

· 研究论文 ·

烷基化木质素/炭黑复配体系对天然橡胶复合材料性能的影响

曾舒芬¹ 陈淑婷¹ 曾奇斌¹ 叶晓霞¹ 刘以凡¹ 刘明华^{1,2*}

(¹福州大学环境与安全工程学院 福州 350108)

(²莆田学院环境与生物工程学院 莆田 351100)

摘要 通过烷基化改性工艺制备了十二烷基化木质素(DL),并将其与炭黑(CB)复配构建双相填料体系,系统探究了不同DL/CB复配比例对天然橡胶复合材料性能的影响.结果表明,DL的引入使复合材料的正硫化时间缩短,门尼黏度降低,并且有效改善了填料在橡胶基体中的分散状态,进而减弱复合材料的Payne效应,显著提升力学性能、耐热氧化性能与耐屈挠性能.其中NR-10DL/40CB复合材料表现出最佳的综合性能,其在维持与NR-50CB相当的热稳定性、拉伸强度及抗湿滑性能的基础上,断裂伸长率提高了21.1%.此外,热氧化系数与屈挠龟裂周数分别提升了31.1%与41.4%,滚动阻力及耐切割性也得到同步优化,在轮胎、传送带等橡胶制品领域具有良好的应用前景.

关键词 天然橡胶; 烷基化木质素; 炭黑; 复合材料; 力学性能

引用: 曾舒芬,陈淑婷,曾奇斌,叶晓霞,刘以凡,刘明华. 烷基化木质素/炭黑复配体系对天然橡胶复合材料性能的影响. 高分子学报, 2026, 57(4), 986-997.

Citation: Zeng, S. F.; Chen, S. T.; Zeng, Q. B.; Ye, X. X.; Liu, Y. F.; Liu, M. H. Influence of dodecylated lignin/carbon black hybrid filler system on the performance of natural rubber. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 986-997.

橡胶是具有高弹性的聚合物材料,在交通运输、建筑建材、工业制造等多个领域应用广泛,被认为是国民经济中不可或缺的重要战略物资^[1-3].然而,纯橡胶材料固有的力学性能不足限制了其直接应用,通常需要借助补强填料以提升其综合性能^[4].橡胶补强填料在橡胶基体中能够形成填料骨架及三维网络结构,提升橡胶复合材料的刚度和强度,还能赋予橡胶导电、导热及磁性等功能,是实现橡胶高性能与功能化的关键组分^[5].在各类补强填料中,炭黑因其与多数橡胶基体良好的界面相容性和显著的增强效果,成为目前应用最为广泛的代表性填料^[6-8].然而,炭黑的生产严重依赖不可再生的石油资源,且在制备和加工过程中存在高能耗、高污染等问题,这与

绿色可持续发展理念相悖.基于可持续发展的迫切需求,开发环境友好、资源可再生且具备综合性能优势的新型橡胶补强填料已成为当前研究的迫切任务.

木质素作为一种来源广泛、可再生的天然芳香族聚合物,凭借其三维网状结构及较高的相对分子质量,具备了作为橡胶补强填料的潜力,有望改善橡胶的机械性能^[9,10].此外,木质素分子中富含酚羟基、醇羟基和甲氧基等多种活性基团,不仅能够通过分子间氢键作用以及化学交联反应提升木质素与极性橡胶基体的界面相容性,还可为木质素的化学改性提供多个反应位点,通过定向功能化改性制备木质素衍生物,使其在橡胶复合材料应用中展现出独特优势^[11-13].

2025-10-27收稿, 2025-12-18录用, 2026-02-02网络出版.

基金项目: 福建泉州国家自主创新示范区城乡生态环境质量提升关键技术协同创新平台项目(项目号 2022-P-024).

* 通信联系人, E-mail: mhliu2000@fzu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25285; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7543

然而, 木质素表面丰富的极性基团也带来了一定的局限性. 由于极性差异, 木质素与非极性橡胶基体间的界面相容性较差, 限制了其补强效果. 针对这一问题, 国内外学者采用化学改性方法减弱分子间的强氢键作用, 降低粒子聚集, 使其在橡胶中的分散程度提高, 同时增强木质素与非极性橡胶的界面相容性. 例如, Setua等^[14]通过添加过氧化苯甲酰进行木质素表面改性, 并与酚醛树脂和炭黑填充体系进行了对比分析. 研究发现, 木质素-橡胶复合材料的抗溶胀性优于酚醛树脂和炭黑; 但断裂伸长率、硬度和压缩永久变形不如炭黑. Frigerio等^[15]利用六亚甲基二乙酰胺改性木质素补强橡胶, 并与炭黑制成的橡胶复合材料比较其机械性能. 实验结果表明改性木质素可作为生物质填料用于橡胶复合材料中, 但与炭黑相比性能较差. Hou等^[16]采用丙烯酰氯对木质素进行酰化改性, 制备异戊二烯/酰化木质素共聚材料, 改善了木质素与橡胶基体的相容性, 实现对天然橡胶复合材料的有效补强. 上述研究表明, 改性木质素在与橡胶界面相容性方面取得一定进展, 但其在橡胶中单独使用时补强效率仍低于炭黑. 炭黑作为橡胶复合材料的主要补强骨架, 能够保证复合材料的力学性能, 但其形成的强填料网络易导致高生热与高滚动阻力. 为兼顾复合材料的力学性能和动态性能, 同时提升填料体系的可持续性, 本工作的填料体系采用木质素/炭黑复配体系, 利用木质素的空间位阻效应改善填料分散状态, 降低复合材料的滚动阻力.

本工作通过烷基化改性碱木质素, 采用两段式混炼工艺制备十二烷基化木质素/炭黑复配的天然橡胶复合材料, 系统研究二者复配比例对复合材料物理机械性能、填料分散性及耐热氧化等关键性能的影响, 为木质素在轮胎胎面胶材料等橡胶工业中的实际应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 材料

碱木质素, 三明缘福生物质科技有限公司; 天然橡胶(NR), 越南标准胶 SVR3L, Nhat Nam Manufacturing & Trading Co. Ltd.; 丙酮、沉降硫、氧化锌、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、硬脂酸、硫酸, 国药集团化学试剂有限公司; 溴代十二烷、*N*-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS), 上海阿拉

丁生化科技股份有限公司; 炭黑 N660(CB), 卡博特(中国)投资有限公司.

1.2 烷基化木质素的制备

将 10 g 碱木质素(AL)溶解于 100 mL DMF 中, 并用 NaOH 溶液将体系 pH 调至 12.0. 将混合溶液置于 250 mL 三颈烧瓶, 于 70 °C 下搅拌 20 min. 随后缓慢滴加 1.5 mL 溴代十二烷, 并将反应温度升至 80 °C 持续搅拌 4 h. 反应结束后, 用 2.5 mol/L 硫酸溶液调节体系 pH=3 以沉淀产物. 抽滤收集固体, 用蒸馏水洗涤至滤液呈中性, 再用丙酮洗涤 3 次以去除杂质. 最终, 固体在 60 °C 真空干燥至恒重, 得到十二烷基化木质素(DL).

1.3 橡胶样品制备

首先在 X(S)M-1.5×(10-100)型智能实验密炼机(大连橡胶塑料机械股份有限公司)上进行混炼: 初始阶段将转子转速设置为 60 r/min, 腔室温度为 80 °C; 首先将天然橡胶密炼 30 s, 随后加入填料混炼 1 min, 最后加入氧化锌和硬脂酸混炼 1.5 min. 将胶料排出并立即投入开炼机(辊温(30±2) °C), 包辊后加入促进剂 CBS 和硫磺; 混炼均匀后薄通, 出片. 将混炼胶停放 24 h 后, 使用 GH-50T 型平板硫化仪(泉州金鹰机械有限公司)在 143 °C、16 MPa 下硫化, 硫化时间为正硫化时间(t_{90}), 得到天然橡胶复合材料.

