

木质素的研究进展和在橡胶工业中的应用

王筱捷, 程贤甦

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 高沸醇(High Boiling Solvents 简称为 HBS)木质素是用高沸醇溶剂法从植物原料中提取的木质素, 具有纯度高、化学活性强等特点。本文介绍了高沸醇木质素的制备及其研究进展, 并着重阐述了 HBS 木质素及其衍生物在橡胶工业中的应用情况。

关键词: 高沸醇溶剂; 高沸醇木质素; 1, 4-丁二醇; 橡胶助剂

地球上, 除苔藓和菌类外, 一切植物都含有木质素。在自然界中木质素的储量仅次于纤维素, 而且每年都以 500 亿 t 的速度再生。制浆造纸工业每年要从植物中分离大约 1.4 亿 t 纤维素, 同时得到 5000 万 t 左右的木质素副产品, 由于我国以麦草、稻草、芦苇、甘蔗渣造纸为主, 很难进行碱回收, 超过 95% 的木质素仍直接排入江河或浓缩后烧掉, 木质素成为造纸废水中的主要污染物, 数量之大, 占到全国工业废水量的 30%, 严重的污染了环境, 成为我国废水控制的第一对象。再过几十年或稍长一点时间, 石化资源枯竭了, 木质素将成为有机化合物(特别是芳香族化合物)的主要来源之一。无论从综合治理水污染或利用固态废弃物的角度, 还是从节省高分子材料等资源方面考虑, 都使利用木质素这一天然可再生的废弃资源的研究具有重大的经济价值和深远的社会意义。

高沸醇木质素是利用高沸醇溶剂(HBS)法制备纸浆过程中获得的木质素。高沸醇溶剂法是纸浆制备的新工艺, 具有无污染、零排放、节能等特点, 与传统制浆法有本质区别。高沸醇溶剂法制备纸浆与木质素是一种新型的清洁生产工艺, 得到的 HBS 木质素没有经过碱或亚硫酸盐的蒸煮, 较好地保留了化学活性基团, 所以它在多种材料的改性方面有广阔的应用前景, 不仅可作为橡胶的添加剂、偶联剂, 而且在涂料、胶粘剂、混凝土、生物活性物质等材料中都将得到广泛地应用。

1 高沸醇木质素的研究状况

1.1 高沸醇木质素的制备

高沸醇溶剂法制备木质素的工艺原理是在不锈钢高压聚合釜内, 以 1, 4-丁二醇水溶液为溶剂, 在适量的催化剂并加热的条件下, 让植物原料中的纤维素与 HBS 木质素溶液分离。通过洗涤、加水搅拌使 HBS 木质素沉淀析出。离心分离, 将滤饼用温水洗涤后滤干, 再冷冻干燥, 即得到粉末状棕色的 HBS 木质素。滤液在减压蒸馏条件下脱去水分, 浓缩到含 $\omega(1, 4\text{-丁二醇})$ 等于 80% 时, 回收为溶剂, 可重新循环使用。

1.2 高沸醇溶剂法制备纤维素与木质素的优势

高沸醇溶剂法制备纤维素与木质素的主要反应过程是木片或其他植物原料在高沸醇溶剂中加热和催化剂作用下半纤维素发生水解、断裂, 木质素溶入高沸醇溶剂而与纤维素分离。它与传统的亚硫酸盐或碱煮法制备纸浆不同, HBS 木质素没有经过碱或亚硫酸盐的蒸煮, 较好地保留了木质素的化学活性, 比碱木质素、木素磺酸盐等含有更多的木质素成份。溶剂 1, 4-丁二醇沸点较高, 挥发性很低, 与低沸点的乙醇、丙酮相比, 在洗涤纤维素时蒸发损失较少, 整个过程没有排放污染物质, 使用后的高沸醇溶液可以通过减压蒸馏脱去水分后重复使用, 高沸醇的回收利用率达 98% 以上。这种工艺对木片、草木秸秆、稻壳等农业废弃物均适用, 对可持续发展有利, 高沸醇溶剂法制备木质素有广泛的应用前景。

