

生物质棕榈油的材料化研究

朱伯明, 何 丽, 王正辉

(华南农业大学 理学院 应用化学系, 广东 广州, 510642)

摘要:将生物质棕榈油在一定条件下与偶氮二乙丁腈(AIBN)、活性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)共同作用,转化为聚合物材料. 对该聚合物材料的结构用红外光谱进行了表征,热行为用热重及差热分析进行了研究,结果表明,聚合物材料在 180 °C 下稳定性良好.

关键词:棕榈油;材料化;表征

中图分类号:O632.5; Q77

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2006)04-0120-02

Research on the Materialization of Biomass Palm Oil

ZHU Bo-ming, HE Li, WANG Zheng-hui

(Department of Applied Chemistry, College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: Palm oil was converted into polymers through copolymerization reaction with palm oil, glycidyl-methylacrylate (GMA) or hydroxylethylmethylacrylate (HEMA), and azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The structures of polymers were characterized by FTIR spectra. The thermal behaviors of polymers were investigated by means of TGA and DTA analysis. The results in the research showed that the products were stable below 180 °C.

Key words: palm oil; materialization; characterization

生物质是通过光合作用或间接利用光合作用的产物形成的有机物质. 目前,生物质利用技术可分为 3 种基本类型^[1-4]:直接燃烧、热化学和生物化学. 这些利用方法存在一定局限性,利用的效率低,成本高,也会造成一定的环境污染. 生物质来源丰富,成本低,利用生物质代替当前广泛使用的不可再生资源,对保护人类生存环境、实现可持续发展具有重要的战略意义. 在绿色化学快速发展的今天,发展生物质应用技术,拓展应用领域,具有重要的现实意义^[5-6]. 棕榈油是重要生物质之一,分子中含有带双键的棕榈酸和油酸结构,可以与一些活性单体发生共聚合反应,得到聚合物材料,可实现棕榈油的材料化.

1 材料与方法

1.1 主要试验试剂和仪器

1.1.1 试剂 棕榈油(工业品,广州油脂公司),丙

酮(分析纯),甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,化学纯),甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,化学纯,广州双键有限公司),偶氮二乙丁腈(AIBN,化学纯,上海市试剂四厂),无水乙醇(分析纯,天津天大化学试剂厂).

1.1.2 仪器 日本岛津 DTG-60 型差热热重联用仪,升温速率为 10 °C/min,记录聚合产物的热失重分析(TGA)和差热分析(DTA)曲线. 日本岛津 360-FT 型红外光谱仪,记录聚合产物的红外光谱(FT-IR),KBr 压片.

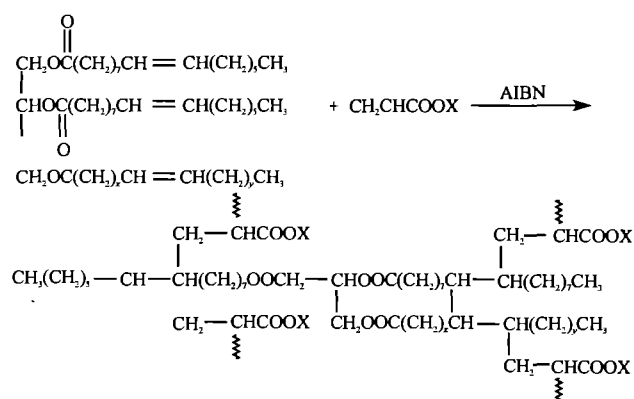
1.2 棕榈油的材料化反应

将一定量的引发剂溶解在定量的活性单体中,再将定量的棕榈油与之混合,随后将混合物转移到双颈反应瓶中,通氮气排除反应瓶中空气,在搅拌下升温到 70 °C,在氮气保护下恒温反应 2 h,反应产物用酒精浸泡、洗涤、过滤,最后将所得固体真空干燥. 棕榈油与活性单体的反应如下:

收稿日期:2005-09-23

作者简介:朱伯明(1982—),男,硕士研究生;通讯作者:王正辉(1963—),男,教授,博士, E-mail: wangzhenghui1111@163.com

基金项目:国家自然科学基金(30571086);华南农业大学校长基金(2004X017)



