

Study on the Thermal Oxidative Degradation Kinetics of the Blend of PA6-PP Ultra Fine Co-Powder and Natural Rubber[#]

Zhimin Li¹, Chun Li¹, Qiuyuan Zeng², Rong Sun¹, Ningjian Ao^{2*}

¹Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou

²Department of Biomedical Engineering, Jinan University, Guangzhou

Email: lizhimin1987910@126.com; liol2009@163.com; yuuiioop@tom.com; jz87443747@163.com; taonj@jnu.edu.cn

Received: Mar.27th, 2011; revised: Apr.21st, 2011; accepted: Apr.22nd, 2011.

Abstract: PA6-PP ultra fine co-powder was prepared by pan-milling method and the co-powder was blended with natural rubber latex through ultra sonic treating. The thermal oxidative degradation kinetics of the blend was studied in air atmosphere by thermo-gravimetric analysis(TG/TGA). The results show that, the thermal degradation reaction of the blend in air atmosphere is a two-stage reaction. The reaction order (n) of the thermo-oxidation reaction is 1.8. With the increment of the heating rate (β), the degradation temperature and degradation rate as well as the activation energy of reaction (E) increase linearly, but the maximum weight loss rate (C_p) and the final weight loss rate (C_f) are not affected by β . Compared to pure NR, the initial degradation temperature (T_0) and the apparent activation energy (E_0) is lower but the maximum weight loss temperature (T_p) and final weight loss temperature (T_f) is higher. The vulcanization net and the thermo-oxidative radical reaction of the rubber are affected by the PA6-PP ultra fine co-powder added and the anti thermo-oxidative degradation property of the blend is improved.

Keywords: PA6; PP; Ultra Fine Powder; NR; Thermo-Oxidative Degradation Kinetics

聚丙烯/尼龙 6 复合超微粉改性天然橡胶 热氧老化降解动力学[#]

李志敏¹, 李 淳¹, 曾秋苑², 孙 蓉¹, 敖宁建^{2*}

¹暨南大学化学系, 广州

²暨南大学生物医学工程研究所, 广州

Email: lizhimin1987910@126.com; liol2009@163.com; yuuiioop@tom.com; jz87443747@163.com; taonj@jnu.edu.cn

收稿日期: 2011 年 3 月 27 日; 修回日期: 2011 年 4 月 21 日; 录用日期: 2011 年 4 月 22 日

摘 要: 采用磨盘型力化学反应器制备了平均粒径为 1.04 μm 的 PA6/PP 塑料复合超微粉, 将其与 NR 共混, 制备 PA6/PP/NR 共混物, 用 TG/DTG 研究共混物热氧降解动力学。结果表明, 共混物的降解曲线出现失重台阶, 降解反应级数 n 为 1.8。随升温速率 β 增大, 相应的降解温度和降解速率升高, 但最大降解率 C_p 和最终降解率 C_f 基本不受 β 的影响。与纯 NR 相比, 共混物初始降解温度 T_0 、表观活化能 E_0 有所降低, 但最大降解温度 T_p 与最终降解温度 T_f 均明显提高。PA6/PP 超微粉对橡胶硫化网络的形成和热氧降解自由基反应产生影响, 综合结果使共混物耐热性能提高。

关键词: PA6; PP; 超微粉; NR; 降解动力学

1. 引言

天然橡胶(NR)具有高弹性、优异的加工性能以及

[#]基金项目: 国家自然科学基金资助项目(NO. 20976068/B060805)。

耐磨损性能好等优点, 因此应用领域相当广泛, 如: 轮胎、橡胶滚筒、橡胶传送带等^[1]。然而, 天然橡胶含不饱和键, 易在空气中与氧反应发生降解, 使材料

的拉伸强度、硬度、扯断伸长率、自粘和粘合性能产生巨大改变,对材料加工性能及产品性能产生很大影响。因此改善天然橡胶的热氧化性能,是一个值得关注的问题。

过去的研究表明,采用塑料和橡胶的共混方法来设计物理或化学结构性能,在聚合物材料的改性中已经得到广泛和成功的运用^[2-4]。如果能够有效地控制塑料在橡胶中的分散相尺寸与结构,则塑料混入橡胶后可极大地提高橡胶材料的力学性能和热稳定性^[5]。已经发现,蒙脱土对高分子材料的耐老化热降解性能产生显著影响^[6],橡胶共混也可以改善材料的热性能^[3]。因此,研究采用塑料及其它材料的改性,提高天然橡胶的热稳定性,对于胶料配方的制定、防老剂的选择、制品的加工及产品贮存寿命的推算等具有重要意义。

