

酶解玉米秸秆残渣制备聚氨酯硬质泡沫

张 通, 白富栋, 李 政, 薛 冬, 王领民, 乔 凯

(中国石油化工股份有限公司 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以制备纤维乙醇得到的酶解玉米秸秆残渣为原料, 采用碱性乙醇法提取木质素, 然后用聚乙二醇/甘油溶液将木质素进行液化得到木质素基多元醇, 并以此液化产物代替部分聚醚多元醇用于聚氨酯泡沫的合成。结果表明: 碱性乙醇法得到的木质素提取率为 93.5%, 木质素质量分数达到 94.1%; 在 PEG-400/丙三醇液化体系中, 木质素液化率高达 99.5%, 液化产物羟值为 360 mgKOH/g; 在聚氨酯合成中, 木质素液化溶液对聚醚多元醇的替代量可以达质量分数 47%, 所得聚氨酯泡沫产品的芯密度和压缩强度分别为 48.6 kg/m³ 和 212 kPa, 满足工业聚氨酯硬泡的国家标准。

关键词: 酶解残渣; 木质素; 聚醚多元醇; 聚氨酯泡沫; 功能材料

中图分类号: TQ 353.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 09-1491-05

Preparation of Polyurethane Rigid Foams Using Fermentation Residue of Corn Stalk

ZHANG Tong, BAI Fu-dong, LI Zheng, XUE Dong, WANG Ling-min, QIAO Kai

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Lignin was extracted from fermentation residue of corn stalk by alkaline-ethanol extraction method and then liquefied with polyethylene glycol/glycerol to produce lignin-based polyols for the preparation of rigid polyurethane foams. The results showed that lignin with a yield of 93.5% and a purity of 94.1% was obtained. When PEG-400/glycerol was used as liquefaction solvents, the liquefaction efficiency of lignin was as high as 99.5% and the hydroxyl number of liquefaction product was 360 mg KOH/g. For the preparation of polyurethane rigid foams, the polyether polyols could be replaced by the obtained liquefaction product, and the rate of substitution could reach 47% (mass fraction). The core density and compression strength of prepared polyurethane foam were 48.6 kg/m³ and 212 kPa, which met the national standards of industrial polyurethane hard foam.

Key words: fermentation residue; lignin; polyether polyol; polyurethane foam; functional materials

Foundation item: Funding Project of SINOPEC (SH1402 and SH1601)

传统石化资源的日益枯竭和环境污染压力日益增大, 使得开发以生物质能源为代表的可再生能源迫在眉睫^[1]。生物乙醇作为一种优质的液体燃料, 是最具开发潜力的石油替代燃料, 其原料可以是廉价的农作物秸秆。中国每年有 2~3 亿吨玉米秸秆产生, 玉米秸秆主要成分是纤维素、半纤维素和木质素, 为了提高对于农作物秸秆的经济性, 研究者开展了利用微生物、酶催化等生物技术使玉米秸秆中的纤维素和半纤维素转化为生物乙醇的研究^[2-4]。但

每生产 1 t 生物乙醇会伴随产生 1 t 酶解秸秆残渣, 残渣的主要成分是酶解木质素, 且由于酶解过程比较温和, 酶解木质素较好地保留了天然木质素的化学活性, 所以采用适当的分离方法提取残渣中的酶解木质素成分并将其应用于高分子材料合成等领域, 能有效提高农作物秸秆的利用率^[5-7]。

聚氨酯 (PU) 泡沫是由聚醚多元醇 (或聚酯多元醇) 和异氰酸酯在催化剂及其他助剂作用下合成高分子材料。它具有优异的力学强度、高弹性、耐

磨性、耐疲劳性和生物兼容性,广泛应用于轻工、建筑、储藏、运输等领域^[8-9]。木质素是由许多苯基丙烷(C₉)单元结构通过醚键或碳碳键连接的具有三维结构的高聚物,其中,50%以上的单元结构之间的连接方式是醚键^[10]。在木质素的提取过程中,催化剂的降解作用使木质素结构中的醚键断裂,得到具有大量羟基的木质素衍生物小分子^[11-12],继而可以替代聚醚多元醇与多异氰酸酯反应生成聚氨酯泡沫材料,且木质素稳定的立体网状结构能够有效提高聚氨酯泡沫的力学性能。

