

纳米微晶纤维素对炭黑补强天然橡胶硫化特性和耐老化性能的影响(二)

古菊*, 陈宛涓, 林路, 罗远芳, 贾德民
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

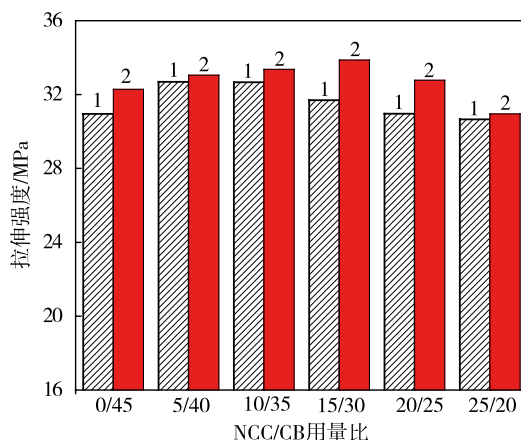
(续上期)

2.5 复合材料的老化性能

在热氧条件下, 橡胶大分子链断裂致使分子链变短, 材料密度增大, 宏观上表现为橡胶硬度提高、物理性能下降, 即橡胶材料发生了老化。NR的分子链中含有大量不饱和双键, 易受到氧及臭氧的侵蚀而破坏, 其热氧老化性能有待提高。为了探讨NR/NCC/CB复合材料的老化性能, 进行了热空气老化试验和高温老化试验。热空气老化试验将试样置于70℃烘箱中老化72h, 测试老化前后胶料的物理性能; 高温老化试验用RPA2000橡胶加工性能分析仪模拟165℃高温环境条件老化试样30min, 对老化前后的复合材料进行应变扫描及测试老化过程中的储能模量(G')。

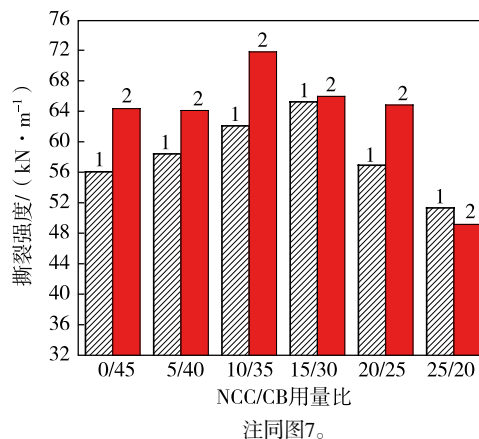
NR/NCC/CB复合材料在70℃×72h热空气老化前后的拉伸强度如图7所示, 撕裂强度如图8所示。从图7和图8可以看出: 复合材料老化后的拉伸强度不降反升, 拉伸强度保持率较高, 表明老化过程有后硫化效应, 其中NCC用量为15份时复合材料老化后的拉伸强度最高, 较老化前提升幅度最大; 随着NCC用量增大, 复合材料的撕裂强度呈先升后降的趋势, NCC用量为10份时, 复合材料老化后的撕裂强度最高。

NR/NCC/CB复合材料70℃×72h热空气老化后的性能如表7所示。从表7可以看出, 复合材料老化后的邵尔A型硬度和300%定伸应力有所提高; 拉伸伸长率和拉断永久变形下降, 加入粘合剂RH能够增大复合材料老化后的拉伸伸长率保持率和拉断永久



1—老化前; 2—老化后。

图7 NR/NCC/CB复合材料老化前后的拉伸强度



注同图7。

图8 NR/NCC/CB复合材料老化前后的撕裂强度

变形保持率。综合来看, NCC/CB/粘合剂RH用量比为10/35/5时热空气老化后性能最佳, 加入NCC在一定程度上有利于提高复合材料的耐热老化性能。

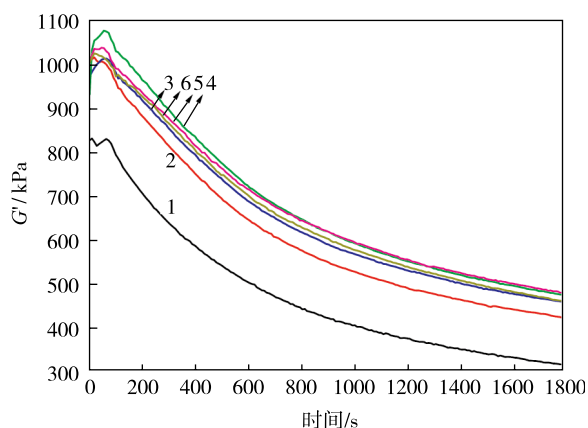
NR/NCC/CB复合材料在165℃高温老化条件下的 G' 变化如图9所示。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51173046); 国家自然科学基金-广东省联合基金资助项目(U1134005)

