

毛竹屑与玉米淀粉共液化产物制备聚氨酯泡沫研究 *

刘玉环^{1,2} 高龙兰¹ 罗爱香¹ 阮榕生^{1**} 刘成梅¹

(¹ 江西省生物质转化工程技术研究中心 南昌 330047) (² 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室 南昌 330047)

摘 要 采用单因素试验设计,研究了液化剂组成、液比以及毛竹屑与淀粉的比例对液化产物理化性质、及所制备的聚氨酯泡沫材料的物理力学指标影响.结果显示当以 50% 乙二醇 + 50% 碳酸亚乙酯混合物作为液化剂、添加相当于液化剂质量 3% 的浓硫酸为催化剂、在 (150 ± 5) °C (油浴)和常压条件下,液化 150 min,搅拌速度 30 r/min,取得本试验条件下最好的竹屑液化效果,液化产物中竹屑含量 25%,残渣率 3.96%,但该液化产物中天然聚合物碎片含量少,所制备的聚氨酯泡沫材料塌陷,竹屑与玉米淀粉共液化有效提高了液化产物中生物质的含量,但占液化剂质量 25% 竹屑 + 占液化剂质量 125% 玉米淀粉共液化产物粘度太高 (8.85 Pa·s);而 20% 竹屑 + 130% 玉米淀粉的共液化产物与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯以及各种助剂按异氰酸酯基/羟基摩尔比为 1.1 配合时,所制备的聚氨酯泡沫材料表观密度为 33.6 kg/m³、压缩强度 118 kPa、弹性模量 6.91 MPa,在周年生物降解试验中,该生物质基聚氨酯硬质泡沫失重率为 12.63%.

关键词 竹屑, 玉米淀粉, 共液化产物, 聚氨酯泡沫, 性能

随着石油供求矛盾加剧,合成聚氨酯材料的主要原料之一的聚醚多元醇,出现了价格爆涨的状况^[1].利用环碳酸酯类作为反应性溶剂在常压下热化学液化木质纤维素类生物质获得多羟基化合物,可以代替聚醚多元醇与异氰酸酯发生亲核加成反应制备聚氨酯材料^[2,3].同时因在聚氨酯大分子中引进了天然高分子链段,提高了这类聚氨酯材料的生物可降解性能^[4].然而,木质纤维素种类对利用环碳酸酯类常压热化学液化木质纤维素有很大影响,例如软木和禾本科草本植物中的木质素在液化过程中发生二次缩合速度太快而影响液化的完成.采用环碳酸酯和多元醇的混合物为液化剂可以解决软木的液化问题^[5].中国每年可砍伐毛竹 4 × 10⁹ 多支,被称为中国第二森林.由于竹子直径小、壁薄中空、尖削度大,竹材利用率徘徊 35% ~ 40% 左右,就原竹而言,则只利用

12%,在生产过程中产生大量低价值废材^[6,7].毛竹是木质化的禾本科草本植物,对毛竹碎屑液化制备多羟基化合物的研究还少有报道,本研究的目的在于探讨竹屑液化的条件,设法提高竹屑液化产物的生物质组分含量,利用竹屑与玉米淀粉共液化产生的多羟基化合物试制聚氨酯泡沫材料,并对其理化性能指标和生物可降解性进行研究.

1 实验部分

1.1 原料

供试竹屑原料取自福建省建阳市、粉碎过 100 目筛,供试玉米淀粉为工业一级产品,购自徐州雪山峰淀粉厂.各种原料的主要成分如表 1 所示.

Table 1 The chemical composition of bamboo residues and corn starch

	Moisture content (wt%)	Ash (wt%)	Protein (wt%)	Alcohol benzene extractive (wt%)	Holocellulose (wt%)	Acid insoluble lignin (wt%)	Starch content (wt%)
Bamboo residues	6.31	0.78	1.67	3.32	71.02	23.03	trace
Corn starch	8.54	0.12	0.49	0.15	0	0	90.69

