

碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料的性能研究

付禧, 许民*

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:采用机械混炼法制备碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明: 在碱木质素与秸秆粉并用体系中, 随着碱木质素用量的增大, 胶料的门尼粘度增大, 交联程度减小, 正硫化时间延长; 硫化胶的硬度和回弹值减小, 拉伸强度和拉伸伸长率增大, 耐磨性提高, 耐低温性变化不大; 当碱木质素/秸秆粉并用比为2:1时, 复合材料的拉伸强度最大, 耐磨性最好。

关键词:碱木质素; 秸秆粉; 橡胶; 复合材料; 物理性能; 耐磨性; 耐低温性

中图分类号: TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

我国是农业大国, 秸秆的资源十分丰富, 每年的产量可达数亿吨。棉、麻、秸秆等为非木制纤维材料, 其生长周期短, 可再生性强, 生产成本较低, 使用农业剩余物秸秆制成的纤维复合材料能替代部分实木材料, 可有效缓解我国森林资源的压力。现在每年除了少量用于造纸工业、饲料、工业原料、能源行业等, 大部分都通过燃烧或者填埋处理掉, 目前农业秸秆粉的利用率仅为33%, 并且在燃烧处理时对环境造成严重污染, 产生严重的雾霾天气。同样以麦草、稻草、芦苇、甘蔗渣为主的造纸行业中, 很难对废液中的碱进行回收再利用, 导致这些造纸废液(黑液)往往不经处理或简单处理后直接排入下水道而污染环境。造纸废液中的主要污染物是木质素, 它很难生化降解, 并且造纸的废液数量占到全国工业废水量的30%, 严重污染了地表水和地下水, 造成其周围城镇居民生活用水困难, 健康水平下降。因此, 对造纸黑液中的木质素进行回收利用同样具有广阔的开发前景^[1]。

如何更好地利用这些废弃物具有重要的现实意义, 也符合经济的可持续发展要求。木质素/橡胶复合材料^[2-4]以及木质纤维/橡胶复合材料^[5-8]具有巨大的市场潜力、广阔的市场空间和前景, 利用秸秆粉、木质素价格低廉等优点, 又利用橡胶的

特性克服了其尺寸稳定性差、易腐蚀的缺陷, 除了可提高其在传统应用领域的竞争力外, 还可以扩展其应用范围。以生物质材料作为填充体与橡胶复合制备出生物质/橡胶复合材料, 不仅能够缓解资源短缺的压力, 还可使丰富的秸秆资源、造纸废液中的木质素、橡胶得到高效利用。同时生物质/橡胶复合材料具有良好的防腐、防蛀、防水、隔音吸音、防静电、阻尼减震、隔热保温等性能, 可以用作室内装修隔音吸音材料、装饰材料、隔热保温材料、阻尼减震材料, 用途非常广泛。

本工作将秸秆粉和碱木质素作为填充体添加到未硫化轮胎橡胶中, 采用机械混炼法制备碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料, 并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

碱木质素, 粒径为74 μm, 新沂市飞皇化工有限公司产品; 小麦秸秆粉, 粒径为149 μm, 陕西金禾农业科技有限公司产品, 使用时将秸秆粉和碱木质素干燥至含水率为1%~3%。汽车用补洞混炼胶, 哈尔滨兴达橡胶厂产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

XH-401A型开炼机、XH-406B型压片机和SH-409型密炼机, 东莞卓胜机械设备有限公司产品; JZ-6029A型无转子硫化仪、JZ-6028型门尼粘

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(ZD201306)

作者简介: 付禧(1988—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 东北林业大学硕士研究生, 主要从事生物质/聚合物复合材料的研究。

*通信联系人(xumin1963@126.com)

表1 试验配方

组 分	配方编号				
	A	B	C	D	E
混炼胶 ¹⁾	80	80	80	80	80
秸秆粉	0	20	13.5	10	6.5
碱木质素	20	0	6.5	10	13.5

