

高沸醇木质素的衍生物在橡胶改性中的应用(二)

程贤甦^{1,2}, 许金仙¹, 陈云平^{1,2}

(1. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002;
2. 闽江学院化学与化学工程系, 福建 福州 350011)

(续上期)

2.2 环氧化木质素和氯丁橡胶改性

2.2.1 环氧化木质素的红外谱图分析

传统的环氧树脂是由双酚 A 与环氧氯丙烷在碱性条件下反应, 双酚 A 具有酚羟基, 环氧氯丙烷具有环氧基, 在碱性条件下, 二者可发生反复的开环 - 闭环反应, 直至反应单体或碱的耗尽。由于 HBS 木质素具有丰富的酚羟基, 并具有很高的反应活性, 初步推测 HBS 木质素环氧化的可进行性。

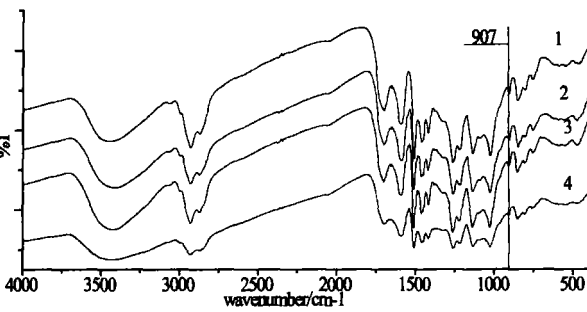


图 3 不同比例环氧化 HBS 木质素的红外光谱图

- 1) HBS 木质素与环氧氯丙烷比例为 1: 4;
- 2) HBS 木质素与环氧氯丙烷比例为 1: 3;
- 3) HBS 木质素与环氧氯丙烷比例为 1: 2;
- 4) HBS 木质素与环氧氯丙烷比例为 1: 1

红外光谱图中的 910cm^{-1} 处吸收峰是环氧基的振动引起的。由图 3 可见, 环氧化 HBS 木质素在 907cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 且不同比例的环氧化 HBS 木质素的峰的吸收强度也不同, 可见比例越高, 吸收强度越强。并且图 3 也具有 HBS 木质

素的相应特征峰(3380cm^{-1} 、 2970cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 、 1510cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 、 1030cm^{-1} 等), 由此可推断反应后的 HBS 木质素已具有环氧基基团, 发生了环氧化反应。

2.2.2 环氧化木质素改性氯丁橡胶样片的物性分析

表 5 填充不同比例环氧树脂的橡胶样片物性测试结果

配方编号	1	2	3	4
HBS 木质素: 环氧氯丙烷	0	1: 2	1: 3	1: 4
环氧化 HBS 木质素用量	0	4	4	4
正硫化时间(160°C) /min	30	30	30	30
拉伸强度 /MPa	10.08	15.57	13.74	12.09
100%定伸应力 /MPa	2.01	1.40	1.12	0.98
300%定伸应力 /MPa	3.89	3.11	1.69	1.14
扯断伸长率 /%	601.73	880.40	957.33	1010.78
扯断永久变形 /%	5.40	7.50	15.0	20.0

表 6 填充不同比例环氧树脂的橡胶样片物性测试结果

配方编号	1	2	3	4
正硫化时间(180°C) /min	4	4	4	4
拉伸强度 /MPa	11.35	13.24	13.10	11.07
100%定伸应力 /MPa	2.00	1.19	1.03	0.87
300%定伸应力 /MPa	4.25	2.44	1.56	1.06
扯断伸长率 /%	687.89	834.01	987.13	1050.23
扯断永久变形 /%	7.5	10.5	18.5	22.5

由表 5 和表 6 可得出, 氯丁橡胶填加环氧化 HBS 木质素后, 扯断伸长率得到明显的改善。在两种不同的硫化条件下, 随着环氧氯丙烷用量的增加, 橡胶的扯断伸长率均有显著的提高。在 $160^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ 的硫化条件下, 硫化胶的扯断伸长率从 601.73% 上升到 1050.23% , 而且拉伸强度也得到改善, 但扯断永久变形相应增加。硫化胶的物理机械性能与硫化体系有密切关系。在实验

