

DOI:10.12171/j.1000-1522.20240401

## 异戊二烯共聚改性木质素补强橡胶复合材料

侯世航<sup>1</sup> 任顺强<sup>1</sup> 王司晨<sup>1</sup> 张继川<sup>2</sup> 樊永明<sup>1</sup>

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**【目的】木质素是一种中等极性的天然高分子材料,与橡胶基体相容性较差,难以直接作为橡胶工业的补强填料。为降低木质素的极性并改善其与非极性橡胶的相容性,本研究开发了一种新型共聚改性木质素材料。【方法】采用丙烯酰氯对木质素进行酰化改性,并通过自由基共聚反应,将酰化木质素与异戊二烯进行共聚,在木质素大分子中引入长链烷基侧基,制备异戊二烯/酰化木质素共聚材料(ALI)。然后,对改性木质素的结构变化进行表征,并分析 ALI 在橡胶基体中的分散特性以及天然橡胶复合材料的力学性能。【结果】改性木质素材料的羟基含量降低,接触角从 66.13° 提高到 80.16°,这表明其分子极性降低且与橡胶基体的相容性增强。当 ALI 的添加量为 5 g 时,复合材料的拉伸强度达到 20.61 MPa,与炭黑填充样品相近;断裂伸长率为 581.20%,较炭黑填充样品提高了 42.40%。这表明改性木质素材料在填料-橡胶网络中分散良好,且橡胶基体得到了有效补强。【结论】本研究成功开发的异戊二烯/酰化木质素共聚材料显著改善了木质素与橡胶基体的相容性,使天然橡胶复合材料表现出优异的强度和韧性,实现了对天然橡胶复合材料的有效补强。**关键词:** 木质素; 异戊二烯; 共聚; 天然橡胶; 补强; 聚合物基复合材料

中图分类号: O636.2; TQ332.5 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2025)03-0162-09

引文格式: 侯世航,任顺强,王司晨,等. 异戊二烯共聚改性木质素补强橡胶复合材料 [J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(3): 162-170. Hou Shihang, Ren Shunqiang, Wang Sichen, et al. Isoprene copolymer-modified lignin to reinforce rubber composites [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(3): 162-170.

### Isoprene copolymer-modified lignin to reinforce rubber composites

Hou Shihang<sup>1</sup> Ren Shunqiang<sup>1</sup> Wang Sichen<sup>1</sup> Zhang Jichuan<sup>2</sup> Fan Yongming<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** [Objective] Lignin is a naturally occurring polymer with moderate polarity, and its compatibility with rubber matrix is insufficient. As a reinforcing filler in the rubber industry, it is difficult to achieve a direct reinforcement effect on rubber. To reduce the polarity of lignin and improve its compatibility with non-polar rubber, a new type of copolymer-modified lignin material had been developed. [Method] Lignin was modified by acylation with acryloyl chloride, and the acylated lignin was copolymerized with isoprene via free radical copolymerization. This process introduced long-chain alkyl side groups into lignin macromolecule, resulting in the preparation of isoprene/acylated lignin copolymer material (ALI). Subsequently, the structural changes of modified lignin, dispersion properties of ALI in rubber matrix, and the mechanical properties of natural rubber composites were tested and analyzed. [Result] The hydroxyl content of modified lignin material decreased, and the contact angle increased from 66.13° to 80.16°, indicating a decrease in molecular polarity and an improved compatibility with rubber matrix. When the ALI

收稿日期: 2024-11-27 修回日期: 2024-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(52273051)。

第一作者: 侯世航。主要研究方向: 生物质基功能材料。Email: hsh15720041165@163.com 地址: 100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 樊永明, 教授。主要研究方向: 生物质基新材料。Email: fanym@bjfu.edu.cn 地址: 同上。张继川, 教授。主要研究方向: 功能橡胶材料。Email: dandelion@mail.buct.edu.cn 地址: 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学材料科学与工程学院。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

content was 5 g, the tensile strength of composite material reached 20.61 MPa, which was similar to that of carbon black-filled sample. The elongation at break reached 581.20%, which was an increase of 42.40% compared with carbon black-filled sample. This demonstrated that the modified lignin material had good dispersion in filler-rubber network, leading to reinforcement of rubber matrix. [Conclusion] The isoprene/acetylated lignin copolymer material prepared in this study successfully improves the compatibility between lignin and rubber matrix. The natural rubber composites exhibit good strength and toughness, achieving reinforcement of natural rubber.

**Key words:** lignin; isoprene; copolymerization; natural rubber; reinforcement; polymer matrix composites

橡胶材料作为一种高性能和多用途的高分子材料,在交通、航天、军事、医疗、家居等领域都具有不可或缺的地位。橡胶原料本身具备优异的弹性性能,但橡胶制品除了需要具备弹性性能,对强度性能同样有较高的要求。因此在橡胶加工过程中通常会添加补强剂,以达到产品所需的性能标准。炭黑(carbon black, CB)与白炭黑是橡胶制品生产过程中最常用的补强填充材料,具有优良的补强效果。此外,关于新型无机填料(如二氧化硅<sup>[1]</sup>、蒙脱石<sup>[2]</sup>、石墨烯<sup>[3]</sup>等)在橡胶材料制备中的应用,已有相关研究报告。这些材料均为不可再生材料,且制备过程均需消耗大量能源,所以其应用会引发一系列环境问题。因此,开发一种绿色环保的新型天然橡胶添加剂具有重要意义。

