



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104781310 B

(45)授权公告日 2017.06.20

(21)申请号 201380058069.3

(22)申请日 2013.09.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104781310 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(30)优先权数据
10-2012-0099291 2012.09.07 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/008095 2013.09.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/038896 KO 2014.03.13

(73)专利权人 南在度
地址 韩国首尔市江南区开浦路516住公小
区609-202
专利权人 金东宽

(72)发明人 南在度 金东宽 南俊勋

(74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

代理人 蔡晓红

(51)Int.Cl.

C08H 7/00(2012.01)

C07G 1/00(2011.01)

C08L 97/00(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

(56)对比文件

US 20110054154 A1,2011.03.03,

JP 特表2012-515241 A,2012.07.05,

CN 1340555 A,2002.03.20,

T.Hatakeyama等.“Phase transitions of lignin-based polycaprolactones and their polyurethane derivatives”.《Polymer》.2002,第43卷第1177-1182页.

Nguyen Dang Luong等.“An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis”.《Polym.Bull.》.2011,(第68期),第879-890页.

审查员 李爽娜

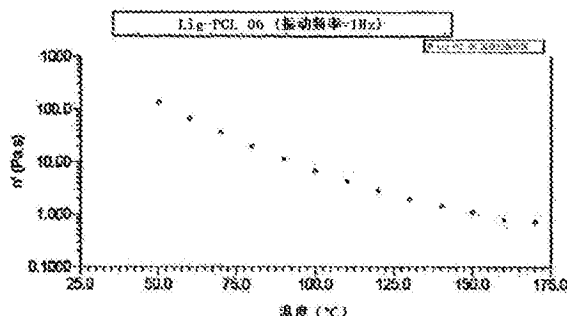
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54)发明名称

一种热塑性木质素缩聚物及其制备方法

(57)摘要

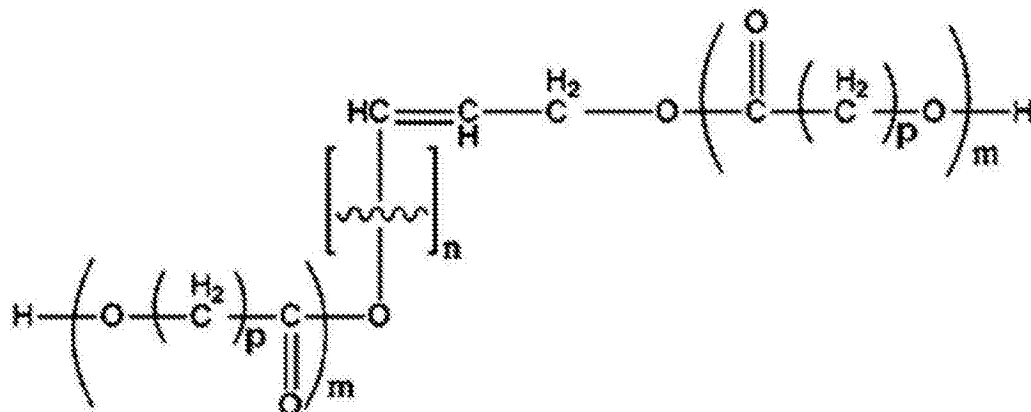
本发明涉及一种在一般熔融加工温度下,不产生任何烟气或气味,并在加热至200℃以上时可测量熔熔点的热塑性木质素缩聚物及其制备方法。本发明所涉及的热塑性木质素缩聚物通过使木质素所含的羟基活性基选择性地被激活而抑制交联反应,并以线性或接枝线性使其生长为缩聚物的反应方法制备而成。



1. 一种热塑性木质素缩聚物的制备方法, 其特征在于, 通过内酯类化合物与木质素之间的反应而包含制备中间体的阶段, 并将所述中间体与在酰氯、酸二酐、二元酸中具有2个以上的酸活性基的反应物实施聚酯化;

其中, 所述中间体包含化学式1的结构,

[化学式1]



所述的在化学式1中, m 、 n 为大于1的整数, p 为取值范围在1-20之间的整数, 表示反复单位, 而“ $\sim$ ”是指木质素聚合单体;

其中, 所述热塑性木质素缩聚物的平均分子量在4000-600000之间, 在180℃温度环境下熔融粘度低于10000Pa.s;

其中, 所述热塑性木质素缩聚物的重量减少量在180℃温度环境下小于2%, 玻璃转变温度或软化温度在120℃-180℃之间。

2. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 将所述的中间体与所述的反应物在木质素的羟基当量与所述的反应物当量之间的比率, 即[反应物当量]:[木质素当量]为1:1-10:1的范围内实施液状反应。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 将二醇或多元醇在[二醇或多元醇当量]:[木质素当量]为0.1:1-10:1的当量比率范围内额外混合而实施反应后, 将中间链以共聚物形式包含在木质素缩聚物之间, 或诱导木质素缩聚物的线性生长。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的反应在无反应溶剂或极性反应溶剂中实施。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的反应在胺类催化剂或有机金属催化剂中实施。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 中间链以共聚物形式包含在所述热塑性木质素缩聚物的主链之间。

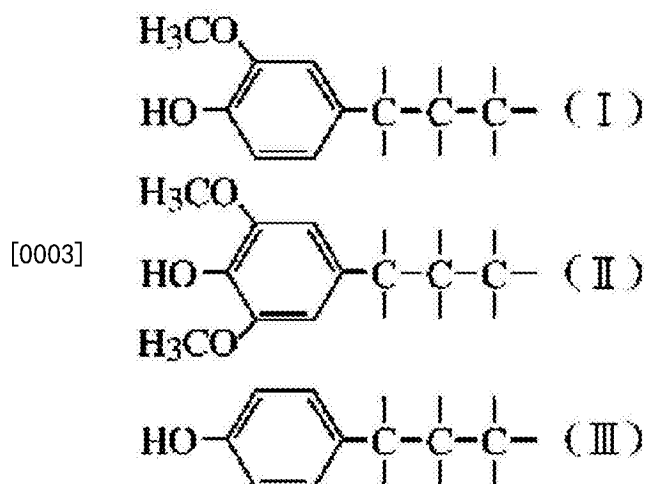
一种热塑性木质素缩聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可熔融加工的热塑性木质素缩聚物及其制备工程。

背景技术

[0002] 木质素、纤维素和半纤维素是构成木质纤维素生物质的三大重要组成部分。木质素是与除纤维素之外的碳水化合物结合而存在的苯丙烷聚合物,化学结构以3种苯丙烷(见以下化学式I-III)为构成单位,经复杂过程聚合成树枝状结构。



[0004] 因此,即使其化学结构不太明确,但其应主要位于C₁₈H₂₄O₁₁与C₄₀H₄₅O₁₈之间。

[0005] 木质素在针叶树和阔叶树中所占的含量分别为25-30%和20-25%,是在生物质生产工程、硫酸盐(Kraft)纸浆工程中得到的大量副产物。

[0006] 例如,黑液是在硫酸盐纸浆工程中使木材脱木质化(delignification)时所产生的废弃物。该黑液含有液状木质素残留物、半纤维素、无机化合物等成分。木质素从这种黑液中萃取而得到。(见图1)

[0007] 黑液在全球范围内作为副产物生产,年产量约为1亿吨。由于黑液处理工程所需的成本极高,且会造成环境污染,该处理方法尚有诸多难题。该黑液所含的木质素含量非常大,估计约为3000万吨/年。

[0008] 从目前的现实情况来看,在全球范围内所萃取的木质素当中,99%以上均被燃烧处理,只有1%左右的木质素被用于农药载体、混凝土附加剂、表面活性剂、吸附剂、肥料、橡胶添加剂、碳颗粒原料等。此外,已有多种方法来应用木质素,如将木质素分解并用作苯酚-甲醛树脂的原料,或将木质素作为调配成分与脲醛树脂、环氧树脂、聚丙烯、聚苯乙烯等商业用高分子混合在一起。然而,这种木质素仅作为物理性添加剂不具有热稳定性及热塑性高分子所具有的特点,难以扩大其应用范围,只有极少数量的木质素才可用于研究领域。如图1所示,从黑液中萃取的木质素呈现棕红色粉末的状态,天然木质素萃取物作为热硬化性高分子不具有热塑性,因此,即使出现升温也保持固体状态,无法进行熔融加工。

[0009] 若对木质素萃取物进行加热,木质素就会变为黑色粉末状态(见图2)。就是说,即使加热也不会被熔融,会产生烟气及气味,呈粉末状态。此外,由于天然木质素萃取物包含

低分子,当加热至100℃时会产生烟气和气味。天然木质素因具有亲水性而无法与一般高分子相容,因此,即使其与一般高分子混合也难以获得优秀的物理性质。

[0010] 之所以从技术上难以获得具有热塑性的木质素物质,是因为木质素含有至少两个以上的多羟基活性基。若两个以上的活性基参与反应,会发生三维交联反应而生成热硬化性物质。如上所述,一旦发生交联反应的物质就无法进行熔融加工。通过硫酸盐纸浆工程从木材萃取物中获取的木质素,作为热硬化性材料,无法进行熔融加工。

