

木质素基复合材料的制备及在乙丙橡胶中的应用

陈云平^{1,2}, 程贤甦^{1,2}

(1. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002;

2. 闽江学院化学与化学工程系, 福建 福州 350108)

摘要: 由高沸醇木质素(HBSL)制备得到了 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料, 对产物进行了分析。将木质素/纳米 SiO₂ 复合材料作为橡胶的补强剂应用于乙丙橡胶, 提高了胶料的硬度和耐老化性能, 断裂伸长率从 165% 提高到 229%, 拉伸强度略有降低。木质素纳米复合材料中纳米 SiO₂ 的含量是影响胶料性能的主要因素, 当含量为 5% 时橡胶的性能最佳。

关键词: 高沸醇木质素; 纳米 SiO₂; 复合材料; 乙丙橡胶

中图分类号: TQ330.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0036-03

Preparation of lignin composite material and its application in ethylene propylene rubber

CHEN Yun-ping^{1,2}, CHENG Xian-su^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Composite material of HBSL/nano-silica is prepared by high boiling solvent lignin and nano-silica, and then characterized. The composite is used as the reinforcing agent in ethylene-propylene rubber, and it can increase the hardness of rubber and improve the resistance to ageing. The elongation at break of the rubber is increased from 165% to 229%, but the tensile strength has reduced slightly. The ratio of nano-silica in the composite is an important factor to the performance of rubber, and the optimum ratio is 5%.

Key words: high boiling solvent lignin; nano-silica; composite material; ethylene-propylene rubber

纳米 SiO₂ 可作为添加剂加入橡胶中, 但其在与橡胶等有机物配合时相容性差, 难混入、难分散^[1-2]; 木质素作为材料的增强剂、填料、抗氧化剂等可以提高复合材料的分散性、流动性, 亦可作为粘合促进剂、塑料的填料、橡胶的增强材料等, 改善聚合物的机械性能和耐热能力^[3-4]。采用木质素/纳米 SiO₂ 复合材料添加到橡胶中, 将木质素与纳米 SiO₂ 补强橡胶的优势互补, 使得橡胶性能达到优于两者的目的并节约成本。高沸醇木质素(HBSL)是一种新型木质素, 添加到橡胶中起补强作用已有研究^[5], 但制备 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料改性橡胶的研究还尚未见报道。乙丙橡胶是橡胶制品工业中一种极为重要的原材料, 可作为汽车部件、轮胎、电线电缆、建筑、橡胶杂件等。乙丙橡胶具有低密度、高填充性、耐老化性、耐腐蚀性及优异的耐水蒸气性能, 且

弹性仅次于天然橡胶和顺丁橡胶, 但在溶剂(如汽油、苯等)及矿物油中稳定性较差, 且由于分子结构中缺少活性基团, 内聚能低, 加上胶料易于喷霜, 自黏性和互黏性较差^[6]。笔者将 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料作为补强剂添加到乙丙橡胶中, 意在改善其性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

HBS 竹子木质素、纳米 SiO₂, 由作者所在课题组自制; 乙丙橡胶, 由福尔流体有限公司提供; 硅烷偶联剂 KH570, 福建国光电子有限公司。

傅里叶红外光谱仪, FT-IR-8400S 型, 日本岛津公司; 透射电镜, JEM-2010 型, 日本电子公司; 0.5 MN 平板硫化机, QLB-D, 江苏宜兴轻工机械厂; 开

收稿日期: 2008-10-22

基金项目: 福建省自然科学基金项目(Z0513015)

作者简介: 陈云平(1975-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事天然高分子的开发与应用研究; 程贤甦(1946-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为天然高分子材料, 通讯联系人, chengxiansu@fzu.edu.cn。

放式炼胶机, XK-160, 上海橡胶机械厂; 微机控制电子万能试验机, CMT6104, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 木质素/SiO₂ 纳米复合材料的制备

先将 10 g HBSL 溶解于 150 mL 15% 的氨水溶液中搅拌至完全溶解, 按表 1 配方加入纳米 SiO₂。同时加入 20 mL 乙醇与 5 滴硅烷偶联剂 KH570 进行超声波振荡 15 min, 然后将两溶液混合搅拌 0.5 h, 可适当加热, 然后滴加 20% 稀硫酸, 不断搅拌, 使之中和至 pH = 3, 搅拌 0.5 h 后, 70℃ 恒温水浴陈化 1 h, 过滤沉淀物。洗涤, 干燥, 制得木质素/SiO₂ 纳米复合材料^[7]。