Table 1 Compounding recipe of filled NR compounds.

Sample	DL (phr)	CB (phr)
NR-50CB	0	50
NR-10DL/40CB	10	40
NR-20DL/30CB	20	30
NR-30DL/20CB	30	20
NR-40DL/10CB	40	10
NR-50DL	50	0

Mixing formulation: natural rubber 100 phr; Zinc oxide 5 phr; Stearic acid 3 phr; Sulfur 2 phr; Accelerator CBS 1 phr.

1.4 测试与表征

1.4.1 改性木质素的结构

采用美国 Nicolet 公司 AVAT-AR360 型 FTIR 光谱仪(波数范围 525~4000 cm^{-1})对木质素分子结构及官能团变化进行表征.

采用瑞士 Bruker 公司 AVANCEIII500 型核磁共振波谱仪对木质素进行测定, 将 30 mg 的木质素溶于 1 mL 的 DMSO- d_6 试剂, 标准物质为四甲基硅烷.

1.4.2 填料分散性表征

采用美国赛默飞 Talos L120C 型透射电子显微镜观察复合材料的填料分散性, 样品经冷冻超薄切片机切割成约 80 nm 厚的薄片, 置于铜网后进样观察.

1.4.3 热重测试

采用美国 Perkin Elmer 公司 PerkinElmer TGA 4000 型自动进样同步热分析仪对比硫化胶的热失重变化, 温度区间为 30~800 °C, 氮气保护, 升温速率为 20 °C/min.

1.4.4 加工性能测试

硫化特性测试采用高铁检测仪器(东莞)有限公司 GT-M2000A 型无转子硫化仪, 按 GB/T16584—1996 标准《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试硫化胶的硫化参数, 硫化温度为 143 °C, 转动角度 0.5 °C.

门尼黏度测试采用中国台湾优肯科技股份有限公司 UM-2050 型门尼黏度计, 按 GB/T1232.1—2000 标准《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分: 门尼粘度的测定》测定复合材料的门尼黏度, 测试温度 100 °C, 预热时间 1 min, 测试时间 4 min.

1.4.5 表观交联密度测试

通过采用溶胀平衡法测定表观交联密度, 将硫化胶薄片置于 40 mL 的甲苯中 25 °C 下浸泡 48 h 至溶胀平衡. 按 Flory-Rehner 公式^[17]求出硫化胶的表观交联密度(v_c).

$$v_c = -\frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2}{V_s \left(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2} \right)} \quad (1)$$

$$v_r = \frac{V_r}{V_r + V_{sl}} \quad (2)$$

式中, v_c 为交联密度(mol/cm³); v_r 为橡胶在溶胀状态下的体积分数; χ 为橡胶与溶剂的相互作用参数(Flory-Huggins 参数); V_s 为溶剂的摩尔体积(cm³/mol); V_r 为橡胶的体积(cm³); V_{sl} 为溶胀溶剂吸收体积(cm³)

1.4.6 应变扫描分析

采用美国 Alpha Technologies 公司 Premier™ RPA 对混炼胶和硫化胶进行测试, 选择应变扫描模式, 测试条件: 温度 70 °C, 频率 1 Hz, 应变范围从 0.07%~100%.

1.4.7 力学性能测试

采用上海兹韦克测试设备技术服务有限公司

Z005TE 型拉力试验机, 按 GB/T 528—2009 标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试硫化胶试片的拉伸性能, 测试速度为以 500 mm/min; 按 GB/T 529—2008 标准《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试硫化胶试片的撕裂强度. 采用江都精诚仪器有限公司 LX-A 型邵氏硬度计, 按 GB/T 531.1—2008 标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试硫化胶试片的邵尔 A 型硬度.

1.4.8 动态力学性能测试

采用株式会社上岛制作所 VR-7130 型动态热机械分析仪分析, 采用拉伸夹具, 温度范围 -60~80 °C, 升温速率 3 °C/min, 频率 10 Hz.

1.4.9 耐热空气老化性能测试

样品按 GB/T 3512—2023 标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》在江都精诚仪器有限公司 401A 型热老化试验箱进行测定, 老化温度 100 °C, 老化时间 48 h. 试验后, 取出样品并在室温下静置 24 h 后进行力学性能测试. 采用老化系数综合代表老化后橡胶的力学性能变化率, 反映橡胶的老化程度, 老化系数(α)的计算公式如下:

$$\alpha = \frac{EB_1 \cdot TS_1}{EB_0 \cdot TS_0} \quad (3)$$

式中, EB_0/EB_1 为复合材料老化前/后的断裂伸长率; TS_0/TS_1 为复合材料老化前/后的拉伸强度.

1.4.10 耐屈挠、耐切割、回弹性能测试

采用高铁检测仪器(东莞)有限公司 GT-7011-D 型曲折试验机, 按 GB/T13934—2006 标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》测试硫化胶出现一级龟裂时的屈挠周数.

采用北京万汇一方科技发展有限公司 RCC-I 型耐切割机进行耐切割测试, 打击时间为 1200 s, 轮速 720 r/min, 频率 120 Hz.

采用高铁检测仪器(东莞)有限公司 GT-7042-RD 弹性试验机, 按 GB/T1681—2009 标准《硫化橡胶回弹性的测定》测定硫化胶的回弹性能.

2 结果与讨论

2.1 改性木质素的结构

图 1 为碱木质素及十二烷基化木质素的红外

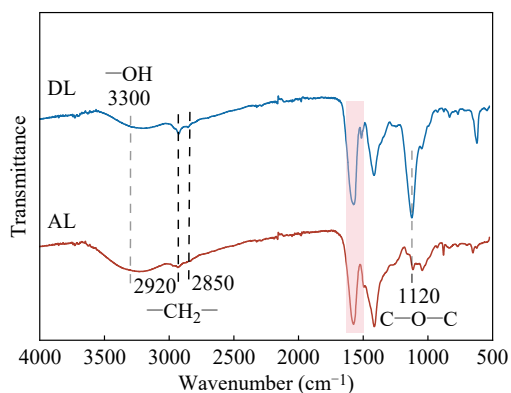


Fig. 1 FTIR spectra of AL and DL.

谱图, 其中 3300 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于木质素中羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动^[18], DL的羟基伸缩振动峰强度弱于AL, 主要归因于AL的羟基在烷基化反应中被消耗并转化为烷基醚键^[19]. 其中, 酸性较强的酚羟基比醇羟基更易形成强亲核性的酚氧负离子, 因而酚羟基可能成为烷基化反应的主要活性位点^[20]. 与AL相比, DL在 2920 和 2850 cm^{-1} 处出现强特征峰, 分别对应亚甲基的不对称和对称伸缩振动, 表明十二烷基长链成功接枝在木质素骨架上. 此外, 与芳香醚键振动相关的 1120 cm^{-1} 处特征峰强度增大, 进一步佐证了烷基链的引入. 而在 1600 和 1510 cm^{-1} 处观察到芳香环骨架的特征峰^[21], 则证实了烷基化改性后木质素基本的芳香结构保持稳定.

