

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(一)

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)

摘要: 研究纳米微晶纤维素(NCC)部分取代炭黑(CB)对天然橡胶(NR)硫化特性、老化性能和热稳定性能的影响。结果表明: NCC部分取代CB, NR/NCC/CB复合材料的CB网络结构减弱, 复合材料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, 转矩降低; NCC用量增大、硫化温度提高, 复合材料的硫化速率常数增大; 用10份NCC等量取代CB, 复合材料的硫化反应活化能降低, 耐热和耐高温老化性能较好; 随着NCC用量增大, 复合材料的5%质量损失温度有所下降, 最大质量损失速率有所增大, 最大质量损失温度变化不大, 表观交联密度下降; 加入粘合剂RH, 复合材料的表观交联密度增大。

关键词: 纳米微晶纤维素; 天然橡胶; 炭黑; 复合材料; 粘合剂RH; 硫化特性; 耐老化性能

纤维素是自然界丰富的可再生资源之一, 其在橡胶补强领域的应用研究有大量报道^[1-13]: 纤维素不仅能够补强天然胶乳, 而且能够作为第二补强填料在橡胶中起到多重作用; 在一定的制备工艺下, 加入纤维素有助于提高橡胶的物理性能和耐老化性能, 降低生热, 改善加工性能, 解决硫化胶不溶、不熔、降解难等问题。本课题组对天然橡胶(NR)/纳米微晶纤维素(NCC)复合材料的制备、结构与性能进行了一系列的研究^[6-13]发现: NCC部分替代炭黑(CB)的NR/NCC/CB复合材料的拉断伸长率提高, 拉伸强度和撕裂强度变化不大或略有增长, 耐屈挠龟裂性能改善, 压缩疲劳温升和压缩永久变形减小, 玻璃化转变温度差异不大, 0℃的损耗因子($\tan \delta$)略有减小, 60℃的 $\tan \delta$ 明显减小; NCC替代5~20份CB, 复合材料仍能保持高耐磨性能; NCC为10份时复合材料的综合性能最好; 加入粘合剂RH, NR/NCC/CB复合材料的培恩效应明显减弱, 物理性能、耐屈挠龟裂性能和耐磨性能进一步改善, 压

缩疲劳温升和压缩永久变形更小。本工作对NR/NCC/CB复合材料的硫化特性和耐老化性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳, 固含量61.7%, 广州第十一橡胶厂提供; 微晶纤维素(MCC), 高要市高丽助剂厂产品; NCC, 自制; 炭黑N330, 台湾中国合成橡胶股份有限公司产品; 硫酸, 分析纯, 广东省化学试剂工程技术研究中心提供; 无水氯化钙, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂产品; 粘合剂RH[间苯二酚-六亚甲基四胺络合物(物质的量比1:1)], 江苏国立化工科技有限公司产品; 其他均为市售工业级产品。

1.2 基本配方

NR, 100; NCC+炭黑N330, 45; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 粘合剂RH, 变量; 促进剂CZ, 1.5; 促进剂DM, 0.5; 防老剂4010NA, 1.5; 硫黄, 1.5。

1.3 主要仪器与设备

XK-160型双辊开炼机, 上海橡胶机械一厂产品; UR-2030型硫化仪、U-CANUA-2071B型老化试验箱和U-CANUT-2060型电子拉力机, 台湾优肯科技

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

股份有限公司产品。

1.4 材料制备

1.4.1 NCC

将MCC与硫酸(质量分数64%)放入烧瓶中,在45℃下搅拌加热0.5 h,将产物用去离子水稀释,洗涤离心分离至溶液pH值约为7,得到NCC悬浮液。

1.4.2 NR/NCC复合物

将NCC悬浮液与天然胶乳按一定比例混合,放入干净的烧杯中,在室温下用搅拌器搅拌15 min,使其混合均匀。将混合物倒入洁净托盘中,用10%的氯化钙水溶液进行凝聚共沉,用清水冲洗共沉物,除去盐类等杂质,共沉物在鼓风烘箱中于70℃干燥至恒质量,得到NR/NCC复合物。

1.4.3 NR/NCC/CB复合材料

胶料在开炼机上混炼,辊速比为1:1.4。加料顺序为:NR/NCC复合物→氧化锌、硬脂酸→CB、粘合剂RH→促进剂、防老剂→硫黄,打三角包5次,薄通8次,混炼均匀后下片,停放24 h。

