

木质素的改性及其在橡胶中的应用研究进展

沈品凡,陈福林,岑 兰,周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要:介绍木质素的改性及其在橡胶中的应用研究进展。指出常用的胶乳共沉法、湿混工艺、动态热处理、预分散改性和化学改性技术等只能改善木质素在橡胶基体中的分散性,不能明显提高木质素的疏水性,研究简便环保的方法提高木质素的疏水性以提高其与非极性橡胶之间的相容性将是今后研究的重点和难点。木质素在橡胶中还有用作偶联剂、防老剂和阻燃剂的潜质。未来橡胶补强填料的发展方向应是廉价、易得、轻巧和可再生,具有上述优点的木质素作为橡胶填料的产业化前景明朗广阔。

关键词:木质素;改性;橡胶;补强

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332;TQ333 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)10-0630-06

木质素是自然界中在数量上仅次于纤维素的第二大天然高分子材料。目前制浆造纸工业每年产出5 000万 t左右的木质素副产品,超过95%的木质素以黑液形式直接排入江河或浓缩后烧掉,严重污染生态环境。

木质素来源于造纸黑液。按工业造纸制浆方法,木质素可以分为水解木质素、碱木质素、木质素磺酸盐、新型制浆方法所得木质素等四类^[1]。其中,水解木质素是木材糖化的残渣,反应活性低,应用价值低;碱木质素是对硫酸盐制浆法产生的废液进行酸化处理所得,年产约4 500万 t,目前只有约10万 t被回收利用,其余以黑液形式直接排入江河或浓缩后烧掉;木质素磺酸盐是亚硫酸盐法制浆的副产品,年产约500万 t,具有良好的水溶性,一般用于制备各种精细化工产品,被认为不具有用作橡胶补强剂的价值^[1];新型制浆方法所得木质素包括蒸汽爆破木质素,用有机溶剂如过甲酸、乙酸、酒精/水、醋酸、高沸醇(HBS)蒸煮而得木质素以及从制备酒精的残渣中提取的酶解木质素等,目前产量很小^[1-5]。当前,没有得到有效回收利用的木质素主要是碱木质素。

木质素通过适当改性,可用于各种精细化工领域,如农药和染料分散剂^[6]、水泥减水剂等^[7],但需要通过复杂工艺进行分离提纯,利用规模非

常有限^[8]。木质素还可用于合成聚氨酯、聚酯等高分子材料或作为橡胶和塑料的填充补强剂^[9]。其中木质素作为橡胶的补强填充剂,不需要复杂的分离提纯工艺,潜在用量巨大,因此木质素作为橡胶填料的研究具有现实意义^[10]。本文介绍木质素的改性及其在橡胶中的应用研究进展。

1 木质素作为橡胶填料的应用研究现状

填料补强橡胶的效果,主要取决于填料与橡胶的相互作用,填料粒子的大小及其在橡胶中的分散状态与橡胶的相容性。填料在橡胶基质中分布的颗粒尺寸越小、与橡胶的相容性越高、化学作用越强,补强效果越明显。

工业木质素在制浆过程中以宽度不同、厚约2 nm的碎片溶出^[11],但在提取和干燥过程中,由于木质素分子间固有的强烈氢键作用及一些杂质的存在,使其重新附聚成较大颗粒,严重影响其在橡胶中的分散水平^[12]。同时木质素分子还含有大量极性基团,也导致了木质素与非极性橡胶的相容性差。

通过工艺改良和化学改性可以提高木质素在橡胶基质中的分散性,例如采用胶乳共沉法、湿混工艺、动态热处理、预分散改性、羟甲基化等方法将木质素填充到橡胶中,可以实现木质素粒子接近纳米尺度的分散,并利用木质素分子的反应活性构筑树脂-树脂、树脂-橡胶及橡胶交联的多重

作者简介:沈品凡(1988—),男,安徽安庆人,广东工业大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

网络结构,从而提高硫化胶的综合性能。

1.1 共沉工艺

制备橡胶/木质素共沉胶,通常先将木质素溶解于碱溶液后再加入橡胶胶乳内,在加热和搅拌下注入酸溶液,使橡胶和木质素共沉。木质素对橡胶的补强效果受木质素碱溶液浓度、橡胶胶乳浓度、酸溶液浓度、混合温度、配合温度、配合剂种类、加入顺序及共沉时搅拌速率、木质素沉淀温度和颗粒尺寸^[13]等因素的影响。