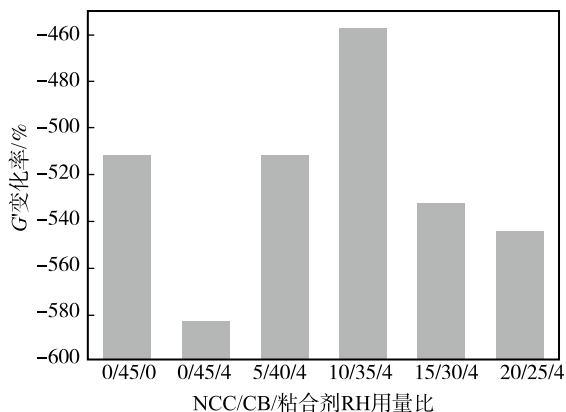
*通讯联系人

表7 含与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料70 °C × 72 h热空气老化后性能

项 目	NCC/CB/粘合剂RH用量比											
	0/45/0	5/40/0	10/35/0	15/30/0	20/25/0	25/20/0	0/45/5	5/40/5	10/35/5	15/30/5	20/25/5	25/20/5
邵尔A型硬度变化/度	+2	+2	+5	+3	+5	+7	+5	+2	+7	+7	+3	+7
300%定伸应力变化率/%	+17	+23	+28	+34	+31	+28	+13	+18	+15	+15	+13	+18
拉伸强度变化率/%	+4	+1	+2	+7	+6	+1	+3	+3	+8	+4	-3	+4
撕裂强度变化率/%	+15	+10	+16	+1	+14	-4	-2	-7	-3	-10	-11	-1
拉断伸长率变化率/%	-5	-7	-10	-9	-7	-9	-4	-7	-3	-2	-6	-4
拉断永久变形变化率/%	-37	-19	-13	-18	-18	-26	-12	-4	-9	-14	-16	-14



NCC/CB/粘合剂RH用量比: 1—0/45/0; 2—0/45/4; 3—5/40/4; 4—10/35/4; 5—15/30/4; 6—20/25/4。

(a) 老化时间- G' 关系(b) 老化后 G' 变化率图9 165 °C高温老化条件下NR/NCC/CB复合材料 G' 变化

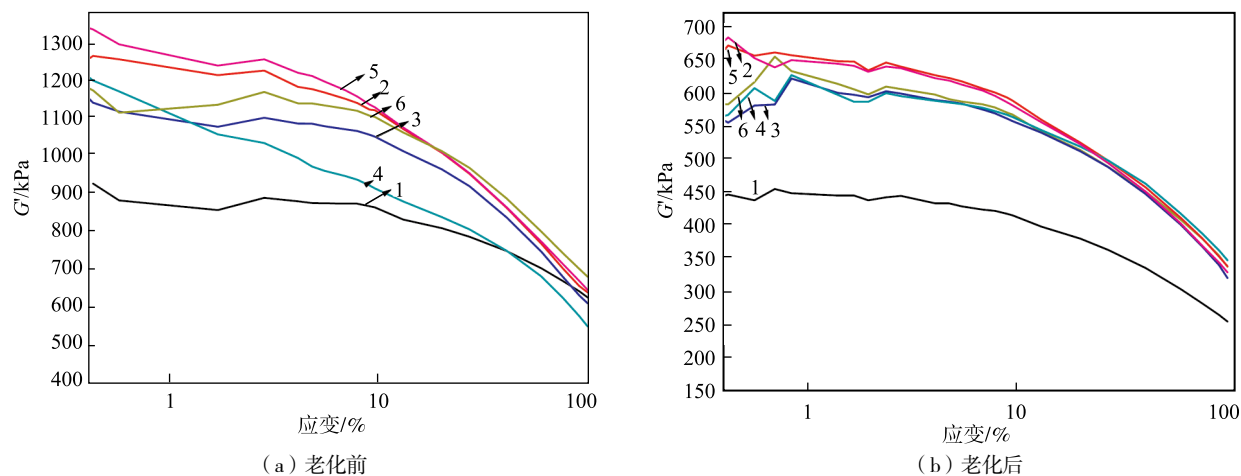
从图9可以看出: 在老化初期的2 min内, G' 有所上升, 然后呈下降趋势, 这是因为在老化初期, 交联反应在分子链交联降解反应中占优势(后硫化效应), 而之后则以降解反应为主; 含10份NCC的复合材料的 G' 峰值最大, 这与其耐热空气老化性能最佳相符; 根据时温等效原理, 可以推断复合材料

