



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772990 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210395016. 8

C08J 3/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 18

(71) 申请人 南昌航空大学

地址 330063 江西省南昌市红谷滩新区丰和南大道 696 号

(72) 发明人 王法军 鄢贵龙

(74) 专利代理机构 南昌洪达专利事务所 36111

代理人 刘凌峰

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

C08L 29/14 (2006. 01)

C08L 97/00 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

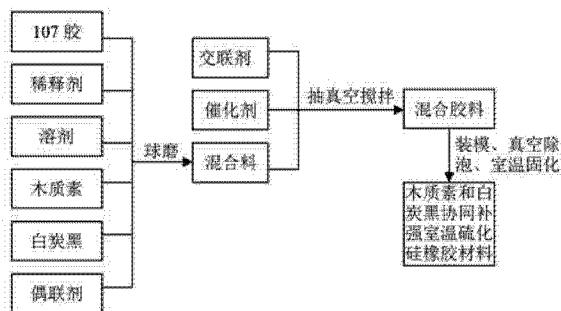
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法

(57) 摘要

一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,它包括以下步骤:(1)按重量比配备下述原料:α, ω-二羟基聚二甲基硅氧烷(107胶)100份、木质素0-10份、白炭黑0-10份、偶联剂0.1-0.5份、稀释剂1-10份、溶剂50-100份、交联剂4-10份、催化剂1份;(2)将107胶、稀释剂、溶剂、木质素、白炭黑和偶联剂在高速球磨机中高速球磨混合2h后,加入交联剂和催化剂,抽真空搅拌10min,倒入模具中真空除泡后室温固化24h,即得到木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料;本发明使用低成本的木质素,和白炭黑协同填充作为室温硫化硅橡胶材料的补强剂,既能显著提高室温硫化硅橡胶材料的力学性能,又能有效利用木质素资源、降低室温硫化硅橡胶材料的制造成本。



1. 一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的制备方法包括以下步骤:

(1)按重量比配备下述原料:107胶100份、木质素0-10份、白炭黑0-10份、偶联剂0.1-

将107胶、稀释剂、溶剂、木质素、白炭黑和偶联剂在高能球磨机中高速球磨混合2h后,加入交联剂和催化剂,抽真空搅拌10min,倒入模具中真空除泡后室温固化24h,即制备得到木质素和白炭黑协同补强的室温硫化硅橡胶材料。

2. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的107胶,粘度分别为5000cp,10000cp和20000cp,不同粘度的107硅橡胶单独或搭配使用。

3. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的木质素由小麦秸秆酶解木质素残渣提纯后得到。

4. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的白炭黑是气象法白炭黑,粒径为20-60nm。

5. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的偶联剂为KH560 [γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷]。

6. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的稀释剂为甲基硅油。

7. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的溶剂为正己烷。

8. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的交联剂为四乙氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷中的一种或复配。

9. 如权利要求1所述的一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的催化剂为二月桂酸二异丁基锡。

木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶材料领域,尤其涉及一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法。

背景技术

[0002] 硅橡胶弹性体是由摩尔质量较低的羟基封端的液体聚有机硅氧烷基胶加入填料,在交联剂、催化剂的作用下交联而成的具有三维网状结构的高分子聚合物。硅橡胶具有优良的耐高低温、耐老化、电气绝缘、难燃、生理惰性等性能因而在航天航空、电子电气、化工、纺织、机械、建筑、交通运输、医疗卫生等方面均得到广泛的应用,成为国民经济中必不可少的新型高分子材料。硅橡胶分子呈螺旋形结构,分子链非常柔顺,链间相互作用力较弱,分子间内聚能密度低,很难结晶,导致纯硅橡胶的机械强度极差,硫化后拉伸强度只有 0.2-0.5 MPa,除了某些医学领域外,一般没有实际用途,添加补强填料是调整硅橡胶物理机械性能的主要手段。硅橡胶中添加气相法白炭黑是硅橡胶补强最主要的手段,气相白炭黑的补强机理是由于白炭黑表面的自由羟基与硅橡胶分子形成了物理或化学结合,在白炭黑表面形成硅橡胶分子吸附层,构成气相法白炭黑粒子与硅橡胶分子联成一体的三维网络结构,从而起到补强作用。但是气相法白炭黑价格较高,约为硅橡胶生胶的 1.5-2 倍。

[0003] 在现代工业中,产量极大和对环境危害极其严重的造纸行业的制浆废液中存在着大量的木质素。随着世界自然资源的日益减少和对环境条件的日益重视,如何有效回收和利用木质素已引起世界各国的关注。木质素是一类以苯丙烷单体为骨架,具有网状结构的无定形粉末,是一种含有羟基、羧基、甲氧基等多种活性基团的有机物,易与无机填料和橡胶发生化学反应,从而使木质素分子或木质素分子间羟甲基在硫化时进一步缩合,形成木质素树脂网络,网络中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,从而使补强作用大大提高。但一般情况下木质素的颗粒比较大,严重影响了补强效果。采用粉碎研磨技术只能使木质素的粒径从 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 降至 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,补强效果不佳。目前,使用木质素和气相法白炭黑作为协同补强剂对室温硫化硅橡胶进行补强,尚处于实验室研究阶段,还没有可以实际应用于生产的工艺或方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供了一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,它具有补强效果好,提高硅橡胶力学性能和工艺简单的优点。

