

http://pmse.scu.edu.cn

乙二醇法提取棉秆木质素及其对聚丙烯抗氧化性能的影响

徐卉桐, 吴磊, 古丽美合日·艾散, 丁李杰, 谭煜, 买买提江·依米提, 孔德智

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室 新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:为减缓废弃棉秆造成的环境压力,提高棉秆副产物的综合利用,采用乙二醇溶剂分离棉秆中的木质素,研究了各种因素对其分离效果的影响,并分析提取物的各项性能及其对PP抗氧化能力的影响。结果表明,在160℃用0.8 mol/L的乙二醇溶液对棉秆处理1 h可达到最高产率84.58%;木质素改性对PP的结晶性能及熔融和结晶温度影响不大,但是对其氧化诱导时间、流变性能和力学性能产生影响:当在PP中添加质量分数0.5%的木质素,氧化诱导时间相较纯PP试样提高38.3%,微量混合流变测试中剪切扭矩提高了25.58%,断裂伸长率降低9.34%、冲击强度无变化。说明乙二醇法提取的木质素在PP中能够有效发挥抗氧化效果。

关键词:木质素;聚丙烯;抗氧化;氧化诱导时间

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

中国是棉花的生产消费大国,棉花生产中会产生大量的废弃棉秆,而不恰当的农余废弃物处理方式会造成一定的环境压力^[1]。棉秆中储备着丰富的木质素资源,而木质素作为植物界第三大可再生大分子有机物质来源,具有多反应活性官能团,高含碳量等特征^[2],是有前途的碳基天然替代品。因此利用好这类生物质资源对于缓解能源压力及减轻生态负担有充分的探索价值。

研究人员曾探寻了多种木质纤维预处理技术,以提高生物精炼经济效益。其中,采用水热、酸、碱和离子液体等传统形式分离木质素被广泛地研究应用,但这些处理方法却伴随着产品纯度低、反应活性差、工艺复杂、高耗能等缺点^[3]。乙二醇作为一种高沸醇溶剂在木质素分离方面占有优势,相比其他提取方式,乙二醇法能耗低、可回收、反应过程中基本零排废^[4]。罗渊等^[5]研究了乙二醇分离稻草木质素的最佳工艺条件,发现在液固比(质量比)12:1、乙二醇质量分数90%,240℃恒温处理2.5 h,稻草木质素得率最高。

PP生产工艺纯熟、原料成本低、产品安全无害,

但PP分子中叔氢原子反应活性很高,易受到热和氧等客观因素影响导致分子断键,自由基发生连锁反应,从而使聚丙烯制品出现断裂、泛黄等老化现象^[5]。为弥补PP制品的缺陷,常向PP母料中加入抗氧添加剂以减缓其老化速度,传统的PP抗氧剂存在成本高、环境不友好等劣势,而木质素作为具有多酚类结构的天然物质,具备应用于塑料抗氧化稳定剂的潜力^[6]。何明宇等^[7]研究了苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物含量对室外老化PP/SIS样品微观结构和性能的影响。Hasan等^[8]研究了木质素对包含PP在内的8种聚合物共混后对聚合性能的影响,发现木质素具有良好的兼容性和热稳定性,能够有效加强PP分子链段间的相互作用。

本文用乙二醇对棉秆粉末进行预处理,通过单因素实验和正交试验考量了多种因素对木质素提取的影响,并通过红外、扫描电镜、热重分析了提取物的结构性能;通过测定氧化诱导时间(OIT)、力学性能、微量混合流变、差示扫描量热分析(DSC)等方法从微观和宏观角度研究木质素对PP抗氧化及力学性能的影响。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0288

收稿日期:2022-04-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21764013)

通讯联系人:买买提江·依米提,主要从事高分子材料老化、防老化及阻燃研究, E-mail: mmtj10@sina.com;

孔德智,主要从事高性能沥青材料开发及表征研究, E-mail: 450605633@qq.com

1 实验部分

1.1 原料与试剂

棉花秸秆:购自新疆喀什,粉碎棉秆,用目筛筛取40~100 mesh的棉秆粉进行储存和储备;乙二醇:分析纯,购自天津志远化学试剂有限公司;丙酮:分析纯,购自天津志远化学试剂有限公司;二恶烷:分析纯,购自林州凯能材料科技有限公司;聚丙烯:均聚纺丝级,相对分子质量 $(7\sim 24)\times 10^4$,熔融流动速率 $1.8\sim 3.0\text{ g/min}$,购自中石油独山子石化公司。

