



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102585531 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110417428. 2

(22) 申请日 2011. 12. 14

(71) 申请人 东北林业大学

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴  
路 26 号

(72) 发明人 邸明伟 尹权福

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 金永焕

(51) Int. Cl.

*C08L 97/00* (2006. 01)

*C08L 63/00* (2006. 01)

*C08L 77/00* (2006. 01)

*B29C 43/58* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种木质素 - 环氧树脂复合材料及其制备方法

(57) 摘要

一种木质素 - 环氧树脂复合材料及其制备方法, 它涉及一种木质素 - 聚合物复合材料及其制备方法。本发明要解决现有木质素有效利用率低的问题。本发明以木质素为基材, 将环氧树脂、固化剂、增韧剂等与其均匀共混, 通过预压及热压固化成型, 得到木质素基复合材料。本发明的木质素 - 环氧树脂复合材料具有吸水性小、力学性能优良、可降解等优点, 可适用于建筑业制造地板、护墙板、建筑模板、门窗型材、围栏和护栏以及百叶窗和屋面板等, 也可用于制造汽车工业的车门内装饰板、座椅靠板、车顶内衬等, 还可用于包装及运输业、家具业、办公室用品、体育设施等领域。

1. 一种木质素 - 环氧树脂复合材料,其特征在於所述的木质素 - 环氧树脂复合材料是按质量份数比由 100 份的环氧树脂、100 ~ 400 份的木质素、60 ~ 120 份的固化剂、0 ~ 40 份的增强剂和 0 ~ 20 份的增韧剂制成。

2. 根据权利要求 1 所述的木质素 - 环氧树脂复合材料,其特征在於所述的木质素为工业木质素、高纯度木质素、碱木质素或高沸醇木质素。

3. 根据权利要求 1 所述的木质素 - 环氧树脂复合材料,其特征在於所述的环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氨基四缩水甘油环氧树脂、对氨基苯酚三缩水甘油环氧树脂或酚醛型环氧树脂。

4. 根据权利要求 1 所述的木质素 - 环氧树脂复合材料,其特征在於所述的固化剂为聚酰胺 200#、聚酰胺 400#、聚酰胺 651#、聚酰胺 203#、聚酰胺 300# 或聚酰胺 600#。

5. 根据权利要求 1 所述的木质素 - 环氧树脂复合材料,其特征在於所述的增韧剂为聚硫橡胶、丁腈橡胶、共聚尼龙、聚乙烯醇缩醛、聚氨酯、低分子量聚酰胺、环氧化 SBS 或环氧化吡啶基 SBS。

6. 根据权利要求 1 所述的木质素 - 环氧树脂复合材料,其特征在於所述的增强剂为石英粉、云母粉、滑石粉、碳酸钙、硫酸钡、白炭黑、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米氧化锆、纳米氧化铁、纳米钛酸盐、纳米碳化物、纳米氮化物、纳米氧化铝、碳纤维、木纤维、大麻纤维、竹纤维、玻璃纤维、黄麻纤维、亚麻纤维、剑麻纤维或棕榈纤维。

7. 制备如权利要求 1 所述的一种木质素 - 环氧树脂复合材料的方法,其特征在於木质素 - 环氧树脂复合材料的制备方法是按以下步骤进行:一、按质量份数比称取 100 份的环氧树脂、100 ~ 400 份的木质素、60 ~ 120 份的固化剂、0 ~ 40 份的增强剂和 0 ~ 20 份的增韧剂;二、将步骤一称取的木质素在 90°C ~ 120°C 的温度下进行干燥处理 3 ~ 12h;三、将步骤一称取的环氧树脂、固化剂、增韧剂、增强剂与步骤二中干燥后的木质素,搅拌混合 30min ~ 60min,即得混合物料;四、将步骤三得到的混合物料放入热压机中,先预压,然后进行热压处理,即得复合材料;五、将步骤四中制得的复合材料进行后固化 1 ~ 2h,即得木质素 - 环氧树脂复合材料;其中,步骤三所述的搅拌混合,混合速度为 20 ~ 40rpm,混合温度为 20°C ~ 30°C;步骤四所述的预压处理,压力为 2 ~ 6MPa,预压时间为 10 ~ 20min,预压温度为 40°C ~ 50°C;步骤四所述的热压处理,压力为 6 ~ 20MPa,热压温度为 50°C ~ 60°C,热压时间按步骤四所得的复合材料的厚度计算,每毫米保持 3 ~ 5min;步骤五所述的后固化温度为 70°C ~ 100°C。

