

生化木质素对天然橡胶复合材料性能的影响

程 凯,王 鹤,赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:采用乳液共沉法制备天然橡胶(NR)/生化木质素(BCL)复合材料,研究BCL/炭黑(CB)和BCL/白炭黑补强填充体系对复合材料性能的影响。结果表明:加入BCL使混炼胶的硫化时间均延长,NR/BCL/CB混炼胶的焦烧时间延长、硫化程度降低,NR/BCL/白炭黑混炼胶则焦烧时间缩短,硫化程度提高;加入BCL,NR/BCL/CB混炼胶的储能模量(G')减小,而NR/BCL/白炭黑混炼胶的 G' 增大,但均不会严重损害硫化胶的物理性能;复合材料的抗湿滑性能提高,但滚动阻力增大。

关键词:生化木质素;天然橡胶;炭黑;白炭黑;复合材料;动态力学性能

中图分类号:TQ332;TQ330.38;TQ330.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)-0000-05

木质素是一种重要的可再生聚合物,在自然界中的含量仅次于纤维素^[1]。传统的工业木质素主要从造纸黑液中提取,但利用率较低,大部分的木质素以黑液的形式直接倾倒入江河和湖泊中,不仅造成资源的巨大浪费,同时带来严重的环境污染问题^[2-3]。生化木质素(BCL)以秸秆为原料,通过工业方法加工制得,清洁程度较高。木质素的分子结构中含有大量的酚羟基、醇羟基、芳香基和羧基等基团,可以对其表面进行改性^[4-5]。李海富等^[6]采用乳液共沉法制备了天然橡胶(NR)/木质素复合材料,发现当木质素用量不超过20份时,硫化胶的物理性能得到改善。将木质素作为填料应用于橡胶工业中,能够减少木质素造成的环境污染,提高木质素的附加值,对橡胶工业和自然环境的可持续发展均具有重大意义^[7]。

本工作通过乳液共沉法分别制备NR/BCL/炭黑(CB)和NR/BCL/白炭黑复合材料,研究BCL对两种不同填料复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳,固形物质量分数为0.601,广东东莞永和橡胶有限公司产品;炭黑N330和白炭黑

1115MP,卡博特公司产品;BCL,安徽格义循环经济技术有限公司产品;偶联剂Si69、硫黄、硬脂酸、氧化锌、防老剂RD、防老剂4020和促进剂NOBS,均为市售工业级产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方				份
组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NR/BCL共沉胶	100/0	100/40	100/0	100/40
炭黑	50	50	0	0
白炭黑	0	0	50	50
偶联剂Si69	0	0	4	4

注:配方其他组分和用量为氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂4020 1,硫黄 2,促进剂NOBS 1。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175型双辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;VC150T-FTMO-3RT-909型真空硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;HH-2型数显恒温水浴锅,金坛市双捷实验仪器厂产品;HAAKE转矩流变仪,德国Thermo Electron公司产品;MDR2000无转子硫化仪、MV2000门尼粘度仪、RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Zwick/Roell Z005型电子拉力试验机,德国Zwick/Roell公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析仪(DMTS),德国GABO公司产品;GT-GS-MB型硬度计和GT-313-A1型

作者简介:程凯(1993—),男,山东青岛人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料成型加工技术方面的研究。

*通信联系人(zhaosgqd@hotmail.com)

厚度计,中国台湾高铁科技股份有限公司产品; JEOL-JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;NMR-CDS 3500-D型交联密度测定仪,德国Innovative Imaging公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 共沉胶

首先将固态的BCL用一定浓度的氢氧化钠溶液溶解并稀释至500 mL;然后将BCL溶液加入到一定量天然胶乳中形成初混液,并进行机械搅拌;最后酸析得到NR/BCL共沉胶,除水、干燥,封存备用。