木质素是木质植物资源的重要组成部分<sup>[4]</sup>。每年的全球造纸工业和生物质加工产业,会产生数量庞大的木质素副产物。尽管这些被视为替代部分化石燃料的关键天然资源,但大部分却被用作燃料或直接排放到自然环境中,这不仅造成了资源的极大浪费,还不可避免地引发了众多环境污染问题<sup>[5]</sup>。木质素作为一种天然高分子材料,具有多种潜在的应用价值,特别是在橡胶工业中,木质素可以作为一种环保且成本效益高的替代材料。近年来,橡胶填料的选择逐渐聚焦于木质素及其衍生材料。然而 Datta 等<sup>[6]</sup>研究表明:木质素在橡胶基体中分布十分不均匀,有明显团聚现象,同时橡胶的力学性能随木质素添加量的增加,呈现逐渐下降的趋势。这是因为木质素大分子中含有大量醚键以及一定数量羟基、羰基等极性基团,这使得木质素与非极性橡胶基体之间的相容性较差,同时其存在的较强分子间作用力,使其易发生团聚。针对木质素在橡胶中容易团聚的问题,研究者们已经探索并尝试了多种方法,例如, Jiang 等<sup>[7]</sup>通过将木质素与橡胶胶乳共沉淀的方法,实现了木质素颗粒在橡胶基质中的纳米级分散,避免了添加木质素时的团聚问题。然而,木质素/胶乳复合物的沉淀过程较慢,且后续处理较为繁琐,这限制了其在工业生产中的可行性。Hosseinmardi 等<sup>[8]</sup>将

纳米级木质素掺入天然橡胶中,有效提升了木质素的分散性,当木质素的添加量达到 5% 时,橡胶样品的拉伸强度和断裂伸长率均有所增强。然而,木质素与非极性橡胶材料之间的结合力和相容性问题仍未得到根本性改善。由此可见,只有降低木质素的极性,才能从根本上减少团聚现象,同时进一步增强其与橡胶材料的相容性,并提升木质素对橡胶的补强特性。

木质素大分子中含有丰富的酚羟基、醇羟基和羰基等活性官能团,这些官能团具有较高的化学反应活性,为木质素的化学改性提供了可能性<sup>[9]</sup>。Shorey 等<sup>[10]</sup>通过硅烷化改性,将 3-三乙氧基硅丙基异氰酸酯修饰的木质素分子分散到天然橡胶胶乳中,制备的橡胶复合材料强度显著提升。Ferruti 等<sup>[11]</sup>在球磨过程中使用甲基丙烯酸酯对木质素进行改性,实现了 35% 的羟基转化率;当改性木质素的填充量为 5 g 时,制备的胶料展现出较高的储能模量和较低的滞后损失。然而,这些方法仅对木质素粉末进行了表面改性,并没有在分子层面上解决木质素与非极性橡胶相容性的问题。为实现分子层级的改性, Qiu 等<sup>[12]</sup>采用溶液均相反应,通过乙二胺和甲醛合成乙二胺接枝木质素,并利用原位组装制备了改性木质素-SiO<sub>2</sub> 纳米组合材料,以此为增强助剂的橡胶复合材料展现出较强的橡胶-填料界面亲和力,提升了天然橡胶的硫化性能和力学特性。但原位组装方法对羟基的封闭效果不佳,稳定性与化学键合相比较差,导致该方法制备的改性木质素在橡胶材料中的有效添加量较少。

针对上述问题,本研究拟通过丙烯酰氯对木质素分子进行酰化改性,利用稳定的酯基化学键合消除羟基,并采用自由基共聚技术接枝与橡胶本体结构相似的长链烷烃侧基,合成异戊二烯/酰化木质素共聚材料(isoprene/acetylated lignin copolymer, ALI);然后,通过部分替代炭黑与天然橡胶混合,制备含有不同 ALI 比例的木质素-橡胶复合材料。在此基础上,深入探讨 ALI 在橡胶基体中的分散行为,并详细评估 ALI 添加量对橡胶材料力学性能的影响,旨

在为橡胶材料性能的优化及新型橡胶复合材料的研发提供坚实的理论基础和实践指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

硫酸盐木质素(纯度 94%), 山东某造纸厂; 丙烯酰氯, 纯度 96%, 含 0.02% 的 2-甲基-1,4-萘醌稳定剂, 上海麦克林生化科技有限公司; 三乙胺, 纯度 99.50%, 上海麦克林生化科技有限公司; 异戊二烯, 纯度 99%, 含 0.01% 的 4-叔丁基邻苯二酚稳定剂, 上海麦克林生化科技有限公司, 使用前进行蒸馏处

理, 收集 33~36 °C 馏分<sup>[13]</sup>; 偶氮二异丁腈, 纯度 98%, 上海麦克林生化科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺、无水乙醇、碳酸氢钠均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 样品制备

本研究样品的制备分为改性木质素材料制备和橡胶复合材料制备两部分。首先利用酰化反应封闭木质素分子的羟基, 后采用自由基共聚反应制备 ALI 目标样品, 制备流程如图 1 所示。制备完成的 ALI 与天然橡胶基体共混、硫化制备橡胶复合材料。具体步骤如下。

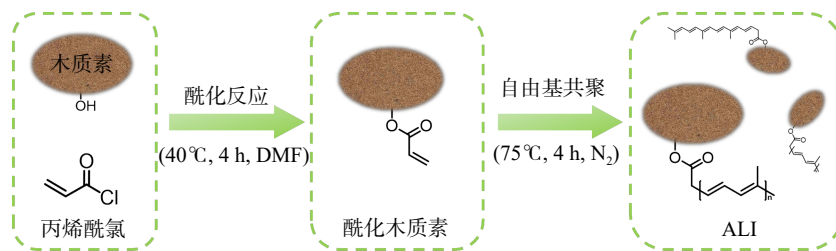


图 1 酰化木质素-异戊二烯共聚材料(ALI)制备流程

Fig. 1 Preparation process of acylated lignin-isoprene copolymer (ALI)