8. 根据权利要求 7 所述的一种木质素 - 环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在於步骤三所述的搅拌混合是在捏合机或开炼机中进行的。

## 一种木质素 - 环氧树脂复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及木质素 - 聚合物复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 木质素是自然界中含量仅次于纤维素的第二大可再生资源,每年以  $5 \times 10^{10}$ t 的速度再生,是一种极富工业价值的有机原料。在纤维素相关产业(如植物水解和制浆造纸工业)中,木质素通常以副产物的形式大量产出,但到目前为止,超过 95% 的分离木质素的回收就是经浓缩后被烧掉,一方面造成资源的极大浪费,另一方面含木质素工业废水的排放也会对环境造成严重的不良影响。对木质素加以有效利用,对环境保护和经济发展都有着积极的意义。

[0003] 将木质素与聚合物共混制备新型复合材料是对木质素加以充分利用的有效方法之一,但目前所制备的复合材料中木质素的掺混量较少,一般低于 50%,此外,所采用的聚合物多为弱极性的高分子塑料,而木质素极性较强,并具有较强的分子内和分子间氢键,其与弱极性的聚合物性质差异较大,因而这种复合材料存在着界面结合的缺陷,从而影响其使用性能。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决现有木质素有效利用率低的问题。

[0005] 本发明的一种木质素 - 环氧树脂复合材料,是按质量份数比由 100 份的环氧树脂、100 ~ 400 份的木质素、60 ~ 120 份的固化剂、0 ~ 40 份的增强剂和 0 ~ 20 份的增韧剂制成。

[0006] 其中,所述的木质素为工业木质素、高纯度木质素、碱木质素或高沸醇木质素;所述的环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氨基四缩水甘油环氧树脂、对氨基苯酚三缩水甘油环氧树脂或酚醛型环氧树脂;所述的固化剂为聚酰胺 200#、聚酰胺 400#、聚酰胺 651#、聚酰胺 203#、聚酰胺 300# 或聚酰胺 600#;所述的增韧剂为聚硫橡胶、丁腈橡胶、共聚尼龙、聚乙烯醇缩醛、聚氨酯、低分子量聚酰胺、环氧化 SBS 或环氧化吡啶基 SBS;所述的增强剂为石英粉、云母粉、滑石粉、碳酸钙、硫酸钡、白炭黑、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米氧化锆、纳米氧化铁、纳米钛酸盐、纳米碳化物、纳米氮化物、纳米氧化铝、碳纤维、木纤维、大麻纤维、竹纤维、玻璃纤维、黄麻纤维、亚麻纤维、剑麻纤维或棕榈纤维。

[0007] 本发明的木质素 - 环氧树脂复合材料的制备方法是按以下步骤进行:一、按质量份数比称取 100 份的环氧树脂、100 ~ 400 份的木质素、60 ~ 120 份的固化剂、0 ~ 40 份的增强剂和 0 ~ 20 份的增韧剂;二、将步骤一称取的木质素在  $90^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$  的温度下进行干燥处理 3 ~ 12h;三、将步骤一称取的环氧树脂、固化剂、增韧剂、增强剂与步骤二中干燥后的木质素,搅拌混合 30min ~ 60min,即得混合物料;四、将步骤三得到的混合物料放入热压机中,先预压,然后进行热压处理,即得复合材料;五、将步骤四中制得的复合材料进行后

固化 1 ~ 2h, 即得木质素 - 环氧树脂复合材料; 其中, 步骤三所述的搅拌混合, 混合速度为 20 ~ 40rpm, 混合温度为 20°C ~ 30°C; 步骤四所述的预压处理, 压力为 2 ~ 6MPa, 预压时间为 10 ~ 20min, 预压温度为 40°C ~ 50°C; 步骤四所述的热压处理, 压力为 6 ~ 20MPa, 热压温度为 50°C ~ 60°C, 热压时间按步骤四所得的复合材料的厚度计算, 每毫米保持 3 ~ 5min; 步骤五所述的后固化温度为 70°C ~ 100°C。

[0008] 本发明利用木质素做主体材料 ( 含量超过 50% ), 通过与强极性的热固性环氧树脂复合, 制备木质素 - 环氧树脂复合材料, 从而实现木质素高效利用。