表 1 复合材料配方

配方号	1#	2#	3#	4#	5#
HBSL 质量/g	10	10	10	10	10
SiO ₂ 质量分数/%	3	5	8	10	20

1.2.2 复合材料在乙丙橡胶中的应用

先将乙丙橡胶经开炼机进行素炼 4 ~ 5 min (辊筒温度 75℃), 后分批加入木质素/SiO₂ 复合材料混炼完毕后再混炼 10 min。用平板硫化机进行硫化, 硫化条件为 160℃、30 min。按照 GB/T 528—1998 标准分别将硫化后的橡胶样品制成标准拉伸样条, 待测。

1.3 复合材料和乙丙复合橡胶的性能测试

将制取的木质素/纳米 SiO₂ 复合材料于 800℃ 高温煅烧, 煅烧产物为木质素灰分和 SiO₂, 计算 SiO₂ 的包裹率。取 2 mg 复合材料磨细, 红外灯下烘干, 采用溴化钾压片法测试红外谱图。另取少许样品, 加入酒精中超声波分散, 然后经铜网过滤后进行透射电镜测试。

乙丙复合橡胶的力学性能采用微机控制电子万能试验机测试标准样条的拉伸性能和冲击性能。采用大变形拉伸, 样品采用哑铃状标准样品。厚度约为 2.16 mm, 宽度约为 6.12 mm, 标距为 37.00 mm, 拉伸速度为 20 mm/s。硬度采用邵氏橡胶硬度计进行测量, 每个样品正反面各取 10 点进行测量, 取平均值。老化实验试样采用标准哑铃状, 在 120℃ 恒温的干燥箱中放置 3 d 后进行力学性能拉伸实验。

2 结果与讨论

2.1 木质素/纳米 SiO₂ 复合材料分析

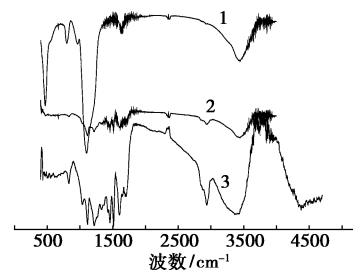
HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料的煅烧成分如表 2 所

示。其中 HBSL 的煅烧后灰分占 0.4%。可看出 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料中包裹效果普遍较好, 包裹率都在 70% 以上。在相同的工艺条件下, HBSL/纳米 SiO₂ 材料制备过程中, 2# 样品的预计纳米 SiO₂ 包裹率最高, 即按纳米 SiO₂ 含量占整个复合材料的 5% 的配方, 包裹效果最好。

表 2 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料的煅烧后数据

配方	木质素灰分/%	SiO ₂ 含量/%	包裹率/%
1#	0.4	2.3	76.7
2#	0.4	4.7	94.0
3#	0.4	7.1	88.8
4#	0.4	9.0	90.0
5#	0.4	17.1	85.5

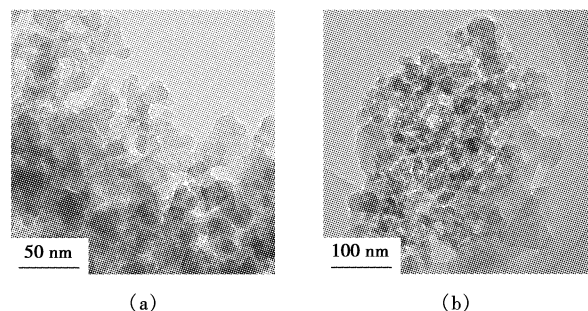
纳米 SiO₂、HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料以及 HBS 竹子木质素的红外光谱图如图 1 所示。谱线 2 中 1 000 ~ 1 300 cm⁻¹ 为 Si—O—Si 的非对称伸缩振动, 说明复合材料中 SiO₂ 的存在, 并且谱线 2 中在 2 700 ~ 3 300 cm⁻¹ 的 C—H 伸缩振动和 1 665 ~ 1 670 cm⁻¹ 共轭羰基振动, 1 610 ~ 1 600 cm⁻¹ 和 1 520 ~ 1 500 cm⁻¹ 的芳香环骨架振动, 在 1 470 ~ 1 460 cm⁻¹ 的甲基和亚甲基的 C—H 弯曲振动也可证明木质素的存在^[8-9]。



1—纳米 SiO₂; 2—HBS 木质素/纳米 SiO₂ 复合材料;
3—HBS 竹子木质素

图 1 HBS 木质素/纳米 SiO₂ 复合材料红外光谱图

HBS 竹子木质素/纳米 SiO₂ 复合材料的透射电镜图如图 2 所示。图 2(a) 中, 可以更清晰地看出



(a) (b)

图 2 HBSL/纳米 SiO₂ TEM 图

有些纳米 SiO₂ 被完全包裹,能够较好地说明木质素与纳米 SiO₂ 已形成复合材料。从图 2(b)中可以清晰地看出 HBSL 也包裹了纳米 SiO₂,但可能由于纳米 SiO₂ 分散不够,出现局部包裹。

