

酶解木质素基环氧树脂的合成与性能研究

陈师岐¹, 徐建晖^{1,2*}, 王杰^{1,2}, 黄浩¹, 王选伦^{3*}

- (1. 重庆市智翔铺道技术工程有限公司, 重庆 401336 ;
2. 招商局重庆交通科研设计院有限公司, 重庆 400067 ;
3. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要 : 以酶解木质素替代双酚 A 为合成原料, 与环氧氯丙烷进行化学反应合成酶解木质素基环氧树脂, 并用胺类固化剂制备其固化物, 并通过 n 级模型分析推测其固化动力学方程。采用力学性能测试、红外光谱、热失重分析仪、差示扫描量热仪等研究方法对酶解木质素基环氧树脂固化物进行评估。结果如下, 当酶解木质素替代双酚 A 的含量 20% 时, 酶解木质素基环氧树脂综合性能最优, 其中拉伸强度为 58.8 MPa, 缺口冲击强度为 6.9 kJ/m²; 热失重分析仪研究表明, 酶解木质素基环氧树脂固化物的热稳定性优异。

关键词 : 酶解木质素; 环氧树脂; 固化动力学; 力学性能

中图分类号 : TQ323.5

文献标识码 : B

文章编号 : 1009-797X(2025)05-0013-06

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.05.003

石油基双酚 A 型环氧树脂具有强度高、刚性大、耐热性及黏结强度优异的物理机械性能, 在电子封装、航空航天、道路建设等领域应用广泛^[1]。然而, 环氧树脂价格昂贵且合成环氧树脂的基本单体—双酚 A, 具有潜在的生理毒性^[2-3], 这也并不符合当前绿色化学的发展趋势。除此之外, 环氧树脂来源于石油, 而石油属于不可再生能源^[4], 随时面临着能源失衡和短缺的危机, 这极大地制约了环氧材料在各个领域的应用与发展。因此, 迫切需要用一种环保可再生的生物基材料来完全或部分替代双酚 A, 进而制备出绿色、环保、再生的生物基环氧树脂。

在众多自然生物基原料中, 酶解木质素拥有自然界唯一由芳香族骨架构成的绿色可持续来源优势而成为制备生物基环氧树脂的“潜力新星”。目前, 以木质素合成环氧树脂有三种途径:

- (1) 酶解木质素直接与环氧树脂共混制备合成木质素基环氧树脂^[5]。
- (2) 酶解木质素作为原料与环氧氯丙烷反应制备木质素基环氧树脂^[6]。
- (3) 先将酶解木质素改性提高其反应活性, 再环氧化反应合成木质素基环氧树脂^[7]。

本文以酶解木质素基环氧树脂为原料, 以环氧化改性方式引入环氧基团制备环氧树脂, 随即与固化剂

反应制备其固化物, 研究其酶解木质素替代双酚 A 不同掺量对酶解木质素基环氧树脂结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

酶解木质素: 木质素含量 > 90%, 山东龙力生物科技股份有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 氢氧化钠: 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; N, N-二甲基甲酰胺: 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 环氧氯丙烷: 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

1.2 实验设备

傅里叶红外光谱仪: IS10, 美国; 差示扫描量热仪 (DSC): Q-20, 美国 TA 公司; 热重分析仪 (TGA): Q-50, 美国 TA 公司; 循环水式真空泵: SHZ-DIII, 上海予华仪器设备有限公司; 旋转蒸发器: RE-52AA, 上海予华仪器设备有限公司; 电热鼓风干燥箱: HTF-313C, 重庆威尔震昌科技股份有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 离心机: TG-16G,

作者简介 : 陈师岐 (1995-), 硕士, 中级工程师, 研究方向为生物基热固型材料和道桥养护新材料。

* 为通讯作者

江苏高科离心机有限公司；万能拉伸试验机：YHS-229WG，上海益环仪器科技有限公司；摆锤式冲击试验机：PIT501J，深圳万测实验设备有限公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 材料制备

