

细粒子木质素的制备及其对 NBR 补强作用

钟汉权¹, 王迪珍², 杨军², 罗东山²

(1. 暨南大学 生物医学工程研究所, 广东 广州 510632; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用自制射流装置制备的细粒子木质素作为橡胶补强剂, 研究其对 NBR 的补强作用。结果表明, 黑液酸化的 pH 值、脱水温度以及黑液与酸混合析出木质素时的湍流程度是影响颗粒细度的主要因素; 木质素的粒径越小, 对硫化胶的补强效果就越显著, 当比表面积从 $3.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $43.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 粒径在 100 ~ 300 nm 之间时, 36份木质素可使 NBR 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率分别达到 20 MPa, $42.0 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 730%, 显著优于半补强炭黑。

关键词: NBR; 木质素; 补强; 力学性能

中图分类号: TQ333.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)01-0020-05

木质素作为橡胶补强剂无论从保护环境的角度, 还是从减小橡胶、炭黑等石油、天然气产品的用量方面考虑, 都是一项具有良好的社会意义和经济价值的课题。与炭黑填充的硫化胶相比, 木质素填充的硫化胶不仅机械性能相近, 而且具有密度小、颜色浅、绝缘性好、耐磨性好、撕裂强度高、耐老化性能优良和价格低廉等优点^[1], 开发前景十分看好。

工业木质素是在黑液(制浆造纸工业的废液)中加酸析出的, 由于木质素分子上有大量的酚羟基和醇羟基, 分子间的氢键作用十分强烈, 一般情况下木质素的颗粒比较粗大, 严重影响了补强效果。采用粉碎研磨技术只能使木质素的粒径从 2~5 μm 降至 1~3 μm , 补强效果几乎为零。1965 年, Frank J B^[2] 在对木质素的酸化和絮凝(即脱水)进行了长期研究的基础上, 提出借助一种射流装置, 可为黑液酸化创造出剧烈湍动的环境, 使黑液与酸得到充分的混合, 生成幼细的木质素初生粒子, 而初生粒子又受到湍动的剪切作用而变得更加细小, 可以 100~300 nm 的尺寸分散于 NBR 之中, 表现出良好的补强效果。

本研究采用自行设计制造的射流装置制备干态细粒子木质素, 系统研究了影响木质素粒径的各种因素, 考察了射流木质素粒径和用量对 NBR 补强作用的影响规律, 并与半补强炭黑(SRF)在相同工艺条件下进行了比较。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号 220S 100, 日本合成橡胶工业公司产品; SRF, 四川垫江炭黑厂产品; 硫酸盐法蒸煮马尾松黑液, 广东封开县封川造纸厂产品。

1.2 射流木质素的制备

将波美浓度为 7 的原始黑液加入压力容器中, 通入高压气体(气体压力为 5~23 MPa)使其在喷嘴处与质量分数为 0.78 的硫酸溶液混合, 其中喷嘴处的湍流程度由气流量控制, 通过转子流量计调节硫酸用量, 得到一系列具有不同 pH 值的木质素“胶体”, 将“胶体”加热脱水、过滤并洗涤至 pH 值大于 6, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。

1.3 基本配方和硫化条件

基本配方为: NBR 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.5; 促进剂 TMTD 0.6; 防老剂 4010 1.0; 木质素 变量; SRF 变量。

采用 LH-II 型硫化仪(上海橡胶机械一厂产品)测定胶料的硫化曲线。硫化条件为 150

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59273113)

作者简介: 钟汉权(1962-)男, 广东肇庆人, 暨南大学生物医学工程研究所讲师, 硕士, 从事医用高分子材料(心血管气囊扩张导管等)的研究。

$^{\circ}\text{C} \times t_{90}$.

