

硫化剂 DCP 对 NBR/木质素硫化胶性能的影响

吕晓静, 杨 军, 王迪珍
(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了用 DCP 作硫化剂时木质素的用量对 NBR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响, 并与硫黄硫化体系进行了对比。试验结果表明, 随着木质素用量的增大, NBR 胶料的 M_L 和 M_H 增大, t_{10} 保持不变, t_{90} 有所延长; 当木质素用量为 50 份时, NBR 硫化胶的综合物理性能最佳, 拉伸强度、定伸应力和撕裂强度均明显高于硫黄硫化胶。动态粘弹特性分析表明, 木质素与 NBR 具有良好的相容性, DCP 硫化胶的玻璃化转变温度比硫黄硫化胶约低 4 $^{\circ}\text{C}$ 。综合性能分析认为, 硫化剂 DCP 对 NBR/木质素体系具有原位反应相容作用。

关键词: 硫化剂; NBR; 木质素; 硫黄; 原位相容

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.7 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)10-0603-04

在已往的报道中, 木质素/NBR 共混材料均采用硫黄作为交联剂^[1~5]。过氧化二异丙苯(DCP)也是 NBR 的一种常用硫化剂。当用炭黑作补强剂时, 硫化剂 DCP 可赋予 NBR 硫化胶较高的拉伸强度、较低的压缩永久变形、较好的动态疲劳性能以及优良的耐热性和耐寒性。对于高丙烯腈含量的 NBR, 硫化剂 DCP 的用量一般为 1.5~2.0 份^[6]。本工作采用 2 份 DCP 作硫化剂, 研究了木质素用量对 NBR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响, 并与硫黄硫化体系进行了对比。

1 实验

1.1 原材料

黑液, 造纸厂硫酸盐法蒸煮马尾松废液, 广东封开县封川造纸厂提供; NBR, 牌号 JSR N220S, 日本合成橡胶工业公司产品; 其它均为橡胶工业常用材料。

1.2 木质素的提取

量取 1 000 mL 11~13 Be 的原始黑液, 倾入 2 000 mL 三口烧瓶, 加热至 $(94\pm2)^{\circ}\text{C}$, 于搅拌下加入 5% 的硫酸使木质素沉淀, 再过滤, 洗涤, 低温干燥后即得。

作者简介: 吕晓静(1977-) 女, 湖北丹江口人, 华南理工大学高分子材料成型加工专业 99 级在读硕士生。

1.3 基本配方

配方 A: NBR 100; 硫黄 2; 防老剂 4010 1; 硬脂酸 1.5; 促进剂 TMTD 0.4; 促进剂 CZ 0.6; 氧化锌 5; 木质素 50。

配方 B: NBR 100; 硫化剂 DCP 2; 木质素 变量。

1.4 基本工艺

(1) 混炼工艺

将 NBR 在开炼机上塑炼 3 min, 加入木质素, 薄通 6 次后移至热炼机上(辊温为 100°C) 热炼 8~10 min, 最后于室温下在开炼机上加入其它配合剂, 薄通 6 次出片。

(2) 硫化工艺

采用国产 LH-II 型硫化仪测定胶料的硫化特性, 用 25 t 电热平板硫化机硫化试样, 硫黄和 DCP 硫化的温度分别为 150 和 160°C , 硫化时间为 t_{90} 。

1.5 性能测试

硫化胶的物理性能按相应的国家标准进行测试。

胶料的动态粘弹特性采用日本 RHEOVIBRON DDVII-EA 型动态粘弹仪测试。试样外形尺寸为 $17\text{ mm}\times5\text{ mm}\times2\text{ mm}$, 测试条件为: 频率 3.5 Hz, 温度范围 $-100\sim+150^{\circ}\text{C}$, 升温速度 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

硫化胶表观交联密度(V_r)的测定是先将

已知质量(m_a)的试样在丙酮溶剂中溶胀至平衡,称取溶胀后试样的质量(m_b),再按下式进行计算:

$$V_r = \frac{1}{1 + (m_b / m_a - 1) \frac{\rho_r}{\alpha \rho_s}}$$

式中 ρ_r ——生胶的密度;
 ρ_s ——溶剂的密度;
 α ——配方中生胶的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 木质素用量对 NBR 胶料硫化特性的影响

