

新型酶解木质素阻燃剂的合成及其阻燃性能的研究

刘小婧,程贤魁*

(福州大学 材料科学与工程学院,福建 福州 350108)

摘要:以酶解木质素、甲醛和间苯二胺为原料,通过正交试验制备酶解木质素-间苯二胺共聚物;以酶解木质素-间苯二胺共聚物为阻燃剂,自制微胶囊红磷为酸源,制备酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 阻燃复合材料,研究酶解木质素-间苯二胺共聚物用量对复合材料阻燃性能和物理性能的影响。结果表明:酶解木质素-间苯二胺共聚物的最佳工艺条件为木质素用量 30 g,甲醛用量 0.2 mol,间苯二胺用量 0.1 mol,温度 80 ℃,时间 3 min,氢氧化钠质量分数 0.03;当酶解木质素-间苯二胺共聚物用量为 60 份、微胶囊红磷用量为 10 份,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 阻燃复合材料的阻燃级别达 FV-0,综合物理性能较好。

关键词:酶解木质素-间苯二胺共聚物;SBR;阻燃;正交试验法

中图分类号:TQ330.38;TQ331 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0610-06

酶解木质素是从微生物酶解生物质材料制备生物天然气或生物酒精、丁醇、丙酮等生物炼制过程的残渣中提取得到的木质素^[1]。酶解生物质制备生物天然气、生物酒精既节省粮食又能充分利用可再生资源,因此受到国内外学者的广泛关注。酶解木质素的制备未经过高温、高压等严酷的工艺过程,较好地保留了木质素的化学活性,是一种新型的木质素产品^[2]。木质素在热分解过程中可作为一种碳源,从而达到阻止高分子材料热分解的目的^[3-4]。王迪珍等^[5]将造纸黑液中木质素添加至 NBR 中,提高了 NBR 复合材料的阻燃效果,但由于木质素用量较大对其物理性能造成了不利影响。

本工作以酶解木质素、甲醛和间苯二胺为原料,通过正交设计试验制备酶解木质素-间苯二胺共聚物;以酶解木质素-间苯二胺共聚物为阻燃剂,自制微胶囊红磷为酸源,制备酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 阻燃复合材料,研究酶解木质素-间苯二胺共聚物用量对复合材料阻燃性能和物理性能的影响。

作者简介:刘小婧(1985—),女,福建莆田人,福州大学在读硕士研究生,主要从事天然高分子材料的改性研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

甲醛、间苯二胺和氢氧化钠,化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品;SBR(牌号 1500)和氧化锌,合华胶业有限公司提供;硫黄、硬脂酸、助交联剂 DM、促进剂 TBTD、氧化镁和炭黑 N330,福州大胜化工有限公司提供;微胶囊红磷,实验室自制;酶解木质素,根据文献[1]方法自制。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方								份
组 分	配方编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	
酶解木质素	0	0	0	0	0	0	100	
酶解木质素-间苯二胺共聚物	0	20	40	60	80	100	0	
微胶囊红磷	0	10	10	10	10	10	10	

注:配方其余组分和用量为 SBR 100,炭黑 N330 20,氧化镁 4,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,硫黄 2,促进剂 DM 1.5,促进剂 TBTD 0.5。

1.3 主要设备和仪器

Spectrum 2000 型傅里叶转换红外光谱(FT-IR)仪,美国 Perkin-Elmer 公司产品;DSC-TGA

型热重分析仪,美国 TA 公司产品;XL30 ESEM 型环境扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利浦公司产品;CZF-3 型水平垂直燃烧仪,南京市江宁区分析仪器厂产品;SXL-1016 型程控箱式电炉,上海精宏实验设备有限公司产品;CMT6104 型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) 酶解木质素-间苯二胺共聚物