[0009] 本发明以木质素为基材, 通过与环氧树脂等共混形成复合材料, 该复合材料不仅具有满足一般使用要求的力学性能, 同时又可通过热压方便的制成各种形状, 加工简便。通过复合改性使不同材料之间优势互补, 并且通过调节各成分的含量来得到复合材料的不同性能, 使其具有优良的耐热、抗紫外线能力, 高强度、高刚度以及可降解性能等, 可广泛应用于日常生活的各个领域。

### 具体实施方案

[0010] 下面结合具体实例来详细说明本发明。本发明技术方案并不局限于以下所列举具体实施方式, 还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0011] 具体实施方式一: 本实施方式的一种木质素 - 环氧树脂复合材料, 是按质量份数比由 100 份的环氧树脂、100 ~ 400 份的木质素、60 ~ 120 份的固化剂、0 ~ 40 份的增强剂和 0 ~ 20 份的增韧剂制成。

[0012] 本实施方式以木质素为基材, 通过与环氧树脂等共混形成复合材料, 该复合材料不仅具有满足一般使用要求的力学性能, 同时又可通过热压方便的制成各种形状, 加工简便。通过复合改性使不同材料之间优势互补, 并且通过调节各成分的含量来得到复合材料的不同性能, 使其具有优良的耐热、抗紫外线能力, 高强度、高刚度以及可降解性能等, 可广泛应用于日常生活的各个领域。

[0013] 具体实施方式二: 本实施方式与具体实施方式一不同的是: 所述的木质素为工业木质素、高纯度木质素、碱木质素或高沸醇木质素。其它与具体实施方式一相同。

[0014] 本实施方式的工业木质素、碱木质素、高纯度木质素和高沸醇木质素均为市售产品。

[0015] 具体实施方式三: 本实施方式与具体实施方式一至二不同的是: 所述的环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氨基四缩水甘油环氧树脂、对氨基苯酚三缩水甘油环氧树脂或酚醛型环氧树脂。其它与具体实施方式一至二相同。

[0016] 具体实施方式四: 本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是: 所述的固化剂为聚酰胺 200#、聚酰胺 400#、聚酰胺 651#、聚酰胺 203#、聚酰胺 300# 或聚酰胺 600#。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0017] 具体实施方式五: 本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是: 所述的增韧剂为聚硫橡胶、丁腈橡胶、共聚尼龙、聚乙烯醇缩醛、聚氨酯、低分子量聚酰胺、环氧化 SBS 或环氧化吡啶基 SBS。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0018] 具体实施方式六: 本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是: 所述的增强剂为石英粉、云母粉、滑石粉、碳酸钙、硫酸钡、白炭黑、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米

氧化锌、纳米氧化锆、纳米氧化铁、纳米钛酸盐、纳米碳化物、纳米氮化物、纳米氧化铝、碳纤维、木纤维、大麻纤维、竹纤维、玻璃纤维、黄麻纤维、亚麻纤维、剑麻纤维或棕榈纤维。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0019] 具体实施方式七：本实施方式的木质素-环氧树脂复合材料的制备方法按以下步骤进行：一、按质量份数比称取 100 份的环氧树脂、100~400 份的木质素、60~120 份的固化剂、0~40 份的增强剂和 0~20 份的增韧剂；二、将步骤一称取的木质素在 90℃~120℃ 的温度下进行干燥处理 3~12h；三、将步骤一称取的环氧树脂、固化剂、增韧剂、增强剂与步骤二中干燥后的木质素，搅拌混合 30min~60min，即得混合物料；四、将步骤三得到的混合物料放入热压机中，先预压，然后进行热压处理，即得复合材料；五、将步骤四中制得的复合材料进行后固化 1~2h，即得木质素-环氧树脂复合材料；其中，步骤三所述的搅拌混合，混合速度为 20~40rpm，混合温度为 20℃~30℃；步骤四所述的预压处理，压力为 2~6MPa，预压时间为 10~20min，预压温度为 40℃~50℃；步骤四所述的热压处理，压力为 6~20MPa，热压温度为 50℃~60℃，热压时间按步骤四所得的复合材料的厚度计算，每毫米保持 3~5min；步骤五所述的后固化温度为 70℃~100℃。

