

木质素/PVA发泡材料的制备及性能表征

刘惠，沈丹丹，陈艳萍，苟进胜
(北京林业大学，北京 100083)

摘要：目的 探究木质素/PVA发泡材料的制备工艺及性能优化。方法 采用控制单一变量和正交试验法对木质素、PVA溶液质量分数、甲醛、硫酸的制备工艺进行探索及优化。结果 单因素试验结果显示，木质素/PVA发泡材料的最佳工艺水平，PVA溶液的质量分数为9%，木质素用量为30%（文中所提用量均表示相对于PVA的质量，下同），甲醛用量为24%，硫酸用量为39%。正交试验结果显示，发泡材料的制备工艺最优组合，PVA溶液的质量分数为9%，木质素用量为20%，甲醛用量为40%，硫酸用量为47%。FTIR结果显示，木质素与PVA在适宜的条件下发生缩醛交联反应生成木质素/PVA发泡材料，但反应程度低，以在木质素苯环5位发生的取代反应为主。SEM显示，在不考虑各因素的相互影响下，各单因素木质素用量为30%，PVA溶液的质量分数为9%，甲醛用量为24%，硫酸用量为47%时所制备的发泡材料形成了较规则、均匀分布的泡孔或数目较多的孔隙结构。**结论** 各单因素用量对木质素/PVA发泡材料的性能有很大影响，4个因素对发泡材料性能影响的主次排序为木质素用量>PVA溶液的质量分数>硫酸用量>甲醛用量。

关键词：木质素；PVA；发泡材料；可降解材料

中图分类号：TB485.1 文献标识码：A 文章编号：1001-3563(2017)19-0074-08

Preparation and Properties Characterization of Lignin/PVA Foam Materials

LIU Hui, SHEN Dan-dan, CHEN Yan-ping, GOU Jin-sheng
(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the preparation process and performance optimization of lignin/PVA foam materials. The preparation process of lignin, PVA solution mass fraction, formaldehyde and sulfuric acid were explored and optimized by the control of single variable and orthogonal experiment. The single-factor experiment results showed the technological level of lignin/PVA foam materials is optimal when the mass fraction of PVA solution was 9%, the amount of lignin was 30% (the amount proposed herein indicated the mass relative to PVA, the same below), and the amount of formaldehyde and sulfuric acid was respectively 24% and 39%. The orthogonal test results showed the preparation process of lignin/PVA foam materials was the optimal combination when the mass fraction of PVA solution was 9%, the amount of lignin was 20%, and the amount of formaldehyde and sulfuric acid was respectively 40% and 47%. According to the FTIR results, lignin and PVA underwent acetal crosslinking reaction and produced lignin /PVA foam material under the appropriate conditions, but the reaction rate was low, and the substitution reaction mainly occurred at the 5th lignin benzene ring. SEM showed that, when the amount of the single-factor lignin was 30%, the mass fraction of PVA solution was 9%, the amount of formaldehyde was 24% and the amount of sulfuric acid was 47%, without considering the influence of each factor, the prepared foam material formed regular, evenly distributed pores or a large number of pore structures. In conclusion, each single factor has a great influence on the performance of the lignin/PVA foam materials. The order of priority regarding the influence of the four factors on the performance of the foam materials was: the amount of lignin>the mass fraction of PVA solution> the amount of sulfuric acid>the amount of formaldehyde.

收稿日期：2017-06-04

作者简介：刘惠（1991—），女，北京林业大学硕士生，主攻包装废弃物利用。

通讯作者：苟进胜（1979—），男，博士，北京林业大学副教授，主要研究方向为包装废弃物能源化利用和计算机技术在包装领域的应用。

KEY WORDS: lignin; PVA; foam materials; degradable materials

木质素是一种天然高分子材料，在自然界中储量丰富且可降解。木质素以苯丙烷为结构单元，由C—C键和醚键结合而成，具有无定形热塑性三维网状结构和多种官能团（主要官能团为甲氧基、羧基、羟基），能参与接枝、交联、共聚等反应，是生物质材料的热门研究对象。木质素主要来源于制浆造纸的副产物，将其应用于制备高分子复合材料，不仅能够提高高分子复合材料的力学性能、耐热性能及环境友好性，同时能提高工业副产物的利用率，减少工业排放。于菲、PAN、胡立红等^[1-3]用木质素作为增强材料与高分子基材制备高分子复合材料，试验结果均表明，在高分子材料中引入木质素可以增强材料的耐热性能，但存在相分离现象，生物相容性降低，且制备的泡沫材料力学性能未得到改善。

聚乙烯醇（PVA）发泡材料是一种环保型的开孔泡沫材料，在自然环境中可以生物降解^[4]，将其应用于缓冲包装领域具有良好的发展前景，但其力学性能较差，无法实际应用。课题组结合木质素与PVA发泡材料二者优点，以甲醛为交联剂，通过缩醛反应，采用溶液发泡法，在高温固化后得到木质素/PVA发泡材料。在单因素实验以及正交实验基础上，通过优化实验条件得到的产品具有良好的力学性能，最后对材料的力学性能、吸水特性、微观结构和反应程度进行了测试和表征。