1.3.1.1 酶解木质素的纯化

首先将一定量酶解木质素加入到对应含量的无水乙醇中，在 50 °C 下搅拌 4 h 至酶解木质素部分溶解；然后将原料混合溶液在真空抽滤条件下除去大分子不溶物，收集滤液，反复 2~3 次；最后将滤液在 80 °C 的减压环境中除去无水乙醇，得到纯化后的酶解木质素。

1.3.1.2 酶解木质素环氧树脂的合成

向纯化的酶解木质素加入一定量的环氧氯丙烷，再加入少量 DMF 以促进酶解木质素溶解，在 110 °C 下搅拌 2 h；随即降温至 50 °C 后缓慢滴入一定浓度的 NaOH；等剧烈反应结束后升温至 60 °C，再搅拌 4 h 后；搅拌结束后加入去离子水终止反应，最后转移到离心机中离心、干燥得到环氧化酶解木质素。

1.3.1.3 酶解木质素环氧树脂固化物的制备

将酶解木质素环氧树脂先与环氧树脂混合，可加少量乙腈助溶，再与胺类固化剂充分混合，混合均匀后先将混合物成型于聚四氟乙烯模具内，置于 60 °C 烘箱中 30 min 除去乙腈，最后在常温下放置 7d 得到酶解木质素基环氧树脂固化物。L-EP-0、L-EP-10、L-EP-20、L-EP-30、L-EP-40 分别代表酶解木质素代替双酚 A 含量 0%、10%、20%、30%、40%。配方见表 1。

表 1 酶解木质素环氧树脂固化体系配方

编号	酶解木质素环氧树脂 / 份	环氧树脂 / 份	固化剂 / 份
L-EP-0	0	100	45.9
L-EP-10	10	90	41.4
L-EP-20	20	80	36.8
L-EP-30	30	70	32.2
L-EP-40	40	60	27.6

1.3.2 拉伸性能测试

将聚四氟乙烯内的材料用八字模裁刀进行裁剪，用万能拉伸试验机按照 GB/T 2567—2021 进行拉伸力学性能测试，拉伸速率为 10 mm/min。

1.3.3 冲击性能测试

按照 GB/T1843—2008 标准测试，用悬臂梁冲击试验机测试其缺口冲击强度，缺口制样机制备 A 型 2 mm 缺口，样条规格为 80 mm×10 mm×4 mm。

1.3.4 红外光谱测试

采用 KBr 压片法，酶解木质素基环氧树脂固化物在傅里叶红外光谱仪上分析。测定范围 400~4 000 cm^{-1} ，扫描次数 32 次。

1.3.5 热稳定性测试

在氮气氛围下，采用 TGA 仪器分析纯化后酶解木质素的热失重行为，升温速度 20 °C/min，升温区间 25~700 °C，样品重 3~5 mg。

1.3.6 DSC 测试

将酶解木质素基环氧树脂按一定比例与环氧树脂混合，加入固化剂后迅速搅拌均匀进行 DSC 分析，测试区间为 25~240 °C，温度扫描为 5 °C/min，10 °C/min，15 °C/min，20 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

2.1.1 拉伸性能

采用不同掺量的酶解木质素替代双酚 A 制备的环氧树脂固化物的拉伸强度结果如下图 1 所示，可以看到随着酶解木质素的替代双酚 A 的含量增大，酶解木质素环氧树脂固化物拉伸强度呈现先增大后减小的趋势，并且在酶解木质素替代量为 30% 时的拉伸强度达到最大值，此时拉伸强度为 65.2 MPa，相对于纯环氧树脂来讲，拉伸强度提升 27.3%；针对此曲线变化趋势，这可能是由于酶解木质素链段的引入以及含量增大，酶解木质素改变其原有的网络结构模式，扮演更多的交联点角色导致整个网络结构具有极高的交联度，进而固化物有着较高的拉伸强度；但随着酶解木质素含量进一步增大，酶解木质素自身庞大结构与空间位阻特性使其无法参与环氧固化反应以及与整个环氧体系的界面相容性较差，导致固化物拉伸强度降低。

