

微晶纤维素在溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶中的应用

王世伟, 沈 梅, 赵树高*
(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究微晶纤维素部分替代白炭黑对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。结果表明:在白炭黑或白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶中,当微晶纤维素用量不超过 9 份时,硫化胶的物理性能变化不大;当微晶纤维素用量超过 9 份时,硫化胶的物理性能下降;随着微晶纤维素用量的增大,胶料的门尼粘度总体减小,填料的网络化程度降低,Payne 效应减弱,损耗因子减小。

关键词:微晶纤维素;白炭黑;炭黑;溶聚丁苯橡胶;顺丁橡胶;动态力学性能

中图分类号:TQ330. 38⁺3;TQ333. 1;TQ333. 2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)10-0597-05

纤维素是最丰富的天然聚合物,它大量存在于植物、动物和细菌中,每年自然界产生的纤维素高达 $10^{10} \sim 10^{11}$ t。纤维素包含无定形区和晶区。结晶纤维素与无定形纤维素及纤维素本身相比强度和硬度更高,被认为是一种比纤维素本身更好的补强填料。微晶纤维素是一种结晶纤维素,主要通过纤维素加酸水解的方法制得,生产成本低^[1]。与玻璃纤维、白炭黑和炭黑相比,微晶纤维素作为一种补强填料,具有价格低、密度小、易获得、对机器磨损小、可回收利用和可生物降解的优点。目前国内外研究者对微晶纤维素在塑料中的应用进行了较多研究^[2-4],但是将微晶纤维素作为补强填料特别是纳米补强填料应用于橡胶中的报道较少^[5]。

本工作研究微晶纤维素部分替代白炭黑对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号 C2557A,意大利安尼公司产品;
BR,牌号 9000,中国石化齐鲁石化橡胶厂产品;

作者简介:王世伟(1986—),男,山东淄博人,硕士,现就职于青岛赛高新材料有限公司,从事轮胎翻新方面的工作。

* 通信联系人

微晶纤维素,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,白色粉末,国药集团化学试剂有限公司产品;白炭黑,牌号 Ze-osil 175,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;炭黑 N330,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

白炭黑或白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶的配方分别如表 1 和 2 所示。

表 1 白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶的配方 份

组 分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
白炭黑	60	57	54	51	48
偶联剂 Si69	6	5.7	5.4	5.1	4.8
微晶纤维素	0	3	6	9	12

注:基本配方为 SSBR 70,BR 30,氧化锌 3,硬脂酸 1,防老剂 4020 2,硫黄 2,促进剂 NS 2。

表 2 白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶的配方 份

组 分	配方编号				
	6#	7#	8#	9#	10#
炭黑 N330	40	40	40	40	40
白炭黑	40	37	34	31	28
偶联剂 Si69	4	3.6	3.2	2.8	2.4
微晶纤维素	0	3	6	9	12

注:同表 1。

1.3 试样制备

将 SSBR 和 BR 均匀包辊后,依次加入防老剂、促进剂、活化剂、白炭黑、偶联剂 Si69、微晶纤

维素、炭黑。每次加料时,待其全部吃粉后左右 3/4 割刀各 3 次,最后加入硫黄,左右割刀各 3 次,薄通 5 次后下片,并停放 24 h。

将混炼胶在 HS-100T-RTMO 型硫化机[佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品]上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化特性

硫化特性按 GB/T 9869—1997《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》在 GT-M2000-A 型密闭模无转子硫化仪(中国台湾高铁科技股份有限公司产品)上进行测试,下模腔摆动角度为 $\pm 1^{\circ}$,硫化温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《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)》进行测试;拉伸强度和拉断伸长率按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》、撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》在 GT-AI-7000M 型电子拉力机(中国台湾高铁科技股份有限公司产品)上进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4.3 动态力学性能

采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)对硫化胶进行动态力学性能测试。试验条件为:应变扫描温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.28\%\sim 80\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶性能的影响