一般来说,碱木质素在碱溶液中与橡胶共沉时分散性很好,与炭黑和其他填充剂相比,可得到密度小、力学性能优异的硫化胶^[14]。

早在 1946 年,J. J. Keilen 等^[15-16]将松木木质素分别与丁苯胶乳、天然胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳共沉,发现共沉胶的物理性能可与炉黑补强橡胶媲美,还具有密度小、颜色浅的优点,并极大地缩短了混炼时间。

共沉工艺使木质素对多种橡胶具有良好的补强效果。我国于 20 世纪 50 年代开始了木质素与天然胶乳的共沉研究。王迪珍等^[17]用木质素复溶于质量分数为 0.1 的氢氧化铵中,加入甲醛,于 60 ℃下保温 0.5 h,停放过夜后与天然胶乳共沉,发现用酸析出的共沉胶具有良好的物理性能。

刘树生等^[18]研究了 HBS 木质素羟甲基化改性后与丁腈胶乳共沉对其补强效果的影响。结果表明 HBS 木质素与丁腈胶乳共沉能提高丁腈橡胶(NBR)的性能,尤其是拉断伸长率,共沉胶的耐老化性能明显优于炭黑补强 NBR。

H. Wang 等^[19]将纳米级木质素微粒与改性天然胶乳共沉,制备的复合材料对水蒸气有良好的阻隔效果。在木质素与胶乳共沉时,加入一定量的引发剂(如过氧化二苯甲酰),并用超声波处理,得到的橡胶材料性能大为提高^[20]。

共沉工艺提高了木质素在橡胶基体中的分散性,改善了填充橡胶的综合性能。但共沉工艺过于复杂,缓慢的过滤和干燥速率严重限制了其应用。

1.2 湿混工艺

湿混工艺是将保留一定比例水分(质量分数约为 0.5)的木质素直接与橡胶混炼,利用木质素粒子与水之间的氢键作用削弱木质素粒子自身的氢键作用,即用水阻止木质素粒子间的粘结,从而

达到良好分散的目的。

早在 1978 年,M. G. Kumaran 等^[12]就发现质量比为 2:1 的木质素和水的混合物易分散于橡胶。杨军等^[21]采用保留了质量分数为 0.45 的水分的木质素填充溴化丁基橡胶(BIIR),发现相应硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度、拉断永久变形和撕裂强度均明显提高。

但湿混工艺并非对所有橡胶均适用,例如用于天然橡胶(NR)时会破坏 NR 的结晶性能,引起物理性能下降^[12]。由于湿混工艺给橡胶混炼带来不便,停放时间过长,又需高温脱水,给工业化生产带来了困难,因此将其制成干态粉末产品无疑是最理想的途径之一。

1.3 动态热处理工艺

动态热处理工艺指加入硫黄和促进剂前,将木质素/橡胶混炼胶在 100 ℃以上的混炼设备上热炼一定时间^[22],木质素在高温剪切力的作用下,部分产生自由基,可与橡胶自由基结合,从而提高了木质素在橡胶中的分散性。

动态热处理使木质素填充 BIIR 硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均显著提高,拉断永久变形显著减小,邵尔 A 型硬度降低,明显改善了硫化胶的物理性能^[12]。在木质素/NBR 体系中,高温混炼时共混体系的粘度随混炼时间的延长而增大,且温度越高,增幅越大^[23]。

一般认为,木质素的最佳脱水状态是木质素颗粒表面开始“熔融”的状态,对应的温度称为湿熔点,此时木质素粒子的粘结与解粘达到平衡,最利于其在剪切力作用下均匀分散。纯木质素的湿熔点在 93 ℃左右,羟甲基化木质素的湿熔点提高至 100 ℃左右,温度过低,不能破坏木质素在沉淀和干燥过程中形成的附聚体,而温度过高,粒子的自粘倾向加剧,不利于分散^[22]。因此,动态热处理的温度要求较为严格,一般的工业化混炼温度难以满足要求。