[0011] 热塑性物质是指因升温变为液状的高分子或缩聚物。目前,大量研究认为,若木质素具有热塑性,其应用范围有望大幅扩大。

[0012] 例如,韩国专利公开第1991-0018395号中,公开了得到热塑性木质素的方法,即通过萃取经蒸汽爆发的木质纤维素而取得残余的不溶性木质纤维素后,用酒精或苛性碱溶液萃取不溶性木质纤维素,并从其萃取物中收回木质素后,用卤化碳容积处理而取得热塑性木质素。依据本方法所收回的热塑性木质素的平均分子量为800-1000道尔顿,熔融点范围约为125℃-135℃。不过该方法仅将具有热塑性的木质素从天然物中分离/收回,只能获得极少的热塑性木质素,从经济角度上不合算,且无法调整分子量,因此,仅靠天然木质素的物理性质,不能实现其商业化。此外,因为木质素的耐热性较差,若将其加热至一般的高分子熔融加工温度即180℃,木质素就被分解而产生严重的烟气和气味,从而无法测量粘度,也无法正常进行普通加工。

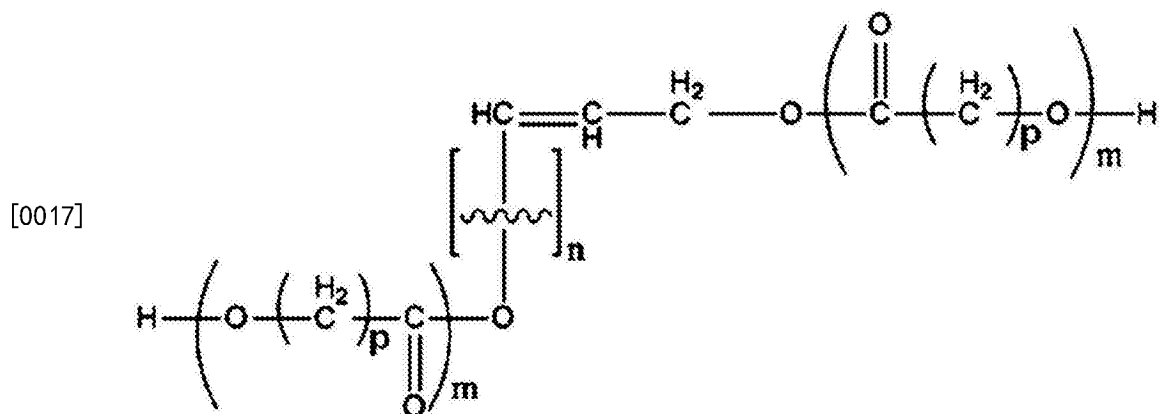
[0013] 同时,国际专利公开第W02012/038259号中则提出碳纤维的制备方法,即从木材中萃取木质素后,从被萃取的木质素中将热塑性木质素用溶剂溶解而分离/收回后,再经碳化工程而制备碳纤维。具体来讲,该公开中介绍了经高温稳定化过程后玻璃转变温度为90-160℃、分散度低于28、含灰量小于1% (按重量计)、挥发成分含量小于1% (按重量计)的热塑性木质素。然而,上述的木质素为天然木质素,天然木质素富含热硬化性木质素,而热塑性木质素含量极少,从经济角度上不合算,而且从天然木质素中获取的热塑性木质素具有水溶性,分子量不大,难以成功实现其商业化。

发明内容

[0014] 若能将天然木质素中的热硬化性木质素及热塑性木质素都经化学反应连接而转变为热塑性木质素,其经济效应及效用价值会大幅增加。因此,本发明的目的在于提供一种通过实施木质素的化学反应提供耐热性强、粘度不超过特定范围的热塑性木质素缩聚物高分子。

[0015] 本发明为了实现上述目的,提供一种经内酯类化合物及木质素的反应而制备的、包含化学式1结构的热塑性木质素缩聚物。

[0016] [化学式1]



[0018] 在化学式1中, m 、 n 、 p 为大于1的整数,表示反复单位,而“”是指木质素聚合单体。

[0019] 所述热塑性木质素缩聚物的平均分子量(按重量计)在4000-600000之间,熔融粘度在180℃的温度环境下为10000Pa.s以下。

[0020] 根据本发明的优选实施例,所述热塑性木质素缩聚物的重量减少量在180℃的温度环境下为2%以下,玻璃转变温度或软化温度在120℃-180℃之间。

[0021] 根据本发明的优选实施例,所述木质素缩聚物可将中间链以共聚物或接枝聚合物形式包含在木质素缩聚物的主链之间。

[0022] 根据本发明的优选实施例,所述的木质素缩聚物通过实施内酯类化合物与木质素的反应,并经中间体的制备过程而制备。

[0023] 同时,本发明还能包括将该中间体与在酰氯、酸酐、二元酸中具有2个以上的酸活性基的反应物实施聚酯化,或将该中间体与在具有两个以上的二异氰酸盐活性基团中被选的一个以上的反应物实施聚氨酯反应的阶段。

[0024] 所述的木质素可能是通过将在硫酸盐纸浆工艺中产生的废弃物萃取而得到的木质素。

[0025] 根据本发明的优选实施例,可将所述的中间体与所述的反应物在木质素的羟基当量与所述的反应物当量之间的比率,即[反应物当量]:[木质素当量]为1:1-10:1的范围内实施液状反应。

[0026] 根据本发明的优选实施例,可将二醇或多元醇在[二醇或多元醇当量]:[木质素当量]为0.1:1-10:1的当量比率范围内额外混合而实施反应后,将中间链以共聚物或接枝聚合物形式包含在木质素缩聚物之间,或诱导木质素缩聚物的线性生长。

[0027] 所述的反应可在无反应溶剂或极性反应溶剂中实施。

[0028] 优选地,所述的反应在胺类催化剂或有机金属催化剂中实施。

[0029] 根据本发明的另一个方面,本发明提供包括所述木质素缩聚物的高分子成型品。优选地,每100重量份高分子包含1-60重量份的木质素缩聚物。

[0030] 本发明的有益效果是:根据本发明,木质素具有热塑性,可进行熔融加工,可进行一般热塑性塑料成型工艺即挤压、注塑、纺丝、压延、真空成型、冲压工艺等,可作为高分子树脂用于汽车、电气电子、土木、建筑、日常用品等诸多领域,对木质素的需求会大幅增大。此外,通过与现有高分子混合,可提升环保性,可降低材料成本。同时,耐热性、强度、弹性、冲击强度、软化点、热变形温度均有望得以增强。

附图说明

[0031] 图1图示在硫酸盐纸浆工艺中作为副产物产生的黑液、木质素沉淀后的黑液试样及经最终萃取后干燥的木质素粉末的照片；

[0032] 图2图示将图1所示的木质素加热至200℃时呈现试样的照片；

[0033] 图3图示在多种频率中以温度函数(升温速度为3℃/min)为条件测量的介电常数(A)、损耗因子(B)、离子电导率(C)、纯木质素、分别加热至100℃和200℃的木质素以及针对木质素缩聚物的DSC分析结果；

[0034] 图4图示将在本发明的优选实施例中得到的木质素缩聚物加热至200℃时呈现试样的照片；

[0035] 图5图示将在本发明的优选实施例中得到的木质素缩聚物的粘度按温度测量的结果；

[0036] 图6图示通过利用TGA方法将实施例1的木质素缩聚物与硫酸盐纸浆木质素(比较例)的重量减少进行比较的结果；

[0037] 图7图示对在实施例2中制备的木质素缩聚物的FT-IR测量结果；

[0038] 图8为通过利用本发明所涉及的木质素缩聚物制备的注塑式样照片；

[0039] 图9为表示包含纯PP及木质素缩聚物的PP复合材料的熔融特征的图表；

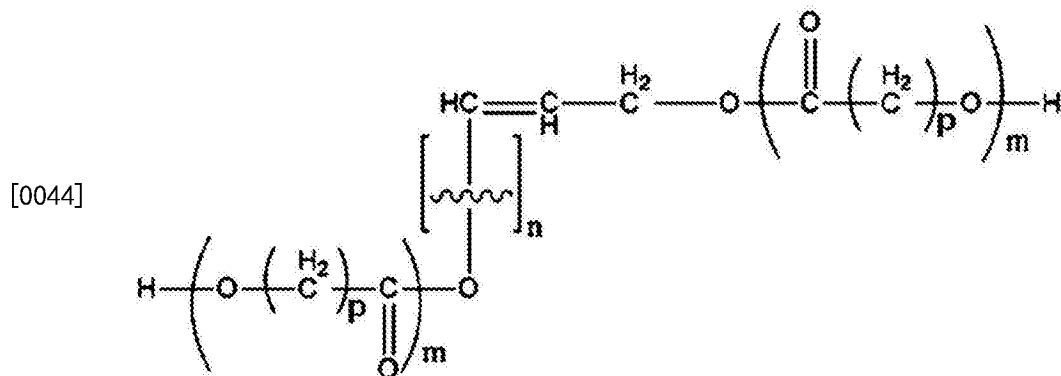
[0040] 图10至图12为在聚丙烯、麻纤维及木质素缩聚物的含量均不同的状态下制备式样后,对其抗张强度、伸长率及拉伸模量分别进行比较的图表。

