

木质素粉末化改性及其在 BIIR 中的应用

杨 军, 王迪珍, 罗东山

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了丙酮改性对木质素粉末化工艺及 BIIR 补强效果的影响。试验结果表明, 丙酮改性可降低湿态羟甲基化木质素体系的粘度, 并可显著减小干态羟甲基化木质素聚集体的粒径, 提高其粉末化程度, 但对木质素的回收率影响很小。干态改性木质素的粉末化程度是影响硫化胶各项力学性能的重要因素, 丙酮改性可使羟甲基化木质素对硫化胶的补强作用显著增强。

关键词: 木质素; 粉末化改性; BIIR; 丙酮; 补强作用

中图分类号: T Q330.38⁺3; T Q333.6 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)11-0643-04

采用羟甲基化木质素对 BIIR 进行补强, 其效果优于高耐磨炉法炭黑, 但由于加工过程中必须采用湿混等工艺, 给工业化生产带来了困难。为使木质素这种取自于造纸制浆废液、来源丰富、可再生的、天然的橡胶补强剂达到取代炭黑的水平, 将其制成干态粉末化形式的产品无疑是最理想的途径之一。

羟甲基化改性可使含水木质素聚集体粒径减小, 活性显著提高, 使其具备混炼时均匀分散于橡胶中的条件^[1]。但在干燥的过程中, 由于木质素分子间固有的强烈的氢键作用及一些杂质的影响, 会使其重新附聚成较大的颗粒, 有时还伴随着强烈的固化反应, 引起粒子间永久性的缔结, 使木质素粒子上的反应活性点减少, 与橡胶间的湿润性变差, 严重损害两相分散水平^[2]。

试验发现, 羟甲基化木质素在用乙醇、异丙醇、苯酚等化学溶剂处理后, 可有效地减小其干燥后的粒径。本工作在以往工作的基础上, 系统研究了丙酮改性对羟甲基化木质素的生产工艺、粒径以及对 BIIR 补强效果的影响, 并对其机理进行了初步探讨。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59273113)

作者简介: 杨军(1972-), 男, 山东济南人, 华南理工大学高分子成型加工专业在读博士生。

1 实验

1.1 原材料

BIIR, 牌号 1068, 日本合成橡胶公司产品; 黑液, 硫酸盐法蒸煮马尾松废液, 广东封开县封川造纸厂提供; 甲醛, 分析纯, 广东台山化工厂产品; 丙酮, 分析纯, 广东台山化工厂产品; 其它均为橡胶工业常用助剂。

1.2 试样制备

1.2.1 木质素的提取

量取 1 000 mL 11~13 Be 的原始黑液, 倾入 2 000 mL 三口烧瓶, 加热至 $(94 \pm 2)^\circ\text{C}$, 于搅拌下加入 5% 的硫酸溶液使木质素沉淀, 再过滤、洗涤、自然干燥, 过 100 目筛。

1.2.2 粉末化木质素的制备

称取 100 g 木质素, 用 10% 的氢氧化钠溶液溶解, 静置, 用双层纱布过滤, 滤液加水稀释至 1 000 mL, 然后倒入密封反应器中, 加热至 $(94 \pm 2)^\circ\text{C}$, 边搅拌边缓缓滴加 4.5 g 甲醛, 反应 1 h 后再滴加一定量的丙酮, 继续反应 1 h, 冷却至室温后加入 5% 的硫酸溶液使木质素沉淀, 脱水、洗涤, 60°C 下干燥。

1.2.3 硫化胶的制备

基本配方: BIIR 100; 氧化锌 5; 促进剂 TMTD 1; 促进剂 DM 1; 硬脂酸 1; 硫黄 1; 改性木质素 0~75。

混炼及硫化工艺: 将 BIIR 在开炼机上薄通 5 次, 加入木质素, 混炼均匀后再依次加入其

它配合剂,薄通 15 次出片;在 LH-II 型硫化仪上测定硫化曲线并以 t_{90} 为硫化时间,平板硫化温度 150 ℃。

1.3 性能测试

各项物理性能均按相应国家标准测试;采用北京分析仪器厂的 ST-03 型表面孔径测定仪测定比表面积;采用美国 NICOLET 公司产 170SX 型 FT-IR 进行红外光谱分析,木质素粉末采用溴化钾压片制样。