表 1 所示为 DCP 作硫化剂时木质素用量对 NBR 胶料硫化特性的影响。由表 1 可见,随着木质素用量的增大, M_L 逐渐增大; M_H 在木质素用量为 50 份时达到最大值,之后再增大木质素用量 M_H 则略有降低; t_{10} 保持不变; t_{90} 随木质素用量增大而延长。

表 1 木质素用量对 NBR 胶料硫化特性的影响

项 目	木质素用量/份							
	5	10	20	30	40	50	75	100
$M_L / (N \cdot m)$	0.05	0.06	0.08	0.09	0.10	0.11	0.13	0.17
$M_H / (N \cdot m)$	0.80	0.85	0.95	1.20	1.40	2.10	2.00	1.95
t_{10} / min	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
t_{90} / min	12	12	12	14	14	15	17	20

木质素分子上的酚羟基与甲氧基可构成一种受阻酚结构,能够捕捉消耗体系中的自由基,降低硫化速率^[6],使 t_{90} 延长。 M_L 增大是因为木质素的玻璃化转变温度(T_g)约为 130 ℃,在 160 ℃ 时其融体粘度较 NBR 高。木质素自身在高温下也可发生类似于酚醛树脂的缩合固化反应^[7],尤其是在有引发剂的条件下更是如此,因而 M_H 随木质素用量的增大而增大。

2.2 木质素用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响

表 2 所示为 DCP 作硫化剂时木质素用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响。由表 2 可见,随着木质素用量的增大,NBR 硫化胶的 100% 定伸应力、扯断永久变形和邵尔 A 型硬度逐渐增大,拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度均在木质素用量为 50 份时出现最大值。

表 2 木质素用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	木质素用量/份								
	0	5	10	20	30	40	50	75	100
100%定伸应力/MPa	0.2	0.3	0.4	1.0	1.2	1.4	2.0	2.4	3.9
拉伸强度/MPa	4.3	4.5	4.7	5.4	6.1	7.4	18.2	16.4	15.4
扯断伸长率/%	623	280	260	300	400	480	730	540	300
扯断永久变形/%	2	2	2	4	6	8	12	14	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10.3	14.9	15.0	16.0	18.4	20.7	36.1	30.1	25.3
邵尔 A 型硬度/度	45	54	54	59	60	63	67	76	82

木质素与 NBR 具有一定的相容性,当其用量较小时,在橡胶中分散良好;当用量增大至一定程度时,就会因分散不良而对胶料性能造成损害。木质素自身在加热过程中也会通过分子间的缩合反应而发生交联固化^[7],当用量约为 50 份时,不会有较大聚集而又分散均匀的木质素通过自身缩合形成具有较高强度的第二个连续相,从而使体系性能发生突变。另外,木质素自身的交联阻止了橡胶恢复,因此 NBR 硫化胶

的扯断永久变形增大。

2.3 两种硫化体系的物理性能对比

当木质素用量为 50 份时,硫黄和 DCP 硫化的 NBR/木质素硫化胶的物理性能对比见表 3。由表 3 可见,DCP 硫化的 NBR/木质素硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均高于硫黄硫化胶,扯断伸长率和邵尔 A 型硬度相当,而扯断永久变形稍差。因此,在综合性能上 DCP 硫化胶具有较大的优越性。

表 3 硫黄和 DCP 硫化的 NBR/ 木质素 硫化胶物理性能对比		
项 目	硫黄硫化	DCP 硫化
100%定伸应力/ MPa	1. 4	2. 0
300%定伸应力/ MPa	5. 1	7. 2
拉伸强度/ MPa	15. 6	18. 2
扯断伸长率/ %	730	730
扯断永久变形/ %	8	12
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	31. 1	36. 1
邵尔 A 型硬度/ 度	67	67

当用炭黑作补强剂时, DCP 硫化胶的撕裂强度通常低于硫黄硫化胶, 而含木质素的 NBR 硫化胶的撕裂强度不仅没有减小, 反而增大了 $5\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 这是比较特殊的现象。DCP 与硫黄对橡胶的硫化过程存在不同的机理, 硫黄一般只对双键表现出活性; 而 DCP 可引发多种官能团的交联, 并可作为木质素接枝的聚合引发剂^[8], 因此, DCP 在 NBR/木质素体系中起到原位反应相容作用(指木质素/橡胶在加工成型过程中, 通过控制工艺路线和参数或添加低相对

