

羟甲基化木质素对 BIIR 的补强作用

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 510641)

摘要: 研究了羟甲基化木质素对溴化丁基橡胶(BIIR)的补强作用。结果表明, 木质素羟甲基化可以明显提高其对 BIIR 的补强能力, 且 100 g 木质素用 0.15 mol 甲醛羟甲基化最佳; 在羟甲基化木质素中加入水使其质量分数为 0.45 和在胶料混炼中进行 100 °C 的动态热处理(热炼)可以提高硫化胶的力学性能。傅立叶红外光谱证明, 胶料混炼过程中的动态热处理使 BIIR 分子链上接枝了羟甲基化木质素分子。采用 50 份羟甲基化木质素的 BIIR 硫化胶力学性能最佳。

关键词: 木质素; 羟甲基化; 溴化丁基橡胶; 补强

中图分类号: T Q333.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)10-0579-05

木质素是植物的主要成分之一, 地球上每年通过光合作用合成的木质素达 500 亿 t。在现代工业中, 产量极大和对环境危害极其严重的造纸行业的制浆废液中存在着大量的木质素。随着世界自然资源的日益减少和对环境条件的日益重视, 如何有效回收和利用工业废液中的木质素已引起世界各国的关注。

木质素用于橡胶补强的研究始于 1929 年。多年来的研究表明, 对木质素进行化学改性以提高其化学反应活性和改善其在胶料中的分散性, 是推动木质素在橡胶材料中广泛应用的有效手段^{1~4}。本研究考察了羟甲基化木质素对溴化丁基橡胶(BIIR)的补强作用。

1 实验

1.1 原材料

BIIR, 牌号 Polysar Bromobutyl X₂, 加拿大宝兰山公司产品; 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; 其余均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试样制备

(1) 木质素的提取

将 1 000 mL 密度为 1.08~1.10 Mg·m⁻³

的原始黑液倒入三口烧瓶中并加热至 (94 ± 2) °C 后, 在搅拌条件下加入体积为黑液体积 5% 的硫酸使木质素沉淀; 将沉淀物过滤、洗涤和自然干燥后过 100 目筛, 即制得木质素。

(2) 羟甲基化木质素的制备

称取 100 g 木质素, 用质量分数为 0.10 的氢氧化钠溶液将其溶解, 然后将溶液静置; 用双层纱布过滤溶液后, 加水将溶液稀释至 1 000 mL; 将稀释溶液倒入反应器中并加热至 (94 ± 2) °C 后缓缓滴加一定量的甲醛, 恒温反应 2 h; 反应完成后, 加入体积为稀释溶液体积 5% 的硫酸使木质素沉淀, 将沉淀出的木质素过滤、洗涤和自然干燥后加入一定量的水, 即完成木质素的羟甲基化。

1.3 胶料制备

胶料的基本配方为: BIIR 100; 氧化锌 5; 促进剂 TMTD 1; 促进剂 DM 1; 硬脂酸 1; 硫黄 1; 羟甲基化木质素 0~80。

胶料混炼分三段。一段: 生胶在辊温为常温的开炼机上塑炼并加入羟甲基化木质素后下片; 二段: 一段混炼胶在辊温为 100 °C 的开炼机上动态热处理(热炼) 8~10 min 后下片; 三段: 二段混炼胶在辊温为常温的开炼机上返炼并加入其它配合剂后薄通 15 次下片。

用 LH-II 型硫化仪测定胶料硫化特性, 用平板硫化机硫化试样, 硫化条件为 150 °C ×

t_{90} 。

1.4 性能测试

胶料力学性能按相应的国家标准测试;傅立叶红外光谱采用美国 NICOLET 公司生产的 170SX 型 FT-IR 分析仪测试(用庚烷抽提液涂覆试样)。

2 结果与讨论

2.1 木质素的结构和羟甲基化机理

木质素是以苯基丙烷基为基本结构的大分子(结构如图 1 所示)物质,相对分子质量为几千至几万不等。由于本研究提取的木质素分子结构主要为愈创木基结构,其羟基基团的邻位没有取代基,因此该木质素能与甲醛缩合而羟