1.2 棉秆木质素提取

将棉秆机械粉碎成末,过筛,放置在干燥环境中,作为实验原料。称取适量棉秆粉,倒入折好的滤纸筒内,确保松紧适中以免倾洒,将滤纸筒放入提取管内,打开冷凝水,用体积比2:1的甲苯:乙醇混合溶液进行抽提。抽提后置于通风处,再放入 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中直至恒量,取出置于密闭容器中备用。

取适量已处理过的棉秆粉末加入乙二醇中,置于水热釜中处理一段时间。反应结束后过滤,往滤液中添加5倍于滤液体积的蒸馏水,静置待固体完全沉降后吸除上清液,离心,用二恶烷对分离得到的固体纯化8 h,获得最终产物木质素。对上清液进行减压旋蒸,除去水分,回收乙二醇。木质素提取率(W)按式(1)计算

$$W = \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中: m_1 ——原料中木质素质量, g; m_2 ——提取木质素质量, g。

1.3 木质素基抗氧化剂在PP中的应用

在通过单因素实验及正交实验得出的最佳反应条件下,大量提取木质素。将得到的提取物与PP按照Tab.1中比例进行混合,注塑标准样条,研究提取物对PP各项性能的影响。

Tab.1 Mixing ratio of PP and lignin

Sample	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4
PP	100	100	100	100	100
Lignin	0	0.3	0.5	0.7	0.9
w(CaSt)/%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

注塑标准样条时,按照PP热性能设定各区目标加热温度和射胶压力,达到设定值后,恒温持续20 min。并将操作模式换为半自动式,开关1次安全门,注塑机自动注射1次,重复操作即可。样条自然冷却24 h,以备测试用。

1.4 测试与表征

1.4.1 FT-IR分析:试样与KBr按1:100的质量比混合,压成薄片,采用傅里叶变换红外光谱仪(EQUINOX-55,德国Bruker)对试样进行测试。波数范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} 。

Tab.2 Molding parameters of injection standard spline

$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	Injection pressure/MPa	Cooling time/s	Dissolution pressure/MPa	Holding pressure/MPa
220	200	9.5	16	8	7

1.4.2 TG分析:试样干燥后,用STA449综合热分析仪测定分解温度和失重率。氮气流率为 100 mL/min ,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,温度设为 $25\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4.3 SEM分析:将处理好的粉末试样置于H2600型扫描电镜,加速电压为 20 kV ,观察表层形貌。

1.4.4 XRD分析:通过X射线粉末衍射仪(Bruker D8 advance,德国Bruker)完成。扫描速率为 $10(^\circ)/\text{min}$, 2θ 范围在 $10^\circ\sim 60^\circ$,使用Cu-K α 辐射和p-Ni过滤器($U=40\text{ kV}$, $A=40\text{ mA}$)记录。

1.4.5 DSC分析:用差示扫描量热仪(Q2000,美国TA),温度为 $20\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、氮气流量为 50 mL/min 、升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,测定纯PP和改性PP试样的熔融温度(T_m)和冷结晶温度(T_c)。

1.4.6 OIT:用差示扫描量热仪(Q2000,美国TA),设定升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 、氮气流量为 50 mL/min 。将不同添加量的改性PP试样分别暴露于 N_2 气氛中,加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后,将试样在 N_2 气氛中恒温10 min。随后立即将 N_2 切换为 O_2 ,流量为 50 mL/min ,并继续恒温,直至试样完全氧化。

1.4.7 微量混合流变测试:将6 g粉样置于双螺杆微型混合流变仪(MiniLabii,德国HAAKE)料筒中,在料筒温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、螺杆转速 30 r/min 以及回流 10 min 条件下,获取试样剪切扭矩-时间关系的数据。

1.4.8 力学性能测试:用万能试验机(ETM104B,深圳万测),在 $20\text{ }^\circ\text{C}$,拉伸速率为 100 mm/min ,按照国标GB/T1040.3-2006测定试样的拉伸性能;用简支梁冲击试验机(PIT501J,深圳万测),量程为 7.5 J 、无缺口条件下,按照国标GB/T1043.2—2018测定冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 乙二醇法提取棉秆木质素的工艺优化