为进一步验证碱木质素的烷基化改性, 通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)进行表征. 如图2所示, AL在化学位移 $\delta=8\sim 10$ 的信号峰归属于酚羟基, DL在该区域的信号显著减弱, 表明酚羟基在反应中被消耗. 同时, DL在 $\delta=1.6$ 附近、 $\delta=0.8\sim 1.0$ 处出现信号峰, 归属于烷基长链的亚甲基($-\text{CH}_2-$)和甲基($-\text{CH}_3$). 此外, DL在 $\delta=3.4\sim 4.0$ 区域的信号显著增强, 这源于烷基化形成的十二烷基醚键($-\text{O}-\text{CH}_2-$)中的亚甲基质子, 该信号与AL在

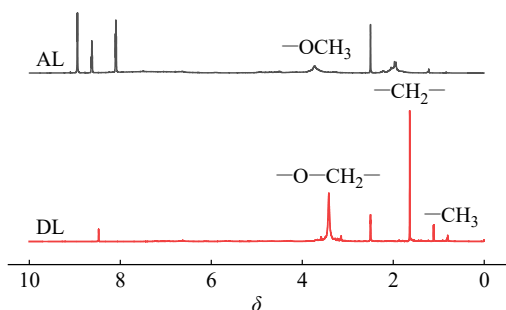


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of AL and DL.

$\delta=3.7$ 的甲氧基质子信号峰部分重叠. 以上结果共同说明溴代十二烷与碱木质素反应, 成功将十二烷基链接枝到木质素骨架上.

2.2 填料分散性

橡胶复合材料的力学性能受填料在基体中分散状态的影响. 为探究不同DL/CB配比对填料分散性的影响, 采用TEM对复合材料进行形貌表征. 图3所示的TEM图像表明, NR-50DL复合材料出现明显团聚现象, DL以大颗粒形式的团聚体存在于橡胶基体中. 这种团聚现象易使复合材料内部结构不均匀, 产生应力集中点, 导致力学性能下降^[22]. 随着DL添加量在填料体系比例的减少, 复合材料中填料颗粒的分散性得到显著改善. 与NR-50CB复合材料相比, NR-10DL/40CB复合材料中的CB和DL以细小的颗粒均匀分布在橡胶基体内, 无明显填料团聚体存在, 这表明DL的适量引入能够改善CB在橡胶中的分散状态, 有助于提高复合材料的力学性能.

2.3 热重测试

通过热重分析(TGA)评估天然橡胶复合材料的稳定性, 相应的TG曲线与特征温度如图4和表2所示. $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别为质量损失5%和50%时的热分解温度. 复合材料从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 开始缓慢失重, 主要归因于其吸附的游离水和结合水的蒸发, 也包含少量易挥发组分的损失. 在 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的区间内, 复合材料发生快速且大幅度的失重, 此过程是在惰气氛和快速升温环境下, NR分子链断裂与DL自身化学键断裂与降解共同作用的结果, 两者的热分解协同导致了该区间内急剧失重现象^[23]. 由表2可知, 复合材料的残炭率随着DL/CB复配比例的增加而降低, 这主要归因于两者自身性质的差异: DL分子中含有较多易断裂、易挥发的脂肪族链段和弱键, 而CB作为一种高度稳定的芳香碳结构, 能够在高温下保留, 成炭能力较强. 因此, 随着高成炭组分CB被DL替代, 复合材料的总残炭量逐渐降低.

随着DL/CB的增大, 复合材料的热稳定性呈现下降趋势, 具体表现为 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 下降. 一方面, 由于CB的热稳定性高于DL, DL分子结构中的十二烷基链等弱化学键在相对较低温度下发生断裂, 生成的自由基攻击NR主链, 引发其提前发生自由基链式反应. 另一方面, DL与天然橡胶基体间易形成弱结合界面, 从而成为热分解反

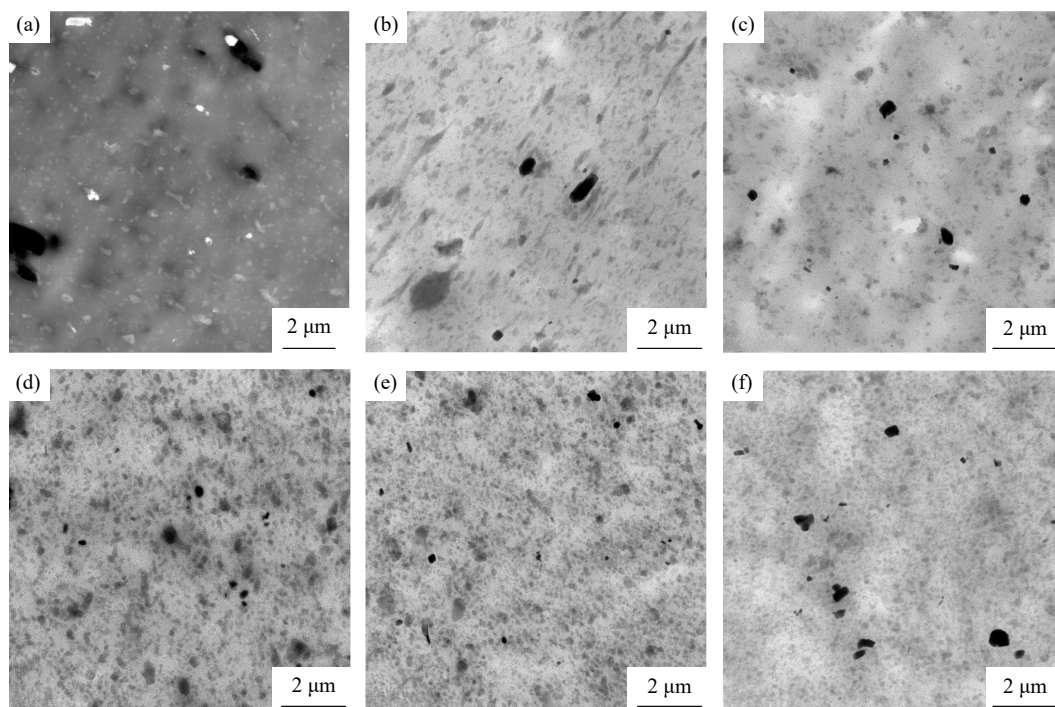


Fig. 3 TEM images of NR-DL/CB compounds: (a) NR-50DL; (b) NR-40DL/10CB; (c) NR-30DL/20CB; (d) NR-20DL/30CB; (e) NR-10DL/40CB; (f) NR-50CB.

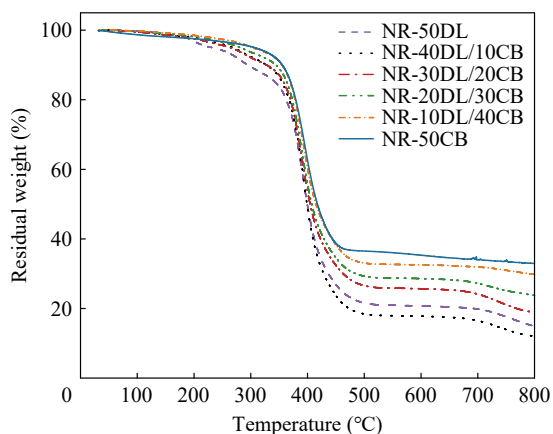


Fig. 4 TG curves of NR-DL/CB compounds.

Table 2 TG analysis data of DL/CB rubber composites.

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Residue (%)
NR-50CB	306.60	417.44	32.84
NR-10DL/40CB	303.21	414.83	29.52
NR-20DL/30CB	281.43	407.41	23.48
NR-30DL/20CB	263.97	404.53	18.57
NR-40DL/10CB	268.67	398.96	11.75
NR-50DL	231.4	399.48	14.48

应优先发生的薄弱点. 值得注意的是, NR-10DL/40CB 复合材料与 NR-50CB 的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 相近,

表明 DL 用量为 10 Phr 时, 复合材料体系的热稳定性与纯炭黑填充基本相当, 仍能得以良好维持.