在装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管的三

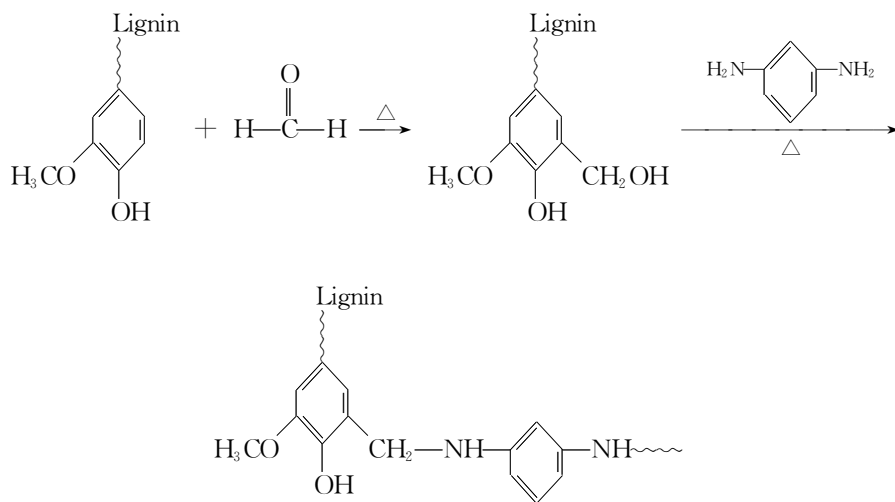


图 1 酶解木质素-间苯二胺共聚物的反应过程

用平板硫化机硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

(1) FTIR 分析

酶解木质素、中间产物、间苯二胺和酶解木质素-间苯二胺共聚物的红外光谱采用溴化钾压片法在红外光谱仪上进行测定。

(2) TG 分析

酶解木质素和酶解木质素-间苯二胺共聚物的热性能采用热重分析仪进行测定。试验条件:升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;温度范围 $20 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$;氮气气氛。

(3) 阻燃性能

复合材料的阻燃性能按 GB/T 13488—1992 在水平垂直燃烧仪上进行测定。燃烧残炭质量保持率在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程控箱式电炉中煅烧 30 min 后进行测定。

(4) 微观结构

燃烧残渣采用 SEM 进行观察并拍照,试样

口烧瓶中,将酶解木质素溶于一定浓度的氢氧化钠溶液中,升温,加入甲醛反应一段时间后,滴加间苯二胺水溶液,并搅拌反应一段时间,滴加稀盐酸中和,共沉,静置,水洗、过滤、干燥得到产物。

酶解木质素-间苯二胺共聚物的反应过程如图 1 所示。

(2) 复合材料

先将 SBR 置于开炼机上塑炼,加入配合剂混合均匀,再加入粉碎粒径为 $48\text{ }\mu\text{m}$ 的酶解木质素-间苯二胺共聚物和微胶囊红磷,混匀后出片。采

采用离子溅射仪对残渣表面进行喷金处理。

(5) 物理性能

复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸性能分别按 GB/T 531.1—2008 和 GB/T 529—2008 进行测定,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计

确定正交试验影响因子为木质素用量(A)、甲醛/间苯二胺摩尔比(B)、反应温度(C)、反应时间(D)和氢氧化钠溶液质量分数(E),各因子水平如表 2 所示。

选用 $L_{16}(4^5)$ 设计,试验方案与结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,极差(R)的大小顺序为 R_B, R_A, R_E, R_D, R_C ,可得出因子的主次顺序为 B, A, E, D, C。由各因子的试验结果总和(k_i)可以看出, k_3 值最大,可得出因子 A, B, C, D 和 E 均以水平

表 2 试验因子与水平

因 子	水 平			
	1	2	3	4
A/g	10	20	30	40
B	0.1∶0.1	0.15∶0.1	0.2∶0.1	0.1∶0.2
C/℃	60	70	80	90
D/min	1	2	3	4
E	0.01	0.02	0.03	0.04