1.2 试剂

碳酸亚乙酯 (CP), 唐山市朝阳化工总厂;乙

二醇 (AR), 上海化学试剂有限公司;4,4'-二苯基
甲烷二异氰酸酯 (纯 MDI) 上海化学试剂有限公

* 2007-09-04 收稿,2007-10-30 修稿. 教育部长江学者和创新团队发展计划资助基金 (基金号 IRT0540) 和江西省重点攻关项目 (项目号 Z02698) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: swz@ncu.edu.cn

司 98.08% 浓硫酸 (AR), 上海化学试剂有限公司; 1,4-二氧六环 (AR), 天津永大化学试剂开发中心; 二丁基二月桂酸锡 (CP), 天津永大化学试剂开发中心; 硅氧烷聚醚共聚物 YOKE-2004, 江苏雅克化工有限公司。

1.3 主要仪器设备

万能力学测定仪 (universal testing machine model 3369Q1820 美国因斯特朗公司); 锤式粉碎机 FC160 (上海中药机械厂); 高速药物粉碎机 (浙江瑞安永历制药机械有限公司); NDJ-8S 数字显示粘度计 (上海精密科学仪器有限公司); 手持式高速搅拌器 HR1364 (Philips); 电子天平 BS224S $d = 0.001$ (SARTORIUS); DZF2060-MBE 真空干燥箱 (上海仕博生物技术有限公司); 玻璃干燥器。

1.4 液化剂组成试验

取 100 g 液化剂 (碳酸亚乙酯和乙二醇的不同比例的混合物) 放入配有搅拌、冷凝回流和温控装置的三口烧瓶中, 然后将三口烧瓶放入预设温度为 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的油浴锅中, 催化剂为 98.08% 的浓硫酸, 占液化剂重量的 3.0%; 液比 (液化剂对竹屑重量比) 为 4/1。液化剂分别设纯碳酸亚乙酯、纯乙二醇、50 wt% 乙二醇 + 50 wt% 碳酸亚乙酯三种处理; 反应时间共计 180 min; 搅拌速度 30 r/min。期间在不同时段多次取样分析。

1.5 不同液比试验

取 100 g 液化剂 (50 wt% 乙二醇 + 50 wt% 碳酸亚乙酯) 放入配有搅拌、冷凝回流和温控装置的三口烧瓶中, 然后将三口烧瓶放入预设温度为 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的油浴锅中, 催化剂为 98.08% 的浓硫酸, 占液化剂重量的 3.0%; 分别设置液比为 5/1、4/1、10/3 和 20/7 等处理。反应时间 150 min, 搅拌速度 30 r/min。反应结束, 立即将三口烧瓶从油浴锅中取出, 自然冷却。

1.6 竹屑与淀粉共液化试验

取 100 g 液化剂 (50 wt% 乙二醇 + 50 wt% 碳酸亚乙酯) 放入配有搅拌、冷凝回流和温控装置的三口烧瓶中, 然后将三口烧瓶放入预设温度为 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的油浴锅中, 催化剂为 98.08% 的浓硫酸, 占液化剂重量的 3.0%; 分别将占液化剂质量 15%、20%、25%、25% 的竹屑先行液化 60 min, 随后分别将相当于液化剂质量 135%、125%、120% 和 0% 的供试淀粉分 6 次, 每次相隔 5 min, 全部加入三口瓶中后, 继续液化 60 min, 搅拌速度 30 r/min。立即将三口烧瓶从油浴锅中取出, 自然冷

却。

1.7 聚氨酯泡沫制备

设计量的生物多元醇、催化剂、表面活性剂、发泡剂以及其它添加剂在上口直径 8 cm 纸杯中预先混合, 再将规定量的二异氰酸酯加入纸杯, 用手持式高速搅拌器 (8000 r/min) 搅拌混合约 15 s。混合物在室温下反应膨胀形成泡沫。泡沫材料在室温下继续固化 3 天后, 切割成 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$, 试样测定有关数据。

聚氨酯泡沫中异氰酸酯的用量按下式计算:

$$W_{\text{MDI}} = \frac{I_{\text{N}_2} (M_{\text{BP}} W_{\text{BP}} + 2000 W_{\text{H}_2\text{O}} / 18)}{M_{\text{MDI}}}$$