2.1.2 冲击性能

采用不同掺量的酶解木质素替代双酚 A 制备的环氧树脂固化物的缺口冲击强度如下图 2。酶解木质素环氧树脂的缺口冲击强度总的趋势呈现先增大后减小，当在酶解木质素替代双酚 A 含量 20% 时，缺口冲击强度达到最大值，此时缺口冲击强度为 6.9 kJ/m^2 ，相比与纯环氧树脂分别提高 2 倍多；酶解木质素分子结构中含有大量的芳环结构且空间位阻极大，整个分子可以类似于一个模量大、刚性大的例子，随着含量增加，体系脆性也会随即增大，导致缺口冲击强度下降；从冲击强度变化趋势分析，酶解木质素环氧树脂引入了

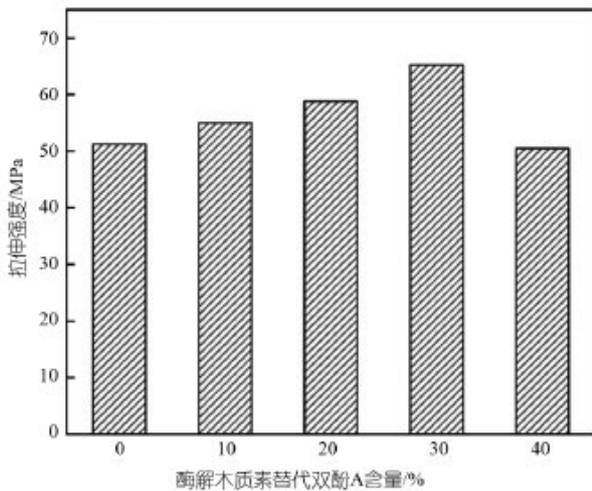


图1 酶解木质素含量对环氧树脂拉伸性能的影响

芳杂环结构的酶解木质素，并且酶解木质素分子中酚羟基等活性基团使其固化物分子间作用力增强，从而提升材料冲击强度，但随着酶解木质素引入量持续增加，过多的酶解木质素结构会使其与体系的相容性下降，并且在成型固化物的过程中，样块内部气泡较多，在材料内部形成缺陷，最终导致冲击强度下降。

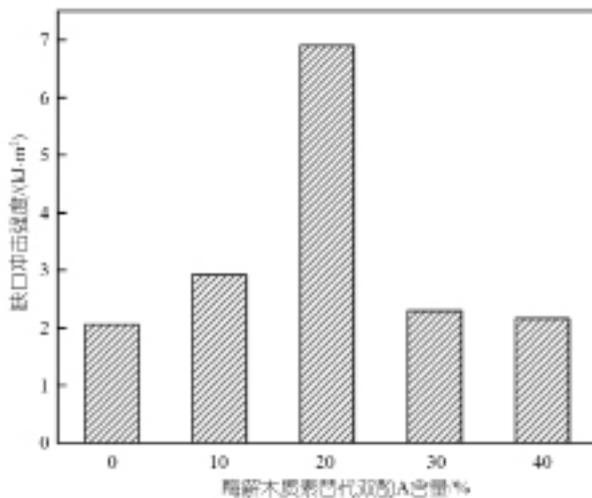


图2 酶解木质素含量对环氧树脂冲击性能的影响

2.2 红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱仪对酶解木质素环氧树脂固化物的结构进行表征，如下图。图3为不同含量酶解木质素替代双酚A制备的环氧树脂，当与固化剂反应后，此时位于 910 cm^{-1} 的位置的环氧基吸收峰逐渐消失，可以推测此时酶解木质素环氧树脂的环氧基与固化剂发生反应，环氧基开环； 1028 cm^{-1} 处的特征吸收峰可以归因于亚甲基、甲氧基中C—H的伸缩振动， 1502 cm^{-1} 处的吸收峰为C—C键的伸缩振动， 3400

cm^{-1} 出现微弱的宽峰为酶解木质素结构的OH特征峰。当酶解木质素的替代量为10%时， 910 cm^{-1} 的位置还存在略微的环氧基吸收峰，这可能是因为此时酶解木质素环氧基较少，还无法参与固化反应；随着酶解木质素的替代量为逐渐增大到40%时，此时环氧基数量也增多，能够进行开环反应的活性位点也增加，使其酶解木质素环氧树脂固化物中环氧基与固化剂反应，导致环氧基吸收峰消失。