1 实验

1.1 材料

材料：木质素，棕色粉末状固体，分析纯，北京中科院自制；聚乙烯醇（PVA）1799（聚合度 1700 ± 50 ，醇解度99%）， $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$ ，相对分子质量为44.05，醇解度为88%~99%，平均分子量为16 000~2 0000，白色颗粒状固体，北京科奥科技有限公司；碳酸钠， Na_2CO_3 ，分析纯，北京化工厂；碳酸氢钠， NaHCO_3 ，分析纯，北京化工厂；甲醛， HCHO ，分析纯，质量分数为40%，西陇化工股份有限公司；硫酸， H_2SO_4 ，分析纯，质量分数为98%，北京化工厂；二甲基硅油， $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ，化学纯，无色透明油状液体，西陇化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

电子天平，JA2003N，上海精密科学仪器有限公司；电动搅拌器，JJ-1，常州国华电器有限公司；数字显示水浴锅，HH-2，常州国华电器有限公司；电热恒温鼓风干燥箱，YLE-2000，天津市中环实验电炉有限公司；筛网，200目，孔径0.074 mm，北京蓝弋化工

产品有限责任公司；恒温恒湿箱，HWS-250BX，天津泰斯特仪器有限公司；微机控制万能试验机，MMW-50，济南耐而试验机有限公司；扫描电子显微镜，日立S-3400N II，东方科学仪器进出口有限公司；红外光谱仪，Nicolet6700，美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 木质素/PVA发泡材料的制备

采用溶液发泡法，将木质素添加到PVA水溶液中，用 Na_2CO_3 ， NaHCO_3 调节溶液pH值为碱性，以甲醛作交联剂，硫酸作发泡剂根据无机发泡原理进行发泡，高温固化后得到发泡材料。

参考相关文献，并结合预实验结果，文中将木质素用量、PVA溶液的质量分数、甲醛和硫酸用量共4个因素作为研究变量，探究其对发泡材料拉伸强度、表观密度以及吸水率的影响。同时结合参考资料及预实验的数据，确定每个因素的不同水平值：水平因素1,2,3分别表示相对于聚乙烯醇质量，不同的木质素用量为20%，30%，40%，不同的PVA溶液的质量分数为8%，9%，10%，不同的甲醛用量分别为24%，32%，40%，不同的硫酸用量为39%，47%，55%。

1.4 性能测试及表征

1) 力学性能。将平衡湿度后的材料（相对湿度为65%）按照GB/T 1040—2006裁成长度为115 mm的哑铃形试样，在万能电子试验机上采用50 mm/min的速度对材料进行拉伸强度及断裂伸长率的测试，实验值为3个样品的平均值。用于定量表征试样承力情况及受力形变程度。

2) 表观密度。将平衡湿度（相对湿度为65%）后的材料按照GB/T 6343—2009，裁成面积为50 mm×50 mm的长方体，测量试样的实际厚度，计算体积。采用精度为0.001 g的电子天平称量试样的质量。根据公式 $\rho=m/V\times10^3$ 计算材料的表观密度。式中： ρ 为表观密度（ g/cm^3 ）； m 为样品质量（g）； V 为样品体积（ mm^3 ）。

3) 吸水性能。将平衡湿度（相对湿度为65%）后的材料裁取面积为50 mm×50 mm的长方体作为试样并测量试样的实际厚度（5 mm左右），计算实际体积。然后用电子天平称量试样的初始质量 m_1 ，读数精确到0.001 g。称量后将所有试样在蒸馏水中放置36 h，注意须使试样完全浸入蒸馏水中。36 h后将试样取出，用滤纸将试样表面的水分吸干，再次称取试样的质量 m_2 。将2次称量得到的质量值相减，根据公式 $\eta=(m_2-m_1)/m_1\times100\%$ 即可计算得到材料的吸水率，式中： η 为吸水率（%）； m_1 为试样初始质量（g）； m_2 为试样吸水后的质量（g）。最后，将吸水率除以试

样的体积即可得到材料单位体积(1 cm^3)的吸水率。

4) 红外光谱测试。采用型号为 nicolet6700 的红外光谱仪对木质素/PVA 发泡材料的官能团进行测定。

5) 电子显微测定。采用型号为 S-3400N II 的日立扫描电子显微镜对发泡材料的表面形貌和孔隙结构进行观察。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 木质素用量对木质素/PVA 发泡材料性能的影响

木质素是由碳碳键链接而成的芳香族化合物，在碱性条件下，木质素对位及邻位的 α -H被活化，与甲醛发生缩醛或半缩醛反应，随着木质素用量的不同，材料的性能也会发生相应的改变。在 PVA 溶液的质量分数为 9%，甲醛用量为 32%，硫酸用量为 47%时，改变木质素用量制备发泡材料。

当木质素用量增多时，木质素与聚乙烯醇之间发生的缩醛反应程度上升，木质素/PVA 发泡材料的拉伸强度变化呈上升趋势，在木质素用量为 30%时拉伸强度最大，为 0.20 MPa，见图 1。此阶段由于木质素