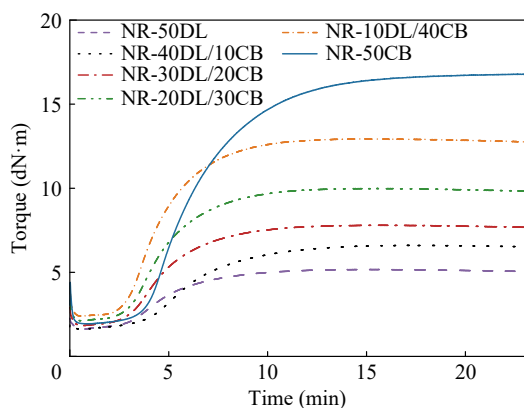
2.4 加工性能

为了确定 NR 复合材料的硫化程度, 并评估其加工安全性, 采用无转子硫化仪进行测试. 由表 3 和图 5 可知, 复合材料的最小扭矩 (M_L)、最大扭矩 (M_H) 以及 $M_H - M_L$ 随着 DL/CB 复配比例的增加而逐渐下降, 一方面说明 DL 的加入可能占据了天然橡胶部分原本用于交联反应的活性位点, 导致橡胶分子链之间的交联键形成数量减少, 复合材料的三维网络结构松散; 另一方面是由于木质素与炭黑的模量有较大差距, 炭黑相较于木质素具有较高的硬度和刚性, 模量相对较高. 填料的模量特性对复合材料的整体模量具有正相关性影响. 这种填料模量差异及其对复合材料模量的贡献, 在扭矩变化中也能得到体现.

对比 DL/CB 不同复配比例复合材料的焦烧时间 (t_{s2}) 和正硫化时间 (t_{c90}), 发现随着 DL 所占填料比例增加, t_{s2} 和 t_{c90} 呈现先减小后逐渐增大的趋势. 在 DL 添加比例较低时, DL 相比吸附性强的 CB 对促进剂的吸附能力较弱, 且 DL 分子中的基团可以活化硫化体系, 促进硫化反应的进行^[24]. 同时 DL 引入的十二烷基链一方面通过提

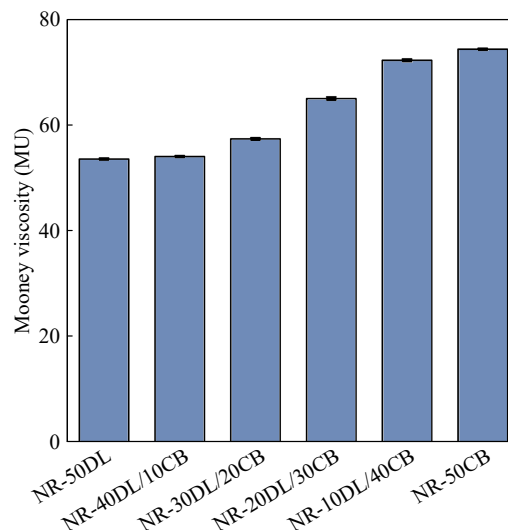
Table 3 Curing parameters for NR-DL/CB compounds.

Sample	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	$M_H - M_L$ (dN·m)	t_{s2} (min)	t_{c10} (min)	t_{c90} (min)
NR-50CB	1.93	16.83	14.90	4.28	4.08	11.10
NR-10DL/40CB	2.40	12.95	10.55	3.33	2.62	7.85
NR-20DL/30CB	2.12	9.99	7.87	3.67	2.98	8.17
NR-30DL/20CB	1.82	7.80	5.98	3.97	2.92	8.35
NR-40DL/10CB	1.61	6.61	5.00	4.37	2.88	8.37
NR-50DL	1.60	5.17	3.57	4.92	2.80	8.55

**Fig. 5** Curing curves for NR-DL/CB compounds.

高疏水性改善了其在天然橡胶基体中的分散状态与相容性; 另一方面, 在静态条件下十二烷基链能够与橡胶分子链形成物理缠结网络, 使硫磺迁移路径缩短, 进而加速交联反应. 随着DL添加比例增大, 其分子中的酚羟基等活性基团可能消耗体系中的硫化剂、促进剂, 同时形成复杂的填料网络阻碍硫化剂的扩散, 导致硫化延迟^[25].

通过对NR复合材料的门尼黏度进行测试, 评估DL/CB不同复配比例对复合材料门尼黏度的影响, 实现对橡胶加工流动性的判断. 由图6可以看出, 随着DL/CB复配比例的增加, 复合材料的门尼黏度总体呈现下降趋势, 说明DL表面接枝的十二烷基长链与橡胶基体间以较弱的范德华力为主导, 在动态剪切下易形成滑移界面. 不仅削弱了填料网络结构, 更降低了对橡胶分子链运动的限制, 从而提升了流动性. 当DL用量为10 phr时, 门尼黏度为72.2 MU, 这与纯炭黑填充体系(74.3 MU)相比仅降低2.83%, 表明在低DL添加量下, 炭黑填料网络的主导作用基本保持不变, DL对橡胶体系流变行为影响有限, 两者的橡胶与填料相互作用几乎相当. 当DL用量超过10 phr后, 复合材料的门尼黏度出现显著下降, 这主要归因于上述界面滑移与填料网络结构

**Fig. 6** Mooney viscosity for NR-DL/CB compounds.

弱化的共同作用. 此外, 高用量DL对硫化体系组分产生吸附或消耗作用, 导致交联密度下降, 对复合材料流动性的提升产生了促进作用.

2.5 表观交联密度

表观交联密度通常用于评估橡胶复合材料的力学性能变化, 尤其是模量和硬度^[26,27], 不同DL/CB复配比例复合材料的表观交联密度如图7所示. 随着DL在填料中所占比例的增加, 复合材料的交联密度呈现逐渐降低的趋势. 首先CB是复合材料中的物理交联点, 其添加量的减少削弱了复合材料的物理交联网络. 其次, DL的引入对交联网络存在干扰: 一方面DL可能占据了天然橡胶部分原本用于交联反应的活性位点, 从而减少了橡胶分子链之间的有效交联键, 导致复合材料的三维网络结构松散, 交联密度降低. 另一方面, DL分子链上存在较多的支链和活性基团, 当其在填料中的比例提高时, 这些基团会消耗部分硫化剂, 且分子在橡胶基体中的空间位阻效应会阻碍橡胶分子链之间的相互靠近和反应, 进一步降低了交联反应的几率^[28,29].

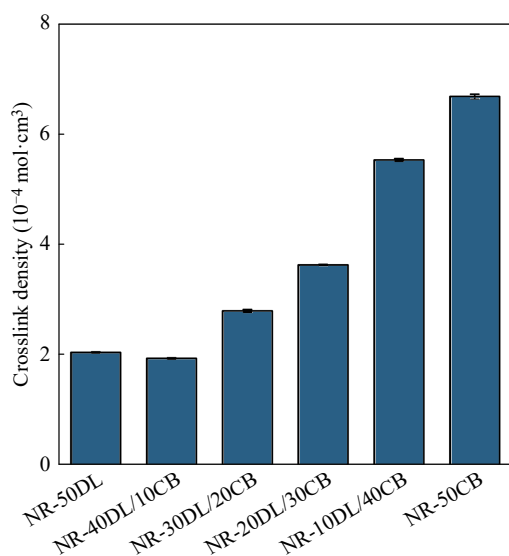


Fig. 7 Crosslink density of NR-DL/CB compounds.

2.6 应变扫描分析

在特定的应变扫描范围内, 橡胶复合材料的储能模量 G' 随应变增加而下降的现象称为Payne效应^[30]. Payne效应通常与填充网络的破坏和变形引起的微观结构变化有关, 通过 $\Delta G'$ 表示. 图8(a)和8(b)分别展示NR复合材料混炼胶和硫化胶的 G' 随应变变化的曲线.