#### 1.2.1 丙烯酰氯改性的酰化木质素的制备

在氮气氛围的三口烧瓶中, 将 10 g 木质素溶于 200 mL N,N-二甲基甲酰胺中, 并加入 6 g 三乙胺, 在 25 °C 水浴下加热并搅拌分散 2 h, 随后混合物在冰水浴中冷却。将 7 g 丙烯酰氯用适量 N,N-二甲基甲酰胺稀释后缓慢滴加到混合物中。滴加完成后, 将混合物在冰水浴中搅拌反应 3 h 后, 升温至 40 °C, 继续反应 4 h, 得到丙烯酰化木质素。

#### 1.2.2 异戊二烯/酰化木质素共聚材料的制备

在氮气氛围的三口烧瓶中, 将 30 g 异戊二烯单体以及质量分数为 0.50% 的偶氮二异丁腈溶液加入到酰化反应后的混合溶液中, 在 75 °C 水浴下加热搅拌反应 4 h。反应完成后冷却至室温, 并将反应液倒入饱和 NaCO<sub>3</sub> 溶液中, 真空抽滤分离后用去离子水和无水乙醇洗涤固体产物, 在 60 °C 的烘箱中烘干至质量恒定, 得到异戊二烯/酰化木质素共聚材料。

#### 1.2.3 橡胶样品制备

将天然橡胶、填料与其他添加剂按照表 1 所示比例在密炼机中混合。密炼分为两个阶段进行: 在密炼机中加入橡胶基体、填料(由 CB 和 ALI 按照不同质量比构成)和芳烃油, 密炼温度 120 °C, 转速为 60 r/min, 密炼时长为 6.5 min; 向密炼机中加入硬脂酸、石蜡和防老剂, 密炼温度为 100 °C, 转速为 20 r/min, 密炼时长为 5 min。密炼完成后取出胶料并放入开炼机中, 加入硫磺、促进剂和 ZnO, 打三角

包 6 次, 搓卷 3 次完成胶料混合。随后将胶料从开炼机中取出并放入平板硫化仪, 处理压力为 20 MPa, 温度为 140 °C, 硫化时间为 15 min, 制备橡胶复合材料。

表 1 橡胶复合材料制备配方

Tab. 1 Formulation for rubber composite material preparation

试剂	质量/g
天然橡胶	100.0
填料(CB50、CB45/ALI5、CB40/ALI10、CB35/ALI15)	50.0
芳烃油	6.0
氧化锌	5.0
防老剂	3.1
硫磺	2.3
硬脂酸	2.5
石蜡	1.0
促进剂	0.7

注: 填料由CB和ALI按照不同质量比构成。CB50代表50 g CB, CB45/ALI5代表45 g CB和5 g ALI, CB40/ALI10代表40 g CB和10 g ALI, CB35/ALI15代表35 g CB和15 g ALI。

### 1.3 性能表征

#### 1.3.1 改性木质素的结构

使用傅里叶变换红外光谱仪(thermo Scientific nicolet iS5 spectrometer)对改性木质素材料的结构和官能团变化进行分析。取少量改性前后的木质素, 分别与溴化钾混合研磨并压片处理, 扫描范围 500~

$4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 步长为  $2\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次, 绘制得到改性前后木质素材料的红外光谱图。

采用接触角/表面张力测量仪(承德鼎盛 JY-82C), 通过测定水滴与样品压片平面接触瞬间的静态接触角, 考察试样的疏水性。

### 1.3.2 改性木质素的热稳定性

采用热重分析仪(美国 PerkinElmer STA 8000), 在测试温度  $30\sim 500\ \text{°C}$ 、升温速率  $10\ \text{°C}/\text{min}$  下, 测定并绘制改性前后材料的热重曲线, 通过质量变化和吸放热情况分析木质素和 ALI 共聚物的热稳定性。

### 1.3.3 橡胶复合材料的脆断面形貌

对橡胶复合材料进行液氮冷冻脆断处理。试样喷金后采用高分辨场发射扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM, Regulus8100), 在工作电压  $3\ \text{kV}$ 、工作电流  $10\ \mu\text{A}$  的条件下, 分析橡胶复合材料脆断面的形貌特征。

### 1.3.4 橡胶复合材料的力学性能

使用标准模具将  $2\ \text{mm}$  厚度的橡胶复合材料裁切为标准哑铃型试样。依据 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》, 使用拉力机(GOTECH testing, 东莞高铁)对橡胶复合材料标准试样的拉伸性能进行测试。

使用动态热机械分析仪(Q800, 美国 TA), 在测试温度为  $-80\sim 80\ \text{°C}$ , 升温速率为  $10\ \text{°C}/\text{min}$ , 频率为  $10\ \text{Hz}$ , 初始应变为  $0.30\%$  的条件下, 测试橡胶复合材料的动态力学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性木质素材料结构

从木质素的 FTIR 谱图(图 2)中可以观察到典型的木质素特征峰:  $3\ 430\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于木质素结构中的酚羟基和醇羟基的伸缩振动<sup>[14]</sup>, 在  $1\ 600$ 、 $1\ 510$  和  $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  处观察到对应于芳香族骨架振动的特征峰<sup>[15]</sup>, 其中羟基特征峰强度较大, 说明木质素分子中含羟基量较多、极性较大, 这会导致其与非极性的天然橡胶材料的相容性差并且易于团聚。与木质素相比, 酰化木质素在  $1\ 740$  和  $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$  处对应于  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的特征峰信号<sup>[16]</sup>增强, 羟基特征峰强度明显减小, 说明丙烯酸酯改性后木质素中引入了丙烯酸酯结构, 表明酰化改性成功。从改性并共聚处理后的材料 ALI 的红外光谱图可以很明显看出其包含木质素结构特征峰; 而与酰化木质素谱图对比,  $2\ 930$ 、 $2\ 840\ \text{cm}^{-1}$  处对应于  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$  的吸收峰以及  $1\ 665\ \text{cm}^{-1}$  处对应于  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰强度明显增加(图 2), 表明酰化

