

产品应用

高沸醇木质素的衍生物在橡胶改性中的应用(一)

程贤甦^{1,2}, 许金仙¹, 陈云平^{1,2}

(1. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002;

2. 闽江学院化学与化学工程系, 福建 福州 350011)

摘要: 高沸醇(High Boiling Solvents, 简称为 HBS)木质素是用高沸醇溶剂法从松木、稻草中提取的一种新型的环境友好材料。本文报告 HBS 木质素羟甲基化改性后共沉物对丁腈橡胶(NBR)补强效果以及环氧化高沸醇木质素对氯丁橡胶改性的影响。实验结果表明, 添加 HBS 木质素羟甲基化衍生物能改善 NBR 的性能, 尤其是扯断伸长率有明显的效果, 有良好的耐老化性能, 明显优于炭黑。将高沸醇木质素与环氧氯丙烷进行反应, 产物的红外光谱在 907cm 处有环氧基的特征吸收峰。环氧化高沸醇木质素添加入氯丁橡胶, 随着环氧氯丙烷用量的增加, 橡胶的扯断伸长率从 601.73% 上升到 1050.23%, 并且氯丁橡胶的拉伸强度也得到改善。

关键词: HBS 木质素; 羟甲基化改性; 丁腈橡胶; 环氧化改性; 氯丁橡胶

随着人类对环境污染和资源危机等问题的认识不断深入, 天然高分子所具有的可再生、可降解性等性质日益受到重视。废弃物的资源化与可再生资源的利用, 是当代经济与社会发展的重大课题, 也是对当代科学技术提出的新要求。在自然界中, 木质素的储量仅次于纤维素, 而且每年都以 500 亿 t 的速度再生。制浆造纸工业每年要从植物中分离出大约 1.4 亿 t 纤维素, 同时得到 5000 万 t 左右的木质素副产品, 但迄今为止, 超过 95% 的木质素仍以“黑液”直接排入江河或浓缩后烧掉, 很少得到有效利用。高沸醇木质素是本课题组最新研制的一种新型环境友好材料, 它是利用高沸醇溶剂(HBS)法制备纸浆过程中获得的木质素。高沸醇溶剂法是纸浆制备的新工艺, 具有无污染、资源利用充分等特点, 与传统制浆法有本质区别。高沸醇溶剂法制备纸浆与木质素是一种新型的清洁生产工艺, 得到的 HBS 木质素没有经过碱或亚硫酸盐的蒸煮, 较好地保留了化学活性基团, 是一种环境友好材料。

本文研究了 HBS 木质素羟甲基化改性后共沉物和 HBS 木质素环氧化衍生物对 NBR 和氯丁橡胶的改性效果。实验结果表明, 添加 HBS 木质素能改善 NBR 的性能, 尤其是扯断伸长率有

明显的效果, 还有良好的耐老化性能, 明显优于炭黑。HBS 木质素环氧化衍生物应用于氯丁橡胶, 随着环氧氯丙烷用量的增加, 橡胶的扯断伸长率从 601.73% 上升到 1050.23%, 并且橡胶的拉伸强度也得到改善。

1 实验

1.1 高沸醇木质素的羟甲基化和胶乳共沉实验

1.1.1 高沸醇木质素的羟甲基化

将 HBS 木质素溶于适量 10% NaOH 溶液中, 加水稀释至 1000ml, 倒入三口烧瓶中, 加热至 60℃, 缓慢滴入适量甲醛(变量), 保温 0.5h, 反应结束后, 常温下停放过夜, 即完成 HBS 木质素的羟甲基化。

1.1.2 木质素与丁腈橡胶的共沉反应

将(羟甲基化和未羟甲基化)木质素溶于 10% NaOH 溶液, 将溶液置于磁力搅拌仪中, 不断搅拌, 后加入一定量的丁腈橡胶乳液中, 再加入少量的 BPO 作为引发剂, 搅拌一定的时间, 再把混合液加入 80℃ 的硫酸溶液中, 使溶液的 pH 值约为 2~3, 不断搅拌, 后静置, 可明显观察到沉淀物, 真空抽滤, 洗涤, 干燥, 即得木质素与橡胶的共沉物(改性木质素)。

1.1.3 NBR 橡胶添加实验

将 NBR 橡胶在 8" 开炼机上塑炼(辊筒温度 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$), 5 min 后分批加入炭黑和木质素衍生物, 混炼均匀后加硫黄, 再炼 4min 后加入氧化锌、硬脂酸和防老剂, 再塑炼 5min 后加入促进剂和防老剂, 总共塑炼 35 ~ 40min。炼胶结束后硫化, 硫化后制成标准试样, 根据胶料正硫化曲线确定硫化条件为 $160^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ min}$ 。取硫化后的橡胶样片进行性能测试。老化实验: 将标准试样置于热空气老化箱中, 条件是 $120^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 。