具体实施方式

[0041] 本发明所涉及的热塑性木质素缩聚物在一般的熔融加工温度环境下不产生任何烟气或气味,即使加热至180℃以上也可测量熔融粘度。

[0042] 本发明所涉及的木质素缩聚物的平均分子量(按重量计)在4000-600000之间,熔融粘度在180℃的温度环境下为10000Pa.s以下,通过实施内酯类化合物与木质素的反应而制备,并将化学式1的结构包含在主链中。

[0043] [化学式1]



[0045] 在所述化学式1中,m、n、p为大于1的整数,表示反复单位,而“”是指木质素聚合单体。

[0046] 所述的m为来源于内酯类化合物的反复单位,n为来源于木质素的反复单位,p为在内酯类化合物中亚甲基的反复单位。m及n可按木质素缩聚物的分子量调整,因此,其上限值

没有特别意义。所述的p由内酯类化合物的碳原子数量决定,为1至20,优选为1至10。

[0047] 所述的熔融粘度越低越优选,因此,其下限值没有特别意义,供参考,其下限值为1Pa.s以上。

[0048] 优选地,所述的熔融粘度通过使用锥-板 (cone-and-plate) 或板-板流变仪 (plate-plate rheometer) 以10rad/s的速度在升温为5℃/min的环境下测量。

[0049] 根据本发明的优选实施例,由于其他热塑性木质素缩聚物发生玻璃转变温度与高分子的软化温度重叠的现象,因此仅靠DSC (differential scanning calorimetry) 难以区别两种温度。因此,通过利用介电 (dielectric) 分析法在10Hz下测量后,介电常数 (permittivity) 值达到5时的温度被视为玻璃转变温度或软化温度,此时,玻璃转变温度或软化温度在120℃-160℃之间。(见图3)

[0050] 本发明所涉及的热塑性木质素缩聚物通过使木质素所含的羟基活性基选择性地激活而抑制交联反应,并通过以线性或接枝线性将其生长为缩聚物的反应方法而制备。

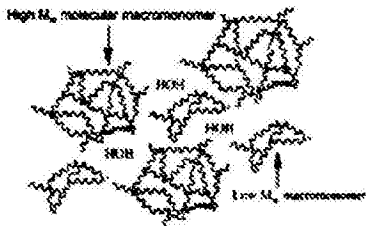
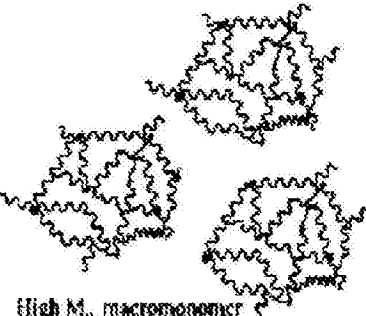
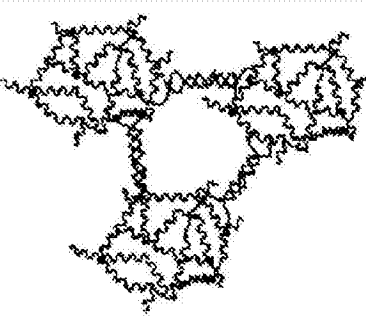
[0051] 木质素分子所含的羟基数量根据分子量的不同而不同。如果说经硫酸盐纸浆工艺而得到的木质素分子量在2000-3000之间,其所含的羟基数量可能约为15-20个。优选地,仅以其中2-10个羟基为对象,使其选择性地反应而连接木质素分子。更优选地,可使2-5个羟基参加反应。

[0052] 本发明所涉及的热塑性木质素缩聚物在升温时处于熔融状态。(见图4) 此外,经特殊的预处理工艺而仅将热塑性部分处于未分离/收回状态的天然木质素无法测量粘度,不过,所述热塑性木质素缩聚物的粘度随温度的升高而减少。尤其是,在超过熔融加工温度即180℃的温度环境下,粘度可能为10000Pa.s以下。(见图5)

[0053] 表1介绍木质素分子的图式结构、因温度变化而出现的结构变化以及所述热塑性木质素缩聚物的图式结构。

[0054] 表1

[0055]

物质	图式结构	特征
木质素		被交联的低分子量、高分子量木质素、水、不纯物
加热至 80-125℃ 的木质素		低分子量木质素及水蒸发
加热至 150℃ 以上的木质素		木质素交联
内酯类化合物		可选择性使用
酰氯、酸二酐、二元酸或二异氰酸盐		
热塑性木质素缩聚物		

[0056] 如表1所示,根据本发明的优选实施例,将所述的木质素与内酯类化合物实施反应而制备中间体后,将该中间体与在酰氯、酸二酐、二元酸中具有2个以上的酸活性基的反应物实施聚酯化,或将该中间体与在具有两个以上的二异氰酸盐活性基团中被选的一个以上的反应物实施聚氨酯反应而制备热塑性木质素缩聚物。其具体顺序及内容如下:

[0057] 首先,根据本发明的一个实施例,具有两个以上与木质分子内羟基反应的酸活性基的多功能酸(acid)基团物质包括酰氯、酸二酐或二元酸。

[0058] 酰氯的具体包括丁二酰氯、戊二酰氯、己二酰氯、庚二酰氯、辛二酰氯、壬二酰氯、癸二酰氯,1,9-壬烷二甲酸及1,10-癸二羧酸、乙二酰氯、丙二酰氯、间苯二酰氯、对苯二甲酰氯等。

[0059] 酸二酐(dianhydrides)类物质包括但不限于顺丁烯二酸酐(maleic anhydride)、苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride)、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride)、1,4,5,8-四羧酸二酐(1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、3,4,9,10-茚四羧酸二酐(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)、4,4'-二苯醚二酐(4,4'-oxydiphthalic dianhydride)、4,4'-双酚A型二酐二酐(4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride)、2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride)等。

[0060] 二元酸(diacids)包括但不限于对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、癸二酸、甲基丙烯酸(MAA;methacryl acid)、丁二酸(succinic acid)、十二烷二酸(dodecanedioic acid)、二聚酸(dimer acid)、氢化二聚酸(hydrogenated dimer acid)、顺丁烯二酸(maleic acid)、己二酸(adipic acid)、二亚油酸(dilinoic acid)等。

[0061] 此外,具有两个以上与木质分子内羟基反应的二异氰酸盐活性基的反应物包括但不限于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI;methylene di-isocyanate)、甲苯二异氰酸酯(TDI;toluene di-isocyanate)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI;isophorone di-isocyanate)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI;hexamethylene di-isocyanate)、间苯二甲撑二异氰酸酯(XDI;xylene di-isocyanate)等。

[0062] 根据本发明的优选实施例,可将所述的中间体与所述的反应物在木质素的羟基当量与所述的反应物当量之间的比率,即[反应物当量]:[木质素当量]为1:1-10:1的范围内实施液状反应。

[0063] 此外,根据本发明的优选实施例,可将二醇或多元醇在[二醇或多元醇当量]:[木质素当量]为0.1:1-10:1的当量比率范围内额外混合并实施反应后,将中间链以共聚物或接枝聚合物形式包含在木质素缩聚物之间,或诱导木质素缩聚物的线性生长。

[0064] 二醇或多元醇包括但不限于二甘醇、1,4-丁二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚酯多元醇、丙三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、1,1,1-三羟甲基氨基甲烷等。作为内酯类化合物的具体示例,使用己内酯的反应式如下:首先,木质素与己内酯实施聚合反应而生成木质素类聚己内酯。

[0065] 如表1所示,根据本发明的优选实施例,将所述的木质素与内酯类化合物实施反应而制备中间体后,将该中间体与在酰氯、酸二酐、二元酸中具有2个以上的酸活性基的反应物实施聚酯化,或将该中间体与在具有两个以上的二异氰酸盐活性基团中被选的一个以上的反应物实施聚氨酯反应而制备热塑性木质素缩聚物。其具体顺序及内容如下:

[0066] 首先,根据本发明的一个实施例,具有两个以上与木质分子内羟基反应的酸活性基的多功能酸(acid)基团物质包括酰氯、酸二酐或二元酸。

[0067] 酰氯的具体包括丁二酰氯、戊二酰氯、己二酰氯、庚二酰氯、辛二酰氯、壬二酰氯、癸二酰氯、1,9-壬烷二甲酸及1,10-癸二羧酸、乙二酰氯、丙二酰氯、间苯二酰氯、对苯二甲酰氯等。

[0068] 酸二酐(dianhydrides)类物质包括但不限于顺丁烯二酸酐(maleic anhydride)、苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride)、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐

(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride)、1,4,5,8-四羧酸二酐(1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、3,4,9,10-萘四羧酸二酐(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)、4,4'-二苯醚二酐(4,4'-oxydiphthalic dianhydride)、4,4'-双酚A型二醚二酐(4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride)、2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride)等。

[0069] 二元酸(diacids)包括但不限于对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、癸二酸、甲基丙烯酸(MAA;methacryl acid)、丁二酸(succinic acid)、十二烷二酸(dodecanedioic acid)、二聚酸(dimer acid)、氢化二聚酸(hydrogenated dimer acid)、顺丁烯二酸(maleic acid)、己二酸(adipic acid)、二亚油酸(dilinoleic acid)等。