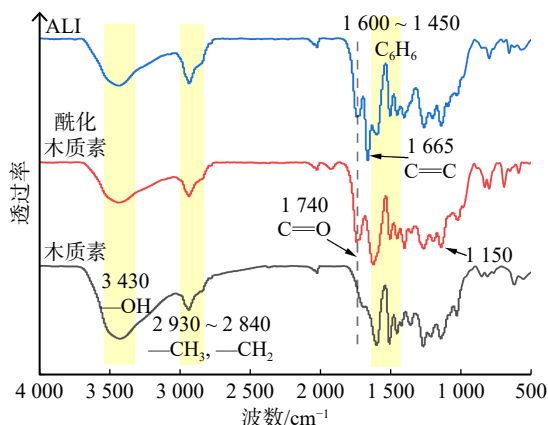


图2 木质素、酰化木质素和 ALI 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of lignin, acylated lignin, and ALI

木质素与异戊二烯发生了共聚, 木质素分子中引入了含双键的烷烃侧链结构。

木质素样品的接触角较小, 为  $66.13^\circ$ (图 3a), 结合红外光谱分析可以判断, 由于其分子内部存在羟基并具有极性, 因此水分子容易在其表面铺展。木质素共聚改性后的 ALI 的接触角上升到  $80.16^\circ$ (图 3b), 这说明接枝共聚改性过程中部分羟基已经被长链烷烃侧基封闭, 羟基数量减少, 木质素极性减弱; 同时非极性侧链的引入增加了空间位阻, 减小了分子中极性结构与水分子的接触面积<sup>[17]</sup>, 增加了 ALI 的疏水性, 这有助于改善木质素与非极性聚合物的相容性。

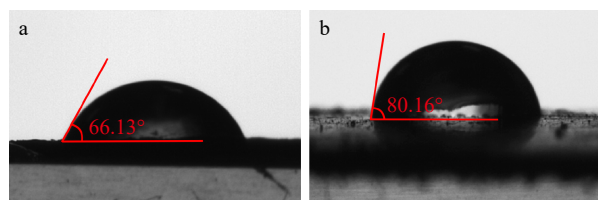


图3 改性前木质素(a)和 ALI(b)的静态接触角

Fig. 3 Static contact angle of lignin (a) and ALI (b) before modification

### 2.2 改性木质素材料热稳定性

木质素的 TG 曲线(图 4a)显示:  $100\ \text{°C}$  之前木质素样品质量略有下降, 应为木质素中所含游离水和结合水的蒸发所致;  $100\sim 180\ \text{°C}$  之间曲线平稳, 质量变化很小, 说明木质素在  $180\ \text{°C}$  以下具有良好的热稳定性; 当温度超过  $180\ \text{°C}$  时, 木质素开始降解, 在  $240\ \text{°C}$  时出现 TG 拐点, 质量下降速度加快。DTG 曲线在  $342.24\ \text{°C}$  处有一峰谷, 说明木质素分解速度达到峰值, 木质素迅速降解<sup>[18]</sup>, 失去热稳定性。对比木质素和 ALI 两种材料的 TG 和 DTG 曲线(图 4)变化趋势, 研究发现:  $145\sim 250\ \text{°C}$ , ALI 的 TG 曲线出现了新的热解阶段, 样品质量损耗应归因于 ALI 中丙烯酸酯结构和异戊二烯共聚侧链中双键

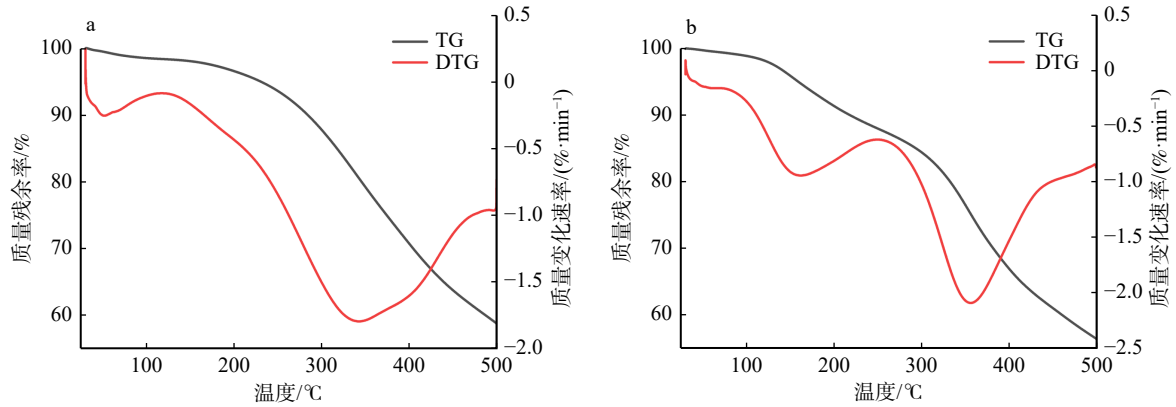


图4 木质素(a)与ALI(b)的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of lignin (a) and ALI (b)

结构的断裂分解<sup>[19]</sup>; 250 °C 之后, 随着温度的上升, ALI 与改性前木质素的 TG 曲线变化趋势相似, 表明这一阶段的样品质量损耗主要由木质素大分子降解导致, DTG 曲线显示该阶段的峰值温度为 355.61 °C, 略高于改性前木质素(342.24 °C), 推测是酰化结构和共聚结构的吸热分解, 使 ALI 的热解温度峰值向高温方向移动; 此外, ALI 的质量残余率(56.52%)略低于改性前木质素的质量残余率(58.79%), 结合曲线变化趋势和峰值温度变化, 能够间接证明木质素共聚改性的成功。

