

# 木质素在橡胶中的应用研究进展

喻 鹏, 蒋 灿, 姚晓杰, 何 慧\*, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

**摘要:**木质素是地球上最丰富的生物材料之一,其基本单元为9-碳苯酚丙烷(香豆醇、松柏醇和芥子醇),这些单元通过不同类型的键连接在一起形成一个多酚类芳香族聚合物。作为造纸工业的主要废弃物,木质素成本低廉,目前主要用作低附加值的燃料,其开发价值还没有得到充分利用。将木质素用于填充改性橡胶既经济又环保,其不仅有补强的效果,还有偶联、抗氧防老、阻燃的作用,可部分代替炭黑。本文将对木质素的改性、橡胶/木质素复合材料的制备方法 & 研究进展进行综述,并对橡胶/木质素复合材料研究的挑战和机遇进行了展望。

**关键词:**木质素; 橡胶; 改性; 复合材料

## 引言

木质素约占地球上生物质材料总量的25%~30%<sup>[1~4]</sup>,在自然界中的丰度仅次于纤维素,但木质素的结构远比纤维素复杂,至今还没有搞清楚其全部细节<sup>[5]</sup>。工业木质素通常来自造纸工业的副产品,自然界的生物能有约40%的生物能储存在木质素中,木质素的热值较高,固木质素通常作为一种低附加值的燃料燃烧,除当燃料以外,木质素的利用不到其应回收的5%<sup>[6]</sup>。木质素在橡胶中有补强、阻燃、防老的效果,将木质素利用到橡胶中不仅可以利用好木质素废料,而且能节省炭黑和橡胶资源,实现固体废弃物的高附加值利用,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<sup>[7]</sup>,木质素符合上述特点,在橡胶填料的产业化深具潜力。

目前以工业木质素为主要原料的产品,在性能上还难以与石油为原料生产的产品竞争,木质素补强橡胶存在着纯化、改性工艺复杂等不足之处,其补强效果通常比不上炭黑等传统填料,即使达到炭黑的水平,所用的工艺也往往过于复杂。同时,由于不同植物、不同地域甚至不同季节的植物的木质素并不完全相同,而且从植物中获得木质素的工艺方法也不尽相同,最终导致不同来源的木质素的结构、纯度、分子量及其分布相差较大,木质素尚无类似炭黑的严格而统一的牌号分类的规范,故不同文献报道的木质素补强效果相差甚远,甚至完全相反。国内仅张仲伦等将木质素高填充量地用于高压丁腈胶管中<sup>[8]</sup>,国际上木质素在橡胶领域,尤其是非极性的天然、丁苯橡胶领域,也未见工业化应用的报道。木质素在未来橡胶工业中的应用机遇与挑战并存。

## 1 木质素作为补强剂填充橡胶

粒径、结构和表面活性是填料补强橡胶的三要素,填料在橡胶基体中分散粒径尺寸越小、与橡胶的相容性越高、与橡胶界面作用越强,补强效果就越好。木质素的结构中含有大量的羟基,据估计,木质素的氢键键能大约在2~5kcal/mol之间,一个木素结构单元平均能形成2.5~3个氢键,对于一个聚合度为50的木素结构来说,其氢键键能为共价键的4~5倍<sup>[9]</sup>,其固有的强烈的氢键是木质素分散不良的关键。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.004

收稿:2014-07-07;修回:2014-10-08;

基金项目:国家自然科学基金(U1134005/L04);

作者简介:喻鹏(1988-),男,博士研究生,从事橡胶材料的研究;

\* 通讯联系人:E-mail: pshuihe@scut.edu.cn.

与此同时,木质素与非极性橡胶的界面相容性不理想。有学者认为,目前的木质素改性制备方法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和木质素与非极性橡胶之间的相容性<sup>[7]</sup>。改善木质素在橡胶中的分散性和提高木质素/橡胶界面相互作用都是需要深入研究的方向。本文通过橡胶/木质素的制备工艺如传统的干混工艺、胶乳共沉工艺、湿混工艺与热炼工艺、机械预处理工艺等为主线,同时穿插着不同木质素改性的方法进行介绍,要制备性能优良的木质素/橡胶复合材料往往需要不同工艺的联用。

### 1.1 传统的干混工艺

干混工艺是直接将木质素制备成类似炭黑的干态粉末形式的产品,并与橡胶通过机械混合的制备工艺,类似于通用填料炭黑、白炭黑填充补强橡胶的加工方法。其优点是方便,效率高,可充分利用现有的橡胶加工设备,易于大规模工业化生产。缺点是补强效果差,木质素分散效果不佳,木质素与非极性橡胶的相容性不理想。木质素含有丰富的酚羟基、羟基,有利于进行各种接枝共聚等化学改性的进行。化学改性有利于木质素的分散以及与橡胶的结合,以研究较为充分的甲醛改性木质素(即羟甲基化木质素)为例,其优点有<sup>[7]</sup>:(1)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;(2)使木质素小分子进行扩链反应,提高木质素本体强度;(3)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的化学结合。干混之前或过程之中需要对木质素进行改性,否则单纯的干混往往是没有任何补强效果的<sup>[10]</sup>。

