

生物质化学改性在树脂化技术中的应用

周友春, 杨松, 宋宝安, 王俊, 陶书伟, 王瑞

(贵州大学精细化工研究开发中心, 教育部绿色农药与生物工程重点实验室, 贵州贵阳550025)

摘要: 植物生物质资源是丰富的可再生的有机资源, 但由于其成分结构复杂, 导致应用受到很大的限制, 但是经过化学改性后, 可以制备高附值的树脂。文章综述了生物质化学改性在树脂化技术中的应用, 并展望了生物质化学改性的发展前景。

引言

生物质是人类能够长久依赖的理想资源和能源, 以植物为主的生物质资源是一个可再生的巨大资源宝库, 从可再生的生物质制备化工产品、医药、能源、材料, 不仅已成为许多国家以化解资源危机、实现可持续发展为目标战略选择, 而且必将成为21世纪朝阳产业。

由于生物质含有的主要成分木质素、纤维素和半纤维素的结构中含有一些活性基团, 对其进行适当的化学改性后, 可以用于制备一些树脂产品, 使生物质资源得到高值化的利用。这样改性后利用, 一方面减轻了环境污染, 有利于进一步治理; 另一方面开发利用可再生资源, 解决资源的浪费问题。生物质化学改性制备树脂已有不少报道, 有必要对其进行简单综述。本文重点讨论了生物质中主要组分木质素和纤维素化学改性后在制备树脂方面的应用。

1 木质素化学改性制备树脂

木质素又称木素, 它和纤维素、半纤维素是构成植物骨架的主要成分, 其在陆地植物中的含量仅次于纤维素, 是第二大天然有机物。由于木质素分子结构中含有一定数量的芳香基、醇羟基、羰基、酚羟基、甲氧基、羧基、醚键和共轭双键等活性基团, 所以木质素可以进行酚化、酰化、烷基化、接枝共聚等许多化学反应。木质素经过化学改性后制备一些高附值树脂产品。

1.1 酚醛树脂

酚醛树脂是由苯酚和甲醛在催化剂条件下缩聚、经中和、水洗而制成的树脂。酚醛树脂具有良好的耐酸性能、力学性能、耐热性能, 广泛应用于防腐蚀工程、胶粘剂、阻燃材料等行业。由于木质素结构中含有酚羟基和醛基, 可以代替苯酚和甲醛制备木质素改性酚醛树脂胶。李爱阳等进行木质素改性酚醛树脂胶的研究。结果表明, 该胶的性能均达到国家标准, 且当胶粘剂的粘度在70~80s、固含量在40%~50%、木质素的用量在30~40%时, 胶粘剂具有较高的剪切强度。利用木质素改性制备树脂胶, 不仅减少了甲醛的释放量, 而且节约了苯酚的使用量, 降低了成本。Mittal等以木质素为原料, 在反应体系中加入NaOH作为催化剂, 制备出木质素酚醛树脂胶粘剂, 可以作为酚醛树脂的替代品。

此外, 木质素结构中還含有甲氧基, 可以通过硫改性去掉甲氧基, 引入酚羟基增加其反应活性。陈克利等对桦木硫酸盐木质素进行了硫改性和合成酚醛树脂的研究。结果表明, 桦木硫酸盐木质素硫化改性的适宜条件为硫用量5%、碱用量4%、最高反应温度260、保温时间15min。经过硫改性的木质酚醛树脂的胶合强度高于未改性的木质酚醛树脂。

1.2 环氧树脂

环氧树脂是指分子中含有环氧基团的有机高分子化合物。出于木质素基环氧树脂在分子领域中的重要性, 木质素基环氧树脂受到一些研究者的关注。基于木质素制备环氧树脂, 合成的主要研究方法有: 木素经环氧化改性后成环氧树脂、木素经酚化改性后合成环氧树脂、木素经氢化裂解成小分子后合成环氧树脂。