### 2.3 天然橡胶复合材料断面形貌

填料在橡胶基体中的均匀分散性对填料-橡胶

网络强度、滚动阻力以及橡胶材料韧性具有重要影响。未添加改性木质素的纯炭黑增强样品 CB50 截面平整, 炭黑填料在橡胶基体中分散良好(图 5a)。改性木质素添加量为 5 g 的 CB45/AL5 橡胶样品的截面形貌(图 5b)与 CB50 基本相同, 改性木质素分散均匀, 未观察到团聚现象, 这说明添加的 5 g ALI 在橡胶中具有较好的相容性。进一步增加改性木质素的添加量, CB40/ALI10 以及 CB35/ALI15 样品截面均出现少量颗粒团聚。这说明即使木质素进行了非极性化改性处理, 共聚材料仍有一定弱极性特征, 填料分子之间的吸引并不会彻底消除, 随添加量增加, 接触的机会加大, 从而导致一定程度的团聚<sup>[20]</sup>。

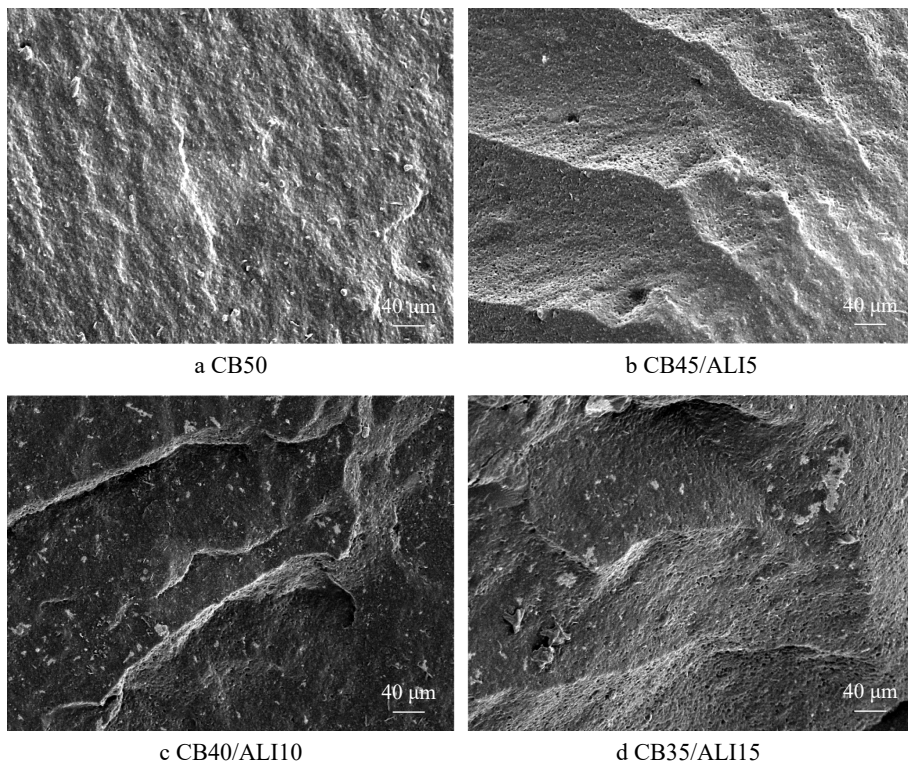


图5 天然橡胶复合材料脆断截面的SEM图

Fig. 5 SEM images of brittle cross-section of natural rubber composites

但与文献 [21] 中未改性木质素在橡胶材料内的分散情况相比, ALI 的团聚现象明显减少。

#### 2.4 天然橡胶复合材料的力学性能

以 ALI 共聚材料部分代替炭黑作为增强剂, 制备了天然橡胶复合材料。炭黑用量为天然橡胶量的 50 g 时(CB50), 样品的拉伸强度为 21.90 MPa, 断裂伸长率为 538.80%。将其中 5 g 炭黑替换为改性木质素后(CB45/ALI5), 橡胶样品的拉伸强度性能与 CB50 样品相近, 达到 20.60 MPa, 但其断裂伸长率增加到 581.20%, 高于 CB50 样品(图 6a), 说明适量加入改性木质素共聚材料, 可在保持样品拉伸强度的前提下有效提高橡胶的韧性。

进一步增加 ALI 添加量, 样品的拉伸强度和断裂伸长率均有所降低。这说明过度增加填料用量所导致的分子团聚, 降低了改性木质素侧基柔性链段与橡胶基体间的接触, 从而使增强效果下降。当 ALI 共聚材料替代 10 g 炭黑时(CB40/ALI10), 样品拉伸强度降低到 16.60 MPa, 但断裂伸长率仍保持较高水平。进一步增加添加量, 达到 15 g 时(CB35/ALI15), 拉伸强度明显降低, 结合样品截面 SEM 图的分析可知, 这是因为分子间团聚现象增加, 从而导致样品拉伸强度和断裂伸长率降低<sup>[22]</sup>。与文献 [11-12] 和 [23] 中改性木质素填充的橡胶材料相比, 高 ALI 添加量的橡胶复合材料仍能表现出较强的拉伸性能(图 6b), 这说明本方法制备的改性木质素与橡胶基体相容性增加, 起到了增强作用。

#### 2.5 天然橡胶复合材料的动态力学性能

在 $-80 \sim -50$  °C 的温度范围内, 橡胶复合材料具有较高的储能模量(图 7a)。由于温度较低时, 天然橡胶基体表现为玻璃态, 分子链之间保持相对静止, 链段不发生运动, 因此在此温度下并不能体现填料

对橡胶产生的增强效果<sup>[24]</sup>。当温度超过 $-50$  °C 后, 储能模量对数值  $\lg E'$  下降, 说明橡胶由玻璃态转变为高弹态。在此状态区域内, 橡胶材料的储能模量主要取决于填料网络和填料与橡胶的相互作用<sup>[25]</sup>。可以看出, 采用 CB 作为增强剂时, 橡胶材料稳定性好, 具有较高的储能模量。相比之下, 由于改性木质素仍然具有弱极性, 填料与橡胶基体间的相互作用不足, 因此复合材料的储能模量随 ALI 添加量增加而降低, 这与复合材料的拉伸性能测试结果相吻合。此外, ALI 部分替代炭黑后复合材料的损耗模量对数值  $\lg E''$  也有所下降(图 7b), 表明改性木质素的加入能够减少橡胶材料变形时的发热。