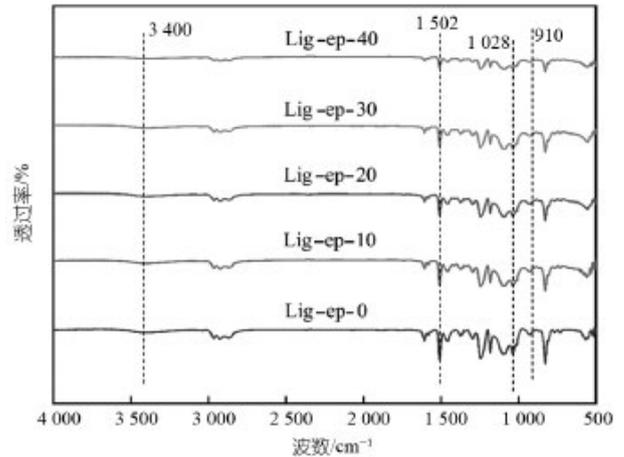


图3 酶解木质素环氧树脂固化物红外光谱

2.3 热稳定性分析

酶解木质素主要是以醚键、 $\beta\text{-O-4}$ 键相连接的三维网状立体结构，苯环骨架结构的存在使其酶解木质素具有优异的热稳定性。表2为酶解木质素基环氧树脂固化物的热性能数据。图4酶解木质素代替双酚A合成环氧树脂的热失重曲线，并以重量损失5%作为初始热分解温度。可以看到Lig-ep-0、Lig-ep-10两条曲线的初始热分解温度分别在 $288\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $302\text{ }^\circ\text{C}$ ，而Lig-ep-20、Lig-ep-30及Lig-ep-40的初始热分解温度分别在 $324\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $328\text{ }^\circ\text{C}$ 。相比较而言，Lig-ep-0、Lig-ep-10的初始降解发生较早，提前大约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，这是因为在没有引入或者引入酶解木质素的含量较少的情况下，整个体系还尚未形成或有效形成的热保护网络，导致热降解提前发生；而随着酶解木质素替代双酚A含量逐渐增大，对温度产生热抵抗作用，延缓了Lig-ep-20、Lig-ep-30及Lig-ep-40三条曲线的热降解。图5为各体系的DTG曲线，也可以观察到随着酶解木质素替代双酚A含量逐渐增大，最快热分解温度也相应提高，最大提高到 $375\text{ }^\circ\text{C}$ ，残碳率提升26%，表明热稳定性得到提升。