Bahl<sup>[11,12]</sup>使用硫酸盐木质素填充异戊橡胶,发现极性的木质素会显著地影响橡胶的硫化,降低交联密度,同时木质素粒子团聚比较严重,使得木质素对自补强型的异戊橡胶补强效果不明显,同时发现不同促进剂与硫磺的比例对木质素的补强橡胶有较大的影响;作者又使用木质素磺酸盐补强丁苯橡胶,先通过环己胺改性木质素磺酸盐以降低木质素的极性,同时减小了木质素粒子的尺寸,改善了木质素的分散性,增加了木质素与非极性丁苯橡胶的相容性,发现随着改性剂环己胺的量增加,焦烧时间缩短,交联密度、拉伸强度、100%的定伸应力、断裂伸长率增大,改性的木质素磺酸盐对非自补强型的丁苯橡胶有较好的增强效果。

Alexy等<sup>[13]</sup>将木质素磺酸盐用于丁苯胶和天然胶的补强,发现木质素焦烧时间,正硫化时间和交联密度下降,木质素的加入使得拉伸强度,断裂伸长率增加,加入增塑剂后,材料性能进一步提高。

Kosikova等<sup>[14]</sup>研究了木质素通过干混的方式填充丁苯橡胶,发现木质素是一种活性填料,木质素不仅影响硫化,而且可以提高丁苯橡胶的力学性能。当木质素从20phr到50phr时,硫化胶的力学性能得到了显著的提高,100%的定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率均增大,通过红外测试木质素和硫化胶中抽提的木质素发现,木质素与丁苯胶界面发生相互作用。

许金仙、程贤魁等<sup>[15]</sup>将高沸醇木质素当作一种酚类与环氧氯丙烷进行环氧化改性,并将改性后的产物作为一种硫化交联剂和补强剂应用于氯丁橡胶,考察其对氯丁橡胶的硫化与补强作用机理,发现其对氯丁橡胶有良好的补强和交联作用。

徐建双等<sup>[16,17]</sup>利用木质素代替部分苯酚合成木质素酚醛树脂(LPF),将其分别与丁腈橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶共混,制备出木质素酚醛树脂/橡胶复合材料,并系统地研究了木质素酚醛树脂/橡胶复合材料的结构性能,发现LPF有较好的补强作用,对橡胶的加工性能也有提升。

Frigerio等<sup>[18]</sup>分析了蒸汽爆破的粗木质素和提纯后的纯化木质素以及商品化的木质素的组分,发现粗木质素中含有大量的杂质(如灰分和多糖),采用六亚甲基四胺改性木质素,将该性木质素在天然橡胶中部分替代炭黑。结果发现,改性的商品化木质素和改性的纯化木质素的补强效果好于未改性的纯化木质素,但所用的木质素均达不到炭黑的补强效果,木质素在橡胶中的分散差,与橡胶的相容性不好。

丁国新等<sup>[19]</sup>探索了碱木素羟甲基化改性的最佳工艺,将羟甲基化改性的木质素填充于天然橡胶之中,发现改性后的碱木素粒径变小,呈不规则的块状结构,同时粗糙度增加,提高了碱木素粒子和天然橡胶的亲合力;碱木素的加入对材料的热稳定性影响不大,通过橡胶加工性能分析表明:碱木素经改性后,

其在天然橡胶中分散性和相容性得到了改善,复合材料的储能模量、损耗模量和损耗因子增加,是一种性能优异的减震材料。

Setua 等<sup>[20]</sup>使用过氧化苯甲酰对木质素进行表面改性,并与丁腈橡胶共混。发现改性后的木质素可使得橡胶的机械性能、耐油和热稳定性得到改善。将改性木质素的补强效果与传统的填料酚醛树脂、炭黑对比,结果发现:在橡胶的物理机械性能方面,改性木质素优于酚醛树脂但差于炭黑;在橡胶耐油性方面,改性木质素优于炭黑;在橡胶的热稳定性方面,改性木质素优于酚醛树脂和炭黑。

杨军等<sup>[21]</sup>通过在木质素的羟甲基化反应中添加丙酮,有效地封闭了木质素分子中的酚羟基,而且使木质素的羰基含量增大,可显著降低氢键作用,每 100g 木质素用 10mL 丙酮可使比表面积提高 10 倍以上,提高了木质素的粉末化程度,并将其用于溴化丁基橡胶中,发现改性后的木质素有明显的补强作用。

陈朝晖等<sup>[22]</sup>在碱性条件下将木质素与甲醛、甲胺通过 Mannich 反应,木质素经胺甲基化制备了胺甲基化木质素,发现胺甲基化木质素对卤化丁基橡胶有明显的交联和补强作用,不仅可以使得胶料配方大为简化,而且节省了生胶和配合剂。

潘少波等<sup>[23]</sup>将 180 目的木质素、高耐磨炭黑各 20 份并用补强天然橡胶和丁苯橡胶,发现在木质素/炭黑/丁苯胶体系中,性能比仅用炭黑的差,但却比木质素填充的好。在木质素/炭黑/天然胶体系中,拉伸强度与仅用炭黑的相近,比仅用木质素的高;断裂伸长率比仅用炭黑的大,与仅使用木质素的接近;但并用体系的永久形变比单独使用炭黑或木质素的都大。并用木质素、炭黑可在一定程度上优势互补。

张静等<sup>[24,25]</sup>发现木质素类化合物在橡胶中起着偶联剂的作用,性能优于硅烷偶联剂 KH-590;还对黑液提取木质素过程中的温度、时间、搅拌速度、酸化剂种类和用量进行了研究,选择了最优的条件,获得超细木质素颗粒在 150~300nm 之间,将木质素与橡胶干混后,由于超细木质素粉末具有良好分散性,可显著地增大两相接触面积,使界面结合力增强,从而有力地限制了橡胶大分子的运动,使强度上升,而且木质素有利于橡胶的耐磨性能的提高。