通常, 损耗因子( $\tan\delta$ )是动态载荷作用下, 填料-填料、填料-橡胶和橡胶-橡胶网络的之间摩擦放热而引起的能量耗散与弹性变形引起的能量存储的比值, 可反映填料的分散程度<sup>[26]</sup>。 $\tan\delta$  是一个阻尼项, 其峰值出现在橡胶从刚性状态转变为更具弹性状态的玻璃化转变区域<sup>[27]</sup>。纯炭黑填充的橡胶复合材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $-32.68$  °C,  $\tan\delta$  最高值为 1.03(图 7c)。使用改性木质素取代炭黑后, 复合材料的  $T_g$  向低温方向移动, CB45/ALI5 和 CB40/ALI10 样品的  $T_g$  为 $-32.88$  °C 左右, CB35/ALI15 达到了 $-36$  °C。 $T_g$  下降说明添加改性木质素后橡胶链段受填料限制有所减少, 迁移温度提前<sup>[28]</sup>。改性木质素取代炭黑后  $\tan\delta$  峰值增高, 在  $T_g$  温度下, CB45/ALI5 和 CB40/ALI10 样品的最高峰值分别为 1.06 和 1.07。 $T_g$  温度下  $\tan\delta$  值有所增加, 表明 ALI 与橡胶基体间界面相互作用略小于炭黑, 同时其分散程度也有所降低, 增加了不受填料限制的天然橡胶分子链数量, 从而导致迁移率上升, 产生了更多的能量耗散。在升温过程中, 一般用  $0 \sim 60$  °C 范围内  $\tan\delta$  的大小表