2.1.1 硫化特性

微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶硫化特性的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与未加微晶纤维素的胶料相比,加入 3 份微晶纤维素的胶料门尼粘度明显减小,且随着微晶纤维素用量的继续增大,胶料的门尼粘度略有减小。这可能是由于微晶纤维素与白炭黑相比不易形成聚集体,同时微晶纤维素的加入增大了白炭黑粒子之间的距离,降低了白炭

表 3 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	70.5	62.3	56.5	56.5	53.6
硫化仪数据					
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.31	4.07	3.82	3.64	3.32
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.60	21.81	22.29	21.18	20.96
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	17.29	17.74	18.47	17.54	17.64
t_{s1}/min	3.48	3.35	3.02	3.03	3.13
t_{90}/min	25.42	24.68	23.72	23.32	21.38

黑网络化的程度,因此胶料的门尼粘度减小,加工性能改善。

从表 3 还可以看出:随着微晶纤维素用量的增大,胶料的 M_L , M_H 和 M_H-M_L 变化不大; t_{s1} 在微晶纤维素用量小于 6 份时明显缩短,在微晶纤维素用量大于 6 份后基本不变; t_{90} 逐渐缩短。这主要是由于白炭黑表面微孔吸附促进剂的作用较强,随着微晶纤维素用量增大、白炭黑用量减小,白炭黑吸附活性剂的量减小,即体系中活性剂用量增大,因此胶料的 t_{90} 逐渐缩短。

2.1.2 物理性能

微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	79	78	77	79	78
100%定伸应力/MPa	4.2	4.4	4.0	4.1	3.8
拉伸强度/MPa	14.6	14.4	12.6	12.0	10.8
拉断伸长率/%	302	306	295	284	281
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	38	37	38	36	35

从表 4 可以看出,在微晶纤维素用量为 3~12 份范围内,随着微晶纤维素用量的增大,硫化胶的硬度变化不大,100%定伸应力和撕裂强度呈减小趋势,拉伸强度和拉断伸长率逐渐减小。

综上所述,当微晶纤维素用量不超过 9 份时,其对白炭黑填充 SSBR/BR 硫化胶的物理性能影响不大;当微晶纤维素用量超过 9 份时,其对白炭黑填充 SSBR/BR 硫化胶的物理性能有不利影响。

2.1.3 动态力学性能

微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并

用胶动态力学性能的影响如图 1~4 所示。图中 G' 为剪切储能模量; G'' 为剪切损耗模量; $\tan\delta$ 为损耗因子; G_0' 为初始剪切储能模量; G_∞' 为最终剪切储能模量。

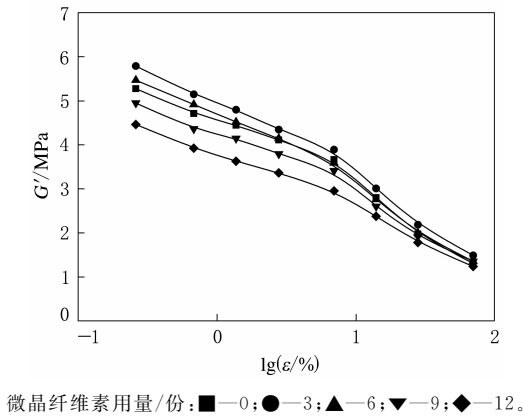


图 1 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 G' - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

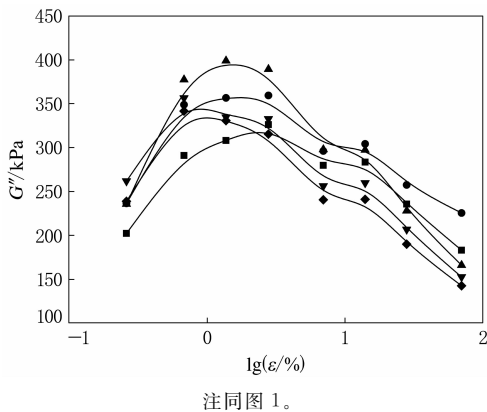


图 2 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 G'' - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