1.4 预分散处理

相同类型的木质素在橡胶基质中分布的颗粒尺寸越小,与橡胶的相容性越高,则化学作用越强,补强效果愈为明显^[23]。在干燥状态下,传统的机械粉碎方法只能使木质素的粒径从 2~5 μm 降至 1~3 μm,补强效果差。借助一种射流装置,

可为黑液酸化创造出剧烈湍动的环境,生成幼细的木质素粒子。例如,采用射流、羟甲基化和动态热处理等技术可使分散在 NBR 和 BIIR 等中的木质素相尺寸达到 $100\sim 300\text{ nm}$ ^[24]。

木质素在用丙酮、乙醇、异丙醇和苯酚等溶剂处理后,可有效减小干燥后粒径,提高木质素填充硫化胶的物理性能。因为这些有机溶剂能够将木质素中的羟基加以屏蔽,显著降低木质素粒子间的氢键作用^[25-26]。刘树生等^[27]将从制备酒精的残渣中提取的酶解木质素分散于苯乙烯乳液中,得到木质素-聚苯乙烯乳液共沉物,将共沉物加入丁苯橡胶(SBR)中,发现在 SBR 中使用乳液共沉物的整体效果优于使用木质素,这是由于木质素-聚苯乙烯乳液共沉物能够提高木质素在 SBR 中的分散性及相容性。

在混炼过程中加入适量的丙三醇,能促进木质素磺酸盐在 NR 基体中的分散,改善硫化胶的力学性能^[28]。但有机溶剂的使用使木质素失去了在橡胶中的工业化应用的价值。

杜鹏等^[29]采用蒙脱土对造纸黑液中的木质素进行絮凝沉淀制备的黑液-蒙脱土复合物填充聚氯乙烯(PVC)/NBR 热塑性弹性体,结果表明,黑液-蒙脱土复合物可用作 PVC/NBR 热塑性弹性体的补强剂,其填充的 PVC/NBR 热塑性弹性体的物理性能和热性能可与炭黑/碳酸钙填充热塑性弹性体相媲美。廖泽栋等^[30]通过絮凝-酸沉降法制备了黑液-硅藻土共沉物,将共沉物分别与 NBR 和 SBR 机械共混制得复合材料,发现随着共沉物的加入,复合材料的焦烧时间和正硫化时间逐渐缩短,硫化速率逐渐加快,交联密度逐渐增大,物理性能逐渐提高。木质素与无机填料共沉淀,实现了木质素对硅藻土、蒙脱土等无机填料的有机修饰,同时在水相条件下,无机填料对木质素也有隔离作用,从而提高了无机填料和木质素在橡胶中的分散性,改善了硫化胶的综合性能。

1.5 化学改性技术

目前在补强橡胶应用领域,木质素化学改性主要包括碱木质素的羟甲基化、接枝共聚、交联改性等。其中以羟甲基化木质素的研究最为充分。

1.5.1 羟甲基化

用甲醛改性木质素(即羟甲基化木质素)使

之更好地补强橡胶是现今研究较为充分的一个课题。某些木质素分子中含有愈创木基结构,其羟基基团的邻位没有取代基,能与甲醛缩合而羟甲基化^[11]。羟甲基化改性可使含水木质素聚集体的粒径减小,反应活性显著提高^[11];还能使木质素小分子进行扩链反应,提高木质素本体强度。另外,羟甲基化木质素具有类似于可作为橡胶硫化剂的酚醛树脂的羟甲基,硫化时可与橡胶发生交联反应,从而实现木质素与橡胶间的化学结合。

尹小明等^[31]的研究表明羟甲基化木质素对 BIIR 硫化特性和物理性能有显著影响。羟甲基化木质素可同时作 BIIR 的硫化剂和补强剂。随着羟甲基化木质素用量的增大,胶料的硫化性能提高,硫化胶的表观交联密度增大。当羟甲基化木质素用量为 50 份时,BIIR 硫化胶的综合物理性能最佳。

杨军等^[22]的研究表明羟甲基化木质素能显著提高 PVC/NBR 热塑性弹性体的结构和性能。当羟甲基化木质素用量为 30 份时,PVC/NBR 复合材料的综合性能最佳。随着羟甲基化木质素用量的增大,复合材料的耐油性能显著提高。羟甲基化木质素与 PVC 和 NBR 均有较强的结合力,提高了 PVC 和 NBR 两相间的相容性。

