

造纸黑液中木质素的提取和用作橡胶补强剂的研究

蒋挺大 黄文海 张春萍

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 提出从碱法制浆黑液中提取适合于用作橡胶补强剂的木质素的工艺路线, 对 3 种沉淀剂作了比较, 筛选出了化学改性剂, 对木质素的含水率与其颗粒表面性质的关系作了研究. 按此工艺制备的木质素可与硬碳黑并用, 用作一般橡胶制品的补强剂.

关键词 造纸黑液, 木质素, 橡胶补强剂.

木质素结构中存在众多的甲氧基、酚羟基和羰基等极性基团, 可以象碳黑一样作橡胶的补强剂^[1]. 用木质素代替碳黑作橡胶的补强剂始于 30 年代, 其方法是将木质素与天然胶乳共沉, 做成木质素母胶, 供橡胶加工厂使用. 这种方法受到胶乳资源的限制, 从 50 年代起, 国内外转为研究把木质素经化学改性后在橡胶加工厂象碳黑一样直接混入橡胶中使用. 橡胶工业每年所需碳黑数量很大, 而碳黑生产又造成严重的环境污染, 且碳黑含有多种硝基多环芳烃^[2], 有潜在的致癌作用. 所以研究从造纸黑液中提取木质素并加工成橡胶补强剂代替一部分碳黑, 将有重要意义.

1 实验部分

1.1 材料

草浆造纸黑液, 烧碱(工业级), 明矾(工业级), 硫酸(工业级), 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (工业级), 氨水(工业级), 水玻璃 $(\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2)$ (工业级), 陶土(橡胶用), 硬脂酸(工业级), 氯化钙(工业级).

1.2 方法

将造纸黑液缓慢搅拌, 用硫酸调 pH, 使木质素沉淀静置, 倾去上清液, 边搅拌边滴加氨水使木质素溶解, 然后加入沉淀剂及化学改性剂, 搅拌, 抽滤, 用水洗盐 3—5 次, 脱水后即为用户. 按基本配方将各种配合剂在小型炼胶机上

均匀混入橡胶中, 硫化交联, 测定试片的抗张强力.

2 结果和讨论

2.1 沉淀剂的选择

碱法造纸黑液中的木质素呈碱溶状态, 必须加酸中和才能使之沉淀. 用氨水溶解, 可进一步除去一些杂质, 再用沉淀剂使之沉淀. 沉淀剂的选择, 直接影响到木质素的质量和产率以及沉淀物的过滤难易. 3 种沉淀剂的比较如表 1.

表 1 沉淀剂的比较

沉淀剂 (pH5—6)	木质素得率/%	硫化胶抗张强力 / $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$
硫 酸	100(以此为基数)	250—280
硫酸铝	138	280—300
明 矾	124	280—310

由表 1 可见, 所用沉淀剂不同, 木质素对橡胶表现出来的补强性能有明显的差别(以硫化胶的抗张强力作指标衡量), 铝盐好于硫酸. 从得率来说, 铝盐的加入势必增加得率. 但铝盐水解后形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶有较强的聚凝作用, 使木质素的沉淀更加充分, 这样也增加了得率.

用烟道气(CO_2)沉淀黑液中的木质素, 历来是一种被推荐的方法^[3], 但本试验发现木质

素得率太低,消耗很大,沉淀物很难过滤,故不适用。

2.2 沉淀 pH 的选择

黑液中的木质素成分相当复杂,在沉淀时,分子量高的部分先行沉淀,分子量低的部分往往不易沉淀或沉淀不完全,同时 pH 的控制成为重要因素。表 2 列出了用硫酸铝调节 pH 的结果。

表 2 沉淀 pH 的选择					
黑液中木质素含量		硫酸铝用量	沉淀物干重	过滤	硫化胶抗张强力
pH	/g · 100ml ⁻¹	/g · L ⁻¹	/g	状况	/kg · cm ⁻²
7	2.68	15.0	3.94	慢	
5—6	2.68	20.6	4.09	较快	304
3—4	2.68	29.3	4.13	快	295

由表 2 可见, pH= 7 时不但木质素沉淀不完全,而且过滤慢; pH3—4 时过滤虽快,木质素的补强性能也较好,但沉淀也不完全,且硫酸铝用量太大,经济上不合算; pH5—6 时比以上二者都好,但硫酸铝用量也较多。为此,可先用部分硫酸铝,然后再用少量硫酸把 pH 调到 3—4,这样,既有较高的得率,沉淀剂用量又不大,过滤速度快,产品的补强性能也好。

2.3 改性剂的选择

化学改性是提高木质素补强性能的重要手段。改性剂的选择,要考虑能提高木质素的补强性能,尽量使用橡胶工业中常用的配合剂和价廉原料。经筛选,确定用 10% 水玻璃、25% 陶