2 结果与讨论

2.1 丙酮用量对木质素回收率的影响

丙酮用量对木质素回收率的影响见表 1。由表 1 可见,即使不用丙酮,木质素的回收率也只有 82.7%;随着丙酮用量的增大,木质素回收率略有下降。损失部分包括沉淀损失、洗涤损失、过滤损失等。通过严格控制反应温度、沉淀 pH 值以及洗涤过滤条件,可使丙酮用量改变时这一损失大致相等。因此表 1 中木质素回收率表现出的下降,反映的是低相对分子质量木质素及杂质的溶出。

木质素中杂质含量较高,例如在未经提纯的甘蔗渣硫酸盐木质素中杂质质量分数可高达 0.1,杂质主要成分为萜烯类、松香酸类、游离或皂化的脂肪酸类等^[3]。杂质的存在亦是引起木质素粒子粘结的原因之一。反复洗涤虽可有效地降低杂质含量,但费工费时,而加入丙酮可使这一过程大大简化。此外,低相对分子质量的木质素只起增塑作用,对补强贡献不大。因此,丙酮使杂质和低相对分子质量组分的溶出对改善木质素的补强性能具有一定的意义^[4]。

2.2 丙酮用量对过滤速率的影响

丙酮用量对木质素改性步骤中过滤速率的影响见表 2。由表 2 可见,加入少量丙酮时[如 5 mL·(100 g)⁻¹],改性木质素的过滤速率即有显著提高;以后随丙酮用量的增大,速率变化不大。这是由于木质素经羟甲基化后,具有了树脂的粘稠性质,在过滤时易形成致密的、连为一体的块状物,过滤速率较低;加入丙酮后,改善了分散均匀性,结块现象消失,这可能与杂质的除去有关。

表 1 丙酮用量对木质素回收率的影响

丙酮用量/[mL·(100 g) ⁻¹]	木质素回收率/ %
0	82.7
5	80.3
10	78.5
15	77.0
20	76.3

表 2 丙酮用量对过滤速率的影响

丙酮用量/[mL·(100 g) ⁻¹]	过滤速率/(mL·min ⁻¹)
0	13
5	150
10	148
15	157
20	159

2.3 丙酮用量对干态木质素比表面积的影响

表 3 反映了丙酮用量对干态改性木质素比表面积的影响。由表 3 可见,丙酮用量在 0 ~ 10 mL 范围内,木质素的比表面积增大迅速;超过 10 mL 后,比表面积增大不明显。木质素聚集体粒径减小的原因一方面是由于杂质的溶出,另一方面则是丙酮改性对氢键有削弱作用。

图 1 和 2 分别为丙酮改性前后的羟甲基化木质素的红外光谱图。图 1 中,在 1 700 cm⁻¹ 附近表征羰基伸展振动的区域,羟甲基化木质素的谱图只有一个拐点(1 698 cm⁻¹),反映了木质素结构中微量羰基的存在,而由图 2 可见,丙酮改性后,羰基的伸展振动峰(1 705 cm⁻¹)显著增强,体现了木质素结构中羰基含量的增大。因为改性木质素在 60 ℃下干燥,低沸点的丙酮单体肯定已不存在,所以羰基峰的增强是由于丙酮与羟甲基化木质素作用的结果。另外图 2 显示羟基的伸缩振动峰(3 401 cm⁻¹)较图 1 中(3 400 cm⁻¹)明显减弱,说明这一化学反应显著降低了木质素中氢键作用的强度。

表 3 丙酮用量对木质素粉末比表面积的影响

丙酮用量/[mL·(100 g) ⁻¹]	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
0	2.8
5	20.3
10	30.4
15	30.7
20	30.5