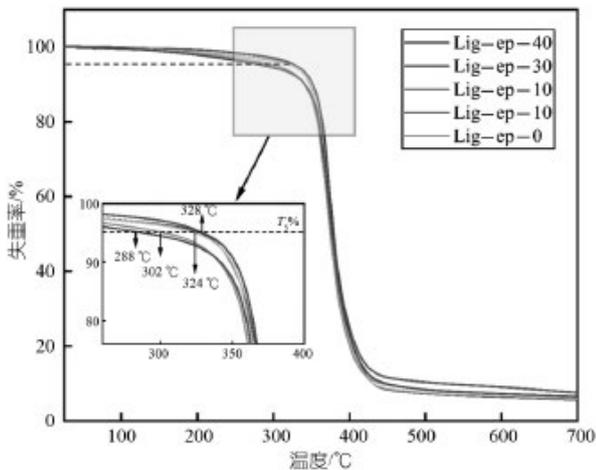


图4 酶解木质素环氧树脂固化物热稳定性曲线

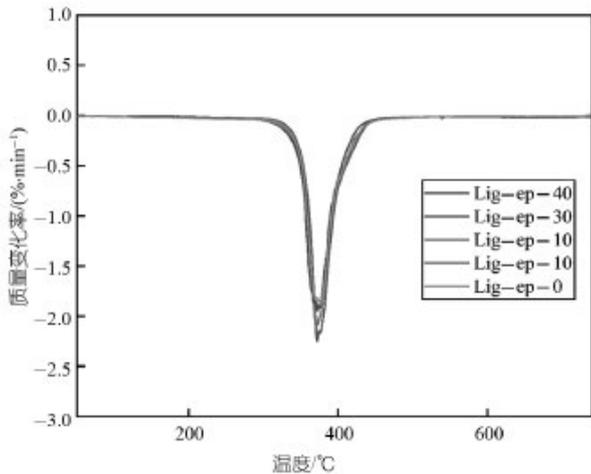


图5 酶解木质素环氧树脂固化物一阶微商曲线

表2 酶解木质素基环氧树脂固化物热分解温度与残碳率

编号	初始热分解温度/°C	最快热分解温度/°C	残碳率/%
Lig-ep-0	288	361	5.0
Lig-ep-10	302	369	5.1
Lig-ep-20	324	371	5.5
Lig-ep-30	328	371	6.0
Lig-ep-40	328	375	6.3

表3 固化动力学数据

固化体系	升温速率 $\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$\ln(\beta/T_p^2)/[(\text{°C} \cdot \text{K}^2) \cdot \text{min}^{-1}]$	$1/T_p/(10^3 \cdot \text{K})$	$\ln\beta$
Lig-ep-30	5	395.11	-10.34	2.53	1.61
	10	406.49	-9.81	2.46	2.30
	15	416.25	-9.35	2.40	2.71
	20	423.68	-9.10	2.36	3.00

可得直线斜率为 -7.36267 ，计算得到该固化体系的表现活化能 $E_a=61.213 \text{ kJ/mol}$ 。

2.4.2 反应级数的研究

体系的固化反应级数可由 Crane 方程求出，当 $E_a/nR2T_p$ 时， $2T_p$ 忽略不计，采用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图并进行线性拟合，可得到具有很好线性关系的直

2.4 固化动力学分析

采用 n 级模型推测其固化动力学方程^[8]。图6表示不同升温速率对 lig-ep-20 环氧体系结果的影响，可以看出随着升温速率由 5 °C/min 增加到 20 °C/min ，固化曲线整体向右移动，峰值温度不断向高温区移动升高，放热峰变得尖锐，这可能是由于升温速率的增加造成固化反应的放热滞后现象逐渐增强，反应产生的温差变大。

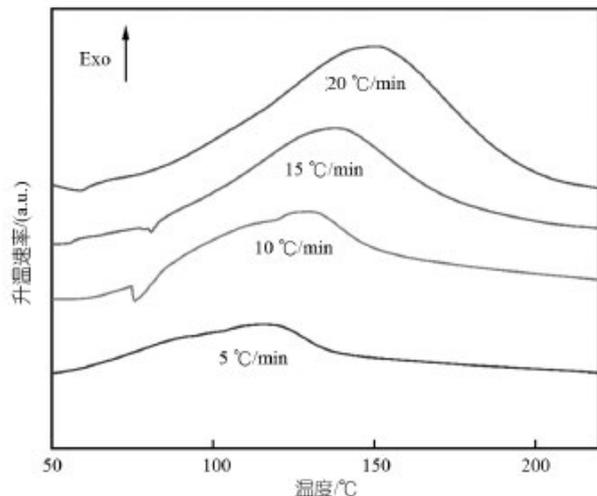


图6 酶解木质素环氧树脂固化物放热曲线

2.4.1 表现活化能与指前因子

通过得到不同升温速率放热曲线下测得固化动力学数据如表3，以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图，如图7所示。

$\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 有着良好的线性关系。采用线性回归分析，求得 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的回归方程：

$$\ln(\beta/T_p^2) = -7.36267 \times 1/T_p + 8.29651 \quad (1)$$

回归方程相关系数 R 为 0.9988 ，表明 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 之间的线性关系较为显著，由此回归方程

线，如图8所示。采用线性回归分析求得回归方程：

$$\ln(\beta) = -8.10015 \times 1/T_p + 22.14912 \quad (2)$$

回归方程相关系数 R 为 0.9916 ，表明 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 之间的线性关系较为显著，由此回归方程可得直线斜率为 -8.10015 ，计算得到该固化体系的固化反应级数 n 为 0.909 ，为小数，表明该体系的固化反