表 3 L₁₆(4⁵)正交试验方案与结果

试验编号	因 子					产率/%
	A	B	C	D	E	
1	10	0.1;0.1	60	1	0.01	61.17
2	10	0.15;0.1	70	2	0.22	54.35
3	10	0.2;0.1	80	3	0.03	89.26
4	10	0.1;0.2	90	4	0.04	26.54
5	20	0.1;0.1	70	3	0.04	67.21
6	20	0.15;0.1	60	4	0.03	72.94
7	20	0.2;0.1	90	1	0.02	92.50
8	20	0.1;0.2	80	2	0.01	44.60
9	30	0.1;0.1	80	4	0.02	79.85
10	30	0.15;0.1	90	3	0.01	91.75
11	30	0.2;0.1	60	2	0.04	90.37
12	30	0.1;0.2	70	1	0.03	61.84
13	40	0.1;0.1	90	2	0.03	79.47
14	40	0.15;0.1	80	1	0.04	77.32
15	40	0.2;0.1	70	4	0.01	92.57
16	40	0.1;0.2	60	3	0.02	62.26
k ₁	57.83	71.93	71.69	73.21	72.52	
k ₂	69.31	74.09	68.99	67.20	72.24	
k ₃	80.95	91.18	72.76	77.62	75.88	
k ₄	77.91	48.81	72.57	67.98	65.36	
R	23.21	42.37	3.77	10.42	10.52	

3 最好。因此最优试验条件为 A₃B₃C₃D₃E₃。而直接对比 16 组试验结果,最佳试验条件为 A₄B₃C₂D₄E₁。

两组最佳因子水平组合不相同,需进一步分别采用 A₃B₃C₃D₃E₃ 和 A₄B₃C₂D₄E₁ 试验条件进行试验验证。结果表明合成酶解木质素-间苯二胺共聚物的最优工艺条件为:木质素用量 30 g, 甲醛用量 0.2 mol, 间苯二胺用量 0.1 mol , 温度 80 ℃, 时间 3 min, 氢氧化钠质量分数 0.03。该试验条件下酶解木质素-间苯二胺共聚物的产率可达 92.57%。

2.2 FTIR 分析

图2所示为酶解木质素、中间产物和酶解木质素-间苯二胺共聚物的红外光谱。

从图 2 可以看出,1 600~1 610 和 1 500~1 520 cm⁻¹ 处对应酶解木质素芳香环的骨架振动吸收峰,1 665~1 670 cm⁻¹ 处为 C=O 对位共轭取代共价键振动吸收峰,1 400~1 460 cm⁻¹ 处为甲基和次甲基的 C—H 变形振动吸收峰。1 700 cm⁻¹ 附近为非共轭羰基吸收峰。1 169 cm⁻¹ 处为醚键 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。

中间产物在 3 300~3 500 cm⁻¹ 处的吸收峰增强,表明酶解木质素与甲醛反应成功键接—OH。酶解木质素-间苯二胺共聚物的芳香环振动峰及 3 300~3 500 cm⁻¹ 处的吸收峰都有所增强。

图 3 所示为酶解木质素-间苯二胺共聚物和间苯二胺的红外光谱。

从图3可以看出,间苯二胺在3 300~3 500

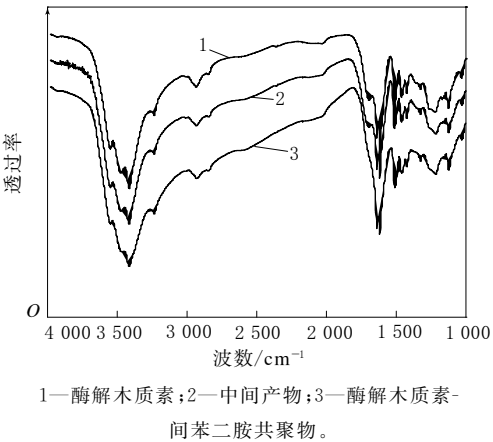


图 2 酶解木质素、中间产物和酶解木质素-间苯二胺共聚物的红外光谱

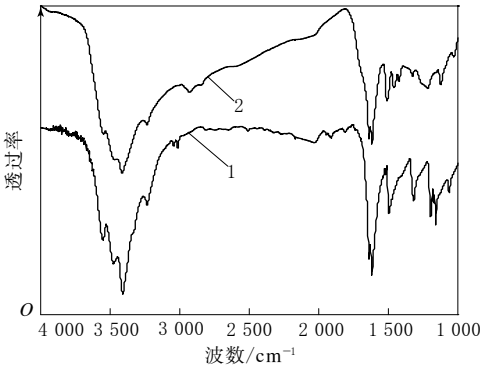
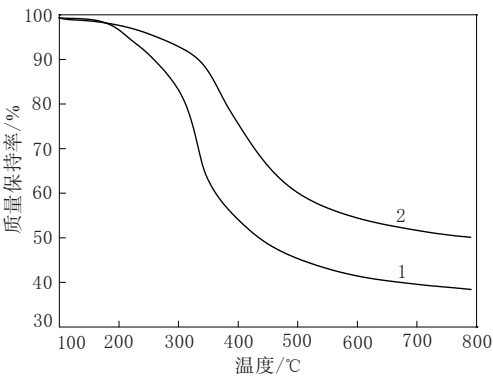