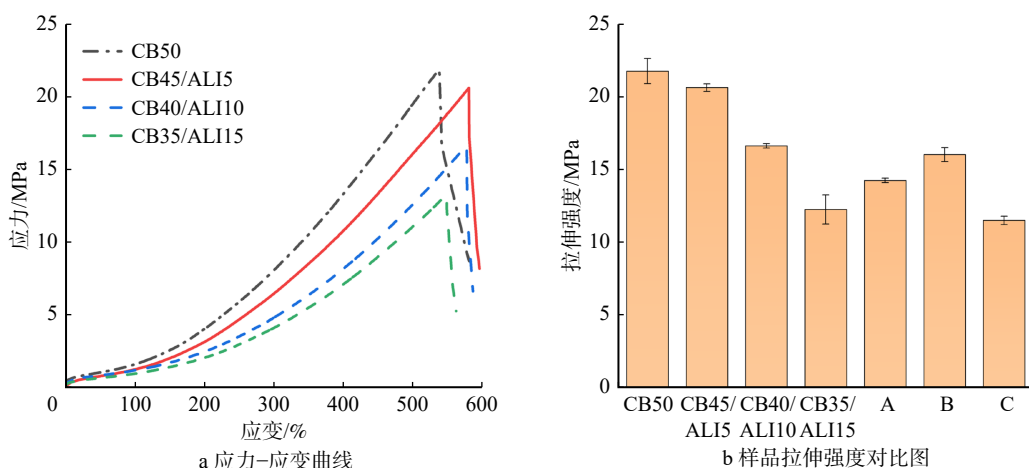


图6 天然橡胶复合材料力学性能测试结果

Fig. 6 Mechanical performance testing results of natural rubber composites

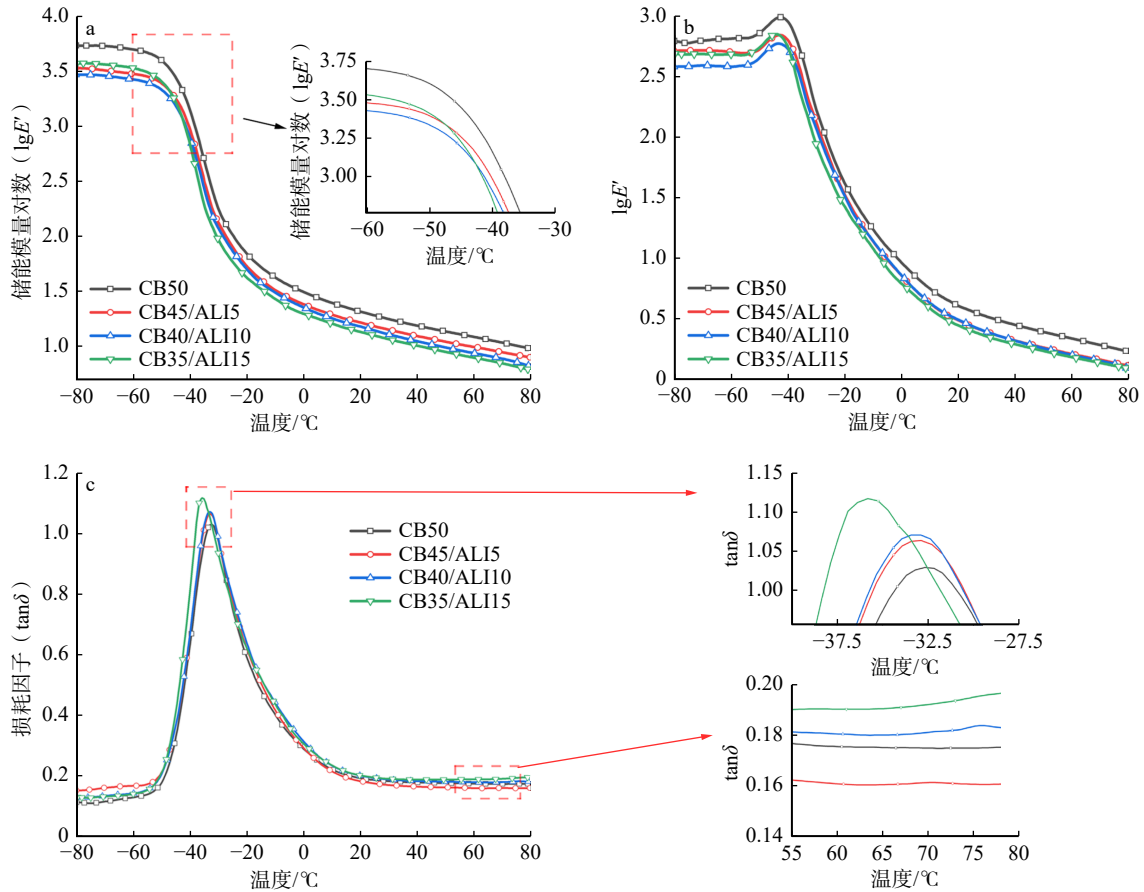


图7 天然橡胶复合材料的动态力学性能测试结果

Fig. 7 Dynamic mechanical property testing results of natural rubber composites

示动态拉伸状态下橡胶复合材料的抗湿滑性能和滚动阻力的变化情况<sup>[29]</sup>。此温度范围内  $\tan\delta$  小, 则复合橡胶材料的滚动阻力越小。虽然  $T_g$  温度下  $\tan\delta$  值高于全炭黑添加, 但在  $0 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$  范围内, CB45/ALI5 样品的  $\tan\delta$  值小于 CB 样品, 表明此时橡胶复合材料的滚动阻力较低, 抗湿滑性能好。综上可知, ALI 的加入能够提升橡胶复合材料的动态力学性能, 有利于工业产品应用。

### 2.6 补强机制

ALI 与其他填料在密炼机中, 通过螺杆的旋转

剪切作用和天然橡胶基体充分混合。由于改性木质素材料的极性降低, 因此团聚风险下降。通过共聚反应引入的柔性长链侧基提高了 ALI 与橡胶分子链的相容性, 填料分散性得到改善。在共混与硫化过程中, 改性木质素分子的侧基与橡胶分子链相互缠结(图 8)。当试样受到外部拉伸应力作用时, 相较于 CB 分子, ALI 分子能够阻碍橡胶分子链的运动, 延缓橡胶分子链的相对位移, 从而使复合材料在保持较高拉伸强度的同时提高断裂伸长率, 增强橡胶材料的韧性。

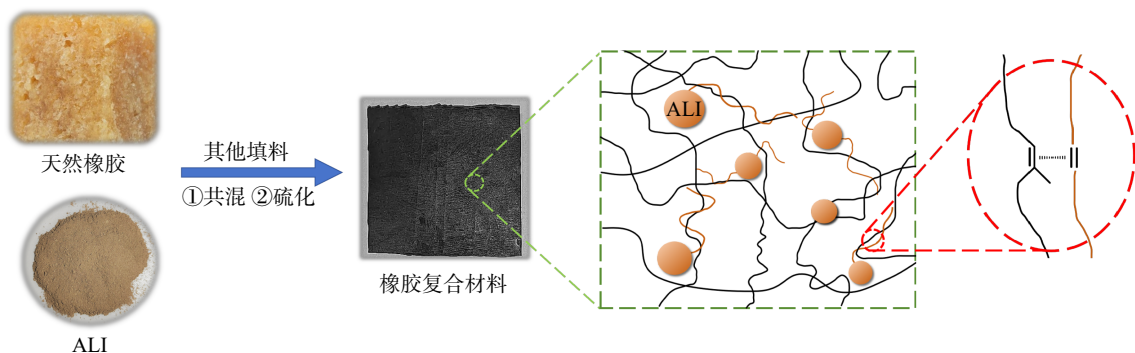


图8 天然橡胶复合材料制备及补强机制示意图

Fig. 8 Schematic diagram of preparation and reinforcement mechanism of natural rubber composites

### 3 结 论

为了增加木质素与橡胶的相容性,本研究选取硫酸盐木质素、丙烯酰氯以及异戊二烯作为主要原料,运用自由基共聚的方法合成了具备长链烷侧基的改性木质素共聚材料 ALI。随后,以 ALI 部分替代炭黑的策略制备天然橡胶复合材料。具体结论有以下 3 点。

(1)ALI 材料的红外谱图中  $2\ 930$ 、 $2\ 840\ \text{cm}^{-1}$  处的一 $\text{CH}_3$ 、一 $\text{CH}_2$ —吸收峰以及  $1\ 665\ \text{cm}^{-1}$  的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动吸收峰强度增加,表明化学改性过程成功在木质素大分子中引入了非极性聚异戊二烯侧基,降低了木质素的极性;接触角从  $66.13^\circ$  提高到  $80.16^\circ$ ,改性后木质素与橡胶基体相容性增加。

(2)ALI 的 TG 曲线在  $120\ ^\circ\text{C}$  左右显示出烯丙基与聚异戊二烯结构的断裂分解,表明改性反应成功;ALI 的最大分解温度( $355.61\ ^\circ\text{C}$ )高于未改性木质素的最高分解温度( $342.24\ ^\circ\text{C}$ ),表明材料热稳定性有所提高。

(3)以 ALI 替代炭黑,当添加量为  $5\ \text{g}$  时(CB45/ALI5),样品中木质素颗粒的分散性良好,拉伸强度与纯炭黑填充样品相近,达到  $20.60\ \text{Mpa}$ ;添加 ALI 提高了复合材料的韧性,断裂伸长率达到  $581.20\%$ ,高于 CB50 样品;在  $60\sim 80\ ^\circ\text{C}$  范围内,CB45/ALI5 样品  $\tan\delta$  减小,滚动阻力低于添加炭黑的橡胶复合材料。