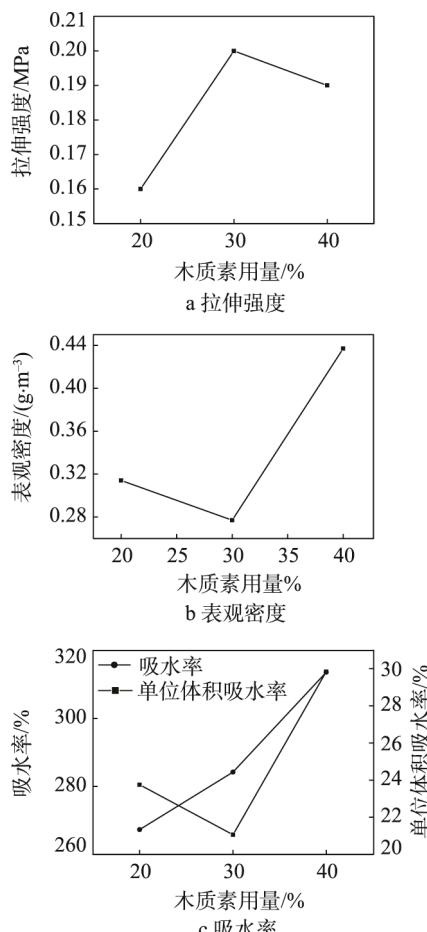


图 1 木质素用量对发泡材料性能的影响

Fig.1 Effects of lignin amount on properties of foam materials

和聚乙烯醇交联程度好，发泡材料易形成均匀且细小的泡孔，因此表观密度不断减小，吸水性能也逐渐变差，在木质素用量为 30%时有最小值，表观密度为 $0.277 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，吸水率为 284.21%，单位体积吸水率为 21.86%。当木质素用量超过 30%时，随着木质素用量的增加，不能完全参与反应的木质素结构单体增多阻碍与聚乙烯醇发生的缩醛反应，因而拉伸强度逐渐降低^[5~6]。表观密度因未反应的木质素的量增多而出现增大现象，在反应阶段由于反应生成较大且数量较多的泡孔使得吸水率逐渐升高，因此，在此实验条件下木质素最佳用量为 30%。

2.1.2 PVA 溶液质量分数对木质素/PVA 发泡材料性能的影响

PVA 结构中含有羟基，部分 PVA 可先于甲醛反应形成亚甲基半缩醛，再与木质素发生脱水反应，PVA 溶液质量分数直接影响了材料的某些性能。在木质素用量为 30%，甲醛用量 32%，硫酸用量 47%时，改变 PVA 溶液的质量分数制备发泡材料。

木质素/PVA 发泡材料的拉伸强度随着 PVA 溶液质量分数的增加而增加，在 9%时有最大值，为 0.64 MPa，之后随质量分数的增加而减小，见图 2a。表观密度的变化趋势为一直在下降，但在 9%~10%之间降低幅度小，见图 2b。吸水率及单位体积吸水率的变化趋势与拉伸强度相同，先上升后下降，在质量分数为 9%时有最大值，吸水率为 240.74%，单位体积吸水率为 27.51%，见图 2c。这是因为随着 PVA 溶液质量分数的增加，PVA 与木质素之间的缩醛反应逐渐完全，形成较稳定的结构^[7~8]，因此其拉伸强度逐渐上升，表观密度下降，而吸水率及单位面积吸水率因为发泡材料形成均匀且细小的泡孔结构逐渐上升。当 PVA 溶液质量分数继续增大时，不能参与反应的 PVA 阻碍了其与木质素和甲醛的交联反应，使得体系中的反应程度降低^[9]，因此拉伸强度和吸水率逐渐下降。

2.1.3 甲醛 (HCHO) 用量对木质素/PVA 发泡材料性能的影响

甲醛结构中含有羰基，受其影响，甲醛有很高的活性。在碱性条件下，甲醛可与木质素发生缩醛反应，也可与 PVA 发生半缩醛反应，甲醛的用量直接影响了反应交联程度的高低。在木质素用量为 30%，PVA 溶液的质量分数为 9%，硫酸用量为 47%时，改变甲醛用量制备发泡材料。

发泡材料的拉伸强度随着甲醛用量变化的趋势是先下降后缓慢上升，见图 3a。当甲醛用量在 24%~32%之间时，发泡体系中不仅仅存在缩醛反应，还出现半缩醛反应且逐渐增多，导致缩醛程度降低，主要产物减少，同时也延长了分子与分子之间的链状结构，从而拉伸强度逐渐降低；在甲醛用量大于 32%