过程发现, 环氧氯丙烷的量越多, 改性物与橡胶更易相容, 硫化胶显得更柔软, 故推测环氧化 HBS 木质素是一种良好的增塑剂和交联剂。

环氧树脂与含氯橡胶反应时, 环氧树脂起硫化剂的作用, 产生交联结构, 这是由于环氧树脂易于与橡胶中所含卤素原子发生反应, 且在碱性介质中, 反应速度加快。且橡胶不饱和度越高, 环氧树脂与橡胶硫化反应所消耗的环氧基数量越多。

比较表 5 和表 6 可知, 不同硫化条件所得的硫化胶的力学性能也有所差异。180℃条件下的硫化胶, 扯断永久变形比在 160℃条件下的硫化胶大, 但扯断伸长率比 160℃条件下的优越, 猜测是由于反应时间长, 橡胶与改性物之间发生的硫化反应越剧烈, 故 160℃条件的的硫化胶的拉伸强度、100%定伸应力和 300%定伸应力均比 180℃条件下的大, 而温度越高, 致使橡胶软化, 故硫化胶的扯断永久变形增加。

2.2.3 环氧化木质素改性氯丁橡胶样片的老化性能分析

表 7 老化后的橡胶样片物性测试结果

配方编号	1	2	3	4
HBS 木质素: 环氧氯丙烷	0	1: 2	1: 3	1: 4
拉伸强度保持率 /%	44	38	62	49
100%定伸应力保持率 /%	67	99	148	142
300%定伸应力保持率 /%	77	99	211	234
相对伸长率保持率 /%	52	52	54	49
扯断永久变形 /%	1.0	5.0	6.0	7.5

注: 硫化条件 160℃× 30min.

表 7 是氯丁橡胶硫化胶老化后的力学性能,

老化条件为 100℃× 7d。由表 7 可得知, 硫化胶经老化处理后, 纯胶的各项性能指标均有所降低, 填加改性物的硫化胶的 100%定伸应力、300%定伸应力相对老化前均有所上升, 而拉伸强度和扯断伸长率均有所下降, 故推测此硫化胶并不具有良好的耐老化性能。可能是氯丁橡胶与改性物发生后硫化效应, 环氧基经高温老化变硬变脆, 致使整个体系定伸应力有所上升, 而扯断伸长率下降。

相比之下, HBS 木质素与环氧氯丙烷的用量比值为 1:3 时的性能保持得最好, 故在用量和比例的分配可进行深入的研究。

3 结论

1. 改性 HBS 木质素补强的丁腈橡胶的物理性能与炭黑补强的性能相当, 甲醛用量的多少是影响胶料性能的一个重要因素, 经木质素补强后胶料的扯断伸长率最高可达到 540%, HBS 木质素改性树脂可以大大改善 NBR 橡胶的扯断伸长率和柔软性, 比木质素磺酸盐效果更好, 而且 HBS 木质素补强的丁腈橡胶的耐老化性比炭黑补强的优越, 有望在橡胶工业得到广泛应用。

2. 氯丁橡胶填加环氧化 HBS 木质素后, 扯断伸长率得到明显的改善, 从 601.73%上升到 1050.23%, 而且拉伸强度也得到改善, 但扯断永久变形相应增加。

参考文献: 略

(上接第 6 页)

表 4 成品轮胎的耐久性能试验结果

	星光公司	进口产品	国家标准
标准气压/kPa	840	840	
标准负荷/kg	3000	3000	
试验速度/(km·h ⁻¹)	65	65	≥47
行驶时间/h	118.3	121.08	
行驶里程/km	6506.5	6659.4	
轮胎损坏情况	肩空	肩空	

3 结论

1. 在胎体配方中使用星光公司生产的预混间苯二酚性能与进口产品相当, 压延帘布表面粘性较好, 成品轮胎性能高于国家标准, 可替代进口产品。

2. 通过实际使用表明, 星光公司预混间苯二酚性能稳定。

3. 采用星光公司预混间苯二酚, 降低了我公司的采购成本, 也为国家节约了大量外汇。