1.3 HBS 木质素的性质

冷冻干燥得到的 HBS 木质素是一种棕色粉

末, 仅在 pH 值 > 7 的情况下或在有机溶剂中才可以溶解, 也就是说高沸醇木质素可溶于 1, 4-丁二醇或苯酚以及碱性溶液中, 但不溶于水和酸性液体中; 又由于木质素大分子中含有一定数量的酚羟基、羧基和醚键等, 当它遇酸、碱或进行热处理时, 就变成了褐色或黑褐色。从松木中制得的 HBS 木质素紫外光谱在波长大于 300nm 时面积很大, 是由于分子中存在共轭系统。

HBS 木质素具有较高的化学活性, 可以与醛或酚类发生化学反应, 生成交联型 HBS 木质素的改性树脂。在制备过程中, 没有加入亚硫酸盐或碱蒸煮, 它是经过高沸醇溶剂作用而与纤维素分离的。因此 HBS 木质素灰分含量很低, 从松木中提取的 HBS 木质素的 ω (灰分) 等于 0.6%, 而木质素磺酸钙的 ω (灰分) 等于 21.4%。这种高纯度的特点将有助于改性后应用于多种行业, 尤其在材料科学与工程方面作为添加剂, 由于带入的杂质减少, 对提高产品性能有潜在的价值。HBS 木质素也比通常的造纸黑液中提取的木质素磺酸盐的木质素含量高, 不必经过烦杂的提纯过程即可用来制备木质素的衍生物。

2 HBS 木质素的研究进展

将 HBS 木质素加入适量的环氧氯丙烷中, 加热溶解后再加入催化剂碱溶液, 可以得到木质素环氧树脂。木质素改性环氧树脂的耐溶剂性能大幅度提高, 特别是单独使用 HBS 木质素不加双酚 A 为原料的环氧树脂具有更加优异的耐环己酮溶剂的性能。因为木质素分子本身具有复杂的三维结构, 而且树脂固化成膜时环氧基和木质素的游离羟基都能与固化剂反应, 使涂膜的空间交联度较大。另外, HBS 木质素改性能够提高环氧树脂的热稳定性, 这主要是由于木质素分子的三维结构, 其稳定性高于双酚 A, 合成的树脂固化后交联度更大。在温度超过 150℃ 之后, 其失重率为 5%、10% 和 30% 时的温度分别比双酚 A 环氧树脂提高了 7.5℃、45.3℃ 和 48℃。

高沸醇木质素聚氨酯可由 HBS 木质素直接和 TDI、聚乙二醇等多元醇反应生成。高沸醇木质素的引入可以明显改善聚氨酯的耐溶剂性能, 这种聚氨酯特别适用于制备耐溶剂性要求较高的制品, 如印刷或纺织印染轧辊等。增加木质素用

量导致交联程度的增大, 降低了聚氨酯网络结构的溶胀程度, 因此 HBS 木质素在聚氨酯中可以同时看作交联剂。和其他类型的木质素改性聚氨酯相比, 高沸醇木质素改性聚氨酯的制备不需经过复杂的提纯过程, 而且改性聚氨酯的性能可以根据需要方便地进行调节。

利用 HBS 木质素环氧树脂改性水泥砂浆, 既可以降低复合材料的成本, 又能改善水泥基复合材料的性能。HBS 木质素环氧树脂能够对水泥砂浆起增韧作用, 提高水泥砂浆的弹性。若要提高 HBS 木质素环氧树脂和水泥砂浆的亲合力, 可将 HBS 木质素环氧树脂进行聚乙二醇改性成为 HBS 木质素环氧树脂亲水衍生物, 它对水泥砂浆也有增韧作用; 其抗折强度比 HBS 木质素环氧树脂改性水泥砂浆高, 表明在 HBS 木质素环氧树脂的分子中引入亲水性的聚乙二醇后, 使聚合物弹性增加, 因而其对水泥砂浆的增韧作用更好。HBS 木质素环氧树脂及其亲水衍生物改性水泥砂浆与其它聚合物改性水泥砂浆相比具有成本优势, 而且容易分散到水中, 便于施工作业, 有推广应用的价值。