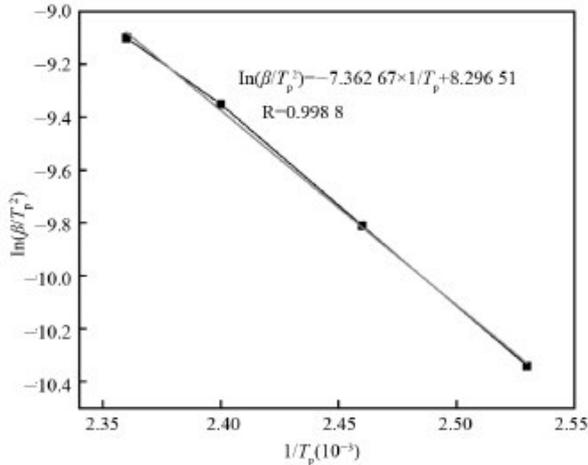


图7 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的线性回归图

应是一个较为复杂的固化过程。

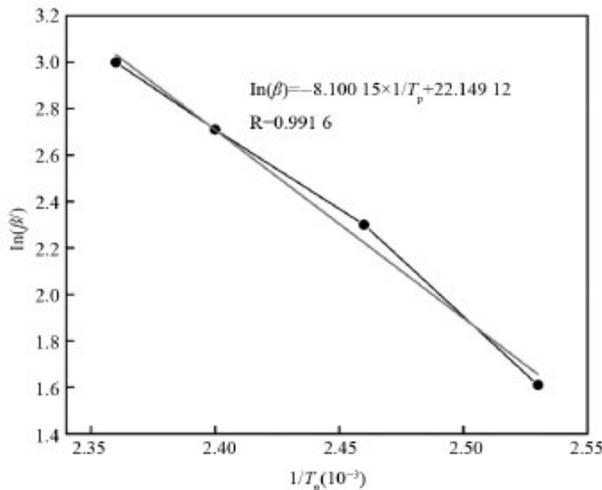


图8 $\ln(\beta)$ 对 $1/T_p$ 的线性回归图

最终得到酶解木质素基环氧树脂体系的固化动力学模型方程：

$$d(\alpha)/d(t) = 2.95 \times 10^7 \exp(-612.13/RT) (1-\alpha)^{0.909} \quad \text{式(3)}$$

3 结论

本文研究了以酶解木质素为反应原料，以不同掺量的酶解木质素替代双酚 A 合成生物型环氧树脂并对其力学性能，微观结构，热稳定性、固化动力学进行分析。结果表明，当酶解木质素替代量为 20% 时，体系的拉伸强度与冲击性能维持较好的平衡；热稳定性分析表明，酶解木质素基环氧树脂的耐高温性优异，同时通过计算可以推测出酶解木质素基环氧树脂的固化动力学模型方程为 $d(\alpha)/d(t) = 2.95 \times 10^7 \exp(-612.13/RT) (1-\alpha)^{0.909}$ 。

参考文献：

- [1] 陈冰玉, 王洛晴, 徐钰淑, 等. 环氧木质素改性环氧树脂的性能研究[J]. 化学与黏合, 2020,42(02):77-80+102.
- [2] 赵晓磊, 侯桂香, 于守武. 植物酚型生物基环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022,38(09):167-175.
- [3] 刘贺晨, 郭展鹏, 刘云鹏, 等. 衣康酸基环氧树脂与双酚 A 环氧树脂的电树枝特性对比[J]. 高电压技术, 2022,48(07):2607-2615.
- [4] 翁志焕, 李佳惠, 戚裕, 等. 生物基环氧树脂高性能化和功能化的研究进展[J]. 中国材料进展, 2019,38(10):999-1008+1016.
- [5] Feldman D, Banu D, Luchian C, et al. Epoxy-lignin polyblends: correlation between polymer interaction and curing temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42:1307-1318.
- [6] 林玮, 程贤胜. 高沸醇木质素环氧树脂的合成与性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2007,(02):8-12+16.
- [7] 赵斌元, 李恒德, 胡克鳌, 等. 木质素基环氧树脂合成及其表征[J]. 纤维素科学与技术, 2000,(04):19-26.
- [8] 李恒, 王德海, 钱复庆. 环氧树脂固化动力学的研究及应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013,(04):44-51.