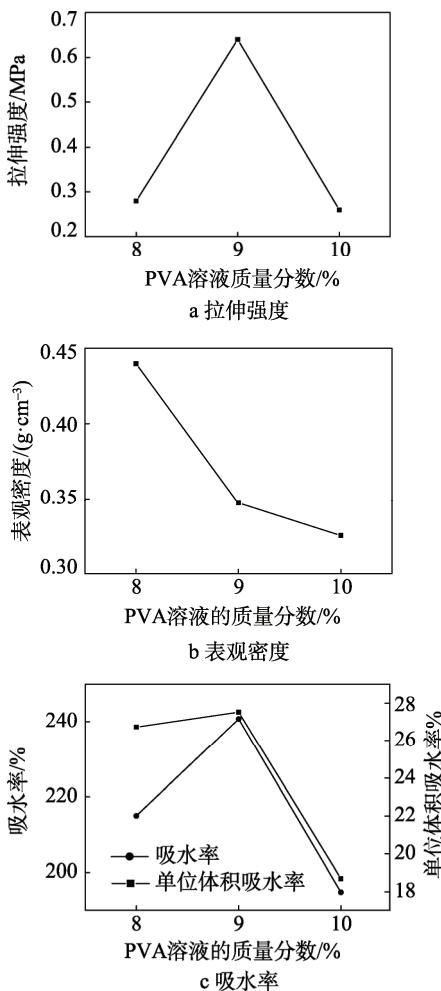


图2 PVA溶液质量分数对发泡材料性能的影响

Fig.2 Effects of PVA solution mass fraction on the properties of foam materials

时,随着甲醛用量的增加,发泡体系中缩醛程度增大,交联程度也增大,同时增大了体系中分子之间的空间位阻,因此形成较均匀的网状结构和小且多的泡孔^[10-12],拉伸强度增大。当甲醛用量为24%时拉伸强度有最大值,为0.25 MPa(缩醛程度最大,交联程度最大,形成较稳定的结构)。随着甲醛用量的增多,交联程度高,形成网状结构多,孔隙大因而表观密度降低^[10],在甲醛用量为24%时表观密度最大,为0.360 g/cm³见图3b。吸水率和单位体积吸水率分别在甲醛用量24%,40%有最小值,吸水率为223.695%,单位体积吸水率为21.22%,但当甲醛用量为24%时的单位体积吸水率与32%时的相当接近,因此,综合考虑下,最佳的甲醛用量选择为24%,见图3c。

2.1.4 硫酸用量对木质素/PVA发泡材料性能的影响

硫酸在反应体系中不仅为发泡剂,而且为反应提供酸性环境。硫酸用量的多少影响了样品的成型程度。在木质素用量为30%,PVA溶液的质量分数9%,甲醛用量32%时,改变硫酸用量制备发泡材料。

发泡材料的拉伸强度随着硫酸用量的变化趋势

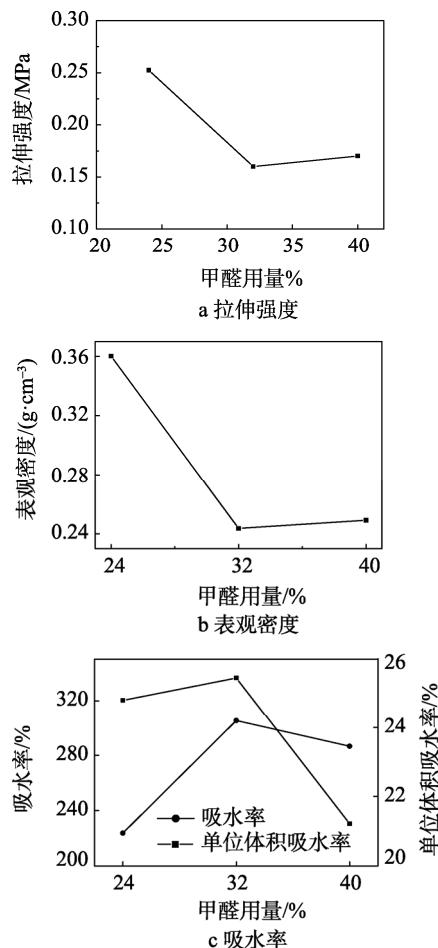


图3 甲醛用量对发泡材料性能的影响

Fig.3 Effects of formaldehyde amount on the properties of foam materials

是先下降后上升,见图4a。如图4b所示,表观密度的变化趋势与拉伸强度的相同,为先下降后上升,见图4b。吸水率及单位体积吸水率的变化趋势与拉伸强度的相反,为先上升后下降,见图4c。硫酸在反应体系中不仅作为发泡剂,还为反应体积提供一定的酸性环境^[13]。当硫酸用量很少时,反应体系酸性不足,反应速率很慢,交联程度低,因此此阶段发泡材料的拉伸强度低,但随着硫酸用量的增加,体系中反应速率增大,缩醛反应进行较为完全,易形成均匀的孔隙结构,泡孔数量也增多,从而拉伸强度增大,表观密度降低,吸水倍率增强。当硫酸用量过多时,随着硫酸用量的增加,易使材料出现炭化现象,硫酸在加入发泡体系中会放出大量热量,会加剧发泡材料的炭化现象,增加发泡材料的脆性,使材料拉伸强度降低^[13-14]。当硫酸用量大于39%时,拉伸强度降低,可能是因为在甲醛用量为32%时,使发泡体系反应充分的溶液环境对酸性要求不高,39%的硫酸用量已能使反应进行完全,因此硫酸用量超过39%时,拉伸强度转而下降,见图4a。从发泡材料结构来看,在硫酸用量为47%时,材料泡孔数量较多,形状较为规则且细密,则表

观密度最小，吸水性能最好。当硫酸用量为39%时，拉伸强度最大为0.30 MPa。硫酸用量为47%时，表观密度最小，为0.244 g/cm³，吸水率有最大值，为305.16%，单位体积吸水率也有最大值，为25.46%。综上，在此实验条件下以拉伸强度作为主要评价指标，则硫酸的最佳水平值为39%。