1.4.2 混炼胶

调整HAAKE转矩流变仪初始混炼温度为90℃、转速为60 r·min⁻¹,当达到预设值后加入生胶,先加入氧化锌、硬脂酸、防老剂RD和4020,随后将炭黑或白炭黑/偶联剂Si69分两次加入,8 min时排胶。将所得胶料置于双辊开炼机上混炼,加入硫黄、促进剂,3/4割刀左右各3次,薄通5次后下片。

1.4.3 硫化胶

将混炼胶停放12 h,按照标准沿压延方向裁取拉伸和撕裂试样,其他试样按相应的标准制备。混炼胶的硫化温度为143℃,硫化时间为 $t_{90}+5$ min。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》测定混炼胶的门尼粘度,测试温度为100℃。

1.5.2 硫化特性

按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》获得相关硫化特性参数,其中硫化速率(R)表示如下:

$$R = \frac{F_{\max} - F_L}{t_{90} - t_{s1}}$$

1.5.3 物理性能

按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和定伸应力,试样为哑铃形,工作部分宽度为4.0 mm,拉伸方向与压延方向一致,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,测试温度为室温(23

℃);撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试,采用直角形试样,撕裂角等分线方向与压延方向一致,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,测试温度为室温(23℃)。

1.5.4 动态力学性能

采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,固定频率为1 Hz,温度为60℃,应变扫描范围为0.28%~100%,提供NR/BCL复合材料的储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)等参数的应变扫描谱。

1.5.5 动态热机械性能

采用DMTS测试硫化胶的动态热机械性能,试验条件:拉伸形变模式,频率 10 Hz,温度范围-100~+100℃,升温速率 3℃·min⁻¹,获得硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随温度的变化关系。

1.5.6 质子核磁共振谱

通过交联密度测定仪测试硫化胶的交联密度,设定磁场强度为0.35 T,从硫化胶中直接裁取长约8 mm、宽约5 mm的试样放到玻璃管的顶端,插入磁场中稳定2~3 min,设定测试参数并进行测试。

1.5.7 SEM分析

首先制样,液氮脆断,然后用SEM观察试样断面,观察填料在NR基体中的分散状态。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

BCL对复合材料门尼粘度和硫化特性的影响见表2。

从表2可以看出:BCL的加入使复合材料的门尼粘度均上升,这是由于其限制了橡胶大分子链的运动;加入BCL后,NR/CB混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 均延长,而NR/白炭黑混炼胶的 t_{s1} 略有缩短, t_{90} 延长,这是因为BCL对促进剂的吸附作用导致硫化时间延长,而NR/白炭黑混炼胶中含有偶联剂Si69,能够与BCL/白炭黑中的羟基反应,从而屏蔽一部分羟基,另外偶联剂Si69中的硫原子也会在高温混炼过程中释放出来,使得NR/白炭黑混炼胶的 t_{s1} 缩短。BCL的加入使两种填料混炼胶的 F_L 均增大,是由于BCL的加入使得混炼胶的门尼粘度上升;BCL的

表2 NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑 复合材料的门尼粘度和硫化特性				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	59	62	32	54
硫化仪数据(143 ℃)				
t_{s1}/min	1.65	2.94	5.66	5.24
t_{90}/min	13.52	21.12	22.24	31.96
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.09	2.26	0.99	1.85
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	23.18	13.24	16.99	18.97
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.09	10.98	16.00	17.12
$R/(\text{dN} \cdot \text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	1.87	0.65	1.03	0.68

加入使NR/CB混炼胶的硫化程度和硫化速率下降,这是BCL对硫化剂和促进剂的吸附作用导致的,而偶联剂Si69中的硫原子参与交联,使得NR/白炭黑混炼胶的硫化程度提高。