土、2% 硬脂酸和 1.5% 氯化钙。

2.4 木质素的含水率和脱水

木质素经过化学改性,虽然补强性能有所提高,但仍达不到作为橡胶补强剂的性能要求。经反差显微镜和电子显微镜观察,发现经干燥和粉碎后的木质素颗粒表面光滑,而且粒径大于 13μm。作为橡胶补强剂,一般要求其微粒直径在 4μm 以下,而且表面应该粗糙,这样才有更大的比表面积,增加与橡胶的相容性。为此,笔者试探了不干燥木质素,结果发现含有一定

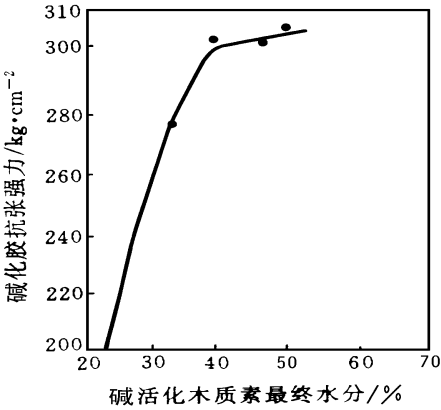


图 1 木质素含水率对补强性能的影响

水分的木质素能有效地解决这个问题(图 1)。当含水率为 38%—42% 时,硫化胶的抗张强力达到 300kg · cm⁻²。由于木质素的颗粒表面很粗糙,有很强的吸附能力,含水率为 40% 的改性木质素,表现仍然是粉末状的。这样的木质素与碳黑比较,前者的耐磨性、抗撕裂性均差于后者,但弹性和耐热老化性能比后者好(表 3)。故可采用木质素与碳黑并用的方法。

表 3 改性木质素与碳黑补强性能的比较

物理机械性能	槽法碳黑		混气槽黑		半补强碳黑		木质素
	一级	二级	一级	二级	一级	二级	
抗张强力/kg · cm ⁻²	300	280	290	270	240	220	298—311
伸长率/%	650	650	530	600	620	600	628—666
300% 定伸强力/kg · cm ⁻²	50	50	70	70	35—70	35—70	80—83
磨耗/cm ³ · (1.61km) ⁻¹	0.6	0.6	0.6	0.6			0.68—0.80

结果见表 1.

表 1 TBT 对折叠萝卜螺的急性毒性作用¹⁾

TBT 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.625	1.25	2.5	5.0
死亡率/%	0	33	52	77	83

1) 几次实验的平均值

根据表 1 的数据计算出 TBT 对萝卜螺的 96h LC_{50} 为 $1.17\mu\text{g/L}$, 数据相关系数为 0.99.

2.2 慢性毒性实验结果

结果见表 2.

表 2 TBT 对折叠萝卜螺的慢性毒性作用

TBT 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.01	0.05	0.1	0.25	0.5
产卵量/个	657	524	416	401	277	81
孵化率/%	100	80.5	74.0	71.7	50.4	39.2
心跳/ $\text{次} \cdot \text{min}^{-1}$	98.8	83.8	81.3	78.3	70.4	68.0

根据表 2 的数据计算出 40d 中, TBT 对萝卜螺产卵量的 EC_{50} 为 $0.10\mu\text{g/L}$, TBT 对螺卵孵化率的 LC_{50} 为 $0.17\mu\text{g/L}$. 经检验, 得出各浓度组的产卵量存在极显著的差异 ($P=0.01$).

2.3 讨论

通过实验数据可以看出, TBT 在 $1\mu\text{g/L}$ 时对萝卜螺就产生明显的毒害作用. 在慢性实验

中, TBT 对萝卜螺的 EC_{50} 均在 $0.1\mu\text{g/L}$ 左右, 说明萝卜螺对 TBT 是相当敏感的. 另外, TBT 还有抑制幼螺心跳的作用, 这对幼螺的成活有非常明显的毒效应. TBT 对羊头鲷 *Cyprinodon variegatus* 7d LC_{50} 为 $5\mu\text{g/L}$, 14d LC_{50} 为 $3\mu\text{g/L}$; TBT 对大型蚤 *Daphnia magna* 48h 的 LC_{50} 为 $2\mu\text{g/L}$ ^[3], 相比较, 萝卜螺对 TBT 的敏感性明显大于鱼类, 而与大型蚤相近, 这表明萝卜螺对毒物是非常敏感的.

淡水有肺螺壳口无厣, 对水中毒物不能回避, 对有毒物质的积累和转移起重要作用. 用它作为水毒理学试验材料进行毒性和生物积累试验, 可弥补只用浮游动物和鱼类进行水生毒理学研究的不足, 是应该大力发展的一种毒性实验生物.