式中 W_{MDI} 为配方中 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的用量, $M_{\text{MDI}} = 7.19\text{ mmol/g}$, 指每克 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 MDI 中含有异氰酸酯基的毫摩尔数; I_{N_2} 取值 1.1, 即配方中异氰酸酯基的毫摩尔数为羟基的毫摩尔数的 1.1 倍; $W_{\text{H}_2\text{O}}$ 为配方中发泡剂水的用量; M_{BP} 指每克生物多元醇中羟基毫摩尔数; W_{BP} 为配方中生物多元醇的用量 (g)。

1.8 聚氨酯泡沫物理力学性能测定

聚氨酯泡沫材料试样的表观密度根据中华人民共和国泡沫塑料和橡胶表观 (体积) 密度的测定国家标准 GB6343-86 的方法测定; 弹性模量和压缩强度根据标准 GB8813-88 硬质泡沫塑料压缩的试验方法测定。

1.9 聚氨酯泡沫生物可降解性能测定

实验方法为土埋法, 该方法根据美国 ASTM D5338-98 的基本原理, 参考戈进杰等^[8]进行简化。简化后的实验步骤包括, (1) 试样准备, 将由含竹屑 20% + 淀粉 130% 的液化产物所制备的聚氨酯泡沫试样, 切成近 5 cm 见方的块状; (2) 盆钵准备, 选择高 50 cm 上口直径 30 cm, 底部直径 20 cm (带孔), 配有托盘的塑料盆钵, 取肥沃的花园表土, 过 1 cm 孔径筛混匀备用; 将半硬质聚氨酯泡沫方块在 50°C 真空干燥箱中处理 24 h, 在常温下硅胶干燥器内平衡 24 h, 称出初始质量后, 埋入距盆钵底部 25 cm 处, 每盆埋入试样 1 块, 做好标记, 压实。从托盘灌水使水分通过毛细管作用上升湿润全部土壤, 每周补充水分 3~5 次, 始终确保托盘有水。在自然温度下, 从 1 月份开始埋入, 到 12 月份之间, 共计 36 盆。每月从 3 盆土壤中取出聚氨酯发泡体, 用蒸馏水小心清洗, 然后在 50°C

真空烘箱中烘干处理 24 h,在常温下硅胶干燥器内平衡24 h,称重,计算聚氨酯泡沫埋土前后降解失重率.

1.10 液化产物残渣率、粘度和羟基值测定

液化产物残渣率、表观粘度和羟基值的测定参考文献[9,10]的方法.

2 结果与讨论

2.1 液剂组成对竹屑液化过程的影响

试验结果表明,竹屑在纯乙二醇(EG)液剂中液化速率较低,反应 150 min 后,残渣率仍高 28.7%,以纯碳酸亚乙酯(EC)为液剂,液化速率快,在 120 min 后,液化残渣率接近最低值 1.98%,反应 120 min 后,液化产物出现二次交联,残渣率又趋升高;以 50 wt% 乙二醇 + 50 wt% 碳酸亚乙酯液化速率也较快,反应约 150 min 后,残渣率接近最低点 4.01%,轻微的二次交联也只发生在反应时间达 150 min 后.目前碳酸亚乙酯价格为乙二醇的 2 倍以上,对两种成分合理搭配既可避免液化产物的二次交联、又可以大大降低液剂使用成本,见图 1.

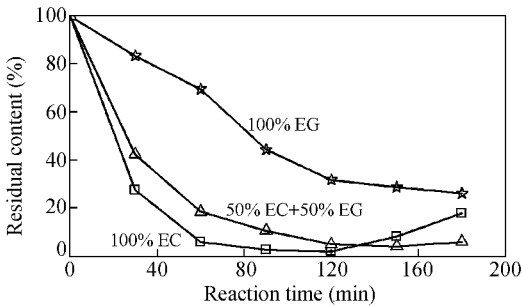


Fig. 1 The effects of liquefaction solvent compositions on bamboo residue liquefying process

2.2 液比对竹屑液化效果的影响

表 2 的试验结果显示,50 wt% 乙二醇 + 50 wt% 碳酸亚乙酯混合液剂对竹屑的液化效率还比较低,只有当每 100 g 的液剂中竹屑加入量小于 25 g 时,液化才能在 150 min 内比较彻底进行.而当每 100 g 的液剂中竹屑加入量大于 30 g 时,即有越来越多的竹屑成分不能在规定时间内液化,而延长反应时间则由于液化产物的二次缩合反应加快抵消液化作用.由此可见,如果要提高竹屑液化中生物质成分的含量还必须有了新的途径.

