

马来酸酐改性腰果壳油对丁苯橡胶性能的影响

王舒婷, 陈福林, 龚湛林, 刘玄, 岑兰, 周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:以马来酸酐接枝共聚改性环氧基腰果壳油(M-CNSL)作为反应性增塑剂,研究 M-CNSL 用量对丁苯橡胶(SBR)硫化特性、物理性能和耐热空气老化性能的影响,并与芳烃油和未改性腰果壳油(CNSL)进行对比试验。结果表明:不同增塑剂对 SBR 的增塑作用从大到小依次为 CNSL、芳烃油、M-CNSL,而其硫化胶的耐热空气老化性能没有明显差别;加入 CNSL 的 SBR 胶料焦烧时间和正硫化时间显著延长,硫化胶硬度、100%定伸应力较小,拉断伸长率较大;在 0~25 份用量范围内,添加 CNSL 或 M-CNSL 的硫化胶拉伸强度和撕裂强度均出现一个最大值,而添加芳烃油的硫化胶拉伸强度和撕裂强度随着增塑剂用量的增大而减小。硫化胶拉伸断面扫描电镜分析结果表明,M-CNSL 的加入有利于白炭黑在胶料中的分散,起到了相容作用。

关键词:丁苯橡胶;腰果壳油;芳烃油;马来酸酐;接枝共聚;相容作用

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)11-0666-05

腰果壳油(CNSL)是腰果加工过程中的副产物,价格低廉。其主要成分是酚的衍生物,在酚间位有 1 条 15 个碳的不饱和碳氢取代链,具有极性/非极性双重性^[1-2]。CNSL 可用作酚醛树脂改性剂、涂料和粘合剂添加剂及极性橡胶增塑剂^[3-5]。加入 CNSL 的丁腈橡胶硫化胶相比加入邻苯二甲酸二辛酯的硫化胶具有较好的拉伸强度、撕裂强度、耐溶剂抽出性和耐热空气老化性能^[6]。

但是,在非极性橡胶中,CNSL 的加入会影响胶料的正常硫化。通过适当改性往往能够克服这些缺点。例如,磷化后的腰果壳油增塑天然橡胶硫化胶具有更好的拉伸性能、阻燃性能和抗热氧化分解性能^[7];将腰果壳油与苯酚共聚得到一种树脂,能提高丁基橡胶硫化胶的拉伸强度、定伸应力和撕裂强度^[8]。

马来酸酐分子具有双键和酸酐两个功能基团,双键能与腰果壳油中的不饱和键发生接枝和共聚反应^[9-10],而酸酐基团能够与填料表面的羟基发生酯化反应^[11-12]。本研究通过适当方法,采用消除了酚羟基的环氧化 CNSL 与马来酸酐反应,制备马来酸酐接枝共聚改性环氧基腰果壳油(M-CNSL),并将其与 CNSL、芳烃油分别填充到丁苯橡胶(SBR)中,对比研究这些增塑剂对胶料

结构和性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,中国石油化工集团公司产品;CNSL 和环氧基腰果壳油,卡德莱化工(珠海)有限公司提供;M-CNSL,自制;炭黑 N330、沉淀法白炭黑、氧化锌、防老剂 4010、促进剂 CZ、促进剂 D 和硫黄,广东信力特种橡胶有限公司提供。

1.2 基本配方

SBR 100,炭黑 N330 50,沉淀法白炭黑 20,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂 4010 1.5,硫黄 2.5,促进剂 CZ 1.5,促进剂 D 0.6,增塑剂(变品种) 0~25。

1.3 主要设备与仪器

X(S)K-160 型开炼机和 QLB-400×400 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CMT4204 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;401A 型老化试验箱,上海试验仪器总厂产品;LX-A 型邵氏硬度计,上海六菱仪器厂产品;P3555B2 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XL-30FEG 型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利浦公司产品。

1.4 试样制备

按一定比例将马来酸酐、环氧化 CNSL 和引

作者简介:王舒婷(1990—),女,广西桂林人,广东工业大学在读硕士研究生,从事高分子复合材料的研究。

发剂均匀混合,在一定条件下制得 M-CNSL。

常温下将 SBR 置于开炼机上,包辊后按顺序加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂、白炭黑、炭黑,吃粉完毕薄通 5 次出片,得到母炼胶;将母炼胶分成数份,加入增塑剂和硫黄,薄通 5 次出片。采用硫化仪测定胶料硫化特性,设定温度 170 ℃。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 170 ℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