虽然可以将木质素以物理填充的方式直接添加到聚氨酯泡沫中,但木质素与传统聚醚或聚酯多元醇相容性较差,致使反应活性基团数量较少,从而影响聚氨酯泡沫的产品性能,因此,需要对木质素进行改性以提高其反应活性及其溶解性。液化技术是近年来迅速发展的新兴生物质改性技术,在一定温度、压力下借助液化溶剂的作用将木质生物材料由固态转化为液态的热化学过程^[13]。聚乙二醇(PEG-400)作为一种常用的木质素液化试剂,同时加入少量的丙三醇作为辅助试剂可以抑制液化产物的缩合反应;另外,由于聚乙二醇和丙三醇等小分子多羟基化合物本身可以与异氰酸酯单体发生聚合反应,因此,木质素液化产物无需分离便可直接用于聚氨酯材料的制备。

本研究以玉米秸秆的酶解残渣为原料,经酶解木质素成分的精制提纯、液化改性后制备得到木质

素基聚醚多元醇,然后用于聚氨酯泡沫合成。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

酶解玉米秸秆残渣来自中石化纤维乙醇项目(以干基质量计,各组分的质量分数如下:木质素 60%,纤维素 8%,半纤维素 2%,灰分 16%,可溶性组分 14%);NaOH、KOH、苯、浓 H₂SO₄、吡啶、邻苯二甲酸酐、无水乙醇、二氧六环、聚乙二醇(PEG-400)、甘油、硅油、三乙烯二胺溶液(A33)、二丁基二月桂酸锡、甲基膦酸二甲酯、环戊烷,AR,国药集团化学试剂有限公司;聚醚多元醇 4110、聚醚多元醇 403,工业级,广州弘纳化工有限公司;二苯基亚甲基二异氰酸酯(聚合 MDI,异氰酸根质量分数 30%~32%),烟台万华股份有限公司。

2 L 高压反应釜,烟台科立化工设备有限公司;旋转蒸发仪,上海雅荣生化设备有限公司;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限公司;Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 有限公司;Netzsch STA449F3 型同步热分析仪,德国耐驰有限公司;CMT4304 型电子万能试验机,美特斯工业有限公司;JEM7500F 型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司。

1.2 木质素基聚氨酯泡沫的合成

木质素基聚氨酯泡沫的合成过程如图 1 所示。

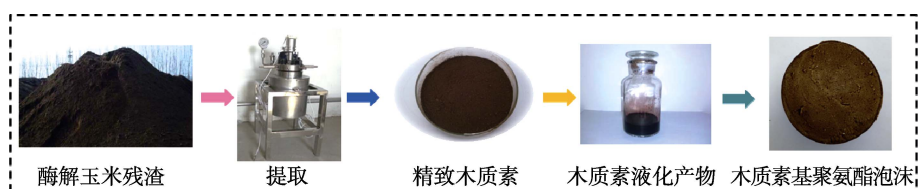


图 1 木质素基聚氨酯泡沫合成过程示意图

Fig. 1 Schematic drawing of synthetic procedures of lignin-based polyurethane foam

1.2.1 木质素的精制

称取 60 g 酶解玉米秸秆残渣粉碎至 100 目,在 100 °C 真空干燥 12 h;然后加入不锈钢耐压釜中,按照固液比 1:20(即 1 g 固体原料加入 20 mL 溶液)加入 1.2 L 体积分数为 50% 的乙醇溶液,再加入 6 g NaOH 作为催化剂,混匀后加热至 200 °C,在搅拌转速 300 r/min 条件下反应 2 h。反应结束后,降至室温,过滤,将木质素溶液与不溶物分离,滤液进行减压蒸馏回收乙醇,固体水洗至中性后,于 100 °C 干燥,待用。

木质素提取率/%=木质素产品质量/原料中木质素质量×100

木质素产品纯度为产品中酸溶木质素与酸不溶木质素两者含量之和,酸不溶木质素含量根据 GB/T

2677.8—94 测定,酸溶木质素含量根据 GB/T 10337—2008 测定。

1.2.2 木质素的液化

将 6 g 精制木质素加入 12 g PEG-400 和 3 g 丙三醇混合溶剂中,混匀后加热至 120 °C,搅拌反应 30 min。反应结束后,降至室温,得到深棕色木质素基聚醚多元醇,待用。

