

新材料与新技术

白炭黑/木质纤维素/蒙脱土/丁苯橡胶 复合材料的制备及性能研究

丁国新 程国君 任罗虎 张明旭

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

摘 要 对木质纤维素进行联合改性处理,制备了木质纤维素/蒙脱土补强剂,并部分替代白炭黑,制备了丁苯橡胶复合材料。研究了白炭黑、木质纤维素/蒙脱土补强剂配合比对丁苯橡胶复合材料性能的影响。结果表明:在白炭黑与木质纤维素/蒙脱土补强剂用量配合比为 30:10 条件下,丁苯橡胶复合材料的力学性能最优,拉伸强度 20.65MPa,断裂伸长率 727.40%,邵氏 A 硬度 74.00,撕裂强度 35.60kN/m。木质纤维素/蒙脱土补强剂的加入,可以改善丁苯橡胶复合材料的力学性能和热氧老化性能。

关键词 木质纤维素,蒙脱土,白炭黑,丁苯橡胶,力学性能

Study on property of SiO₂/lignocellulose/montmorillonite/sryrene-butadiene

Ding Guoxin Cheng Guojun Ren Luohu Zhang Mingxu

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology,
Huainan 232001)

Abstract The lignocellulose/montmorillonite reinforcing agent was prepared by the modified lignocellulose and montmorillonite. The lignocellulose/montmorillonite reinforcing agent can be used as rubber reinforcing agent partially to replace SiO₂. Then, The sryrene-butadiene rubber composite was prepared. The effects of the ratio of SiO₂/lignocellulose/montmorillonite on the properties of composites were studied. The results showed that the mechanical properties of composites were the best when the ratio of SiO₂/lignocellulose/montmorillonite was 30 : 10, the tensile strength was 20.65MPa, the elongation at break was 727.40%, shore A hardness was 74.00, the tear strength was 35.60kN/m. With the addition of lignocellulose/montmorillonite reinforcing agent, mechanical and thermal aging performance of composites were improved.

Key words lignocellulose, montmorillonite, SiO₂, sryrene-butadiene rubber, mechanical property

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 种成分组成,此外还有一些可溶性或弱极性的提取物^[1-4]。为了提高木质纤维素的利用率,首先需要对木质纤维素原料进行适当的预处理,这样可以降低纤维素的结晶度,增加木质纤维素的多孔性和比表面积,从而提高木质纤维素的活性^[5-6]。

木质纤维素预处理的方法有物理法、生物法和化学法等。化学法主要是破坏纤维素的结晶结构、半纤维与木质素之间的共价键以及纤维素和木质素

之间的化学键。常用的化学预处理方法主要有碱处理、酸处理、氧化处理和有机溶剂处理。物理法使用最多的是机械粉碎法,原料在切割、碾压和粉碎等外力的作用下,粒径变小,平均聚合度和结晶度大大降低。对木质纤维素进行单一的预处理很难达到理想的效果,所以需要多种预处理方法一起使用,互相补充。

本研究对木质纤维素采用联合预处理,先对木质纤维素进行碱处理,然后以蒙脱土为原料制备木质纤维素/蒙脱土补强剂,再对制备的补强剂进行机

基金项目:安徽省高校自然科学重点研究项目(KJ2016A187);安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2018015)

作者简介:丁国新(1979-),男,硕士,副教授,主要从事橡胶复合材料的制备及性能研究。

械粉碎处理。最终制得的补强剂代替部分白炭黑增强丁苯橡胶,探究白炭黑、木质纤维素/蒙脱土补强剂的配合比对丁苯橡胶复合材料性能的影响,以期找到一种新的利用木质纤维素的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁苯橡胶(SBR-1502),锦湖化工有限公司;白炭黑(Z-195Gr),确成硅化学股份有限公司;木质纤维素,武汉华东化工有限公司;蒙脱土(DK-3),浙江丰虹粘土有限公司;硫磺,安庆市华成硫磺有限公司;促进剂 TMTD、促进剂 NS,山东尚舜化工有限公司;硬脂酸,江苏中鼎化学有限公司;氢氧化钠(NaOH)、氧化锌,山东海化金钟锌业有限公司;防老剂 4020,山东圣美化学科技有限公司;硅烷偶联剂 Si-69,广东杜巴新材料科技有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;恒温油浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;开放式炼胶机(XK-160 型),江阴市华丰橡胶有限公司;平板硫化机(350×350 型),郑州鑫和机器制造有限公司;无转子硫化仪(KY6002 型),江都市开源试验机械厂;行星球磨机(ND6-4L 型),广州市万里河科技仪器有限公司;万能试验机(WDW-50 型),深圳市凯强利试验仪器有限公司;高速万能粉碎机(LD-T400A 型),上海顶帅电器有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),上海自九量具有限公司;老化试验箱(JW-402A 型),上海基伟试验仪器设备有限公司;热重分析仪(TGA, STA449F3 型),德国耐驰公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800 型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 木质纤维素/蒙脱土补强剂的制备