2.1.1 单因素实验:通过单因素实验获取乙二醇法提取棉秆木质素的最佳反应时间、反应温度、乙二醇浓度和料液比。如图Fig.1(a)所示,在反应温度恒为

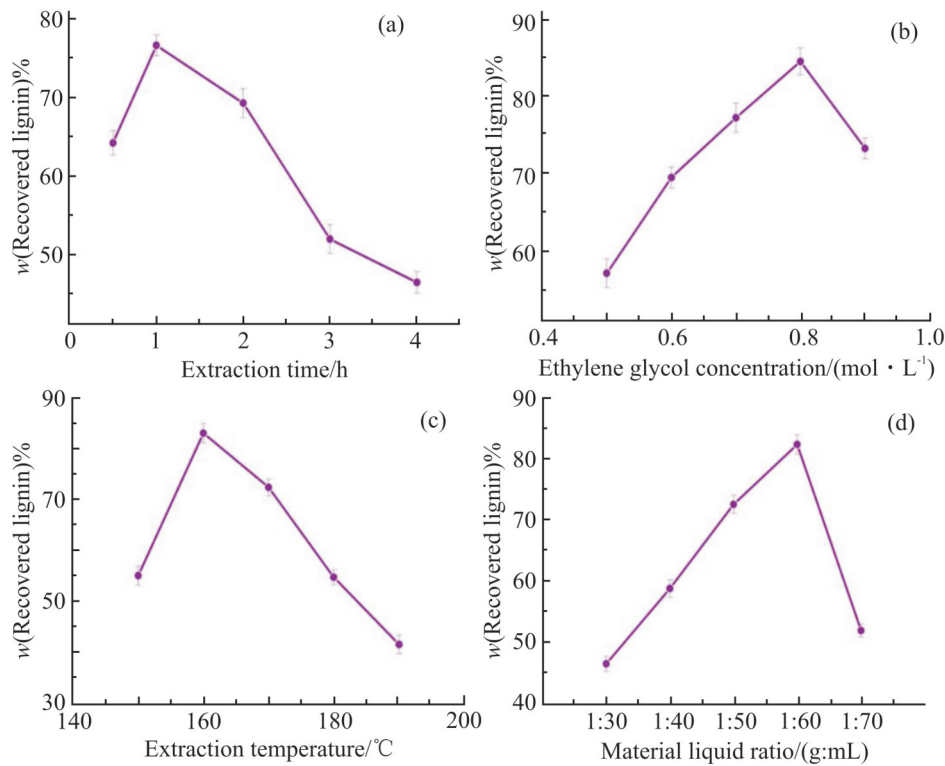


Fig.1 Single factor test results

(a): extraction time; (b): ethylene glycol solution concentration; (c): extraction temperature; (d): material liquid ratio

160 °C、料液比恒为 1:50、乙二醇浓度为 0.8 mol/L 的条件下,反应 1 h 后棉秆中木质素的提取率可达 76.7%。反应 1 h 以上,提取率反而随时间的延长而降低。这是由于反应过久会使所提取出的木质素内部分子结构遭到破坏,导致部分木质素降解成溶解度较小的小分子,并随后续的分流操作流失,因而木质素的提取率无法继续提高。因此,最佳提取时间为 1 h。如 Fig.1(b)所示,保持温度与时间不变,在料液比恒为 1:50 的条件下,不同浓度乙二醇也会影响提取率。当乙二醇浓度达到 0.8 mol/L 的时候,木质素的提取率最高,可达 84.58%。当超过乙二醇浓度超过这个值时,溶剂黏度增大,与生物质的接触率下降,从而使提取率降低。在提取时间恒为 1 h、乙二醇浓度恒为 0.8 mol/L 下,研究了不同反应温度对木质素提取率的影响。如 Fig.1(c)所示,在料液比恒为 1:50,保温时间 1 h,溶剂浓度为 0.8 mol/L,当提取温度为 160 °C 时,木质素的提取率达到最大值,此后随温度升高提取率逐渐下滑。这是因为温度过高会导致乙二醇与水体系部分蒸发,且过量的能量会让木质素分子结构中的一些化学键断裂,相对分子质量降低,同时也会出现木质素的部分降解和

