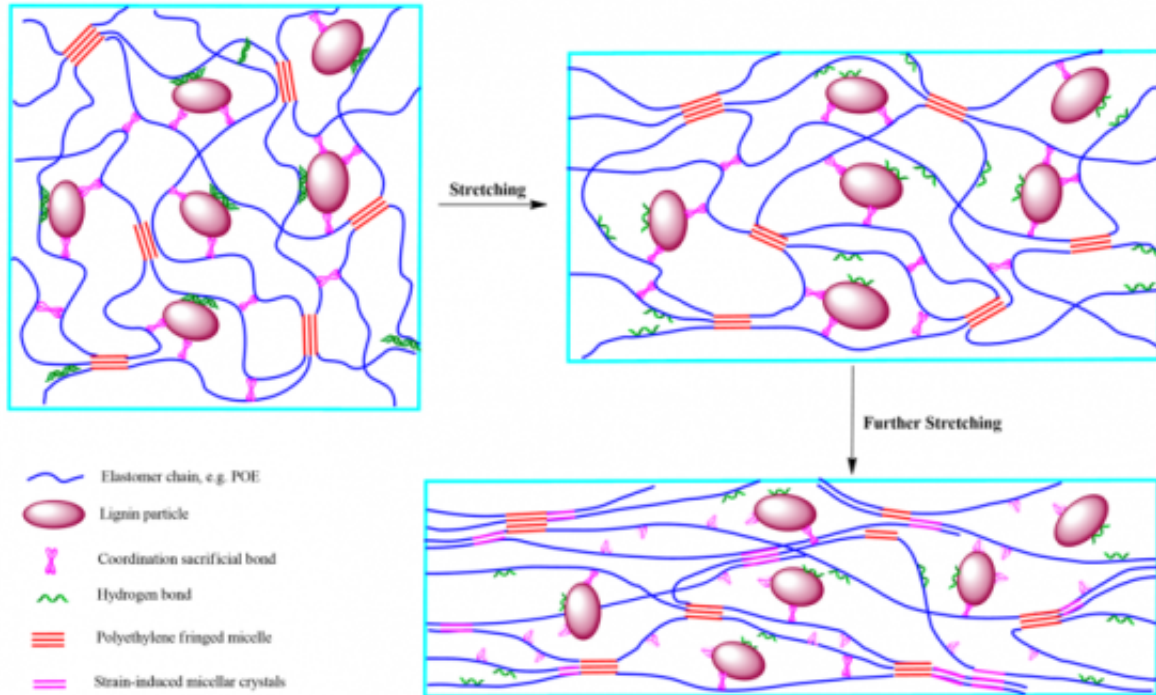


图1 木质素基TPE制备及变形机理示意图[3]

聚氨酯弹性体具有很好的抗拉强度、抗撕裂强度、耐冲击性、耐磨性、耐候性、耐水解性、耐油性等优点。主要用作涂覆材料（如软管、垫圈、轮带、辊筒、齿轮、管道等的保护）、绝缘体、鞋底以及实心轮胎等方面。邱教授团队将改性木质素作为大分子硬段，在聚氨酯弹性泡沫中构建动态氢键作用，可明显提高聚氨酯弹性泡沫的强度和弹性[4]；同时将少量金属配位键引入到木质素与丁腈橡胶的相界面中，可大幅度提高橡胶的强度和韧性，在木质素替代50%的炭黑填料后，力学性能和高温耐油性明显优于纯炭黑填料的橡胶[5]，为木质素的高值化应用奠定了良好的理论和应用基础。

山东龙力生物科技股份有限公司（简称：龙力生物，股票代码：002604）成立于2001年6月。公司是以玉米芯、玉米为原料，采用现代生物工程技术生产功能糖、淀粉及淀粉糖等产品，并循环利用功能糖生产中产生的玉米芯废渣生产第2代燃料乙醇等新能源产品及木质素等高分子材料产品的生物质综合利用企业（图2）。