首先配制 2% 的 NaOH 水溶液,加入一定质量的木质纤维素,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌形成木质纤维素悬浮液;然后称取一定质量的蒙脱土,木质纤维素与蒙脱土的质量配合比为 1 : 4,加入去离子水,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌形成蒙脱土悬浮液;将 2 种悬浮液混合,采用恒温油浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)(80±1)℃ 搅拌 4h;将所得产物过滤并洗至中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)90℃ 烘 48h,将烘干的产物采用行星球磨机(ND6-4L 型,广

州市万里河科技仪器有限公司)球磨,再过 120 目筛,最终得到木质纤维素/蒙脱土补强剂^[7-8]。

1.2.2 丁苯橡胶复合材料的制备

丁苯橡胶复合材料基本配方见表 1。白炭黑与木质纤维素/蒙脱土补强剂不同用量配方见表 2。根据表 1、表 2 的配方进行丁苯橡胶复合材料的制备。采用开放式炼胶机(XK-160 型,江阴市华丰橡胶有限公司)升温至 50℃ 左右,然后依次称取丁苯橡胶(SBR-1502)、氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020、促进剂 NS、白炭黑、硅烷偶联剂 Si-69、木质纤维素/蒙脱土补强剂加入进行混炼,混炼时间 20min 左右,然后下片于室温停放 12h,再将一段混炼胶进行混炼并加入促进剂 TMTD 和硫磺。将制得的混炼胶采用平板硫化机(350×350 型,郑州鑫和机器制造有限公司)进行硫化,硫化条件为 155℃,压力 12MPa,即制得不同配合比的丁苯橡胶复合材料。

表 1 丁苯橡胶复合材料基本配方

配料名称	用量/份	配料名称	用量/份
丁苯橡胶(SBR-1502)	100.0	促进剂 NS	1.0
氧化锌	5.0	硫磺	2.0
硬脂酸	2.0	促进剂 TMTD	0.5
防老剂 4020	2.0	偶联剂 Si-69	6.0

表 2 白炭黑与木质纤维素/蒙脱土补强剂不同用量配方

配方	1	2	3	4	5
白炭黑(Z-195Gr)用量/份	40	35	30	25	20
木质纤维素/蒙脱土补强剂用量/份	0	5	10	15	20

1.3 样品的测试

按照 GB/T 16584—1996,采用无转子硫化仪(KY6002 型,江都市开源试验机械厂)对样品进行硫化性能测试,上下模温度均设定为 155℃,时间为 20min。按照 GB/T 528—2009、GB/T 529—2008,采用万能试验机(WDW-50 型,深圳市凯强利试验仪器有限公司)分别对样品进行拉伸应力应变性能(拉伸速度为 25mm/min)、撕裂强度(拉伸速度为 500mm/min)测试。按照 GB/T 531—2008,采用邵氏硬度计(LX-A 型,上海自九量具有限公司)对样品进行邵氏 A 硬度测试。按照 GB/T 3512—2001,采用老化试验箱(JW-402A 型,上海基伟试验仪器设备有限公司)对样品进行热氧老化测试,老化条件为 70℃,72h,老化后的性能测试同上。采用热重分析仪(TGA, STA449F3 型,德国耐驰公司)对样品

进行热重分析,室温~700℃,升温速率 10℃/min,氮气气氛,氮气流速为 40mL/min。采用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800 型,日本日立公司)观察样品的微观形貌,加速电压 3.0kV。

2 结果与讨论

2.1 硫化性能分析

丁苯橡胶复合材料的硫化特征参数见表 3。从表 3 可知,随着木质纤维素/蒙脱土补强剂用量的逐渐增加,丁苯橡胶复合材料的焦烧时间(T_{10})呈先增加后下降态势,正硫化时间(T_{90})呈平稳增加态势,最大扭矩和最小扭矩呈先升高后降低态势,随着木质纤维素/蒙脱土补强剂逐渐替代白炭黑,最小扭矩较未替代前有所增加,胶料的流动性变差;在木质纤维素/蒙脱土补强剂替代白炭黑不超过 15 份条件下,补强体系与橡胶基体之间的相互作用较好,提高了最大扭矩,焦烧时间、正硫化时间较未替代前增加,正硫化时间增加更明显,表明木质纤维素/蒙脱土补强剂的加入延缓了橡胶的硫化。这是因为随着替代白炭黑逐渐增加,木质纤维素/蒙脱土补强剂中的蒙脱土的量逐渐增大,而蒙脱土可以吸附硫磺、活化剂和促进剂,因此橡胶的硫化效率变慢^[9-10]。