本文利用 TG/DTA 方法研究 PA6-PP 复合超微粉改性 NR 共混物热氧化降解过程和反应动力学,评价塑料对橡胶热氧化稳定性的影响。

2. 实验部分

2.1. 主要原材料

聚丙烯(PP)F401为中国石化扬子石油化工公司产品;聚酰胺-6(PA-6)为中国岳阳巴陵石化公司鹰山石油化工厂产品;天然橡胶(NR)胶乳由广东湛江医用乳胶制品厂提供;硫黄及促进剂等其它试剂为市售化工产品。

2.2. 试样制备

采用四川大学高分子材料工程国家重点实验室专利设备——磨盘型力化学反应器制备 PA6/PP(40/60, w/w)复合超微粉,用日本 Shimadzu2001 型激光散射粒度分析仪测定平均粒径为 1.04 μm 。

用硅烷偶联剂处理 PA6/PP 微粉后加入天然胶乳中,根据前期工作制备 PA6/PP/NR 共混物的力学性能和耐老化性能研究结果^[7-9],选择其中最优化性能的复合微粉与 NR 比例 12: 88(w/w)。混合物搅拌均匀后于超声波处理机分散 20 分钟,经凝固、压片、干燥,制得 PA6/PP 微粉与天然橡胶共混物。共混物试样按基本配方加入其它助剂,混炼和硫化,硫化条件为 180 $^{\circ}\text{C}$, 3 分钟。

2.3. 试样测试

热分析采用日本 Seiko 公司的 TG-DTA320 型热分析仪,取试样重量 10 mg (精确度 0.001 mg),升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,空气流速均为 50 mL/min。

3. 结果与讨论

3.1. PA6/PP 与 NR 共混物的 TG/DTG 曲线

图 1、图 2 为 PA6/PP/NR 共混物在六种不同升温速率下的 TGA/DTG 曲线。可以看到,共混物热氧化降解过程为二步反应,首先,在 188 $^{\circ}\text{C}$ 至 450 $^{\circ}\text{C}$ 出现第

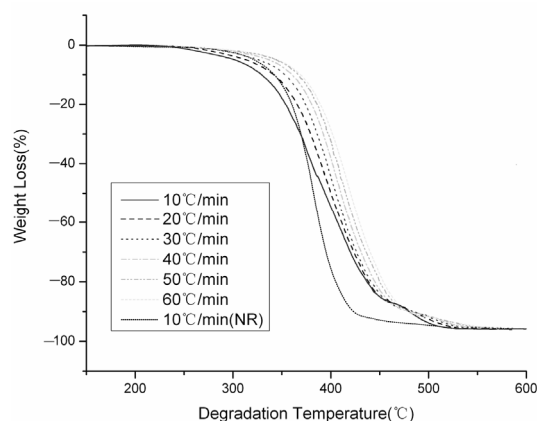


Figure 1. TG curves of thermal oxidative degradation of blends and pure NR

图 1. PA6/PP 与 NR 共混物热氧化降解 TG 曲线

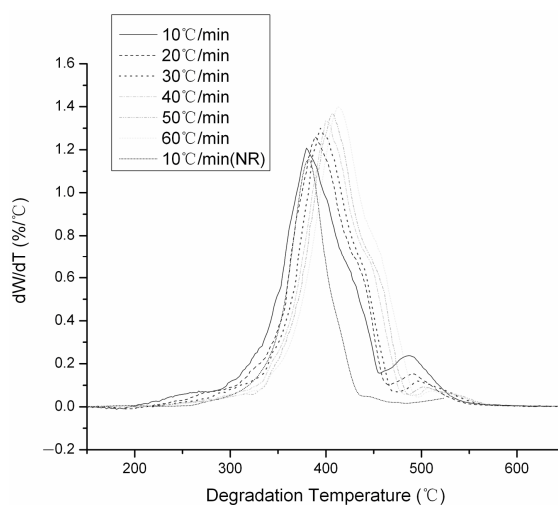


Figure 2. DTG curves of thermal oxidative degradation of blends and pure NR

图 2. PA6/PP 与 NR 共混物热氧化降解 DTG 曲线

一步反应, 随后在 450°C 至 559°C 范围内出现第二步反应。随升温速率增大, TG 和 DTG 曲线向高温方向移动, 相应的降解温度和降解速率也随升温速率的增大而升高。