如图8(a)所示, NR-50CB混炼胶的 $\Delta G'$ 最大, 表明纯炭黑填充体系的Payne效应最为显著, 填料网络化结构较为完善. 在低应变区域, NR-10DL/40CB与NR-50CB的 G' 值均处于较高水平, 且随应变增加呈现相近程度的下降趋势, 说明二者Payne效应较为接近, 在应变过程中填料网络结构的破坏和重建行为具有相似性. 随着DL添加量的增加, 相同应变下混炼胶的 G' 逐渐降低, 说明DL的加入削弱了填料之间以及填料-橡胶基体之间的相互作用, 从而缓解了复合材料的Payne效应. 对于高模量的炭黑填料, DL自身模量较低, 难以与高模量炭黑形成强力学网

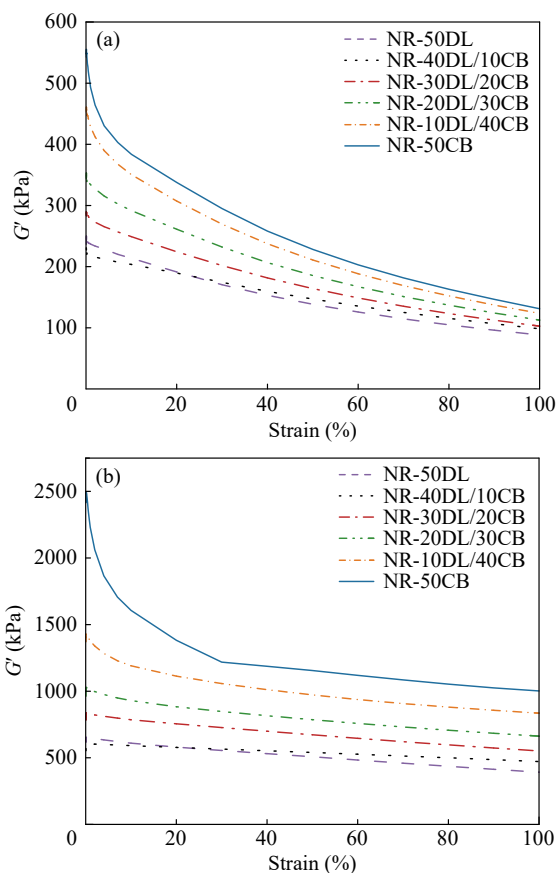


Fig. 8 Strain sweep curves of NR-DL/CB compounds: (a) compounds; (b) vulcanizates.

络, 是导致 G' 下降的重要原因. 该结果与所测复合材料硫化特性中的扭矩变化趋势相一致. 从图8(b)可以看出, 随着DL添加量的增加, NR硫化胶的 G' 也呈现下降趋势. 除DL模量较低的因素外, 该现象还与DL引入后复合材料交联密度下降有关.

2.7 力学性能

对含有不同DL/CB复配比例的NR复合材料进行力学性能测试, 相应的力学性能及应力-应变曲线如表4和图9所示. 可以看到, 随着填料中DL比例的提高, 复合材料的断裂伸长率显著

Table 4 Mechanical properties of NR-DL/CB compounds.

Sample	M100 (MPa)	M300 (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (kN/m)	Hardness (shore A)
NR-50CB	3.61±0.05	16.52±0.24	23.14±0.51	416.65±12.40	67.82±1.39	71.00±0.82
NR-10DL/40CB	2.41±0.02	10.42±0.31	23.03±0.43	504.28±10.44	57.21±0.94	65.00±0.47
NR-20DL/30CB	1.96±0.03	6.78±0.19	24.63±0.47	581.56±7.06	51.91±1.07	63.00±0.82
NR-30DL/20CB	1.39±0.01	3.73±0.07	19.38±0.34	616.36±3.95	40.23±0.61	58.00±1.24
NR-40DL/10CB	1.10±0.01	2.52±0.02	19.21±0.77	733.42±5.15	36.59±1.50	54.00±0.47
NR-50DL	0.97±0.02	1.82±0.17	14.72±1.05	751.46±10.81	27.74±0.85	53.00±0.47

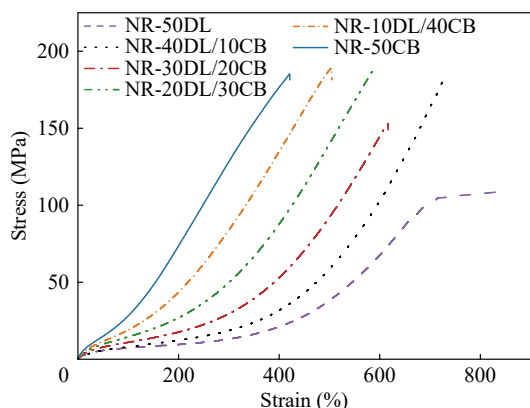


Fig. 9 Stress-strain curves of NR-DL/CB compounds.

上升, 其中仅添加 10 phr DL 的复合材料相较于 NR-50CB 提高了 21.1%, 表明 DL 的加入有效改善了复合材料的延展性. 但 NR 复合材料的 100% 定伸应力(M100)、300% 定伸应力(M300)、撕裂强度和硬度随着 DL 比例增加均呈现下降趋势, 这主要是由于木质素的补强效果不及炭黑, 并且其引入一定程度上降低了交联密度.

值得注意的是, 当 DL 用量不超过 20 phr 时, 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率可实现同步优化. 其中 NR-20DL/30CB 的拉伸强度最高, 达 24.6 MPa, 相较于 NR-50CB 提升了 6.5%, 这主要得益于 DL 的苯丙烷单元与 CB 的苯环形成 π - π 堆积作用, 促进 CB 在橡胶基体中分散状态的优化, 以及十二烷基长链与天然橡胶分子链的物理缠结. 结果说明, 利用适量 DL 部分替代 CB, 能协同优化天然橡胶的力学性能. 然而 DL 添加量超过 30 phr 时, 拉伸强度显著下降, 主要由于过量木质素易发生团聚, 同时其分子中大量活性基团会过度消耗硫化剂, 导致与橡胶分子结合不充分, 形成应力集中点, 从而削弱复合材料整体性能^[31].

2.8 动态力学性能

动态力学性能分析(DMA)广泛应用于高分子材料研究, 是一种测试高分子材料机械性能的测试手段, 其中损耗因子 $\tan\delta$ 是损耗模量与储能模量的比值, 能反映材料黏弹性响应差异, 其峰值出现在橡胶复合材料从刚性状态转变为更具弹性状态的玻璃化转变区域^[32,33]. 纯炭黑体系填充的橡胶复合材料的玻璃化转变温度(T_g)为 $-45.5\text{ }^\circ\text{C}$, 添加 DL 的复合材料 T_g 均向低温移动. 其中 DL 添加量为 10~40 phr 时, T_g 为 $-45.7\text{ }^\circ\text{C}$, 添加量增至 50 phr 时, T_g 降至 $-46.7\text{ }^\circ\text{C}$. T_g 下降说明随着 DL/CB 增加, 填料体系中刚性的 CB 含量减少, 同时

DL 引入的弱结合界面削弱了填料网络对橡胶分子链的约束, 从而有效提升了天然橡胶链段的运动能力. 从图 10 可知, 添加 DL 后复合材料 $\tan\delta$ 峰值增大, 说明 DL 的加入显著增强了复合材料的阻尼性能, 使其吸收振动、耗散能量的能力得到提升^[34]. 一般情况下, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 值与抗湿滑性能相关, 该值越高, 通常表示抗湿滑性能越佳; $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值与滚动阻力相关, $\tan\delta$ 越高, 通常表示复合材料的滚动阻力越大. 由表 5 可看出, NR-10DL/40CB 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\tan\delta$ 值与 NR-50CB 接近, 而在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值明显低于 NR-50CB, 说明适量添加 DL 可以使橡胶复合材料在保持抗湿滑性能的同时, 显著改善其滚动阻力.