[0005] 本发明是这样来实现的,一种木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备方法,其特征在于所述的制备方法包括以下步骤:(1)按重量比配备下述原料:107 胶 100 份、木质素 0-10 份、白炭黑 0-10 份、偶联剂 0.1-0.5 份、稀释剂 1-10 份、溶剂 50-100 份、交联剂 4-10 份、催化剂 1 份;(2)将 107 胶、稀释剂、溶剂、木质素、白炭黑和偶联剂在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后,加入交联剂和催化剂,抽真空搅拌 10 min,倒入模具中真空除泡

后室温固化 24 h,即得到木质素和白炭黑协同补强的室温硫化硅橡胶材料;所述的 107 胶粘度分别为 5000 cp,10000 cp 和 20000 cp,不同粘度的 107 胶单独或搭配使用;所述的木质素由小麦秸秆酶解木质素残渣提纯后得到;所述的白炭黑是气象法白炭黑,粒径为 20-60 nm;所述的偶联剂为 KH560 [γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷];所述的稀释剂为甲基硅油;所述的溶剂为正己烷;所述的交联剂为四乙氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷中的一种或复配;所述的催化剂为二月桂酸二异丁基锡。

[0006] 本发明的技术效果是:本发明使用木质素和气相法白炭黑作为协同补强剂对室温硫化硅橡胶进行补强,白炭黑起到提高力学性能的作用,低成本木质素填充可以降低硅橡胶材料的成本,解决木质素材料资源化利用的问题,该方法不但能有效利用价格便宜、数量庞大的木质素资源,还能有效降低室温硫化硅橡胶材料的成本,并且补强效果显著,工艺过程简单。

附图说明

[0007] 图 1 为本发明的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0008] 下面通过结合附图和实施例对本发明做进一步的详细说明。

[0009] 实施例 1

(1) 木质素提纯:持续搅拌下将 100 g 小麦秸秆酶解木质素残渣加入到 500 ml 质量百分比浓度为 12% 的 NaOH 溶液中煮沸 2 h,然后乘热过滤去除不溶物。滤液冷却到室温后用 1 mol/L 的 HCl 调节 pH 值到 7,静置后得到木质素沉淀,过滤后得到提纯的如图 1 中的木质素;

(2) 木质素和白炭黑协同补强室温硫化硅橡胶材料的制备:将 100 g 粘度为 10000 cp 的 107 胶、5 g 甲基硅油、80 g 正己烷、2g 木质素、10g 白炭黑和 0.1 g 偶联剂 KH560 在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后,加入 0.1 g 二月桂酸二异丁基锡和 5 g 四乙氧基硅烷,抽真空搅拌 10 min,倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h,裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试,拉伸强度为 1.07 MPa,断裂伸长率为 84%,对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 282% 和 25%(相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.28 MPa,断裂伸长率为 67%)。

[0010] 实施例 2

(1) 木质素提纯与改性与实施例 1 相同;

(2) 木质素补强室温硫化硅橡胶材料的制备:将 100 g 粘度为 10000 cp 的 107 胶、5 g 甲基硅油、100 g 正己烷、4g 木质素、10 g 白炭黑和 0.1 g 偶联剂 KH560 在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后,加入 0.2 g 二月桂酸二异丁基锡和 5 g 四乙氧基硅烷,抽真空搅拌 10 min,倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h,裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试,拉伸强度为 0.48 MPa,断裂伸长率为 54%,对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 71% 和降低 24%(相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.28 MPa,断裂伸长率为 67%)。

[0011] 实施例 3

(1) 木质素提纯与改性与实施例 1 相同；

(2) 木质素补强室温硫化硅橡胶材料的制备：将 100 g 粘度为 10000 cp 的 107 胶、5 g 甲基硅油、100 g 正己烷、2g 木质素、8 g 白炭黑和 0.1 g 偶联剂 KH560 在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后，加入 0.2 g 二月桂酸二异丁基锡和 5 g 四乙氧基硅烷，抽真空搅拌 10 min，倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h，裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试，拉伸强度为 0.72 MPa，断裂伸长率为 73%，对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 157% 和 9%（相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.28 MPa，断裂伸长率为 67%）。