1.4 电子显微镜 (SEM) 照片拍摄

(1) 木质素颗粒: 将少量干燥好的木质素粉末在水中用超声波分散均匀, 滴 1~2 滴分散液在试样台上, 在水分挥发后对样品进行喷金处理, 在 SEM (S-550 型, 日本产品) 下观察并拍摄照片。

(2) 硫化胶断面: 将硫化胶在液氮中冷冻后折断, 对断面进行喷金处理, 在 SEM 下观察并拍摄照片。

1.5 性能测试

(1) 比表面积: 采用 ST-03 型表面孔径测定仪 (北京分析仪器厂产品) 按低温氮吸附法进行测试。

(2) 力学性能: 按照有关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 射流木质素的制备

2.1.1 酸化的 pH 值和脱水温度对粒子细度的影响

从黑液中提取木质素须经酸化、加热脱水、过滤、洗涤以及干燥等多个步骤。以往研究^[3]证明, 对其粒子粒径和形态起决定性作用的是黑液的酸化和脱水过程, 在湍流程度 $[R_e$ (雷诺指数) $=33\ 400]$ 确定的前提下, 不同酸化 pH 值和脱水温度对射流木质素比表面积的影响见图 1。

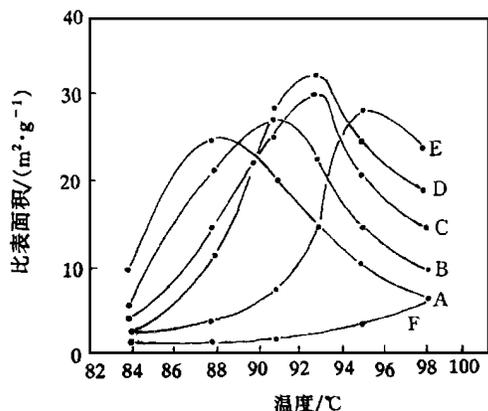


图 1 木质素比表面积与 pH 值和脱水温度的关系
pH 值: A—1.5, B—2.0, C—3.0, D—3.5, E—4.0, F—4.5

由图 1 可见, 除 F 外, 对同一个 pH 值的射流木质素, 其比表面积随脱水温度的升高均有一峰值; 随着 pH 值从 1.5 增大至 4.5, 比表面积先上升后下降, 在脱水温度为 93 $^{\circ}\text{C}$, pH 值为 3.5 时, 比表面积最大, 为 32.8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在以下试验中均选用此参数。

由于水溶液中 H^+ 以一个 H_3O^+ 通过氢键缔结三个 H_2O 的形式存在 (见图 2)。随着 pH 值的降低, 溶液中此种结构也随之增多, 从而削弱了水分子与木质素酚羟基之间的氢键作用, 降低了木质素的水化程度, 致使其最佳脱水温度降低。但是由于在酸性介质中有利正碳离子的生成, 容易引发木质素结构单元中某些亲核基团的缩合反应, 因此 pH 值并不是越高越好。在合适的 pH 值下, 脱水温度是影响木质素比表面积的最主要因素。温度较低, 木质素不能全部脱水, 干燥时部分仍然水化的木质素脱水后本身紧密堆积, 同时还易把周围的木质素颗粒粘结起来, 形成更大的颗粒; 温度过高时, 可引起缩合反应, 因此, 只有在合适的 pH 值和温度 (例如本试验 pH 值为 3.5, 温度为 93 $^{\circ}\text{C}$) 条件下, 木质素恰好完全脱水, 原始粒子全部在水介质中进行聚集, 水则一方面起到了分散介质的作用, 另一方面又削弱了木质素粒子间的氢键作用, 使得干燥后的木质素颗粒具有较大的比表面积。

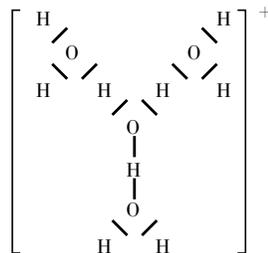


图 2 H_3O_4^+ 结构示意图

2.1.2 湍流程度对木质素细度的影响

木质素粒子比表面积与压力容器喷嘴处的湍流程度 R_e 的关系见图 3。

由图 3 可见, 在 R_e 较小时, 木质素粒子的比表面积较小; 随着 R_e 的增大, 木质素粒子的比表面积逐渐增大, 并且增大的速度也越来越

快,当 $R_e=41\ 700$ 时,木质素粒子的比表面积约为 $43.5\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