分子质量的化合物, 如过氧化物、偶联剂等, 就地形成两相的嵌段或接枝共聚物相容剂, 从而增大二者界面结合力, 使材料的物理性能得到提高), 引发了木质素与 NBR 双键上的 α 氢反应, 生成接枝聚合物^[3], 增大了木质素与橡胶的界面结合力, 从而使 DCP 在木质素作补强剂的体系中, 不会像以炭黑为补强剂的材料那样对 NBR 硫化胶的撕裂强度造成损害。另一方面, 接枝在橡胶上的木质素的庞大侧基阻止了橡胶分子的变形, 因而 DCP 硫化胶的定伸应力较硫黄硫化胶大。

2. 4 动态粘弹特性

图 1 所示为两种硫化体系的动态力学损耗因子($\tan \delta$)、损耗模量(E'')和贮存模量(E')与温度的关系曲线。由图 1 可见, 两种硫化体系的胶料均只有一个 T_g (DCP 硫化体系为 $-8.13\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硫黄硫化体系为 $-4.19\text{ }^{\circ}\text{C}$), 说明木质素与 NBR 具有良好的相容性, 而 DCP 硫

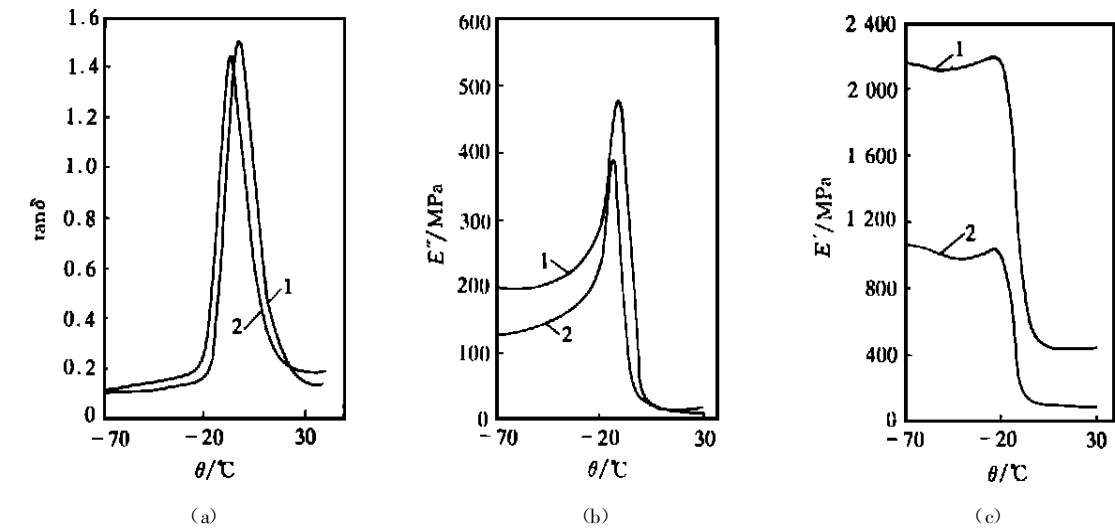


图 1 硫黄和 DCP 硫化的 NBR/ 木质素(100/ 50) 硫化胶的动态粘弹谱图
1—硫黄硫化; 2—DCP 硫化

化的 NBR/ 木质素硫化胶的耐寒性较好。

由图 1(a)可以看出, 在低温($<-5.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)和较高温度($>22.9\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, DCP 硫化胶的 $\tan \delta$ 值大于硫黄硫化胶, 而在 $-5.2\sim+22.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间硫黄硫化胶的 $\tan \delta$ 值较大。由图 1(b)可见, 在低温区($<4.3\text{ }^{\circ}\text{C}$), 硫黄硫化胶的 E'' 较高, 当温度超过 $4.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, DCP 硫化胶的 E'' 较高。由图 1(c)可见, 硫黄硫化胶的 E' 大于

DCP 硫化胶, 但在玻璃化转变区后二者的差值显著减小。

为了进一步解释两种硫化体系动态力学性能的差异, 通过溶胀试验测定了 DCP 和硫黄硫化的 NBR/ 木质素(用量比为 100/ 50)硫化胶的 V_r 分别为 0.155 7 和 0.204 8。可见, 硫黄硫化胶的 V_r 比 DCP 硫化胶高出 30% 以上。

