

酶解木质素/氢氧化镁复合材料的制备及阻燃性能研究

陈为健¹, 刘小婧², 程贤甦^{2*}

(1. 闽江学院化学与化学工程系, 福建 福州 350110; 2. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

摘要: 用反向沉淀法制备酶解木质素/氢氧化镁复合材料, 并研究其对丁苯橡胶(SBR)胶料的阻燃效应。结果表明: 复合材料中酶解木质素包覆氢氧化镁, 酶解木质素/氢氧化镁并用比为1:1时, 复合材料的阻燃效应较好, 800℃时的质量保持率高; 100份复合材料(酶解木质素/氢氧化镁并用比1:1)的与10份微胶囊红磷配合的SBR胶料燃烧成炭性好, 阻燃级别可达到FV-0, 阻燃性能和物理性能好。

关键词: 酶解木质素; 氢氧化镁; 复合材料; 丁苯橡胶; 阻燃性能; 微胶囊红磷

酶解木质素是从微生物酶解玉米秸秆制备能源酒精的残渣中提取得到的木质素^[1]。木质素可作为成炭剂使用, 起阻燃作用^[2], 但木质素单独用作阻燃剂效果并不理想。氢氧化镁属于添加型无机阻燃剂, 除具有优良的阻燃性能外, 还能够抑制烟雾和卤化氢等毒性气体的生成, 是一种环境友好型的绿色阻燃剂^[3], 然而存在用量较大的不足。本课题以酶解木质素、氢氧化钠和七水合硫酸镁为原料, 用反向沉淀法制备酶解木质素/氢氧化镁复合材料(酶解木质素包覆氢氧化镁)^[4-6], 并研究复合材料对丁苯橡胶(SBR)胶料的阻燃效应。

1 实验

1.1 主要原材料

酶解木质素, 实验室自制^[1]; 七水合硫酸镁和聚乙二醇PEG1000, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂产品; 氢氧化钠和氢氧化镁, 化学纯, 福州化学试剂销售有限公司提供; 微胶囊红磷, 自制。

1.2 复合材料制备

称取七水合硫酸镁溶于去离子水中, 称取酶

解木质素溶于氢氧化钠水溶液中, 将硫酸镁溶液缓慢滴入快速搅拌的酶解木质素溶液中, 以PEG1000作为表面活性剂及模板, 滴加完毕后在搅拌状态下陈化, 然后过滤、洗涤, 去除残余的硫酸镁和硫酸钠, 直至洗液不含 SO_4^{2-} (用氯化钡溶液检测)为止, 最后将产物干燥。

1[#]~4[#]复合材料的酶解木质素/氢氧化镁质量比分别为1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 对比样为酶解木质素。

1.3 胶料制备

胶料配方为: SBR, 100; 炭黑N330, 20; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1.5; 硫黄, 2; 促进剂TMTD, 0.5; 促进剂DM, 1.5; 氧化镁, 4; 微胶囊红磷, 10; 复合材料或酶解木质素, 100。1[#]~4[#]胶料配方分别采用1[#]~4[#]酶解木质素/氢氧化镁复合材料, 对比样胶料配方采用酶解木质素。

胶料在开炼机上混炼, 在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160℃/7 MPa × t_{90} 。

1.4 测试分析

(1) 红外光谱(FTIR)分析: 采用Pekin Elmer Spectrum2000型FTIR仪(美国PerkinElmer公司产品)测定复合材料的FTIR, 溴化钾压片法。

(2) 热重(TG)分析: 采用SDT-Q600差示

基金项目: 福建省发展和改革委员会发明专利转化基金资助项目(827025)

* 通讯联系人

扫描量热分析仪(美国TA公司产品)测试复合材料的TG曲线,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 $20\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,氮气氛围。

(3)透射电镜(TEM)分析:采用JEM-2010型TEM(日本电子公司产品)将复合材料粉末在溶剂中超声波分散均匀,进行观察并拍照。

(4)扫描电镜(SEM)分析:采用XL30E型SEM(飞利浦公司产品)观察并拍摄胶料的燃烧残渣面(用离子溅射仪进行喷金处理)。

(5)垂直燃烧性能测定:采用CZF-3水平垂直燃烧仪(南京市江宁区分析仪器厂产品),按照GB/T 13488—1989对胶料阻燃级别进行测定。

(6)质量保持率测定:采用SXL-1016型程控箱式电炉(上海实验设备有限公司产品),在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 锻烧0.5 h,测定胶料质量保持率。