已经知道纯 NR、BR 等材料的 TG 曲线均无明显的失重台阶^[10], 本研究中, 加入的 PA6/PP 超微粉使 NR 的热氧降解特性发生变化, 共混物降解曲线出现明显的失重台阶。随升温速率从 10°C/min 提高到 60°C/min, NR 产生最大降解时的温度从 381°C 改变到 413°C, 变化幅度较大, 表明了 PA6/PP 超微粉影响了 NR 的热滞后效应。

3.2. 共混物热氧降解反应动力学

3.2.1. 升温速率与降解温度关系

进一步采用双切线法求得共混物起始降解温度 (T_0)、第一步的终止降解温度 (T_{f1})、第一步的最大降解率的温度 (T_{p1}) 和第二步的最大降解率的温度 (T_{p2}) 与升温速率 (β) 的关系 (图 3)。

可以用如下关系式表示:

第一步反应: $T_0 = 0.817\beta + 330.3$; $T_{p1} = 0.638\beta + 375.2$; $T_{f1} = 0.537\beta + 422.3$

第二步反应: $T_{p2} = 0.478\beta + 482.5$

共混物平衡降解温度分别为 $T_0^0 = 330.3^\circ\text{C}$, $T_{p1}^0 = 375.2^\circ\text{C}$, $T_{f1}^0 = 422.3^\circ\text{C}$, $T_{p2}^0 = 482.5^\circ\text{C}$ 。再计算得到共混物在不同升温速率 β 下的最大热氧降解率 C_p 和最终热氧降解率 C_f (表 1、表 2)。

可以看到, 与纯 NR 或 ENR 相比^[11-12], 共混物降解温度随升温速率变化曲线的斜率变大; 与 MM-g-NR 相比^[13], 平衡降解温度 T_0^0 有所下降, 但 T_p^0 与 T_f^0 均明

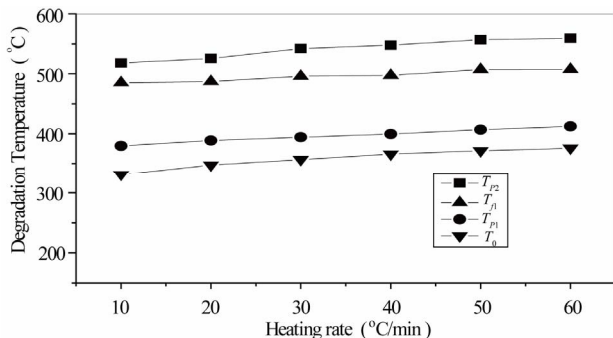


Figure 3. Relation between degradation temperature of the blends and heating rate (β)

图 3. 共混物升温速率与降解温度的关系

Table 1. Relation between degradation rate of the blends in the first-stage and heating rate (β)

表 1. 共混物第一步反应降解率与升温速率关系

	β (°C/min)						平均
	10	20	30	40	50	60	
C_p (%)	39.2	38.7	39.8	39.6	40.2	41.0	39.8
C_f (%)	75.4	79.2	79.2	75.1	77.7	77.2	77.3

Table 2. Relation between degradation rate of the blends in the second-stage and heating rate (β)

表 2. 共混物第二步反应降解率与升温速率关系

	β (°C/min)						平均
	10	20	30	40	50	60	
C_p (%)	91.5	91.4	91.5	91.7	92.1	92.5	91.8
C_f (%)	95.8	95.8	95.7	95.8	95.7	95.6	95.7

显提高, 达到 NR 与 SBR 形成的 IPN 的测试结果^[14], 这进一步表明 PA6/PP 超微粉的加入使 NR 热稳定性发生变化, 共混物在热氧状态下较容易产生初始降解, 但随降解温度的升高, 由于 PA6/PP 的作用, 使 NR 后期降解比纯 NR 降解慢。

共混物第一步反应和第二步反应的最大热氧降解率 C_p 以及第二步反应的最终热氧降解率 C_f 基本上不受升温速率 β 的影响, 而第一步反应的最终热氧降解率 C_f 随升温速率 β 的升高而略有提高, 在更高的升温速率下又回落, 受影响程度不大, 与纯橡胶及其它聚合物热氧降解结果相似^[11]。