2.2 混炼胶的Payne效应

NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑混炼胶的*G'*与应变(ϵ)的关系曲线如图1所示。

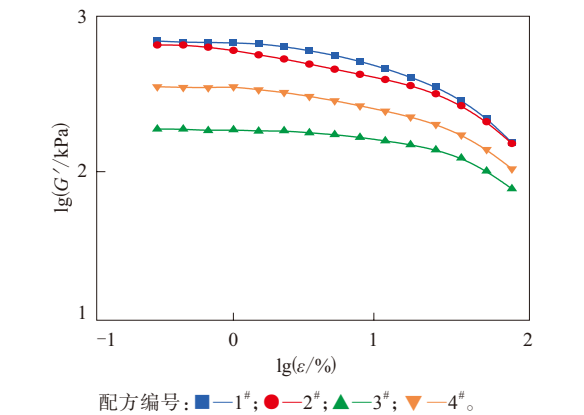


图1 NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑混炼胶的应变扫描曲线

填充橡胶的*G'*随 ϵ 的增大而急剧下降的现象称为Payne效应^[8]。Payne效应主要与填料网络有关,填料包覆部分橡胶,使其失去了橡胶的特性,只起填料作用。填料网络作用使其有效体积增大,即填料量增大,*G'*增大。随着 ϵ 的增大,打破了填料网络,释放出了包覆橡胶,降低了填料的有效体积,使*G'*下降。从图1可以看出,NR/CB体系中引入BCL后混炼胶的*G'*减小,说明体系的填料网络化程度降低。K. Bahl等^[9]的研究表明,木质素可以包覆在炭黑表面,抑制炭黑之间的相互作用,从而抑制炭黑填料网络的形成。而将BCL加入NR/白炭黑体系中混炼胶的*G'*增大,可能是因为体系

中的偶联剂Si69在高温混炼过程中将BCL/白炭黑与橡胶分子链结合在一起,发生化学吸附,从而形成了更多的结合胶。

2.3 硫化胶的交联密度

硫化胶的总交联密度是混炼胶物理交联密度与化学交联密度之和^[10]。1[#]—4[#]配方复合材料的交联密度分别为 15.5×10^5 , 10.5×10^5 , 13.1×10^5 和 $12.7 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。可以看出,BCL的加入使得NR/CB硫化胶的交联密度下降,这是因为BCL对促进剂的吸附作用导致硫化胶网络结构变得疏松。对于NR/白炭黑硫化胶,BCL的加入对体系的交联密度影响不大,这是因为偶联剂Si69在高温混炼过程中释放硫原子参与硫化反应,交联密度上升,而BCL对硫化剂和促进剂的吸附作用导致交联密度下降,两者的共同作用使得NR/白炭黑硫化胶的交联密度基本不变。

2.4 硫化胶的物理性能

BCL对NR/CB和NR/白炭黑复合材料物理性能的影响见表3。

表3 NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑 复合材料的物理性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	70	64	62	68
100%定伸应力/MPa	4.41	2.49	1.87	2.28
300%定伸应力/MPa	19.15	11.65	7.22	9.05
拉伸强度/MPa	28.24	24.17	26.72	24.09
拉断伸长率/%	452	536	750	700
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	59	53	82	88

从表3可以看出:BCL的加入使NR/CB复合材料的硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均有所下降,但降幅不大,拉断伸长率有所增大;而加入BCL的NR/白炭黑复合材料拉伸强度和拉断伸长率小幅下降,而硬度、100%和300%定伸应力及撕裂强度均小幅上升,这表明BCL的加入不会严重破坏NR/CB和NR/白炭黑复合材料的物理性能,因此可以替代炭黑或白炭黑。

NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑复合材料断面的SEM照片如图2所示。由图2可以看出,与不加BCL的复合材料相比,加入40份BCL的NR/CB和NR/白炭黑复合材填料分散性变化不大,且没有出现较大的凝聚体,这也是其物理性能变化不大

