

三聚氰胺改性酶解木质素 阻燃 EPDM 的研究

傅如林,程贤甦

(福州大学材料科学与工程学院,福建 福州 350108)

摘要:制备三聚氰胺改性酶解木质素,探讨三聚氰胺改性酶解木质素(复配微胶囊红磷)对阻燃三元乙丙橡胶(EPDM)阻燃性能的影响。结果表明,随着三聚氰胺改性酶解木质素用量增大,阻燃 EPDM 的阻燃性能逐渐提高;当三聚氰胺改性酶解木质素用量为 50 份和微胶囊红磷用量为 12 份时,阻燃 EPDM 的垂直燃烧级别达到 FV-0,燃烧面形成阻燃的连续多孔炭层结构。三聚氰胺改性酶解木质素与微胶囊红磷复配作阻燃 EPDM 的阻燃剂具有较好的经济效益和环保效应。

关键词: 改性酶解木质素;三聚氰胺;微胶囊红磷;阻燃三元乙丙橡胶;阻燃性能

随着科学技术的迅速发展,塑料、橡胶和纤维已成为广泛使用的高分子材料,但高分子材料大多易燃。2008—2010年,我国火灾死亡 3865 人,受伤 1967 人,造成直接财产损失 52.1 亿元^[1],造成的间接经济损失更大,而引发这些火灾的主要原因之一就是高分子材料易燃。因此,提高高分子材料及其产品的阻燃性能具有重要意义。

传统的膨胀型阻燃剂阻燃需要其产生的炭源、酸源和气源三大组分相互配合,且三者的比例至关重要。将 2 种或者 2 种以上的阻燃剂进行复配,以提高阻燃剂的协同效应和减小其用量、改善胶料阻燃性能和物理性能是阻燃剂的发展方向^[2]。经过几十年的不断发展,膨胀型阻燃剂已成为重要的阻燃剂。但是膨胀型阻燃剂多用石油化工原料制备,随着石油资源的短缺和环保要求的不断提高,膨胀型阻燃剂的生产 and 应用面临着极大的挑战。用可再生资源阻燃剂代替传统膨胀型阻燃剂成为阻燃材料领域的重点研究课题。

木质素是一种绿色可再生资源,在自然界中储量丰富。它与纤维素和半纤维素共同构成植物的基本骨架,是数量上仅次于纤维素的生物材料^[3]。木质素主要由碳、氢、氧 3 种化学元素构

成,最主要的结构单元为苯环,苯环和直链上都含有较多的酚羟基官能团^[4]。这些特性满足阻燃剂富含碳元素和羟基基团的要求。因此,木质素代替传统的膨胀型阻燃剂可行。酶解木质素是微生物酶解生物原料制取酒精、天然气和功能性多糖等产品产生的残渣中提取的新型木质素^[5]。与传统的木质素相比,酶解木质素的制备条件相对温和,无高温、高压等苛刻工艺条件,很好地保留了木质素活性基团,有利于进一步改性接枝反应。经不同改性的酶解木质素可以用作黏合剂配合剂和橡胶填料、阻燃剂等^[6,7],具较好的经济效益和环保效应。

本课题采用三聚氰胺改性酶解木质素与微胶囊红磷复配作阻燃 EPDM 的阻燃剂,探讨该体系对阻燃 EPDM 阻燃性能的影响。

1 实验

1.1 三聚氰胺改性酶解木质素的制备

在圆底三口烧瓶中加入一定量的三聚氰胺和甲醛,打开搅拌器,使三聚氰胺完全溶解于甲醛中。酶解木质素提前溶解在稀释后的氨水溶液中,再加入协同缩合促进剂 K,然后倒入装三聚氰

胺甲醛溶液的圆底三口烧瓶中,用水浴保温并搅拌;混合溶液反应一定时间后,加酸中和,使反应体系成为中性,改性酶解木质素沉淀析出,并真空抽滤,经过多次热水洗涤,干燥,得到三聚氰胺改性酶解木质素。

