

木质素-聚苯乙烯乳液共沉物在丁苯橡胶中的应用

刘树生, 程贤彪

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

摘要: 研究与木质素相比, 木质素-聚苯乙烯乳液共沉物对丁苯橡胶(SBR)性能的影响。结果表明, 木质素对胶料硫化有延迟作用, 但仍能较好地满足 SBR 的工艺要求; 木质素-聚苯乙烯乳液共沉物能改善木质素在 SBR 中的分散性及相容性, 改善 SBR 耐老化性能的效果优于木质素。

关键词: 酶解木质素; 木质素-聚苯乙烯乳液共沉物; 丁苯橡胶; 相容性

在自然界中, 木质素是植物的主要成分之一, 储量仅次于纤维素, 地球上每年通过植物的光合作用可产生约 500 亿 t 木质素。工业木质素主要来源于制浆造纸工业的废液, 每年产量约 5 000 万 t。由于我国主要的造纸原料为麦草、稻草、芦苇、甘蔗渣, 很难进行碱回收, 超过 95% 的木质素直接排入江河或浓缩后烧掉, 造成严重的环境污染和极大的资源浪费。无论从综合治理水污染或利用固态废弃物的角度, 还是从节省资源方面考虑, 对木质素这一可再生的天然废弃资源再利用的研究都具有重大的经济价值和深远的社会意义。

酶解(EH)木质素就是从微生物酶解生物质原料(如玉米秸秆、玉米芯等)制备能源酒精的残渣中提取得到的天然高聚物。从国内外研究现状来看, 酶解木质素的应用尚是一个空白, 开辟新的酶解木质素应用领域如用于橡胶等高分子材料的改性等, 使残渣中的木质素变废为宝, 有利于可再生资源的综合利用。

1 实验

1.1 原材料

酶解木质素的制备: 将秸秆发酵制备酒精的残渣和碱液在 65 ~ 70 °C 下搅拌反应 1.5 h 后, 趁热用真空抽滤。滤液用 2% 的稀硫酸酸化并调节 pH 值至 3 左右, 分离沉淀的木质素, 水洗、烘干。

丁苯橡胶(SBR)、氧化锌, 合华胶业有限公司提供; 硫黄、硬脂酸、助交联剂 DM、促进剂 TBTD、防老剂 RD、氧化镁、炭黑 N330, 福州大胜化工有限公司提供; 苯乙烯, 天津市福晨化学试剂厂产品。

1.2 基本配方

SBR 100, 氧化锌 5, 氧化镁 4, 硬脂酸 1.5, 促进剂 TBTD 0.5, 助交联剂 DM 1.5, 硫黄 2, 防老剂 RD 1, 炭黑 N330 / 酶解木质素 20。

1.3 主要仪器和设备

XSS-300 硫化仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; QLB-D500×500×2 平板硫化机, 江苏宜兴轻工机械有限公司产品; X(S)-160 型开放式炼胶机, 上海橡胶机械一厂产品; CMT6104 微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; 电热恒温老化试验机, 日本 SUGA 试验机株式会社产品; XL30ESEM 环境扫描电子显微镜, 荷兰飞利浦公司产品; LX-A 型邵氏橡胶硬度计, 无锡市前洲测量仪器厂产品。

1.4 试样制备

在装有温度计、搅拌器、氮气管、球形冷凝管的 250 mL 四口瓶中加入 70 mL 煮沸过的去离子水, 开动搅拌器并通入氮气以除去所含的空气, 约 10 min 后加入乳化剂并开始加热, 待乳化剂完全溶解后, 加入苯乙烯, 搅拌 15 min, 升温至 75 °C,

用移液管准确加入过硫酸钾和硫代硫酸钠溶液,反应引发后可升温至 90 ℃,反应 45 min 后停止加热,在搅拌状态下自然降温至 45 ℃以下出料,得到苯乙烯乳液。