注:1)天然橡胶 50,丁苯橡胶 10,顺丁橡胶 40,炭黑 50,氧化锌 4,硬脂酸 3,防老剂 2.5,操作油 5,硫黄 1.5。度仪、JZ-6022型冲击弹性测试仪和JZ-6041型阿克隆磨耗机,东莞市精卓仪器设备有限公司产品;RGT-20A型电子万能试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品;QUANTA 200型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

混炼胶在密炼机中混炼1 min,加入秸秆粉混炼2 min,再加入碱木质素混炼2 min;胶料在开炼机上开炼,出片;在平板硫化机上于160 °C下预热2.5 min,排气1次,加压5 min,下片;放置24 h,裁片待用。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碱木质素/秸秆粉并用对胶料硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着碱木质素用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐增大。门尼粘度的大小可以反映出胶料加工性能的好坏。碱木质素导致胶料具有较大的门尼粘度,这可能是由于碱木质素的粒径小于秸秆粉,使得碱木质素具有更大的比表面积,同时碱木质素中还含有酚羟基、羧基和羰基等多种极性基团,容易形成团聚,从而导致填料在

表2 碱木质素/秸秆粉并用对混炼胶硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	32	17	23	25	27
硫化仪数据(160 °C)					
$F_L/(dN \cdot m)$	1.02	0.83	0.88	0.91	0.97
$F_{max}/(dN \cdot m)$	1.36	1.61	1.56	1.52	1.51
$\Delta F/(dN \cdot m)$	0.34	0.78	0.68	0.61	0.54
t_{10}/min	0.44	1.12	0.57	0.49	0.46
t_{90}/min	6.25	3.31	3.35	4.12	5.03

橡胶基体中的分散性降低,因此加入碱木质素的胶料的门尼粘度增大。

从表2还可以看出:随着碱木质素用量的增大,胶料的 F_L 逐渐增大, F_{max} 逐渐减小; ΔF 表示交联程度,随着碱木质素用量的增大,胶料的交联程度逐渐减小,这是因为秸秆粉可以对橡胶分子运动产生较大的作用和限制,促使 ΔF 增大,而碱木质素对橡胶分子的限制作用小于秸秆粉。同时,随着碱木质素用量的增大,胶料的 t_{90} 逐渐延长,这就增大了硫化时能源的消耗。

2.2 物理性能

碱木质素/秸秆粉并用对复合材料物理性能的影响如表3所示。

表3 碱木质素/秸秆粉并用对复合材料物理性能的影响

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
邵尔A型硬度/度	69	78	75	72	70
拉伸强度/MPa	6.35	4.12	5.74	6.12	6.85
拉断伸长率/%	1 202	388	436	510	586
回弹值/%	20	23	22	21	21

从表3可以看出:碱木质素对复合材料的硬度有不利影响,随着碱木质素用量的增大,复合材料的硬度逐渐减小,这是因为秸秆粉比碱木质素有更优的刚性,可以很好地限制其在低应变下的形变能力,因此随着碱木质素用量的增大,复合材料表现出更低的硬度。

碱木质素与少量秸秆粉并用可以提高复合材料的拉伸强度,但是随着碱木质素用量的减小,复合材料的拉伸强度逐渐减小。当碱木质素/秸秆粉并用比为2:1时,复合材料的拉伸强度最大,这是由于秸秆粉用量较小时,秸秆粉分散均匀,橡胶硫化时碱木质素能成为秸秆粉之间的粘合剂,而秸秆粉用量增大时,秸秆粉中的羟基容易形成分子内及分子间氢键,使得秸秆粉在橡胶基体中不能很好地分散,容易导致纤维凝聚现象,从而减小了复合材料的拉伸强度。

随着碱木质素用量的减小,复合材料的拉断伸长率明显减小。这与文献^[9]报道的添加短纤维导致拉断伸长率明显减小完全一致。秸秆粉对于复合材料拉断伸长率的不利影响是因为秸秆粉与橡胶基体界面的作用较弱,导致应力集中,在施加外力时更容易与橡胶基体脱离,从而导致拉断伸