图 3 酶解木质素-间苯二胺共聚物和间苯二胺的红外光谱

和 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰与酶解木质素-间苯二胺共聚物吸收峰重叠,说明酶解木质素分子中成功引入了苯环和胺基。

2.3 TG 分析

酶解木质素和酶解木质素-间苯二胺共聚物的 TG 曲线如图 4 所示。



1—酶解木质素;2—酶解木质素-间苯二胺共聚物。

图 4 酶解木质素和酶解木质素-间苯二胺共聚物的 TG 曲线

从图 4 可以看出:当温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,酶解木质素和酶解木质素-间苯二胺共聚物残炭质量保持率分别为 45.35% 和 60.11% ;当温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,酶解木质素和酶解木质素-间苯二胺共聚物残炭质量保持率分别为 38.45% 和 50.13% ,酶解木质素-间苯二胺共聚物的残炭质量保持率较高。一般材料氧指数与其残炭质量保持率成正比,这表明酶解木质素-间苯二胺共聚物的成炭能力高于纯酶解木质素。

2.4 阻燃性能

SBR 的耐热性能和阻燃性能较差,氧指数一般只有 $19\sim 20$,热分解温度范围为 $200\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$,属于易燃橡胶。不同配方复合材料的阻燃性能如表 4 所示。

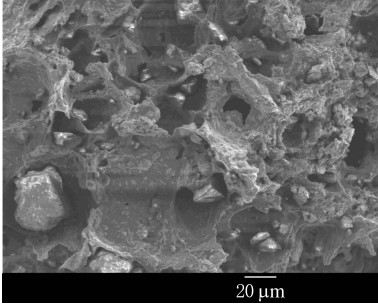
从表 4 可以看出,随着酶解木质素-间苯二胺共聚物用量的增大,酶解木质素-间苯二胺共聚

物/红磷/SBR 复合材料的阻燃级别提高,燃烧残炭质量保持率增大,说明在 SBR 中添加酶解木质素-间苯二胺共聚物能够有效阻止其燃烧。当酶解木质素-间苯二胺共聚物和微胶囊红磷用量分别为 60 和 10 份时,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/复合材料阻燃级别便达到 FV-0,残炭质量保持率达到 35.9% ,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料阻燃性能高于酶解木质素/红磷/SBR 复合材料,前者残炭质量保持率大于后者。

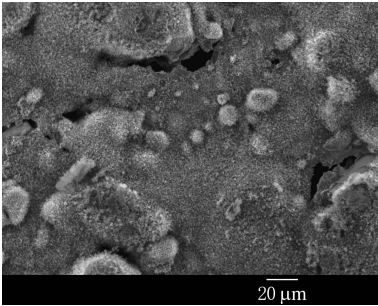
2.5 SEM 分析

不同配方复合材料燃烧残渣的 SEM 照片如图 5 所示。

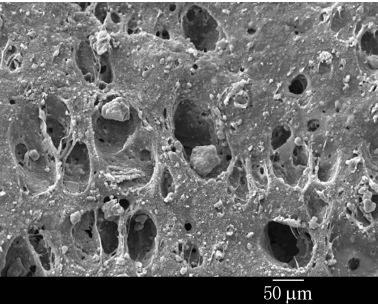
从图 5(a)可以看出,未添加阻燃剂的 SBR 硫



(a)1# 配方复合材料(放大 500 倍)



(b)6# 配方复合材料(放大 500 倍)



(c)7# 配方复合材料(放大 200 倍)

