

节能减排

酶解木质素的研究进展及其在橡胶工业中的应用

程贤魁, 刘树生

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

摘要: 酶解木质素是利用酶解生物质原料制备能源酒精的残渣中分离得到的木质素, 具有纯度高、化学活性强等特点。介绍了酶解木质素的制备及其研究进展, 并着重阐述了酶解木质素及其衍生物在橡胶工业中的应用情况。

关键词: 酶解木质素; 橡胶改性; 橡胶助剂

除苔藓和菌类外, 地球上一切植物都含有木质素。在自然界中木质素的储量仅次于纤维素, 而且每年以 500 亿 t 的速度再生。制浆造纸工业每年从植物中分离大约 1.4 亿 t 纤维素, 同时得到 5 000 万 t 木质素副产品。由于我国以麦草、稻草、芦苇、甘蔗渣造纸为主, 副产品很难进行碱回收, 超过 95% 的木质素仍然直接排入江河或被浓缩后烧掉, 因此木质素成为造纸废水中的主要污染物, 而造纸废水占全国工业废水量的 30%, 严重地污染了环境, 成为我国废水控制的第一对象。未来石化资源逐渐枯竭, 木质素将成为有机化合物(特别是芳香族化合物)的主要来源之一。无论从综合治理水污染或再利用固态废弃物的角度, 还是从节约高分子材料资源等方面考虑, 废弃木质素资源的再利用研究都具有重大的经济价值和深远的社会意义。

能源酒精是目前各国都非常关注并竞相开发的一种汽油替代产品。我国每年农作物秸秆的产量高达 7 亿 t, 其中玉米秸秆占第三位, 仅次于稻草和小麦秆。为了节约粮食并降低能源酒精的制造成本, 国内外学者正在探索利用微生物、酶催化等生物技术使玉米秸秆中的多糖转化成酒精。瑞典、美国投入资金支持本国的生物技术公司设计了试验生产工艺, 但是对微生物酶解玉米秸秆制备能源酒精的残渣没有进一步开发利用, 仅把残渣作为燃料烧掉, 因此经济效益不高, 无法推广应用。

本文报道采用不同的分离、提取方法, 从酶解玉米秸秆制备能源酒精的残渣中有效提取酶解木质素(Enzymatic hydrolysis lignin), 并结合多种分析手段, 研究其结构特征, 为酶解木质素衍生物的制备以及绿色橡胶助剂的开发应用提供基础依据。酶解木质素研究成果除了本课题组申请的国家专利和发表的论文之外, 未见相关报道。

1 酶解木质素

1.1 酶解木质素的制备

1.1.1 无机碱性水溶液萃取法

把酶解秸秆制备能源酒精的残渣放入反应釜中, 加入一定量稀的碱性水溶液, 在 65 ~ 85 °C 条件下搅拌反应 1.0 ~ 2.5 h, 并保温 0.5 h, 用真空抽滤。把滤液倒入烧杯中, 加入含量为 2% 的稀硫酸, 搅拌, 并调节 pH 值至 3 左右, 70 °C 保温凝集 30 min, 此时颗粒状木质素上浮, 搅拌使上浮物下沉, 静置过夜。倾倒入烧杯中的上层清液, 再离心分离, 其后水洗 3 次, 再把所得酶解木质素放入干燥箱中, 在 60 °C 下烘干至恒质量。

1.1.2 有机溶剂萃取法

把酶解秸秆制备能源酒精的残渣放入反应釜中, 加入一定量的有机溶剂, 在 70 ~ 75 °C 条件下反应 1 h, 并保温 0.5 h, 用真空抽滤。把滤液倒入烧杯中, 加入 3 倍溶剂量的温水, 降低其溶解度, 再加入少量含量为 2% 的稀硫酸, 搅拌, 并调节 pH 值至 3 左右, 70 °C 保温凝集 30 min, 此时

颗粒状木质素上浮, 搅拌使上浮物下沉, 静置过夜。倾倒入烧杯中的上层清液, 再离心分离, 其后水洗 3 次, 再把所得酶解木质素放入干燥箱中, 60 ℃烘干至恒质量。滤液可经过减压蒸馏蒸出水, 剩余含有少量木质素的有机溶剂, 下次可重复使用。

1.2 酶解木质素的优势

酶解木质素的提取工艺过程使酶解秸秆制备能源酒精残渣中的木质素溶入溶剂, 而与其他纤维素等固体组分分离。它与传统的亚硫酸盐或碱煮法制备纸浆的木质素不同, 酶解木质素没有经过碱或亚硫酸盐的蒸煮, 较好地保留了木质素的化学活性, 比碱木质素、木素磺酸盐等含有更多的木质素成分。这种工艺对木片、草木秸秆、稻壳等农业废弃物发酵制备能源酒精残渣均适用, 对可持续发展有利。酶解木质素有广泛的应用前景。