1.5 性能测试

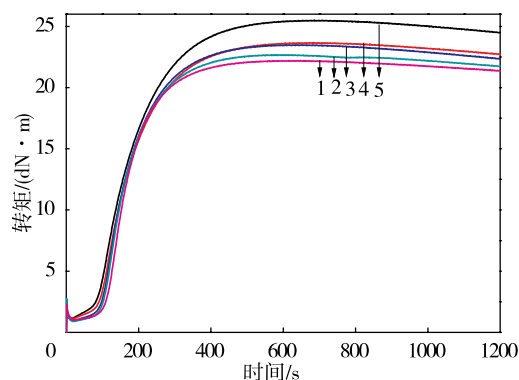
胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NCC对复合材料硫化特性的影响

143℃时NR/NCC/CB复合材料的硫化曲线如图1所示,硫化特征参数如表1所示。

从图1和表1可以看出:加入NCC,复合材料的焦烧时间 t_{10} 延长,这有利于提高加工安全性;正硫化时间 t_{90} 缩短,反映了NCC具有促硫化作用; M_L 和 M_H



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

图1 NR/NCC/CB复合材料143℃的硫化曲线

表1 NR/NCC/CB复合材料143℃的硫化特征参数

NCC/CB用量比	t_{10}/s	t_{90}/s	$M_L/(dN \cdot m)$	$M_H/(dN \cdot m)$
0/45	95	341	1.12	25.49
5/40	101	331	1.15	23.66
10/35	105	314	0.98	23.48
15/30	107	299	0.90	22.68
20/25	115	290	1.02	22.20

均减小,表明NCC的存在使复合材料的交联密度略微降低,这是因为NCC的加入使CB的网络化程度减弱^[8],复合材料的交联程度下降。

2.2 NCC对复合材料硫化动力学的影响

用硫化曲线研究橡胶硫化反应动力学。由于高分子交联是转矩变化的根本原因,橡胶硫化交联程度与转矩基本呈正比关系,因此橡胶硫化反应速率可用转矩变化的速率 V 来表示^[14]:

$$V = -d(M_H - M_t)/dt = K(M_H - M_t)^n \quad (1)$$

式中, M_H 为最大转矩, M_t 为硫化时间 t 时的转矩, K 为反应速率常数, n 为反应级数。

当反应为一级反应时,则由积分式(1)得:

$$\ln(M_H - M_t) = B - Kt \quad (2)$$

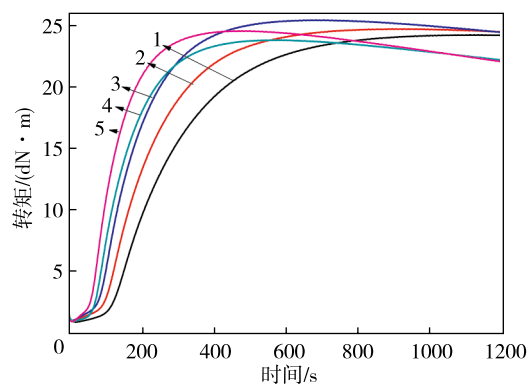
式中, B 为积分常数。

以 $-\ln(M_H - M_t)$ 对 t 作图,所得直线的斜率为 K 。

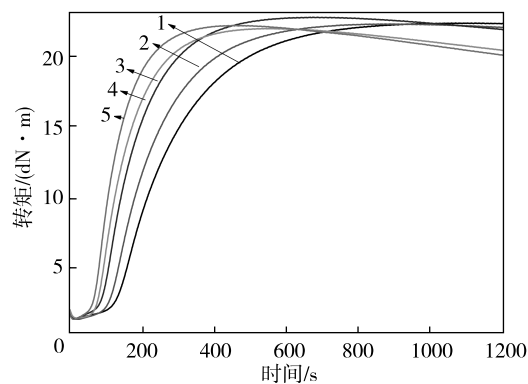
橡胶硫化过程可分为3个阶段,即硫化诱导阶段、热硫化阶段和平坦硫化阶段。诱导阶段和热硫化阶段为一级反应^[14],符合(2)式。

硫化温度不同的NR/NCC/CB复合材料的硫化曲线如图2所示,根据图2中的硫化曲线得出的 K 如表2所示。

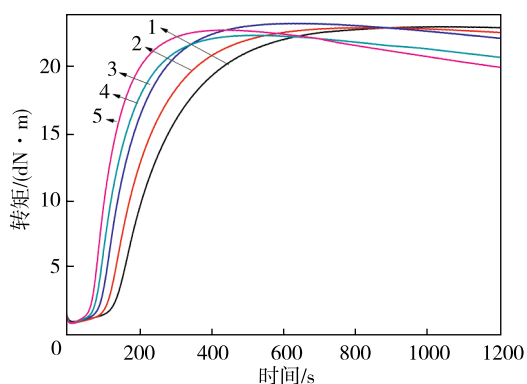
从图2可以看出,复合材料137℃的硫化为欠硫化,140℃的硫化有较长的平坦期,145℃以上的硫化则表现出过硫现象。从表2可以看出,硫化温度