(7)物理性能:按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

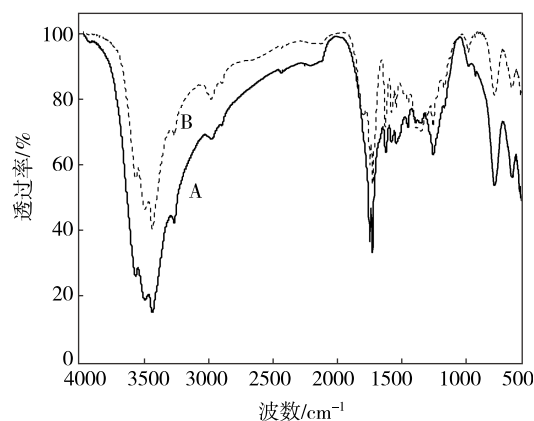
2.1 复合材料的性质

2.1.1 FTIR分析

酶解木质素/氢氧化镁复合材料的FTIR如图1所示。可以看出,酶解木质素/氢氧化镁复合材料(1#复合材料)在 $1610\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1520\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在酶解木质素芳香环骨架振动峰,在 $1665\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在 $\text{C}=\text{O}$ 对位共轭取代键振动峰,在 $1400\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在甲基和次甲基的变形振动峰,在 1700 cm^{-1} 附近存在非共轭羰基振动峰,在 1169 cm^{-1} 附近存在醚键的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸展振动峰,在 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 $\text{O}-\text{H}$ 振动峰增强及 400 cm^{-1} 附近的 $\text{Mg}-\text{O}$ 振动峰增强,说明酶解木质素成功包覆氢氧化镁。

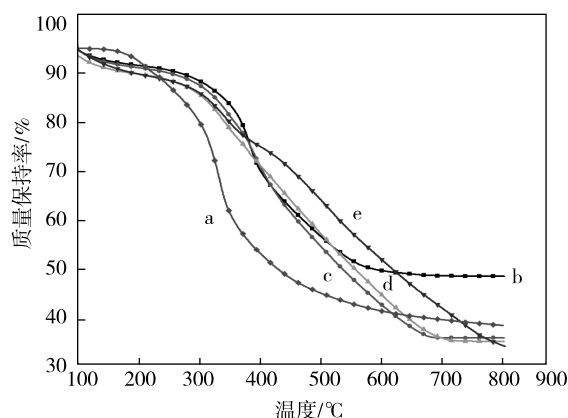
2.1.2 TG分析

酶解木质素/氢氧化镁复合材料的TG曲线如图2所示。可以看出:复合材料质量在 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有所下降,这可能是由于复合材料制备时残存的水分挥发造成的;纯酶解木质素在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分解,复合材料由于酶解木质素包覆氢氧化镁而使分解温度



A—1#复合材料; B—对比样。

图1 酶解木质素/氢氧化镁复合材料的FTIR



a—对比样; b—1#复合材料; c—2#复合材料;

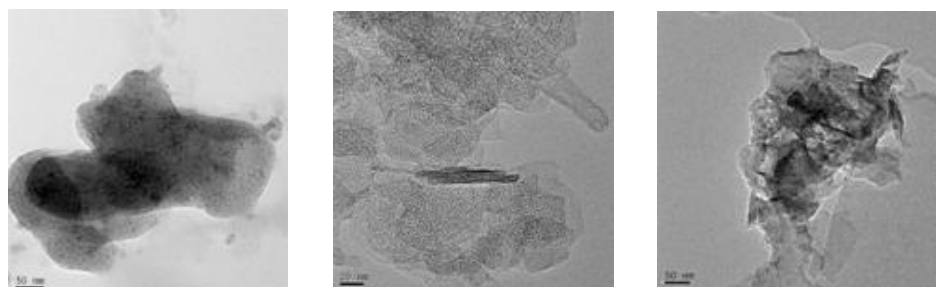
d—3#复合材料; e—4#复合材料。

图2 酶解木质素/氢氧化镁复合材料的TG曲线

提高,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分解;1#复合材料在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率可达46.24%,纯酶解木质素在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量保持率为35.45%,这是由于氢氧化镁燃烧生成氧化镁,因此含氢氧化镁的复合材料燃烧的质量保持率比纯酶解木质素燃烧的质量保持率高。