木质素分子对 DCP 也可表现出较高的化

学反应活性,消耗了 DCP 自由基,使其引发 NBR 双键交联的效率显著降低。由前述可知,DCP 硫化胶的物理性能优于硫黄硫化胶,这显然是由于 DCP 的原位相容作用,使木质素对 NBR 胶料的补强作用加大,令其在较低的交联密度下获得了较高的物理性能。这也可以用来解释两种硫化体系动态粘弹特性的差异:由于硫黄硫化胶具有较高的交联密度,在低温下 NBR 和木质素都处于玻璃态时,其具有较低的 $\tan \delta$ 和较高的弹性模量,另外粘合不良、性质不同的两相也可能产生较大的相对摩擦运动而消耗能量,使 E'' 增大;在较高温度下, NBR 进入高弹态,木质素仍处于玻璃态,在 DCP 硫化体系中,木质素与橡胶分子之间具有较强的作用力,大大牵制了橡胶分子的运动。因此,DCP 硫化胶的 E'' 和 $\tan \delta$ 增大,逐渐超过了硫黄硫化胶,而二者 E' 的差距减小。

3 结论

(1)当 DCP 作硫化剂时,随着木质素用量的增大,NBR 胶料的 M_L 和 M_H 增大, t_{10} 不变, t_{90} 延长。当木质素用量为 50 份时,DCP 硫化的 NBR 硫化胶综合性能最好,且较硫黄硫化胶有较大优势。

(2)动态粘弹特性分析表明, NBR 与木质素的相容性良好,只出现一个 T_g , DCP 硫化胶的 T_g 较硫黄硫化胶约低 4 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3)综合 NBR 硫化胶的物理性能、动态粘弹特性及交联密度认为,硫化剂 DCP 对 NBR/木质素体系具有原位反应相容作用。

参考文献:

- [1] 杨 军,王迪珍,罗东山. 木质素增强橡胶的技术进展,合成橡胶工业[J]. 2001, 24(1): 51-55.
- [2] 王晓光,王迪珍,吴向东,等. 丁腈橡胶/木质素树脂硫化胶的微观结构与性能[J]. 橡胶工业, 1989, 36(4): 193-197.
- [3] 王迪珍,罗东山,贾立成. NBR-26/木质素树脂硫化胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 1992, 15(1): 12-15.
- [4] 钟汉权,王迪珍,杨 军,等. 细粒子木质素的制备及其对丁腈橡胶的补强作用[J]. 橡胶工业, 2001, 48(1): 20-24.
- [5] 纪奎江,邓本诚,李俊山. 丁腈橡胶加工与应用[M]. 北京:石油化学工业出版社, 1978. 57.
- [6] Feldman D, Banu D. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 66(9): 1 731-1 744.
- [7] Nada A M A, Fadly M, Dawy M. Spectroscopic study of the molecular structure of a lignin-polymer system[J]. Polymer Degradation and Stability, 1992, 37(2): 125-129.
- [8] 中野隼三. 木质素的化学[M]. 高 洁,鲍 禾,李忠正,等译. 北京:轻工业出版社, 1988. 282.

收稿日期: 2001-05-07

Effect of DCP on properties of NBR/lignin vulcanizate

LÜ Xiao-jing, YANG Jun, WANG Di-zhen

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of lignin proportion on the curing behavior of NBR/lignin compound and the physical properties of vulcanizate was investigated by using DCP as curing agent and comparing with sulfur curing system. The test results showed that M_L and M_H of NBR/lignin compound increased, t_{10} kept unchanged and t_{90} lasted a little, as the lignin proportion increased; and the optimum comprehensive physical properties of vulcanizate were obtained, the tensile strength, modulus and tear strength were significantly better than those of sulfur-cured vulcanizate when 50 phr of lignin was used. It was found through the analysis of dynamic visco-elastic characteristics that the lignin had good compatibility to NBR, and the T_g of DCP cured NBR was about 4 $^{\circ}\text{C}$ lower than that of sulfur-cured NBR. It was considered through the analysis of comprehensive properties that DCP could initiate an in situ chemical reaction between NBR and lignin.

Keywords: lignin; NBR; curing agent; sulfur; in situ compatibilization