1.3 总转化率的测定

将反应得到的产物用无水乙醇浸泡、洗涤及真空干燥后称质量,所得质量与原料总质量之比即为总转化率。

2 结果与分析

2.1 棕榈油与烯类单体的反应结果

表1、表2分别是棕榈油与GMA和HEMA的共聚合结果,聚合产物分别记为PPG和PPH。

表1 棕榈油与GMA的共聚合结果

Tab.1 Results of copolymerization of palm oil and GMA

m/g				总转化率 total conversion/%
AIBN	GMA	棕榈油 palm oil	PPG	
0.10	4	10	6.34	44.96
0.15	6	10	7.80	48.30
0.20	8	10	8.93	49.06

表2 棕榈油与HEMA共聚合结果

Tab.2 Results of copolymerization of palm oil and HEMA

m/g				总转化率 total conversion/%
AIBN	HEMA	棕榈油 palm oil	PPH	
0.05	1.00	10.14	0.90	8.04
0.05	2.00	10.26	1.90	15.43
0.05	4.00	10.16	3.45	24.28
0.12	2.50	5.07	3.33	43.30
0.12	5.56	5.50	5.57	49.82

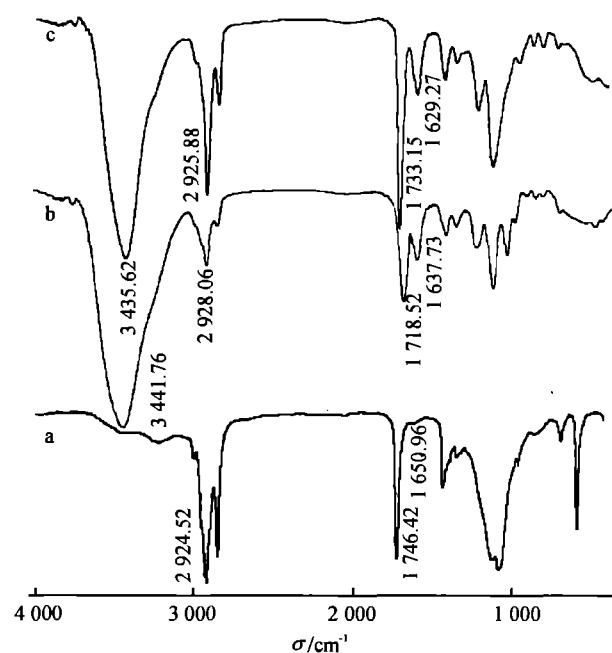
表1和表2结果表明,棕榈油能与GMA和HEMA共聚合形成高分子材料。棕榈油在引发剂AIBN的引发下,双键打开,与活泼的单体GMA或HEMA发生共聚合,形成高分子材料。共聚组分的转化率随引发剂和活性单体的量增加而增大。

2.2 表征

2.2.1 红外光谱分析

图1示出了棕榈油以及棕

榈油与HEMA和GMA聚合后的产物的红外谱图,在 3400 cm^{-1} 左右处出现强而宽的吸收峰,归属于新生成的产物中的—OH伸缩振动吸收峰。这是因为棕榈油与GMA聚合时,GMA的环氧环打开,有一—OH生成,棕榈油与HEMA共聚合产物中有HEMA本身的—OH。 1650.96 cm^{-1} 处出现棕榈油中C=C双键特征吸收峰,但吸收强度很小,表明棕榈油中双键处于较对称的化学环境,在PPG和PPH中,分别在 1637.73 cm^{-1} 、 1629.27 cm^{-1} 处出现了较明显的吸收峰,表明聚合反应未能使所有双键得到加成,残留的双键处于对称性不好的化学环境中,显示出较强的C=C双键伸缩振动。



a: 棕榈油 palm oil b: PPH c: PPG

图1 棕榈油及PPG、PPH的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of palm oil, PPG and PPH

2.2.2 差热及热失重谱图分析 从图2可以看出,聚合物PPH在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前TGA、DTA曲线平稳,说明聚合物在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下稳定性很好;在 $180\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间,TGA曲线随温度的升高而缓慢降低,表明聚合物质量缓慢下降,DTA曲线也没有出现明显的放热峰,两者均表明共聚物可能发生脱水或断键等复杂的变化。聚合物PPG在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下TGA曲线平稳,说明聚合物在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下稳定性较好;在 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间,TGA曲线急剧变化,聚合物质量迅速减小,表明聚合物在这个温度区间发生部分氧化,从PPG的DTA曲线也可以看到,在 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间出现明显的放热峰,与PPG的热失重曲线相对应,同样表明聚合

(下转第124页)