

腰果壳油改性木质素对丁苯橡胶性能的影响

沈品凡, 陈福林, 岑 兰*, 周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:研究腰果壳油(CNSL)改性木质素对丁苯橡胶(SBR)物理性能的影响。结果表明:CNSL 可以与木质素粒子结合,实现对木质素的改性;采用 CNSL 改性木质素可以提高木质素对 SBR 的补强效果,当木质素与 CNSL 质量比为 85:15 时,改性木质素对 SBR 的补强效果最好。

关键词:木质素;腰果壳油;丁苯橡胶;改性;补强

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)04-0216-03

木质素是自然界中含量仅次于纤维素的天然高分子材料,对木质素开发再利用具有深远的社会意义和重大的经济价值。木质素早已被证明可以用于橡胶补强^[1-2]。早在 1978 年,M. G. Kuman 等^[3]就发现质量比为 2:1 的木质素和水的混合物易分散于橡胶中。杨军等^[4]采用了保留 45%水分的木质素填充溴化丁基橡胶,发现硫化胶的硬度、300%定伸应力、拉伸强度、拉断永久变形和撕裂强度均显著提高。但现有木质素利用技术不同程度地存在木质素纯化工艺复杂、改性木质素方法复杂、对化学试剂依赖性强、所得弹性体力学性能达不到实用要求、木质素在弹性体中的可填充量不高、木质素与弹性体的共混实现方式不具有实用性等缺陷^[5]。

腰果壳油(CNSL)是一种价格低廉、可再生的农副产品^[6],其主要成分是腰果酚,为部分酸和腰果酚的衍生物,具有苯酚/烯烃(极性/非极性)双重性,已被广泛用作酚醛树脂和环氧树脂的改性剂等^[7-8]。在橡胶基质中常用作增塑剂^[9]和防老剂^[10]。

本研究采用 CNSL 包覆改性具有很强极性的木质素,以期在不破坏木质素基本结构的同时降低其极性,提高其与非极性橡胶的相容性,从而获得良好的补强效果。

作者简介:沈品凡(1988—),男,安徽安庆人,广东工业大学硕士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号 1502,中国石化齐鲁石油化工公司产品;碱木质素,江门市蓬江区金洋化工科技有限公司产品;CNSL,牌号 MD501,上海美东生物材料有限公司产品;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,天津市大茂化学试剂厂产品;盐酸,分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂 RD 2,硫黄 2.5,促进剂 CZ 1.5,促进剂 D 0.6,促进剂 TMTD 0.2,改性木质素 变量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160 型开炼机,上海橡胶机械一厂产品;QLB-25 型平板硫化机,无锡市第一橡塑机械有限公司产品;QM-ZSP4 型行星式球磨机,南京大学仪器厂产品;LX-A 型邵氏橡胶硬度计,无锡市前洲测量仪器厂产品;CMT4204 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),美国热电集团产品。

1.4 试样制备

1.4.1 木质素的提纯

将粗碱木质素配制成质量浓度为 300 g·L⁻¹的溶液,过滤除去不溶物。用盐酸调滤液 pH 值至 2.0 左右,静置 4 h,过滤分离出沉淀的木质素,反复水洗至洗液不显酸性,烘干备用。

1.4.2 改性木质素的制备

称取 120 g 提纯后木质素与 CNSL 按 90 : 10 的质量比混合, 再加入 180 g 水和占木质素质量 5% 的 BPO, 将所得悬浮液球磨 30 min 后倒出, 在 100 °C 烘箱中干燥 4 h, 至悬浮液开始固化发硬, 得改性木质素 A。

按同样方法制备木质素与 CNSL 质量比分别为 85 : 15 和 80 : 20 的改性木质素 B 和 C。

1.4.3 复合材料的制备

将 SBR 置于开炼机上塑炼, 然后加入配合剂混合均匀, 再加入改性木质素混合均匀后出片。胶料采用平板硫化机硫化, 硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR 分析

纯木质素和改性木质素的 FTIR 谱采用溴化钾压片法在 FTIR 仪上进行测定, 其中改性木质素经无水乙醇超声分散洗涤、干燥处理之后再压片以确保没有残留游离的 CNSL 或其他杂质。

1.5.2 复合材料物理性能

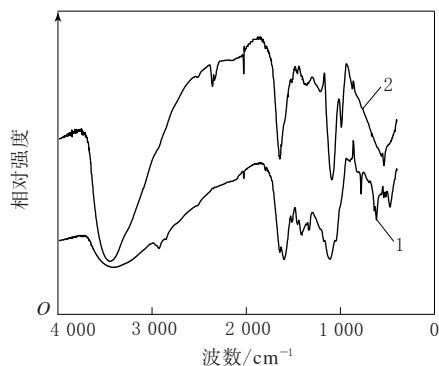
邵尔 A 型硬度、拉伸性能和撕裂强度均按相应国家标准进行测试, 拉伸性能和撕裂强度测试试样分别为哑铃状和直角形, 拉伸速率均为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

纯木质素和改性木质素的 FTIR 谱见图 1。

从图 1 可以看出, 与纯木质素相比, 改性木质素在 $600 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰明显丰富许多。



1—纯木质素; 2—改性木质素。

图 1 纯木质素和改性木质素的 FTIR 谱

改性木质素在 $2\,400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰来自 CNSL 的特征双键。此外, 根据 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的特征羟基峰可以判断木质素在改性前后没有明显变化。这些均表明改性剂已成功包覆到木质素上。