1.2 测试分析

对三聚氰胺改性酶解木质素进行红外光谱分析和元素分析,对阻燃 EPDM 进行垂直燃烧试验和扫描电镜分析。

2 结果与讨论

2.1 三聚氰胺改性酶解木质素分析

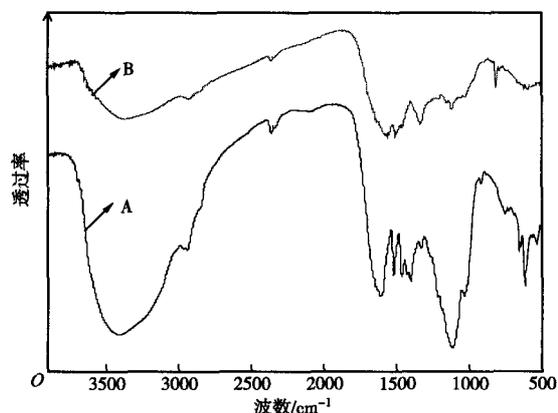
2.1.1 红外光谱分析

酶解木质素和三聚氰胺改性酶解木质素的红外光谱如图 1 所示。从酶解木质素红外光谱可以看出:在波数 3400 cm^{-1} 附近出现的强吸收峰是羟基($-\text{OH}$)伸缩振动引起的;在波数 2930 cm^{-1} 处的吸收峰是甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2-$)中的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动特征峰;在波数 1600 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} 和 $1430\sim 1425\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰说明木质素结构中含有芳香基团,在波数 1460 cm^{-1} 附近的吸收峰是由于 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动引起的,在波数 1270 cm^{-1} 处的吸收峰为愈创木基丙烷上的 $\text{C}-\text{O}$ 振动引起的;芳香环上取代基团的位置可以从波数 900 cm^{-1} 以下的吸收峰位置推测出来,在波数 855 cm^{-1} 和 815 cm^{-1} 处的吸收峰揭示了木质素苯环上 2,5,6 位均出现基团取代现象^[8]。

从三聚氰胺改性酶解木质素红外光谱可以看出:在波数 $3100\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一个宽而强的吸收峰,这可能是由于 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰相互叠加而产生的;在波数 1560 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处出现的吸收峰可能与 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动有关。特别值得注意的是,在波数 814 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由于 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动而产生的,这是三聚氰胺的特征峰。

综合得出,三聚氰胺改性酶解木质素的特征基团在红外光谱中均得以体现,从而证明三聚氰

胺与酶解木质素反应后,三聚氰胺接枝到酶解木质素分子上。



A—酶解木质素;B—三聚氰胺改性酶解木质素。

图 1 改性前后酶解木质素的红外光谱

2.1.2 元素分析

分别对酶解木质素和三聚氰胺改性酶解木质素进行元素分析,以测定其体系中 C , H , N 三种元素的含量。元素分析结果如表 1 所示。可以看出,经过接枝三聚氰胺反应后,酶解木质素的 N 含量由 0.81% 提高到 18.55% ,由此进一步证明三聚氰胺改性酶解木质素成功。

表 1 改性前后酶解木质素元素分析结果 %

项 目	酶解木质素	三聚氰胺改性酶解木质素
C 含量	62.42	48.55
H 含量	5.61	5.63
N 含量	0.81	18.55

2.2 三聚氰胺改性酶解木质素对阻燃 EPDM 阻燃性能的影响

2.2.1 垂直燃烧测试

三聚氰胺改性酶解木质素对阻燃 EPDM 垂直燃烧性能的影响如表 2 所示。表中,试样 L_0 为未添加阻燃体系的 EPDM,试样 L_{01} 为添加 50 份未改性酶解木质素和 12 份微胶囊红磷的 EPDM,试样 $L_1\sim L_6$ 为微胶囊红磷用量 12 份,三聚氰胺改性酶解木质素用量分别为 10 份、20 份、30 份、40 份、50 份和 60 份的 EPDM。可以看出:试样 L_0 一旦施以火焰,火势便迅速蔓延,直至整个试样烧完,且燃烧过程中滴落现象严重;试样 L_{01} 燃

烧迅速,燃烧过程中滴落现象严重,原因是虽然胶料中加入了酶解木质素和微胶囊红磷,但是由于不能形成气源组分,在燃烧过程中阻燃体系各组分协调效应差,故不能发挥阻燃作用;在添加三聚氰胺改性酶解木质素的试样 $L_1 \sim L_6$ 中,随着三聚氰胺改性酶解木质素用量不断增大,试样的阻燃性能逐渐提高,当三聚氰胺改性酶解木质素用量超过 50 份时,试样的阻燃级别可以达到 FV-0,且燃烧过程中不存在滴落现象,原因是三聚氰胺改性酶解木质素和微胶囊红磷复配阻燃剂起到了很好的阻燃作用,该阻燃体系生成了炭源、酸源和气源三大组分,同时协调效应好,即阻燃体系各组分共同发挥作用,通过捕获自由基、吸收热量、形成炭层、释放不燃气体等方式,阻止了燃烧继续进行(试样燃烧断面有明显的膨胀炭层)。