程贤甦等^[32]对 HBS 木质素进行羟甲基化改性后,加入到 NBR 中,相应硫化胶的拉断伸长率明显提高,耐老化性能优于炭黑补强 NBR 硫化胶。将 HBS 木质素进行环氧化反应,然后添加到氯丁橡胶(CR)中,相应硫化胶的拉断伸长率可从 601%增至 1 050%。

对木质素进行羟甲基化需要添加具有毒性的甲醛,并要在高温下长时间反应,从而大幅增加了生产成本。另外,目前羟甲基化木质素只对 NBR、PVC/NBR 共混物和用酚醛树脂硫化的 BIIR 等与木质素相容性优异的材料有较好的补强效果,应用具有一定局限性。

1.5.2 接枝共聚

木质素接枝共聚物的合成多为自由基聚合。自由基聚合根据引发方式及活性物种产生方式的不同,可分为引发剂引发聚合、热聚合、光聚合、辐射聚合、电化学聚合和酶催化聚合等多种类型,而

木质素的接枝共聚以引发剂引发聚合、辐射聚合及酶催化聚合 3 种类型居多。人们研究木质素接枝共聚采用了一般化学方法、辐射化学法、电化学方法等多种方法^[33]。与木质素接枝共聚的单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈和苯乙烯等。木质素接枝高分子聚合物在钻井液处理剂、絮凝剂、混凝土减水剂和土壤改良剂等领域已得到应用。

王筱捷等^[34]研究了溶剂型 HBS 木质素接枝马来酸酐-纳米二氧化硅复合物对三元乙丙橡胶 (EPDM) 性能的影响。结果表明:复合物能显著改善 EPDM 的拉断伸长率,相应硫化胶具有优良的耐老化性能。

1.5.3 交联

碱木质素的酚羟基在碱性条件下,可与环氧乙烷、环氧丙烷、卤代烷烃(如溴代十二烷)及工业 RX 试剂发生醚化反应,侧链的羟基也会发生醚化接枝反应^[35]。通过烷基化改性可在木质素酚羟基上引入不同链长的烷烃,赋予其良好的亲水亲油性,合成木质素基表面活性剂^[36]。这种产物可以溶于弱极性甚至非极性的溶剂,亲油性能有一定改善,表面活性也有所提高^[37]。

以愈创木酚为主的木质素,与六亚甲基四胺的反应能力较强。在木质素填充 NBR 体系中加入 10 份六亚甲基四胺,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度比未加时分别提高近 1.5 和 1.0 倍,木质素分子或木质素分子间羟甲基在硫化时进一步缩合,同时木质素树脂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,构成双重网状结构,从而使木质素对橡胶的补强作用大大提高^[38]。

采用二次加碱法,将 HBS 木质素与环氧氯丙烷在室温下以不同质量比混溶,加入适量的质量分数为 0.3 的氢氧化钠溶液经搅拌和静置得到黑色块状柔软的环氧化 HBS 木质素。填充环氧化 HBS 木质素的 CR 硫化胶拉断伸长率明显提高,拉伸强度也得到改善,但拉断永久变形相应增大^[39]。

2 木质素在橡胶中的其他应用研究

2.1 偶联剂

由于木质素含能够水解的烷氧基,还含有反应活性的有机基团,因而在橡胶与无机填料之间

也可起到偶联剂的作用。研究开发木质素类偶联剂替代价格昂贵的硅烷偶联剂无疑是降低生产成本、提高经济效益的有效途径。

张静^[40]选择细粒子木质素作为偶联剂用于 NR 和 NBR,并与偶联剂 γ -巯丙基三甲氧基硅烷 (KH-590) 进行比较,发现细粒子木质素作为偶联剂用于橡胶中效果优于 KH-590,同时还能提高橡胶的耐磨性能。张静等^[41]还研究木质素偶联剂在白炭黑填充 EPDM 胶料中的应用情况,并与偶联剂乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)进行对比,发现在硫黄硫化的 EPDM 胶料中加入木质素,可提高胶料的硫化效率和硫化胶的撕裂强度;在过氧化物硫化的 EPDM 胶料中加入木质素,可提高硫化胶的拉伸强度和撕裂强度,尤其是 90 °C 下从木浆中提取的木质素偶联效果优于 A-172,其适宜用量为 1~1.5 份。