2.2 物理性能

处理方法及木质素用量对 SBR 物理性能的影响见表 1。

从表 1 可以看出, 随着木质素用量的增大, SBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度逐渐增大, 这是由于 CNSL 在胶料硫化过程中产生交联, 生成三维网状结构的树脂^[11], 同时, 随着木质素用量的增大, 含胶率下降, 从而使胶料变强、变硬。CNSL 侧基柔性长链上有一定数量的双键, 能够参与橡胶分子链的交联反应^[8], 使硫化胶拉伸强度、撕裂强度提高。从表 1 还可以看出, 随着改性木质素用量的增大, SBR 硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力减小, 而湿法混炼硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力随着木质素用量的增大而逐渐增大。

对比改性木质素 A、B 和 C 可以发现, 改性木质素 B 的补强效果最明显。分析认为, 改性木质素 A 中 CNSL 用量相对较小, 未被包覆的木质素粒子游离在木质素/SBR 复合体系之外, 没有实现真正的补强; 而改性木质素 C 中 CNSL 处于相对过饱和状态, 体系中存在一定量的游离 CNSL, 一定用量的 CNSL 能改善 SBR 硫化胶的物理性能, 但过多的 CNSL 则相当于增塑剂, 不利于 SBR 的补强^[11]。

3 结论

(1) CNSL 可以在一定条件下与木质素结合, 实现对木质素的改性。

(2) 木质素经 CNSL 改性后对 SBR 硫化胶的补强效果明显改善, 优于湿法混炼硫化胶。

(3) 当木质素与 CNSL 质量比为 85 : 15 时, 改性木质素对 SBR 的补强效果最好。

参考文献:

- [1] Keilen J J, Arthur Pollak. Lignin for Reinforcing Rubber[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1947, 39(4): 480-483.
- [2] Jiang C, He H, Jiang H, et al. Nano-lignin Filled Natural Rubber Composites; Preparation and Characterization[J]. Express Polymer Letters, 2013, 7(5): 480-493.

表 1 处理方法及木质素用量对 SBR 物理性能的影响

木质素用量/份	邵尔 A 型 硬度/度	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	拉伸强度/ MPa	拉断伸长 率/%	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)
改性木质素 A						
20	52	1.58	1.58	1.68	432	8
40	54	1.13	1.45	1.78	465	15
60	58	0.94	1.27	2.08	470	16
80	58	0.97	1.29	2.18	497	16
改性木质素 B						
20	52	0.97	1.60	2.23	454	16
40	56	1.24	1.85	2.71	489	19
60	58	1.27	1.79	6.03	521	24
80	60	1.22	1.57	7.30	564	28
改性木质素 C						
20	52	0.88	1.38	1.76	350	13
40	53	0.92	1.31	1.96	432	18
60	54	1.00	1.30	3.37	465	18
80	55	0.91	1.13	4.55	457	20
湿法混炼胶料 ¹⁾						
20	54	1.00	1.70	2.47	398	15
40	57	1.18	1.83	2.68	439	22
60	63	1.52	2.16	4.06	478	25
80	66	1.80	2.32	3.92	468	27

注:1)将保留了质量分数约为 0.50 的水分的木质素直接与橡胶混炼,具体参见文献[3]。

[3] Kumaran M G,De S K. Utilization of Lignin in Rubber Com-pounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22 (8):1885-1893.

[4] 杨军,王迪珍,罗东山. 羟甲基化木质素对 BIIR 的补强作用 [J]. 橡胶工业,2000,47(10):579-583.

[5] 张仲伦,蔡辉,何孟群,等. 木质素补强高压丁腈胶管[J]. 世界橡胶工业,2013,40(2):26-29.

[6] Rao B S,Palanisamy Aruna. Nonfunctional Benzoxazine from Cardanol for Bio-composite Applications[J]. Reactive and Functional Polymers,2011,71(2):148-154.

[7] Papadopolou E,Chrissafis K. Thermal Study of Phenol-formaldehyde Resin Modified with Cashew Nut Shell Liquid [J]. Thermochimica Acta,2011,512(1-2):105-109.

[8] Campaner Pietro, Damico Daniele, Longo Luigia, et al. Car-danol-based Novolac Resins as Curing Agents of Epoxy Re-sins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3585-3591.

[9] 戴洪雁,陈福林,岑兰,等. 环保型增塑剂腰果壳油对丁腈橡 胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):38-42.

[10] Alexander M,Thachil E T. The Effectiveness of Cardanol as Plasticizer, Activator, and Antioxidant for Natural Rubber Processing[J]. Progress in Rubber,Plastics and Recycling Technology,2010,26(3):107-124.

[11] 白二雷,岑兰,陈福林,等. 腰果壳油对丁苯橡胶胶料性能的 影响[J]. 广东橡胶,2012(9):2-5.

收稿日期:2014-10-22

Effect of Cashew Nut Shell Liquid Modified Lignin on Properties of SBR

SHEN Pin-fan , CHEN Fu-lin , CEN Lan , ZHOU Yan-hao
(Guangdong University of Technology,Guangzhou 510006,China)

Abstract: The effect of cashew nut shell liquid(CNSL) modified lignin on the properties of SBR was investigated. The results showed that CNSL could bond with lignin in the modified lignin. CNSL modified lignin could improve the reinforcing effect of lignin on SBR, and when the mass ratio of lig-nin/CNSL was 85/15, the reinforcing effect of lignin on SBR was the best.

Key words: lignin; cashew nut shell liquid; SBR; modification; reinforcement