热空气老化后物理性能上升是因为这时对应 G' 上升的老化前期; 含10份NCC的复合材料老化后 G' 降幅最小, 进一步证明该复合材料的耐老化性能最好; 加入NCC的复合材料的 G' 较高, G' 从高到低的NCC/CB/粘合剂RH用量比依次为10/35/4, 15/30/4, 20/25/4, 5/40/4, 0/45/4, 0/45/0; 与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料相比, 含粘合剂RH的复合材料(NCC/CB/粘合剂RH用量比0/45/4)的 G' 更高, 老化后 G' 降幅更大, 这是因为粘合剂RH能够参与橡胶分子的交联反应, 提高交联密度, 从而导致大分子链的流动受到一定程度阻碍, 表现出更高的 G' ; 老化过程中粘合剂RH参与的交联键部分断裂使 G' 下降更明显; NCC用量为10份时能够很好地弥补粘合剂RH引起的 G' 值下降, G' 降幅最小。

NR/NCC/CB复合材料在165 °C高温老化前后的应变扫描模量如图10所示。从图10可以看出: 老化后复合材料的大应变下储能模量(G_L')、小应变下储能模量(G_S')以及 $G_S' - G_L'$ ($\Delta G'$)均降低, 表明高温老化不仅引起大分子链的降解, 还部分破坏了不稳定网络; 含粘合剂RH的复合材料老化后的 G_L' 趋于一致, 这是因为高温老化破坏了网络结构中的弱键, 而NCC/CB用量比不同的复合材料的强键结构基本相近; 不含粘合剂RH的复合材料的网络结构没有被粘合剂RH加强, 所以 G' 相对较低, 老化后 G' 的保留率也证明了这一点, 如表8所示。从表8可以看出, 含10份NCC的复合材料老化后的 G' 保留率最高。

2.6 复合材料的热重分析(TGA)

TGA分析是在程序控温下, 测量试样的质量与温度变化的关系。含与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料的TGA曲线如图11所示, 特征参数如表9所示。



注同图9 (a)。
图10 165 °C高温老化前后NR/NCC/CB复合材料的应变扫描 G' 曲线

表8 165 °C高温老化后NR/NCC/CB复合材料的 G' 保留率 %

项 目	NCC/CB/粘合剂RH用量比					
	0/45/0	0/45/4	5/40/4	10/35/4	15/30/4	20/25/4
G_s' 保留率	48.3	53.5	55.0	57.0	51.5	54.5
G_L' 保留率	40.6	51.6	57.1	58.6	52.5	49.7