李航等<sup>[26]</sup>将  $\alpha$ -甲基丙烯酸锌加入到丁腈橡胶/木质素体系中,发现  $\alpha$ -甲基丙烯酸锌可以降低硫化反应活化能、提高硫化胶的交联密度和耐热氧老化性能,同时还可提高 100% 的定伸应力、硬度和压缩永久变形,但对其它力学性能影响不大。

王迪珍等<sup>[27]</sup>将木质素经甲醛改性后,将其用于丁腈橡胶中,随着木质素的增加,胶料的正硫化时间略有延迟,而其硫化胶具有优良的耐油、耐老化性能及力学性能。适量的木质素可降低玻璃化转变温度,有利于橡胶的耐低温性能。

尹小明、吕晓静等<sup>[28]</sup>研究了羟甲基化木质素对溴化丁基橡胶的硫化特性和物理性能的影响。首先对木质素进行羟甲基化改性,在愈创木基上的酚羟基的邻空位上引入羟甲基,发现改性后的木质素兼有硫化和补强的效果;随着羟甲基化木质素用量增大,胶料的最小转矩和最大转矩均增大,焦烧时间和硫化速率常数变化不大,正硫化时间缩短,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,橡胶的综合物理性能最佳。

Pan 等<sup>[29]</sup>发现木质素经乙二醛和环氧氯丙烷改性后,其比表面积增大约 10 余倍,并将木质素部分替代炭黑用于橡胶中,随着木质素的添加量增多,橡胶的硬度减小,耐磨性下降,300% 定伸模量下降,断裂伸长率变化不大,而回弹性能变好。

莫贤科等<sup>[30]</sup>用酶解木质素部分替代炭黑,考察对丁腈橡胶(NBR)的补强性能影响,发现随着木质素逐步替代炭黑,炭黑/木质素/NBR 硫化胶的综合力学性能逐渐下降。热重和差示扫描量热分析表明,随着木质素逐步替代炭黑,胶料的热稳定性有所下降;扫描电镜显示,硫化胶的拉伸断面逐渐变得不规则,胶料的缺陷增多。木质素与 NBR 的界面相互作用弱于炭黑/NBR 之间相互作用。热氧老化的结果显示,未添加防老剂的炭黑/木质素/NBR 橡胶,经 100℃ 老化 72h 后的力学性能保持率仍可达 70%~90%,木质素具有良好的抗热氧老化性能。

Bahl<sup>[12,31]</sup>首先将木质素磺酸盐与炭黑溶于水中,超声分散后缓慢地除去水分,烘干,制备木质素磺酸

盐炭黑复合体,发现木质素通过与炭黑的  $\pi$ - $\pi$  相互作用而包覆在炭黑的表面,并将木质素/炭黑复合体用于丁苯橡胶中,相比于纯炭黑,木质素的加入显著减小了炭黑填料的网络化程度、橡胶的 payne 效应以及滚动阻力。当木质素:炭黑=1:9时,力学性能较好。当进一步使用聚丁烯接枝聚五氟苯乙烯作为偶联剂,橡胶的性能进一步提高。

吴美丹等<sup>[32]</sup>通过糠醛渣经硫酸盐法高温蒸煮分离出木质素,经过盐酸洗涤提纯木质素,然后用喷雾干燥得到木质素粒子,最后通过高温碳化得到炭黑。将所制备的木质素炭黑补强丁苯橡胶,发现木质素炭黑的补强效果与商品化的炭黑 N990 相近,而不及 N330。通过电镜分析知木质素炭黑在橡胶中的分散不好,粒径较大,与橡胶界面的相容性差。

## 1.2 木质素/胶乳共沉工艺

木质素/胶乳共沉法是将木质素分散在碱溶液中,与胶乳混合而形成稳定的悬浮体系,经过共沉、洗涤、干燥,得到木质素/胶乳复合材料。由于木质素与橡胶在乳液中均匀混合,二者混合分散效果好,这种均匀分散在共凝聚时被固定下来,并在后续的加工工艺中继续保持,从而形成分散良好的木质素/胶乳复合材料。其优点是木质素在橡胶中的分散较好,补强效果较好;缺点是共沉工艺复杂,缓慢的过滤和干燥速率,制备效率低下,而且胶乳和黑液昂贵的运输费用使共沉失去了商业上的吸引力<sup>[9]</sup>。

早在 1946 年,Keilen 等<sup>[33]</sup>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较好,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。

Griffith 等<sup>[34]</sup>通过木质素天然橡胶胶乳共沉的方法,发现木质素可大量填充,材料的拉伸强度、回弹性好于炭黑,而硬度小于炭黑补强的天然胶,耐老化性能也较佳。但木质素会显著的影响硫化。

王迪珍等<sup>[35]</sup>用木质素溶于质量分数为 0.1mol/L 的氨水中,加入甲醛,于 60℃ 下保温 0.5h,静置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。

许金仙等<sup>[36]</sup>研究了高沸醇木质素经羟甲基化改性后与丁腈胶乳共沉,发现改性木质素与丁腈胶乳共沉能提高丁腈橡胶的性能,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的丁腈胶。

Wang 等<sup>[37]</sup>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。

李海江等<sup>[38]</sup>将木质素溶于碱液之中,与天然胶乳复合形成互穿网络结构再通过共沉法制得木质素/天然橡胶复合物,将其部分替代白炭黑用于充油的丁苯橡胶之中,发现木质素/天然橡胶复合物对丁苯橡胶具有良好的补强作用,其拉伸强度及断裂伸长率均得到一定改善,动态热机械性能分析研究发现该复合物部分代替白炭黑后,橡胶材料的滚动阻力及耐寒性均可得到改善,但抗湿滑性能有一定程度下降。