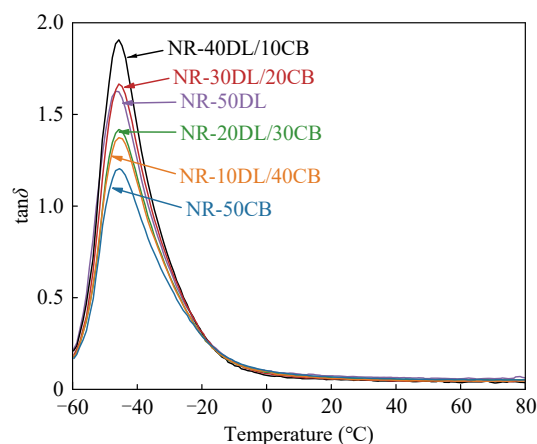


Fig. 10 Dynamic mechanical analysis of NR-DL/CB compounds.

Table 5 $\tan\delta$ ($0\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ }^\circ\text{C}$) of NR-DL/CB compounds.

Sample	$\tan\delta$ at $0\text{ }^\circ\text{C}$	$\tan\delta$ at $60\text{ }^\circ\text{C}$
NR-50CB	0.101	0.054
NR-10DL/40CB	0.099	0.045
NR-20DL/30CB	0.094	0.052
NR-30DL/20CB	0.085	0.044
NR-40DL/10CB	0.077	0.036
NR-50DL	0.100	0.058

2.9 耐热空气老化性能

耐热氧老化是天然橡胶重要的性能之一, 天然橡胶由于其分子结构中存在大量不饱和双键, 使其在热氧环境中极易发生老化降解, 影响橡胶制品的性能及使用寿命^[35,36]. 图 11(a)和 11(b)分别为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 48 h 前后的 NR 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率, 在经历老化过程之后, NR 复合材料的机械性能指标均呈现出一定程度的降低

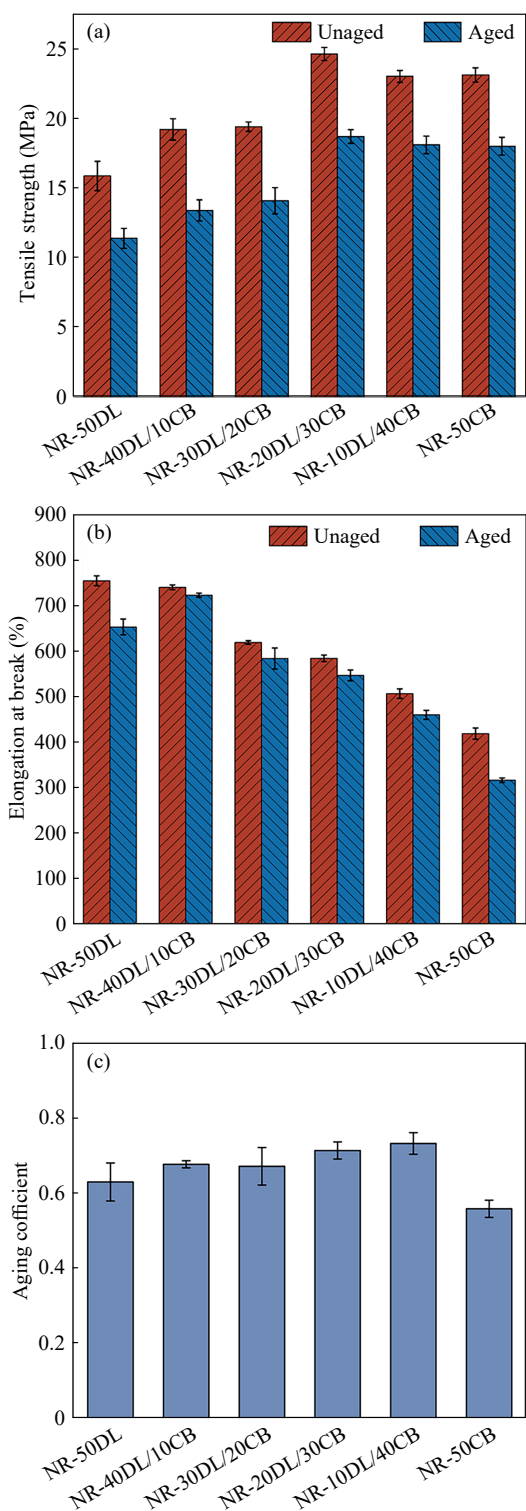


Fig. 11 Change in tensile properties of NR-DL/CB composite before and after aging: (a) tensile strength; (b) elongation at break; (c) aging coefficient.

趋势. 采用老化系数综合代表老化后复合材料的机械性能变化率, 系数越高, 材料的抗老化性能越强^[37]. 由图 11(c)可以看出, 含有 DL 的复合材料老化系数均高于 NR-50CB, 其中 NR-10DL/

40CB 相较于 NR-50CB 提高了 31.1%, 达到最高值 0.73, 说明 DL 的加入相较于纯炭黑体系显著提高了 NR 复合材料的抗老化性能, 可能是由于在有氧且长期热老化环境中, DL 分子中的酚羟基等活性基团能够有效捕捉橡胶老化过程中产生的自由基, 终止老化过程中的自由基链式反应, 从而发挥天然防老剂的作用.

综上所述, NR-10DL/40CB 的耐热氧化性能优异, 并且能够维持较好的热稳定性, 表明通过控制 DL 的添加量, 可以发挥其自由基捕捉能力, 同时将热稳定性下降的影响降至最低.

2.10 耐屈挠、耐切割和回弹性能

轮胎、传动带、减震元件等众多橡胶制品通常处于动态环境下工作^[38]. 橡胶制品的动态性能, 指的是其在外界周期性应力作用下所展现出的一系列性能, 包括耐切割性能、耐屈挠性能以及回弹性能等. 其中, 填料在橡胶基体中的分散状态以及填料与橡胶之间的相互作用, 是影响橡胶动态性能的关键因素.

如图 12 所示, 随着 DL 添加量的增加, NR 复合材料的一级屈挠龟裂周数呈现先升高后降低的趋势. 与 NR-50CB 相比, DL 的加入显著提升了复合材料的耐屈挠性能. 其中, NR-10DL/40CB 复合材料的一级屈挠龟裂周数达 27958 次, 相较于 NR-50CB (19766 次) 提高了 41.4%; 当 DL/CB 配比为 40/10 时, 一级屈挠龟裂周数达到最大值, 为 72276 次, 相比纯炭黑体系配方提升 265.7%. 该现象主要归因于以下 2 方面机制: 一方面, CB 作为刚性填料, 其团聚体易引起局部应力集中; 而 DL 凭借十二烷基长链与天然橡胶基体间

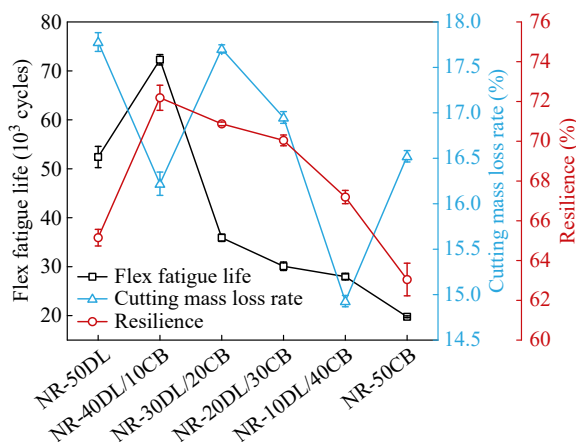


Fig. 12 Flexural, cutting and resilience of NR-DL/CB compounds.