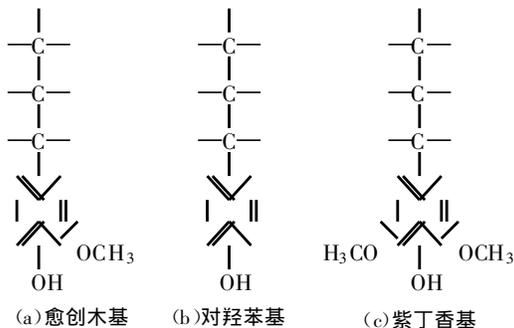


图 1 木质素分子结构示意图

甲基化。初步羟甲基化的木质素在适当的条件下再进一步缩合,就形成了具有网状结构的羟甲基化木质素。

2.2 木质素羟甲基化中甲醛用量对 BIIR 硫化胶力学性能的影响

木质素羟甲基化中甲醛用量对 BIIR 硫化胶力学性能的影响见表 1。从表 1 可以看出,随着木质素(100 g)羟甲基化中甲醛用量的增大,硫化胶的 300% 定伸应力增大,但甲醛用量超过 0.15 mol 后增大幅度逐渐减小;扯断伸长率和扯断永久变形减小;拉伸强度、撕裂强度和邵尔 A 型硬度则先提高而后降低,它们最大值对应的甲醛用量分别为 0.15, 0.20 和 0.20 mol。综合硫化胶各项性能,100 g 木质素用 0.15 mol 甲醛羟甲基化最佳。

以往的研究^[2]表明,甲醛改性木质素是以减小木质素分子附聚体尺寸和增大木质素粒子与橡胶基体的反应活性来增强木质素对橡胶的补强作用的;同时,由于木质素分子结构中的活性反应点有限,因此一定量的木质素羟甲基化只需用一定量的甲醛,当甲醛用量过多时,多余的甲醛就会以自由状态游离于反应液中,不参与羟甲基化反应。本试验结果与这一结论完全

表 1 木质素羟甲基化中甲醛用量对 BIIR 硫化胶力学性能的影响

100 g 木质素甲醛 用量/mol	300%定伸应力/ MPa	拉伸强度/ MPa	扯断伸长率/ %	撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	扯断永久变形/ %	邵尔 A 型硬度/ 度
0	2.8	12.6	790	21	20	34
0.10	4.9	12.9	730	23	8	36
0.15	7.6	15.4	640	28	6	43
0.20	8.0	14.9	590	29	4	46
0.25	8.6	14.3	580	26	4	42

注:胶料中羟甲基化木质素(水分质量分数 0.45)的用量为 65.5 份。

吻合。

2.3 羟甲基化木质素中水分质量分数对 BIIR 硫化胶力学性能的影响

从分子结构的分析可知,绝干木质素分子间强烈的氢键作用会导致木质素在橡胶中分散性差。同时,在木质素过分的干燥过程中,木质素粒子除会生产固有的附聚作用外,还会发生强烈的固化反应,引起木质素粒子间永久性粘结^[5],导致木质素分子活性点减少和在胶料中

难以分散。如果木质素中含有适量的水分,水分子则会与木质素分子形成氢键,削弱木质素分子间的氢键作用,阻止胶料混炼过程中木质素粒子间的粘结^[5]。

羟甲基化木质素中水分质量分数对 BIIR 硫化胶力学性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,随着水分质量分数的增大,硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和邵尔 A 型硬度提高,但水分质量分数超过 0.45 后提高幅度

表 2 羟甲基化木质素中水分质量分数对 BIIR 硫化胶力学性能的影响

水分质量分数	300%定伸应力/	拉伸强度/	扯断伸长率/	撕裂强度/	扯断永久变形/	邵尔 A 型硬度/
	MPa	MPa	%	($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	%	度
0	1.3	5.2	610	11	22	34
0.15	3.9	11.2	600	17	14	38
0.30	5.6	13.5	580	24	12	40
0.45	7.6	15.4	630	28	6	43
0.60	7.8	14.0	640	26	8	45