1.3 酶解木质素的性质

酶解木质素是一种棕黑色粉末。根据相关文献所述方法, 分别选用氢氧化钠、氨水、1, 4-丁二醇和乙二醇为溶剂提取得到 4 种酶解木质素, 测定其 C, H, O 元素含量, 并对结构中的甲氧基含量进行了测定, 见表 1。酶解木质素的相对分子质量及其分布见表 2。可知用 4 种溶剂提取得到的酶解木质素的重均相对分子质量和相对分子质量分

布指数较为接近。与传统木质素的相对分子质量相比, 酶解木质素的相对分子质量较小, 这为制备木质素衍生物或用于橡胶改性提供较大的空间。

由于木质素大分子中含有一定数量的酚羟基、羧基和醚键等, 当它遇酸、碱或进行热处理时, 就变成了褐色或黑褐色。酶解木质素具有较高的化学活性, 可以与醛或酚类物质发生化学反应, 生成交联型木质素的改性树脂。在制备过程中, 没有加入亚硫酸盐或碱蒸煮, 因此酶解木质素灰分含量很低, 这种高纯度的特点将有助于改性后应用于多种行业, 尤其是作为橡胶改性的添加剂, 由于带入的杂质减少, 对提高产品性能更加有益。

2 酶解木质素的研究进展

把酶解木质素加入适量的环氧氯丙烷中, 加热溶解后再加入催化剂碱溶液, 可以得到木质素改性环氧树脂, 其耐溶剂性能大幅度提高, 因为木质素分子本身具有复杂的三维结构, 而且树脂固化成膜时环氧基和木质素的游离羟基都能与固化剂反应, 使涂膜的空间交联度较大。另外, 酶解木质素改性能够提高环氧树脂的热稳定性, 这主要是由于木质素分子三维结构的稳定性高于双酚 A, 合成的树脂固化后交联度更大。

酶解木质素聚氨酯可由酶解木质素直接和甲苯二异氢酸酯(TDI)、聚乙二醇等多元醇反应生成。酶解木质素的引入可以明显改善聚氨酯的耐老化性能, 酶解木质素聚氨酯特别适用于制备户外用品等耐老化要求较高的制品。由于木质素具有三维分子结构, 因此酶解木质素在聚氨酯中可以同时看作交联剂。和其他类型的木质素改性聚氨酯相比, 酶解木质素改性聚氨酯的制备无需经过复杂的提纯过程, 而且改性聚氨酯的性能可以根据需要方便地进行调节。

木质素及其衍生物对生物活性物质有一定的亲和力, 利用高沸醇木质素进行了酚化和胺化试验, 制得的酶解木质素酚和木质素胺对菠萝蛋白酶具有良好的吸附性能, 而且菠萝蛋白酶被吸附后仍具有较高的活性, 酶解木质素及其衍生物有望成为菠萝蛋白酶新型浓缩吸附剂或固定化菠萝蛋白酶的新型载体。

木质素结构中存在着众多的甲氧基、酚羟基

表 1 不同溶剂提取的酶解木质素的元素组成

酶解木质素	溶剂	有机元素含量/ %			甲氧基含量/ %
		C	H	O	
SL	氢氧化钠	57.24	5.83	34.31	9.36
AL	氨水	55.27	6.01	36.90	8.50
BL	1, 4-丁二醇	63.14	6.50	29.14	9.04
GL	乙二醇	59.87	5.83	32.25	8.81

注: SL 为以氢氧化钠为溶剂提取获得的酶解木质素; AL 为以氨水为溶剂提取获得的酶解木质素; BL 为以 1, 4-丁二醇为溶剂提取获得的酶解木质素; GL 为以乙二醇为溶剂提取获得的酶解木质素。

表 2 酶解木质素相对分子质量及其分布指数

酶解木质素	溶剂	数均相对分子质量	粘均相对分子质量	重均相对分子质量	Z 均相对分子质量	相对分子质量分布指数
SL	氢氧化钠	939	1 047	1 124	1 338	1.20
AL	氨水	1 044	1 241	1 290	1 572	1.24
BL	1, 4-丁二醇	1 167	1 284	1 544	1 995	1.32
GL	乙二醇	973	1 220	1 258	1 597	1.29