的物理缠结及空间位阻效应,从而有效抑制CB的团聚,改善应力分布的均匀性.另一方面,屈挠龟裂过程同时受机械疲劳与热氧老化的共同作用,DL可作为一种天然防老剂,有效延缓复合材料在屈挠过程中裂纹的扩展.

橡胶的耐切割性能是评估其抵抗尖锐物体侵入及抑制裂纹扩展能力的关键指标,该性能对于保障矿山等苛刻工况下橡胶制品结构完整性与使用寿命具有重要意义.对比实验结果表明,NR-10DL/40CB复合材料的切割失重率最低,为14.9%,表明适量DL的加入可有效改善填料在橡胶基体中的分散状态,从而更高效地传递和分散切割应力,显著降低切割导致材料损失.

由图12可知,随着DL添加量的增加,复合材料的回弹率呈现先升高后降低的趋势.其中,NR-50DL的回弹率高于NR-50CB,表明DL在改善橡胶弹性恢复性能方面更具优势.这主要归因于DL在复合材料中能够提升链段流动性;而CB作为刚性填料,主要通过物理吸附与橡胶结合,形成永久性物理交联点,在一定程度上限制了分子链的运动,从而导致回弹性下降.当DL/CB复配比例为40/10,回弹率达到最高值72.2%,其中DL通过十二烷基长链调控橡胶分子链段流动性,与CB提供的刚性骨架支撑相互补充,提高复合材料在形变过程中的能量释放效率及变形后的恢复速率,因此表现出最佳的回弹性能.

3 结论

通过溴代十二烷对碱木质素进行化学改性,采用两段式混炼工艺制备了不同DL/CB填料复

配比例的天然橡胶复合材料.研究发现,将DL部分替代CB可协同优化天然橡胶复合材料的加工性能与物理机械性能.在加工性能方面,DL的引入有效降低复合材料的门尼黏度并缩短了正硫化时间,从而提升了加工效率.在物理机械性能方面,当DL添加量不超过20 phr时,其在改善CB分散性的同时,十二烷基长链与天然橡胶分子链的物理缠结作用,以及自身的三维网络发挥的物理增强作用,共同提升了复合材料的力学性能.此外,DL的引入减弱了Payne效应,降低 T_g ,同时提高了 $\tan\delta$ 峰值,说明DL有助于提升天然橡胶链段的运动能力并增强阻尼性能.当DL用量为10 phr时,复合材料在保持与NR-50CB相当抗湿滑性能的同时,滚动阻力显著改善,且热氧老化系数相较于NR-50CB提高了31.1%,达到最高值(0.73).进一步动态性能分析证实了适量引入DL可以提高复合材料的耐切割性、耐屈挠疲劳性及回弹性能,有效平衡材料的动态耐久性能.

基于轮胎胎面胶实际工程需求和性能平衡要求,本工作确立以维持与纯炭黑体系相当的拉伸强度和抗湿滑性为前提,同步优化断裂伸长率、热氧老化系数、耐屈挠性能、滚动阻力等多维目标的评价体系.性能对比表明,当DL/CB复配比例为10/40时,天然橡胶复合材料达到综合性能的最佳平衡.

本工作使用DL部分替代CB作为橡胶填料不仅在技术上可行,还为橡胶工业提供了一种更具可持续性的填料选择,并有望在降低成本和提升制品综合性能方面发挥双重作用,推动橡胶行业向绿色、环保方向发展.

REFERENCES

- 1 Tang, S. F.; Li, Z. X.; Sun, W. C.; Liu, Y. L.; Wang, J.; Wang, X.; Lin, J. Natural rubber/styrene-butadiene rubber blend composites potentially applied in damping bearings. *Polymers*, **2024**, 16(13), 1945.
- 2 Le, H. H.; Abhijeet, S.; Ilisch, S.; Klehm, J.; Henning, S.; Beiner, M.; Sarkawi, S. S.; Dierkes, W.; Das, A.; Fischer, D.; Stöckelhuber, K. W.; Wiessner, S.; Khatiwada, S. P.; Adhikari, R.; Pham, T.; Heinrich, G.; Radusch, H. J. The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites. *Polymer*, **2014**, 55(18), 4738–4747.
- 3 Zhao, S.; Jie, X.; Ma, Z.; Wang, Z.; Zhang, J. C.; Li, Y. S.; Nie, Q. H.; Ma, Y. Preparation of taraxacum kok-saghyz rubber and biofuel ethanol simultaneously by the yeast fermentation process. *ACS Omega*, **2023**, 8(27), 24185–24197.
- 4 Tang, Z. H.; Huang, J.; Wu, X. H.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q.; Liu, F. Interface engineering toward promoting silanization by ionic liquid for high-performance rubber/silica composites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54(43), 10747–10756.
- 5 汪传生, 张鲁琦, 边慧光, 李海涛. 碳纤维/天然橡胶复合材料的性能研究. *橡胶工业*, **2018**, 65(11), 1243–1247.
- 6 Atif, M.; Bongiovanni, R.; Giorcelli, M.; Celasco, E.; Tagliaferro, A. Modification and characterization of carbon black with mercaptopropyltrimethoxysilane. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 286, 142–148.