木素经环氧化改性后成环氧树脂, 一般在碱性条件下进行。2004年, 魏兰等以木素为原料, 研究化学改性制备木质素基环氧树脂。实验先将木素进行化学改性, 转化为羟烷基木素, 在NaOH存在下与环氧氯丙烷进行反应。结果表明, 环氧氯丙烷的量为44mL/10g改性木素为宜, 反应时间为120h, 生成的环氧树脂为红棕色粘稠状液体, 环氧当量为256eq/g。但是存在反应时间过长的缺点。胡春平等以香草碱木质素为原料, 在碱性条件下制备木质素基环氧树脂, 确定了最佳制备条件: 环氧氯丙烷与碱木质素的质量比为12:1, 每克木质素用氢氧化钠(质量分数20%)5mL, 反应温度80, 反应时间3h。该方法操作简单, 成本较低, 反应时间也较短, 适用于木质素基环氧树脂这一中间体的合成。

木素经过酚化改性也是制备环氧树脂的一种方法。酚化改性后，木素的酚羟基得以提高，然后在NaOH溶液催化下使环氧氯代丙烷于酚化木质素发生环氧化反应，制备木素基环氧树脂。赵斌元等以一种木质素磺酸钙为原料，采用苯酚-硫酸法对其进行酚化改性。其中，酚化产物中不溶于水的部分在碱催化下用环氧氯代丙烷环氧化，同时得到两种木素基环氧树脂。通过这种方法得到的环氧树脂溶解性不好，不适合商业化。

木质素合成环氧树脂，还可以通过催化氢解木质素，得到简单酚型化合物，再进行环氧化制备树脂。王海洋等对木质素进行了化学改性和合成环氧树脂的探索。以氧化铜铬为催化剂，先催化裂解木质素，再在碱性条件下环氧化。结果表明，木质素经氢解反应处理后，可以提高羟基的含量(约为未氢解木质素的2倍)，增加木质素的活性，易于进行环氧化反应，并得出改性后的木质素作为酚类替代物合成环氧树脂是可行的。

1.3离子交换树脂

离子交换树脂是一类带有功能基的网状结构的高分子化合物，它由不溶性的三维空间网状骨架、连接在骨架上的功能基团和功能基团上带有相反电荷的可交换离子三部分构成。离子交换树脂可分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和两性离子交换树脂。

木质素结构中含有一些活性基团，可以进行化学改性制备阳、阴离子交换树脂。范娟等以针叶木木质素磺酸钙为原料，以盐酸为催化剂，以甲醛为交联剂，采用价廉无毒的液体石蜡为介质相，通过反相悬浮聚合成功地制备了球形木质素基阳离子交换树脂。Orlando等以农业副产品甘蔗渣和稻壳为原料，用环氧氯代丙烷对其进行接枝改性反应后，在DMF溶剂中与二甲胺反应制备阴离子交换树脂。实验发现，这些树脂与硝酸根阴离子有高的交换能力(甘蔗渣1.41mmol/g和稻壳1.32mmol/g)。Wartelle等使用12种农业副产品为原料，进行季胺化改性合成离子交换树脂的研究。研究发现，CHMAC和农业副产品反应得到的季胺化树脂在溶液中对磷酸盐离子有较高的吸附能力。

1.4其他

树脂除了上述提到的树脂外，木素改性后，还可以制备脲醛树脂和泡沫树脂等产品。张艳芳等对木质素进行磺化改性，研制木质素改性脲醛树脂。实验表明，磺化木质素加入量为30%时，胶粘剂的拉伸强度最大，达到8.67Mpa。另外，这个磺化木质素改性脲醛树脂的制备工艺简单，操作简便。卫民等对稀酸水解木质素、碱木质素为原料，进行泡沫树脂的合成研究。结果表明，以稀酸水解木质素、碱木质素为原料所制成的木质素多元醇树脂，其粘度为3000~5000cP·s/20℃，羟值为380~450mg/g，酸值小于5mg/g。

木质素，是一种廉价易得、储量丰富、环境友好的可再生天然资源。对其进行合适的化学改性，可以制备重要的高分子材料-树脂产品。随着科技的进步，木质素会逐渐在高分领域得到充分的利用。

2纤维素化学改性制备树脂

纤维素是一种天然的可再生的高分子化合物，生长和存在于大量的丰富的绿色植物中。纤维素结构也十分复杂，含有羟基、酚羟基、烷氧基等基团，若经过化学改性修饰后，纤维素有较高的反应活性，可用来制备化工、医药等中间体和材料。这里讨论了纤维素化学改性在树脂化技术中的应用，重点讨论了纤维素化学改性制备高吸水性树脂。