木质素粒子的大小主要与黑液和硫酸在混合过程中所产生的剪切应力和流体中质点的掺混速度有关。剪切应力较小,则对混合液中初生的木质素起不到进一步破碎和阻止其二次附聚的作用;掺混速度较小,加入黑液中的硫酸由于遇水的放热效应使黑液局部高温,导致木质素分子间发生正碳离子与苯环的1和6位发生的亲核缩合反应而形成大颗粒。显然,湍流所产生的剪切应力和掺混速度比层流大得多, R_e 值越大,湍流程度越大,剪切应力也就越大,由于掺混强度提高而导致区域间的温度差以及初生木质素的浓度差均大大减小,从而造成了木质素粒子粒径的大幅度下降。

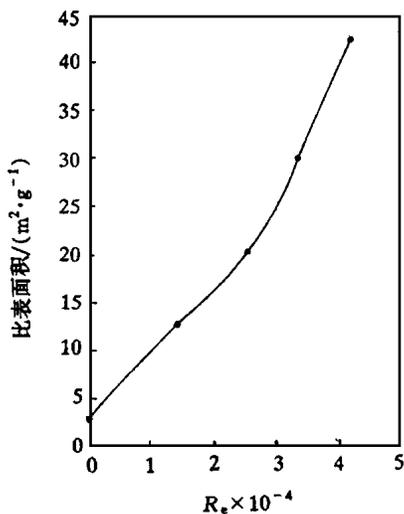


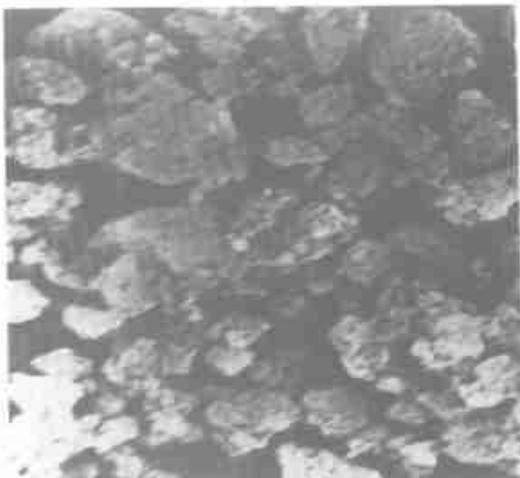
图3 R_e 与射流木质素比表面积的关系

不同湍流程度下,木质素粒子的SEM照片见图4。由图4可见,随着 R_e 的增大,木质素的粒径持续下降,与图3的规律相同。当 R_e 为41 700时,木质素颗粒的粒径已降至100~300 nm。

2.2 木质素对NBR的补强作用

2.2.1 木质素比表面积

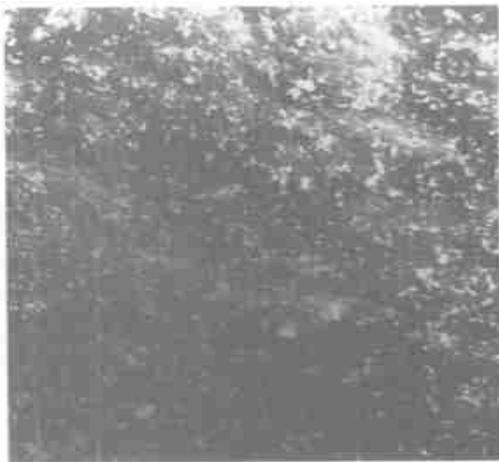
木质素比表面积对NBR硫化胶力学性能的影响规律见表1。由表1可见,随着射流木质素粒子比表面积的增大,硫化胶的力学性能均呈上升趋势,尤以拉伸强度的增大最为显著,