[0020] 本实施方式利用木质素做主体材料（含量超过 50%），通过与强极性的热固性环氧树脂复合，制备木质素-环氧树脂复合材料，从而实现木质素高效利用。

[0021] 本实施方式以木质素为基材，通过与环氧树脂等共混形成复合材料，该复合材料不仅具有满足一般使用要求的力学性能，同时又可通过热压方便的制成各种形状，加工简便。通过复合改性使不同材料之间优势互补，并且通过调节各成分的含量来得到复合材料的不同性能，使其具有优良的耐热、抗紫外线能力，高强度、高刚度以及可降解性能等，可广泛应用于日常生活的各个领域。

[0022] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式七不同的是：步骤三所述的搅拌混合是在捏合机或开炼机中进行的。其它与具体实施方式七相同。

[0023] 通过以下试验验证本发明的效果：

[0024] 试验 1：

[0025] 通过以下步骤制备木质素-环氧树脂复合材料：一、称取 60g 的高纯木质素、60g 的双酚 A 型环氧树脂和 48g 的聚酰胺 200#；二、将步骤一称取的高纯木质素在 120℃ 温度下进行干燥处理 3h；三、将步骤一称取的双酚 A 型环氧树脂、聚酰胺 200# 和步骤二干燥后的高纯木质素放入捏合机中，以 20rpm 的转速，在 30℃ 温度下混合 40min，即得物料；四、将步骤三得到的物料放入热压机中，在压力为 2MPa，温度为 50℃ 的条件下，预压处理 10min；预压处理后，在压力为 8MPa，温度为 60℃ 的条件下，进行热压处理 20min，即得复合材料，复合材料的厚度为 4.8mm；五、将步骤四热压成型的复合材料，在 85℃ 温度下进行后固化 1h，即得木质素-环氧树脂复合材料。

[0026] 本试验的高纯木质素购买自松原来禾化学有限公司。

[0027] 其中环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂，环氧值为 0.51。

[0028] 将本试验得到的木质素-环氧树脂复合材料进行样品力学性能测试：弯曲强度在 CMT6104 微机控制电子万能试验机上按照 GB/T9341-2000 标准测试，冲击强度在 XJJ-50 简支梁冲击试验机上按照 GB/T1043-93 标准测试，密度按照 GB/T17657-1999 标准测定；结果见表 1。

[0029] 试验 2 :

[0030] 通过以下步骤制备木质素 - 环氧树脂复合材料 :一、称取 90g 的高纯木质素、60g 的双酚 A 型环氧树脂和 48g 的聚酰胺 200# ;二、将步骤一称取的高纯木质素在 120℃ 温度下进行干燥处理 3h ;三、将步骤一称取的双酚 A 型环氧树脂、聚酰胺 200# 和步骤二干燥后的高纯木质素放入捏合机中,以 20rpm 的转速,在 30℃ 温度下混合 40min,即得物料 ;四、将步骤三得到的物料放入热压机中,在压力为 2MPa,温度为 50℃ 的条件下,预压处理 10min ;预压处理后,在压力为 8MPa,温度为 60℃ 的条件下,进行热压处理 20min,即得复合材料,复合材料的厚度为 5.4mm ;五、将步骤四热压成型的复合材料,在 85℃ 温度下进行后固化 1h,即得木质素 - 环氧树脂复合材料。

[0031] 本试验的高纯木质素购买自松原来禾化学有限公司。

[0032] 其中环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂,环氧值为 0.51。

[0033] 将本试验得到的木质素 - 环氧树脂复合材料进行样品力学性能测试 :弯曲强度在 CMT6104 微机控制电子万能试验机上按照 GB/T9341-2000 标准测试,冲击强度在 XJJ-50 简支梁冲击试验机上按照 GB/T1043-93 标准测试,密度按照 GB/T17657-1999 标准测定。结果见表 1。

[0034] 试验 3 :

[0035] 通过以下步骤制备木质素 - 环氧树脂复合材料 :一、称取 90g 的高纯木质素、60g 的双酚 A 型环氧树脂和 48g 的聚酰胺 200# ;二、将步骤一称取的高纯木质素在 120℃ 温度下进行干燥处理 3h ;三、将步骤一称取的双酚 A 型环氧树脂、聚酰胺 200# 和步骤二干燥后的高纯木质素放入捏合机中,以 20rpm 的转速,在 30℃ 温度下混合 40min,即得物料 ;四、将步骤三得到的物料放入热压机中,在压力为 2MPa,温度为 50℃ 的条件下,预压处理 10min ;预压处理后,在压力为 6MPa,温度为 60℃ 的条件下,进行热压处理 20min,即得复合材料,复合材料的厚度为 5.3mm ;五、将步骤四热压成型的复合材料,在 85℃ 温度下进行后固化 1h,即得木质素 - 环氧树脂复合材料。