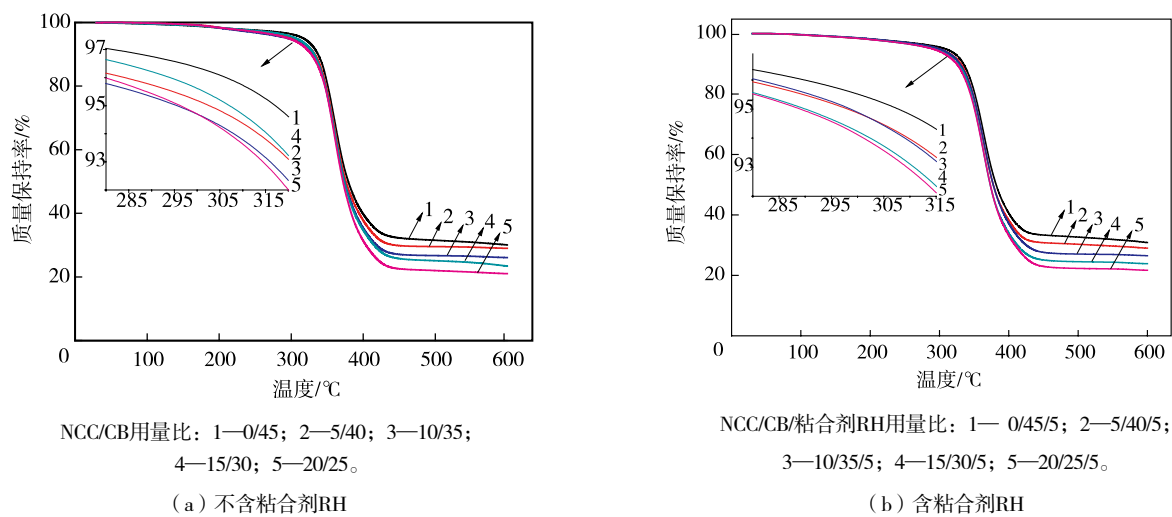


图11 含与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料的TGA曲线

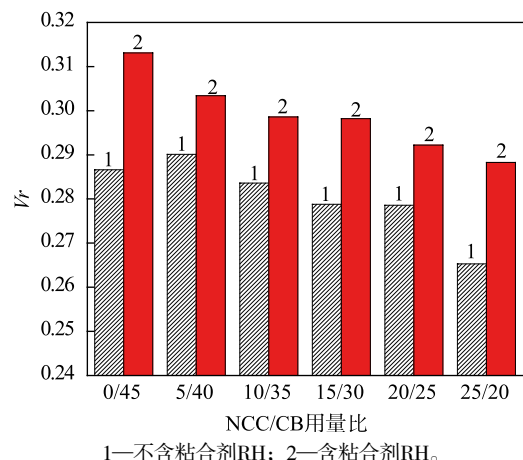
表9 含与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料的TGA质量损失5%的温度 °C

NCC/CB用量比	质量损失5%的温度	NCC/CB/粘合剂RH用量比	质量损失5%的温度
0/45	317.10	0/45/5	307.79
5/40	302.67	5/40/5	298.10
10/35	295.66	10/35/5	298.68
15/30	307.13	15/30/5	290.09
20/25	296.39	20/25/5	289.13

从图11和表9可以看出,含与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料的TGA曲线非常相似,曲线的趋势基本一致,区别仅在于由于复合材料中CB含量不同而造成的剩余质量有所不同。NCC部分替代CB后,含与不含粘合剂RH的复合材料质量损失5%的温度均下降,但都分别保持在295℃和289℃以上;最大质量损失速率随NCC用量增大而增大,最大质量损失速率的温度差异不大,说明NCC部分替代CB后复合材料的耐热性能有轻微下降,这主要是因为纤维素作为一种天然大分子,其热分解温度比CB低。

2.7 复合材料的表观交联密度 (V_r)

含与不含粘合剂RH的NR/NCC/CB复合材料 V_r 如图12所示。从图12可以看出:与不加NCC的复合材料相比,NCC用量较小(如5份)时,复合材料的 V_r 小幅上升,随着NCC用量增大, V_r 减小;加入粘合剂RH后,复合材料的 V_r 增大,这是因为在硫化温度下,粘合剂RH中的六亚甲基四胺作为甲醛给予体,分解产生活性亚甲基,并立即与间苯二酚反应形成间苯二酚甲醛树脂,这种酚醛树脂一方面通过酚羟基和NCC表面羟基之间大量氢键的作用紧密包覆在



其表面,另一方面与NR分子链上的碳-碳双键缩合形成氧杂蒽结构或与NR分子链上的 α 碳原子相结合,从而使NCC与NR基体之间形成牢固的界面结合,整个体系成为一种均匀且稳定分散的有机/高分子填料杂化网络,最终对NR产生显著的补强效果,并使复合材料的 V_r 增大和其它性能提高。 V_r 变化趋势与前面 M_H 变化分析基本相符。图13是粘合剂RH对复合材料改性的可能机理之一。