注: 同表 2。

和羰基等极性基团,其可以像炭黑一样用作橡胶的补强剂。木质素取代部分炭黑应用于橡胶工业有两大好处:木质素价格远比炭黑便宜,木质素的密度比炭黑小。橡胶制品在生产过程中大多以体积来计量,使用木质素可节省生胶和其它配合剂的用量,而木质素的价格比生胶和大多数配合剂低得多,从而降低了成本。酶解木质素较好地保留了木质素的化学活性,酶解木质素及其衍生物添加到橡胶中取代部分炭黑作为补强剂和改性剂可以改善橡胶的性能,尤其是耐老化性能。

木质素的化学结构有利于对苯酚的吸附。酶解木质素作为采用一种新型工艺制得的木质素产品,经实验证明,具有比焦木素更强的吸附苯酚的能力,尤其是经过分子设计改性的木质素对染料以及铅、铬等重金属离子吸附量很高,有望成为多种污水的处理剂。

酶解木质素含有较多的活性基团,可以按照分子设计的思路合成不同性能的酶解木质素改性环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂。由于木质素自身分子结构的特点,木质素改性产物的耐紫外线性能和耐热性能良好,调节配方可以有效地提高木质素改性高聚物的耐溶剂性能,因此高沸醇木质素作为涂料、胶粘剂的添加剂有广阔的应用前景。

3 酶解木质素在橡胶中的应用

3.1 酶解木质素改性丁苯橡胶

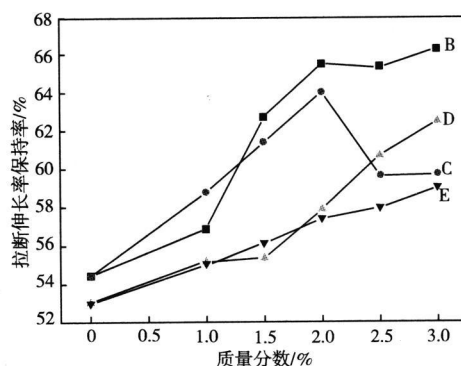
丁苯橡胶(SBR)是不饱和的非极性橡胶,而木质素含有大量极性基团,两种物质的极性差别较大。利用酶解木质素改性 SBR 时,木质素以大小、形状不一的形式分散在 SBR 基体中,当木质素的聚集体比较小时,与 SBR 基体的结合比较好;木质素的聚集体比较大时,与 SBR 基体基本是分离的。这是因为木质素与橡胶共混时,当木质素的聚集体较小时,尺寸效应使其与基体相容性好;当聚集体较大时,极性的差别使两者不能很好的相容。而采用木质素-聚苯乙烯乳液共沉物对 SBR 改性时,木质素-聚苯乙烯乳液共沉物能较好地分散到橡胶中,共混物看不出大的孔洞,这是由于聚苯乙烯包裹木质素在机械混炼的作用下,聚苯乙烯能够与 SBR 基体较好地连接,形成物理交联点,把木质素与橡胶基体连接起来。

3.2 酶解木质素作为橡胶的辅助防老剂

防老剂是一种纯化合物或几种化合物的混合物,被广泛的应用于橡胶、塑料、化纤高分子材料及石油化工和食品加工中。橡胶制品的老化是指在加工、贮存和使用过程中,由于受氧、日光以及周期性应力等综合因素的影响,而逐渐失去原有的优良性能。为了阻止橡胶老化或改善其耐老化性能,人们在橡胶的降解与稳定等方面进行了广泛而深入地研究。

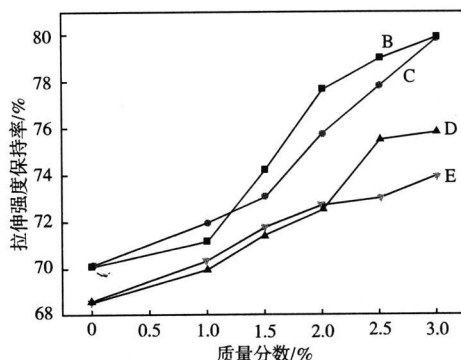
本课题组对比分析了在 SBR 中使用木质素和防老剂 RD 的耐热氧老化效果。图 1 和图 2 分别为防老剂 RD 和木质素胶料经过 $100^{\circ}\text{C} \times 48\text{ h}$ 和 72 h 老化后,胶料的拉断伸长率保持率和拉伸强度保持率变化情况。