长率减小。

随着碱木质素用量的增大,复合材料的回弹值减小,这是因为碱木质素减小了复合材料的交联密度,而交联密度影响回弹值,这与表2中的 ΔF 相吻合。与此同时,本试验制备的碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料的硬度和强度均符合GB/T 5574—2008《工业用橡胶板》的要求,可用作胶垫、铺设工作台及地板。

2.3 耐磨性和耐低温性

碱木质素/秸秆粉并用对复合材料耐磨性和耐低温性的影响如表4所示。

从表4可以看出,碱木质素的加入对复合材料的耐磨性有明显影响。未加碱木质素时,复合材料的阿克隆磨耗量为 1.97 cm^3 ,碱木质素/秸秆粉并用比为2:1时,复合材料的阿克隆磨耗量最小

表4 碱木质素/秸秆粉并用对复合材料耐磨性和耐低温性的影响

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
阿克隆磨耗量/ cm^3	1.38	1.97	1.61	1.48	1.21
脆性温度/ $^{\circ}\text{C}$	-55	-53	-52	-53	-54

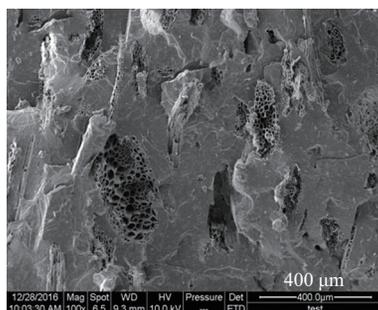
(1.21 cm^3),碱木质素/秸秆粉并用比为1:2时,复合材料的阿克隆磨耗量为 1.61 cm^3 。这是由于秸秆粉的粒径较大并且含有极性基团,导致其与橡胶基体间的界面相容性较差,因此秸秆粉的加入降低了填料与橡胶基体间的界面作用,使磨耗量增大。而加入少量的秸秆粉,由于其分散相对均匀,橡胶硫化时碱木质素能成为秸秆纤维与橡胶之间的粘合剂,从而导致复合材料的磨耗量更小。

碱木质素的加入可使复合材料的脆性温度降低,耐低温性提高。只加碱木质素时,复合材料的脆性温度为 -55°C ,而随着秸秆粉用量的增大,复合材料的脆性温度逐渐升高。虽然秸秆粉会导致复合材料的脆性温度升高,但是升高幅度不是很大,这是因为填料对胶料的脆性温度影响较小,而硫化体系和增塑剂对胶料的脆性温度有较大的影响^[10]。

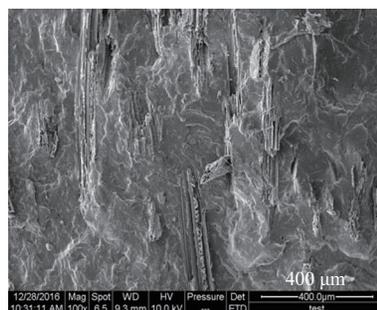
2.4 SEM分析

碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料低温脆断面的SEM照片如图1所示。

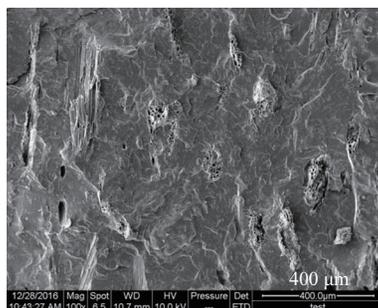
从图1(a)可以看出,秸秆粉明显团聚并且秸秆纤维均为拔断界面,很少有拔出时的空洞,说明秸秆粉与橡胶基体间的界面结合较弱。从图1(b)