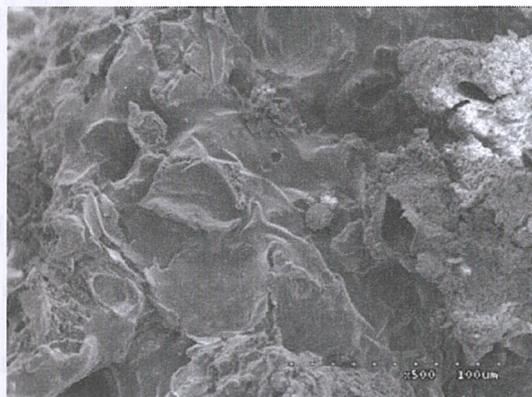
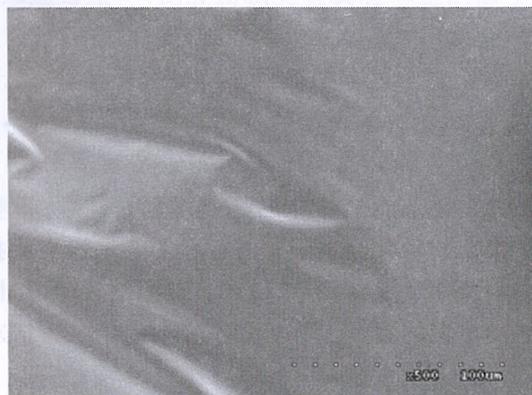
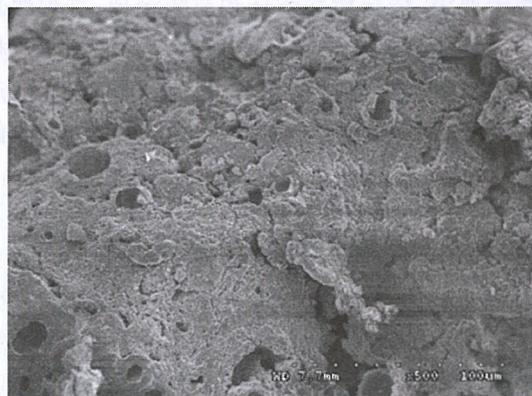
表 2 阻燃 EPDM 的垂直燃烧试验结果

试样编号	第 1 次施焰 燃烧时间/s	第 2 次施焰 燃烧时间/s	阻燃级别	滴落现象
L_0	烧完	—	—	有
L_{01}	烧完	—	—	有
L_1	烧完	—	—	有
L_2	烧完	—	—	有
L_3	1	烧完	—	有
L_4	1	烧完	—	有
L_5	1	8	FV-0	无
L_6	0	5	FV-0	无

2.2.2 扫描电镜分析

EPDM 燃烧面的电镜照片如图 2~5 所示。可以看出,试样 L_0 燃烧面光滑连续,原因是试样在火源靠近时,迅速吸热软化,熔融,熔融部分热传导和物质流动基本不受外界限制,从而出现了致密光滑的表面结构。试样 L_{01} 中的酶解木质素具有一定的成炭作用,但是炭层不连续,未能形成隔绝层,不能有效阻止热传递和氧气进入,因而试样燃烧不能被有效阻止,即酶解木质素改性前的阻燃效果并不明显。试样 L_5 的阻燃性能好,燃烧面形成的炭层疏松连续,使基体材料与大气隔绝开,从而有效阻止了热量由火源传递到基体材料,限制了基体材料受热分解出可燃组分,从而阻止燃烧氛围形成,使燃烧自动停止。值得注意的是,

试样 L_5 隔离炭层上分布着大量的气孔,这些气孔形成的主要原因是三聚氰胺改性酶解木质素受热时释放出大量的氨气、氮气、水蒸气等不燃气体,这些气体的释放不仅带走了热量,而且还稀释了基体材料周边的氧气浓度,从而很好地起到了阻燃作用。