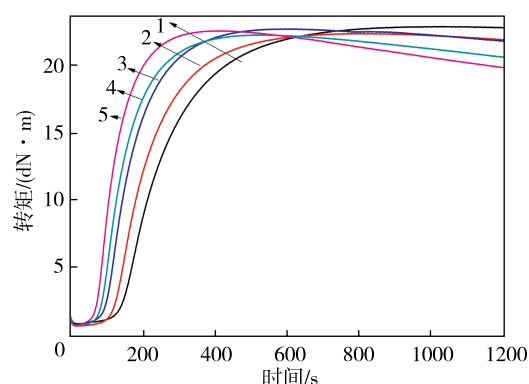
(a) NCC/CB用量比0/45



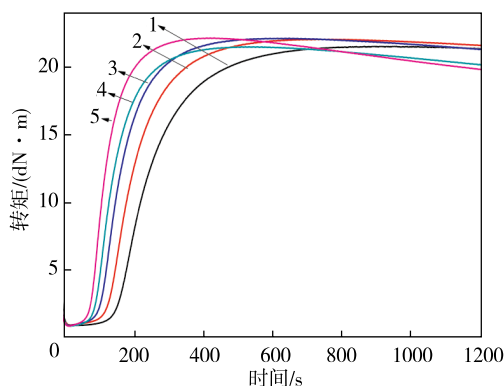
(b) NCC/CB用量比5/40



(c) NCC/CB用量比10/35



(d) NCC/CB用量比15/30



(e) NCC/CB用量比20/25

硫化温度: 1—137 °C; 2—140 °C; 3—143 °C; 4—145 °C; 5—148 °C。

图2 NR/NCC/CB复合材料不同硫化温度下的硫化曲线

表2 NR/NCC/CB复合材料不同硫化温度下的 K

NCC/CB用量比	$K/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$				
	137 °C	140 °C	143 °C	145 °C	148 °C
0/45	0.0057	0.0071	0.0096	0.0112	0.0140
5/40	0.0060	0.0076	0.0099	0.0123	0.0150
10/35	0.0068	0.0081	0.0108	0.0131	0.0160
15/30	0.0069	0.0088	0.0116	0.0132	0.0180
20/25	0.0080	0.0101	0.0122	0.0143	0.0178

升高,复合材料的 K 增大;NCC取代CB的量越大,复合材料的 K 越大。

采用阿伦尼乌斯方程^[15]表征 K 与绝对反应温度 T 的关系,其微分式为:

$$d \ln K / d T = E_a / R T^2 \quad (3)$$

解微分方程,得到:

$$\ln K = -E_a / R T + \ln A \quad (4)$$

式中, E_a 为反应活化能, R 为气体常数, A 为指前因子(单位与 K 相同)。将 $\ln K$ 对 $1/T$ 做图,所得直线斜率为反应活化能 E_a ,截距为 $\ln A$ 。

根据表2数据以 $\ln K$ 对 $1/T$ 做图,如图3所示。NR/NCC/CB复合材料的 E_a 如表3所示。从表3可以看出:NCC用量为10份和20份时,复合材料的 E_a 小于未加入NCC的复合材料。研究表明^[9]:NCC用量为20份时,复合材料的NCC团聚现象较严重,导致复合材料的物理性能相对较差;NCC用量为10份时,复合材料的综合性能最好。

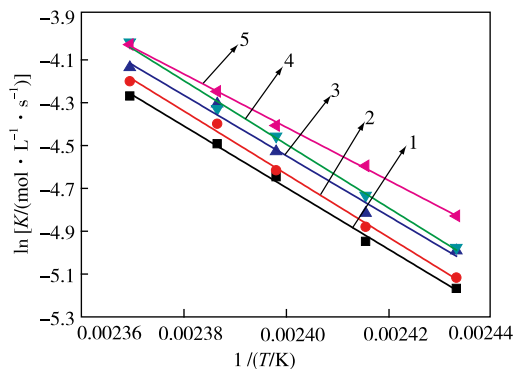
2.3 粘合剂RH对复合材料硫化特性的影响

粘合剂RH在高温下能够分解出酚、甲基、胺等自由基,硫化时这些自由基参与橡胶的硫化交联反应。143℃时NR/NCC/CB复合材料的硫化曲线如图4所示,硫化特征参数如表4所示,其中NCC/CB用量比为10/35。