将 300 目的纯木质素分散于苯乙烯乳液中,滴加氯化钠溶液,乳液破乳,然后将产物抽滤、洗涤、烘干、碾磨至 300 目,得到木质素-聚苯乙烯乳液共沉物(以下简称乳液共沉物)。

在 50 ℃下用开炼机对 SBR 进行塑炼,然后按常规顺序加入各种填料和助剂制备混炼胶。用平板硫化机硫化,硫化条件为 160 ℃×*t*₉₀。硫化胶室温下放置 12 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

硫化胶的各项性能均按相应的国家标准进行测试。

硫化特性测试:采用硫化仪测试 160 ℃下胶料的焦烧时间 *t*₁₀ 和正硫化时间 *t*₉₀。硬度按 GB/T 531 进行测定。老化性能按 GB/T 3512 进行测试,采用标准哑铃状试样,老化条件为 100 ℃×72 h。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

木质素/炭黑并用比对 SBR 硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 木质素/炭黑并用比对 SBR 硫化特性的影响

木质素/ 炭黑并用比	<i>t</i> ₉₀ / min	木质素/ 炭黑并用比	<i>t</i> ₉₀ / min
0/ 5	4. 06	3/ 2	4. 65
2/ 3	4. 36	5/ 0	4. 79
2. 5/ 2. 5	4. 57		

由表 1 可以看出,木质素的加入对胶料的硫化有延迟作用,并且随着木质素用量的增大,延迟作用越明显,这是由于木质素分子上的酚羟基与甲氧基相邻,形成了一种受阻酚结构,能够捕捉并消耗体系中的自由基,降低了硫化速率,使正硫化时间延长。

2.2 物理性能

对木质素和乳液共沉物与炭黑的并用比对 SBR 硫化胶物理性能的影响进行了试验,结果如表 2 所示。

表 2 SBR 硫化胶的物理性能

项 目	木质素/ 炭黑并用比					乳液共沉物/ 炭黑并用比		
	0/ 5	2/ 3	2. 5/ 2. 5	3/ 2	5/ 0	2/ 3	2. 5/ 2. 5	3/ 2
邵尔 A 型硬度/度	63	61	59	57	56	64	63	62
100%定伸应力/ M Pa	2. 16	1. 45	1. 39	1. 27	1. 18	1. 82	1. 61	1. 45
300%定伸应力/ M Pa	—	4. 47	3. 02	2. 17	1. 59	—	—	3. 15
拉伸强度/ MPa	6. 44	5. 33	4. 54	3. 36	2. 13	4. 69	3. 78	3. 26
拉伸伸长率/%	277	331	401	427	449	250	297	316
100 ℃×72 h 老化后								
拉伸强度/ M Pa	3. 34	1. 98	1. 74	1. 51	1. 18	4. 46	3. 51	2. 95
拉伸强度变化/ M Pa	— 3. 10	— 3. 35	— 2. 80	— 1. 85	— 0. 96	— 0. 23	— 0. 27	— 0. 31
拉断伸长率/%	92	101	75	69	95	167	181	185

由表 2 可知,随着木质素含量的增大,硫化胶的硬度略有下降。乳液共沉物用量小时能提高硫化胶的硬度,随着用量的增大,硫化胶的硬度与只加炭黑时的硬度接近。加乳液共沉物时硫化胶的 100%定伸应力明显高于加木质素的硫化胶。从老化后拉伸性能变化可知,加乳液共沉物的硫化胶的耐老化性能明显优于加木质素的硫化胶,这是由于乳液共沉物中聚苯乙烯包覆木质素,改善了木质素在橡胶中的相容性与分散性,从而使硫

化胶的各项性能提高。随着木质素或乳液共沉物含量的增大,硫化胶的拉断伸长率提高,这是由于木质素分子或木质素分子间羟甲基在硫化时进一步缩合,形成木质素树脂网络,网络中的活性基团与橡胶反应,使木质素树脂网络与橡胶网络形成整体,构成互穿网络结构,从而使其拉断伸长率大大提高。