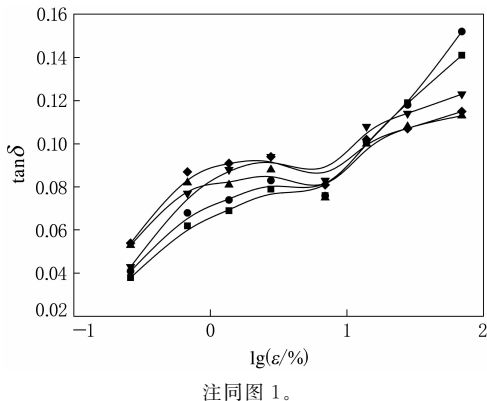


图 3 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

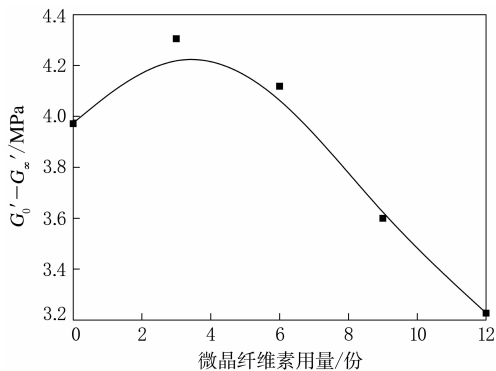


图 4 微晶纤维素用量对白炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 $G'_0 - G'_\infty$ 的影响

从图 1 可以看出,随着应变的增大,5 种硫化胶的 G' 均逐渐减小。在微晶纤维素用量为 3~12 份范围内,随着微晶纤维素用量的增大, G' 的下降程度逐渐减小,而在高应变时,不同微晶纤维素用量的硫化胶 G' 趋于一致。

从图 2 可以看出,随着应变的增大,5 种硫化胶的 G'' 均呈先增大后减小的趋势。当应变较低时,未加微晶纤维素的硫化胶 G'' 最小;当应变较高时,加入 12 份微晶纤维素的硫化胶 G'' 最小。

从图 3 可以看出,随着应变的增大,5 种硫化胶的 $\tan\delta$ 总体呈增大趋势。当应变小于 10% 时,未加微晶纤维素的硫化胶 $\tan\delta$ 最小;当应变大于 10% 时,加入 12 份微晶纤维素的硫化胶 $\tan\delta$ 最小。

通常采用 $G'_0 - G'_\infty$ 来表征 Payne 效应的强弱。从图 4 可以看出,随着微晶纤维素用量的增大,白炭黑填充 SSBR/BR 硫化胶的 Payne 效应先增强后减弱。当微晶纤维素用量为 3 份时,硫化胶的 Payne 效应最明显;当微晶纤维素用量为 12 份时,硫化胶的 Payne 效应最弱。

2.2 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶性能的影响

2.2.1 硫化特性

微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶硫化特性的影响如表 5 所示。

从表 5 可以看出,随着微晶纤维素用量的增大,胶料的门尼粘度总体呈减小趋势。这可能是由于微晶纤维素与炭黑和白炭黑相比不易形成聚集体,并且通过微晶纤维素的加入影响了炭黑和白炭黑的迁移,降低了填料网络化的程度。

表 5 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	79.0	79.4	72.0	64.0	67.5
硫化仪数据					
$M_L/(dN \cdot m)$	4.82	4.80	5.33	3.72	3.66
$M_H/(dN \cdot m)$	24.11	23.78	23.09	22.29	21.88
$M_H-M_L/(dN \cdot m)$	19.29	18.98	17.76	18.57	18.22
t_{s1}/min	3.10	3.15	3.32	3.62	3.63
t_{90}/min	22.78	21.70	19.92	19.03	20.02

从表 5 还可以看出,随着微晶纤维素用量的增大,胶料的 M_L 总体呈减小趋势, M_H 逐渐减小, t_{s1} 略有延长, t_{90} 逐渐缩短(10[#] 配方胶料除外)。当微晶纤维素用量为 9 份时,胶料的 t_{90} 最短。