李海富等<sup>[39]</sup>采用共沉方法制备天然橡胶/木质素复合材料,先用甲酸共沉天然橡胶/木质素,制备不同木质素份数的 NR/木质素母胶,随后加入炭黑混炼,研究了木质素用量对天然橡胶以及炭黑胶料性能的影响。结果表明,当木质素用量在 20 份以内时,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度提高。而木质素添加量过多后,会导致炭黑分散性变差,胶料的加工安全性、耐磨性、耐老化性和定伸应力下降。

Jiang 等<sup>[40]</sup>通过聚二甲基二烯丙基氯化铵对木质素进行修饰,发现聚二甲基二烯丙基氯化铵与木质素之间有强烈的相互作用,然后与天然胶乳共沉实现了木质素在天然橡胶中的纳米分散,修饰后的木质素有利于促进硫化,提高材料的热稳定性和力学性能。

Jiang 等<sup>[41]</sup>先制备阳离子木质素(CL),采用蒙脱土薄片层(MMT)作为平面模板吸附 CL,从而制备了厚度为 5nm 可稳定分散在水中的 CL-MMT 纳米片,随后用丁苯胶乳与 CL-MMT 絮凝共沉,并在开炼过程中加入界面改性剂腰果酚缩水甘油醚,结果表明,CL-MMT 可显著提高丁苯橡胶的力学性能。

## 1.3 湿混工艺与热炼工艺

相对于传统的干混工艺,湿混工艺是将保留一定比例水分(质量分数约为 50%)的木质素直接与橡

胶混炼。湿混工艺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和团聚,从而达到良好分散的目的。热炼工艺(又称动态热处理工艺)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。在热炼过程中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,同时除去胶料中的水分。湿混与热炼往往联用。

湿混工艺缺点是:(1)工艺复杂,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;(2)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<sup>[42,43]</sup>。热炼缺点是:(1)工序复杂,对温度要求较为严格,一般的工业化混炼温度难以满足要求,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;(2)橡胶材料在高温下热炼容易发生分子链断链、降解,从而导致力学性能下降,故需严格控制热炼时间、温度。

早在 1978 年, Kumaran 等<sup>[42]</sup>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。大部分的水,则可以在混炼过程及共混后放置过夜后脱除。

李航等<sup>[44]</sup>使用热处理工艺改善了木质素在丁苯橡胶中的分散,并使体系硫化活化能上升,硫化反应速率常数下降,硫化胶交联密度增加,玻璃化温度升高,损耗因子增大近一个数量级,经热处理后,橡胶的综合力学性能显著提高。

杨军等<sup>[45]</sup>探索了羟甲基化木质素对溴化丁基橡胶的补强效果,发现在羟甲基化木质素中加入 45% 的水可有效提高其补强性能,同时对混入羟甲基化木质素的胶料进行动态热处理(100℃)可使羟甲基化木质素在溴化丁基橡胶分子链上接枝,有效地提高了硫化胶力学性能。

吕晓静等<sup>[46]</sup>采用六次甲基四胺改善木质素与丁腈橡胶之间相容性,先在室温下上塑炼丁腈橡胶,加木质素后在热炼机(150℃)下热炼。接着在室温下加入其它橡胶配合剂,然后硫化。发现六次甲基四胺在加热的条件下会产生亚甲基自由基,与木质素酚羟基邻位反应,形成类似酚醛树脂的结构,也可与丁腈橡胶分子链生成脒,可通过这种反应加强其与 NBR 间的界面结合力,从而达到更好的补强效果。当加入 10 份六次甲基四胺时,硫化胶拉伸强度和撕裂强度比未加时分别提高近 1.5 倍和 1 倍。

蒋挺大等<sup>[47]</sup>从造纸黑液中提取木质素,经沉淀和化学改性,制得了含水 40% 的粉状木质素,将其加入橡胶中,经过室温开炼,停放一周,热炼后将水分出去。发现木质素补强橡胶除磨损和撕裂性能尚不理想外,木质素具有相当于硬质碳黑的补强性能,而弹性和耐热老化性能优于碳黑。

肖索、苏胜培等<sup>[48,49]</sup>利用木质素合成了木质素修饰层状双氢氧化物(Lignin-LDH)。X 射线衍射和红外证实得到了由木质素修饰的 LDH,后将其加入到丁苯橡胶,先在 100℃ 下热炼除去胶料中的水分,后在常温混炼中加入配合剂,发现修饰后的木质素的补强效果更好,分散更佳,有效地提高了材料的热稳定性。

廖泽栋等<sup>[50]</sup>通过造纸黑液与硅藻土共沉而制备出一种新型的橡胶补强剂 CLD(含水量为 40%),并将 CLD 分别应用于丁腈橡胶和丁苯橡胶中,在开炼机进行机械混炼 3h,制成母胶,冷却后在冷辊开炼机添加其它助剂进行混合而制得丁腈/木质素与丁苯/木质素复合材料,结果表明随着 CLD 的加入焦烧时间与正硫化时间逐渐降低、硫化速率提高,交联密度逐渐增大、力学性能逐渐增强。但老化性能及热稳定性没有得到改善。