(1) $R_e=0$



(2) $R_e=11\ 800$



(3) $R_e=41\ 700$

图4 不同湍流程度下木质素颗粒的SEM照片(放大2 000倍)

表 1 木质素比表面积对 NBR 硫化胶力学性能的影响

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
木质素比表面积 积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	3.0	12.5	20.1	30.0	42.3
邵尔 A 型硬度/度	56	57	58	58	59
拉伸强度/MPa	4.5	10.4	15.1	17.9	20.0
300%定伸应力/MPa	2.2	3.5	4.5	5.3	5.6
扯断伸长率/%	535	695	718	715	720
扯断永久变形/%	10.0	17.2	17.4	18.3	18.6

其次是 300%定伸应力。

填料的性状是影响硫化胶性能的重要因素。木质素比表面积增大,可显著地增大两相接触面积,使界面结合力增强,从而有力地限制了橡胶大分子的运动,使强度大幅度上升。另外,粒径减小至与硫化胶交联点间链段的长度接近时,可避免在分子链高度扩张时破坏木质素与橡胶之间的粘合作用,从而使木质素的补强作用显著上升。

R_e 不同(即木质素粒径不同)时,木质素干粉在 NBR 中的分散情况见图 5。

由图 5 可见,随着 R_e 的增大,木质素在硫化胶中的颗粒变小,且粒径分布更为均匀,当 R_e 为 41 700 时,分散在硫化胶中的木质素颗粒的粒径一般在 100 ~ 300 nm 之间,参列表 1 可知,此时的补强效果在本研究范围内最好。

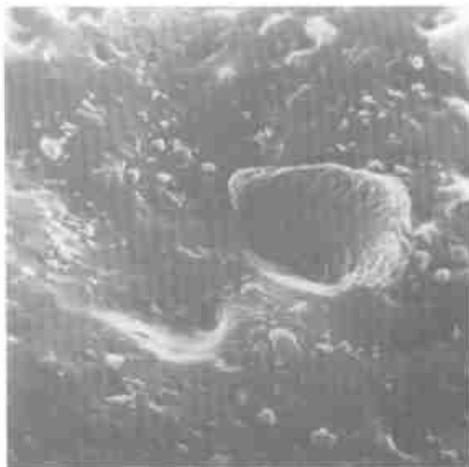
2.2.2 木质素用量

木质素和 SRF 对硫化胶力学性能的影响见表 2,其中木质素的比表面积为 $43.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由表 2 可见,随着 SRF 用量的增大,NBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、撕裂强度和扯断永久变形均增大,而扯断伸长率减小,拉伸强度先增大后减小;随着木质素用量的增大,NBR 硫化胶的各项性能均呈上升趋势,除扯断永久变形增大的幅度比 SRF 填充的硫化胶小、邵尔 A 型硬度基本相当外,木质素填充的硫化胶均有较大性能优势。

3 结论

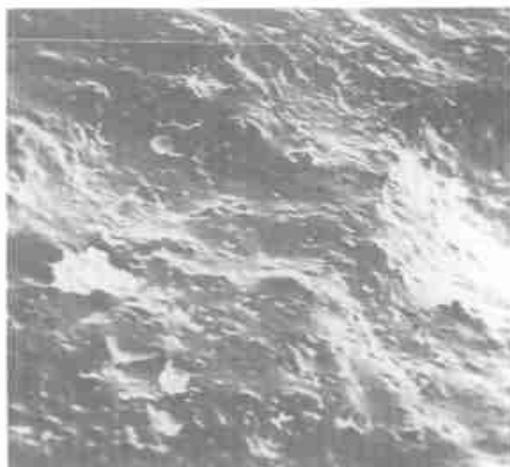
(1)在射流木质素制备过程中,黑液酸化的 pH 值、木质素析出时的温度和湍流程度是影响



(1) $R_e=0$



(2) $R_e=11\ 800$



(3) $R_e=41\ 700$

图 5 木质素填充 NBR 硫化胶断面的 SEM 照片(放大 2 800 倍)