木质素及其衍生物对生物活性物质有一定的亲合力, 利用高沸醇木质素进行了酚化和胺化试验, 制得的高沸醇木质素酚和高沸醇木质素胺对菠萝蛋白酶具有良好的吸附性能, 而且菠萝蛋白酶被吸附后仍具有较高的活性。高沸醇木质素及其衍生物有望成为菠萝蛋白酶新型浓缩吸附剂或固定化菠萝蛋白酶的新型载体。

木质素结构存在着众多的甲氧基、酚羟基和羰基等极性基团, 可以象炭黑一样作橡胶的补强剂。木质素取代部分炭黑应用于橡胶工业, 有两大好处: 一是, 木质素远比炭黑便宜, 二是木质素的密度比炭黑小, 而橡胶制品在生产过程中大多以体积来计量, 这样可节省生胶和其它配合剂的用量。而生胶和大多数配合剂的价格比木质素高得多。HBS 木质素较好地保留了木质素的化学活性, HBS 木质素及其衍生物添加到橡胶中取代部分的炭黑做改性剂可以改善橡胶的性能, 尤其是拉断伸长率。添加高沸醇木质素改性树脂还可对橡胶起到增塑的作用。

由于木质素的化学结构有利于对苯酚的吸附。高沸醇木质素作为一种新型工艺制得的木质

素产品,经实验证明,具有比焦木素更强的吸附苯酚的能力,吸附量几乎达到焦木素对苯酚吸附量的两倍。高沸醇木质素直接吸附含酚污水中苯酚的特性,它比焦木素有更好的脱酚效果,有望成为含酚污水的处理剂。高沸醇木质素吸附苯酚后可以成为合成酚醛树脂的原料得到综合利用。高沸醇木质素对苯酚的吸附量随着苯酚初始浓度的升高而升高;随着反应温度的升高而降低;随着反应 pH 值的升高而降低。因而用高沸醇木质素作为吸附剂在高浓度苯酚溶液中,在室温条件下,在 pH 值低于 7 时比较适用。

高沸醇木质素含有较多的活性基团,可以按照分子设计的思路合成不同性能的高沸醇木质素环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂。由于木质素自身分子结构的特点,木质素改性产物的耐紫外光性能、耐热性能良好,调节配方可以有效地提高木质素改性高聚物的耐溶剂性,因此高沸醇木质素作为涂料、胶粘剂的添加剂有着广阔的应用前景。

3 HBS 木质素在橡胶中的应用

3.1 作为橡胶的补强剂

目前,在橡胶领域中运用的补强剂主要有增强剂 210 与其衍生物、白炭黑与硅-69、白炭黑与炭黑并用等,在很大程度上改善了橡胶的性能。但随着橡胶工业的快速发展,需要寻求一些能大幅度降低生产成本,使工艺简单且对环境友好的补强剂。木质素是一类以苯丙烷单体为骨架,具有网状结构的高分子聚合物,分子侧链上含有甲氧基、酚羟基、醛基、羧基等多种基团,易与无机填料和橡胶发生化学反应,从而使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,构成双重网络结构,从而使其补强作用大大提高。HBS 木质素的含糖量和灰分含量较低,与普通的木质素比较含有更多的活性基团,具有更高的反应活性,作为橡胶的改性剂具有更广阔的前景。