Liao 等<sup>[51]</sup>通过木质素黑液与蒙脱土共沉而制备了一种新型的橡胶补强填料 CLM(水/蒙脱土/木质素的质量比为 4/3/3),并将其用于丁腈橡胶的补强。先将 CLM 与丁腈橡胶在 100℃ 下热炼 3h,后在室温下添加橡胶配合剂而制得。随着 CLM 的增加,焦烧时间和正硫化时间延长,并发现 CLM 有良好的补强作用。材料的热稳定性和耐热氧化性能均随着 CLM 的增加而提高。

Cao 等<sup>[52]</sup>通过木质素黑液与蒙脱土溶液共混,将混合溶液通过湿法球磨,旋转蒸发而得到的木质素/蒙脱土复合物(含水率约 50%),这种方法没有任何的纯化工艺和废水的排放,因而更加环保。先将木质素-蒙脱土复合物与丁腈橡胶于在 100℃ 下热炼除水至恒重,后在室温下添加橡胶配合剂而制得。发现木

质素/蒙脱土复合物在橡胶中分散良好,其力学性能、热稳定性、耐老化性能均大幅度的提高。

Jiang 等<sup>[53]</sup>利用木质素的羟基、羧基等酸性基团可与环氧化天然橡胶(ENR)的环氧基发生开环反应的特性,在不加硫磺等橡胶配合剂的情况下,通过热炼的方法制备了木质素与 ENR 自交联型的 ENR/木质素复合材料,并研究了热炼过程中 ENR 对木质素的细化作用和木质素对 ENR 补强的机理。

#### 1.4 机械预分散工艺

机械预分散工艺是指将木质素通过特殊的射流装置、球磨设备、气流粉碎装置破坏木质素的聚集体,制备出细小颗粒的木质素粉末。其优点是效果明显,效率高,无需(或只需少量)的化学改性剂,无废水、废气排放,不易产生二次污染;缺点是对设备要求较高,能耗较大。

Ball 等<sup>[54]</sup>对木质素的酸化和絮凝进行了长期探索,设计的射流装置创造出剧烈湍动的环境,使得黑液和酸得到充分的混合,生成幼细的木质素初生粒子,而在湍动的剪切作用木质素变得更加细小,而不易聚集成更大的粒子。由此制得的木质素在橡胶中以  $0.1\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$  的尺寸分散,具有良好的补强作用。

钟汉权等<sup>[55]</sup>采用自制射流装置制备的细粒子木质素,系统研究了影响木质素粒径的各种因素,发现黑液酸化的 pH 值、脱水温度以及黑液与酸混合而析出木质素的湍流程度,是影响颗粒细度的三大要素。并将射流木质素用于丁腈橡胶之中,在最佳的工艺条件下,橡胶的拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率分别为  $20.0\text{MPa}$ 、 $42.0\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $730\%$ ,优于半补强炭黑,并且胶料流动性能良好,压出尺寸稳定。

莫贤科等<sup>[30]</sup>采用球磨法、喷雾干燥法、气流粉碎法分别对木质素进行预处理,得到细颗粒的木质素粉末,制备木质素/丁腈橡胶复合材料,发现气流粉碎法所得木质素的颗粒最细、堆积密度最小、比表面积最大,不同处理方式的木质素补强效果为:气流粉碎法>球磨法>喷雾干燥法。

除上述的各种工艺外,吴耿云等<sup>[56]</sup>使用浇注型成型工艺制备了高沸醇木质素/聚氨酯弹性体,采用较低分子量的聚乙二醇溶解高沸醇木质素一步法合成聚氨酯,制备具有适当的硬度、较高的拉伸强度和断裂伸长率,以及较好的耐溶剂性能的聚氨酯。同时发现木质素可以提高聚氨酯的热稳定性。

## 2 木质素作为阻燃剂在橡胶中的应用

木质素富含碳元素和羟基基团,木质素可作为一种较好的成炭剂起到阻燃作用<sup>[57]</sup>,虽然木质素单独作为阻燃剂效果并不理想,但可通过木质素的改性和复配达到良好的阻燃效果。

刘小婧等<sup>[58]</sup>以酶解木质素、NaOH 和  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为原料,用酶解木质素包覆改性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,并与与微胶囊红磷互配添加到丁苯橡胶中,垂直燃烧测试表明阻燃级别可达到 FV-0 级。硫化胶燃烧残渣的电镜照片表明:成炭效果好,炭层连续致密,孔洞很少。

陈为健等<sup>[59]</sup>用反向沉淀法制备酶解木质素/氢氧化镁复合材料,酶解木质素包覆氧化镁后与微胶囊红磷复配,并将其用于丁苯橡胶中,发现当酶解木质素/氢氧化镁并用比为 1:1 时,复合材料的阻燃效应较好;100 份复合材料(酶解木质素/氢氧化镁并用比 1:1)的与 10 份微胶囊红磷配合的 SBR 胶料燃烧成炭性好,阻燃级别达到 FV-0,同时胶料的物理性能较好。

刘小婧、程贤甦等<sup>[60]</sup>研究了以脲醛改性酶解木质素配合微胶囊红磷(MRP)制得高分子膨胀阻燃剂,并将其添加到丁苯橡胶中,发现随着改性木质素或 MRP 用量的增加,SBR 的阻燃性能提高;当改性酶解木质素用量为 60 份,MRP 用量为 10 份时,或当改性酶解木质素用量为 40 份,MRP 为 12 份时,SBR 的阻燃级别均可达到 FV-0 级;电镜发现燃烧残渣表面生成了连续而致密的炭层,孔洞很少且细小。