表2 木质素和半补强炭黑对NBR硫化胶力学性能的影响

项 目	配 方 编 号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
木质素用量/份	0	4	8	16	24	36	0	0	0	0	0
SRF 用量/份	0	0	0	0	0	0	5.6	11.1	22.2	33.3	50.0
邵尔 A 型硬度/度	45	48	51	53	56	62	49	51	54	58	62
拉伸强度/MPa	4.3	7.2	9.4	12.5	15.5	20.0	7.4	10.3	14.3	15.2	14.5
300%定伸应力/MPa	1.4	1.5	2.7	3.0	4.2	5.7	1.8	2.5	3.1	4.5	6.3
扯断伸长率/%	623	637	642	658	682	730	625	610	604	585	580
扯断永久变形/%	2.0	4.5	6.7	8.4	11.6	17.1	4.8	6.9	7.6	8.1	9.2
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10.3	15.1	17.5	23.7	30.1	42.0	11.4	14.2	18.2	22.5	30.0

注:按质量计木质素用量为36份,与炭黑用量为50份时有相同体积。

其粒子细度的主要因素,当pH值为3.5,温度为93℃,R_e为41 700时,所得木质素粒子的比表面积为43.5 m²·g⁻¹,粒径在100~300 nm之间。

(2)木质素的比表面积越大,在硫化胶中分布越均匀,对NBR的补强效果越好。

(3)射流木质素可采用与炭黑完全相同的混炼工艺,其用量对NBR力学性能的影响规律与半补强炭黑相似,但补强效果更好。

参考文献:

- [1] 罗东山,王迪珍.使木质素成为橡胶补强剂的生产工艺[P].中国:CN 8910109494.1992-07-08.
- [2] Ball F J. Precipitated lignin and products containing same and the production thereof[P]. USA: US 3 223 697. 1965-12-14.
- [3] Ball F J. Continuous acidulation and coagulation of lignin in black liquor[P]. USA: US 3 048 576. 1962-08-07.

收稿日期:2000-08-31

Preparation of fine lignin and its reinforcing effect on NBR

ZHONG Han-quan¹, WANG Di-zhen², YANG Jun², LUO Dong-shan²

(1. Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A fine lignin was prepared and its reinforcing effect on NBR was investigated. The results showed that the pH value of the acidified black liquid, the dehydration temperature and the swif of the lignin eluted from the black liquid/sulfur acid mixture were the main effective factors on the particle size of lignin; the smaller the size of lignin particle, the better the reinforcing effect on NBR; the tensile strength, tear strength and elongation at break of NBR vulcanizate reached 20 MPa, 42 kN·m⁻¹ and 730% respectively by adding 36 phr of lignin with surface area of 43.5 m²·g⁻¹ and particle size of 100~300 nm and were significantly superior to those by adding semi-reinforcing carbon black.

Keywords: NBR; lignin; reinforcement; mechanical properties

DSM 弹性体公司将在荷兰兴建 新 EPDM 生产厂

中图分类号:TQ333.4 文献标识码:D

DSM 弹性体公司是世界上最大的 EPDM 生产商,其产品在全球市场占有率超过 20%。该公司将投资 1 亿欧元在荷兰的 Geleen 建立一个年产量为 8 万 t、商标为 Keltan 的 EPDM 生产厂。新厂将于 2002 年下半年投入生产,工程详细设计现已接近完成,计划于 2001 年一季度开工建设。届时,DSM 弹性体公司在 Geleen

将拥有 3 个 EPDM 生产厂。新建 EPDM 生产厂将采用高效单边催化技术进行生产,产品可用于汽车零部件(如密封系统和胶管)、机械橡胶制品(如垫圈等模压制品)、建筑业(建筑门窗密封条和屋顶防水片材)、电线电缆绝缘及包皮材料、润滑油添加剂和制造热塑性弹性体的基础材料。DSM 弹性体公司称,新厂的建立是其全球发展战略的一部分,将为其更好的满足市场需求并巩固全球领先地位提供保证。

(DSM 弹性体公司驻上海办事处供稿)