硫化胶各项物理性能均按照相应国家标准进

行测试。拉伸应力-应变性能测试采用 I 型试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;撕裂性能测试采用直角型试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;耐热空气老化性能测试条件为 100 ℃×48 h。硫化胶拉伸断面在常温下喷金,采用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

增塑剂品种和用量对 SBR 胶料硫化特性的影响见表 1。

表 1 增塑剂品种和用量对 SBR 胶料硫化特性的影响

项 目	空白	芳烃油用量/份				CNSL 用量/份				M-CNSL 用量/份			
		10	15	20	25	10	15	20	25	10	15	20	25
$M_L/(dN \cdot m)$	14.86	11.25	10.21	7.77	6.23	10.48	8.93	7.11	5.76	12.35	11.04	11.97	10.11
$M_H/(dN \cdot m)$	61.65	49.25	42.71	35.56	28.16	37.02	33.27	24.10	20.45	43.08	41.23	35.99	31.42
t_{10}/min	0.85	0.80	0.88	0.90	1.00	1.13	1.82	2.55	2.87	0.95	0.98	1.50	1.85
t_{90}/min	2.45	2.77	2.53	2.37	2.53	2.67	4.72	7.77	9.88	2.25	3.92	4.05	6.93

从表 1 可以看出,不同增塑剂在 0~25 份用量范围内,随着用量的增大,胶料的 M_L 和 M_H 均呈减小趋势,说明增塑剂在胶料中发挥了稀释隔离橡胶分子链的作用。与加入芳烃油和 CNSL 的胶料相比,在相同用量情况下,加入 M-CNSL 的胶料的 M_L 和 M_H 降幅较小,这是由于 M-CNSL 具有一定聚合度,因此其增塑效果不如小分子的 CNSL 和弱极性的芳烃油。

从表 1 还可以看出:M-CNSL 和 CNSL 的极性基团可能吸附了一部分促进剂和硫黄,导致胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长,用量越大越明显;而芳烃油对 SBR 胶料的硫化时间几乎无影响。

2.2 物理性能

增塑剂品种和用量对 SBR 硫化胶物理性能的影响见图 1~5。

从图 1~3 可以看出,SBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力随着增塑剂用量增大而减小,拉断伸长率则随着增塑剂用量的增大而增大。其中,加入 CNSL 的硫化胶邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力降幅最大,加入芳烃油的硫化胶次之,加入 M-CNSL 的硫化胶最小。究其原因是 CNSL 含有相当数量的双键,当其用量较高时,会消耗部分硫化体系配合剂,降低硫化胶的硬度和