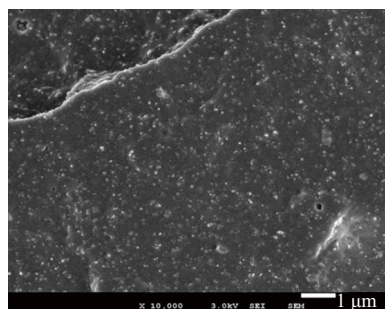
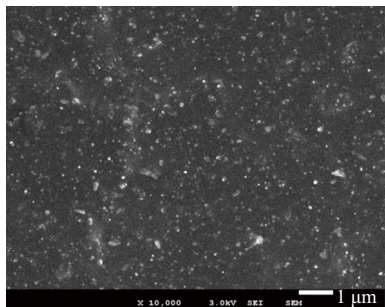
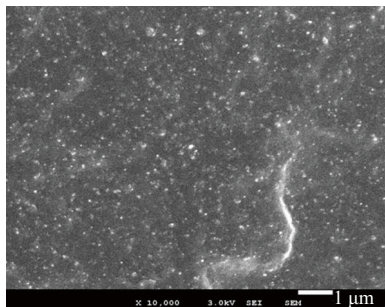
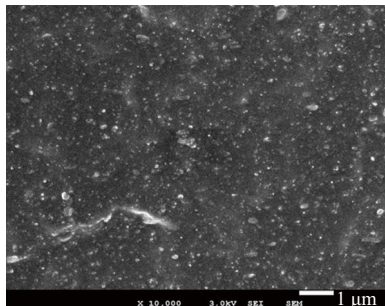
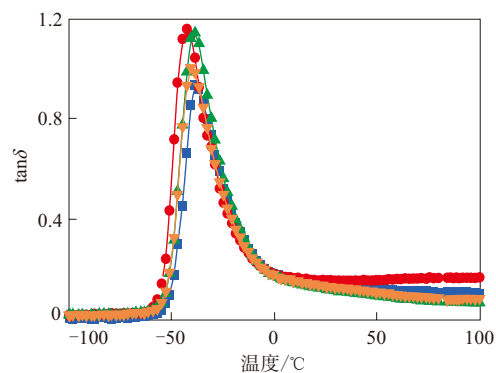
(a) 1[#]配方(b) 2[#]配方(c) 3[#]配方(d) 4[#]配方

图2 NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑复合材料断面的SEM照片

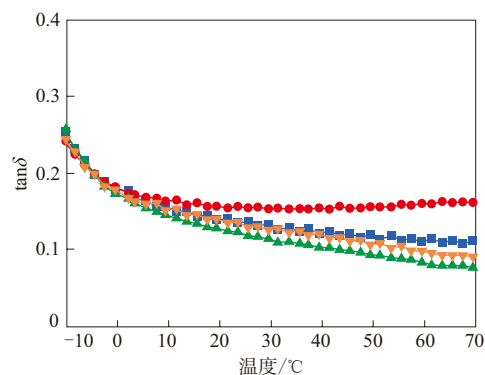
的原因。

2.5 硫化胶的DMTS分析

NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线如图3所示,损耗因子峰值($\tan\delta_{\max}$)



(a) 原图



(b) 局部放大图

注同图1。

图3 NR/BCL/CB和NR/BCL/白炭黑复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

和玻璃化温度(T_g)以及0和60 °C下的 $\tan\delta$ 见表4。

从图3(a)和表4可以看出,加入BCL的NR/CB硫化胶的 T_g 移向低温, $\tan\delta_{\max}$ 增大。这是因为BCL对硫化剂和促进剂的吸附作用使得复合材料的硫化程度降低,交联密度下降,橡胶分子链的运动能力增强,同时硫化胶分子链内摩擦增大,使得损耗增大。加入BCL的NR/白炭黑硫化胶的 T_g 移向低温, $\tan\delta_{\max}$ 减小,这是因为偶联剂Si69充当“桥梁”将橡胶与BCL/白炭黑连接在一起,减少了填料的相互聚集。

表4 不同配方的损耗因子和玻璃化温度

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\tan\delta$				
0 °C	0.179	0.181	0.172	0.177
60 °C	0.112	0.161	0.083	0.099
$\tan\delta_{\max}$	0.92	1.14	1.13	0.99
T_g /°C	-37.8	-42.2	-38.7	-39.9

