

改性木质素树脂在纺织胶辊中的应用

钟敦南

(长沙水利电力师范学院 410077)

摘要 对改性木质素树脂在纺织胶辊中的应用进行了试验研究,结果表明:改性木质素树脂具有优良的补强性能和抗静电性能,工艺性能良好,是一种有广阔应用前途的补强材料。

关键词 木质素,木质素树脂,改性木质素树脂,丁腈橡胶,纺织胶辊

目前,纺织胶辊的生产实用配方多以丁腈橡胶为基料,以明胶-白炭黑为补强剂;或丁腈橡胶与塑料并用,以白炭黑为补强剂。我们原采用丁腈橡胶(NBR)与氯化聚乙烯(CPE)并用,用明胶-白炭黑作补强剂进行生产^[1]。配方为:NBR 100;CPE 20;硫黄 5;促进剂 DM 2.0;过氧化二异丙苯(DCP) 1;氧化锌 10;氧化镁 10;硬脂酸 1.5;钛白粉 10;明胶-白炭黑 90;防老剂 MB 0.5;防老剂 D 1.0;增塑剂 DOP 5;抗静电剂 SN 适量。按此配方生产的胶辊,质量主要取决于 NBR 与 CPE 在较高温度下的掺合。由于所用设备条件限制,辊温控制不好,使橡塑材料未达到分子等级掺合,导致胶辊质量不稳定。为了提高和稳定产品质量,用丁腈橡胶-26 改性的木质素树脂完全替代原生产配方中的 CPE 生产纺织胶辊,取得了满意的效果。

1 试验

1.1 主要原材料

改性木质素树脂(由木质素与甲醛反应生成木质素树脂,再混入丁腈橡胶,经丁腈橡胶改性而制成),长沙塑胶材料厂生产;丁腈橡胶-N41,市售工业品。

1.2 混炼工艺

混炼时,在丁腈橡胶包辊后,加入改性木质素树脂,掺合均匀,然后按常规方法加入其它配合剂,辊温、辊距按丁腈橡胶常规混炼工

艺要求控制。

2 结果与讨论

2.1 物理机械性能

丁腈橡胶-26 改性的木质素树脂有 5 个系列,其胶料性能如表 1 所示。

用基础配方对 20 系列丁腈橡胶-26 改性木质素树脂进行变量试验,结果如表 2 所示。基础配方为:丁腈橡胶-N41 100;硫黄、促进剂 8;防老剂、氧化锌、氧化镁、硬脂酸 18;明胶-白炭黑 85。

从表 2 可以看出,随改性木质素树脂用量的增加,硫化胶的拉伸强度和硬度呈上升趋势;扯断伸长率、扯断永久变形和磨耗量呈下降趋势。即硫化胶的各项性能随改性木质素树脂用量的变化呈规律性变化,说明改性木质素树脂有优良的补强性能。这是因为木质素分子与甲醛反应时,甲醛与木质素分子苯环侧枝上的活性基团缩合,使木质素分子间或同一大分子内苯基丙烷单元间的氢键减弱,降低了内聚力,使木质素分子在橡胶中的分散程度提高,从而增强了木质素分子的补强作用。同时,同一木质素分子中或不同木质素分子间的羟甲基在硫化时进一步缩合,形成木质素树脂网络,网络中的羟基与丁腈橡胶的腈基反应,使木质素树脂网络与橡胶网络形成整体,构成双重网络结构,从而使补强作用大为提高^[2]。

电阻率随改性木质素树脂用量的增加而

表 1 丁腈橡胶-26 改性木质素树脂的胶料性能

项 目	系 列				
	50	40	30	20	402-C
改性树脂特征					
木质素树脂	50	100	150	200	100
丁腈橡胶-26	100	100	100	100	100
陶土	—	—	—	—	100
硫化胶性能(150℃×15min)					
密度,Mg·m ⁻³	—	1.130—1.170	—	—	—
邵尔 A 型硬度,度	70	81—88	93	88—95	91
拉伸强度,MPa	18—20	18—20	16—18	15—16	11
100%定伸应力,MPa	2.7	5.0—7.0	6.0—8.0	10.0—11.0	8.0
扯断伸长率,%	500	300—400	250	220	200
扯断永久变形,%	20	4—10	4—10	4—8	8—16
磨耗量(1.61km),cm ³	—	0.05	—	—	—
脆性温度,℃	—	—41—43	—	—	—
H 抽出,N	—	>125	—	—	—
恒定压缩变形(70℃×24h),%	—	25.41	—	—	—
耐热油性能(1#标准油,100℃×24h)					
硬度变化,度	—	+4	—	—	—
重量变化率,%	—	+1.11	—	—	—
体积变化率,%	—	0.4	—	—	—
热空气老化(100℃×48h)后					
拉伸强度保持率,%	—	110	—	—	—
扯断伸长保持率,%	—	95	—	—	—