配方一: NBR 橡胶 500g; 氧化锌 25g; 硫黄 10g; 硬脂酸 7.5g; 促进剂 DM 7.5g; 促进剂 TMTD 3g; SRF 炭黑 100g; 防老剂 RD 5g。其中 1[#] 另加 SRF 炭黑 100g, 2[#] 另加改性木质素 100g (0mol 甲醛), 3[#] 另加改性木质素 100g (0.3mol 甲醛), 4[#] 另加改性木质素 100g (0.6mol 甲醛)。

配方二: 试样的基本配方 NBR5[#] 为: NBR 26 橡胶 500g; 氧化锌 25g; 硫黄 10g; 硬脂酸 7.5g; 促进剂 DM 7.5g; 促进剂 TMTD 3g; 防老剂 4010 5g; NBR6[#] 另加 HAF 炭黑 200g; NBR7[#] 另加 HAF 炭黑 100g; HBS 改性木质素 100g (0.3mol 甲醛); NBR8[#] 另加改性木质素 200g (0.3mol 甲醛); NBR9[#] 另加 HAF 炭黑 100g, 改性木质素 100g (0.6mol 甲醛); NBR10[#] 另加 HAF 炭黑 100g, 木质素磺酸盐衍生物 100g。

1.2 环氧化 HBS 木质素的制备和氯丁橡胶的改性

1.2.1 环氧化 HBS 木质素的制备

实验采用二次加碱法。将 HBS 木质素与环氧氯丙烷在室温下以不同质量比(1:2, 1:3, 1:4) 混溶, 待完全溶解后加入适量 30% 氢氧化钠, 不断搅拌。后静置 1h, 再加入少量 30% 氢氧化钠并搅拌, 静置 48 ~ 72h 即可得到黑色块状柔软产物。

1.2.2 环氧化 HBS 木质素改性氯丁橡胶样片的制备

先将氯丁橡胶在开炼机上进行塑炼 4 ~ 5min (辊筒温度 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$), 后分批环氧化 HBS 木质素, 混炼均匀再依次加入其它配合剂。炼胶结束停放一天后实施硫化, 硫化后制成标准试样, 再进行性能测试。

基本配方: 氯丁橡胶 100; 氧化锌 5; 硬脂

酸 0.5; 促进剂 NA-22 0.4; MgO 4; 环氧化木质素 变量。

1.2.3 测试表征

1.2.3.1 环氧化 HBS 木质素的红外光谱测试

红外光谱仪, PerkinElmer 公司出品, 型号 SPECTRUM 2000, FT-IR Spectro meter; 取 2mg 样品磨细, 红外灯下烘干, 后采用溴化钾压片进行测试。

1.2.3.2 改性氯丁橡胶的物性测试

在拉力实验机 5 1602 (上岛制作所出品) 进行拉伸实验, 全部参照 GB528 82 进行。

1.2.3.3 橡胶的老化性能测试

恒温老化试验机, 日本 SUGA 试验机株式会社生产。实施老化后再进行拉伸性能测试。老化的实验条件: $100^{\circ}\text{C} \times 7\text{d}$ 。

2 结果讨论

2.1 高沸醇木质素的羟甲基化衍生物和丁腈橡胶乳液胶乳共沉实验

2.1.1 HBS 木质素的羟甲基化

由于 HBS 木质素具有传统木质素的特点, 结构中存在有较多的酚羟基, 使得木质素有可能与醛基缩合, 发生羟甲基化反应。图 1 为 HBS 木质素的红外光谱图, 观察可得, 3400cm^{-1} 附近的峰为羟基(-OH) 的振动, 2930cm^{-1} 处是甲基、亚甲基和次甲基 C-H 的特征峰, 1700cm^{-1} 附近的峰为非共轭羰基和酯基的特征峰, 1600cm^{-1} 、 1510cm^{-1} 、 $1430 \sim 1425\text{cm}^{-1}$ 附近的峰为芳香环的骨架振动, 1460cm^{-1} 为 C-H 的弯曲振动, $1370 \sim 1365\text{cm}^{-1}$ 为芳香环的 C-H 环的伸缩振动, 1270cm^{-1} 附近的峰为愈创木酚环上的 C-O 振动, 1220cm^{-1} 和 1120cm^{-1} 为紫丁香环上的 C-O 振动, 1030cm^{-1} 为仲醇和醚的 C-O 弯曲振动, 900cm^{-1} 以下为芳香环的取代基的振动情况, 855cm^{-1} 和 815cm^{-1} 的波峰说明此木质素上的苯环上 2, 5, 6 位非平面 C-H 振动。