表 3 丁苯橡胶复合材料的硫化特征参数

硫化特征参数	配方				
	1	2	3	4	5
焦烧时间/min	2'18.6	3'01.2	3'57.0	3'37.2	2'45.0
正硫化时间/min	4'34.2	4'24.6	9'56.4	12'50.4	13'51.0
最大扭矩/(N·m ⁻¹)	0.443	0.697	0.660	0.861	0.691
最大扭矩/(N·m ⁻¹)	1.958	1.943	2.084	2.103	1.882

2.2 力学性能分析

丁苯橡胶复合材料的力学性能见表 4。从表 4 可知,随着木质纤维素/蒙脱土补强剂用量的逐渐增加,丁苯橡胶复合材料的邵氏 A 硬度、断裂伸长率逐渐升高,拉伸强度、撕裂强度先升后降,在添加 10 份木质纤维素/蒙脱土补强剂和 30 份白炭黑(见表 2 配方 3)条件下,丁苯橡胶复合材料的力学性能最优,拉伸强度 20.65MPa,断裂伸长率 727.40%,撕裂强度 35.60kN/m,邵氏 A 硬度 74.00。其原因可能是白炭黑、木质纤维素/蒙脱土补强剂总的填充量是一定的,当木质纤维素/蒙脱土补强剂逐渐替代白炭黑时,替代量不超过 15 份,白炭黑的量逐渐减少,白炭黑团聚的机会大大降低,白炭黑和木质纤维素/蒙脱土补强剂在丁苯橡胶中具有很好的分散性,与

橡胶基体间的相互作用力较强,表明白炭黑、木质纤维素/蒙脱土补强剂并用补强体系好于白炭黑单独补强体系;但是在木质纤维素/蒙脱土补强剂替代量超过 20 份条件下,其自身团聚的机会大大增加^[11],反而导致力学性能下降。

表 4 丁苯橡胶复合材料的力学性能

力学性能	配方				
	1	2	3	4	5
邵氏 A 硬度/度	72.10	73.90	74.00	74.90	76.10
拉伸强度/MPa	17.80	18.49	20.65	18.38	17.06
断裂伸长率/%	625.60	683.10	727.40	798.00	844.00
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33.30	34.50	35.60	33.90	34.40

2.3 热氧老化性能分析

丁苯橡胶复合材料的热氧老化性能见表 5。从表 5 可知,经过 70℃、72h 的热氧老化后,丁苯橡胶复合材料的拉伸强度、邵氏 A 硬度和撕裂强度与老化前相比基本保持不变,个别反而升高,断裂伸长率下降。尤其是在 10 份木质纤维素/蒙脱土补强剂替代白炭黑(见表 2 配方 3)条件下,橡胶复合材料的力学性能保持最优,拉伸强度 20.92MPa,断裂伸长率 607.60%,撕裂强度 37.30kN/m,邵氏 A 硬度 74.90,表明木质纤维素/蒙脱土补强剂的加入有助于提高丁苯橡胶的热氧老化性能。原因可能是:木质纤维素/蒙脱土补强剂替代白炭黑,白炭黑团聚的机会大大降低,木质纤维素/蒙脱土补强剂、白炭黑与丁苯橡胶分子链相互作用更加牢固;同时蒙脱土的层状结构对氧有阻隔作用^[12],延缓氧气进入橡胶复合材料内部。

表 5 丁苯橡胶复合材料的热氧老化性能

老化前后	配方	邵氏 A 硬度/度	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
老化前	1	72.10	17.80	625.60	33.30
	2	73.90	18.49	683.10	34.50
	3	74.00	20.65	727.40	35.60
	4	74.90	18.38	798.00	33.90
	5	76.10	17.06	844.00	34.40
老化 72h 后	1	73.50	17.62	473.50	33.90
	2	74.30	19.28	554.60	35.70
	3	74.90	20.92	607.60	37.30
	4	74.60	18.71	675.30	34.60
	5	75.70	16.60	808.40	34.20

2.4 SEM 分析

丁苯橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,替代前,白炭黑在橡胶基体中分散性较好,没有大的团聚出现,白炭黑包埋在丁苯橡胶基体中。从图 1(b)、图 1(c)可以看出,木质纤维素/蒙脱土补强剂与白炭黑组成的补强体系在橡胶基体中有良好的分散性,与基体的相容性较好。从图 1(d)可以看出,在木质纤维素/蒙脱土补强剂用量达到 20 份条件下,在橡胶复合材料的拉伸断面上出现大的团聚颗粒及脱落后形成的孔洞,也与力学性能的变化趋势相符合。