图 5 不同配方复合材料燃烧残渣的 SEM 照片

表 4 不同配方复合材料的阻燃性能

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
燃烧等级	燃烧	燃烧	FV-1	FV-0	FV-0	FV-0	FV-1
残炭质量保持率/%	25.0	32.9	29.4	35.9	41.7	44.7	29.9
是否滴落	是	是	否	否	否	否	否

化胶燃烧残渣的表面凹凸不平,颗粒和孔洞较大。

从图 5(b)可以看出,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料燃烧残渣炭层膨胀且连续均匀致密,孔洞很少,这可能是由于共聚物燃烧过程中催化 SBR 成炭,释放气体,导致生成的炭层形成膨胀致密结构,更利于隔绝火焰产生的高温,对内部有机物起保护作用,达到更好的阻燃效果。

从图 5(c)可以看出,酶解木质素/红磷/SBR 复合材料燃烧残渣表面产生了较光滑的炭化层,成炭颗粒和孔洞较大。当酶解木质素/红磷/SBR 复合材料燃烧时,SBR 和酶解木质素先有一个熔融或软化的过程,然后成炭,同时红磷生成磷酸形成非燃性液态膜,导致炭层表面较光滑。持续燃烧后,橡胶燃烧生成的低分子气体冲出而在炭层上留下大小不等的孔洞。

2.6 物理性能

不同配方复合材料的物理性能如表 5 所示。

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
邵尔 A 型硬度/度	61	71	73	74	76	81	78
拉伸强度/MPa	6.5	4.8	5.0	4.3	4.0	3.9	2.2
拉断伸长率/%	277	364	369	393	502	525	564

从表 5 可以看出,随着酶解木质素-间苯二胺共聚物用量的增大,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉断伸长率增大,拉伸强度呈减小趋势。由于酶解木质素-间苯二胺共聚物本身分子间氢键作用强烈,在橡胶基体中分散性不佳,因此酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料物理性能下降。酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料的拉断伸长率小于酶解木质素/红磷/SBR 复合材料,但拉伸强度较大,这是酶解木质素-间苯二胺共聚物补强效果的体现。

分析认为,添加酶解木质素-间苯二胺共聚物,引入了苯胺基结构,使木质素分子间或同一大分子内苯基丙烷单元间氢键作用减弱,内聚力减小,共聚物在橡胶基体中的分散度提高,同时木质素分子或木质素分子间羟甲基在硫化时进一步缩合,形成木质素树脂网络,网络中活性基团与橡胶反应,使木质素树脂网络与橡胶网络形成整体,构

成互穿网络结构,从而使酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料的拉断伸长率提高。当酶解木质素-间苯二胺共聚物用量为 60 份时,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料综合性能最优。而当酶解木质素-间苯二胺共聚物用量过大时,不利于其在基体中均匀分散,使酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料物理性能下降。

3 结论

(1)酶解木质素-间苯二胺共聚物的最优工艺条件为:木质素用量 30 g,甲醛用量 0.2 mol,间苯二胺用量 0.1 mol,温度 80 ℃,时间 3 min,氢氧化钠质量分数 0.03。该工艺条件下酶解木质素-间苯二胺共聚物的产率可达到 92.57%。

(2)酶解木质素-间苯二胺共聚物成炭能力较纯酶解木质素强,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料阻燃效果较好;酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料物理性能较 SBR 硫化胶有所下降,但较酶解木质素/红磷/SBR 有所提高。

(3)当酶解木质素-间苯二胺共聚物用量为 60 份、微胶囊红磷用量为 10 份时,酶解木质素-间苯二胺共聚物/红磷/SBR 复合材料阻燃级别达 FV-0 级,残炭质量保持率为 35.9%,且综合物理性能较好。

致谢:感谢中国科学院广州化学所纤维素开放实验室基金(LCLC-2004-158)、福建省发改委发明专利转化基金(No. 827025)资助。

参考文献:

[1] 刘晓琨,程贤甦. 酶解木质素的分离与结构研究[J]. 纤维素科学与技术,2007,15(3):41-46.

[2] Li J, Li B, Zhang X C, et al. The Study of Flame Retardants on Thermal Degradation and Charring Process of Manchurian Ash Lignin in the Condensed Phase[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72(3): 493-498.

[3] Zhan J, Song L, Nie S B, et al. Combustion Properties and Thermal Degradation Behavior of Polylactide with an Effective Intumescent Flame Retardant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(3): 291-296.