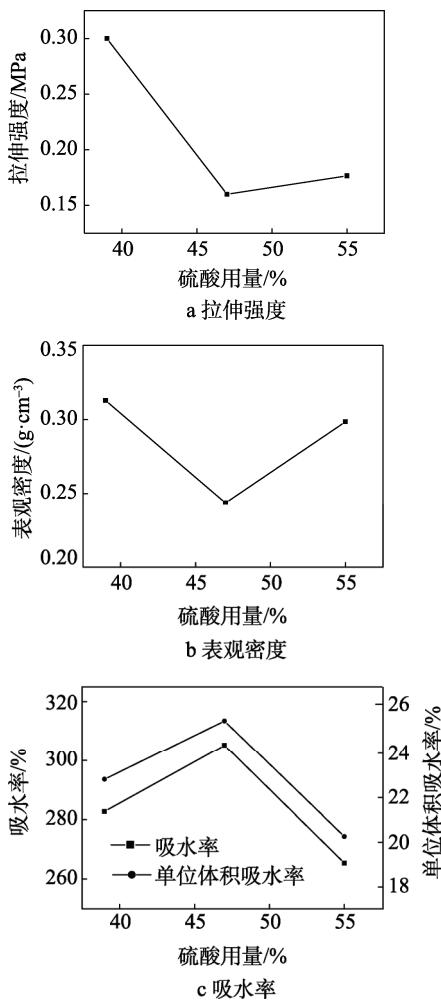


图4 硫酸用量对发泡材料性能的影响

Fig.4 Effects of sulfuric acid amount on the properties of foam materials

2.2 正交试验

利用正交设计原理，从单因素试验中的全部水平组合中挑选部分有代表性的水平组合进行试验，通过对正交试验组结果进行分析，得出木质素用量、甲醛用量、硫酸用量和PVA溶液的质量分数这4个因素的最优水平组合，见表1。文中以拉伸强度结果为依据利用正交试验分析原理来找到制备工艺的最优组合。从直观分析表（见表2）中可知，因素A木质素用量的极差最大，说明木质素对结果影响最大，依次是PVA溶液的质量分数、硫酸用量、甲醛用量。从均值来看，木质素用量为20%，甲醛用量为40%，硫酸用量为47%，PVA溶液的质量分数为9%时，在每个因素的3个水平中的值最大，即最优搭配是

$A_1B_3C_2D_2$ 。

表1 正交实验结果
Tab.1 Orthogonal test results

编 号	木质素 用量(A)	甲醛用 量(B)	硫酸用 量(C)	PVA溶 液质 量分数 (D)	拉伸 强度 /MPa
1	1	1	1	1	1.94
2	1	2	2	2	2.55
3	1	3	3	3	1.70
4	2	1	2	3	0.97
5	2	2	3	1	0.72
6	2	3	1	2	2.13
7	3	1	3	2	0.83
8	3	2	1	3	0.75
9	3	3	2	1	1.51

表2 正交试验结果直观分析
Tab.2 Intuitive analysis of the orthogonal test results

类别	木质素 用量(A)	甲醛用 量(B)	硫酸用 量(C)	PVA溶 液质 量分数(D)
均值1	2.063	1.247	1.620	1.390
均值2	1.273	1.353	1.677	1.837
均值3	1.043	1.780	1.083	1.153
误差	1.020	0.533	0.594	0.684

从方差分析表（见表3）中可以看到木质素用量的F比最大，因此木质素用量是影响发泡材料拉伸强度的主要因素，这与直观分析中的结果一致。甲醛用量、硫酸用量和PVA溶液的质量分数3个因素之间的F比相差不大，但与木质素用量的差异都很大，因此这3个因素对发泡材料拉伸强度的影响较弱，在选择这3个因素的最优水平时，其最优水平的选值对结果影响不大。得到4个因素的显著性排序是：木质素用量>PVA溶液的质量分数>硫酸用量>甲醛用量。

表3 正交试验结果方差分析
Tab.3 Analysis of variance in orthogonal test results

因素	偏差方 差和S	自由 度	F比	F临界值	显著性 排列
木质 素用 量	1.717	2	1.929		1
甲醛用 量	0.478	2	0.537	$F_{0.10}=3.110$	4
硫酸用 量	0.643	2	0.722	$F_{0.05}=4.460$	3
PVA溶 液质 量分 数	0.722	2	0.811	$F_{0.01}=8.650$	2
误差	3.56	8	—	—	—

综合直观分析和方差分析可以得出，木质素/PVA发泡材料制备工艺的最优组合为 $A_1B_3C_2D_2$ ，即木质素用量20%，甲醛用量40%，硫酸用量47%，PVA溶液的质量分数为9%。用最佳工艺条件制备发泡材料

并对其进行拉伸强度等性能测试,得此条件下发泡材料的拉伸强度为0.71 MPa,吸水率为288.62%,单位体积吸水率为21.96%。

2.3 红外分析

PVA、木质素和木质素/PVA发泡材料(其中木质素用量20%,PVA溶液的质量分数9%,甲醛用量40%,硫酸用量为47%)的红外光谱图见图5。PVA的红外光谱图中羟基的伸缩振动在3431 cm⁻¹处附近出现宽吸收峰,双醇振动在1715~1570 cm⁻¹范围内出现吸收峰,仲醇伸缩振动在1095 cm⁻¹处出现吸收峰^[15~16]。木质素的红外光谱图羟基的宽吸收峰在3423 cm⁻¹处出现,芳香环骨架的振动吸收峰在1700~1300 cm⁻¹范围内出现,苯环骨架的振动吸收峰在1300~1100 cm⁻¹范围内出现,共轭羰基的特征吸收峰在1695 cm⁻¹附近出现^[17~19]。在木质素/PVA发泡材料的红外光谱图中,羟基的伸缩振动在3447 cm⁻¹处出现较宽的吸收峰,在1020 cm⁻¹处出现了醚键的伸缩振动吸收峰,这表明发泡体系中发生了缩醛反应。木质素/PVA发泡材料与PVA和木质素的红外光谱图相比,在2000~1600 cm⁻¹处,1300~1100 cm⁻¹处和950~650 cm⁻¹处出现的峰形说明了发泡体系中,PVA与木质素确实发生了反应,并且主要反应发生在木质素的苯环5位发生取代反应,将PVA的官能团引入木质素。木质素/PVA发泡材料与PVA的红外光谱图相比,在1095 cm⁻¹处的仲醇吸收峰,说明木质素与PVA发生了交联反应,但是发泡材料的红外光谱图上存在与PVA相同的羟基特征峰,表明了在发泡体系中,木质素与PVA的反应程度并不高。