[0012] 实施例 4

(1) 木质素提纯与改性与实施例 1 相同；

(2) 木质素补强室温硫化硅橡胶材料的制备：将 100 g 粘度为 5000 cp 的 107 胶、5 g 甲基硅油、50 g 正己烷、2g 木质素、10g 白炭黑和 0.1 g 偶联剂 KH560 在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后，加入 0.4 g 二月桂酸二异丁基锡和 8 g 四乙氧基硅烷，抽真空搅拌 10 min，倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h，裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试，拉伸强度为 1.18 MPa，断裂伸长率为 64%，对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 181% 和 19%（相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.42 MPa，断裂伸长率为 54%）。

[0013] 实施例 5

(1) 木质素提纯与改性与实施例 1 相同；

(2) 木质素补强室温硫化硅橡胶材料的制备：将 100 g 粘度为 20000 cp 的 107 胶、5 g 甲基硅油、100 g 正己烷、2g 木质素、10g 白炭黑和 0.2g 偶联剂 KH560 在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后，加入 0.2 g 二月桂酸二异丁基锡和 4 g 四乙氧基硅烷，抽真空搅拌 10 min，倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h，裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试，拉伸强度为 0.68 MPa，断裂伸长率为 88%，对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 162% 和 16%（相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.26 MPa，断裂伸长率为 76%）。

[0014] 实施例 6

(1) 木质素提纯与改性与实施例 1 相同；

(2) 木质素补强室温硫化硅橡胶材料的制备：将粘度为 5000 cp 的 107 胶 50 g 和粘度为 10000 cp 的 107 胶 50 g、5 g 甲基硅油、60 g 正己烷、2 g 木质素、10 g 白炭黑和 0.3 g 偶联剂 KH560 在高速球磨机中高速球磨混合 2 h 后，加入 0.2 g 二月桂酸二异丁基锡和 5 g 四乙氧基硅烷，抽真空搅拌 10 min，倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h，裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试，拉伸强度为 1.14 MPa，断裂伸长率为 88%，对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 256% 和 5%（相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.32 MPa，断裂伸长率为 84%）。

[0015] 实施例 7

(1) 木质素提纯与实施例 1 相同；

(2) 木质素补强室温硫化硅橡胶材料的制备：将粘度为 5000 cp 的 107 胶 40 g、粘度为 10000 cp 的 107 胶 30 g、粘度为 20000 cp 的 107 胶 30 g、5 g 甲基硅油、100 g 正己烷、2g

木质素、10g 白炭黑和 0.2 g 偶联剂 KH560 在高能球磨机中高速球磨混合 2 h 后,加入 0.2 g 二月桂酸二异丁基锡、4 g 四乙氧基硅烷和 1 g 甲基三乙氧基硅烷,抽真空搅拌 10 min,倒入模具中真空除泡后室温固化 24 h,裁剪成哑铃型试样按 GB/T528-1998 进行拉伸性能测试,拉伸强度为 1.08 MPa,断裂伸长率为 82%,对比纯室温硫化硅橡胶分别提高 239% 和 9% (相应的不添加填料和偶联剂的纯室温硫化硅橡胶空白试样的拉伸强度测试值为 0.32 MPa,断裂伸长率为 75%)。

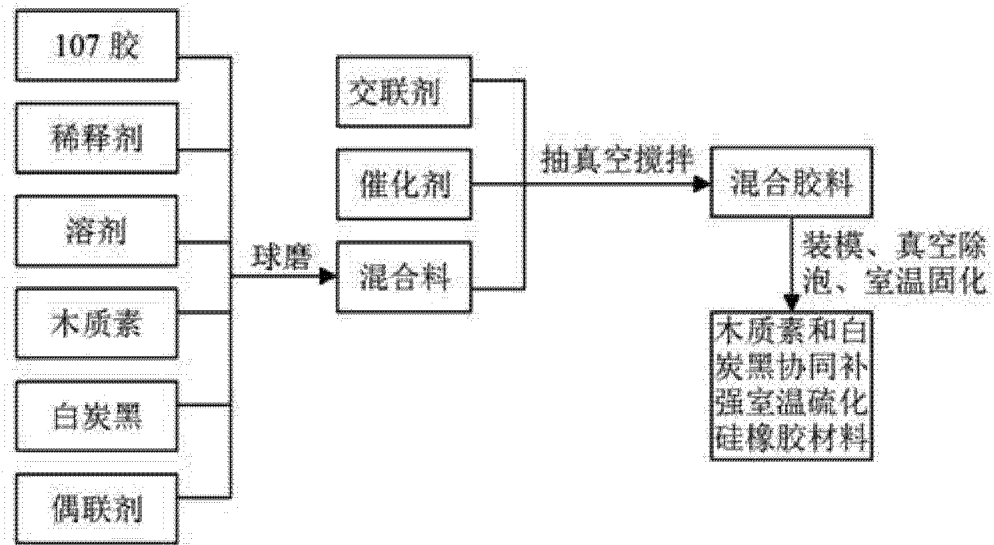


图 1