分析原因认为,微晶纤维素作为填料对胶料的硫化特性并没有太大的影响,但是随着微晶纤维素用量的增大,白炭黑的用量相对减小,使白炭黑吸附促进剂的量减小,因此胶料的 t_{90} 稍有缩短。但在白炭黑/炭黑填充体系中加入微晶纤维素,对胶料的焦烧时间影响不大,即对加工安全性并无不利影响,而 t_{90} 的缩短有利于生产效率的提高。

2.2.2 物理性能

微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶物理性能的影响如表 6 所示。

表 6 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
邵尔 A 型硬度/度	80	81	80	79	81
100%定伸应力/MPa	5.2	4.4	4.5	4.0	3.8
拉伸强度/MPa	13.0	13.6	13.4	12.6	10.8
拉断伸长率/%	224	253	272	295	281
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	40	37	38	37

从表 6 可以看出:当微晶纤维素用量小于 6 份时,硫化胶的拉伸强度变化不大;随着微晶纤维素用量的继续增大,硫化胶的拉伸强度逐渐减小,硬度和撕裂强度变化不大,拉断伸长率逐渐增大(10[#] 配方胶料除外)。

综上所述,当微晶纤维素用量不超过 9 份时,其对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 硫化胶的物理

性能影响不大;当微晶纤维素用量超过 9 份时,其对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 硫化胶的物理性能有不利影响。

2.2.3 动态力学性能

微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶动态力学性能的影响如图 5~8 所示。

从图 5 可以看出,随着应变的增大,5 种硫化胶的 G' 逐渐减小。

从图 6 可以看出,随着应变的增大,5 种硫化胶的 G'' 先增大后减小。当微晶纤维素用量为 6 和 9 份时,硫化胶的 G'' -lgε 曲线基本重合,且 G'' 随着微晶纤维素用量的增大而减小。

从图 7 可以看出,随着应变的增大,5 种硫化胶的 tanδ 先快速增大再逐渐减小,最后趋于不变。当微晶纤维素用量为 6,9 和 12 份时硫化胶的 tanδ 相差不大,且均比未加微晶纤维素和加入

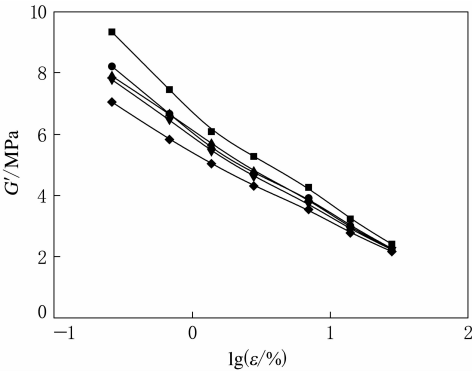


图 5 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 G' -lgε 曲线的影响

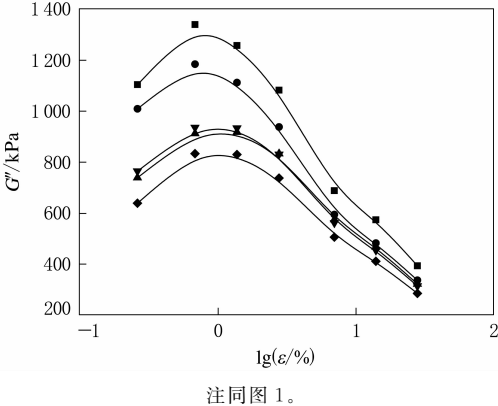
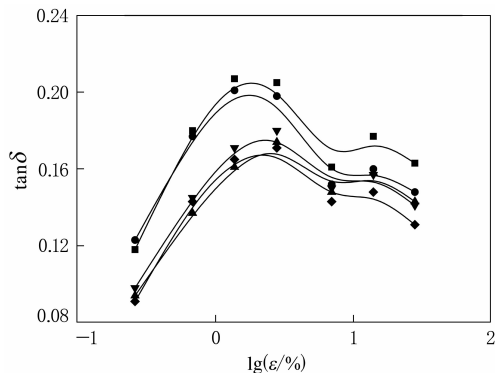