由以上结果可知,在 SBR 中使用乳液共沉物的整体效果要好于使用木质素,这是由于木质素

本身具有极性,与SBR的相容性不如炭黑,而且细度(300目)不及炭黑,因此木质素的分散效果不理想,而乳液共沉物通过聚苯乙烯对木质素的包裹、分散作用,能够改善木质素在橡胶中的分散性及相容性。

2.3 拉伸断面形态

木质素/SBR的断面形态见图1,乳液共沉物/SBR的断面形态见图2。

SBR是不饱和的非极性橡胶,而木质素含有

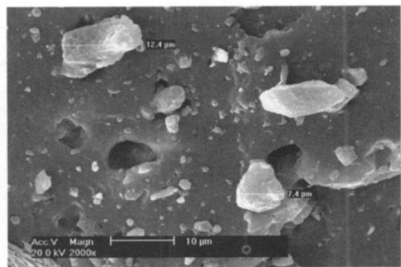


图1 木质素/SBR的断面形态

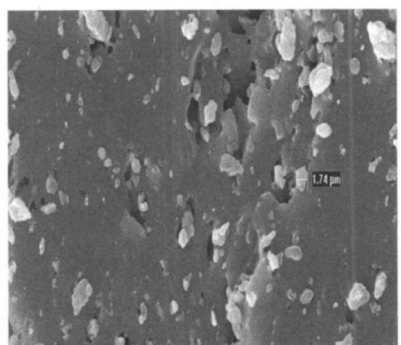


图2 乳液共沉物/SBR的断面形态

大量极性基团,两种物质极性差别较大。由图1可以看出,木质素以大小、形状不一的形式分散在SBR基体中,当木质素的聚集体比较小时,与基体的结合比较好;聚集体较大时,聚集体周围与橡胶基体基本是分离的。这是因为木质素与橡胶共混,当聚集体小时,由于尺寸效应,与基体相容性好;当聚集体大时,由于极性差别使其不能很好的相容。从图2中可看出,乳液共沉物能较好地分散到橡胶中,无大的孔洞,这是由于聚苯乙烯包裹的木质素在机械混炼的作用下,聚苯乙烯能够与基体SBR较好的结合起来,形成物理交联点,把木质素与橡胶连接起来。

3 结论

1. 木质素对胶料的硫化有延迟作用,但仍能较好地满足SBR的工艺要求。

2. 与木质素相比,木质素-聚苯乙烯乳液共沉物提高了SBR硫化胶的拉断伸长率及耐老化性能。

3. 通过扫描电镜照片可以看出,加木质素时胶料断面粗糙,残留大量的未分散到橡胶基体中的游离木质素,这些游离木质素未被橡胶包裹,是造成胶料拉伸强度下降的主要原因,而木质素-聚苯乙烯乳液共沉物改善了木质素与SBR的相容性。

参考文献:略

风神公司推行课题项目招标制度

解决企业在快速发展的过程中遇到的管理和技术问题一直是困扰企业的难题。为此,风神轮胎股份有限公司在内部大力推行课题项目招标制度,收到了良好的效果。

2009年,面对国际金融危机的冲击,风神公司大力倡导管理创新,充分发挥全体员工的聪明才智,打破以往领导指派,职能部门督办的管理模式,积极倡导“自下而上”的课题项目攻关活动,即由公司职能部门或员工个人提出课题,经公司管理与技术进步委员会审定立项后统一制作招

书,并根据课题工作内容及范围在公司内部以一定形式对全体员工公开招标。中标课题由项目负责人自由组合,组成攻关团队进行攻关,并定期向管理部门汇报项目进展情况。项目计划实施完毕后,经公司课题项目评审委员会审定,确认项目达到计划书确定的目标后,对项目攻关人员给予奖励,并将结果计入员工个人业绩档案。

自2009年以来,经确认并开始实施的来自公司各部门及基层单位员工提出的涉及基础管理、技术进步、节能降耗、设备技改等方面的课题项目10个,这些课题项目完全达标后预计可为公司增加经济效益2700多万元。

朱豫东