由图 1 可知,随着木质素用量的增大,含木质



B—加入木质素胶料老化 48 h 后的拉断伸长率保持率;C—加入防老剂 RD 胶料老化 48 h 后的拉断伸长率保持率;D—加入木质素胶料老化 72 h 后的拉断伸长率保持率;E—加入防老剂 RD 胶料老化 72 h 后的拉断伸长率保持率。

图 1 防老剂用量对 SBR 胶料拉断伸长率保持率的影响



B—加入木质素胶料老化 48 h 后的拉伸强度保持率;C—加入防老剂 RD 胶料老化 48 h 后的拉伸强度保持率;D—加入木质素胶料老化 72 h 后的拉伸强度保持率;E—加入防老剂 RD 胶料老化 72 h 后的拉伸强度保持率。

图 2 防老剂用量对 SBR 胶料拉伸强度保持率的影响

素的 SBR 胶料老化 48 h 和 72 h 后的拉断伸长率保持率均逐渐提高, 而加入防老剂 RD 的 SBR 胶料老化 48 h 后拉断伸长率保持率先上升到某一数值然后再下降, 并趋于平稳; 老化 72 h 后 2 种胶料的拉断伸长率保持率均逐步上升。由图 2 可知, 2 种胶料的拉伸强度保持率均随着防老剂用量的增大而上升; 木质素用量大于 2% 后, 老化 72 h 后的胶料拉伸强度保持率要比使用防老剂 RD 的胶料高。

在老化过程中, 木质素有可能与橡胶进一步发生交联反应, 即后硫化效应, 导致体系交联密度增大, 而且羟甲基化木质素之间可能发生一定程度的固化反应, 导致补强相自身强度的提高, 从而使整个体系的拉伸强度和硬度增大, 拉断伸长率下降。由于木质素中含有较多的活性酚羟基, 可捕获热氧化过程中生成的游离基, 从而终止链式反应, 使其在大量填充后可显著提高橡胶的耐老化性能。酶解木质素比碱木质素、木素磺酸盐等具有更好的化学活性和更广的发展空间, 目前尚没有酶解木质素作为橡胶辅助防老剂的报道, 本课题组正在进行这一方面的研究。

4 结语

自 20 世纪 70 年代后期开始, 国内外陆续出现了许多木质素改性橡胶工业制品, 如轮胎(胎面胶)、胶鞋(大底)和电线电缆等, 木质素在橡胶中的应用呈持续增长的趋势。在不久的将来, 木质素这一无毒、价廉、来源永不枯竭的“绿色橡胶助剂”将会给世界橡胶工业发展带来巨大的推动作用。

酶解木质素具有纯度高、灰分含量低、活性高等优点, 其作为橡胶的补强剂已进行了部分的研究探索, 而作为橡胶的偶联剂和阻燃剂的研究还未开展, 今后可有针对性地在这 2 个方面进行研究。另外酶解木质素衍生物, 尤其是木质素聚氮

酯、木质素环氧树脂等精细产品的应用开发研究将进一步拓展酶解木质素在橡胶工业中的应用空间。经过福州大学程贤甦课题组的多年努力, 2008 年 5 月酶解木质素分离提取研究通过了福建省科技厅的成果鉴定, 2008 年年底顺利的完成了年产 300 t 的中试规模试验和中试鉴定, 效果良好, 现在可以小批量向企业提供产品, 2009 年年底将建成年产 3 000 t 酶解木质素生产线, 欢迎有兴趣的橡胶制品企业推广应用这种绿色新材料。

致谢: 感谢中国科学院广州化学所纤维素开放实验室基金项目(LCLC-2004-158)和福建省发改委发明专利转化基金项目(No. 827025)资助。

参考文献: 略

美政府拨款支持废轮胎的处置

据美国《橡胶世界》报道, 最近美国密西西比州的派因贝尔特(Pine Belt)地区固体废物管理处收到 17.5 万美元补偿金, 用于支持该地区的废轮胎收集计划。这笔资金是由密西西比州环境质量管理局下拨的, 提供给温顿县、琼斯县和佩里县以及哈蒂斯堡市和劳雷尔市的废轮胎收集和管理工作。

近年, 美国联邦政府加强了废轮胎的回收再利用工作, 相继颁布了《轮胎回收利用法》和《废轮胎回收处理再利用法规》等, 由各州政府设立专项基金用于废轮胎的收集、管理和处置。按照密西西比州政府的规定, 轮胎经销商每销售一条新轮胎, 要代政府向消费者征收 1.75 美元的费用, 然后将这笔款项再转入政府专用的基金账户, 作为废轮胎的处置基金。

国 毅

欢迎订阅《橡胶科技市场》
欢迎在《橡胶科技市场》上刊登广告