图 2 试样 L_0 燃烧面扫描电镜照片图 3 试样 L_{01} 燃烧面扫描电镜照片图 4 试样 L_5 燃烧面扫描电镜照片

3 结论

(1)三聚氰胺改性酶解木质素与微胶囊红磷复配阻燃剂替代传统的膨胀型阻燃剂作阻燃 EPDM 的阻燃剂。当三聚氰胺改性酶解木质素用量为 50 份和微胶囊红磷用量为 12 份时,阻燃 EPDM 的垂直燃烧级别达到 FV-0,燃烧面形成阻燃的连续多孔炭层结构。

(2)利用可再生资源酶解木质素代替了传统的石油化工产品原料作阻燃剂原材料,即降低了阻燃剂产品的生产成本,又具有较好的环保效应。

参考文献:

- [1] 廖文根. 全国消防安全形势总体平稳[N]. 人民日报, 2011-06-30(13).
- [2] 夏俊, 王良芥. 阻燃剂的发展现状和开发动向[J]. 应用化工, 2005, 34(1): 1-4.
- [3] 蒋挺大. 木质素(修订版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 2-3.
- [4] Koshijima T, Watanabe T, Yaku F. Structure and properties of the lignin-carbohydrate complex polymer as an amphipathic substance[J]. Lignin, 2009(2): 12-26.
- [5] 楼涛, 汪学军. 木质素在材料中的应用[J]. 高分子通报, 1996(4): 240-255.
- [6] Kumaran M G, De S K. Utilization of lignin in rubber compounding. Journal of Applied Polymer Science[J], 1978, 22(9): 1885-1893.
- [7] Kumaran M G, Mukhopadhyay R, De S K. Effect of accelerator system and addition of lignin on the network structure of natural rubber vulcanizate[J]. Polymer, 1978, 19(4): 461-476.
- [8] Suardana N K M, Lim K. Effects of diammonium phosphate on the Flammability and mechanical properties of biocomposites[J]. Mater Design, 2011, 32(4): 1990-1999.
- [9] 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.
- [10] 李桂芬. 三聚氰胺-双氰胺甲醛树脂磷酸盐阻燃 EVA 的研究[J]. 塑料科技, 2009, 37(2): 21-24.
- [11] 吴平霄, 廖宗文, 冯新. 改性尿素的结构变化及其肥效的盆栽试验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 2(22): 442-444.

行业动态

炭黑能耗限额标准征求意见

为贯彻节能减排“十二五”规划,国家标准委和国家发改委共同组织有关行业协会和标准化技术委员会完成了《炭黑单位产品能源消耗限额》国家标准草案的制订工作,目前正向社会广泛征求意见。

该标准规定了橡胶用炭黑单位产品能耗限额的技术要求、能耗数据统计和节能管理,是炉法炭黑和气炉法炭黑生产商的能耗计算、控制和考核的标准方法。对某一特定的炭黑商而言,其生产的不同炭黑品种的能耗均折算成炭黑 N330 的能耗进行统计。

炭黑生产综合能耗指生产过程所消耗的能量总和,其值等于生产过程中输入的各种能量之和减去向外输出的各种能量之和。它是生产系统、辅助系统和附属系统的综合能耗总和。生产系统指从原料、燃料经计量进入贮罐前的一级输送设备开始到成品包装入库为止的完整的生产过程。

辅助系统是与生产系统相配套的设施和设备,其中包括供热、供电、机修、供水、供气、制冷、仪表和厂内原料场地成品仓库以及安全环保装置等。附属系统是为生产系统专门配置的生产指挥系统和厂区内为生产服务的部门和单位,其中包括办公室、操作室、休息室、更衣室、浴室、中控分析及成品检验等设施。

该标准规定,单位产品综合能耗分为 3 个层次,即限定值、准入值和先进值。每吨炭黑产品综合能耗限定值应 ≤ 2.45 t 标煤,这是正常运行的生产企业应该满足的综合能耗值。每吨炭黑产品综合能耗准入值应 ≤ 2.36 t 标煤,这是新建生产装置正式投产前运行考核应满足的综合能耗值。每吨炭黑产品综合能耗先进值应 ≤ 2.15 t 标煤,这是生产企业通过技术改造和技术进步可实现的产品综合能耗值。

国 宣