龙力生物利用玉米芯生产功能糖所产生的残渣来制备木质素，生产工艺条件温和，未经过高温、高压、强酸、强碱等高强度破坏，保留了天然高分子结构，所得木质素分子量较大、羟值较高。温和的工艺条件决定了该法制备的木质素具有较好的性能及丰富的羟基结构，可与异氰酸酯反应制备聚氨酯；也可以替代多元醇，在聚氨酯产品中的用量为5-50%之间，可制备出附加值较高的工程塑料，也可以加工成泡沫材料、涂料和胶粘剂；另外，木质素也可作为添加剂应用于聚氨酯产品，提升产品的综合性能。

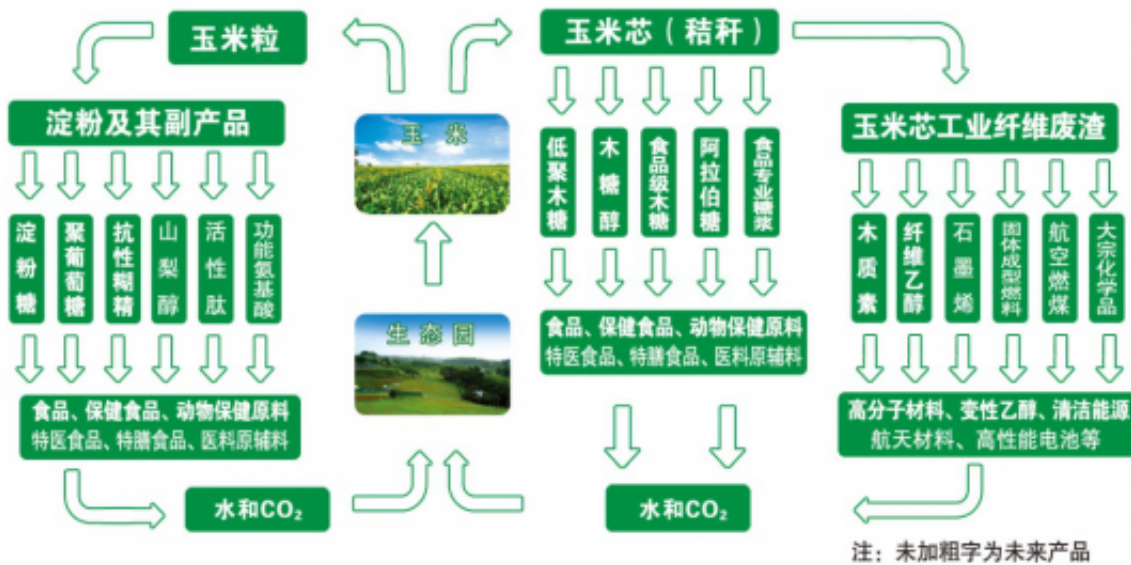


图2 龙力玉米全株循环经济产业链

龙力生物所生产酶解木质素的主要性能指标见表1。其中木质素含量在90%以上，糖分含量小于1%，活性酚羟基含量不小于10%。满足指标的酶解木质素与异氰酸酯反应可增加木质素的相容性。

表1 玉米芯酶解木质素性能指标

项目	木质素含量/%	残余糖分/%	分子量(Da)	酚羟基%	灰分/%
数值	85	5	1000-3000	10	5.0

对于木质素在聚氨酯产品中的应用，不仅可以替代部分资源紧缺的石油化工制品，又能帮助酶解生物质原料提高经济效益，将为丰富的生物质资源综合利用做出重大贡献。

参考文献

- [1]周宝文,哈成勇,沈敏敏,莫建强.木质素先进材料的研究进展[J].广州化学,2012,37(01):63-69+77
- [2] 中国聚合物网 <http://www.polymer.cn/sci/view.aspx?id=15312>
- [3] Jinhao Huang, Weifeng Liu, Xueqing Qiu. High Performance Thermoplastic Elastomers with Biomass Lignin as Plastic Phase. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 6550-6560
- [4] Shengyu Wang, Weifeng Liu, Dongjie Yang, Xueqing Qiu. Highly Resilient Lignin-Containing Polyurethane Foam. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 1, 496-504
- [5] Haixu Wang, Weifeng Liu, Jinhao Huang, Dongjie Yang, Xueqing Qiu. Bioinspired Engineering towards Tailoring Advanced Lignin/Rubber Elastomers. Polymers 2018, 10(9), 1033

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/news/138169.html>