综上所述,共聚改性木质素与橡胶基体的相容性得到改善,ALI 在橡胶基体中能够实现均匀分散。同时,分子柔性侧基与橡胶分子链的缠结作用能够为复合材料提供良好的力学性能。本研究在改善木质素与天然橡胶的相容性方面做出了有意义的尝试,实现了共聚改性木质素对天然橡胶复合材料的补强。未来的研究可在提高改性木质素与橡胶分子间结合能力方面进行探索。

#### 参 考 文 献

- [1] Qiu J, Yuan S, Xiao H, et al. Study on lignin amination for lignin/ $\text{SiO}_2$  nano-hybrids towards sustainable natural rubber composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123547.
- [2] Song Y, Lin G, Zhang L, et al. Synergistic effect of hybrid montmorillonite materials on the wear resistance of natural rubber/butadiene rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(26): e52464.
- [3] Zheng L, Jerrams S, Xu Z, et al. Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123100.
- [4] Barana D, Orlandi M, Zoia L, et al. Lignin based functional additives for natural rubber[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 11843–11852.
- [5] 何忠禹. 木质素/硅基复合材料的制备与改性及其高值化应用的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2023.  
He Z Y. Preparation and modification of lignin/silicon-based composites and study on their high-value applications [D]. Jilin: Jilin University, 2023.
- [6] Datta J, Parcheta P. A comparative study on selective properties of kraft lignin-natural rubber composites containing different plasticizers[J]. Iranian Polymer Journal, 2017, 26(6): 453–466.
- [7] Jiang C, He H, Yao X, et al. The aggregation structure regulation of lignin by chemical modification and its effect on the property of lignin/styrene-butadiene rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(5): 45759.
- [8] Hosseinmardi A, Amiralian N, Hayati A N, et al. Toughening of natural rubber nanocomposites by the incorporation of nanoscale lignin combined with an industrially relevant leaching process[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 159: 113063.
- [9] Zhao X, Zhang Z, Pang J, et al. Study on the preparation of epoxy resin materials from nano-lignin polyols[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 185: 115158.
- [10] Shorey R, Gupta A, Mekonnen T H. Hydrophobic modification of lignin for rubber composites[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 174: 114189.
- [11] Ferruti F, Carnevale M, Giannini L, et al. Mechanochemical methacrylation of lignin for biobased reinforcing filler in rubber compounds[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(37): 14028–14037.
- [12] Abid U, Gill Y Q, Irfan M S, et al. Potential applications of polycarbohydrates, lignin, proteins, polyacids, and other renewable materials for the formulation of green elastomers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 1–29.
- [13] 辛明泽. 特种异戊二烯基弹性体的设计与制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.  
Xin M Z. Design and preparation of special isoprene-based elastomers [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [14] Xie L, Zhang T, Karrar E, et al. Highly efficient synthesis of 4, 4-dimethylsterol oleates using acyl chloride method through esterification[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130140.
- [15] Luo S, Cao J, McDonald A G. Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 97: 281–291.
- [16] Zhou M, Wang D, Yang D, et al. Avermectin loaded nanosphere prepared from acylated alkali lignin showed anti-photolysis property and controlled release performance[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 137: 453–459.
- [17] Kazzaz A E, Fatehi P. Technical lignin and its potential modification routes: a mini-review[J]. Industrial Crops and

- Products, 2020, 154: 112732.
- [18] Wang X, Guo Y, Zhou J, et al. Structural changes of poplar wood lignin after supercritical pretreatment using carbon dioxide and ethanol-water as co-solvents[J]. RSC Advances, 2017, 7(14): 8314–8322.
- [19] Holmberg A L, Nguyen N A, Karavolias M G, et al. Softwood lignin-based methacrylate polymers with tunable thermal and viscoelastic properties[J]. Macromolecules, 2016, 49(4): 1286–1295.
- [20] Poyraz B, Guner Y, Tozluoglu A, et al. Cellulose and lignin in place of EPDM and carbon black for automotive sealing profiles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 236: 123964.
- [21] Aini N A M, Othman N, Hussin M H, et al. Efficiency of interaction between hybrid fillers carbon black/lignin with various rubber-based compatibilizer, epoxidized natural rubber, and liquid butadiene rubber in NR/BR composites: mechanical, flexibility and dynamical properties[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 185: 115167.
- [22] Barana D, Ali S D, Salanti A, et al. Influence of lignin features on thermal stability and mechanical properties of natural rubber compounds[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(10): 5258–5267.
- [23] Datta J, Parcheta P, Surowka J. Softwood-lignin/natural rubber composites containing novel plasticizing agent: preparation and characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 95: 675–685.
- [24] Bras J, Hassan M L, Bruzesse C, et al. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32(3): 627–633.
- [25] Jiang C, Shen H, Bi X, et al. A green dual-phase carbon-silica nanohybrid derived from black liquor lignin for reinforcing styrene-butadiene rubber[J]. Composites Science and Technology, 2022, 230: 109775.
- [26] Li Y, Han B, Wen S, et al. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2014, 62: 52–59.
- [27] Zhong B, Jia Z, Luo Y, et al. Understanding the effect of filler shape induced immobilized rubber on the interfacial and mechanical strength of rubber composites[J]. Polymer Testing, 2017, 58: 31–39.
- [28] Mattsson J, Forrest J A, Borjesson L. Quantifying glass transition behavior in ultrathin free-standing polymer films[J]. Physical Review E, 2000, 62: 5187–5200.
- [29] 朱时祥, 徐新建, 李明, 等. 木质素/无机填料复合补强橡胶的研究进展 [J]. 生物加工过程, 2020, 18(5): 612–618.
- Zhu S X, Xu X J, Li M, et al. Advance in reinforcing rubber with lignin/inorganic fillers[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2020, 18(5): 612–618.

(责任编辑 吴娟  
责任编辑 许凤)