Table 2 The effects of liquid ratio of liquefaction solvent to bamboo residue on the properties of the resulting liquefied mixture

Liquid ratio of liquefaction solvent to bamboo residues	5/1	4/1	10/3	20/7
Residual content of liquefied mixture (%)	2.84	3.96	5.82	16.7
The apparent viscosity of the liquefied mixture (Pa·s)	0.22	0.31	0.52	0.67
The hydroxyl value of the liquefied mixture (mg/g)	455	294	271	266

* mg/g : KOH/Sample

2.3 竹屑与淀粉配比对两者共液化产物理化性质的影响

在木质纤维素液化过程中,由于存在液化产物二次缩合的原因,使得液化产物中生物质成分的含量很少能超过 30%.为了降低液化产物的生产成本,提高液化产物中生物质成分的含量,Yao

等^[10]首先采用木质纤维素与淀粉在聚醚多元醇中共液化的方法.

在本试验中,首先将一定量的竹屑液化,再分步添加玉米淀粉共液化,得到粘度较大,但外观均匀一致的高生物质含量的液化产物,其羟基值大小也适合于制备聚氨酯材料,见表 3.

Table 3 The effects of the reactant's makeup on the properties of resulting liquefied mixture

Reactant's makeup (wt%)			Apparent viscosity (Pa·s)	Hydroxyl value* (mg/g)	Residual content (%)
Bamboo residues	Corn starch	Liquefaction solvent			
25	0	100	0.39	294.2	6.32
25	125	100	8.85	293.1	6.18
20	130	100	6.51	295.8	3.96
15	135	100	5.52	298.2	3.53

* mg/g : KOH/Sample

2.4 液化产物对聚氨酯泡沫理化性质的影响

本试验利用 25% 竹屑、20% 竹屑 + 130% 玉米淀粉、15% 竹屑 + 135% 玉米淀粉 3 种共液化产物

制备了聚氨酯泡沫材料聚氨酯泡沫材料,相应的配方如表 4 所示.25% 竹屑 + 125% 玉米淀粉的共液化产物因流动性低而被放弃.

Table 4 The batch formulas for preparation of polyurethane foams from bamboo-corn starch liquefied mixture

Sample number	1	2	3
Ratio of biomass to liquefaction solvent (wt%)	25% Bamboo	20% Bamboo + 130% Starch	15% Bamboo + 135% Starch
Biopolyol dosage (g)	7	7	7
The hydroxyl value of biopolyols (mmol/g)	5.24	5.27	5.31
Blowing agent (water, g)	0.4	0.4	0.4
Dibutyltin dilaurate as catalyst (g)	0.2	0.2	0.2
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (g)	11.50	11.53	11.57
Siloxane-polyether YOKE-2004 (g)	0.3	0.3	0.3

在共液化产物中竹屑含量越高泡沫色泽愈深、而淀粉含量越多泡沫色泽愈浅。纯 25% 竹屑液化的处理,聚合物碎片含量低,所形成的泡沫塌陷收缩现象严重,而由竹屑 20% + 淀粉 130% 和竹屑 15% + 淀粉 135% 液化产物所制备的硬质泡沫则具有较好的物理力学性能,见表 5、图 2。

Table 5 The mechanical properties of the foams obtained from different polyols

Sample number ^a	Density (kg/m ³)	Compressive strength (kPa)	Elastic modulus (MPa)	Color of the foams
1	38.7	Collapse	Collapse	Black
2	33.6	118	6.91	Dark
3	30.4	109	5.43	Grey