参 考 文 献

1 Canton J H et al. . Wat. Res. , 1977, 11: 117- 121
2 刘保元等. 水生生物学报, 1988, 12(3): 283- 285
3 M amie May-ming Lau (Wong) . Arch. Environ. Contam. Toxicol. , 1991, 20: 299- 304

(上接第 82 页) 在橡胶的加工过程中, 对生胶和各种配合剂的水分都有严格要求, 一般不能超过 1%. 改性木质素含有 40% 的水分, 必须采取特殊的操作工艺才能解决脱水的问题, 具体方法如下:

先把含水 40% 的木质素与生胶在开放式炼胶机上混合, 制成母胶, 压成 1mm 的薄片, 在胶库停放一个星期, 这时母胶的含水率下降到 9.7%. 将此母胶与生胶在密炼机中素炼, 利用密炼机中的 130 高温赶走水分. 素炼后的母胶按配方在密炼机中进行混炼, 这样得到的混炼胶, 其水分在 1% 以下.

经试生产胶鞋大底、自行车外胎、手推车外

胎, 并经实际试穿试用, 均证明改性木质素可以部分代替硬碳黑在橡胶中作补强剂.

3 结论

从造纸黑液中提取木质素, 经沉淀和化学改性, 制得了含水 40% 的粉状木质素, 除磨耗和抗撕裂 2 项物理机械性能尚不理想外, 对橡胶具有相当于硬质碳黑的补强性能, 而弹性和耐热老化性能优于碳黑.

参 考 文 献

1 造纸废水处理课题组. 环境科学, 1993, 14(增刊): 36
2 金祖亮等. 环境化学, 1988, 7(1): 28
3 胡培铎, 陈静. 烟道气一段法稻草浆黑液除硅技术. 环境科学, 1993, 14(增刊): 24

Three standards of ecological evaluation were established. Ecological evaluation of the Songshan Conservation Region have been done by giving indeces and weighted average in this paper. The results showed that the protection value Songshan Conservation Region is higher. Area, structure and management of the Songshan Conservation Region can satisfy sustainable development requirement at present.

Key word: Songshan Conservation Region, ecological evaluation, index, weighted average method.

Effects of Arsenic on Algae Communities

Structure. Gao Shirong and Xiu Ruiqin et al. (Institute of Environmental Health and Engineering, CAPM, Beijing 100050): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 79—80

In this study, a simulated test of As^{3+} toxicity was carried out according to the PFU method reported by Cairns in order to approach the effects of arsenic on algae communities structure as well as to evaluate the quality of the water. The results showed that the algae communities decrease with the arsenic ion concentration increasing, and the diversity index decline distinctly with As^{3+} concentration increasing. The moving speed of algae communities reduces, but their disappearing speed quickenes with the prolongation of time. The lowest observed effect concentration (LOEC) and the no observed effect concentration (NOEC) of As^{3+} for algae communities structure were 32 or 56mg/L and 1mg/L, respectively.

Key words: arsenic pollution, algae communities, water quality evaluation.

Studies on Separating of Lignin from Pulping

Black Liquor and Lignin as a Rubber Reinforcing Agent. Jiang Tingda, Huang Wenhai and Zhang Chunping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Envi-*

ron. Sci., **18**(4), 1997, pp. 81—82

The Lignin was recovered from basic pulping black liquor with 3 precipitating agent. Chemical modifier was selected for lignin. The modified lignin may be used as a rubber reinforcing agent.

Key words: pulping black liquor, lignin, rubber reinforcing agent, wastewater treatment.

Toxicity of Tributyltin to *Radix plicatula*.

Song Zhihui, Chen Tianyi et al. (Dept. of Environ. Sci., Nankai University, Tianjin 300071): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 83—84

The toxicity of tributyltin (TBT) to *Radix plicatula* was reported. The results showed that the 96 hours LC_{50} of TBT to *R. plicatula* was 1.17 μ g/L. The EC_{50} (40days) of TBT to egg production was 0.10 μ g/L, the LC_{50} of TBT to egg hatching rates was 0.17 μ g/L.

Key words tributyltin, *Radix plicatula*, toxicity.

The Study of Atmospheric Chemistry of CFC

Substitutes. Chen Zhongming, Li Jinlong (Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871), Tang Xiaoyan (Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 85—89

Chlorofluorocarbons (CFCs) have been regarded as the main course for the depletion of stratospheric ozone. To protect the stratospheric ozone layer, the phaseout of the CFCs and the use of CFC substitutes are being implemented. At present, hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and hydrofluorocarbons (HFCs) are the most hopeful substitutes, and some of them have been used in the industry. This paper reviews mechanisms and products of photochemical degradation of HCFCs and HFCs in the atmosphere, and the environmental effect of products.

Key words: CFC substitutes, atmospheric chemistry, reaction mechanism, products.