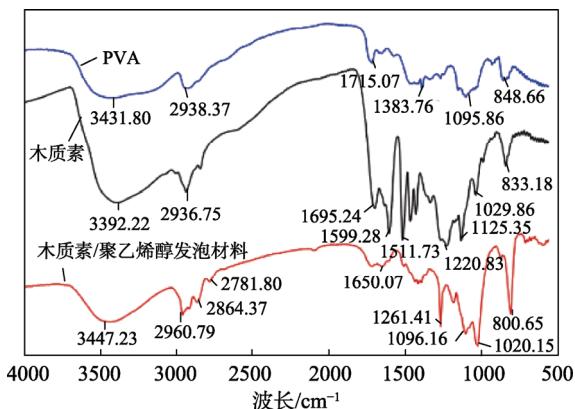


图5 红外光谱
Fig.5 Infrared spectra

2.4 SEM

用SEM观察单因素试验组发泡材料的表面面貌。发泡材料的表面面貌是判断木质素与PVA发生反应时交联程度高低的一个最直接方法。同时,通过观察材料是否形成均匀分布且致密的泡孔或相对规整,数量多的孔隙结构来直观地描述其发泡效果。

2.4.1 木质素用量

当PVA溶液的质量分数为9%,甲醛用量为32%,硫酸用量为47%时,改变木质素的用量(20%,30%,40%)制备的发泡材料电镜图见图6。图6a的发泡材料形成明显的孔隙结构,泡孔分布不均,泡孔形状大且差异不大,数量较多。图6b的发泡材料孔隙结构较不明显,泡孔形状大小不一,小泡孔数量多且分布不均,因此吸水率和单位体积吸水率最低。图6c的发泡材料孔隙结构明显,泡孔形状大小大致相同,数量多,分布均匀性一般。

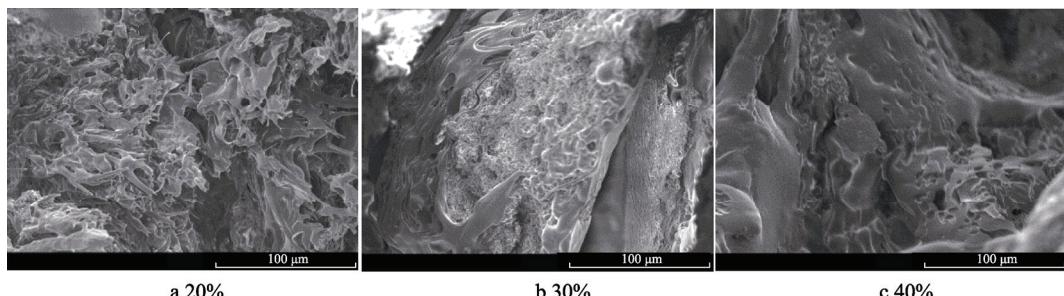


图6 木质素用量不同时制备发泡材料的电镜图
Fig.6 SEM image of foam material prepared by different amounts of lignin

2.4.2 PVA溶液的质量分数

当木质素用量为30%,甲醛用量为32%,硫酸用量为47%时,改变PVA溶液的质量分数(8%,9%,10%)制备的发泡材料的电镜图见图7。图7a~c所示的发泡材料均没有形成明显的泡孔,但是都形成了无规则的孔隙结构。图7a的发泡材料孔隙结构大、数量多且分布较为均匀。图7b的发泡材料孔隙结构

形状差异大且数量较少,小的孔隙结构分布更为均匀数量也更多,这与其表观密度低的结果相吻合,拉伸强度更大,较多数量的孔隙结构也使得材料吸水性能更好。图7c的发泡材料孔隙结构与图7b的发泡材料的孔隙结构相似,分布也较均匀但形状比图7a,b中的规整,因此表观密度与图7b的发泡材料的表观密度相差不大,但由于孔隙结构形状小,分布致密导致吸水率及单位体积吸水率较低。

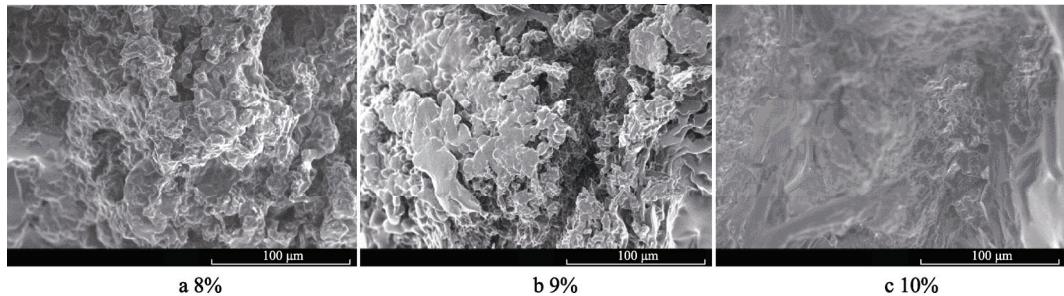


图 7 PVA 溶液质量分数不同时制备的发泡材料电镜图
Fig.7 SEM image of foam material prepared by different PVA solution mass fractions