傅如林、程贤甦等<sup>[61]</sup>制备了三聚氰胺改性酶解木质素,探讨了改性木质素复配微胶囊红磷对三元乙丙橡胶(EPDM)阻燃性能的影响,结果发现随着改性木质素用量增大,EPDM 的阻燃性能逐渐提高。当三聚氰胺改性酶解木质素用量为 50 份和微胶囊红磷用量为 12 份时,阻燃 EPDM 的垂直燃烧级别达到 FV-0 且燃烧面形成连续多孔炭层结构。该方法具有较好的经济效益和环保效应。

王迪珍等<sup>[62]</sup>制备了木质素/丁腈橡胶(NBR)复合材料。结果表明:随木质素用量增加,氧指数增大,

生烟量也随之增多。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。燃烧残渣的扫描电镜照片表明,生成了表面有大小不等孔洞光滑的炭层。木质素对 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了孔洞。而氢氧化铝受热产生的蒸汽膨胀后逸出则使残渣表面形成疏松的结构,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。

### 3 木质素作为防老剂(抗氧剂)在橡胶中的应用

木质素中的含有大量阻位酚结构,对自由基有一定的捕捉能力,可以有效提高橡胶的抗热氧老化性能。其缺点是:木质素往往作为填料兼防老剂使用,其填充量往往较多,而传统的胺类、酚类防老剂添加仅几份就有明显的效果。

Kumaran 等<sup>[63]</sup>发现木质素的加入到天然橡胶中,可干扰橡胶的硫化,降低了天然橡胶的交联密度、拉伸强度和硬度,同时木质素还影响了天然橡胶的拉伸诱导结晶和耐磨性,添加木质素的橡胶在 70℃ 下老化三天,性能不降反升,这是由于以前未充分硫化的部分橡胶于在老化的过程中得到进一步交联。

Kosikova 等<sup>[64]</sup>将木质素与天然橡胶(NR)共混制备复合材料。发现木质素能提高 NR 的物理机械性能,空气条件下的热重分析和差热分析表明,木质素能提高 NR 在空气中的热稳定性能。

Botros 等<sup>[65]</sup>将碱木质素和硫代木质素通过干混的方式加入到天然橡胶中,发现其拉伸强度和断裂伸长率比纯天然胶均下降。添加 20 份硫代木质素时,橡胶有较好的耐热氧老化性能,此外作者还对木质素/NR 的介电弛豫行为进行了研究。

Zaher 等<sup>[66]</sup>研究了从稻草黑液提取的木质素衍生物(木质素/二氧化硅以及木钙/硅酸钙)在丁苯橡胶(SBR)中的抗氧化和补强的效果,通过热重分析发现,与商品化的抗氧化防老剂 IPPD(*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺)和 TMQ(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉)相比,木质素衍生物更有利于提高丁苯橡胶的热稳定性。作者认为这与木质素含有大量的羟基、甲氧基、醛基、羧基有关,而且与 IPPD、TMQ 相比,木质素衍生物还有利于 SBR 力学性能的提高。透射电镜发现木质素衍生物的分散粒径比商品化的 IPPD 以及 TMQ 的分散粒径要小。

Gregorova 等<sup>[67]</sup>将木质素填充到炭黑/天然橡胶中,发现木质素的加入有利于材料的热氧稳定性的提高,木质素的抗氧化性可以与防老剂 *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺相媲美,并且 *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺本身的抗老化效果也可以通过与木质素的并用得到提高。

Chen 等<sup>[68]</sup>研究了酶解木质素作为防老剂对 SBR 的影响,由于木质素有大量的酚羟基可以捕捉到自由基,因而可以起到良好的防老的效果,并且与常用的防老剂 RD(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)对比,酶解木质素可以延迟硫化,可以增加正硫化时间,酶解木质素的防老效果较好,其中拉伸强度的保持率与防老剂 RD 持平,而对断裂伸长率的保持率则优于防老剂 RD,而且木质素的耐水抽提性能也较佳,这是由于木质素的是大分子,而且在水中的溶解度较小。

Sagarika 等<sup>[69]</sup>对木质素进行改性,并将其用到橡胶中考察其抗氧化效果,先将木质素的羟基和甲氧基通过化学反应取代为甲基和叔丁基,取代基能有效对烷基过氧自由基贡献出质子,在过渡状态下新取代基不仅涉及电子转移到过氧自由基,而且由于电子在芳环上的离域,故改性后的木质素更能有效地终止橡胶老化中产生的自由基,因而改性后木质素有良好的防老效果。

### 4 展望

相对于通用的补强填料炭黑以及白炭黑,木质素作为橡胶填料有独特的优点<sup>[8]</sup>:(1)木质素的来源十分丰富,木质素是造纸工业的副产物,目前世界造纸工业每年生产的木质素可达 5000 万吨<sup>[1]</sup>,可循环再生,不依赖于越来越枯竭的石化资源;(2)木质素可以在橡胶中实现高填充,可达到减少橡胶用量和控制成本的作用。