2.2 乙丙复合橡胶的结果分析

橡胶的补强作用是由于粉状填料粒子表面能吸附大分子链,1 个粒子表面可以吸附几条大分子链,从而形成物理交联点。粉状填料的增强效果与粒子和大分子链结合的牢固程度有重要关系,两者界面间亲和性好的,则结合力强,增强作用亦大;反之,在受力过程中,大分子链则可能从填料表面上脱落而失去增强作用^[7]。补强橡胶的力学强度还与填料粒子的比表面积、颗粒大小、形状、含量及其在橡胶中的分散情况有关。粒子太小则容易自身凝聚成团,反而会降低橡胶的强度。

2.2.1 邵氏硬度

HBSL/纳米 SiO₂ 改性橡胶样条的邵氏硬度测量如表 3。由于乙丙橡胶原料有限所以存在 2 种批次硬度不同的问题,第 2 批的乙丙橡胶比第 1 批的乙丙橡胶的硬度要高一些。表 3 看出改性过的橡胶硬度普遍提高。添加木质素/纳米 SiO₂ 复合材料的橡胶与纯乙丙橡胶进行对比,改性后的橡胶硬度都有所改善,这可能是由于木质素的三维结构与橡胶交联作用使得橡胶的硬度增大。表 3 中还可看出复合材料中纳米 SiO₂ 含量是影响橡胶硬度的一个重要因素,当纳米 SiO₂ 含量占复合材料的 20% 时,橡胶的硬度有较高的提升,这可能是由于木质素/纳米 SiO₂ 复合材料兼具纳米 SiO₂ 本身的高强度等特性和木质素的表面活性作用,与橡胶大分子形成立体网状结构,从而提高橡胶的硬度。

表 3 HBSL/纳米 SiO₂ 改性橡胶的硬度

配方	1#	2#	3#	4#	5#	原乙丙橡胶
纳米 SiO ₂ 质量分数/%	3	5	8	10	20	0
平均值	72.9	73.1	72.5	73.1	74.0	67.0

2.2.2 老化前后拉伸性能比较

老化前后乙丙复合橡胶拉伸性能数据如表 4 所示,老化前添加复合材料的乙丙橡胶的断裂伸长率由原来的 164.57% 提高到 229.01%,但拉伸强度略有降低。随着纳米 SiO₂ 含量的增高,橡胶的断裂伸长率并没有随之增高,2# 的断裂伸长率和拉伸强度相对较好,可能是因为补强后橡胶的拉伸性能与包裹的效果密切相关。当纳米 SiO₂ 占复合材料的 5%

时,补强橡胶的效果较好。但乙丙复合橡胶老化后的拉伸强度都比老化前有所升高,说明实验工艺条件控制较好,复合材料自身可能发生固化反应,从而体系的拉伸强度变大,且由于木质素含有大量活性酚羟基,可捕获热氧老化过程中产生的游离基而终止链式反应,使橡胶耐老化性能有所提高。这表明 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料能够改善橡胶的耐老化性能。

表 4 乙丙复合橡胶性能实验

配方	老化前		老化后	
	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
1#	203.59	7.96	217.39	8.88
2#	229.01	10.14	233.19	11.09
3#	228.09	9.26	212.51	9.28
4#	208.13	9.50	220.56	11.62
5#	215.51	9.59	201.13	10.37
原乙丙橡胶	164.57	14.54	167.02	14.89

3 结语

高沸醇木质素是采用高沸醇溶剂法提取得到的一种新型环境友好材料,灰分少、化学活性较高。实验制备得到了 HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料,SiO₂ 包裹率达到 70% 以上。HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料将木质素与纳米 SiO₂ 补强橡胶的优势互补,不仅提高了相容性,也提高了橡胶性能。其亲和力好,能产生更好的交联结构,有助于提高乙丙橡胶的柔性,使断裂伸长率和硬度都得到提高,对橡胶起到了增强的作用。老化实验数据表明,HBSL/纳米 SiO₂ 复合材料改性的橡胶具有较好的耐老化性能。橡胶老化后,断裂伸长率和拉伸强度都有所增加。

参考文献

- [1] Feldman D, Lacasse M, Beznacuk L M. Lignin-polymer systems and some applications[J]. Progress of Polymer Science, 1986, 11(12): 271 - 299.
- [2] 王迪珍, 刘鸿. 木质素分子间的结合对天然橡胶性质的影响[J]. 特种橡胶制品, 1984, 5(5): 8 - 11.
- [3] Kumaran M G, De S K. Utilization of lignin in rubber compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(9): 1885 - 1893.
- [4] Kumaran M G, Mukhopadhyay R, De S. Effect of accelerator system and addition of lignin on the network structure of natural rubber vulcanizate [J]. Polymer, 1978, 19(4): 461 - 476.
- [5] 许金仙, 程贤甦, 陈云平, 等. 高沸醇木质素改性丁腈橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(5): 1 - 4.
- [6] 谢遂志, 刘登祥, 周鸣峦. 橡胶工业手册: 第一分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.