2.1.3 TEM分析

酶解木质素、氢氧化镁和酶解木质素/氢氧化镁复合材料的TEM分别如图3所示。从图3(b)可以看出,氢氧化镁呈棒状;从图3(c)可以看出,酶解木质素包裹了氢氧化镁,这是在表面活性剂作用下,酶解木质素在氢氧化镁表面反应、包覆的结果。



(a) 酶解木质素

(b) 氢氧化镁

(c) 2#复合材料

图3 酶解木质素和氢氧化镁及其复合材料的TEM照片

2.2 复合材料对SBR胶料阻燃性能和物理性能的影响

2.2.1 阻燃性能

(1) 垂直燃效试验

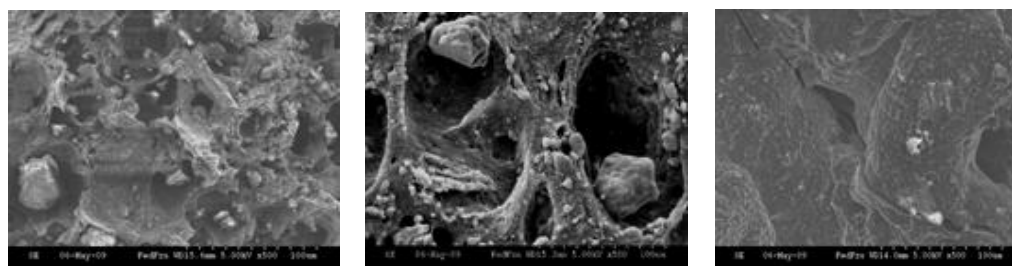
SBR耐热及阻燃性能较差,氧指数一般为19~20,热分解温度为200~500℃,属于易燃橡胶。酶解木质素/氢氧化镁复合材料对SBR胶料阻燃性能的影响如表1所示。可以看出:与添加纯酶解木质素的SBR胶料相比,添加酶解木质素/氢氧化镁复合材料的SBR胶料质量保持率增大,阻燃性能提高;1#配方胶料质量保持率最大,阻燃级别达到FV-0,阻燃性能最好。

表1 SBR胶料垂直燃效试验结果

配方编号	阻燃级别	熔滴现象	质量保持率/%
对比样	FV-1	无	29.93
1#	FV-0	无	47.97
2#	FV-0	无	38.45
3#	FV-0	无	35.59
4#	FV-1	无	35.92

(2) 燃烧残渣表面的SEM分析

SBR胶料燃烧残渣表面的SEM照片如图4所示。从图4(a)可以看出,不加阻燃剂的SBR胶料燃烧成炭性不好,炭层不连续,炭呈粒状,且炭层孔洞多。从图4(b)可以看出,添加酶解木质素的SBR胶料燃烧残渣表面的炭化层光滑,但部分成炭粒子及孔洞较大。从图4(c)可以看出:添加酶解木质素/氢氧化镁复合材料的SBR胶料成炭性很好,炭层连续致密,孔洞很少,说明氢氧化镁与酶解木质素同时减小了产生的可燃气体浓度,使可燃气体对炭化层的破坏减弱;燃烧表面可见少量白色粒子,这可能是氢氧化镁燃烧后的粒子,说明氢氧化镁具有催化成炭作用,催化其表面包覆的酶解木质素成炭,从而达到阻燃效果。分析认为:酶解木质素和SBR胶料燃烧时,先有一个熔融或软化的过程,然后成炭,因而炭层表面光滑;持续燃烧后,内部有机物热分解生成低分子气体,导致炭层形成孔洞;复合材料中酶解木质素与氢氧化镁实时结合,氢氧化镁受热产生的水蒸气在熔融的酶解木质素中膨胀,隔绝了火焰产生的高温,在开始燃烧时就



(a) 不加阻燃剂的SBR胶料

(b) 添加对比样的SBR胶料

(c) 添加1#复合材料的SBR胶料

图4 SBR胶料燃烧残渣表面的SEM照片

起到阻燃效果。

2.2.2 物理性能

酶解木质素/氢氧化镁复合材料对SBR物理性能的影响如表2所示。可以看出：添加纯酶解木质素的胶料不易成形，拉伸强度较低，这是由于酶解木质素用量过大，在橡胶中分散不好，与橡胶相容性不好，从而导致胶料性能较差；添加1[#]复合材料的胶料拉伸强度和拉伸伸长率较大，这是由于酶解木质素可与橡胶交联形成网状结构，酶解木质素包覆氢氧化镁复合材料起交联和补强作用；随着复合材料用量增大，其分散性下降，与橡胶交联结构性变差，胶料物理性能下降。