重排的情况。故提取温度需控制在适当范围内。如 Fig.1(d)所示,为考察原料质量与乙二醇体积的比率对木质素提取的影响,控制其他因素保持不变,设定一系列料液比进行提取工作,发现提取率数值随着乙二醇比例的增加逐渐提升。当液固比增加到 1:70 时,木质素提取率开始出现下降趋势,这是由于在溶液里溶出其他杂质抑制了木质素的充分溶解,降低了提取率^[3]。

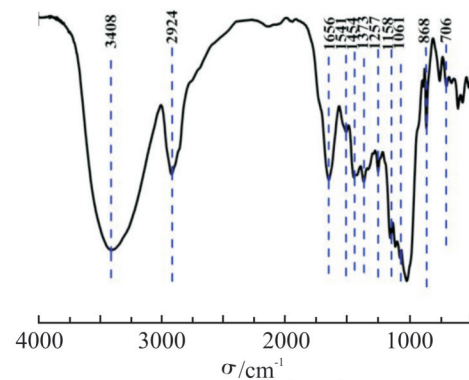


Fig.2 FT-IR spectrum of lignin

2.1.2 正交实验结果分析:从 Tab.3 可以看出,基于单因素试验,以反应时间、乙二醇浓度、温度和料液

Tab.3 Results and analysis of orthogonal experiment

Level	Factors					Lignin extraction rate/%
	Extraction time/h	Ethylene glycol solution concentration / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Extraction temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Material liquid ratio / $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		
1	0.5	0.7	150	1:50	64.21	
2	0.5	0.8	160	1:60	77.95	
3	0.5	0.9	170	1:70	62.25	
4	1	0.7	160	1:70	74.62	
5	1	0.8	170	1:50	69.91	
6	1	0.9	150	1:60	81.79	
7	2	0.7	170	1:60	71.73	
8	2	0.8	150	1:70	84.35	
9	2	0.9	160	1:50	79.63	
K1	204.41	210.56	230.35	213.75		
K2	226.32	232.21	232.2	231.47		
K3	235.71	223.67	203.89	221.22		
k1	68.14	70.19	76.78	71.25		
k2	75.44	77.40	77.4	77.16		
k3	78.57	74.56	67.96	73.74		
R	10.43	7.22	9.44	5.91		

比为考察因素,以木质素提取率为考察标准继续优化棉秆木质素的提取条件。经过正交试验得到各因素对提取率的影响程度,发现提取温度>乙二醇浓度>反应时间>料液比。影响最明显的是提取温度和乙二醇浓度,提取时间和料液比的影响不太明显。乙二醇提取法最佳反应条件是:在 150°C 下用浓度为 0.8mol/L 乙二醇溶液对棉秆处理 2h ,料液比为 $1:70$ 。通过 9 组实验得出最佳提取率为 84.35% ,之后利用优化后的反应条件大量提取棉秆木质素,用于后续研究。

2.2 木质素的结构与性能分析

2.2.1 FT-IR 分析:

通过红外研究了木质素中所存在的官能团,为其后续做添加剂改性PP做理论铺垫。Fig.2为经乙二醇法处理得到的木质素样品的红外光谱图,可以观察到木质素样品具有丰富的官能团,而且具有尖峰, 3408cm^{-1} 的峰是因木质素中的羟基引发的,该峰强度高峰宽大,说明羟基含量丰富、聚合度高。 2924cm^{-1} 处的峰是由木质素中甲基、亚甲基和苯环上的甲氧基中C—H伸缩振动^[9]产生的。 $600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 处的指纹区为木质素特征吸收峰的集中区域,其中, 1656cm^{-1} 处为羧基中C=O伸缩振动峰; 1541cm^{-1} 和 1454cm^{-1} 处的吸收峰为芳香环

的骨架振动峰; 1257cm^{-1} 处为芳香环上C—O伸缩振动峰; 1061cm^{-1} 处为芳香环上C—H面内弯曲振动峰;在 867cm^{-1} 和 760cm^{-1} 处为C—H在苯环的平面外做弯曲振动^[10]。经红外光谱分析,乙二醇木质素含有大量羟基、羰基和苯环,木质素结构完好,破坏程度较低。