木质素液化率的测定:称取 1 g 液化产物,加入 10 mL 1,4-二氧六环水溶液(体积分数 20%),搅拌 5 min,过滤分离,滤渣水洗 3 次后,于 100 °C 条件下干燥、称重。

木质素的液化率/%=(液化前木质素质量-液化残渣质量)/液化前木质素质量×100

液化产物羟值按照《GB/T 12008.3—2009 聚醚多元醇羟值测定方法》测定。

1.2.3 不同木质素添加量的聚氨酯泡沫合成

将木质素液化产物与聚醚多元醇 4110 (羟值为 426 mgKOH/g) 和聚醚多元醇 403 (羟值为 670 mgKOH/g) 混合, 然后依次添加硅油、三乙烯二胺、二丁基二月桂酸锡、环戊烷和水; 加入聚合

MDI, 在 1500 r/min 搅拌下将上述混合物迅速搅拌均匀, 然后倒入预热模具中, 室温下自由上升发泡 2 min。待发泡停止后, 将聚氨酯泡沫置于 70 °C 烘箱中熟化 24 h, 得到木质素液化产物添加量为 0~47% 的聚氨酯泡沫。各组分添加量如表 1 所示。其中, 木质素液化产物添加量指其占木质素液化产物与聚醚多元醇总质量的质量分数, 下同。

表 1 不同木质素添加量聚氨酯硬质泡沫合成配方
Table 1 Formulations for preparation of polyurethane foams with different lignin contents

木质素液化产物添加量/%	木质素液化产物/g	聚醚多元醇 4110/g	聚醚多元醇 403/g	硅油/g	三乙烯二胺/g	二丁基二月桂酸锡/g	环戊烷/g	水/g	聚合 MDI/g
0	0	8	8	0.8	0.08	0.08	1.6	0.50	19
18	3.5	8	8	1.0	0.10	0.10	2.0	0.60	22
33	8.0	8	8	1.2	0.12	0.12	2.4	0.72	26
47	14.0	8	8	1.5	0.15	0.15	3.0	0.90	33

注: 聚醚多元醇 4110、聚醚多元醇 403 与木质素液化产物的质量分数之和为 100; 聚合 MDI 量按异氰酸酯指数为 1.1 添加, 异氰酸酯指数是异氰酸根与羟基的物质的量比。

2 结果与讨论

2.1 木质素预处理

采用碱性乙醇法从酶解残渣中对木质素进行了提取精制, 此法具有如下特点: (1) 利用少量的碱催化剂对酶解残渣中木质素与其他成分进行皂化分离, 还能降解木质素大分子结构, 增加其在乙醇溶液中的溶解度, 进而提高木质素的纯度与提取率; (2) 乙醇可通过减压蒸馏回收再利用。结果显示, 60 g 酶解玉米残渣能提取得到 33.5 g 精制木质素产

品, 木质素提取率为 93.5%; 经检测, 精制木质素中酸不溶木质素的含量为 88.1%, 酸溶木质素的含量为 6.0%, 精制木质素的纯度为 94.1%。

2.2 木质素液化条件的考察

为了得到较佳的木质素液化条件, 选取液化试剂中聚乙二醇/丙三醇质量比、木质素与液化试剂固液比 (即固体原料的质量与溶液体积比, kg/L)、液化温度和液化时间这 4 个主要因素进行了正交实验, 并采用极差法对实验结果进行分析, 见表 2。

根据极差 R 值, 从表 2 可以得到木质素液化率

表 2 木质素液化正交实验及结果分析
Table 2 Orthogonal experiment design and results analysis of lignin liquefaction

序号	m (聚乙二醇) : m (丙三醇) 固液比 / (kg/L)	液化温度/°C	液化时间/min	木质素液化率/%	
1	4 : 1	1 : 5	100	10	80.6
2	4 : 1	2 : 5	120	30	99.5
3	4 : 1	3 : 5	150	50	69.1
4	2 : 1	1 : 5	120	50	95.5
5	2 : 1	2 : 5	150	10	78.2
6	2 : 1	3 : 5	100	30	65.2
7	1 : 1	1 : 5	150	30	92.0
8	1 : 1	2 : 5	100	50	88.5
9	1 : 1	3 : 5	120	10	55.6
I_i	249.2	237.8	234.3	214.4	
II_i	238.9	266.2	250.6	256.7	
III_i	236.1	189.9	239.3	253.1	
k_i	3	3	3	3	
I_i/k_i	83.1	79.3	78.1	71.5	
II_i/k_i	79.6	88.7	83.5	85.6	
III_i/k_i	78.7	63.3	79.8	84.4	
R_i	4.4	25.4	5.4	14.1	