表 2 改性木质素树脂变量试验结果

	基础配方	试 验 配 方			
		1	2	3	4
配方特征					
改性木质素树脂(20 系列)	—	7.5	15	21	30
其它	20	20	20	20	17
合计	231	238.5	246	252	258
含胶率, %	43.3	43.0	42.7	42.5	42.6
硫化胶性能(160℃×10min)					
邵尔 A 型硬度, 度	82	83	85	89	92
拉伸强度, MPa	15.8	16.0	16.2	16.5	17.0
扯断伸长率, %	250	236	225	210	200
扯断永久变形, %	10	8	6	5	4
磨耗量(1.61km), cm ³	0.07	0.07	0.06	0.05	0.03
电阻率, Ω·cm	4.5×10 ⁹	4.0×10 ⁹	2.0×10 ⁹	9.0×10 ⁸	3.0×10 ⁸

减小,说明木质素树脂有较高的抗静电能力。这是因为木质素树脂中的羟基与胶料中的腈基形成氢键,使—CN 基的极性增大,且木质素本身也有许多活性基团,从而使硫化胶的导电性能增加。

2.2 工艺性能

改性木质素树脂工艺性能好。以表 2 中配方 3 为例,混炼时,改性木质素树脂加入后,胶料表面光滑,柔软;加其它粉剂时,胶料吃粉速度加快,混炼时间缩短 10min 左右,

粉剂易分散均匀,无粉尘飞扬,不污染生产场地。

3 结语

$\Phi 250\text{mm} \times 350\text{mm}$ 的纺织胶辊,运转速度高达 $2500-3000\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$,胶辊的任一部位因纤维的牵伸作用而不断反复变形。用改性木质素树脂补强的胶料具有良好的强力性能、抗静电性能,使纺织胶辊的工作寿命大大延长。

通过实际应用,确认木质素树脂是一种性能优良的补强剂,在橡胶制品生产中应用前景广阔。

参考文献

- 1 钟敦南. 进口纺织拉断制条机胶辊的仿制. 特种橡胶制品, 1992; 13(4): 31
- 2 王晓光等. 丁腈橡胶/木质素树脂硫化胶的微观结构与性能. 橡胶工业, 1989; 36(4): 193

收稿日期 1994-01-10

赫斯公司合成橡胶业务转给拜耳

《塑料橡胶周报》报道,德国赫斯公司根据一项改造计划,将一部分合成橡胶业务出售给拜耳公司,其余部分关闭,同时建立聚氯乙烯独立公司。此项计划于 1995 年 1 月 1 日起执行。

赫斯在马尔的三元乙丙橡胶和聚丁二烯橡胶业务(1.5 亿马克)转让给拜耳公司。赫斯称,这一转让措施使橡胶生产处于一体化的大规模范围内,经营情况将更好一些。今后赫斯公司将大量投资于橡胶加工部门,公司希望这一举措将节约 3 亿马克,并售出非核心部门。

(本刊摘)

天然橡胶硫化体系的最新发展

美国《橡胶化学和工艺》1994 年 67 卷 1 期 192 页报道:

德国对工作场所某些亚硝酸挥发量加以限制的立法的实施不断促进对天然橡胶硫化体系展开更深入的研究。评价了可防护亚硝酸和可避免亚硝酸产生的产品。

最关键的是使用 TMTD(二硫化四甲基秋兰姆),ZDC(二乙基二硫代氨基甲酸锌)和 DTD(二硫代二吗啉)的场所,因为尽管有一二种产品和它们接近,但是目前还没有可直接替代的产品。

讨论了配方人员面临的选择,是依赖通风,还是使用亚硝酸抑制剂或改变配方?

这些利害促使人们使用高精度分析仪器去解决分析胶料加工和硫化过程中产生的烟雾所遇到的问题。为了获得有关硫化过程产生的挥发物及其出现时间的“实时”数据,开发了一种以质谱仪为主的新技术。这种方法不仅可鉴定各种胺,而且可以作为进行各项基础研究的基础。

列举 3 个用于硫化体系的实例:(1)普通硫黄/TBBS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺);(2)以 CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺),DTD 和 TMTD 为主的有效硫化体系;(3)TBBS 和 TBSI 硫化时挥发物的比较。

(美国化学学会橡胶分会 1993 年 144 次会议论文摘要)

(涂学忠译)