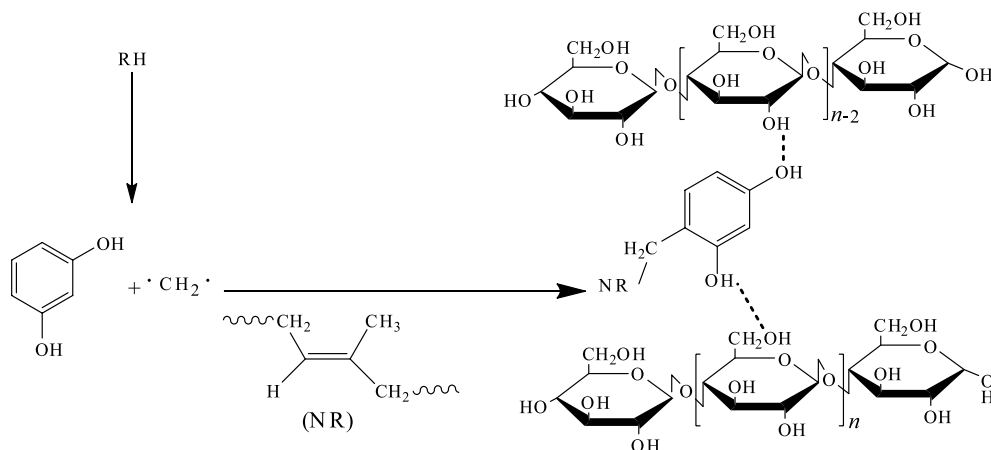


图13 粘合剂RH对NR/NCC/CB复合材料改性的作用机理

3 结论

(1) NCC可减弱NR/NCC/CB复合材料的CB网络结构,NCC部分取代CB后,复合材料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, M_L 和 M_H 降低;NCC用量增大、硫化温度提高都会使复合材料的 K 增大,表明NCC具有促进硫化作用。用10份NCC取代CB, E_a 降低。

(2) 粘合剂RH在复合材料硫化过程中参与硫化

交联反应,使体系交联密度增大,加入适量粘合剂RH有利于降低复合材料的 E_a ,有利于硫化的进行。

(3) NCC部分替代CB后,复合材料的耐老化性能有一定改善,用10份NCC等量取代CB的复合材料,70℃×72h热空气老化后的物理性能保持率较高,耐高温老化性能好。

(4) TGA分析表明,随着NCC用量增大,复合材料质量损失5%的温度有所下降,最大质量损失速

率有所增大,最大质量损失温度变化不大。

(5) 复合材料的 V_r 随NCC用量增大而减小,加入粘合剂RH使复合材料的 V_r 增大。

参考文献:

- [1] Daniel P, Eliangela M T, Antonio A S C, et al. Extraction of Cellulose Whiskers from Cassava Bagasse and Their Applications as Reinforcing Agent in Natural Rubber[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32: 486-490.
- [2] Muniandy K, Ismail H, Othman N. Effects of Partial Replacement of Rattan Powder by Commercial Fillers on the Properties of Natural Rubber Composites[J]. BioResources, 2012, 7 (4): 4640-4657.
- [3] Bhattacharyya S K, Parmer B, Chakraborty A, et al. Exploring Microcrystalline Cellulose (MCC) as Green Multifunctional Additive (MFA) in a Typical Solution SBR (S-SBR) Based Tread Compound[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (32): 10649-10658.
- [4] Bras J, Hassan M L, Bruzesse C, et al. Mechanical, Barrier and Biodegradability Properties of Bagasse Cellulose Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32: 627-633.
- [5] Valodkar M, Thakore S I. Biopolymers as Effective Fillers in Natural Rubber: Composites versus Biocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124: 3815-3820.
- [6] Xu S H, Gu J, Luo Y F, et al. Effects of Partial Replacement of Silica with Surface Modified Nanocrystalline Cellulose on

Properties of Natural Rubber Nanocomposites[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6 (1): 14-25.