通常用0和60 °C下的 $\tan\delta$ 表征硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力。从图3(b)和表4可以看出,加入BCL的NR/CB和NR/白炭黑硫化胶在0和60 °C时的 $\tan\delta$ 均增大,说明BCL的加入虽然可以使复合材料的抗湿滑性能略有提高,但滚动阻力也增大。其中NR/BCL/白炭黑的滚动阻力低于NR/BCL/CB。

3 结论

(1) BCL的加入使NR/CB和NR/白炭黑混炼胶的门尼粘度、 t_{90} 和 F_L 增大,硫化速率下降;BCL的加入使NR/CB混炼胶的 t_{s1} 延长, F_{max} 下降,硫化程度降低,而使NR/白炭黑混炼胶的 t_{s1} 缩短, F_{max} 增大,硫化程度提高。BCL的加入不会严重破坏NR/CB和NR/白炭黑复合材料的物理性能。

(2) NR/CB体系中引入BCL后混炼胶的 G' 减小,体系的填料网络化程度降低,而将BCL加入到NR/白炭黑体系中混炼胶的 G' 增大。

(3) BCL的加入使得NR/CB硫化胶的交联密度下降,而NR/白炭黑硫化胶的交联密度基本不变;BCL的加入虽然可以使复合材料的抗湿滑性能略有提高,但滚动阻力也增大。其中NR/BCL/白炭黑复合材料的滚动阻力低于NR/BCL/CB复

合材料。

参考文献:

- [1] 邱学青,楼宏铭,杨东杰,等. 工业木质素的改性及其作为精细化工产品的研究进展[J]. 精细化工,2005,22(3):161-167,197.
- [2] Graça M P F, Rudnitskaya A, Faria F A C, et al. Electrochemical Impedance Study of the Lignin-derived Conducting Polymer[J]. Electrochimica Acta,2012,76:69-76.
- [3] Rozite L, Varna J, Joffe R, et al. Nonlinear Behavior of PLA and Lignin-based Flax Composites Subjected to Tensile Loading[J]. Journal of Thermoplast Composite Material,2013,26:476-496.
- [4] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [5] 徐建双,谭雅婷,刘滔,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.
- [6] 李海富,吴明生,邹玉荣. 木质素用量对乳液共沉天然橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2012,33(1):23-26.
- [7] 杨军,王迪珍,罗东山. 木质素增强橡胶的技术进展[J]. 合成橡胶工业,2001,24(1):51-55.
- [8] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963,6(19):57-63.
- [9] Bahl K, Miyoshi T, Jana S C. Hybrid Fillers of Lignin and Carbon Black for Lowering of Viscoelastic Loss in Rubber Compounds[J]. Polymer,2014,55(16):3825-3835.
- [10] 赵菲,张萍,赵树高,等. 核磁共振法表征硫磺用量对天然橡胶交联密度及结构的影响[J]. 合成橡胶工业,2008,31(2):113-117.

收稿日期:2017-09-22

Effects of Biochemical Lignin on Properties of NR Composite

CHENG Kai, WANG He, ZHAO Shugao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The natural rubber/biochemical lignin (NR/BCL) composites were prepared via emulsion coprecipitation method, and the effects of BCL/carbon black (CB) and BCL/silica reinforcement systems on the properties of the composites were studied. The results showed that the optimum curing time of the compounds were both extended by adding BCL, the scorch time of NR/BCL/CB compound extended and the degree of vulcanization decreased, but the scorch time of NR/BCL/silica compound was shortened and the degree of vulcanization increased. By adding BCL, the storage modulus (G') of NR/BCL/CB compound decreased, while the G' of NR/BCL/silica compound increased, but it did not seriously impair the physical properties of the vulcanizates; the wet skid resistance of the composites was improved, but the rolling resistance increased.

Key words: biochemical lignin; NR; carbon black; silica; composite; dynamic property