3.1.1 HBS 木质素对橡胶的改性效果

将丁腈橡胶(NBR)在开炼机上塑炼,加入各种助剂,混炼均匀后分批加入炭黑和高沸醇木质素,再塑炼,最后加入促进剂和防老剂。炼

胶结束进行熟化和硫化。将硫化后的橡胶样片进行性能测试,高沸醇木质素对改善橡胶制品的扯断伸长率有良好的效果,扯断伸长率从 270% 提高到 540%。NBR 橡胶如不添加炭黑增强剂,拉伸强度很小,但仅添加炭黑,扯断伸长率改善不明显。炭黑与高沸醇木质素共用,效果较好。与传统造纸得到的木质素磺酸盐相比,添加高沸醇木质素的改性效果更为显著,这可能是高沸醇木质素活性高,改性后生成的网状高聚物与 NBR 橡胶互相渗透,形成互穿网络结构所致。另外,在上述 NBR 橡胶样片的塑炼过程中,发现添加高沸醇木质素会产生增塑作用,有添加木质素改性树脂试片的硬度都比只添加炭黑的硬度小,说明高沸醇木质素还可以作为 NBR 橡胶的增塑剂使用。可以在设定 NBR 橡胶制品的配方时,适当地减少柔软剂的添加量,达到降低成本的目的。

3.1.2 HBS 木质素的羟甲基化和丁腈橡胶的共沉反应

将 HBS 木质素溶于 10% NaOH 溶液中,加水稀释和加热并缓慢滴入适量甲醛(变量),保温 0.5h,反应结束后,常温下停放过夜,即完成 HBS 木质素的羟甲基化。将(羟甲基化和未羟甲基化)木质素溶于 10% NaOH 溶液,将溶液置于磁力搅拌仪中,不断搅拌,后加入一定量的丁腈橡胶乳液中,再加入少量的 BPO 以作为引发剂,搅拌一定的时间,再把混合液加入 80℃ 的硫酸溶液中,使溶液的 PH 值约为 2~3,不断搅拌后静置,可明显观察到沉淀物,真空抽滤、洗涤、干燥,即得木质素与橡胶的共沉物(改性木质素),将得到的改性木质素在 NBR 橡胶的塑炼和混炼过程中加入。炼胶结束后实施硫化,硫化后制成标准试样,对样片进行性能测试和老化实验。

胶料的硬度、拉断伸长率、拉伸强度、300% 定伸应力、撕裂强度和耐热老化性能都与补强剂有密切关系,与炭黑种类和用量、木质素用量有关,特别是硬度和伸长率表现更为明显。用改性 HBS 木质素和炭黑并用补强的丁腈橡胶具有更好的扯断伸长率和硬度,在拉伸强度上与炭黑补强的相当。这可能是 HBS 木质素活性高,改性后生成的网状高聚物与 NBR 橡胶互相渗透,形成互穿网络结构所致。甲醛用量的多

少也是影响橡胶性能的重要因素,有经羟甲基化改性的HBS木质素的补强效果比未经改性的木质素的好,因为经过羟甲基化有助于共沉物与丁腈橡胶中的腈基交联。采用的炭黑种类不同,各项性能的改善程度也有差异,所以在应用HBS木质素衍生物改性丁腈橡胶时,各种助剂的选择也要给予充分考虑。

另外,在老化过程中,羟甲基化木质素有可能与橡胶进一步发生交联反应,即后硫化效应,导致体系交联密度增大,而且羟甲基化木质素之间可能发生一定程度的固化反应,导致补强相自身强度的提高,从而使整个体系的拉伸强度和硬度增大,扯断伸长率下降。由于木质素中含有较多的活性酚羟基,可捕获热氧老化过程中生成的游离基终止链式反应,使其在大量填充后可显著提高橡胶的耐老化性能,因此,填充HBS木质素的丁腈橡胶的老化性能明显比填充SRF炭黑的性能好。

3.1.3 环氧化HBS木质素对氯丁橡胶的改性

采用二次加碱法,将HBS木质素与环氧氯丙烷在室温下以不同质量比混溶,加入适量30%氢氧化钠经搅拌和静置,即得到黑色块状柔软的环氧化HBS木质素。将得到的环氧化HBS木质素加入氯丁橡胶塑炼、混炼,依次加入其他配合剂,最后硫化制成标准试样。