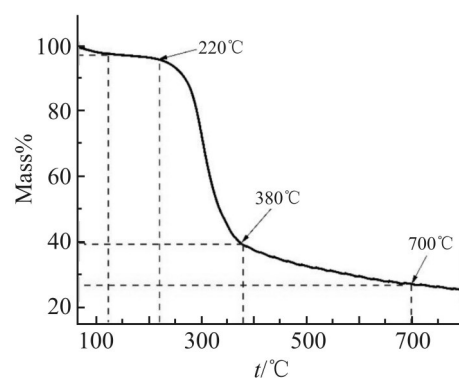


Fig.3 Thermogravimetric curve of lignin

2.2.2 TGA 分析:

从 Fig 3 中可以看出,在室温到 120°C 之间的曲线稍有下降趋势,热解速率缓慢,木质素产生微小的质量损失,损失率为 2.47% ,这是吸附水导致的损失;在 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ 之间曲线呈平缓趋势,说明木质素可以在此温度区间保持稳定的结

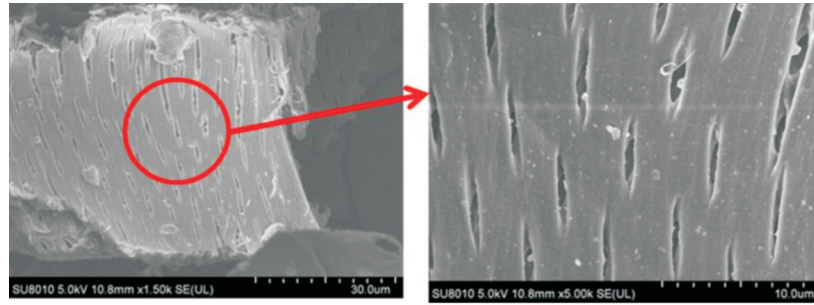


Fig.4 Scanning electron microscope of cotton stalk lignin

构,木质素的热稳定性较好,在PP成型加工的高温环境下,能够保持稳定的结构,可以确保在PP制品中有效发挥作用;在220℃之后,为棉木素热解阶段,此时TG曲线有明显的失重峰和部分木素的软化分解,出现了最大的失重率56.95%,表明此阶段发生了活性热分解,有重构现象的发生,产生了大量木质素分子片段,且有小分子酚类物质挥发;380℃后继续发生缓慢的质量损失,木质素持续降解最终变为残炭^[1]。综上可知,该方法所提取木质素有良好的热稳定性,可进一步研究其在PP中发挥的作用。

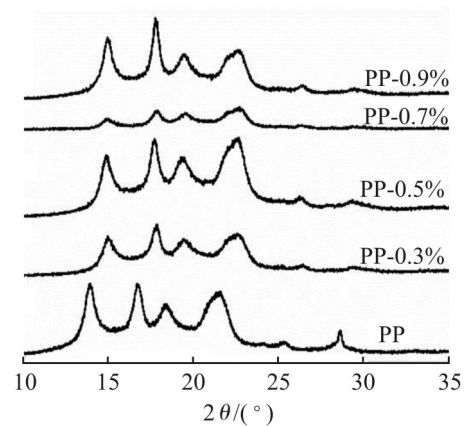


Fig.5 XRD patterns of different PP samples

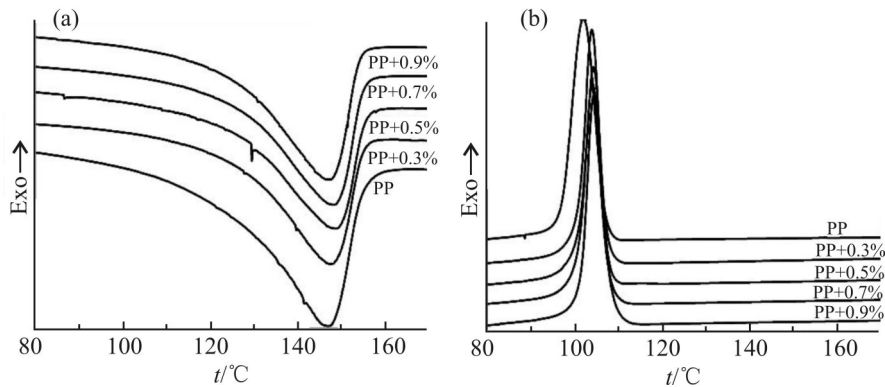


Fig.6 DSC curves of different PP samples
(a)melting curves; (b): crystallization curves