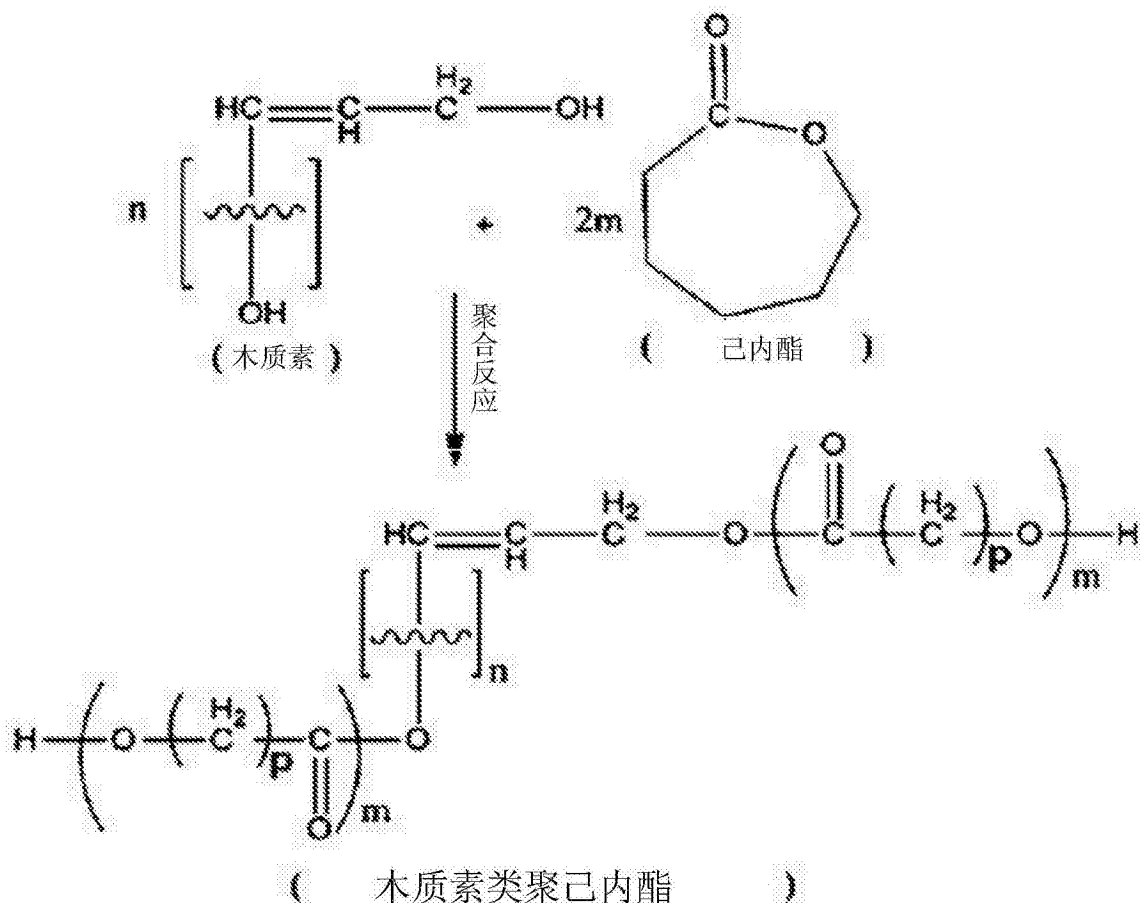
[0070] 此外,具有两个以上与木质分子内羟基反应的二异氰酸盐活性基的反应物包括但不限于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI;methylene di-isocyanate)、甲苯二异氰酸酯(TDI;toluene di-isocyanate)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI;isophorone di-isocyanate)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI;hexamethylene di-isocyanate)、间苯二甲撑二异氰酸酯(XDI;xylene di-isocyanate)等。

[0071] 根据本发明的优选实施例,可将所述的中间体与所述的反应物在木质素的羟基当量与所述的反应物当量之间的比率,即[反应物当量]:[木质素当量]为1:1-10:1的范围内实施液状反应。

[0072] 此外,根据本发明的优选实施例,可将二醇或多元醇在[二醇或多元醇当量]:[木质素当量]为0.1:1-10:1的当量比率范围内额外混合并实施反应后,将中间链以共聚物或接枝聚合物形式包含在木质素缩聚物之间,或诱导木质素缩聚物的线性生长。

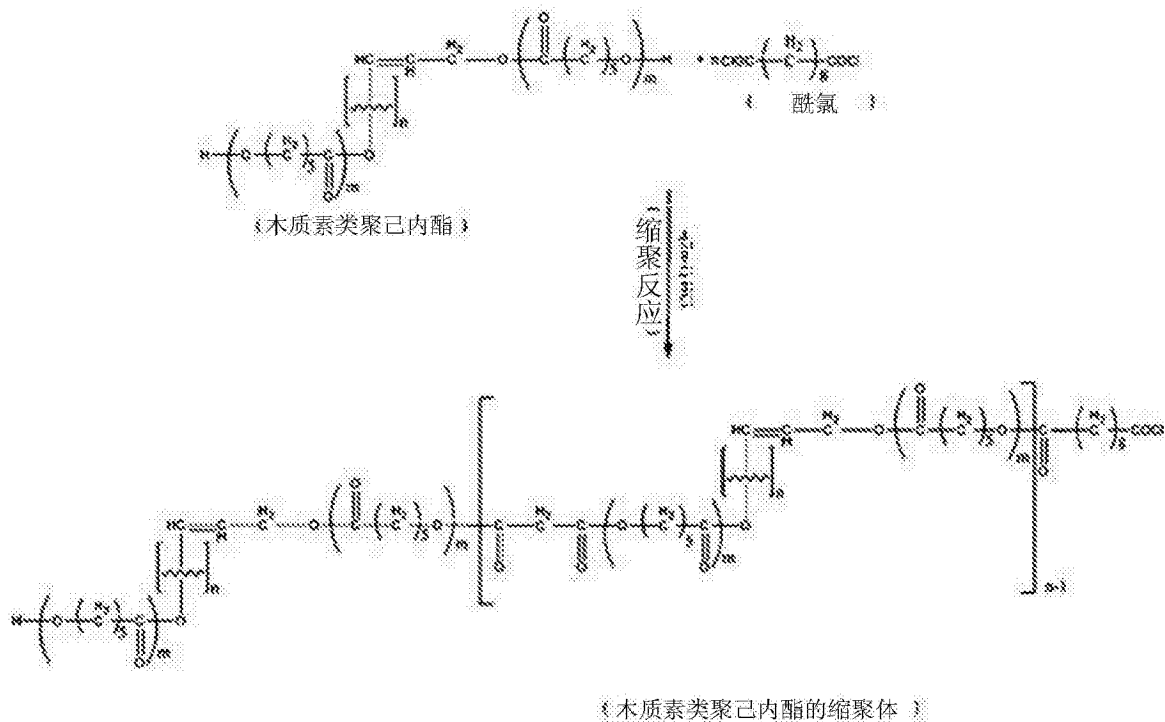
[0073] 二醇或多元醇包括但不限于二甘醇、1,4-丁二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚酯多元醇、丙三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、1,1,1-三羟甲基氨基甲烷等。作为内酯类化合物的具体例子,使用己内酯的反应式如下:首先,木质素与己内酯实施聚合反应而生成木质素类聚己内酯。

[0074]



[0075] 这种木质素类聚己内酯与酰氯反应而可生成木质素类聚己内酯的缩聚体。

[0076]



[0077] 本发明中,与木质素反应而生成热塑性木质素缩聚物的物质,即酰氯、酸二酐或二

元酸等具有两个以上的酸活性基的反应物或具有两个以上二异氰酸盐基的反应物和相互混合而使用或任意调整顺序。例如,按顺次实施与多功能酸的反应、与多元醇的反应及与木质素的反应,或将多元醇及木质素同时与多功能酸实施反应而生长木质素分子时间的链,该反应不受特别的限制。

[0078] 所述的反应在无溶剂的状态下,或用溶剂将各个反应物溶解后,基于反应物特征的考虑,可在60-150℃的温度环境下在10分钟-4小时内实施反应。反应溶剂可采用极性有机溶剂,如二甲基乙酰胺、DMSO等。

[0079] 催化剂可采用普通的胺类催化剂或有机金属催化剂。胺类催化剂包括二甲基环己胺、四甲撑二胺、五甲基二乙烯三胺、四甲基乙二胺、三乙胺、四甲基丁二胺(TMBDA)、五甲基二丙烯三胺、N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇氨、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪等。

[0080] 有机金属催化剂可采用汞、铅、锡(例:二月桂酸二丁基锡)、铋(例:铋辛酸酯)、锌等的有机金属催化剂。

[0081] 所述木质素缩聚物与商业用高分子混合后,经挤压及注塑工艺,用于制备复合材料。

[0082] 具体来讲,本发明所涉及的木质素缩聚物与聚丙烯、聚乙烯,聚氯乙烯,聚乙烯对苯二酸酯等商业用树脂混合而用于制备成型品。

[0083] 基于成型品所应具有的物理性质,可添加在相关行业通常使用的其他增强材料。尤其是,为了改善机械性质及难燃性等,可将环保型麻纤维、竹纤维等从天然物获取的纤维、纤维素纤维等作为增强材料用于混合,建议将其作为纳米增强材料与蒙脱石、碳纳米管、石墨烯氧化物、还原氧化石墨烯、石墨烯等配合。