2.2 防老剂

由于木质素中含有较多的活性酚羟基,可捕获热氧老化过程中生成的游离基终止链式反应,进而提高橡胶的耐老化性能。尹小明等^[42]发现羟甲基化木质素填充 BIIR 用量低于 30 份时,硫化胶具有较好的耐老化性能。

刘树生等^[43]发现酶解木质素用于 SBR 中可起到耐老化的作用,木质素与防老剂 D 并用能够提高其抗氧化作用,硫化胶的物理性能、耐热氧化性能和耐水抽出性能均与添加防老剂 RD 的硫化胶相近。由于木质素分子上的酚羟基与甲氧基之间形成了一种受阻酚结构,能够捕捉消耗体系中的自由基而终止链式反应,因此可改善橡胶的耐老化性能^[44-45]。

2.3 阻燃剂

橡胶制品的阻燃一般采用加入阻燃材料的方法。木质素在热分解过程中可作为一种碳源,与其他阻燃剂复配,可以提高复合材料的阻燃性能。

王迪珍等^[46]用甲醛改性木质素与 NBR 共混,发现随着木质素用量的增大,共混胶氧指数增大,但生烟量也随之增大,这与一般阻燃剂的作用相符,但是在木质素/NBR 共混体系中加入氢氧化铝,则会在增大胶料氧指数的同时降低生烟量。原因是木质素/NBR 共混硫化胶燃烧残渣表面生成了光滑的炭层,炭层表面有大小不等的孔洞,这

可能是由于木质素分子结构中的苯环对 NBR 的碳化起了催化作用,而内部有机物热分解生成的低分子气体冲破表面薄弱处造成孔洞,加入氢氧化铝后,氢氧化铝受热产生的蒸汽在熔融木质素中膨胀,蒸汽逸出则使残渣表面形成疏松的结构,更有利于隔绝火焰产生的高温,延缓了有机物的分解,从而使氧指数增大而生烟量减小。

刘小婧等^[47]发现以酶解木质素、氢氧化钠和七水合硫酸镁制备的酶解木质素包覆氢氧化镁复合材料与微胶囊红磷互配能显著提高 SBR 的阻燃性能,并且燃烧后胶料的成炭效果很好,炭层连续致密,孔洞很少。他们还以脲醛改性酶解木质素再配合自制的微胶囊红磷制得高分子膨胀阻燃剂,将其添加到 SBR 中,发现脲醛改性酶解木质素能明显提高 SBR 的阻燃性能^[48]。

目前,还没有木质素作为橡胶用偶联剂、防老剂、阻燃剂的工业化产品的报道,相关研究有待深入。

3 木质素作为橡胶补强剂的优点

木质素结构中存在众多的甲氧基、酚羟基和羰基等极性基团,可像炭黑一样用作橡胶补强剂。木质素替代部分炭黑应用于橡胶工业有许多优点。

木质素密度比炭黑小,与填充相同质量的炭黑相比,填充木质素可大幅节省生胶;木质素价格远低于生胶、炭黑和大多数配合剂,可降低原材料成本。此外,木质素在橡胶中可以大量填充,以 NBR 为例,木质素用量达 200 份时胶料仍具有优良的综合性能,而炭黑在橡胶中的最佳用量一般为 50 份。木质素填充 NBR 胶料的耐非极性溶剂性能和耐屈挠性能明显优于炭黑填充胶料^[49]。

木质素填充胶料的耐磨性能明显优于高耐磨炉黑填充胶料。木质素补强胎面胶的耐磨性能比炭黑补强胎面胶提高 15%,还能提高轮胎中帘线与橡胶之间的粘合稳定性^[50]。

4 结语

自 20 世纪 70 年代后期开始,国内外陆续出现了木质素在鞋底和耐油橡胶制品中工业化应用的报道。采用羟甲基化木质素,通过湿混工艺和动态热处理技术制备的 NBR/木质素母炼胶已在