- [7] 古菊, 李雄辉, 贾德民, 等. 天然微晶纤维素晶须补强天然橡胶的研究[J]. 高分子学报, 2009, (7): 595-599.
- [8] 古菊, 林路, 罗远芳, 等. 纳米微晶纤维素对炭黑补强天然橡胶物理性能和动态性能的影响[J]. 高分子学报, 2012, (8): 852-860.
- [9] 古菊, 林路, 罗远芳, 等. 纳米微晶纤维素替代炭黑补强天然橡胶[J]. 华南理工大学学报, 2012, 40 (4): 101-106.
- [10] 古菊, 贾德民, 罗远芳, 等. 一种橡胶/改性微晶纤维素复合材料及其制备方法[P]. 中国专利: CN 101412825. 2009-04-22.
- [11] 古菊, 林路, 徐苏华, 等. 一种纳米微晶纤维素//炭黑/天然橡胶复合材料的制备方法[P]. 中国专利: CN 101974172A. 2011-02-16.
- [12] 古菊, 徐苏华, 罗远芳, 等. 一种纳米微晶纤维素/白炭黑/橡胶复合材料的制备方法[P]. 中国专利: CN 102002173A. 2011-04-06.
- [13] 徐苏华, 古菊, 罗远芳, 等. 纳米微晶纤维素对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28 (6): 39-44.
- [14] Wang P Y, Qinn H L, Yu H P. Kinetics of Natural Rubber Vulcanization in the End Stage of Curing Period[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101 (1): 580-583.
- [15] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学下册(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 219.

(完)

Influence of Nanocrystalline Cellulose on the Curing Characteristics and Aging Resistance of Carbon Black Reinforced Natural Rubber

Gu Ju, Chen Wanjuan, Lin Lu, Luo Yuanfang, Jia Demin

(School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this study, nanocrystalline cellulose (NCC) was applied in NR by replacing part of the carbon black (CB), and the influence on the curing characteristics, aging properties and thermal stability of the NR was investigated.

With the addition of NCC, the CB filler network was weakened in the NR/NCC/CB composites, t_{10} extended, t_{90} shortened, and the maximum torque decreased. With the increase of addition level of NCC and elevation of curing temperature, the curing rate constant increased. With 10phr of NCC to replace equal weight of CB, the activation energy of vulcanization decreased, and the thermal stability and heat aging property were good. When the addition level of NCC increased, the temperature when the composites had 5% mass loss decreased, the maximum mass loss rate increased slightly, the temperature when the composites reached maximum mass loss changed little, and the apparent crosslink density decreased. Moreover, by adding the adhesive RH, the apparent crosslink density of the composites increased.

Keywords: nanocrystalline cellulose; NR; carbon black; composite materials; adhesive RH; curing characteristics; aging resistance



信息·资讯

我国SBC产品已成体系

我国已超过美国,成为世界上最大的丁苯热塑性弹性体(SBC)生产国。截止到2013年10月底,我国SBC的总产能达到88.0万t。其中,中国石油化工集团公司所属生产企业的SBC产能合计为45.0万t,约占国内SBC总产能的51.14%;中国石油天然气集团公司的SBC产能为8.0万t,约占国内SBC总产能的9.09%;其他企业(包括合资企业)的SBC产能为35.0万t,约占国内SBC总产能的39.77%。中国石化巴陵石化公司是目前我国产能最大,产品品种及牌号最齐全的SBC生产企业,年产能为28.0万t,占国内SBC总产能的31.82%,除了能生产常用的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)外,还有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、氢化SBS(SEBS)和氢化SIS(SEPS)。

今后几年,国内计划新建、扩建多套SBC装置,包括中国石油大庆石油化工公司新建8.0万t SBS、中国化工蓝星集团公司新建5.0万t SBS、

台橡(南通)实业有限公司扩建3.5万t SEBS、中国台湾李长荣化工公司新建10.0万t SBS、宁波科源石化公司新建7.0万t SBS及中国石化巴陵石化公司新建2.0万t SIS加氢装置等。预计到2017年,我国SBC总产能将达到约140.0万t。

目前我国SBS生产企业已基本形成各自的特色产品体系。中国石化巴陵石化公司凭借其多年的市场开拓,在沥青改性料、胶粘剂和树脂改性料等方面形成了自己的特色产品,如沥青改性料线性产品YH791-H、胶粘剂YH792和YH796等。中国石化茂名石化公司的制鞋专用料F675、中国石化燕山石化公司的同类产品4452以其质量稳定、透明性好,享有良好的声誉。中国石化独山子石化公司的制鞋专用料T171、沥青改性料T6303和T161B等质量大幅提升。惠州李长荣橡胶有限公司主要生产鞋料。天津乐金渤天化工有限公司主要生产沥青改性料和胶粘剂。

钱伯章