2.2.3 SEM分析:利用扫描电镜观察了木质素经预处理后的形貌特征。如图4所示,经乙二醇处理得到的木质素为表面光滑、结构紧密的块状结构,这些小块表层具有很多小孔,说明其具有物理吸附性^[10]。当继续放大扫描倍数时,孔状结构更加清晰,每个小孔分散的很均匀并呈现出竖向排列的形貌,很明显其具备多孔性结构,因此木质素的比表面积越

大,吸附能力越强,说明木质素与聚合物之间具有较高的相容性,具备工业化生产应用价值。

2.3 PP性能分析

通过X射线衍射法分析了PP及PP/LG复合材料的结晶情况,图5为PP和PP/LG复合材料的XRD谱图。与PP相比,复合了木质素的PP试样和PP的衍射峰有明显的差别。从图中可以看出,

14.1°, 16.9°, 18.6°, 21.6°, 25.5°和 28.5°处对应的晶面衍射峰均为PP的衍射峰,只是出峰位置和峰面积略有差异,这是由于LG的加入一定程度上影响和改变了PP原有的一部分晶体结构,使此处晶面的衍射峰降低。加入木质素的PP试样结晶峰强度以及峰面积大多高于纯PP试样,而Fig.5中加入0.7%木质素的PP试样峰面积低于纯PP试样,这个可能是由于溶解过程中木质素结晶结构部分被破坏,在木质素的内部氢键结构也可能发生微弱的变化^[12]。结果表明,向PP试样中加入乙二醇法提取的木质素可在保持晶型结构不变的前提下,对PP的结晶性能影响不大。

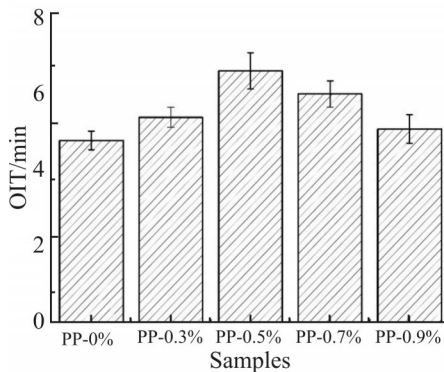


Fig.7 OIT of different PP samples

热转变为聚合物的熔融和结晶行为提供了极为有用的信息, T_m 和 T_c 是设定成型加工温度的重要指标。如 Fig.6 所示,不同添加量的LG对PP复合材料的 T_m 和 T_c 产生了一定的影响。纯PP试样 T_m 与 T_c 分别为 147.4 °C 和 111.4 °C,加入木质素后,PP试样的熔融温度分别为 147.8 °C, 148.9 °C, 148.5 °C 和 147.4 °C,结晶温度分别为 116.7 °C, 116.9 °C, 116.3 °C 和 116.2 °C,温度稍有提高,这是由于LG本身的热稳定性较好且分子具有较大的刚性和较多的活性基团,与PP复合后增加了体系内的分子间作用力, T_m 稍有提高^[13];且LG作为非晶物质与PP复合,增加了体系中非晶区的面积,PP基体被切割,破坏了PP本身的晶体结构,含量较高的LG也易在体

系中发生团聚,对PP基体的结晶起消极作用,导致 T_c 升高。

OIT能够反应聚合物材料的热氧化稳定性。由 Fig.7 可知,与纯PP试样相比,加入木质素后PP试样的OIT值有所增加,表明木质素中酚类化学结构与PP的相容性和共混物的OIT建立起了联系,大分子结构的木质素具有良好的抗氧化性能。当木质素质量分数分别为0.3%, 0.5%, 0.7%和0.9%时,PP试样的OIT分别增长了12.77%, 38.3%, 25.53%和6.38%。Fig.7表明,木质素能延缓热氧条件下PP试样的氧化降解,随着木质素添加量的增长,PP试样的OIT表现出先增加后下降趋势。这是因为木质素中存在酚醛—OH,它能有效清除热过程中产生的自由基,类似于酚类抗氧化剂的作用^[14]。随木质素添加量增加,酚羟基含量上升,可捕获的自由基越多,继而更好地延缓PP试样的热氧降解。当木质素质量分数为0.5%时,PP试样的氧化诱导时间最长,继续提高木质素添加量时,OIT却开始降低,这是因为当木质素加入量过高会让酚羟基所产生的自由基团聚在一起,抑制了活性自由基的转移^[8],从而导致PP试样的OIT的降低。总的来说,木质素作为添加剂与PP共混后有效提高了抗氧化性能。