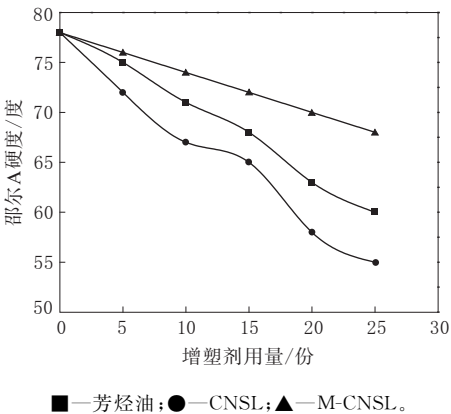


图 1 增塑剂品种和用量对硫化胶邵尔 A 型硬度的影响

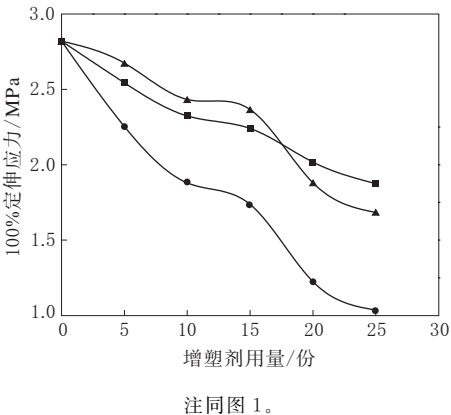
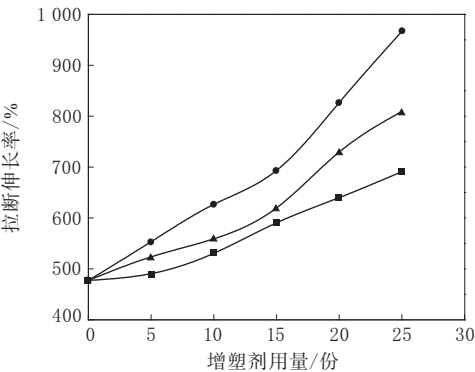
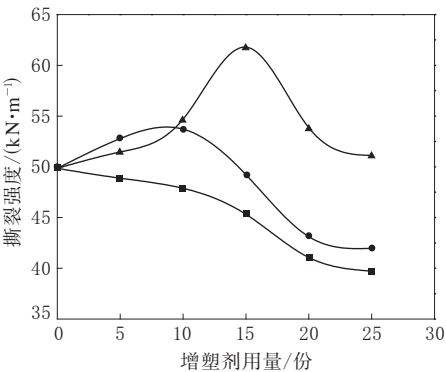


图 2 增塑剂品种和用量对硫化胶 100%定伸应力的影响



注同图 1。

图 3 增塑剂品种和用量对硫化胶拉断伸长率的影响



注同图 1。

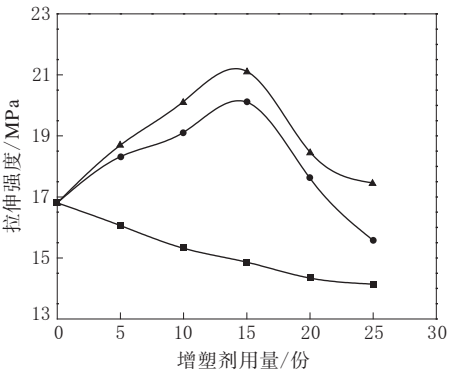
图 5 增塑剂品种和用量对硫化胶撕裂强度的影响

CNSL 和 M-CNSL 均具有可与白炭黑发生偶联效应的极性基团和可参与 SBR 胶料硫化交联的不饱和碳氢链,在用量较小时,起到了相容剂的作用,改善白炭黑在 SBR 中的分散性;同时 M-CNSL 分子链上的酸酐基团可以与白炭黑表面的羟基发生酯化反应,其相容效果较 CNSL 更为明显。当 CNSL 和 M-CNSL 用量较大时,其增塑作用及其对硫化的不利影响很明显,导致胶料拉伸强度和撕裂强度下降,但相对而言,加入 M-CNSL 的硫化胶性能降幅较小。

2.3 耐热空气老化性能

增塑剂品种和用量对 SBR 硫化胶耐热空气老化性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出,热空气老化后,SBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力增大、拉断伸长率下降,且上述性能的变化幅度随着增塑剂用量的增大而更加明显。这与 SBR 分子在热空气老化过程中产生进一步交联以及增塑剂的热挥



注同图 1。

图 4 增塑剂品种和用量对硫化胶拉伸强度的影响

定伸应力,提高拉断伸长率^[2]。M-CNSL 中的酸酐基团能够与填料表面的羟基发生酯化反应^[11-12],从而增大硫化胶的硬度和定伸应力。

从图 4 和 5 可以看出,随着增塑剂用量的增大,加入芳烃油的硫化胶拉伸强度和撕裂强度缓慢下降,而加入 CNSL 和 M-CNSL 的硫化胶拉伸强度和撕裂强度均出现一个最大值。

表 2 增塑剂品种及用量对 SBR 硫化胶耐热空气老化性能的影响

项 目	空白	芳烃油用量/份				CNSL 用量/份				M-CNSL 用量/份			
		10	15	20	25	10	15	20	25	10	15	20	25
邵尔 A 型硬度													
变化/度	+5	+8	+11	+12	+14	+6	+9	+13	+15	+7	+10	+12	+13
100%定伸应力													
变化/MPa	+1.37	+1.62	+1.38	+0.99	+1.69	+1.81	+1.99	+1.26	+2.28	+1.26	+1.81	+2.01	+1.71
拉伸强度变化/MPa													
	-1.42	-0.75	-2.90	-1.49	-1.20	-0.21	-3.16	-1.83	-0.75	-0.42	-2.67	-1.54	+0.65
拉断伸长率													
变化/%	-110	-130	-146	-190	-214	-126	-135	-204	-226	-131	-142	-213	-232
撕裂强度变化/(kN·m ⁻¹)													
	-0.46	-1.78	-1.83	-2.98	-0.14	-1.57	-3.19	-1.38	-3.28	-1.55	-3.37	-3.11	-3.44