注: 羟甲基化木质素的绝干用量为 36 份。

逐渐减小。

2.4 胶料混炼过程中动态热处理对 BIIR 硫化胶力学性能的影响

羟甲基化木质素胶料动态热处理的作用有三个方面: 一是可以将胶料中过量的水分蒸发掉; 二是提高羟甲基化木质素的分散性^[6], 即羟甲基化木质素的湿熔点(羟甲基化木质素粒子呈絮凝状态即其表面刚刚开始呈“熔融”状态的温度)约为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在该温度下热炼, 羟甲基化木质素粒子间粘附与解粘达到平衡; 三是有利于羟甲基化木质素接枝到橡胶分子链上, 这点可从图 2 和 3 的比较中得到证实。

图 3 与图 2 相比的不同点是: 图 3 在波数为 $852, 1\ 014, 1\ 539$ 和 $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ 处增加了 4 个峰; 在图 2 中波数为 $1\ 708\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰在图 3 中移动到波数为 $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 处。分析结果是, 图 3 中波数为 $852, 1\ 014, 1\ 539$ 和 $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别为 1, 3, 4, 5-四取代苯环、愈创木基烷基醚、芳环和芳环化合物碳-碳双键的振

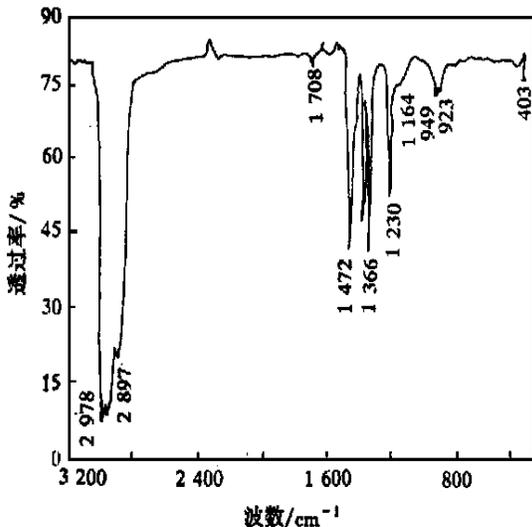
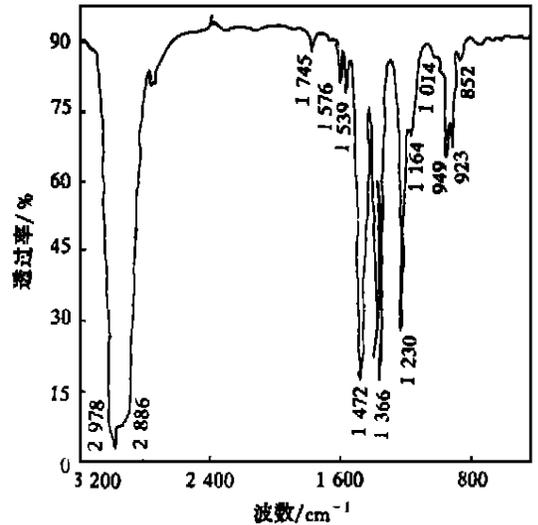


图 2 BIIR 的傅立叶红外光谱图

图 3 羟甲基化木质素的 BIIR 胶料(经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 动态热处理)傅立叶红外光谱图

动特征峰。由于羟甲基化木质素不能溶于庚烷抽提液中, 而且 BIIR 分子链上也不存在苯环, 因此可以得出结论: 在动态热处理过程中, 橡胶分子链上接枝上了羟甲基化木质素。

动态热处理对硫化胶力学性能的影响见表 3。从表 3 可以看出, 胶料混炼中动态热处理可以使硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度显著提高, 扯断永久变形显著减小, 邵尔 A 型硬度显著降低, 即使硫化胶力学性能得到明显改善。