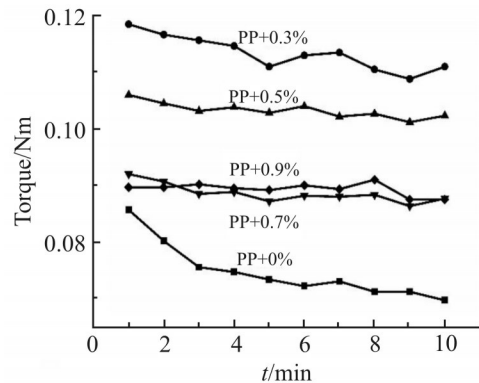


Fig.8 Effect of lignin addition on rheological properties of PP samples

根据木质素的热重分析,木质素在210 °C以下

Tab.4 Mechanical properties of different PP specimens

Mechanical property	Sample				
	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4
Tensile strength / MPa (± 0.5)	34.4	37.1	36.2	36.6	34.2
Elongation at break /% (± 0.5)	676.3	649.5	645.8	635.61	613.1
Impact strength /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$) (± 0.5)	25.2	26.0	25.2	24.9	23.3

的温度内能保持良好的热稳定性,因此在 200 °C 的微量混合流变测试下,木质素能够在 PP 中保证结构稳定。从 Fig.8 可以看出,纯 PP 试样的耐热氧性能较差。木质素的加入通过影响 PP 的力学性能和相对分子质量而使 PP 试样的扭矩升高。当木质素质量分数为 0.3% 时,整体的扭矩值最高,但是数值稳定性差;当木质素质量分数为 0.5%~0.9% 时,试样扭矩值较稳定,木质素质量分数为 0.7% 和 0.9% 时,试样的扭矩值较稳定但是扭矩比 0.5% 时的扭矩低一些,质量分数为 0.5% 时的扭矩值最高。木质素的加入对扭矩的影响说明聚丙烯的耐热氧化性得到有效提高^[15]。结果表明,不同用量的木质素均能使 PP 产生不同程度的抗氧化能力。综合扭矩值的大小和变化趋势,当木质素质量分数为 0.5% 时,木质素在 PP 成型过程中抗热氧化性能最佳。

从 Tab.4 可知,与未添木质素的 PP 试样相比,其他试样的拉伸强度和冲击强度与纯 PP 试样的较为接近,可见木质素对 PP 拉伸及冲击性能影响不大,虽然随着添加量的增大拉伸强度下降,但是不明显。不同添加量的木质素对 PP 的断裂伸长率的影响较为明显,不同棉秆木质素添加量的 PP 试样的断裂伸长率也不同。添加 0.3% 木质素的 PP 的断裂伸长率比未添加棉秆木质素的 PP 的断裂伸长率降低了 13.78%;在添加 0.5% 的棉秆木质素时,PP 的断裂伸长率比 0.3% 的降低了 13.66%;添加 0.7% 木质素的 PP 的断裂伸长率比添加 0.5% 木质素的 PP 的断裂伸长率降低了 9.8%;最后,添加 0.9% 木质素的 PP 的断裂伸长率比添加 0.7% 木质素的 PP 的断裂伸长率降低了 32.52%。当木素质量分数超过 0.7% 时,聚合物分子内木质素的分散不均匀性和分子链取向度降低,与 PP 相容性降低,在受到外力作用时,PP 分子链来不及得到舒展和响应,导致弹性变小,延展性变差^[16],表现为断裂伸长率下降。

3 结论

木质纤维生物质的细胞壁结构复杂且致密,难以被溶解和利用,因此,预处理成为有效利用木质纤维生物质的关键。本文利用乙二醇溶液对棉花秸秆进行预处理,通过优化预处理条件,充分分离了其中的木质素组分,在最佳提取条件下的木质素具备良好的理化性质。将乙二醇木质素作为抗氧化剂添加到 PP 中,发现可以在不削弱 PP 理化性质的情况下改善其抗氧化性能,这对棉秆生物质资源的再生利用和自然环境可持续发展有积极作用。

参考文献:

- [1] Yuan T Q, He J, Feng X, *et al.* Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94: 1142-1150.
- [2] Scs A, Dan S A, Hyl B, *et al.* Revealing the topochemical and structural changes of poplar lignin during a two-step hydrothermal pretreatment combined with alkali extraction[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 168: 113588.
- [3] 罗渊, 李云雁, 甘济勇. 从稻草中分离乙二醇木质素的研究[J]. *湖北农业科学*, 2009, 48(1): 168-171.
Luo Y, Li Y Y, Gan J Y. Isolation of lignin from rice straw by glycol[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2009, 48(1): 168-171.
- [4] Serna-Loaiza S, Zikeli F, Adamczyk J, *et al.* Towards a wheat straw biorefinery: combination of organosolv and liquid hot water for the improved hydrolysis of lignin and hemicellulose[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 14: 100667.
- [5] 买买提江·依米提, 艾买提江·萨伍提, 郭春云, 等. 均聚聚丙烯在干热环境中耐候性能及结构表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(11): 81-85.
Yimit M, Sawut A, Guo C Y, *et al.* Weathering performance and structure characterization of homopolymer PP in dry environment[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(11): 81-85.
- [6] He Y M, Ni L N, Musajan D, *et al.* Mechanical and aging properties of polypropylene and styrene-isoprene-styrene composites at low temperature and under outdoor conditions[J]. *Strength of Materials*, 2021, 53: 34-44.
- [7] 何明宇, 董晗, 靳小平, 等. 聚丙烯防老化的研究进展[J]. *塑料工业*, 2021, 49(2): 1-6.
He M Y, Dong H, Jin X P, *et al.* Research progress of polypropylene anti-aging[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(2): 1-6.
- [8] Hasan G, Musajan D, Hou G B, *et al.* Role of different lignin systems in polymers: mechanical properties and thermal stability[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2020, 22:10-16.

- [9] Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy [J]. *Holzforschung*, 1991, 45: 21-27.
- [10] Rui L A, Xiao Z B. Evaluation of pretreatment effect on lignin extraction from wheat straw by deep eutectic solvent[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 344: 126174.
- [11] Sang H L, Doherty T V, Linhardt R J, *et al.* Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 102: 1368-1376.
- [12] Alexy P, Koiková B, Crkonová G, *et al.* Modification of lignin - polyethylene blends with high lignin content using ethylene - vinylacetate copolymer as modifier[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 94: 1855-1860.
- [13] Yang L, Zhen W J. Poly (lactic acid)/p-phenylenediamine functionalized graphene oxidized nanocomposites: preparation, rheological behavior and biodegradability [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 121: 109341-109351.
- [14] Ye D Z, Li S, Lu X M, *et al.* Antioxidant and Thermal stabilization of polypropylene by addition of butylated lignin at low loadings[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 5248-5257.
- [15] Gregorová A, Cibulková Z, Kořková B, *et al.* Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89: 553-558
- [16] Hasan G, Musajan D, He M Y, *et al.* Study on extraction of cotton stalk lignin by different methods and its antioxidant property in polypropylene[J]. *Separation Science and Technology*, 2022, 57: 263-273.

Extraction of Lignin from Cotton Straw by Ethylene Glycol Method and Its Effect on Antioxidant Properties of Polypropylene

Huitong Xu, Lei Wu, Gvlmira Hasan, Lijie Ding, Yu Tan, Mamatjan Yimit, Dezhi Kong

(*Ministry of Education and Autonomous Region Key Laboratory of Petroleum and Natural Gas Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

ABSTRACT: To alleviate the environmental pressure caused by waste cotton straw and improve the utilization of cotton straw by-products, ethylene glycol solvent was used to separate lignin from cotton straw, the effects of various factors on its separation effect were studied, and the properties of the extract and its effect on the antioxidant capacity of polypropylene (PP) were analyzed. The results show that the highest yield of 84.58% could be achieved by treating cotton straw with 0.8 mol/L ethylene glycol solution for 1 h at 160 °C. The lignin modification has little effect on the crystallization properties, and melting and crystallization temperatures of PP, but has an effect on its oxidation induction time, rheological properties, and mechanical properties. When 0.5% of lignin was added to PP, the oxidation induction time is increased by 38.3% compared with that of pure PP, the shear torque is 25.58% higher in micro mixing rheological test, the elongation at break is 9.34% lower, and the impact strength has no change, indicating that the lignin extracted by ethylene glycol method can effectively exert an antioxidant effect in PP.

Keywords: lignin; polypropylene; antioxidant; oxidation induction time