[0084] 优选地,本发明所涉及的热塑性木质素缩聚物的混合量为每100重量份高分子包含1-60重量份,更优选地,包含5-30重量份,但其混合量不受特别的限制,而按所需的物理性质进行调整。

[0085] 下面代表性的实施例是为了更好地说明本发明,而非用于限制本发明的保护范围。

[0086] <实施例1>

[0087] 硫酸盐纸浆木质素的制备

[0088] 将1000ml黑液(pH=12,Moorim P&P,韩国)在60℃的温度环境下,用二氧化碳净化(Purging)30分钟后,将该溶液的pH调整为9时就开始产生沉淀物。将该溶液大力搅拌后,添加0.2M矾5000ml而将pH调整为4。过滤沉淀物并真空干燥48小时得到硫酸盐纸浆木质素。

[0089] 木质素缩聚物的制备

[0090] 在60℃的温度条件下,将2.5g硫酸盐纸浆木质素(数均分子量6500,按重量计的平均分子量4700)在22.5ml二甲基乙酰胺(DMAc;Junsei Co.,日本)里溶解1小时,并将己内酯(CL)在[CL]/[OH]lignin当量比率为2的范围内添加到木质素溶液中。然后,在80℃的温度环境下实施反应后,将癸二酰氯(SC;C10H16O2Cl2,Sigma-Aldrich)以20%(按重量计)溶解在相同溶剂里。

[0091] 将所述的两种溶液混合并将[酸]/[OH]lignin当量比率调整为1,将少量三乙胺(TEA;Sam Chun Co,韩国)作为催化剂慢慢地添加到溶液中。然后,将反应混合液加热至100

℃并搅拌。这样制备的木质素缩聚物的平均分子量(按重量计)被确认为9600左右。

[0092] 粘度测量

[0093] 在实施例1中所制备的木质素缩聚物粘度通过使用锥-板 (cone-and-plate) 粘度计测量了因温度变化而引致的粘度变化 (Amplitude $\gamma=3\%$, Angular Frequency $\omega=10\text{rad/s}$, 温度 $=30-200^\circ\text{C}$, Temp. Rate $=5^\circ\text{C/min}$)。结果为如图5所示,从图5中可知,在实施例1中的木质素缩聚物在 90°C 温度环境下其熔融粘度为小于 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$,而在 180°C 温度环境下熔融粘度小于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$,属于热塑性,可进行熔融加工。

[0094] 重量减少

[0095] 通过利用TGA法 (TGA-2050, TA Instrument Inc.) 将在实施例1中的木质素缩聚物与硫酸盐纸浆木质素 (比较例) 的重量减少进行了比较。(见图6) 结果显示,硫酸盐纸浆木质素在接近 80°C 的条件下发生相当于2%的重量减少,这种重量减少是因在加热过程中产生的烟气及气味而导致的。然而,在实施例1中的木质素缩聚物达到 200°C 后才发生了相当于1.5%左右的重量减少。这种重量减少可能是因水分或额外聚合反应而引致的,而与木质素的分解无关,在工艺过程中无法感应。从中可知,其可适用于用普通聚丙烯 (PP) 的高分子工艺中。

[0096] <实施例2>

[0097] 在 60°C 的温度条件下,将2.5g硫酸盐纸浆木质素 (数均分子量6500,按重量计的平均分子量4700) 在22.5ml二甲基乙酰胺 (DMAc) 里溶解1小时左右,并将己内酯 (CL) 在 $[\text{CL}]/[\text{OH}]$ lignin当量比率为1的范围内添加到木质素溶液中。然后,在 100°C 的温度环境下实施反应后,将顺丁烯二酸酐溶解在相同溶剂里。

[0098] 将所述的两种溶液混合并将 $[\text{COOH}]/[\text{OH}]$ lignin当量比率调整为3,将少量三乙胺 (TEA) 作为催化剂慢慢地添加到溶液中。然后,将反应混合液加热至 100°C 并搅拌。这样制备的木质素缩聚物的平均分子量(按重量计)被确认为20000左右,在 180°C 温度环境下的熔融粘度则为 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0099] FT-IR测量

[0100] 图7为在实施例2中制备的木质素缩聚物的FT-IR (Bruker IFS-66/Sspectrometer) 测量结果。结果显示,木质素的羟基与氯反应而生成酯基,这就证明,木质素分子通过酯链连接。

[0101] <实施例3>

[0102] 将己内酯 (CL) 在 $[\text{CL}]/[\text{OH}]$ lignin当量比率为2的范围内添加到木质素溶液中。然后,在 80°C 的温度环境下实施反应后,并在 $[\text{COCl}]/[\text{OH}]$ lignin当量比率为2的范围内将癸二酰氯与所述的木质素类聚己内酯在室温环境下混合。之后,将该混合物大力搅拌后,慢慢地添加了TEA (TEA/SC摩尔比为1),将反应混合物维持在 120°C 后,将其过滤后用水清洗并干燥。这样制备的木质素缩聚物的平均分子量(按重量计)约为10500,玻璃转变温度为 143°C ,在 180°C 温度环境下的熔融粘度被确认为 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0103] <实施例4>

[0104] 将5g硫酸盐纸浆木质素 (数均分子量6500,按重量计的平均分子量4700) 在 $[\text{CL}]/[\text{OH}]$ lignin当量比率为2的范围内添加到己内酯 (CL) 中后,使其在 80°C 温度环境下反应,将二亚甲基二异氰酸酯在 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ lignin当量比率为3的范围内混合在溶液中,将少量TEA

作为催化剂慢慢地添加到溶液中。之后,将1,4-丁二醇与木质素以1:1当量比混合而添加,并将反应混合液加热至80℃并搅拌。这样制备的木质素缩聚物的平均分子量(按重量计)约为100000,在180℃温度环境下的熔融粘度被确认为10,000Pa.s以下。

[0105] <制备例1>

[0106] 将在实施例中制备的热塑性木质素缩聚物经挤压及注塑工艺而制备了复合材料。

[0107] 按如下表2所示的组分将聚丙烯(GS石油公司,HT42,韩国)、在实施例3中制备的木质素缩聚物、麻纤维(jute fiber)配合后,在80℃的烤炉中干燥3小时,并用双螺杆挤压机将其混合挤压而制成颗粒。如下表2所示的颗粒组分表示将PP重量换算为100时的重量。

[0108] 表2

[0109]

	聚丙烯(P)	麻纤维(J)	木质素(L)	木质素缩聚物(M)
PP	100	0	0	0
PJ20	100	20	0	0
PJ20M5	100	20	0	5
PJ20L5M5	100	20	5	5
PJ20L5	100	20	5	0

[0110] 将颗粒在80℃的真空烤炉中干燥3小时后,以标准拉力试验试样(ASTM D638,Type 1)、IZOD Bar(ASTM D256)进行注塑成型。(Sumitomo Injection molding Machine;Promat 40/SG25A,机筒温度为200℃,模具温度为210℃)这样制备的注塑试样如图8所示。

[0111] 图9表示以DSC(differential scanning calorimetry)测量的熔融热及熔点。与纯PP材料相比,含有木质素缩聚物的PP复合材料也具有相同于PP的熔融特征。

[0112] 机械性质评估

[0113] 通过使用在制备例1中制备的试样,将热塑性木质素缩聚物经挤压及注塑工艺而制备复合材料后,用ASTM D638法来测量机械性质。

[0114] 图10至图12为在木质素缩聚物及麻纤维的含量均不同的状态下制备式样后,将其与现有PP对其抗张强度、伸长率及拉伸模量分别进行比较的图表。比较结果显示,含有木质素缩聚物及麻纤维的试样的抗张强度及拉伸模量相当于或高于纯PP材料,而其伸长率稍微低于纯PP。

[0115] 根据本发明的一方面,若木质素具有热塑性,可进行熔融加工,可进行一般热塑性塑料成型工艺即挤压、注塑、纺丝、压延、真空成型、冲压工艺等,可作为高分子树脂用于汽车、电气电子、土木、建筑、日常用品等诸多领域,对木质素的需求会大幅增大。此外,通过与现有高分子混合,可提升环保性,可降低材料成本。同时,耐热性、强度、弹性、冲击强度、软化点、热变形温度均有望得以增强。