Synthesis and performance study of enzymatic hydrolyzed lignin based epoxy resin

Chen Shiqi¹, Xu Jianhui^{1,2*}, Wang Jie^{1,2}, Huang Hao¹, Wang Xuanlun^{3*}

(1. Chongqing Zhixiang Paving Technology Engineering Co. LTD., Chongqing 401336, China;

2. China Merchants Chongqing Transportation Research and Design Institute Co. LTD., Chongqing 400067, China;

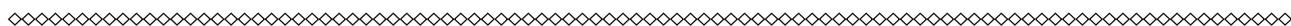
3. Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: In this study, enzymatic lignin was used as a synthetic raw material instead of bisphenol A, and reacted chemically with epichlorohydrin to successfully prepare enzymatic lignin based epoxy resin. Amine curing agents were used to cure it. The curing kinetics equation of enzymatically hydrolyzed lignin based

epoxy resin was speculated through n-level model analysis. The study comprehensively evaluated the cured product of enzymatically hydrolyzed lignin based epoxy resin using mechanical property testing, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that when the proportion of enzymatic lignin replacing bisphenol A reached 20%, the comprehensive performance of enzymatic lignin based epoxy resin reached its optimum, with a tensile strength of 58.8 MPa and a notch impact strength of 6.9 kJ/m². Thermogravimetric analysis shows that the cured product of enzymatically hydrolyzed lignin based epoxy resin has good thermal stability.

Key words: enzymatic lignin; epoxy resin; solidification kinetics; mechanical property

(R-03)



TotalEnergies Corbion 与 Benvic 合作开发用于汽车和电子产品的 PLA 复合材料

TotalEnergies Corbion collaborates with Benvic to develop PLA composite materials for automotive and electronic products

聚乳酸 (PLA) 生产商 TotalEnergies Corbion 和法国复合材料生产商 Benvic 正在合作扩大 Luminy® PLA 基塑料在汽车、医疗保健、化妆品包装、家电以及电气和电子产品等耐用用品应用领域中的使用。

Benvic 将把 TotalEnergies Corbion 的 Luminy® PLA 整合到其 Plantura 生物基塑料产品组合中, 并将其与其他生物基材料进行复合。对于耐用用品应用领域, 这些解决方案提供了比化石基 ABS、PS 和 PP 碳足迹更低的替代品。

Benvic 营销总监 Eric Grange 表示: “Benvic 一直专注于 Plantura 的设计和生产能力, 因为我们相信生物基的未来。在 TotalEnergies Corbion 的支持下, 我们准备发掘新的机会, 加强我们在市场上的地位, 并向我们的客户提供高性能的可持续材料。”

虽然长期以来 Benvic 一直是建筑用 PVC 复合材料行业的领导者, 但该公司现在正在将其专业知识扩展到新的材料和领域 (包括消费品、电气和电子产品以及汽车)。

TotalEnergies Corbion 全球营销总监 Hao Ding 表示: “我们很高兴与 Benvic 合作, 扩大可持续 PLA 复合材料的使用范围。凭借我们强大的品牌所有者网络以及对 PLA 和市场的深入洞察, 相信我们可以共同加速在关键行业的应用, 展示 PLA 的多功能性和优势, 远远超出包装和食品餐具的范围。”

通过在产品优化和客户参与方面的合作, 两家公司旨在将 PLA 复合材料定位为耐用用品原始设备制造商和品牌所有者的创新、可扩展的解决方案, 特别是在汽车和电子领域。

TotalEnergies Corbion 总部位于荷兰, 在泰国罗勇府运营着一个年产 7.5 万 t PLA 的生产设施。其 Luminy® PLA 产品组合包括耐高温和标准 PLA 等级, 广泛应用于从包装到消费品、纤维和汽车等各种市场。PLA 的可生物降解和可堆肥特性使其成为各种市场和应用的首选材料, 包括新鲜水果包装、食品餐具、耐用消费品、玩具和 3D 打印。该公司还在其泰国罗勇府工厂通过水解解聚工艺, 以化学方式回收其原始 Luminy® PLA 生产产生的内部废料。

摘编自 “PUWORLD”

(R-03)