四口瓶中,升温溶解;②将上述溶液降温至 50℃,加入定量的 OP-10 和 SDS 复合乳化剂、水和单体(VAc),调节转速为 500 r/min,搅拌 0.5 h,移入滴液漏斗中,待用;③在四口瓶中加入一定量的去离子水和种子乳液,调节转速为 200 r/min 后加入一定量的引发剂溶液。然后升温至 75℃,用滴液漏斗向其中滴加②中的混合液,并定时补加引发剂和 pH 调节剂溶液,3~5 h 滴加完毕;④升温至 85℃,继而保温 45 min 后降温、出料。

1.4 乳液的表征

固含量、单体转化率、冻融稳定性、聚合稳定性、储存稳定性、乳液漂油量、机械稳定性和电解质稳定性等参照相关国标进行。粒径采用 MasterSizer 2000 激光衍射粒度分析仪测定,英国 Malven 公司;红外光谱采用 AVATAR 360FT-IR 红外光谱仪测定,美国 Nicolet 公司。

2 结果与讨论

2.1 种子乳液的制备与性能

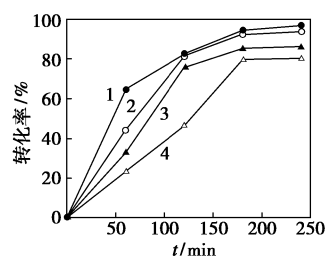
在酸性条件下,环硅氧烷开环聚合由 3 步组成:①环硅氧烷在酸催化下开环,生成含端羟基的低聚硅氧烷;②该端羟基低聚硅氧烷继续与环硅氧烷进行加成反应,而后缩合成端羟基聚二甲基硅氧烷;③或者该端羟基低聚硅氧烷之间进行缩合反应。WD-20 在酸性条件下易水解,产生硅醇,然后和端羟基聚二甲基硅氧烷缩合,生成含有可反应性基团的有机硅种子乳液。结果如表 1 所示。

表 1 种子乳液性能检测结果

乳液	电解质稳定性	乳液外观	粒径/ μm	固含量/%	单体转化率/%	漂油量/%
POS01	通过	乳白细腻	0.117	6.03	63.20	0
POS02	通过	乳白细腻	0.122	7.47	65.80	0
POS03	通过	乳白细腻	0.118	6.92	70.40	0

反应温度对种子乳液的制备有较大影响。在其

他条件固定的情况下,分别在不同的温度下进行反应,得到了图 1 所示的转化率随温度变化关系图。可见聚合反应的前 3 h,在相同的时间内,随着温度升高,温度升高后 DMC 转化率增大。但是在温度高于 85℃后体系中有较明显的分层现象出现,综合考虑选用 80℃比较合适。



温度/℃:1—85;2—80;3—75;4—70

图 1 不同的温度下 DMC 转化率随时间变化的关系

2.2 PDMS-PVAc 乳液的制备与表征

2.2.1 PDMS-PVAc 乳液稳定性

聚合物乳液的稳定性是乳胶涂料和乳液型胶黏剂等乳液产品的合成和性能具有重要影响。PDMS-PVAc 乳液的相关稳定性结果如表 2 所示。表 2 中乳液的各类稳定性都很好,只是随着聚硅氧烷含量的增加,单体转化率有所降低。

表 2 PDMS-PVAc 乳液的有关性能

PDMS 质量分数/%	乳液外观	VAc 单体转化率/%	储藏稳定性	机械稳定性	冻融稳定性
5	乳白细腻	97.4	通过	通过	没有变化
10	乳白细腻	95.4	通过	通过	没有变化
15	乳白细腻	95.3	通过	通过	没有变化
20	乳白细腻	93.4	通过	通过	没有变化
25	乳白细腻	91.6	通过	通过	没有变化
30	乳白细腻	90.6	通过	通过	没有变化

对 PDMS-PVAc 乳液的稀释稳定性进行研究,PDMS 用量对乳液稀释稳定性的影响如图 2 所示,发现聚硅氧烷质量分数高于 10% 时,稀释稳定性很好。

(上接第 38 页)

- [7] Liu D Q. Study on synthesis of nanometer SiC precursors with sol-gel of SiO₂-lignin in the pulp black liquor[J]. China's Refractories, 2002, 11(1): 17-20.
- [8] Adb-Alla M A, Mothamed E S, Samir M K. Infra-red spectroscopic study of

lignins[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 16(60): 247-251.

- [9] Scholze B, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin): Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 60: 41-54. ■