发有关。从表 2 还可以看出,在增塑剂用量相同的情况下,加入不同增塑剂的 SBR 胶料的热空气老化性能差别不明显。

2.4 SEM 分析

未添加增塑剂以及加入芳烃油、CNSL 和 M-CNSL 各 15 份的 SBR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片见图 6。

从图 6 可以看出:未添加增塑剂[图 6(a)]和加入芳烃油[图 6(b)]的硫化胶中存在块状颗粒,这是白炭黑团聚的结果,二者表面形貌相似;在 SBR 中加入 CNSL[图 6(c)]后,CNSL 中的酚羟基与白炭黑表面的羟基主要发生氢键作用,从而提高了白炭黑与 SBR 的相容性,但是由于氢键作用较弱,因而仍出现部分白炭黑积聚成团;在 SBR 中加入 M-CNSL[图 6(d)]后,白炭黑在 SBR 分散较均匀,使其表面能高、易团聚的现象得到抑制,宏观表现与图 4 和 5 的物理性能测试结果一致,说明 M-CNSL 能够提高白炭黑与 SBR 的相容性和其分散性。

3 结论

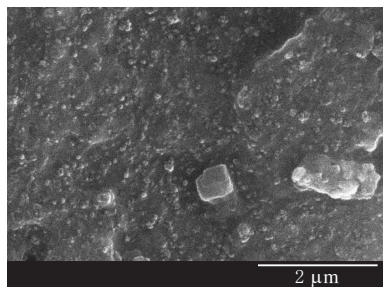
(1)在相同用量情况下,M-CNSL 对 SBR 的增塑作用没有芳烃油和 CNSL 明显;随着增塑剂用量的增大,加入 CNSL 胶料的焦烧时间和正硫化时间显著延长,其硫化胶硬度和 100%定伸应力较小,拉断伸长率较大;而其硫化胶耐热空气老化性能差别不明显。

(2)在 0~25 份增塑剂用量范围内,添加 CNSL 或 M-CNSL 的硫化胶拉伸强度和撕裂强度出现最大值,而添加芳烃油的硫化胶拉伸强度和撕裂强度随着增塑剂用量的增大而下降。

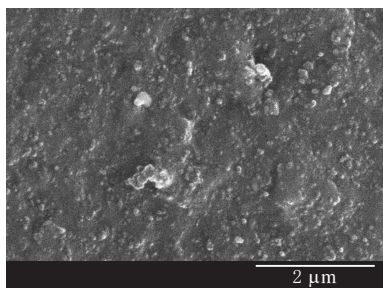
(3)SEM 分析表明,M-CNSL 有助于改善白炭黑在 SBR 硫化胶中的分散性,起到较好的相容作用。

参考文献:

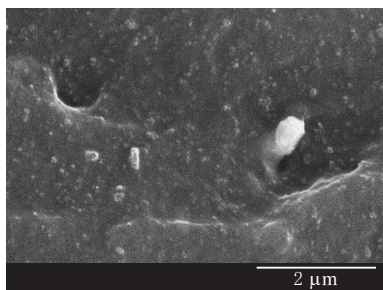
- [1] Arayapranee W, Rempel G L. Effects of Cashew Nut Shell Liquid as Plasticizer on Cure Characteristics, Processability and Mechanical Properties of 50 : 50 NR/EPDM Blends; A Comparison with Paraffin Oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2696-2702.
- [2] 何元锦,陈福林,艾娇艳. 腰果壳油在高分子材料中的应用研