氯丁橡胶填充环氧化HBS木质素后,扯断伸长率得到明显的改善。在两种不同的硫化条件($180^{\circ}\text{C}\times 4\text{min}$, $160^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$)下,随着环氧氯丙烷用量的增加,橡胶的拉断伸长率均有显著的提高。在 $160^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ 的硫化条件下,硫化胶的拉断伸长率从601.73%上升到1050.23%,而且拉伸强度也得到改善,但拉断永久变形相应增加。比较两种不同硫化条件下的力学性能, 180°C 条件下的硫化胶,拉断永久变形比在 160°C 条件下的硫化胶大,但拉断伸长率比 160°C 条件下的优越,猜测是由于反应时间长,橡胶与改性物之间发生的硫化反应越剧烈,故 160°C 条件的硫化胶的拉伸强度、100%定伸应力和300%定伸应力均比 180°C 条件下的大,而温度越高,致使橡胶软化,故硫化胶的拉断永久变形增加。硫化胶的物理机械性能与硫化体系有密切关系。在实验过程发现,环氧氯丙烷

的量越多,改性物与橡胶更易相容,硫化胶更显得柔软,故推测环氧化HBS木质素是一种良好的增塑剂和交联剂。

环氧树脂与含氯橡胶反应时,环氧树脂起硫化剂的作用,产生交联结构,这是由于环氧树脂易与橡胶中所含卤素原子发生反应,且在碱性介质中,反应速度加快。且橡胶不饱和度越高,环氧树脂与橡胶硫化反应所消耗的环氧基数量越多。

硫化胶经老化处理后,纯胶的各项性能指标均有所降低,填充改性物的硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力相对老化前均有所上升,而拉伸强度和拉断伸长率均有所下降,故推测此硫化胶并不具有良好的耐老化性能。可能是氯丁橡胶与改性物发生后硫化效应,环氧基经高温老化变硬变脆,致使整个体系定伸应力有所上升,而拉断伸长率下降。

相比之下,HBS木质素与环氧氯丙烷的用量比值为1:3时的性能保持得最好,故在用量和比例的分配可进行深入的研究。

3.2 作为橡胶的偶联剂

橡胶工业中运用的偶联剂主要有钛酸酯、硅-69、白炭黑等,偶联剂在橡胶中发挥的是“桥梁”的作用。由于木质素化学结构的特殊性,它不但具有能够水解的烷氧基,同时还具有反应活性的有机基团,因而在橡胶与无机填料之间同样起着“桥梁”作用。研究开发木质素类偶联剂来取代价格昂贵的硅烷偶联剂无疑是较理想的途径之一。

在天然橡胶基础配方中同时添加等量的木质素粉末和硅烷偶联剂KH-590进行性能比较,在同等条件下,添加木质素硫化胶的硬度和拉断伸长率基本不变,而拉伸强度和定伸应力提高,这是由于木质素的加入增强了橡胶和填料之间的偶联作用,使体系形成牢固的网络;添加硅烷偶联剂KH-590的天然橡胶随着添加量的增加,拉伸强度增大,拉断伸长率降低,硬度则变化不大。木质素与硅烷偶联剂在橡胶中同样能提高橡胶的有关物理性能,木质素硫化胶的性能更优,而木质素的价格只有硅烷偶联剂KH-590的1/7。因此,在橡胶中使用木质素类产品来代替硅烷偶联剂,可降低成本,提高经济