[0036] 本试验的高纯木质素购买自松原来禾化学有限公司。

[0037] 其中环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂,环氧值为 0.51。

[0038] 将本试验得到的木质素 - 环氧树脂复合材料进行样品力学性能测试 :弯曲强度在 CMT6104 微机控制电子万能试验机上按照 GB/T9341-2000 标准测试,冲击强度在 XJJ-50 简支梁冲击试验机上按照 GB/T1043-93 标准测试,密度按照 GB/T17657-1999 标准测定。结果见表 1。

[0039] 试验 4 :

[0040] 通过以下步骤制备木质素 - 环氧树脂复合材料 :一、称取 90g 的高纯木质素、60g 的双酚 A 型环氧树脂、36g 的聚酰胺 200# 和 1.8g 的聚硫橡胶 ;二、将步骤一称取的高纯木质素在 120℃ 温度下进行干燥处理 3h ;三、将步骤一称取的双酚 A 型环氧树脂、聚酰胺 200#、聚硫橡胶和步骤二干燥后的高纯木质素放入捏合机中,以 20rpm 的转速,在 30℃ 温度下混合 40min,即得物料 ;四、将步骤三得到的物料放入热压机中,在压力为 2MPa,温度为 50℃ 的条件下,预压处理 10min ;预压处理后,在压力为 6MPa,温度为 60℃ 的条件下,进行热压处理 20min,即得复合材料,复合材料的厚度为 5.3mm ;五、将步骤四热压成型的复合材料,在 85℃ 温度下进行后固化 1h,即得木质素 - 环氧树脂复合材料。

[0041] 本试验的高纯木质素购买自松原来禾化学有限公司。

[0042] 其中环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂,环氧值为 0.51。

[0043] 将本试验得到的木质素 - 环氧树脂复合材料进行样品力学性能测试:弯曲强度在 CMT6104 微机控制电子万能试验机上按照 GB/T9341-2000 标准测试,冲击强度在 XJJ-50 简支梁冲击试验机上按照 GB/T1043-93 标准测试,密度按照 GB/T17657-1999 标准测定。结果见表 1。

[0044] 试验 5:

[0045] 通过以下步骤制备木质素 - 环氧树脂复合材料:一、称取 90g 的高纯木质素、60g 的双酚 A 型环氧树脂、48g 的聚酰胺 200#、1.8g 的聚硫橡胶和 30g 的 120 目的木纤维;二、将步骤一称取的高纯木质素和 120 目的木纤维在 120℃ 温度下进行干燥处理 3h,然后将干燥后的木质素与木纤维混合均匀,得初料;三、将步骤一称取的双酚 A 型环氧树脂、聚酰胺 200#、聚硫橡胶和步骤二干燥后的初料放入捏合机中,以 20rpm 的转速,在 30℃ 温度下混合 40min,即得物料;四、将步骤三得到的物料放入热压机中,在压力为 2MPa,温度为 50℃ 的条件下,预压处理 10min;预压处理后,在压力为 6MPa,温度为 60℃ 的条件下,进行热压处理 20min,即得复合材料,复合材料的厚度为 6.5mm;五、将步骤四热压成型的复合材料,在 85℃ 温度下进行后固化 1h,即得木质素 - 环氧树脂复合材料。

[0046] 本试验的高纯木质素购买自松原来禾化学有限公司。

[0047] 其中环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂,环氧值为 0.51。

[0048] 将本试验得到的木质素 - 环氧树脂复合材料进行样品力学性能测试:弯曲强度在 CMT6104 微机控制电子万能试验机上按照 GB/T9341-2000 标准测试,冲击强度在 XJJ-50 简支梁冲击试验机上按照 GB/T1043-93 标准测试;密度按照 GB/T17657-1999 标准测定。结果见表 1。

[0049] 表 1 所制备木质素 - 环氧树脂复合材料的性能

[0050]

试验	弯曲强度/(MPa)	冲击强度/(KJ/m <sup>2</sup> )	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
1	35.39	2.80	1.09
2	34.22	3.22	1.13
3	33.59	1.94	1.09
4	27.23	5.83	1.01
5	41.27	3.05	1.12