小批量生产,主要应用于耐油胶管,但由于生产成本高,应用有限。

目前,胶乳共沉法、湿混工艺、动态热处理、预分散改性和化学改性技术只能改善木质素在橡胶基体中的分散性,不能明显提高木质素的疏水性,仍未解决木质素与 NR、SBR、EPDM 和丁基橡胶等非极性橡胶之间的相容性问题。因此,为使木质素达到替代炭黑的水平并方便使用,提高其疏水性和分散性并制成干态粉末形式的产品无疑是最理想的途径之一。研究简便环保的方法提高木质素的疏水性以改善其与非极性橡胶之间的相容性将是今后研究的重点和难点。

无论是从综合治理水污染或高附加值利用固态废弃物的角度,还是从节省高分子材料等不可再生资源的方面考虑,木质素作为可再生资源均具非常广阔的发展空间。未来橡胶补强填料的发展方向应是廉价、易得、轻巧和可再生^[51]。可以预见,随着对木质素研究开发的不断深入,源于人类生产废弃物的木质素在橡胶补强方面的用量将越来越大,木质素作为橡胶填料的产业化前景明朗广阔。

参考文献:

- [1] Zhao J, Wilkins R M. Controlled Release of a Herbicide from Granules Based on Solvent-fractionated Organosolv Lignins [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2000 (48): 3651-3659.
- [2] 武书彬. 造纸工业水污染控制与治理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [3] Vázquez G, Rodríguez-Bona C, Freire S, et al. Acetosolv Pine Lignin as Copolymer in Resins for Manufacture of Exterior Grade Ply Woods[J]. Bioresource Technology, 1999, 70: 209-214.
- [4] Cheng X S, Cheng Y P, Li M J. A New Method for Making Cellulose and Lignin by Using High Boiling Solvents[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2002, 18(3): 175-176.
- [5] 胡秋龙, 熊兴耀, 谭琳, 等. 木质纤维素生物质预处理技术的研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(10): 1-7.
- [6] 李志礼, 庞煜霞, 葛圆圆. 木质素磺酸钠分散剂的制备及其在农药中的应用[J]. 中国造纸, 2010, 29(5): 38-42.
- [7] 王万林, 王海滨, 霍冀川, 等. 木质素磺酸盐减水剂改性研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(5): 1039-1044.
- [8] Stewart D. Lignin as a Base Material for Materials Applications: Chemistry, Application and Economics [J]. Industrial Crops and Products, 2008, 27(1): 202-207.
- [9] 郭建国, 孙岩峰, 张玉苍, 等. 聚合物/木质素共混复合材料的