效益,有着良好的应用前景。

HBS 木质素比碱木质素、木质素磺酸盐等具有更好的化学活性和更广的发展空间,目前尚没有高沸醇木质素作为橡胶偶联剂的报道,目前本课题组正在进行这一方面的研究。

3 3 作为橡胶的阻燃剂

橡胶制品的阻燃,一般采用在原料聚合物中加入阻燃基团;与阻燃材料共混,以及提高交联密度等方法。用甲醛改性木质素与 NBR 橡胶共混,对该体系的阻燃进行研究,结果表明,随木质素用量增加,氧指数(LO)增大,但生烟量(SL)也随之增多。这与一般阻燃剂的作用相符。但是,在木质素 NBR 共混体系中加入 $Al(OH)_3$,则会增大 LO 又使 SL 下降。原因是木质素 NBR 共混硫化橡胶燃烧残渣表面生成了光滑的炭层,炭层表面有大小不等的孔洞。估计木质素分子结构中的苯环对 NBR 的碳化起了催化作用,而内部有机物热分解生成的低分子气体,冲破表面薄弱处造成了孔洞。加入 $Al(OH)_3$ 后,由于 $Al(OH)_3$ 受热产生的水蒸汽,在熔融木质素中膨胀,水蒸汽逸出则使残渣表面形成疏松的结构,更有利于隔绝火焰产生的高温,延缓了有机物的分解,从而使 LO 提高而 SL 下降。

4 结语

自 70 年代后期开始,国内外陆续出现了许多木质素改性橡胶工业制品,如轮胎胎面胶、胶鞋大底和电缆软线等,木质素在橡胶中的应用呈现持续增长的趋势。在不久的将来,木质素这一无毒、价廉、来源永不枯竭的“绿色增强剂”将会给世界橡胶工业发展带来巨大的推动作用。高沸醇溶剂法制备的 HBS 木质素具有纯度高、灰分少、活性强等优点,其作为橡胶的补强剂已进行了部分的研究探索,而作为橡胶的偶联剂和阻燃剂的研究还未开展,今后可有针对性地在这两个方面进行研究。另外 HBS 木质素衍生物,尤其是 HBS 木质素聚氨酯、HBS 木质素环氧树脂等精细产品应用开发研究将在橡胶制品的改性方面发挥优势,将进一步拓展 HBS 木质素在橡胶工业中的应用空间。

参考文献:略

(上接第 15 页)

3 结语

1. 3×0.3 HT Betru 是一种预变形的高强度钢丝帘线,其特殊的结构使之具有全胶料渗透性能,达到了最大程度的抗腐蚀能力,在干燥、潮湿等各种条件下具有优异的动态性能及适当的定负荷伸长率。

2. 将 3×0.3 HT Betru 预变形高强度钢丝帘线替代 $2+2 \times 0.25$ 、 $2+2 \times 0.28$ HT 钢丝帘线用于 H、V、Z 和 W 等速度级轿车子午线轮胎的带束层中,可以改善加工工艺性能,有利于轮胎压穿强度、耐久性能及高速性能等室内性能的提高,并可改善轮胎的高速行驶操纵性及安全性。

3. 使用贝卡尔特 3×0.3 HT Betru 钢丝帘线取代 $2+2 \times 0.25$ 、 $2+2 \times 0.28$ HT 钢丝帘线生产子午线轮胎的带束层,在产品结构合理的情况下,可以不增加轮胎原材料成本。

参考文献:略

通用电气推出硅烷偶联剂新品种

通用电气公司(GE)日前宣布,其高新材料事业部硅氧烷分部推出一种有突破性意义的偶联剂材料——NXT Z 硅烷。该产品可帮助使用白炭黑的轮胎制造商降低生产成本,在制造过程中具有更大灵活性,几乎可消除乙醇的排放,并生产出更高性能的轮胎。

NXT Z 硅烷作为 GE 的 NXT 硅烷材料家族的后起之秀,有助于白炭黑与橡胶混合,生产轮胎胎面,且在混炼和制造过程中不会产生乙醇。此外,在使用 NXT Z 硅烷的情况下,能够进行一步法混炼,操作温度高达 170°C 却不会引起粘度提高或焦烧,这有助于降低生产成本。NXT Z 硅烷是提高白炭黑轮胎的磨耗、牵引及滚动阻力性能的首选偶联剂,它在轮胎的整个使用期内还能减少乙醇的排放。除了 NXT Z 硅烷之外,GE 公司用于白炭黑轮胎生产的 NXT 硅烷偶联剂家族还包括 NXT 硅烷、NXT Low V 硅烷和 NXT Ultra—Low V 硅烷,它们也省略了非生产性混合步骤,有助于在制造过程中提高产量,帮助改善诸如滚动阻力和湿牵引性等性能。艾迪