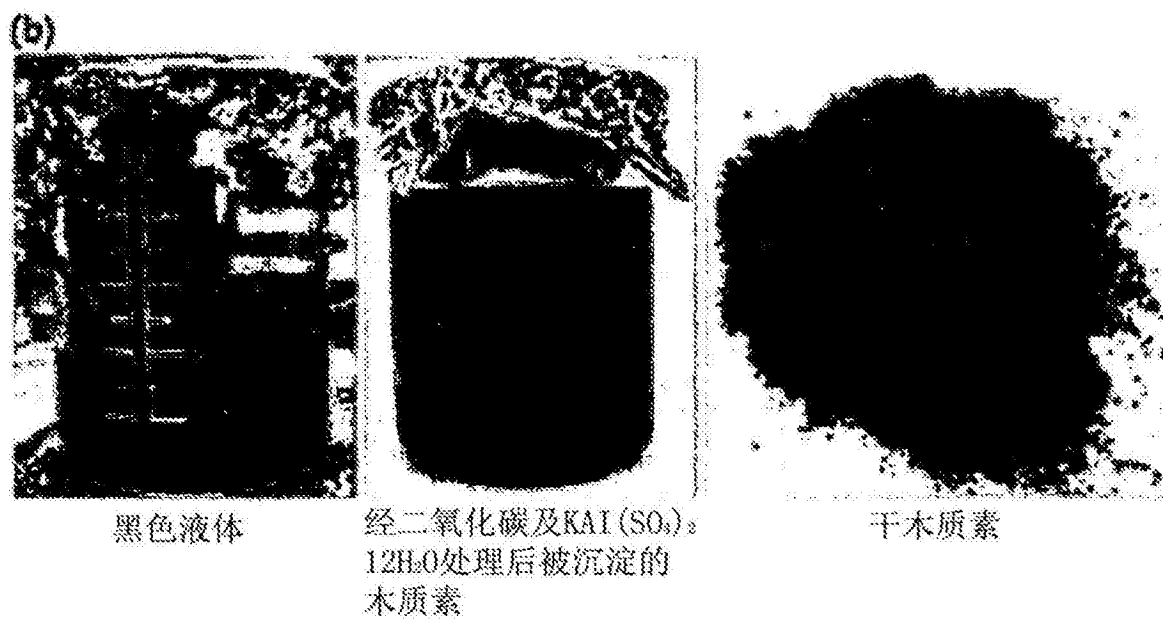


图1

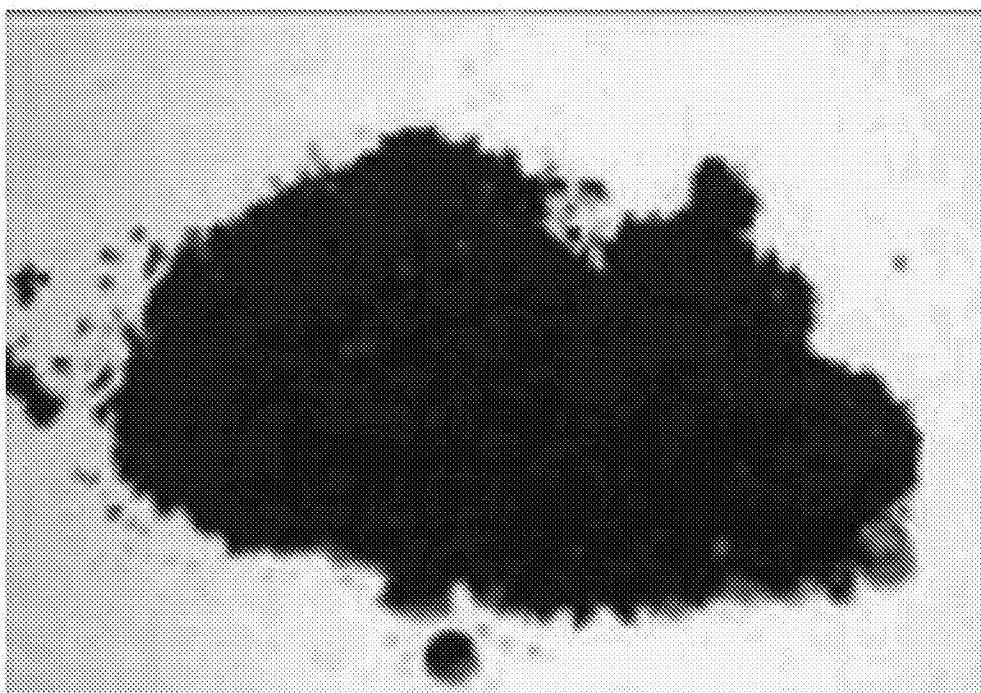


图2

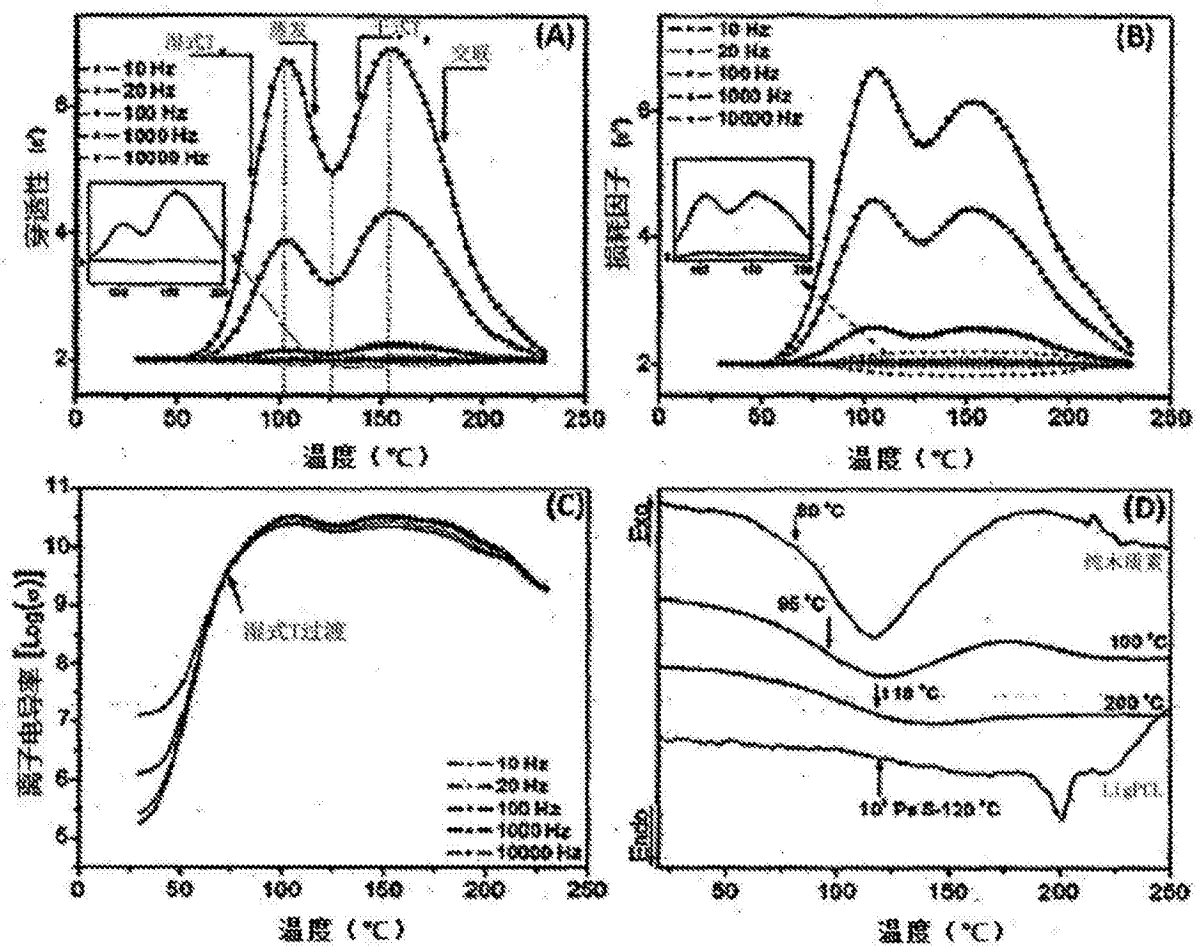


图3



图4

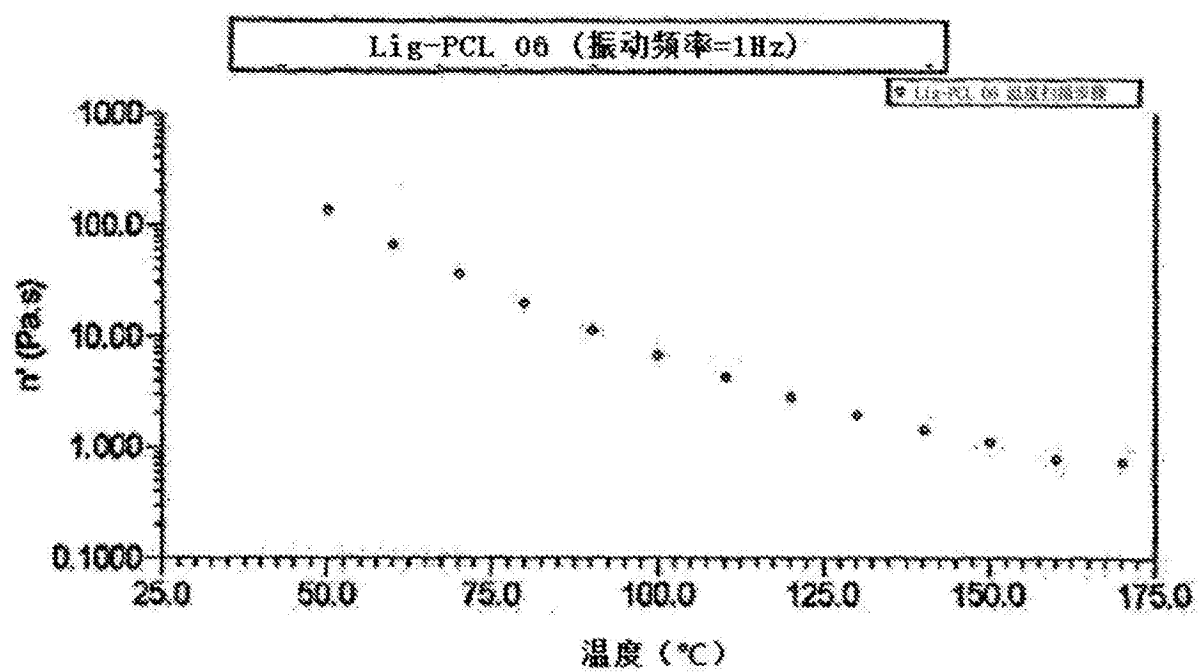