2.4.3 甲醛用量

当木质素用量为 30%，PVA 溶液的质量分数为 9%，硫酸用量为 47% 时，改变甲醛用量（24%，32%，40%）制备的发泡材料的电镜图见图 8。图 8a 的发泡材料形成均匀分布、形状大小相同的泡孔且数量较多，因而力学性能最好。图 8b 的发泡材料泡孔分

布不均、数量少且形状差异大，但具有较多不规则的孔隙结构，因而发泡材料吸水率及单位体积吸水率最大。图 8c 的发泡材料泡孔分布较为均匀，形状大小略有差异，数量较多，孔隙结构明显，因此拉伸强度比图 8b 的发泡材料略大，但是比图 8a 的发泡材料小。

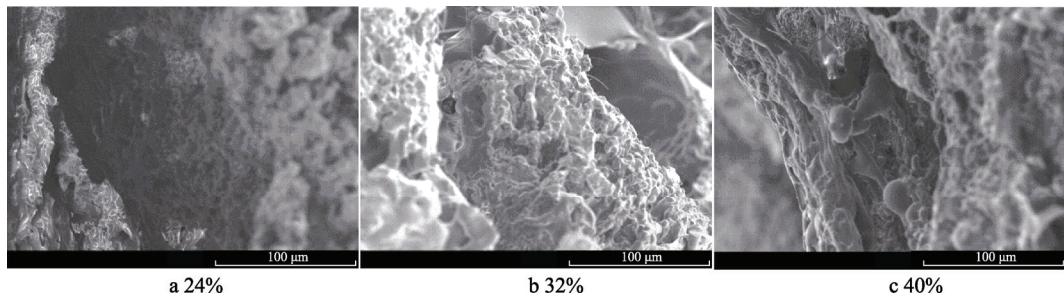


图 8 甲醛用量不同时制备发泡材料的电镜图
Fig.8 SEM image of foam material prepared by different amounts of formaldehyde

2.4.4 硫酸用量

当木质素用量为 30%，PVA 溶液的质量分数为 9%，甲醛用量为 32% 时，改变硫酸用量（39%，47%，55%）制备的发泡材料的电镜图见图 9。图 9a 的发泡材料形成分布较为均匀但形状大小不一的泡孔，数量较多，从结构方面分析，此结构使其发泡材

料的拉伸强度最大。图 9b 的发泡材料的泡孔分布较均匀、形状相差不大且数量较多。从单位体积吸水率来看，图 9a 和图 9b 的发泡材料单位体积含水率相差不大。从图 9c 可以看出，发泡材料形成一定的孔隙结构且较为显著，泡孔形状大小大体一致，但分布不均匀，数量较少。

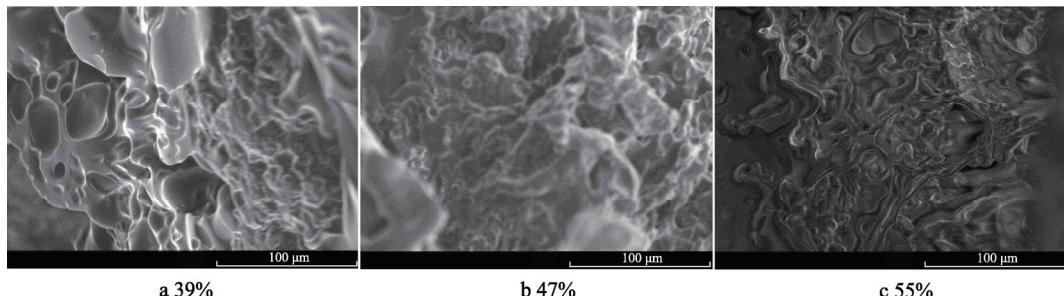


图 9 硫酸用量不同时制备的发泡材料电镜图
Fig.9 SEM image of foamed materials prepared by different amounts of sulfuric acid

3 结语

单因素试验分析得到木质素/PVA 发泡材料的最佳工艺水平：木质素用量为 30%，PVA 溶液的质量分数为 9%，甲醛用量为 24%，硫酸用量为 39%。从正

交试验分析可得木质素/PVA 发泡材料的制备工艺最优组合：木质素用量为 20%，PVA 溶液的质量分数为 9%，甲醛用量为 40%，硫酸用量为 47%。此时发泡材料的拉伸强度为 0.71 MPa，表观密度为 0.244 g/cm³，吸水率为 288.621%，单位体积吸水率为 21.96%。4

个因素对发泡材料性能影响的主次排序是: 木质素用量>PVA溶液的质量分数>硫酸用量>甲醛用量。

根据红外光谱测定结果可得, 木质素与PVA在适宜的条件下发生缩醛交联反应生成木质素/PVA发泡材料, 但反应程度低, 以在木质素的苯环5位发生的取代反应为主。SEM分析结果可得, 在不考虑各因素的相互影响下, 各单因素木质素用量为30%, PVA溶液的质量分数为9%, 甲醛用量为24%, 硫酸用量为47%时所制备的发泡材料形成较规则、分布均匀的泡孔或数目较多的孔隙结构。