^a Possess the same implication in Table 4

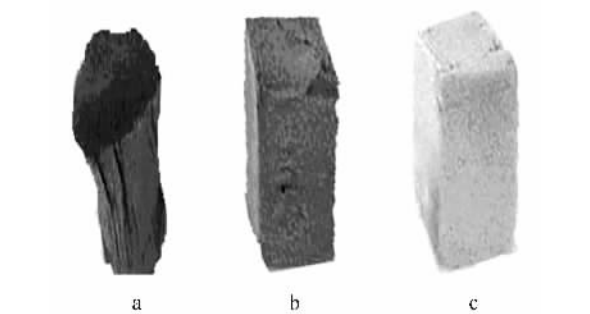


Fig. 2 The appearance of polyurethane foams resulted from the liquefaction mixture of (a) 25 wt% of bamboo residue, (b) 20 wt% of bamboo residue + 130 wt% of corn starch and (c) 15 wt% of bamboo residue + 135 wt% of corn starch over 100 wt% of the liquefaction solvent respectively

2.5 聚氨酯泡沫生物可降解性

采用 20% 竹屑-130% 淀粉共液化产物制备的聚氨酯泡沫样品进行埋土生物降解试验,在开始的第一个月,失重 7.3%,这可能与泡沫中少量未参与聚合的成分在水洗过程中溶出有关。在此后 4 个月中,泡沫失重很少,直到气温回升后 6 ~ 10 月份,失重速率显著增加。11 月份后泡沫失重速率又趋减缓。总体上看,竹屑-淀粉共液化产物聚氨酯泡沫生物降解速率是比较缓慢的,即全年降

解失重仅 12.63%。这可能与土壤中微生物对氨基甲酸酯键的适应需要较长的时间有关。另外由于样品为大块状,土壤与泡沫的实际接触面很小,也是一个重要原因,参见图 3。

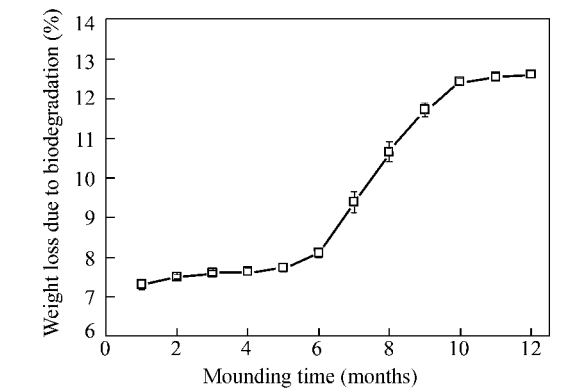


Fig. 3 The plot of weight loss of polyurethane foams obtained from 20% bamboo + 130% starch biopolyol during mounding

综上所述,本研究结果显示当以 50 wt% 乙二醇 + 50 wt% 碳酸亚乙酯混和物作为液化剂、添加相当于液化剂质量 3% 的浓硫酸为催化剂、在 (150 ± 5) °C (油浴)、常压条件下,反应 150 min,竹屑的液化效果较好。由于竹屑液化过程中,液化产物存在二次缩合的倾向,所以液化产物中实际只能容纳小于 30% 的竹屑成分。采用了竹屑 + 玉米淀粉共液化的方法,可以大大提高两者共液化产物中生物质的含量,从而显著降低生物质基多羟基化合物的制造成本。试验表明 20% 竹屑 + 130% 玉米淀粉的共液化产物表现黏度、羟基值、残渣率等指标均较合理,当该液化产物与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯按异氰酸酯基/羟基摩尔比为 1.1 配合时,可以制成物理力学指标尚可,具有一定的生物可降解性能的生物物质基聚氨酯泡沫材料。这种产品可以应用作包装材料和建筑内的绝热或隔音材料。本研究结果对如何充分利用丰富的木质纤维素作为人类未来的高分子材料的原料来源、节约粮食有参考作用。今后将进一步开展对

于液化剂组成、液化反应条件等的研究,以便得出完整方法对所制备的聚氨酯泡沫材料的生物降解优化工艺参数.并将采用美国 ASTM D5338-98 的规律进行深入研究.