从图4和表4可以看出:加入粘合剂RH,复合材料的 t_{10} 明显缩短, M_L 增大,表明粘合剂RH对交联有促进作用;粘合剂RH用量增大, M_H 增大,这是粘合剂RH参与硫化使橡胶交联密度增大所致,粘合剂RH用量达6份以后 M_H 变化不大;粘合剂RH用量对胶料的 t_{90} 影响不大。

2.4 粘合剂RH对复合材料硫化动力学的影响

粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料的硫

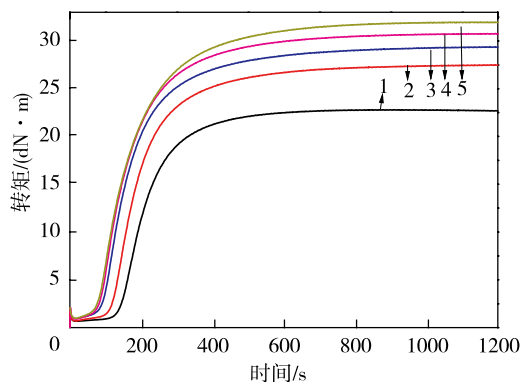


注同图1。

图3 NR/NCC/CB复合材料的 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系

表3 NR/NCC/CB复合材料的 E_a

NCC/CB用量比	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0/45	119.880
5/40	122.723
10/35	117.610
15/30	123.737
20/25	103.468



粘合剂RH用量: 1—0; 2—2份; 3—4份; 4—6份; 5—8份。

图4 粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料
143℃硫化曲线

表4 粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB/RH复合材料143℃硫化特征参数

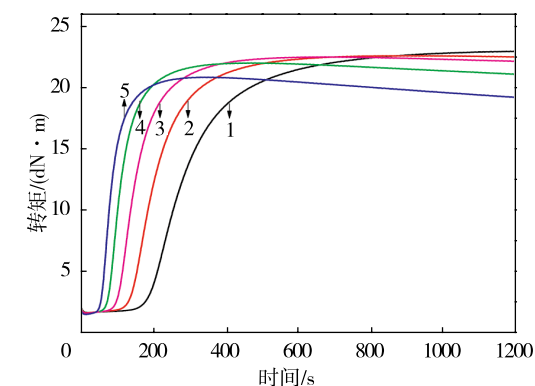
粘合剂RH用量/份	t_{10}/s	t_{90}/s	$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$
0	148	358	0.67	22.80
2	125	375	0.70	27.49
4	101	368	1.16	29.38
6	92	358	0.90	30.77
8	89	376	0.98	31.97

化曲线如图5所示。根据图5得到的 K 如表5所示,其中NCC/CB用量比为10/35。

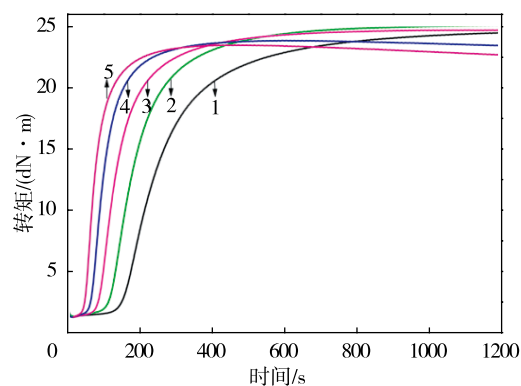
从图5可以看出,在不同的粘合剂RH用量下,复合材料158℃的硫化有明显的过硫现象,148℃和143℃的硫化平坦期较长,138℃的硫化有欠硫现象。从

表5可以看出,在不同的粘合剂RH用量下,随着硫化温度升高,复合材料的 K 增大。

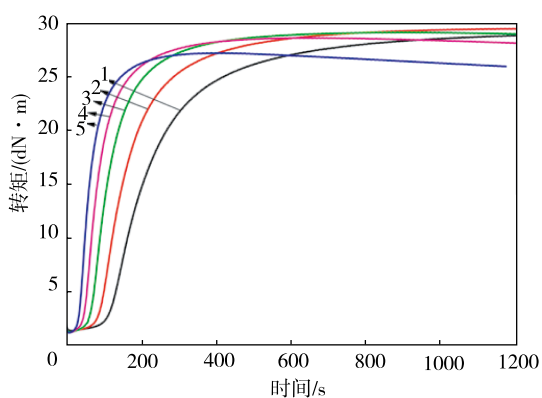
根据表5数据以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,如图6所示。粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料的 E_a 如表6所示。