用;(3)木质素的结构单元中含有大量的酚羟基,有防老的效果,可减少防老剂的用量;(4)木质素的结构单元类似于酚醛树脂,可部分替代橡胶与金属的常用的粘合剂间甲白体系以及钴盐;(5)木质素的加工性能较好,可减少软化剂、操作油的用量,同时混炼中少有炭黑、白炭黑的粉尘飞扬的现象;(6)木质素的密度比炭黑、白炭黑小,如用在轮胎中,可使轮胎轻量化,从而达到省油的目的。但木质素/橡胶复合材料还存在以下挑战:(1)木质素多呈深褐色,颜色虽比炭黑浅,但比白炭黑深,因此不太适合用于浅色橡胶制品;(2)不同的植物,不同分离工艺的木质素补强效率相差较大,用于橡胶中的木质素需要根据木质素的来源、结构、分子量、活性等建立细致的分类标准。这是制备性能稳定的木质素/橡胶复合材料的重要前提;(3)木质素/橡胶复合材料结构与性能的关系、木质素与橡胶的相互作用在分子层次的理解以及木质素的防老阻燃机理都需要进一步深入研究;(4)木质素在橡胶中纳米级的分散、良好的界面结合以及制备工艺的简化需要研发和采用新技术和新方法;(5)虽然木质素在极性的丁腈橡胶中已实现了工业化的生产,但目前缺乏木质素/非极性橡胶应用性研究,尤其是有关木质素在高性能轮胎工业的应用。相信随着研究的深入和技术的进步,这些问题将逐步得到解决,总之,木质素在橡胶领域中的应用前景光明。

## 参考文献:

- [1] Thakur V K, Thakur M K, Raghavan P, Kessler M R. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2 (5): 1072~1092.
- [2] Bertini F, Canetti M, Cacciamani A, Elegir G, Orlandi M, Zoia L. *Polym Degrad Stabil*, 2012, 97(10):1979~1987.
- [3] Stiubianu G, Nistor A, Vlad A, Cazacu M. *Mater Plast*, 2011, 48(4):289~294.
- [4] Notley S M, Norgren M. *Langmuir*, 2010, 26(8):54844~5490.
- [5] 陈跃辉. 细菌 *Novosphingobium* sp. B-7 和 *Comamonas* sp. B-9 降解木质素及其降解基因研究. 长沙:中南大学博士学位论文, 2013.
- [6] 邱学青, 楼宏铭, 杨东杰, 庞煜霞. *精细化工*, 2005, 22(3):161~167.
- [7] 沈品凡, 陈福林, 岑兰, 周彦豪. *橡胶工业*, 2013, 60(10):630~635.
- [8] 张仲伦, 蔡辉, 何孟群, 罗楠. *世界橡胶工业*, 2013, 40(2):26~29.
- [9] 苏志忠. *三明师专学报*, 2000, 17(1):63~68.
- [10] Sirianni A F, Puddington I E. *USA Patents*, US3984362 A. 1976.
- [11] Bahl K, Jana S C. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(7); in press.
- [12] Bahl K. *Towards Development of Lignin Reinforced Elastomeric Compounds with Reduced Energy Dissipation*. Akron: PhD thesis of Akron University, 2014.
- [13] Alexy P, Feranc J, Kramárová Z, Hajslová M, Duracka M, Mosková D, Chodak I, Ilisch S. *Kgk-Kaut Gummi Kunst*, 2008, 61 (1):26~32.
- [14] Košíková B, Gregorová A. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(3):924~929.
- [15] 许金仙. 高沸醇木质素在橡胶改性中的应用基础研究. 福州:福州大学硕士学位论文, 2005.
- [16] 徐建双. 橡胶/木质素酚醛树脂复合材料的制备与性能研究. 长沙:湖南师范大学硕士学位论文, 2012.
- [17] 徐建双, 谭雅婷, 刘滔, 王曦, 苏胜培. *橡胶工业*, 2013, 60(06):331~337.
- [18] Frigerio P, Zoia L, Orlandi M, Hanel T, Castellani L. *Bioresources*, 2014, 9(1):1387~1400.
- [19] 丁国新, 程国君, 方瑞, 马明磊. *化工新型材料*, 2012, 40(06):48~50.
- [20] Setua D, Shukla M, Nigam V, Singh H, Mathur G. *Polym Composite*, 2000, 21(6):988~995.
- [21] 杨军, 王迪珍, 罗东山. *橡胶工业*, 2000, 47(11):643~646.
- [22] 陈朝晖, 秦霞, 王迪珍. 羟甲基化木素和胺甲基化木素对 XIIR 交联活性和补强特性的影响. 中国北京, 国际橡胶会议论文, 2004.
- [23] 潘少波, 石彪, 李进波, 黄彦君, 邹从炎. *湖北工学院学报*, 1994, 9(1):59~62.
- [24] 张静. *特种橡胶制品*, 2002, 23(6):29~31.
- [25] 徐鸽, 张静. *河南化工*, 2000, 17(7):16~17.
- [26] 李航, 吴文涛, 罗东山. *合成橡胶工业*, 1995, 18(06):357~359.
- [27] 王迪珍, 罗东山, 贾立成. *合成橡胶工业*, 1992, 15(1):12~15.
- [28] 尹小明, 吕晓静, 刘祖广, 王迪珍. *橡胶工业*, 2003, 47(10):596~599.
- [29] Pan K. *Chemical and electrochemical modification of kraft lignin to value-added products*. Thunder Bay: PhD thesis of Lakehead University, 2011.