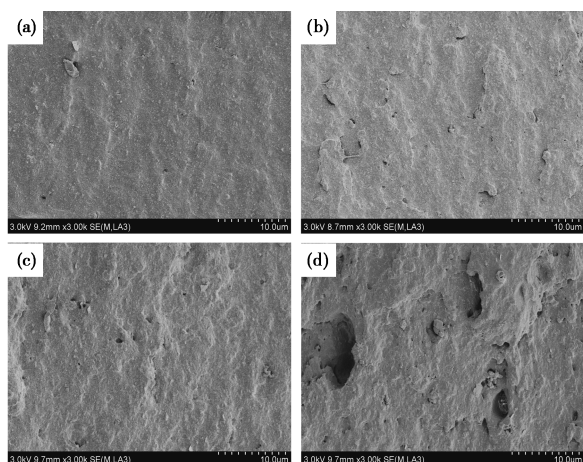


图 1 丁苯橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图
[(a)配方 1; (b)配方 2; (c)配方 3; (d)配方 5]

2.5 热重分析

丁苯橡胶复合材料的热重曲线见图 2。丁苯橡胶复合材料的热重数据见表 6。从图 2 和表 6 可知,随着木质纤维素/蒙脱土补强剂替代白炭黑量逐

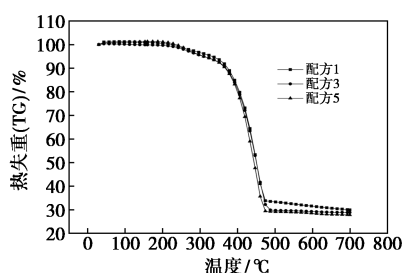


图 2 丁苯橡胶复合材料的热重曲线图

表 6 丁苯橡胶复合材料的热重数据

配方	质量损失 5% 的温度/°C	质量损失 50% 的温度/°C	残留量/%
1	332.41	451.62	29.95
3	306.38	450.73	28.86
5	305.72	443.62	27.84

渐增加,丁苯橡胶复合材料失重 5% 的温度、失重 50% 的温度及残留量都呈下降趋势,配方 3 丁苯橡胶复合材料失重 5% 的温度、失重 50% 的温度分别为 306.38℃、450.73℃,残留量为 28.86%,与配方 1 丁苯橡胶复合材料相比失重 5% 的温度、失重 50% 的温度、残留量分别下降 8%、0.2%、4%。这是因为随着木质纤维素/蒙脱土补强剂用量的增加,则白炭黑的量随之下降,而木质纤维素/蒙脱土补强剂中的木质纤维素的分解温度偏低,从而导致丁苯橡胶复合材料的失重 5% 的温度下降比较明显;但是随着温度的升高,蒙脱土的片层结构可以阻隔热量的传递^[13],同时可以保护层间的木质纤维素,所以丁苯橡胶复合材料在失重 50% 条件下的温度变化不明显。

3 结论

以木质纤维素/蒙脱土补强剂部分替代白炭黑补强丁苯橡胶,白炭黑和木质纤维素/蒙脱土补强剂有良好的协同补强效应,木质纤维素/蒙脱土补强剂在橡胶基体中分散性较好,与橡胶基体有较强的界面结合,而且改善了橡胶复合材料的热氧老化性能。在白炭黑与木质纤维素/蒙脱土补强剂用量配合比为 30:10 条件下,丁苯橡胶复合材料的力学性能最优,拉伸强度 20.65MPa,断裂伸长率 727.40%,邵氏 A 硬度 74.00,撕裂强度 35.60kN/m。采用白炭黑与木质纤维素/蒙脱土补强剂合适的用量配合比,使得白炭黑团聚的机会大大降低,木质纤维素/蒙脱土补强剂、白炭黑与丁苯橡胶分子链相互作用更加牢固,同时蒙脱土的层状结构对氧有阻隔作用,延缓了氧气进入橡胶复合材料内部,提高了丁苯橡胶的力学和热氧老化性能。

参考文献

- [1] 彭志远, 谌凡更. 木质纤维素基高分子材料的研究进展[J]. 高分子材料与科学, 2009, 25(8): 167-170.
- [2] 朱晨杰, 张会岩, 肖睿, 等. 木质纤维素高值化利用的研究进展[J]. 中国科学(化学), 2015, 45(5): 454-478.
- [3] 王莹春, 曾超敏, 鹿现哲, 等. 催化剂在木质纤维素液化中的应用的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 174-179.
- [4] Nadir Ayrimis, Alperen Kaymakci. Mechanical performance of composites based on wastes of polyethylene aluminum and lignocellulosics[J]. Composites (Part B), 2013, 47: 150-154.
- [5] 赵律, 李志光, 李勇辉, 等. 木质纤维素预处理技术研究进展[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(5): 5-8.

(下转第 54 页)