2.1纤维素及其衍生物化学改性制备高吸水性树脂

2.1.1纤维素化学改性制备高吸水性树脂高吸水材料是60年代发展起来的一类含强亲水基团的新型功能高分子材料。由于具有优良的吸水性和保水性能，在工业、农业、食品及日用化工等领域有着广泛的应用。通过有机单体(丙烯腈、丙烯酰胺和丙烯酸)接枝共聚对纤维素进行化学改性可以制备高吸水性材料。林松柏等研究了纤维素与丙烯腈单体接枝共聚反应，其接枝共聚物在碱性介质中水解制成吸水倍数达450倍的高吸水性树脂。Lokhande等报道了用含有30%的淀粉和70%的纤维素的织机废弃物为原材料，通过自由基引发进行接枝共聚获得接枝聚丙烯腈的产品，所得吸水材料具有148g/g的吸水能力和63g/g的吸盐能力(0.9%溶液)。

丙烯酰胺也是一个很好的接枝共聚单体。林松柏介绍了在高岭土的存在下，以N,N-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂，以硝酸铈铵为引发剂，微晶纤维素与丙烯酰胺进行接枝共聚反应，合成接枝纤维素/高岭土高吸水性复合材料。有时也利用多个接枝单体进行多元共聚制备吸水树脂。赵宝秀等以纸浆为原料，丙烯酰胺和丙烯酸为接枝单体，研究开发出微波辐射纤维素基高吸水树脂合成新工艺，并对制备的高吸水树脂进行了耐盐性、耐酸碱性、耐热性及保水性能的测试，其吸水率为1200g/g(55)，吸盐率为158g/g，优于文献报道的结果。

2.1.2 纤维素衍生物化学改性制备高吸水性树脂

以纤维素衍生物为原料，也可以通过接枝共聚制备树脂材料。郑彤等采用再生纸浆纤维素为分子骨架，接枝丙烯酸及其钠盐制备高吸水树脂，吸水率达1050g/g。苏文强等通过羧甲基纤维素钠于丙烯酸接枝反应制备耐盐性高吸水树脂，吸水率达800g/g左右，自来水吸收量500g/g左右。

多组分接枝单体改性纤维素，可以改善材料的吸水性能。白国强等以草浆纤维素为原料，通过醚化制备出羧甲基纤维素(CMC)，以 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 氧化-还原体系为引发剂，丙烯酸、丙烯酰胺为接枝单体，MDAA为交联剂制备出了高吸水树脂，制备的高吸水树脂吸水量达430倍，具有良好的吸水速率和保水性能。王丹等以羧甲基纤维素(CMC)、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲氯化铵(DMC)为原料，通过接枝共聚反应合成高吸水性树脂，所得两性高吸水树脂可吸去离子水1503g/g，吸生理盐水165g/g。

2.2 离子交换树脂和吸油树脂

基于纤维素及其衍生物制备树脂高附加值产品报道较多，但是有关纤维素制备离子交换树脂等树脂产品，报道的不多。解战峰等以麦秆纤维素为原料，与3-氯-2-羟基丙磺酸钠反应制备出强酸性阳离子交换树脂，交换容量达0.510mmol/g。马希晨等以癸二酸、纤维素为原料，经过两步酯化反应合成了纤维素改性的高吸油树脂，该高吸油树脂可以吸收自重15倍的汽油。

3 结语

木质素和纤维素是天然、可再生丰富的资源。由于其结构复杂，在应用上受到一定的限制。但是，根据其结构构成和特点，进行适当的化学改性，可以制备出高附值的树脂产品。这些天然生物质材料经化学改性来制备树脂，一方面减轻了环境污染，有利于进一步治理；另一方面开发利用可再生资源，解决资源的浪费问题。基于生物质材料制备树脂技术还有待开发，提高分离鉴定水平，了解更多的有关生物质成分的结构，经过化学改性合成出更多、更有价值新的树脂高分子材料。

利用可再生的生物质制备树脂产品，只是生物质化学改性利用的一个方面。通过对生物质实施一定的化学改性，其在塑料、橡胶、化工、采矿以及农业上均有较大的应用前景。目前，我国生物质产业的工艺、设备和产业化方面，与发达国家间有较大差距。中国发展生物能源、生物化工产品，有巨大潜力和战略机遇。要充分利用我国在资源、技术、人才等方面的优势发展生物质产业。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/84504.html>