- 7 Fan, Y. R.; Fowler, G. D.; Zhao, M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler-a review. *J. Clean. Prod.*, **2020**, 247, 119115.
- 8 Wang, Z. P.; Wang, S. J.; Yu, X. Y.; Zhang, H.; Yan, S. K. Study on the use of CTAB-treated illite as an alternative filler for natural rubber. *ACS Omega*, **2021**, 6(29), 19017–19025.
- 9 Wang, Y. Y.; Meng, X. Z.; Pu, Y. Q.; Ragauskas, A. J. Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials. *Polymers*, **2020**, 12(10), 2277.
- 10 Collins, M. N.; Nechifor, M.; Tanasă, F.; Zănoagă, M.; McLoughlin, A.; Strózyk, M. A.; Culebras, M.; Teacă, C. A. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications-a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 131, 828–849.
- 11 Zheng, Y.; Moreno, A.; Zhang, Y. Q.; Sipponen, M. H.; Dai, L. Harnessing chemical functionality of lignin towards stimuli-responsive materials. *Trends Chem.*, **2024**, 6(2), 62–78.
- 12 Gordobil, O.; Moriana, R.; Zhang, L. M.; Labidi, J.; Sevastyanova, O. Assessment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, 83, 155–165.
- 13 Spiridon, I.; Leluk, K.; Resmerita, A. M.; Darie, R. N. Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Compos. Part B Eng.*, **2015**, 69, 342–349.
- 14 Setua, D. K.; Shukla, M. K.; Nigam, V.; Singh, H.; Mathur, G. N. Lignin reinforced rubber composites. *Polym. Compos.*, **2000**, 21(6), 988–995.
- 15 Frigerio, P.; Zoia, L.; Orlandi, M.; Hanel, T.; Castellani, L. Application of sulphur-free lignins as a filler for elastomers: effect of hexamethylenetetramine treatment. *BioResources*, **2014**, 9(1), 1387–1400.
- 16 侯世航, 任顺强, 王司晨, 张继川, 樊永明. 异戊二烯共聚改性木质素补强橡胶复合材料. 北京林业大学学报, **2025**, 47(3), 162–170.
- 17 Mark, J. E. Experimental determinations of crosslink densities. *Rubber Chem. Technol.*, **1982**, 55(3), 762–768.
- 18 Xie, L. L.; Zhang, T.; Karrar, E.; Xie, D.; Zheng, L. Y.; Jin, J.; Wang, X. G.; Jin, Q. Z. Highly efficient synthesis of 4,4-dimethylsterol oleates using acyl chloride method through esterification. *Food Chem.*, **2021**, 364, 130140.
- 19 宋俊, 王梦蝶, 王林锋, 李传盟. 烷基化木质素/PVA基碳纤维前驱体的制备及其性能. 天津工业大学学报, **2025**, 44(1), 8–13.
- 20 Singh, G.; Kumar, P. Extraction, gas chromatography-mass spectrometry analysis and screening of fruits of *Terminalia chebula* Retz. for its antimicrobial potential. *Pharmacognosy Res.*, **2013**, 5(3), 162–168.
- 21 Lv, X. Y.; Li, Q. X.; Jiang, Z. C.; Wang, Y.; Li, J. D.; Hu, C. W. Structure characterization and pyrolysis behavior of organosolv lignin isolated from corncob residue. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, 136, 115–124.
- 22 Poyraz, B.; Güner, Y.; Tozluoğlu, A.; Aslan, R. Cellulose and lignin in place of EPDM and carbon black for automotive sealing profiles. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 236, 123964.
- 23 Han, J.; Li, W.; Liu, D. Y.; Qin, L. B.; Chen, W. S.; Xing, F. T. Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: a thermogravimetry-mass spectrometry analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, 129, 1–5.
- 24 Mohamad Aini, N. A.; Othman, N.; Hussin, M. H.; Sahakaro, K.; Hayeemasae, N. Lignin as alternative reinforcing filler in the rubber industry: a review. *Front. Mater.*, **2020**, 6, 329.
- 25 孙佳峰, 朱彦铭, 吴明生. 桉树木质素对天然橡胶的补强性能研究. 橡胶工业, **2025**, 72(8), 563–571.
- 26 Xu, H. S.; Fan, T.; Ye, N.; Wu, W. D.; Huang, D. Y.; Wang, D. L.; Wang, Z.; Zhang, L. Q. Plasticization effect of bio-based plasticizers from soybean oil for tire tread rubber. *Polymers*, **2020**, 12(3), 623.
- 27 Banda-Villanueva, A.; González-Zapata, J. L.; Martínez-Cartagena, M. E.; Magaña, I.; Córdova, T.; López, R.; Valencia, L.; Medina, S. G.; Rodríguez, A. M.; Soriano, F.; Díaz de León, R. Synthesis and vulcanization of polymyrcene and polyfarnesene bio-based rubbers: influence of the chemical structure over the vulcanization process and mechanical properties. *Polymers*, **2022**, 14(7), 1406.
- 28 Pérez-Aguilar, H.; Serrano-Martínez, V. M.; Carbonell-Blasco, M. P.; García-García, A.; Orgilés-Calpena, E. Sustainable extraction of lignin from rice straw: utilizing fractionated lignin for antimicrobial functionalization of polymeric materials. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, **2025**, 19(5), 1378–1399.
- 29 Liu, R. Y.; Li, J. X.; Lu, T. Y.; Han, X. K.; Yan, Z. P.; Zhao, S. G.; Wang, H. Comparative study on the synergistic reinforcement of lignin between carbon black/lignin and silica/lignin hybrid filled natural rubber composites. *Ind. Crops Prod.*, **2022**, 187, 115378.
- 30 Payne, A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1962**, 6(19), 57–63.
- 31 陈楚楚, 金永灿, 姜波. 木质素基强韧复合材料的界面分子设计策略. 高分子材料科学与工程, **2025**, 41(7), 181–190.

- 32 Zhong, B. C.; Jia, Z. X.; Luo, Y. F.; Jia, D. M.; Liu, F. Understanding the effect of filler shape induced immobilized rubber on the interfacial and mechanical strength of rubber composites. *Polym. Test.*, **2017**, 58, 31–39.
- 33 蔡长庚, 朱立新, 贾德民. 动态力学分析在复合材料界面中的应用. *纤维复合材料*, **2004**, 21(1), 46–49.
- 34 魏绪玲, 黄庆东, 龚光碧, 张华强, 徐典宏, 朱晶, 梁滔, 李晶. 丁基橡胶及卤化丁基橡胶阻尼材料的研究进展. *合成橡胶工业*, **2021**, 44(2), 145–149.
- 35 Naebpetch, W.; Thumrat, S.; Indriasari, Nakaramontri, Y.; Sattayanurak, S. Effect of glycerol as processing oil in natural rubber/carbon black composites: processing, mechanical, and thermal aging properties. *Polymers*, **2023**, 15(17), 3599.
- 36 Wang, X. L.; Yang, K.; Zhang, P. Evaluation of the aging coefficient and the aging lifetime of carbon black-filled styrene-isoprene-butadiene rubber after thermal-oxidative aging. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 220, 109258.
- 37 Hu, Q. C.; Chen, Q.; Song, P. R.; Gong, X. Y.; Chen, J. Y.; Zhao, Y. X. Performance of thermal-oxidative aging on the structure and properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) vulcanizates. *Polymers*, **2023**, 15(10), 2329.
- 38 Maciejewska, M.; Sowińska, A.; Kucharska, J. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber. *Polymers*, **2019**, 11(10), 1723.

Research Article

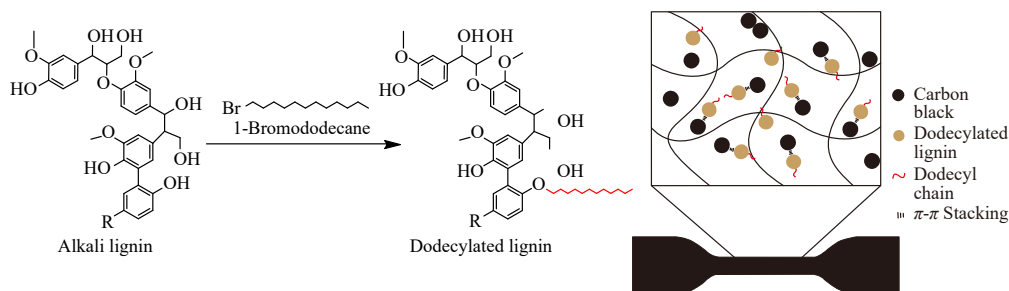
Influence of Dodecylated Lignin/Carbon Black Hybrid Filler System on the Performance of Natural Rubber

Shu-fen Zeng¹, Shu-ting Chen¹, Qi-bin Zeng¹, Xiao-xia Ye¹, Yi-fan Liu¹, Ming-hua Liu^{1,2*}

^(¹College of Environment & Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

^(²College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100)

Abstract To enhance the interfacial compatibility and dispersion of lignin within the natural rubber (NR) matrix, thereby enhancing the mechanical properties of the rubber composite, dodecylated lignin (DL) was synthesized through alkylation modification, and a hybrid filler system was constructed by incorporating it with carbon black (CB). The influence of the DL/CB ratio on the properties of NR composites was systematically investigated. The results indicated that the incorporation of DL reduced the optimum curing time and Mooney viscosity of the composites, effectively improved the dispersion of the fillers in the rubber matrix, and significantly enhanced the mechanical properties, thermo-oxidative aging resistance, and flex resistance of the composites. Among the tested formulations, the NR-10DL/40CB composite exhibited the best performance. While maintaining thermal stability, tensile strength, and wet skid resistance comparable to those of the NR-50CB benchmark, the NR-10DL/40CB composite achieved a remarkable 21.1% increase in elongation at break. Furthermore, the thermal oxidative aging coefficient and the number of flex cracking cycles were improved by 31.1% and 41.4%, respectively, while the rolling resistance and cut resistance were optimized. These findings demonstrate the promising potential of the composite for application in rubber products such as tires and conveyor belts.



Keywords Natural rubber; Dodecylated lignin; Carbon black; Composites; Mechanical properties

* Corresponding author: Ming-hua Liu, E-mail: mhliu2000@fzu.edu.cn