3.2.2. 共混物热氧降解动力学参数变化

高聚物热氧降解反应动力学方程可表示为: $da/dt = k(1-a)^n$, 再根据 Arrhenius 方程: $k = Ae^{-E/RT}$, 可得: $da/dt = A(1-a)^n \cdot e^{-E/RT}$, 式中 n 为反应级数, a 为反应程度, T 为绝对温度, E 为反应的活化能, R 为气体常数, A 为频率因子。

进一步根据 Coats-Redfern^[15]积分法处理, 将升温速率 $\beta = dT/dt$ 代入, 可得:

$$\ln \left\{ \frac{[1-(1-a)^{1-n}]}{[T^2(1-n)]} \right\} = \ln \left[(1-2RT/E) AR/\beta E \right] - E/RT \quad (n \neq 1)$$

当 $n \neq 1$ 时, 以 $\ln \left\{ \frac{[1-(1-a)^{1-n}]}{[T^2(1-n)]} \right\}$ 对 $1/T$ 作图, 得一直线, 截距是 $\ln \left[(1-2RT/E) AR/\beta E \right]$ 。通过不同的 n 值, 用最小二乘法拟合, 可得到最大相关系数 (r) 时的 n 值即为所求的反应级数, 相应的 E 值

即为所求的反应活化能,再根据截距可求得 A 。共混物热氧降解反应动力学的相关参数数据见表 3 和表 4。

从表中可以看出,共混物第一步热氧降解反应级数 n 均是 1.8,不受 β 的影响;第二步热氧降解反应级数 n 除 β_{10} 和 β_{30} 略有差异外,其他的均为 1.8。

从图 4 可以看出,第一步反应活化能 E 随 β 增大而线性增加,第二步反应活化能 E 随 β 增大而减少。可推算出 $\beta = 0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的表观活化能 E_0 分别是:第一步反应 $E_0 = 104.2 \text{ kJ/mol}$,第二步反应 $E_0 = 80.9 \text{ kJ/mol}$ 。第一步反应频率因子 A 随 β 增大而呈几何级数增加,第二步反应频率因子 A 随 β 增大而线性降低。第一步反应最大相关系数 r 均在 0.999 以上,第二步反应最大相关系数 r 均在 0.99 以上。

可以发现,共混物的表观活化能 E_0 比纯橡胶或 ENR 低,反应活化能 E 随 β 增大而线性增加的幅度较纯橡胶大^[16],表明在初始状态下,共混物较纯橡胶容易产生降解,但随着热氧降解反应的进行,后期降解速度趋缓。

3.3. PA6/PP 超微粉对 NR 热氧降解影响的分析

天然橡胶的热氧降解是自由基反应历程,既有分子链断裂过程,又有氧化产物形成及其结构改变的过程,其机理极为复杂。在热氧状态下,橡胶材料产生降解变化的快慢主要取决于橡胶硫化网络结构的稳定

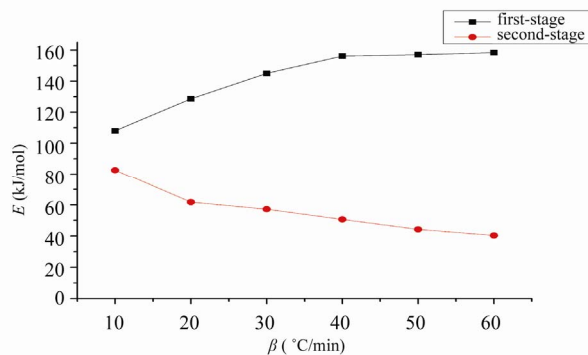


Figure 4. The relationship between the activation energy (E) and the heating rate (β)

图 4. 反应活化能与升温速率的关系

性,而硫化交联密度和交联键类型与分布是影响硫化网络结构稳定性的主要因素^[17]。在本文研究采用的普通硫化体系中,由于加入的 PA6/PP 与 NR 相容性的差异,使橡胶硫化网络结构发生变化,降低了硫化交联密度,同时也不利于橡胶硫化形成键能较大的 C-C 键、C-S-C 和 C-S₂-C 键,而容易形成键能较弱 C-S_x 键,因此,使橡胶产生热氧降解的活化能降低,分子链在热氧状态下在较低的温度下就容易断裂分解。但是,由于 PP 和 PA6 对氧的稳定性比 NR 强,能够屏蔽橡胶分子主链,阻碍氧分子对橡胶烃不饱和键的扩散与渗透,同时,PA6 上的酰胺基又能够捕捉自由基,起到终止链反应的作用,因此,大大延缓了橡胶后期氧化降解,其综合结果是共混物的热稳定性提高。