图 2 为羟甲基化 HBS 木质素的红外光谱图。 3400cm^{-1} 处表征羟基伸缩振动峰变强, 2930cm^{-1} 处的吸收峰增强, 表明亚甲基含量增多, 1460cm^{-1} 处表征亚甲基变形振动的吸收峰强度显著提高, 改性后 855cm^{-1} 和 815cm^{-1} 的吸引峰减弱, 可能是由于愈创木基苯环的 5 位上由于引入羟甲基而

造成的影响。综合以上分析, HBS 木质素确实与甲醛发生羟甲基化反应。

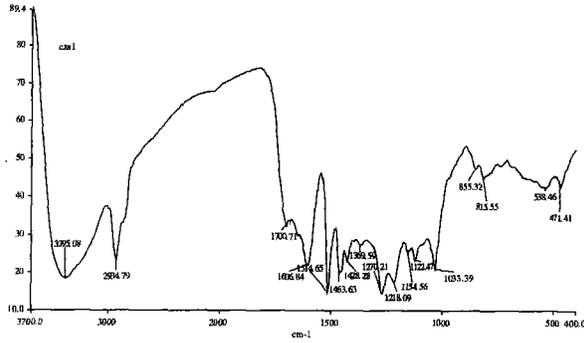


图 1 HBS 木质素的红外光谱图

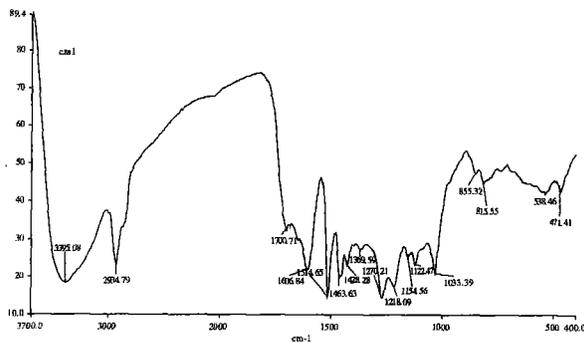


图 2 羟甲基化 HBS 木质素的红外光谱图

2.1.2 改性 HBS 木质素补强丁腈橡胶

木质素与甲醛发生的羟甲基化后, 使得树脂中的羟基, 又能与丁腈橡胶中的腈基直接反应, 导致橡胶交联, 与木质素形成互穿网络结构, 使橡胶获得优异的性能。于是我们对胶料的硫化性能、老化前后的物理性能进行比较。

2.1.2.1 对丁腈橡胶硫化的影响

橡胶基体与木质素相互之间作用力的强弱, 是影响硫化胶模量的重要原因之一, 对木质素进行化学改性以提高反应活性与分散性, 是推动木质素在橡胶材料中广泛应用的有效方法。表 1 是配方一的胶料的硫化特性。从表 1 可以看出, 相对于炭黑, 加入改性 HBS 木质素后, 门尼粘度有所减少, 起硫点和正硫化时间明显上升, 焦烧时间

变长, 硫化速度变快, 而且随着甲醛量的增多, 焦烧时间缩短, 硫化速度变快, 这说明了甲醛的加入有助于硫化, HBS 木质素与橡胶发生了交联反应, 提高了胶料的交联密度。由表 1 可以看出 HBS 木质素经改性后的硫化性能比未经改性后的硫化性能更好。配方一的试样, 可能是配方设计不够合理, 造成起硫点较快, 最终导致硫化不均匀或不充分。

表 1 丁腈橡胶的硫化特性

材料编号	门尼粘度 MS(1+4)100°C ₁₊₄	T ₁₀ /min	T ₉₀ /min	T ₉₀ - T ₁₀ /min
NBR1 [#]	55.3	0.7	0.8	0.2
NBR2 [#]	49.9	1	2	1
NBR3 [#]	48.7	1.1	1.6	0.5
NBR4 [#]	55.1	1.2	1.5	0.3

2.1.2.2 对丁腈橡胶橡胶的性能影响

胶料的硬度、伸长率、拉伸强度、300%定伸应力、撕裂强度和耐热老化性能都与补强剂有密切关系, 与炭黑种类和用量、木质素用量有关, 特别是硬度和伸长率表现更为明显。表 2 是对配方一的试样进行测试的结果。从表 2 可以看出, 用炭黑补强的扯断伸长率达不到 300% 以上, 而用改性 HBS 木质素和炭黑并用补强的丁腈橡胶具有更好的扯断伸长率, 扯断伸长率从 290% 增加到 360%。由于实验采用的是 SRF 炭黑补强, 在拉伸强度没有十分显著的效果。但从表 2 也可得出, 改性木质素和 SRF 并用补强的橡胶的硬度、拉伸强度均可以与 SRF 补强的相媲美, 0.6mol 甲醛改性 HBS 木质素的拉伸强度和撕裂强度均与炭黑补强的相当。另外 HBS 木质素具有比重轻的优点, 只有炭黑比重的 70%, 使橡胶产品具有轻的重量, 但又和炭黑补强剂具有相当的补强效果。甲醛用量的多少也是影响橡胶性能的重要因素, 有经羟甲基化改性的 HBS 木质素的补强效果比未经改性的木质素的好, 因为经过羟甲基化有助于共沉物与丁腈橡胶中的腈基形成交联结构。