的影响因素大小排序为：固液比>液化时间>液化温度> m （聚乙二醇）： m （丙三醇）。由 I_i/k_i 、 II_i/k_i 、 III_i/k_i 对比可见：随着聚乙二醇/丙三醇质量比的减少，木质素液化率随之降低，说明液化试剂中聚乙二醇对木质素的液化效果要优于丙三醇，所以聚乙二醇/丙三醇质量比的最佳值为 4 : 1；固液比过低会影响木质素在后续聚氨酯泡沫合成中的添加量，固液比过高会降低木质素与液化试剂的有效接触面积，从而导致木质素液化率降低，所以最佳固液比为 2 : 5；液化温度较低时，木质素液化降解速度较慢，随着温度的增加，反应加快，液化率提高，但液化温度过高，液化的木质素小分子自身发生缩聚反应导致液化率降低，所以最佳液化温度为 120 °C；液化时间较短，木质素的液化不充分，但液化时间过长会导致木质素小分子的自聚合反应，因此，液化时间最佳值为 30 min。得到的木质素液化最佳条件为：聚乙二醇/丙三醇质量比 4 : 1、固液比 2 : 5、液化时间 30 min、液化温度为 120 °C，在此条件下木质素液化率高达 99.5%，液化产物羟值达到 360 mgKOH/g。

2.3 木质素基聚氨酯泡沫的结构特征

将木质素液化产物代替部分聚醚多元醇进行聚氨酯硬质泡沫的合成，得到一系列不同液化产物添加量（聚醚多元醇与木质素液化产物的质量分数之和为 100）的聚氨酯泡沫（见图 2、3）。从图 2 可见，随着液化产物添加量的增加，聚氨酯泡沫的颜色随之加深；由图 3 可见，不添加木质素液化产物的聚氨酯泡沫的泡孔尺寸较大，孔径大小在 300~600 μm ；而随着木质素液化产物的引入，泡沫的泡孔尺寸随

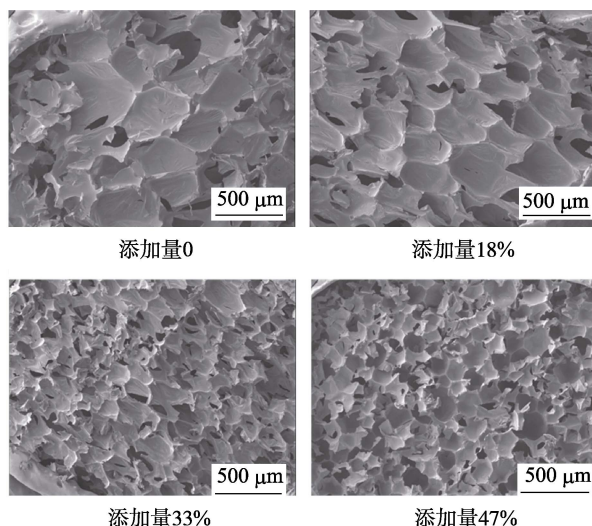


图 3 不同木质素添加量的聚氨酯泡沫的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM images of polyurethane foams with different lignin contents

之变小，当液化产物添加量为 47% 时，聚氨酯泡沫的孔径大小则变为 100~300 μm ，这是因为木质素基多元醇的组成较为复杂，存在大量结构不固定的支链，活性羟基的位置也不确定，与异氰酸酯交联反应也比较复杂，得到的泡沫结构不均匀且泡体尺寸相对较小。另外，由于木质素分子的网状刚性结构特征，聚氨酯泡沫的芯密度和压缩强度也随着木质素液化产物添加量的增加而增加（结果见表 3）。当添加量从 0 增至 47% 时，泡沫芯密度从 39.7 kg/m^3 增至 48.6 kg/m^3 ；压缩强度也从 168 kPa 增至 212 kPa。而且添加量 47% 的聚氨酯泡沫芯密度和压缩强度这两项数据均能满足《GB/T 21558—2008 建筑绝热用硬质聚氨酯泡沫塑料》中相应指标标准。