表2 SBR胶料的物理性能影响

配方编号	邵尔A型硬度/度	拉伸强度/度	拉伸伸长率/%
对比样	78	2.24	564
1 [#]	80	4.32	496
2 [#]	79	3.63	326
3 [#]	79	3.73	293
4 [#]	77	3.44	289

3 结论

(1) 用反向沉淀法制备酶解木质素包覆氢氧化镁复合材料的工艺过程简易，原料成本低。

(2) 酶解木质素/氢氧化镁质量比为1:1的复合材料800℃时的质量保持率高。

(3) 复合材料与微胶囊红磷配合对SBR阻燃效果好。与添加酶解木质素的SBR胶料比，添加酶解木质素/氢氧化镁质量比为1:1的复合材料的SBR胶料燃烧成炭性好，阻燃级别达FV-0，质量保持率高，阻燃性能和物理性能好。

参考文献：

- [1] 刘晓玲, 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 Jian, Li Bin, Zhang Xiucheng, 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: 493-498.
- [3] 张雪虎. 阻燃用氢氧化镁的制备与改性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- [4] 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: 110-180.
- [5] 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.
- [6] 叶红卫, 刘玲. 红磷/氢氧化镁高效阻燃体系研究[J]. 石化技术与应用, 2000, 18(6): 338-340.

Preparation and Flame Retardant Property of Enzymatic Hydrolysis Lignin/Magnesium Hydroxide Composites

Chen Weijian¹, Liu Xiaojing², Cheng Xiansu²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350110, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The enzymatic hydrolysis lignin/magnesium hydroxide composites were prepared by reverse precipitation method and its effect on the flame retardant property of SBR compound was investigated. In the composites, the enzymatic hydrolysis lignin was coated on the surface of magnesium hydroxide. When the ratio of enzymatic hydrolysis lignin/magnesium hydroxide was 1:1, the flame retardant property of the composite was good and the mass retention at 800℃ was high. With this ratio, when 100 phr of the composites and 10 phr of microencapsulated red phosphorus were jointly applied in SBR, the compound could form a charcoal layer

when subjected to fire, and the flame retardant rating reached FV-0 level, while the physical properties of the SBR compound were also good.

Keywords: enzymatic hydrolysis lignin; magnesium hydroxide; composites; SBR; flame retardant property; microencapsulated red phosphorus



信息·资讯

桂林橡机国家认定企业技术中心 以优异成绩通过考评

桂林橡胶机械厂国家认定企业技术中心日前以80.3分的优异成绩通过考评,此成绩在同行业及广西地区国家认定企业技术中心考评中位列第三,这是该厂在历次考评中获得的最好成绩。

2004年10月,桂林橡机技术中心被国家发展和改革委员会认定为第11批国家认定企业技术中心。近10年,该中心的考评成绩呈上升趋势。在此次考评中,该中心各项评定指标稳步提升,其中3项指标提升明显。首先,发明专利拥有量较前2年增加6项,至今桂林橡机已申请

专利175项(其中发明专利26项),已获授权专利145项(其中发明专利12项)。其次,研发投入资金比例上升0.7%。再次,起草标准项增加5项。2011年以来,该厂主要起草行业标准《翻新轮胎硫化机》,参与起草行业标准《翻新轮胎打磨机》《翻新轮胎贴合机》《胶囊硫化机》《橡胶硫化罐检测方法》《预硫化翻新轮胎硫化罐》《子午线轮胎成型机系列》,作为第一起草单位起草的国家强制性标准《轮胎硫化机安全标准》已上报审批。

李丽 杨文光

亚太炭黑会议在台北召开

亚太炭黑会议于2013年11月13-15日在台北召开。印度博拉集团的米斯拉博士发表了题为《炭黑世界寻求超越:记取的教训》的演讲,他敦促炭黑行业打破个体的局限性,通过合作来解决共同关心的事务。Vidhitech咨询公司的谭尼加(Vinod Taneja)阐述世界炭黑产业的未来。诺奇咨询公司的伊塔(Paul Ita)对目前全球炭黑产业的供需情况进行了概述。

各区域代表分别介绍了当地炭黑行业的情况,油料供应商介绍了全球原料供应形势。其他论文涉及节能炭黑新产品、废轮胎回收炭黑、炭黑补强性能的概述、炭黑生产中的各种技术问题,以及空气预热器,能量回收和余热利用设备。

亚太炭黑会议每两年举行一次。下届会议将于2015年11月在日本横滨召开。 郭毅