表 2 配方一丁腈橡胶样片物性测试结果

材料编号	试样厚度 /mm	比重	拉伸强度 /MPa	100%定伸应力 /MPa	300%定伸应力 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度 /度
NBR1 [#]	2.33	1.155	12.62	3.84	-	290	70
NBR2 [#]	2.19	1.110	8.36	3.32	6.71	360	66
NBR3 [#]	2.06	1.110	8.28	2.86	7.09	360	68
NBR4 [#]	2.36	1.115	9.01	3.24	7.89	345	68

按照配方二的比例制备的样片的测试结果列于表 3。可以看出填充 NBR 橡胶时, 仅添加炭黑扯断伸长率改善不明显, 炭黑与 HBS 木质素改性树脂共用, 效果较好, HBS 木质素改性树脂对改善橡胶制品的扯断伸长率有明显的效果, 从 270% 上升到 540%, 而且拉伸强度与炭黑补强的相当。这可能是 HBS 木质素活性高, 改性后生成的网状高聚物与 NBR 橡胶互相渗透, 形成互穿网络结构所致。与传统造纸得到的木质素磺酸盐相比, HBS 木质素的改性效果更为显著。从橡胶样品测得的硬度来看, 添加木质素改性树脂的样片的硬度都比只添加炭黑的硬度小, 尤其是 NBR9[#] 样品特别柔软, 说明适当改性的 HBS 木质素还可以作为 NBR 橡胶的增塑剂使用, 在高分子材料的设计中高分子型的增塑剂往往会有更好的使用效果。NBR7[#] 与 NBR9[#] 中炭黑的添加量相同, 但两者性质有较大的差异, 表明改变 HBS 木质素的改性程度还可以调节 NBR 橡胶改性的效果。

配方二与配方一所显示的差别, 主要是两者

所用的炭黑的种类不同, 前者为半补强(SRF)炭黑, 后者为高耐磨(HAF)炭黑, 所以在应用 HBS 木质素衍生物改性丁腈橡胶时, 各种助剂的选择也要给予充分考虑。

表 3 配方二丁腈橡胶样品物性测试结果

材料编号	试料厚度 /mm	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度 /度
NBR5 [#]	2.34	2.5	270	80
NBR6 [#]	2.43	21.4	290	73
NBR7 [#]	2.27	14.9	380	69
NBR8 [#]	2.41	14.8	440	68
NBR9 [#]	2.15	9.0	540	59
NBR10 [#]	2.23	10.3	330	68

2.1.2.3 丁腈橡胶硫化胶的老化性能

表 4 是配方一试样进行老化处理后的性能。从表 4 可以看出, 经过老化后, 硫化胶的 100% 定伸应力、硬度明显变大, 撕裂强度、拉伸强度和扯断伸长率明显下降, 而且 SRF 补强的硫化胶的拉伸强度和撕裂强度下降幅度最大。

表 4 配方一丁腈橡胶样品老化处理后的物性

材料编号	试料厚度 /mm	拉伸强度 /MPa	100%定伸应力 /MPa	300%定伸应力 /MPa	扯断伸长率 /%	硬度 /度	撕裂强度 /kN·m ⁻¹
NBR1 [#]	2.47	7.87	5.34	-	150	73	25.91
NBR2 [#]	2.31	6.57	4.35	-	170	68	27.82
NBR3 [#]	2.25	6.75	4.62	-	160	71	28.44
NBR4 [#]	2.31	8.66	5.19	-	200	70	27.71

在老化过程中, 羟甲基化木质素有可能与橡胶进一步发生交联反应, 即后硫化效应, 导致体系交联密度增大, 而且羟甲基化木质素之间可能发生一定程度的固化反应, 导致补强相自身强度的提高, 从而使整个体系的定伸强度和硬度增大, 扯断伸长率下降。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, 使其在大量填充后可显著提高橡胶的耐老化性能, 由表 4 可知, 填充 HBS 木质素的丁腈橡胶的老化性能明显比填充 SRF 炭黑的性能好。

(未完待续)

RCD-II 型

橡 胶 炭 黑 分 散 度 测 定 仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部

电话: 010-68049822 68040705

传真: 010-68016773

E-mail: info@rubberinfo.com.cn