- [30] 莫贤科. 酶解木质素对丁腈橡胶的补强性能研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2013.
- [31] Bahl K, Miyoshi T, Jana S C. *Polymer*, 2014, 55(16):3825~3835.
- [32] 吴美丹. 糠醛渣制备炭黑及炭黑改性橡胶. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2012.
- [33] Keilen J, Pollak A. *Rubber Chem Technol*, 1947, 20(4):1099~1108.
- [34] Griffith T, MacGregor D. *Rubber Chem Technol*, 1953, 26(3):716~730.
- [35] 王迪珍, 刘鸿. 特种橡胶制品, 1984, 5(5):8~11.
- [36] 许金仙, 程贤甦, 陈云平, 林春莺. 特种橡胶制品, 2004, 25(5):1~4.
- [37] Wang H, Easteal A J, Edmonds N. *Adv Mater Res*, 2008, 47:93~96.
- [38] 李海江, 姚翔, 黄实, 杨琬, 李爱民, 程谔时. *高分子通报*, 2013, 5:40~46.
- [39] 李海富, 吴明生, 邹玉荣. 特种橡胶制品, 2012, 33(1):23~26.
- [40] Jiang C, He H, Jiang H, Ma L, Jia D M. *Express polym lett*, 2013, 7(5):480~493.
- [41] Jiang C, He H, Yu P, Wang D K, Zhou L, Jia D M. *Express polym lett*, 2014, 8(9):619~634.
- [42] Kumaran M, De S K. *J Appl Polym Sci*, 1978, 22(7):1885~1893.
- [43] 杨军, 王迪珍. *合成橡胶工业*, 2001, 24(1):51~55.
- [44] 李航, 王迪珍, 罗东山. *合成橡胶工业*, 1995, 18(4):241~243.
- [45] 杨军, 王迪珍, 罗东山. *橡胶工业*, 2000, 47(10):579~583.
- [46] 吕晓静, 王迪珍, 杨军, 陈朝晖. 特种橡胶制品, 2001, 22(5):10~13.
- [47] 蒋挺大, 黄文海, 张春萍. *环境科学*, 1997, 18(4):81~84.
- [48] 肖索. 木质素类化合物作为分散剂在 LDH/橡胶复合材料中的应用研究. 长沙:湖南师范大学硕士学位论文, 2013.
- [49] Xiao S, Feng J X, Zhu J, Wang X, Yi C W, Su S P. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(2):1308~1312.
- [50] 廖泽栋, 王曦, 曹仲林, 蒋喜龙, 苏胜培. *精细化工中间体*, 2011, 41(2):51~55.
- [51] Liao Z D, Wang X, Xu Y, Feng J X, Zhu J, Su S P. *Polym Advan Technol*, 2012, 23(7):1051~1056.
- [52] Cao Z L, Liao Z D, Wang X, Su S P, Feng J X, Zhu J. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(5):3725~3730.
- [53] Jiang C, He H, Yao X J, Yu P, Zhou L, Jia D M. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(23): in press.
- [54] Ball F J, Dimitri M S, Rudolf S. USA Patents. USP 3223697 A. 1965.
- [55] 钟汉权, 王迪珍. *橡胶工业*, 2001, 48(1):20~24.
- [56] 吴耿云. 高沸醇木质素聚氨酯的合成及其性能研究. 福州:福州大学硕士学位论文, 2006.
- [57] Li J, Li B, Zhang X C, Su R Z. *Polym Degrad Stabil*, 2001, 72(3):493~498.
- [58] 刘小婧, 刘鑫秀, 程贤甦. *广州化学*, 2009, 34(4):1~6.
- [59] 陈为健, 刘小婧, 程贤甦. *橡胶科技*, 2014, 1:21~25.
- [60] 刘小婧, 程贤甦. *合成橡胶工业*, 2010, 33(2):154~157.
- [61] 傅如林, 程贤甦. *橡胶科技市场*, 2012, 12:9~12.
- [62] 王迪珍, 林红旗, 罗东山, 李航. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(2):127~129.
- [63] Kumaran M, Mukhopadhyay R, De S K. *J Polym Sci; Polymer Letters Edition*, 1979, 17(7):399~404.
- [64] Košíková B, Gregorova A, Osvald A, Krajčovičová J. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(2):1226~1231.
- [65] Botros S, Eid M, Nageeb Z. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(5):2504~2511.
- [66] Zaher K S A, Swellem R H, Nawwar G A, Abdelrazek F M, El-Sabbagh S H. *Pigm Resin Technol*, 2014, 43(3):159~174.
- [67] Gregorová A, Košíková B, Moravčík R. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91(2):229~233.
- [68] Liu S, Cheng X. Application of lignin as antioxidant in styrene butadiene rubber composite. In Sanya, China: 2nd International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Low Carbon Energy, 2010: 344~347.
- [69] Sagarika A. Extraction and modification of lignin resin for rubber compounds. Moratuwa: Master Degree Thesis of Moratuwa University, 2004.

## Progress in the Application of Lignin to the Rubber

YU Peng, JIANG Can, YAO Xiao-jie, HE Hui<sup>\*</sup>, JIA De-min

*(Department of Polymer Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)*

**Abstract:** Lignin, one of the most abundant biopolymers on earth, is a polyphenolic macromolecule which is comprised of 9-carbonphenol propane units (p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol) linked together by different types of bonds. Large amounts of lignin have been generated by the pulp and paper industry through kraft process. Lignin is mainly used as a low-grade fuel and its potential is not fully valued. It is economically and environmentally desirable to convert lignin to valuable reinforcing additives for rubbers. Lignin can be used as coupling agent, antiaging agent, fire retardant as well as reinforcing agent, and it could partially replace carbon black in the rubber composites. Modification of lignin, various preparation methods of rubber/lignin composites and recent research progress are systematically reviewed in this article. Lastly, the challenges and future potentials of rubber/lignin composites are proposed.

**Key words:** Lignin; Rubber; Modification; Composites