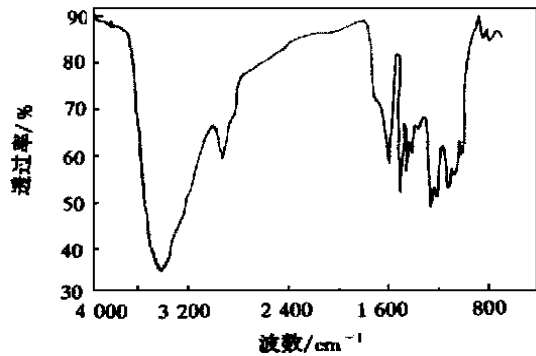


图 1 羟甲基化木质素红外光谱

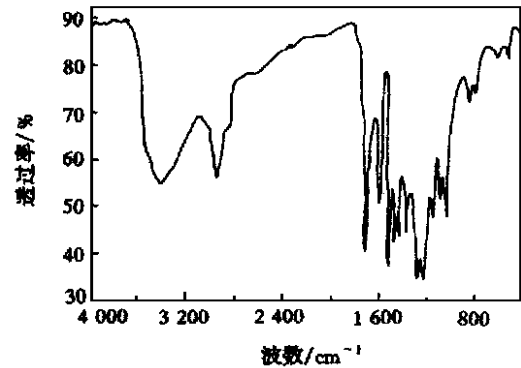


图 2 丙酮改性羟甲基化木质素红外光谱

2.4 丙酮用量对 BIIR 胶料物理性能的影响

表 4 所示为丙酮用量对 BIIR 胶料物理性能的影响。由表 4 可见, 在丙酮改性前, 干态羟甲基化木质素对 BIIR 的补强作用还不如原始木质素(未经任何化学手段处理的干态木质素); 加入丙酮后, 羟甲基化木质素对硫化胶的补强作用显著增强, 可见干态木质素的粉末化程度是决定其补强能力的重要因素。由于丙酮用量为 10 mL·(100 g)⁻¹ 以上, 木质素的比表面积已趋于恒定, 从表 4 中看, 这之后的补强效果稍有下降, 说明过量的丙酮是有害的, 但原因尚不清楚。

2.5 改性木质素用量对 BIIR 胶料物理性能的影响

表 5 所示为丙酮用量为 10 mL·(100 g)⁻¹ 时, 改性木质素用量对 BIIR 胶料物理性能的影响。由表 5 可见, 随着木质素用量的增大, 胶料的 300% 定伸应力、撕裂强度、扯断永久变形和硬度均有上升; 拉伸强度先上升后下降, 在改性木质素用量为 20 份时出现一极大值 15.2

表 4 丙酮用量对 BIIR 胶料物理性能的影响

项 目	丙酮用量/[mL·(100 g) ⁻¹]					
	0 *	0 **	5	10	15	20
拉伸强度/MPa	7.6	5.2	10.3	14.7	12.8	10.2
300%定伸应力/MPa	2.1	1.3	2.4	3.5	3.3	3.1
扯断伸长率/%	880	610	870	850	860	840
扯断永久变形/%	24	22	22	18	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	11	20	21	23	21
邵尔 A 型硬度/度	30	34	31	33	33	32

注: 配方中粉末化木质素的用量为 50 份; * 原始木质素; ** 羟甲基化木质素。

表 5 改性羟甲基化木质素用量对 BIIR 胶料物理性能的影响

项 目	木质素用量/份					
	0	10	20	36	50	75
拉伸强度/MPa	11.8	14.7	15.2	14.8	14.7	12.6
300%定伸应力/MPa	0.7	1.1	1.9	2.5	3.5	3.9
扯断伸长率/%	900	930	910	870	850	810
扯断永久变形/%	4	8	10	16	18	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	10	14	17	21	19
邵尔 A 型硬度/度	20	27	30	34	33	37

MPa; 扯断伸长率单调下降, 但幅度不大。

粉末化木质素对 BIIR 胶料具有显著的补强作用, 以 50 份用量为例, 其胶料 300% 定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度较原始木质素有显著的提高, 但其综合性能与湿态混炼时相比尚有较大差距, 有必要在粉末化工艺等方面作进一步的探讨。

3 结论

(1) 丙酮可降低湿态羟甲基化木质素体系的粘度, 使过滤速度显著提高。

(2) 丙酮改性可使羟甲基化木质素中的部分低相对分子质量组分和杂质溶出, 同时使羟甲基化木质素大分子羰基含量增大, 并减弱了分子间氢键作用, 从而显著提高了干态改性木质素的粉末化程度, 每 100 g 木质素用 10 mL 丙酮可使比表面积提高 10 倍以上。

(3) 干态改性木质素粉末化程度的提高可使其对 BIIR 胶料的补强作用显著增强。

参考文献:

[1] 王晓光, 王迪珍, 吴向东, 等. 丁腈橡胶/木质素树脂硫化胶的微观结构与性能[J]. 橡胶工业, 1989, 36(4): 193-197.