图5

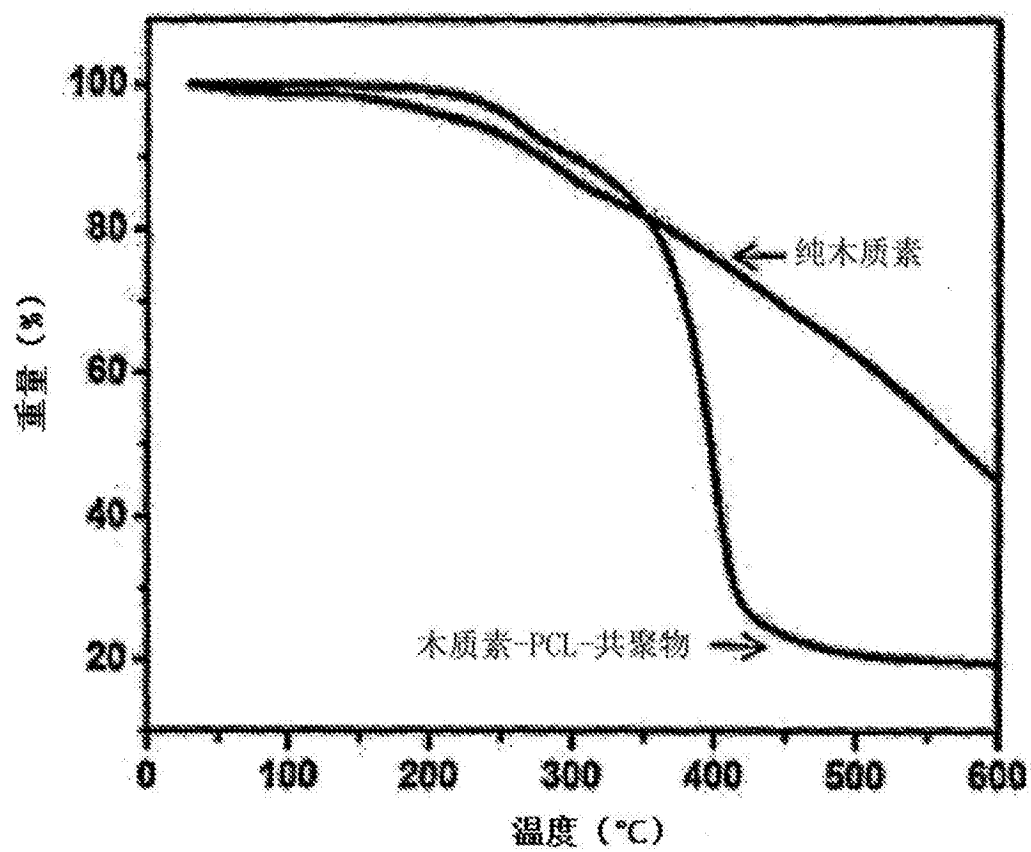


图6

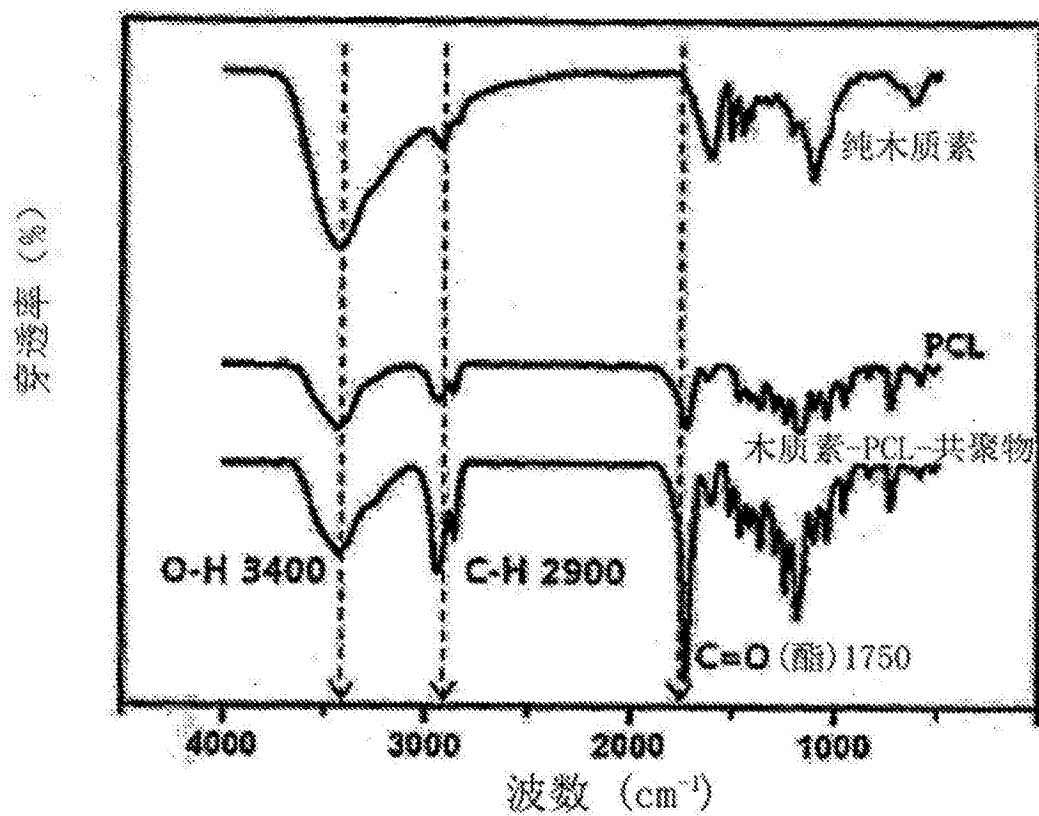


图7

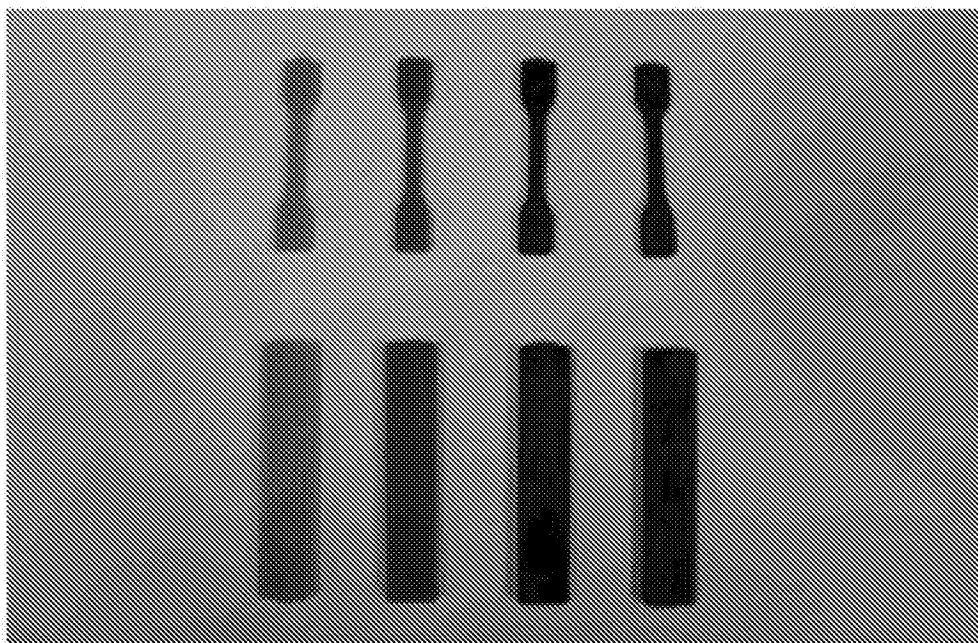


图8