图 6 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 G'' -lgε 曲线的影响



注同图 1。

图 7 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响

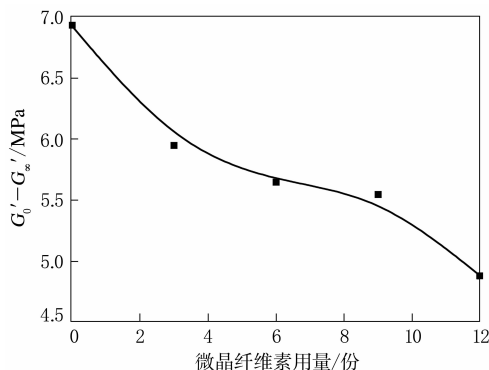


图 8 微晶纤维素用量对白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶 $G'_0 - G'_\infty$ 的影响

3 份微晶纤维素的硫化胶低。微晶纤维素的加入降低了填料的网络化程度,使硫化胶的 $\tan\delta$ 减小,即动态能量损失降低。这主要是由于微晶纤维素与炭黑和白炭黑相比不易形成聚集体,并且微晶纤维素的加入影响了炭黑和白炭黑的迁移,降低了填料网络化程度。

从图 8 可以看出,随着微晶纤维素用量的增大,硫化胶的 $G'_0 - G'_\infty$ 逐渐减小,即 Payne 效应减弱,在高应变时各硫化胶的 G' 趋于一致。

3 结论

(1)在白炭黑或白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶中,当微晶纤维素用量不超过 9 份时,硫化胶的物理性能变化不大;当微晶纤维素用量超过 9 份时,硫化胶的物理性能下降。

(2)在白炭黑或白炭黑/炭黑填充 SSBR/BR 并用胶中,随着微晶纤维素用量的增大,胶料的门尼粘度总体呈减小趋势,填料的网络化程度降低,Payne 效应减弱, $\tan\delta$ 减小,动态能量损失降低。

参考文献:

- [1] Toschkov T S, Gospodinov N R, Vidimski E P. Method of Producing Microcrystalline Cellulose [P]. USA: USP 3954727, 1976-05-04.
- [2] 翟俊学,张萍,赵树高. 用于高性能轮胎的白炭黑/炭黑[J]. 橡塑技术与装备, 2004, 30(10): 24-29.
- [3] Laka M, Chernyavskaya S, Maskavs M. Cellulose-containing Fillers for Polymer Composites[J]. Mechanics of Composite Materials, 2003, 39(2): 183-188.
- [4] Reinsch V E, Kelly S S. Crystallization of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) in Wood Fiber-reinforced Composites[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 64(9): 1785-1796.
- [5] Chuayjuljit S, Su-uthai S, Tunwattanaseree C, et al. Preparation of Microcrystalline Cellulose from Waste-cotton Fabric for Biodegradability Enhancement of Natural Rubber Sheets [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009, 28(9): 1245-1254.

收稿日期: 2012-04-14

Application of Microcrystalline Cellulose in SSBR/BR Blend

WANG Shi-wei, SHEN Mei, ZHAO Shu-gao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The microcrystalline cellulose was used to partly replace silica, and its effect on the properties of SSBR/BR blend was investigated. When the addition level of microcrystalline cellulose was lower than 9 phr in the silica or silica/carbon black filled SSBR/BR compounds, the physical properties of vulcanizates changed little. When the addition level of microcrystalline cellulose exceeded 9 phr, the physical properties of vulcanizates decreased. As the addition level of microcrystalline cellulose increased, the Mooney viscosity of compound decreased, the degree of filler network was lowered, Payne effect was weaker, and the loss factor decreased.

Key words: microcrystalline cellulose; silica; carbon black; SSBR; BR; dynamic mechanical property