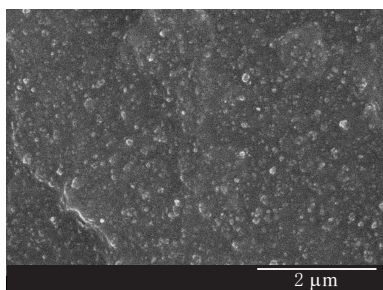
(a) 未添加增塑剂



(b) 加入芳烃油



(c) 加入 CNSL



(d) 加入 M-CNSL

图 6 未添加增塑剂及添加不同增塑剂的 SBR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片(放大 2 万倍)

- 究进展[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(6): 48-51.
- [3] Francisco Cardona, Alan Lau Kin-Tak, Jessica Fedrigo. Novel Phenolic Resins with Improved Mechanical and Toughness Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(4): 2131-2139.
- [4] Ranjana Yadav, Deepak Srivastava. Blends of Cardanol-based

- Epoxidized Novolac Resin and CTBN for Application in Surface Coating; A Study on Thermal, Mechanical, Chemical, and Morphological Characteristics[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2010, 7(5): 557-568.
- [5] Fernando G Souza Jr, Bluma G Soares, Siddaramaiah, et al. Influence of Plasticizers(DOP and CNSL) on Mechanical and Electrical Properties of SBS/Polyaniline Blends[J]. Polymer, 2006, 47(21): 7548-7553.
- [6] 戴洪雁, 陈福林, 岑兰, 等. 环保型增塑剂腰果壳油对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(1): 38-42.
- [7] Menon A R R, Pillai C K S, Nando G B. Modification of Natural Rubber with Phosphatic Plasticizers: A Comparison of Phosphorylated Cashew Nut Shell Liquid Prepolymer with 2-Ethyl Hexyl Diphenyl Phosphate[J]. Great Britain, 1998, 34(7): 923-929.
- [8] Mary Lubi C, Eby Thomas Thachil. Effect of Phenol-CNSL Formaldehyde on the Thermal Aging of Elastomers[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2008, 57(1): 17-32.
- [9] Federica Balzano, Andrea Pucci, Riccardo Rausa. Alderene Addition of Maleic Anhydride to Polyisobutene; Nuclear Magnetic Resonance Evidence for an Unconventional Mechanism[J]. Society of Chemical Industry: Polymer International, 2012, 61(8): 1256-1262.
- [10] Vikram T, Nando G B. Technical Properties of Cardanol Grafted Natural Rubber and Oil Plasticized Natural Rubber [J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2005, 58(12): 644-649.
- [11] Hwang S W, Ryu H C, Kim S W, et al. Grafting Maleic Anhydride onto EVA and Effect on the Physical and Rheological Properties of PETG/EVA-g-MAH Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4): 2732-2739.
- [12] Gao H, Xie Y, Ou R, et al. Grafting Effects of Polypropylene/Polyethylene Blends with Maleic Anhydride on the Properties of the Resulting Wood-Plastic Composites[J]. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(1): 150-157.

收稿日期: 2014-05-05

Effect of MAH Modified Cashew Nut Shell Liquid on Properties of SBR

WANG Shu-ting, CHEN Fu-lin, GONG Zhan-lin, LIU Xuan, CEN Lan, ZHOU Yan-hao

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A reactive plasticizer, M-CNSL (modified cashew nut shell liquid), was prepared by graft-copolymerization of maleic anhydride and epoxy-cashew nut shell liquid copolymer, and the effects of M-CNSL on the properties of SBR, such as curing behavior, physical properties and resistance to hot aging were studied. Meanwhile, the result was compared with that of aromatic oil and unmodified-CNSL as plasticizer. The results showed that the plasticizing effect was in the descending order of CNSL, aromatic oil and M-CNSL. There was no significant difference in the hot aging resistance. With the addition of CNSL, the scorch time and curing time of SBR compound were prolonged, the hardness and modulus at 100% elongation of SBR vulcanizate decreased, and the elongation at break increased. Within 25 phr of plasticizer, the tensile strength and tearing strength of SBR vulcanizates showed peak values when the addition amount of CNSL or M-CNSL increased. However, the tensile strength and tearing strength of SBR vulcanizates containing aromatic oil decreased with the increase of addition level of aromatic oil. SEM photograph of the tensile fractured surface of SBR vulcanizates indicated that the silica dispersion was improved with M-CNSL as plasticizer.

Key words: SBR; CNSL; aromatic oil; maleic anhydride; graft-copolymerization; compatibilization

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告