- 研究进展[J]. 塑料科技, 2010, 38(9): 97-101.
- [10] 汪悻翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(7): 66-76.
- [11] 中野隼三. 木质素的化学——基础与应用[M]. 高洁, 鲍禾, 李中正. 译. 北京: 轻工业出版社, 1988.
- [12] Kumaran M G, De S K. Utilization of Lignin in Rubber Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(8): 1885-1893.
- [13] Calve L, Frechet J M. Wood Adhesives Based on Lignin Wastes; Influence of the Carbohydrates in the Polymerization of Spent Sulfite Liquor[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28(6): 1969-1980.
- [14] 蒋挺大, 黄文海, 张春萍. 造纸黑液中木质素的提取和用作橡胶补强剂的研究[J]. 环境科学, 1997, 18(4): 81-84.
- [15] Keilen J J, Arthur P. Lignin for Reinforcing Rubber[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1947, 39(4): 480-483.
- [16] Keilen J J, Dougherty W K, Cook W R. Lignin-reinforced Nitrile, Neoprene, and Natural Rubbers[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(1): 163-167.
- [17] 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, 5(5): 8-11.
- [18] 刘树生, 程贤甦. 高沸醇木质素改性丁腈橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(5): 1-4.
- [19] Wang H, Easteal A, Edmonds N. Pre vulcanized Natural Rubber Latex/Modified Lignin Dispersion for Water Vapour Barrier Coatings on Paperboard Packaging[J]. Advanced Materials Research, 2008, 47-50(1): 93-96.
- [20] 蒋挺大. 资源化技术丛书: 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [21] 杨军, 王迪珍, 罗东山. 羟甲基化木质素对 BIIR 的补强作用[J]. 橡胶工业, 2000, 47(10): 579-583.
- [22] 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.
- [23] 张静, 丁永红. 木质素作为偶联剂在橡胶中的作用[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(6): 22-23.
- [24] 黄进, 周紫薇. 木质素改性高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2007(1): 50-54.
- [25] 钟汉权, 王迪珍, 杨军, 等. 细粒子木质素的制备及其对 NBR 增强作用[J]. 橡胶工业, 2001, 48(1): 20-24.
- [26] 杨军, 王迪珍, 罗东山. 木质素粉末化改性及其在 BIIR 中的应用[J]. 橡胶工业, 2000, 47(11): 643-646.
- [27] 刘树生, 程贤甦. 木质素-聚苯乙烯乳液共沉淀物在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8(4): 14-16.
- [28] Alexy P, Feranc J, Kramárová Z, et al. Application of Lignins in Rubber Compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008, 61(1-2): 26-32.
- [29] 杜鹏, 曹仲林, 苏胜培. 黑液-蒙脱土/聚氯乙烯/丁腈橡胶热塑性弹性体的制备及性能研究[J]. 精细化工中间体, 2011, 41(3): 43-47.
- [30] 廖泽栋, 王曦, 曹仲林, 等. 黑液-硅藻土共沉淀物在丁腈橡胶与丁苯橡胶中的应用研究[J]. 精细化工中间体, 2011, 41(2): 51-55.
- [31] 尹小明, 吕晓静, 刘祖广, 等. 羟甲基化木质素对 BIIR 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2003, 50(10): 596-599.
- [32] 程贤甦, 许金仙, 陈云平. 高沸醇木质素的衍生物在橡胶改性中的应用(一)[J]. 橡胶科技市场, 2005, 3(17): 4-7.
- [33] 周道兵, 储富祥. 木质素磺酸盐的接枝改性及应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(B10): 171-174.
- [34] 王筱捷, 刘树生, 程贤甦. 溶剂型木质素改性三元乙丙橡胶的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(11): 1316-1319.
- [35] 武书彬. 工业木质素的特性及其化学改性[J]. 纸和造纸, 1996, 15(2): 49-50.
- [36] 李忠正, 乔维川. 工业木质素资源利用的现状与发展[J]. 中国造纸, 2003, 22(5): 47-51.
- [37] 湛凡更, 欧义芳, 李忠正. 木质素磺酸钙与环氧丙烷共聚的研究[J]. 纤维素科学与技术, 1998, 6(3): 52-58.
- [38] 吕晓静, 王迪珍, 杨军, 等. 六次甲基四胺对 NBR/木质素性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(5): 10-13.
- [39] 许金仙, 陈云平. 高沸醇木质素的衍生物在橡胶改性中的应用(二)[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(18): 7-8.
- [40] 张静. 超细木质素粉末的制备及其在橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(6): 29-31.
- [41] 张静, 徐鸽, 龚方红. 木质素在白炭黑填充 EPDM 胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2009, 56(7): 425-427.
- [42] 尹小明, 吕晓静, 刘祖广, 等. 羟甲基化木质素对 BIIR 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2003, 50(10): 596-599.
- [43] 刘树生, 程贤甦. 酶解木质素在 SBR 胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2010, 57(12): 734-736.
- [44] 刘晓玲, 程贤甦. 酶解木质素的分离与结构研究[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(3): 41-46.
- [45] De paoli M A, Furlan L T, Rodrigues M A. Lignin for Reinforcing Rubber[J]. Quim. Nova, 1983, 6(7): 121-122.
- [46] 王迪珍, 林红旗, 罗东山, 等. 木质素在丁腈橡胶阻燃中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 126-128.
- [47] 刘小婧, 刘鑫秀, 程贤甦. 酶解木质素/Mg(OH)₂ 复合材料的合成及阻燃性能研究[J]. 广州化学, 2009, 34(4): 1-6.
- [48] 刘小婧, 程贤甦. 脲醛改性酶解木质素对丁苯橡胶阻燃性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(2): 154-157.
- [49] 罗东山, 王迪珍. 利用木质素作为橡胶补强剂的方法[P]. 中国: CN 1044477, 1990-08-08.
- [50] 兰家生. 木质素系列产品的应用[J]. 轻工环保, 1998, 42(2): 33-39.
- [51] Bai W, Li K C. Partial Replacement of Silica with Microcrystalline Cellulose in Rubber Composites[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40A(10): 1597-1605.