REFERENCES

1 He Xiumei(何秀梅),Li Jianhua(李建华),Li Dehui(李德徽),Xu Ronghua(许容华). Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料),2005,3(2) :1 ~ 4

2 Cheng Fa(程发),Wang Donghua(王东华),Wei Yuping(魏玉萍),Zhao Xuefeng(赵雪峰),Zhang Jingwu(张镜吾). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(3) :349 ~ 353

3 Wei Yuping(魏玉萍),Cheng Fa(程发),Li Houping(李厚萍),Yu Jiugao(于九皋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(2) :263 ~ 267

4 Wei Yuping(魏玉萍),Cheng Fa(程发),Li Houping(李厚萍). Yu Jiugao(于九皋). Polymer Bulletin(高分子通报),2004,(2) :22 ~ 29

5 Yamada T,Ono H. Bioresource Technology,1999,70 :61 ~ 67

6 Wang Weilong(王伟龙),Chen Wenzhao(陈文照). Journal of Bamboo Research(竹子研究汇刊),2002,21(2) :58 ~ 63

7 Luo Xinxiang(罗新湘),Wen Ruiming(文瑞明). Journal of Hunan City University (natural science)(湖南城市学院学报(自然科学版)),2004,13(3) :62 ~ 64

8 Ge Jinjie(戈进杰),Zhang Zhinan(张志楠),Xu Jiangtao(徐江涛). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),2003,19(4) :177 ~ 180

9 Liu Yuhuan(刘玉环),Ruan Rongsheng(阮榕生),Lin Xiangyang(林向阳). Transactions of CSAE(农业工程学报),2005,21(12) :116 ~ 120

10 Yao Y G,Yoshioka M,Shiraishi N. Mokuzai Gakkaishi(木材学会,日本),1995,41(7) :659 ~ 668

POLYURETHANE FOAMS MADE FROM COMBINED LIQUEFACTION MIXTURES OF BAMBOO RESIDUES AND STARCH

LIU Yuhuan^{1,2}, GAO Longlan¹, LUO Aixiang¹, RUAN Rongsheng¹, LIU Chengmei¹

⁽¹⁾ Engineering Research Center of Biomass Conversion, MOE, Nanchang 330047)

⁽²⁾ State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047)

Abstract The goal of present investigation is to produce high biomass content biopolyol,which has the potential of replacing the expensive polyether polyol in manufacturing of polyurethane foams, through a thermochemical liquefaction process by using bamboo residues combined with corn starch as raw material. Single factor experimental design was adopted to test the effect of the composition of liquefaction reagent,the different liquid ratio and the proportion of bamboo to starch on the physical and chemical properties of the resulting liquefaction products. Polyurethane foam was prepared by using this liquefaction products instead of polyether polyol. Finally,the physical mechanical properties and biodegradability of the resulting polyurethane foam were determined according to the simplified ASTM D5338-98 test method.

The experimental results showed that the best resulting biopolyol was obtained by using 50 wt% of ethylene carbonate + 50 wt% of ethylene glycol as complex liquefaction solvent,adding 3 wt% of fuming sulfuric acid to liquefaction solvent as catalyst,under the reaction temperature of (150 ± 5) °C (oil bath) and atmosphere pressure, and the reaction time lasted for 150 min with constant agitation within present experimental design. Only less than 30% of the bamboo residues can be well dissolved in the complex solvent due to the tendency of secondary condensation of the liquefied components. In order to reduce the production cost of the biopolyol by increasing its biomass content,15 wt% ~ 25 wt% of bamboo residue combined with 125 wt% ~ 135 wt% of corn starch over the liquefaction solvent was liquefied stepwise. The viscosity of the liquefaction mixture resulting from the combined liquefaction of 25 wt% bamboo residue and 125 wt% corn starch is as high as 8.85 Pa·s,which is not suitable for polyurethane foam preparation,and the polymer segment content in the liquefaction product of the pure bamboo residues was so low that the resulting polyurethane foam collapsed badly. When combined liquefaction mixture of 20

wt% of bamboo residue and 130 wt% of corn starch was blend with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and the other additives with the molar ratio of (—NCO/—OH) equal to 1.1, polyurethane foams with acceptable mechanical properties :apparent density of 33.6 kg/m³, compressive strength of 118 kPa and elastic modulus of 6.91 MPa were obtained. The biodegradability determined was 12.63%, expressed by weight loss in one year round.

Keywords Bamboo residues, Corn starch, Combined liquefaction mixture, Polyurethane foams, Properties