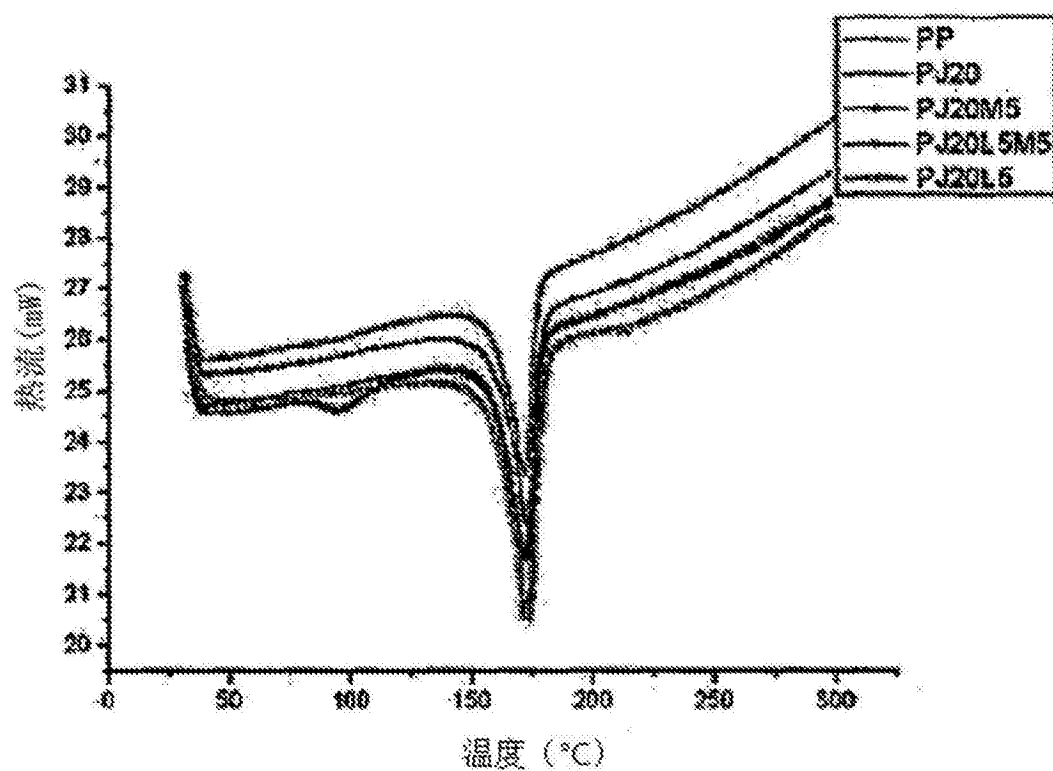


图9

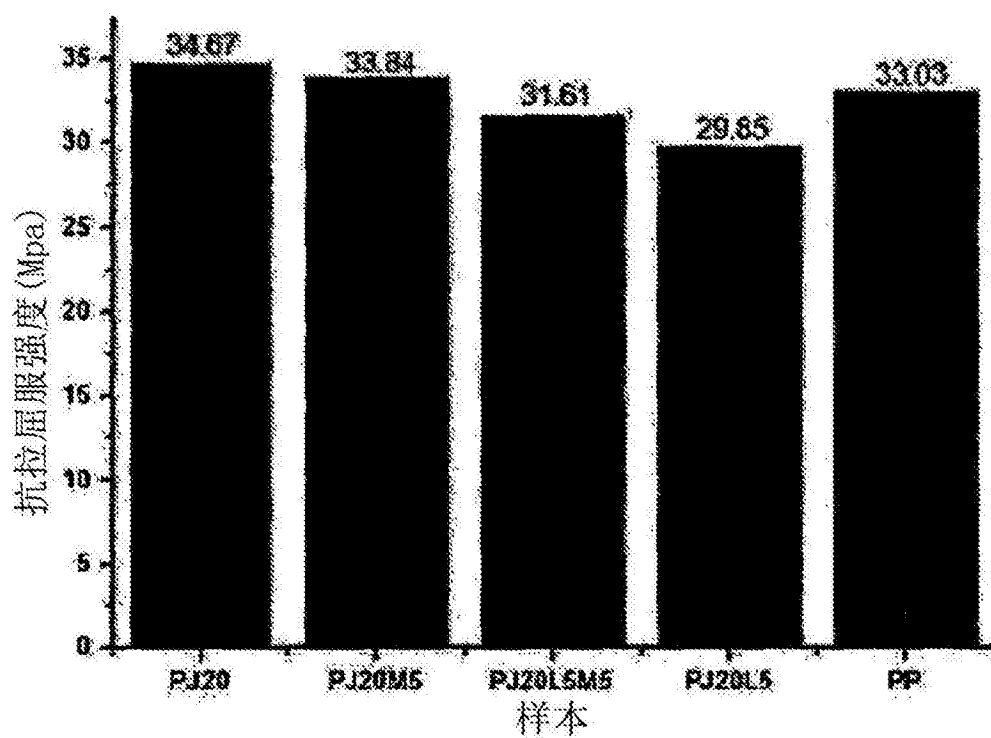


图10

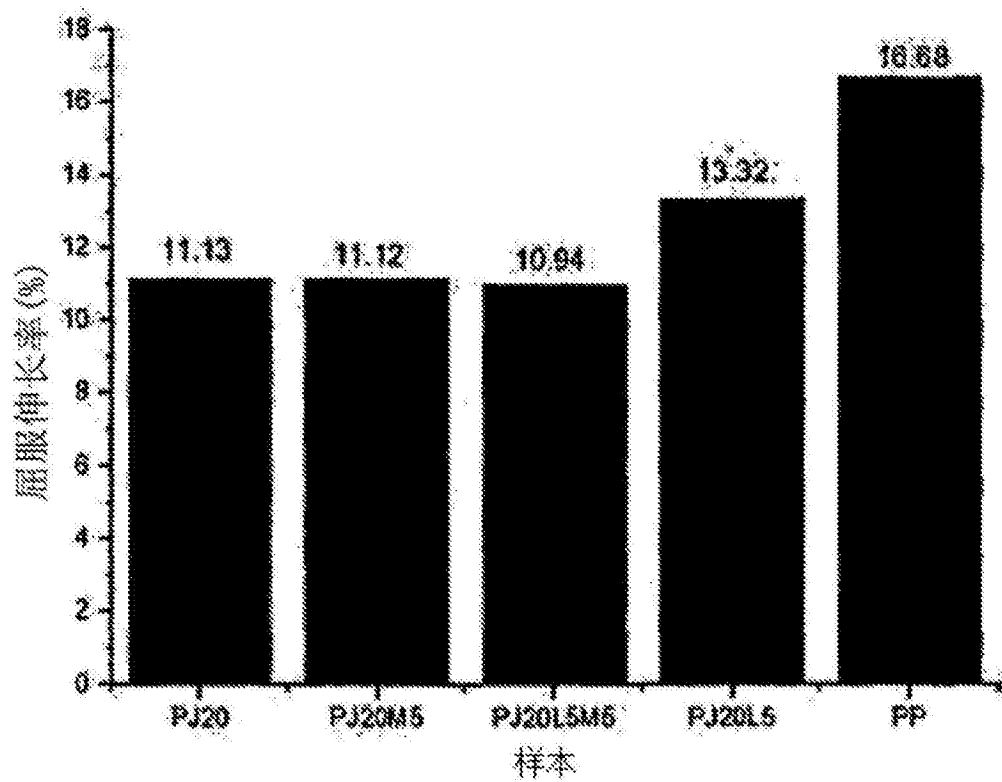


图11

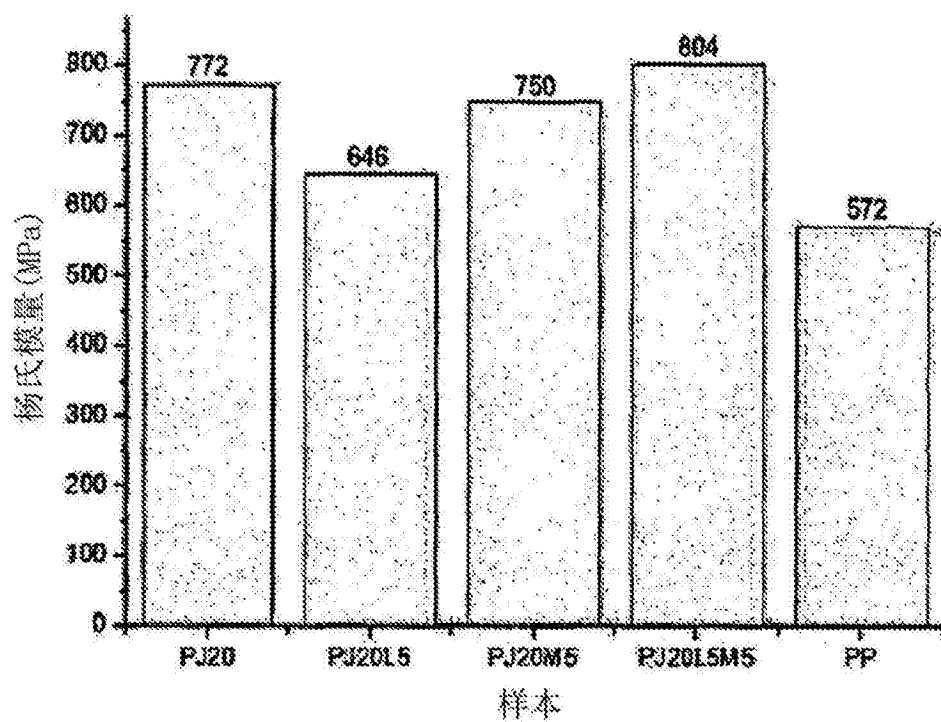


图12