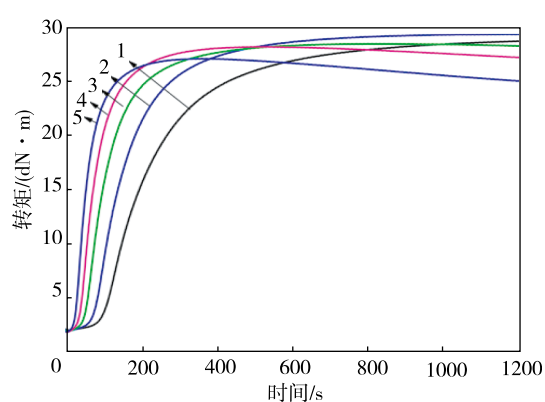
(a) 不含粘合剂RH



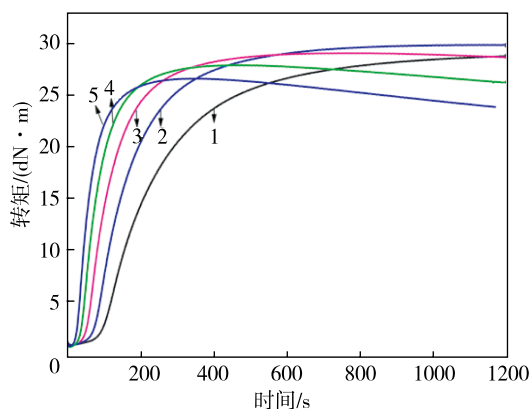
(b) 粘合剂RH用量2份



(c) 粘合剂RH用量4份



(d) 粘合剂RH用量6份



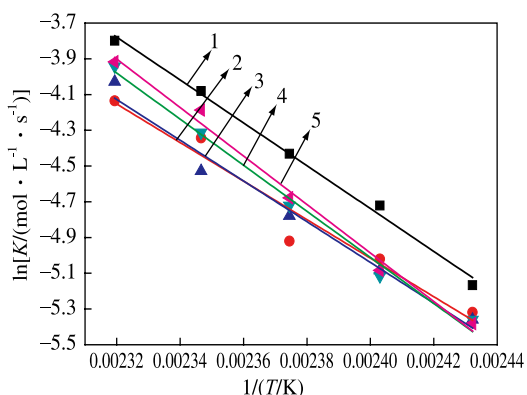
(e) 粘合剂RH用量8份

硫化温度: 1—138℃; 2—143℃; 3—148℃; 4—153℃; 5—158℃。

图5 粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料的硫化曲线

表5 粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料的K

粘合剂RH用量/份	$K/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$				
	138 °C	143 °C	148 °C	153 °C	158 °C
0	0.0057	0.0089	0.0119	0.0169	0.0224
2	0.0049	0.0066	0.0073	0.0130	0.0160
4	0.0047	0.0062	0.0084	0.0108	0.0178
6	0.0047	0.0060	0.0089	0.0134	0.0194
8	0.0046	0.0062	0.0093	0.0152	0.0199



注同图4。

图6 粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料
 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系表6 粘合剂RH用量不同的NR/NCC/CB复合材料的 E_a

粘合剂RH用量/份	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0	99.485
2	89.625
4	94.713
6	107.151
8	112.746

从图6和表6可以看出：加入少量粘合剂RH可降低复合材料的 E_a ，有助于硫化反应进行，这是粘合剂RH的促交联作用所致，与硫化曲线分析结果相符；粘合剂RH用量大于4份后，随着粘合剂RH用量增大， E_a 增大。

(未完待续)

信息·资讯

俄罗斯轮胎市场将稳步增长

据全球性市场研究和咨询机构加拿大TechSci公司的研究报告，到2018年，俄罗斯轮胎市场将以年均13%的速度增长。

《俄罗斯轮胎市场预测与机会——2018》报告指出，俄罗斯轮胎市场的增长将继续受到汽车产业的推动，乘用车轮胎占俄罗斯轮胎市场的大半份额。俄罗斯矿业的不断发展也带动了非公路用轮胎的高速增长，普利司通公司、白俄罗斯轮胎（JSC Belshina Belarus Tyre Works）公司、横滨橡胶有限公司、下卡姆斯克（JSC

Nizhnekamskshina）公司等对这一细分市场的关注与日俱增。

随着可支配收入的快速增长，俄罗斯成为欧洲表现最好的经济体之一。不过，该国的车辆保有率较低，2012年每1000人只拥有290辆汽车。低汽车保有率表明汽车市场还有很大的发展空间。一些外国汽车制造商纷纷在俄罗斯建设新工厂或扩大现有汽车产能。汽车产业将引领轮胎市场繁荣发展。

朱永康