参考文献:

- [1] 于菲. 碱木质素基硬质聚氨酯泡沫制备及性能表征[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2009.
- [2] PAN X J, SADDLER J N. Effect of Replacing Polyol by Organosolv and Kraft Lignin on the Property and Structure of Rigid Polyurethane Foam[J]. Biotechnology for Biofuels, 2013, 6(12): 2—10.
- [3] 胡立红. 木质素酚醛泡沫保温材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
- [4] LI X L, LI Y F, ZHANG S D, et al. Preparation and Characterization of New Foam Adsorbents of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Composites and Their Removal for Dye and Heavy Metal from Aqueous Solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183: 88—97.
- [5] 罗华超, 陈禾木, 陈颖超, 等. 聚乙烯醇/改性碱木质素发泡材料的制备与性能[J]. 生物质化学工程, 2015(2): 1—6.
- [6] LUO Hua-chao, CHEN He-mu, CHEN Ying-chao, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Modified Alkaline Lignin Foam Material[J]. Biomass Chemical Engineering, 2015(2): 1—6.
- [7] 陈禾木, 罗华超, 王琛, 等. 有机发泡剂制备聚乙烯醇—碱木质素发泡材料及性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2015, 37(7): 109—116.
- [8] CHEN He-mu, LUO Hua-chao, WANG Chen, et al. Study on Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol-Lignin Foam by Organic Foaming Agent[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2015, 37(7): 109—116.
- [9] 苏玲, 方桂珍. 甲醛交联碱木质素-聚乙烯醇薄膜的透光性和透气性[J]. 农业工程学报, 2014, 30(4): 239—246.
- [10] SU Ling, FANG Gui-zhen. Transparency and Permeability of Alkaline Lignin-Polyvinyl Alcohol Films in Formaldehyde Crosslinking[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2014, 30(4): 239—246.
- [11] 姜玉, 魏风军. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料的研究进展[J]. 中国塑料, 2011(4): 12—16.
- [12] TANG Long-xiang, WANG An-feng, LIU Chun-hua, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol for Maldehyde Absorbent Foam[J]. Plastics Auxiliaries, 2012(5): 34—36.
- [13] 马倩云, 韩建国, 鄂雷, 等. 甲醛交联麦草碱木质素-聚乙烯醇反应膜的制备及其性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2014(4): 141—146.
- [14] MA Qian-yun, HAN Jian-guo, E Lei, et al. Preparation and Properties of Chitin Cross-linked Wheat Straw Lignin-Polyvinyl Alcohol Reaction Membrane[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2014(4): 141—146.
- [15] 姜玉, 魏风军. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料的研究进展[J]. 中国塑料, 2011(4): 12—16.
- [16] JIANG Yu, WEI Feng-jun. Advances in Polyvinyl Formaldehyde Foam Plastics[J]. China Plastics, 2011(4): 12—16.
- [17] 罗华超, 任世学, 马艳丽, 等. 聚乙烯醇—碱木质素发泡材料的制备与性能[J]. 北京林业大学学报, 2015, 37(4): 127—134.
- [18] LUO Hua-chao, REN Shi-xue, MA Yan-li, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol-Alkali Lignin Foaming Material[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2015, 37(4): 127—134.
- [19] 杨为宁, 贾青青, 王琴, 等. 发泡剂类型对聚乙烯醇发泡行为的影响[J]. 中国塑料, 2012(8): 81—84.
- [20] YANG Wei-ning, JIA Qing-qing, WANG Qin, et al. Effects of Foaming Agent Types on Foaming Behavior of Polyvinyl Alcohol[J]. China Plastics, 2012(8): 81—84.
- [21] ANBARASAN R, PANDIARAJAGURU R, PRABHU R, et al. Synthesis, Characterizations, and Mechanical Properties of Structurally Modified Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2059—2068.
- [22] 黄灵阁, 刘培义, 李新法, 等. AS/PVA生物降解包装塑料的红外光谱分析[C]// 第十三届全国包装工程学术会议论文集, 2010: 4.
- [23] HUANG Ling-ge, LIU Pei-yi, LI Xin-fa, et al. AS/PVA Biodegradable Packaging Plastics Infrared Spectroscopy Analysis[C]// The 13th National Packaging Engineering Conference Proceedings, 2010: 4.
- [24] 苏玲, 任世学, 方桂珍. 戊二醛交联碱木质素/聚乙烯醇膜的制备及其光学性能[J]. 生物质化学工程, 2013, 47(3): 1—5.
- [25] SU Ling, REN Shi-xue, FANG Gui-zhen. Preparation and Optical Properties of Glutaraldehyde Cross Linked Alkaline Lignin/Polyvinyl Alcohol Membrane[J]. Biomass Chemical Engineering, 2013, 47(3): 1—5.
- [26] YUAN C. Study on the Structural Characteristics of Alkali Lignin from Wheat Straw[J]. Paper Science & Technology, 2008(2): 20—23.
- [27] LEWIS N G, YAMAMOTO E. Lignin: Occurrence, Biogenesis and Biodegradation[J]. Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 1990, 41(1): 455—496.