表 3 不同液化产物添加量的聚氨酯泡沫的芯密度和压缩强度

Table 3 Core density and compressive strength of polyurethane foams with different lignin contents

木质素液化产物添加量/%	芯密度/(kg/m^3)	压缩强度/kPa
0	39.7	168
18	40.9	195
33	43.5	210
47	48.6	212

精制木质素及木质素基聚氨酯泡沫的红外光谱图见图 4。可以看到，木质素具有较为复杂的吸收峰，3420 cm^{-1} 对应的峰为—OH 的伸缩振动峰，2930 cm^{-1} 为芳香族—CH₃ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰，1710 cm^{-1} 处为 C=O 吸收峰，1605、1510 和 1430 cm^{-1} 为芳香环骨架振动吸收峰，1410 cm^{-1} 处

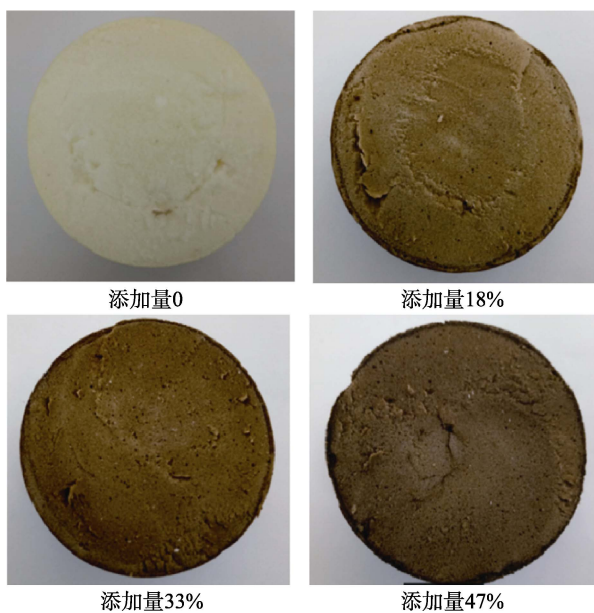


图 2 不同液化产物添加量的聚氨酯泡沫的外观形貌照片
Fig. 2 Photos of outer morphology of polyurethane foams with different lignin contents

为—OH的弯曲振动吸收峰, 1220 cm^{-1} 处为愈创木环中的C=O伸缩振动吸收峰, 1120 cm^{-1} 附近为紫丁香基C=O伸缩振动吸收峰, 1030 cm^{-1} 为直链C—C伸缩振动吸收峰, 830 cm^{-1} 为苯环上C—H面外弯曲振动吸收峰, 以上吸收峰表现出典型的木质素化学结构特征^[14]。而在木质素基聚氨酯泡沫的谱图中, 除了上述木质素材料特征吸收峰外, 在3300、2280、1070和750 cm^{-1} 处出现了几个较为明显的吸收峰, 其中3300 cm^{-1} 处为—NH伸缩振动吸收峰, 2280 cm^{-1} 属于异氰酸酯中的—N=C=O非对称伸缩振动峰, 该峰的存在说明异氰酸酯单体未完全反应^[15], 1070 cm^{-1} 处属于聚氨酯泡沫中的醚键C—O—C, 750 cm^{-1} 归属于聚氨酯泡沫中的CONH弯曲振动吸收峰。

木质素液化产物添加量分别为0和47%的聚氨酯泡沫的热失重曲线见图5。两种泡沫的热分解过程极为相似, 大致分为两个失重阶段: 第一个失重阶段为200~400 $^{\circ}\text{C}$, 失重率为35%~40%, 主要是聚氨酯硬段的分解; 第二阶段为400~600 $^{\circ}\text{C}$, 失重率

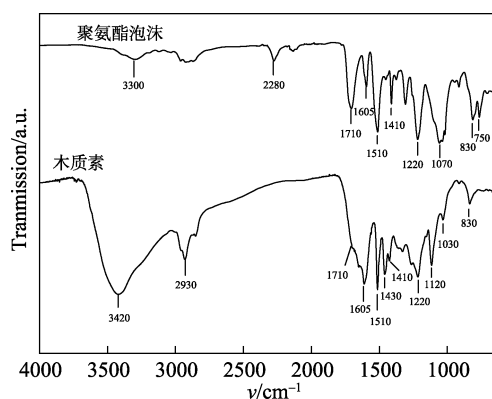


图4 精制木质素及木质素液化产物添加量为47%的聚氨酯泡沫的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of lignin and lignin-based polyurethane foam with 47% liquefied lignin content