2.5 羟甲基化木质素用量对 BIIR 硫化胶力学性能的影响

羟甲基化木质素用量对 BIIR 硫化胶力学性能的影响见表 4。从表 4 可以看出, 随着羟甲基化木质素用量的增大, 硫化胶的 300%定伸应力、撕裂强度和邵尔 A 型硬度提高, 扯断伸长率减小, 扯断永久变形增大, 拉伸强度在羟甲基化木质素用量为 50 份时最高, 随后降低。

表3 胶料混炼过程中100℃的动态热处理对BIIR硫化胶力学性能的影响

项 目	300%定伸应力/	拉伸强度/	扯断伸长率/	撕裂强度/	扯断永久变形/	邵尔 A 型硬度/
	MPa	MPa	%	(kN·m ⁻¹)	%	度
未动态热处理	5.8	10.4	740	25	23	64
动态热处理	7.6	15.4	630	28	6	43

注: 100 g 木质素用 0.15 mol 甲醛羟甲基化。胶料中羟甲基化木质素(水分质量分数 0.45)的用量为 65.5 份。

表4 羟甲基化木质素用量对BIIR硫化胶力学性能的影响

羟甲基化木质素 用量/份	300%定伸应力/	拉伸强度/	扯断伸长率/	撕裂强度/	扯断永久变形/	邵尔 A 型硬度/
	MPa	MPa	%	(kN·m ⁻¹)	%	度
0	2.0	7.8	970	10	1	34
10	3.4	10.4	860	14	2	35
20	4.8	12.6	780	19	6	38
30	6.2	14.5	700	24	7	42
40	7.6	15.6	600	28	9	44
50	9.4	16.0	500	34	11	47
60	10.8	14.3	410	37	14	50
70	12.3	12.2	290	42	16	53
80	13.6	9.4	220	46	17	55

注: 100 g 木质素用 0.15 mol 甲醛羟甲基化; 羟甲基化木质素的水分质量分数为 0.45。

综合各项性能可以发现, 羟甲基化木质素的用量为 50 份时硫化胶的综合性能最佳。

另外, 相对于炭黑补强的硫化胶, 羟甲基化木质素补强的硫化胶颜色浅、密度小和表面光洁度高, 且羟甲基化木质素加料时无粉尘飞扬。

3 结论

(1) 羟甲基化木质素对 BIIR 的补强效果明显。100 g 木质素用 0.15 mol 甲醛羟甲基化最佳。

(2) 在羟甲基化木质素中加入水使其质量分数为 0.45 可有效提高其补强性能。

(3) 对混入羟甲基化木质素的胶料进行动态热处理(100℃)可使羟甲基化木质素在 BIIR 分子链上接枝, 明显提高硫化胶力学性能。

(4) 羟甲基化木质素的用量为 50 份时 BI-

IR 硫化胶的综合力学性能最好。

参考文献:

- [1] 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, 6(5): 8-11.
- [2] 王晓光, 罗东山, 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.
- [3] 王迪珍, 罗东山, 贾立成. NBR-26/木质素树脂硫化胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 1992, 15(1): 12-15.
- [4] 李 航, 王迪珍, 罗东山. 热处理木质素高填充 SBR 的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 241-243.
- [5] Kumaran M G, De S K. Utilization of lignin in rubber compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(8): 1 885-1 893.
- [6] Sinanni A F, Puddingdon I E. Some properties of lignin dispersions in rubber[J]. Pulp and Paper Magazine of Canada, 1972, 73(4): 58-59.

收稿日期: 2000-04-26

BIIR reinforced with hydroxymethylated lignin

YANG Jun, WANG Di-zhen, LUO Dong-shan

(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The reinforcement of hydroxymethylated lignin on BIIR was investigated. The results showed that the reinforcing effect of lignin on BIIR was significantly strengthened by hydroxylation; the physical properties of vulcanizate were improved when 100 g of lignin was hydroxymethylated with

0.15 mol of formaldehyde, the hydroxylated lignin was wetted with 125% water and then dynamically treated at 100 °C during mixing. It was found by FT-IR that the hydroxymethylated lignin molecule was grafted on the molecular chain of BIIR. The best physical properties of vulcanizate were obtained when 50 phr of hydroxymethylated lignin was used.