[4] Chirico A D, Armanini M, Chini P, et al. Flame Retardants for Polypropylene Based on Lignin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(1): 139-145.

- [5] 王迪珍,林红旗,罗东山,等. 木质素在丁腈橡胶阻燃中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(2):126-128.
- [6] 欧育湘,陈宇,王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京:国防工业出版社,2001.
- [7] 周少林. 新型磷氮系阻燃剂的合成及其阻燃性能的研究[D]. 武汉:华中师范大学,2003.

- [8] Cheng X S,Chen Y P,Yang X X,et al. Separation and Properties of Enzymatic Hydrolysis Lignin[A]. 7th International Symposium on Green Chemistry. Zhuhai;2005.
- [9] 李文涛,唐颂超. 高分子阻燃剂的研究现状与发展趋势[J]. 上海塑料,2003,3(1):2-7.

收稿日期:2011-04-12

Synthesis of New Flame Retardant from Enzymatic Hydrolyzed Lignin and Its Flame Retardant Property

LIU Xiao-jing, CHENG Xian-su

(Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Copolymers of enzymatic hydrolyzed lignin, formaldehyde and meta-phenylene diamine were prepared using orthogonal design. The SBR composites containing the copolymer as flame retardant and microencapsulated red phosphorus as acid source were prepared. The effect of addition level of copolymer on the flame retardant property and physical property was investigated. The results showed that, the optimized formulation and preparation condition of copolymer were as follows: enzymatic hydrolyzed lignin 30 g, formaldehyde 0.2 mol, metaphenylene diamine copolymer 0.1 mol, temperature 80 °C, time 3 min, mass fraction of sodium hydroxide 0.03. When the addition levels of the copolymer and microencapsulated red phosphorus were 60 and 10 phr respectively, the flame retardant rating of SBR composite reached FV-0, and the comprehensive physical property of that was good.

Key words: enzymatic hydrolyzed lignin-metaphenylene diamine copolymer; SBR; flame retardant; orthogonal design method

不溶性硫黄实现全密封连续生产

中图分类号: TQ330.38+5 文献标志码: D

由江西恒兴源化工有限公司(简称恒兴源公司)承担的江西省重点新产品计划项目——高热稳定性不溶性硫黄已通过江西省科技厅组织的专家鉴定。通过该项目的研发,恒兴源公司开发出具有自主知识产权的全密封管道式连续生产不溶性硫黄工艺,并建成3 000 t级生产装置,万吨级生产线正在单机调试中,可望2011年年内正式投产。

据介绍,新工艺中二硫化碳回收率从原来的55%提高到95%以上,硫黄的资源利用率提高到99%,从而大幅度降低了生产成本。采用新工艺生产的不溶性硫黄产品120 °C×15 min热稳定性达到60.2%,性能与美国富莱克斯公司的Crystex牌高热稳定性不溶性硫黄产品相当,但价格仅为美国产品的2/3,可替代进口产品。

我国生产不溶性硫黄一直采用高温汽化法。物料必须在多个反应釜中停留一段时间完成相应

反应,是一种间歇式生产方式。工艺生产过程中存在易燃、易爆、易腐蚀和污染等问题,此外产品稳定性也较差,不能满足橡胶工业的需要。现在国内广泛应用的多反应釜制取不溶性硫黄工艺技术也存在连接管道易被硫黄堵塞、难以长时间连续运行、中间产品易从反应釜与管道连接处跑出等问题,物料损失大,生产成本低。

新工艺则是在整个全密封管道流程中完成一系列反应,将流程工序依次设置在全密封管道的各个工作区段,每一工作区段管道相当于一个反应釜,并对各工作区段管道提供相应的工艺条件。物料从进入全密封管道系统开始,就在系统内按照工艺顺序依次从各工作区段管道中流过,完成一系列的物理化学反应,最终获得高品质、高热稳定性的不溶性硫黄产品。而中间回收的物料和二硫化碳萃取剂则重新进入全密封管道系统进入下一循环,从而实现不溶性硫黄的全密封管道式连续生产。

(摘自《中国化工报》,2011-08-31)