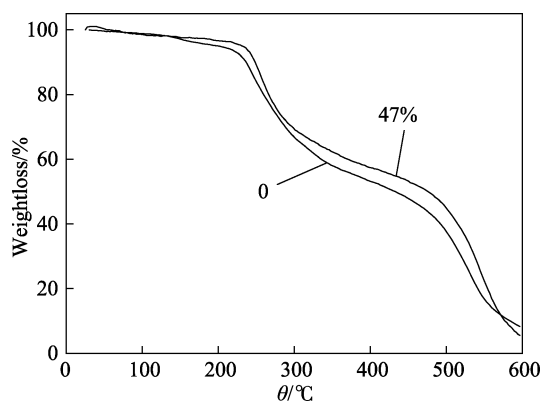


图5 木质素液化产物添加量分别为0和47%的聚氨酯泡沫的热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of polyurethane foams with 0 and 47% liquefied lignin contents

约为50%~55%, 主要是多元醇骨架及其木质素衍生物的热解^[16]。另外, 添加木质素的聚氨酯泡沫热分解温度要明显高于未添加木质素的泡沫, 说明在热分解过程中, 木质素的耐热性起到了阻碍聚氨酯泡沫分解的作用, 提高了聚氨酯泡沫的耐热性能。

3 结论

本研究以酶解玉米秸秆残渣为原料, 通过木质素的精制、液化后进行聚氨酯泡沫的合成。当木质素液化产物添加量为聚醚多元醇质量的47%时, 制备的聚氨酯泡沫的依然保持较佳性能, 芯密度和压缩强度分别为48.6 kg/m^3 和212 kPa, 满足相应国家标准。

参考文献:

- [1] Fischer G, Schrattenholzer L. Global bioenergy potentials through 2050[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2001, 20(3): 151-159.
- [2] Kumar R, Tabatabaei M, Karimi K, *et al.* Recent updates on lignocellulosic biomass derived ethanol-A review[J]. *Biofuel Research Journal*, 2016, 3(1): 347-356.
- [3] Brethauer S, Wyman C E. Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4862-4874.
- [4] Wang Wen (王闻), Zhuang Xinshu (庄新姝), Yuan Zhenhong (袁振宏), *et al.* Present situation and prospect on the industrial development of cellulosic fuel ethanol[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2014, 34(4): 144-150.
- [5] Cheng Xiansu (程贤甦). Extraction methods of enzymatic hydrolysis lignin: CN1763208[P]. 2006-04-26.
- [6] Jia Ling (贾玲), Feng Xia (冯霞), Wang Yafei (王亚飞), *et al.* Extraction of lignin from corncob with organic acid aqueous solution and its characterization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013, 30(6): 628-633.
- [7] Zhang Zhiming (张志鸣), Zhou Mingsong (周明松), Yang Dongjie (杨东杰), *et al.* Preparation and performance of high temperature sulfomethylated alkali lignin dye disperant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(12): 1500-1505.
- [8] Zhu Lvmin (朱吕民). Polyurethane[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 2002: 2-9.
- [9] Sun Gang (孙刚), Liu Yu (刘预), Feng Fang (冯芳), *et al.* Development of research on polyurethane foams[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2006, 20(3): 29-36.
- [10] Jiang Tingda (蒋挺大). Lignin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 19-41.
- [11] Zakzeski J, Bruijninx P C A, Jongerijs A L, *et al.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals[J]. *Chemical Review*, 2010, 110(6): 3552-3599.
- [12] Wahyudiono, Sasaki M, Goto M. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(9/10): 1609-1619.
- [13] Ren Xueyong (任学勇), Chang Jianmin (常建民), Gou Jinsheng (苟进胜), *et al.* Research and development trends of direct liquefaction of wood biomass[J]. *World Forestry Research (世界林业研究)*, 2009, 22(5): 62-65.
- [14] Shen D, Gu S, Luo K H, *et al.* The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 6136-6146.
- [15] He Kai (何凯), Chen Keke (陈可可), Guo Ming (郭明). Preparation, characterization, and properties of lignin based, rigid polyurethane foam materials[J]. *Journal of Zhejiang A&F University (浙江农林大学学报)*, 2012, 29(2): 203-209.
- [16] Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, *et al.* Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77(1): 33-40.