Keywords: lignin; hydroxy methylation; BIIR; reinforcement

高强度整芯难燃输送带与钢丝绳芯 输送带性能对比

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: B

高强度整芯难燃输送带是指纵向全厚度拉伸强度达到和超过 $1\ 000\ \text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的整芯难燃输送带。现将其使用性能与钢丝绳芯输送带进行一下对比。

(1) 难燃和抗静电性能更好, 使用更安全。

高强度整芯难燃输送带是由充分浸渍难燃抗静电 PVC 糊的带芯高温塑化后贴覆 PVC 或 PVG 而成的, 安全性能满足 HG 147—91 标准的要求。而钢丝绳芯输送带是由钢丝绳芯和橡胶组成的, 其中橡胶是易燃物, 是安全的隐患。

(2) 带体薄、质量小。相对于同等强度的输送带, 整芯难燃输送带的质量仅为钢丝绳芯输送带的一半。以 $1\ 600\ \text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的输送带为例, 整芯难燃输送带的厚度为 13.5 mm, 质量为 $16.25\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$, 而钢丝绳芯输送带的厚度为 22 mm, 质量为 $32.25\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。由于质量较小, 运行中的能量消耗也会大幅度降低。

(3) 耐冲击性能好, 纵向撕裂强度高。由于高强度整芯难燃输送带的带芯系整体编织带芯, 经向和纬向的全厚度拉伸强度都很高, 因而耐冲击、抗砸穿, 不会发生纵向撕裂。而钢丝绳芯输送带无纬向骨架, 因而纬向承载能力较差, 承受冲击的能力不强, 经常发生纵向撕裂的情况。

(4) 柔韧性好, 允许较小的弯曲半径。高强度整芯难燃输送带特殊的骨架材料与生产工艺决定了它具有良好的柔韧性和很高的抗屈挠性, 即使在较小的弯曲半径下进行屈挠试验, 也不会发生脱层。而钢丝绳芯输送带的弯曲弹性很大, 柔韧性差, 这就要求其驱动辊的直径要相当大, 否则将会严重破坏钢丝绳与胶层的粘合。

以 $1\ 600\ \text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的输送带为例, 钢丝绳芯输送带的最小驱动辊径为 1 000 mm, 而整芯难燃输送带则可小至 800 mm。

(5) 抗潮、耐水, 对环境的适应性强。煤矿井下较为潮湿, 钢丝绳芯输送带一旦骨架裸露就会很快锈蚀, 从而影响使用寿命。整芯难燃输送带的织物带芯已被塑化成为一个整体, 即使覆盖胶全部脱落或长期浸没在水中也不会影响使用寿命。

(6) 整体性能好, 使用寿命长。当覆盖胶完全破坏后, 钢丝绳芯输送带必须立即更换, 而高强度整芯难燃输送带仍可继续运行。

(7) 直线度好, 运行中不跑偏。钢丝绳芯输送带系分段硫化生产而成, 每次硫化长度不超过 8 m, 直线度难以保证, 因此井下钢丝绳芯输送带常出现跑偏磨边现象。高强度整芯难燃输送带为连续生产, 直线度容易保证, 也就不易跑偏。

(8) 强度等级多, 选择范围广。钢丝绳芯输送带从 ST1000 ~ ST4000 仅有 7 个强度等级, 而整芯难燃输送带从 1000S 到 3400S 却有 11 个强度等级, 因此选择范围更广, 用户可以根据载荷的实际情况选择不同强度等级的输送带。

(9) 安装维修方便, 使用效率高。钢丝绳芯输送带只能采用热硫化接头, 每一处接头需 4 人 6 h, 接头时间长, 劳动强度大, 对生产影响也大。而高强度整芯难燃输送带可采用快捷的皮带扣连接, 一个接头仅需 2 人 40 min 即可完成。

(10) 价格便宜。高强度整芯难燃输送带的价格可以比同等级的钢丝绳芯输送带降低 10%。

(安徽淮北天力橡胶有限责任公司
袁陆海供稿)