[2] Kumaran M G, De S K. Utilization of lignin in rubber com-
pounding[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22
(8): 1 885-1 893.

[3] 李 延. 甘蔗渣硫酸盐木质素与丙烯酸胺接枝共聚的研
究[D]. 广州: 华南理工大学, 1986.

[4] Kumaran M G, De S K. Effect of lignin on the physico-me-
chanical properties of gum and filled rubbers[J] . Polymer,
1978, 19(4): 461-469.

收稿日期: 2000-06-03

Application of modified lignin powder to BIIR

YANG Jun, WANG Di-zhen, LUO Dongshan

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of the lignin powder modified by acetone on the reinforcement to BIIR was investigated. The test results showed that the viscosity of hydroxymethylated lignin water suspension was significantly decreased, the aggregate size of dry hydroxymethylated lignin was remarkably reduced promoting the powdering process of lignin and the recovery was decreased very little by modifying the lignin with acetone. It was found through the comparison for physical properties of the vulcanizates that the reinforcement of hydroxymethylated lignin was significantly increased by the modification with acetone.

Keywords: lignin; BIIR; acetone; reinforcement; modification

成都投产丙烯酸酯特种橡胶

中图分类号: TQ333. 97 文献标识码: D

成都化肥厂自行研制、设计、安装的丙烯酸酯特种橡胶装置, 近日一次开车成功。

丙烯酸酯特种橡胶是国家重点开发生产的一种橡胶产品, 具有耐热、耐臭氧、抗紫外线等性能, 广泛适用于汽车、变压器、轴承、油田等领域的密封。据悉, 目前我国丙烯酸酯特种橡胶投入小试生产的企业很少, 总年产量不到 100 t, 而国内总需求量 700 t 左右, 缺口部分需从日本、美国进口。

该厂经过几年的摸索、技改, 终于在小试、中试成功运行的基础上, 建成现有生产装置。产品经有关部门检测, 性能指标完全达到日本同类产品的标准。

(摘自《中国化工报》, 2000-09-20)

大口径高压输油胶管研制成功

中图分类号: TQ336. 3 文献标识码: D

我国首条 $\Phi 102$ mm 大口径海洋高压输油胶管由河北欧亚特种胶管有限公司研制成功, 日前已通过技术鉴定。

目前我国用于海底输送天然气、石油等的

大口径高压输油胶管大多依靠进口。欧亚特种胶管有限公司从 1998 年开始与有关科研院校和油田联合, 瞄准国外同类产品进行攻关。他们攻克了从原材料到产品工艺配方等多项难题, 开发出用于大口径胶管生产的大型双盘缠绕机等专用设备及硬芯扣压密封 20 多项新技术, 实现了大口径海洋输油胶管生产。经技术检测和现场使用表明, $\Phi 102$ mm 大口径海洋输油胶管具有耐高压(100 MPa)、抗腐蚀等特性, 使用寿命比国外同类产品高 2 倍以上。

(摘自《中国化工报》, 2000-09-20)

青州 2 万 t 级炭黑项目动工

中图分类号: TQ127. 1[±]1 文献标识码: D

山东省青州化工股份有限公司年产 2 万 t 炭黑技改工程日前拉开建设帷幕。

为适应橡胶工业的发展, 提高技术水平, 优化产品结构, 该公司投资 3 600 万元进行技改项目建设。该项目是中橡集团炭黑工业研究设计院技术推广应用工程, 其生产技术先进, 工艺装备、产品质量、自控水平、环保、节能等方面居国内先进水平。

(摘自《中国化工报》, 2000-09-09)