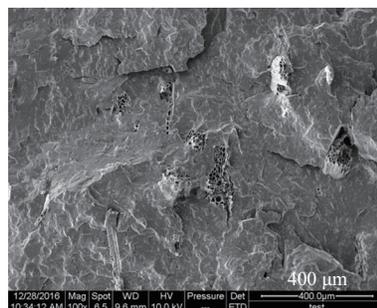
(a) 未添加碱木质素



(b) 碱木质素/秸秆粉并用比为1:2



(c) 碱木质素/秸秆粉并用比为1:1



(d) 碱木质素/秸秆粉并用比为2:1

图1 碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料低温脆断面的SEM照片

可以看出,虽然加入了少量的碱木质素,但是由于秸秆粉的界面效应差以及本身的羟基作用,还是出现了团聚的现象。从图1(c)可以看出,随着秸秆粉用量的减小,秸秆粉团聚现象减少,并且碱木质素用量增大时,脆断表面变得粗糙。从图1(d)可以看出,碱木质素用量增大时,复合材料的脆断面更为粗糙,并伴有断层出现,同时可以看到秸秆粉分布得更加均匀。

3 结论

(1)加入碱木质素的碱木质素/秸秆粉/橡胶胶料的门尼粘度增大,硫化时间延长,并且随着碱木质素用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐增大,硫化时间逐渐延长。

(2)随着碱木质素用量的增大,碱木质素/秸秆粉/橡胶复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率增大;碱木质素/秸秆粉并用比为2:1时,复合材料的拉伸强度最大。

(3)碱木质素中混入少量秸秆粉可以减小复合材料的磨耗量;碱木质素/秸秆粉并用比为2:1时,复合材料的阿克隆磨耗量最小。碱木质素与秸秆粉并用对复合材料的脆性温度影响不大。

参考文献:

- [1] 黎演明,李秉正,杜芳黎,等. 蔗渣碱法造纸黑液回收木质素的结构及其燃烧特性[J]. 化工学报,2017,68(1):60-63.
- [2] 杨军,王迪珍,罗东山. 木质素粉末改性及其在BIIR中的应用[J]. 橡胶工业,2000,47(11):643-645.
- [3] 徐建双,谭雅婷,刘涛,等. 木质素酚醛树脂/丁苯橡胶复合材料的研究[J]. 橡胶工业,2013,60(6):331-337.
- [4] 李要山,陈朝晖,董学腾. 羟甲基化木质素/白炭黑并用对丁腈橡胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业. 2017,64(3):144-148.
- [5] 高琼芝,周彦豪,陈福林,等. 尼龙短纤维接枝橡胶复合材料增强胎面胶[J]. 合成橡胶工业,2005,28(3):216-218.
- [6] 张立群,周彦豪,张宇东,等. 短纤维橡胶复合材料动态力学性能的研究[J]. 橡胶工业,1994,41(9):538-542.
- [7] 李志君,符新,余浩川,等. 改性橡胶木粉/HDPE复合材料结构和力学性能的研究[J]. 塑料,2006,35(3):1-5.
- [8] Yang H S, Kim D J, Lee Y K, et al. Possibility of Using Waste Tire Composites Reinforced with Rice Straw as Construction Materials[J]. Bioresource Technology,2004,95(1):61-65.
- [9] Vladkova T G, Dineff P D, Gospodinova D N, et al. Wood Flour: New Filler for the Rubber Processing Industry. IV. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Compounds Filled by Non-modified or Corona Treated Wood Flour[J]. J. Appl. Polym. Sci. , 2006,101(1):651-658.
- [10] 王付胜,高新文,曹江勇,等. 轨道车辆用耐低温橡胶减振元件的研究[J]. 铁道车辆,2012,50(11):22-24.

收稿日期:2017-03-09

Properties of Alkali Lignin/Straw Powder/Rubber Composites

FU Xi, XU Min

(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The alkali lignin/straw powder/rubber composites were prepared by mechanical mixing method, and their properties were investigated. The results showed that, in the alkali lignin and straw powder blend, as the additional level of alkali lignin increased, the Mooney viscosity of the compound increased, the crosslinking degree decreased and optimum cure time extended. The hardness and rebound value of the vulcanizate decreased, the tensile strength and elongation at break increased, the wear resistance improved, and low temperature resistance changed little. When the blend ratio of alkali lignin/straw powder was 2:1, the tensile strength of the composites was the maximum, and the wear resistance was the best.

Key words: alkali lignin; straw powder; rubber; composite; physical property; wear resistance; low temperature resistance