4. 结论

(1) 共混物热氧降解曲线出现明显失重台阶,降解反应级数为 1.8。

(2) 随升温速率增大,共混物的 TG 和 DTG 曲线向高温方向移动。但最大热氧降解率 C_p 和最终热氧降解率 C_f 基本上不受升温速率影响。共混物产生最大降解时的温度变化幅度较大。

(3) 与纯 NR 相比,共混物初始降解温度 T_0 、表观活化能 E_0 有所降低,但最大降解温度 T_p 与最终降解温度 T_f 均明显提高。活化能随升温速率增大而线性增加的幅度大。

(4) PA6 和 PP 能够阻碍氧分子对橡胶链的扩散与渗透,同时又能够捕捉自由基,大大延缓了橡胶后期氧化降解,使共混物的热稳定性提高。

Table 3. The thermo oxidative degradation kinetics in the first stage

表 3. 共混物第一步热氧反应降解动力学参数

	$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$					
	10	20	30	40	50	60
n	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
$E(\text{kJ/mol})$	108.1	128.6	145.0	156.2	157.1	158.3
$A \times 10^{-10}$	0.01	6.54	16.76	139.62	164.49	198.21
r	0.9992	0.9998	0.9998	0.9999	0.9994	0.9999

Table 4. The thermo oxidative degradation kinetics in the second stage

表 4. 共混物第二步热氧降解反应动力学参数

	$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$					
	10	20	30	40	50	60
n	1.7	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8
$E(\text{kJ/mol})$	82.62	61.86	57.23	50.70	44.30	40.46
$A \times 10^{-10}$	0.24	0.85	13.07	37.06	101.13	127.78
r	0.9965	0.9945	0.9980	0.9906	0.9910	0.9930

参考文献 (References)

- [1] Z. H. Wang, Y. L. Lu, J. Liu, et al. Preparation of Nano-Zinc Oxide/EPDM Composites with Both Good Thermal Conductivity and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(2):1144-1155.
- [2] P. Sunil, A. Lonkar, K. Pratheep, et al. Photo-stabilization of EPDM-clay nanocomposites: effect of antioxidant on the preparation and durability. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(11): 891-900.
- [3] A. R. Tripathy, C. K. Das. Interchain crosslinking between NBR and polyacrylic rubber and effect on (i) processibility and blend-morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51(2): 245-251.
- [4] Z. Traian, J. Silviu, K. Wilhelm, et al. The Control of Thermal and Radiation Stability of Polypropylene Containing Calcium Carbonate Nanoparticles. *Macromolecular Symposia*, 2006, 242(1): 319-324.
- [5] 敖宁建, 王琪. 磨盘碾磨制备 PA6/PP/SBS 共混物的结构与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 29(7):1425-1428.
- [6] 张立群, 吴友平. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. *合成橡胶工业*, 2000, 23(2): 171-175.
- [7] 敖宁建, 陈美, 周慧铃. PA6/PP 微粉改性 NR 的超微结构与热氧稳定性研究[J]. *电子显微学报*, 2003, 22(6): 579-580.
- [8] 陈美, 敖宁建, 张北龙等. 过氧化物预硫化医用天然胶乳制品热空气老化过程的超微结构与热氧降解的研究[J]. *电子显微学报*, 2006, 25(3): 234-237.
- [9] M. Rathawan, L. Wittaya, S. Anuvat, et al. Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(9): 1253-1264.
- [10] 向建敏. NR/BR 并用硫化胶热氧降解动力学研究[J]. *橡胶工业*, 1995, 42(8): 451-453.
- [11] S. Mohanty, P. G. Mukunda. Kinetics of thermal degradation and related changes in the structure of blends of poly (ethylene-co-acrylic acid) (PEA) and epoxidized natural rubber (ENR). *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 52(3): 235-244.
- [12] B. L. Zhang, M. Chen, N. J. Ao. Study on hot air aging and thermooxidative degradation of peroxide prevulcanized natural rubber latex film. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(5): 3196-3200.
- [13] Z. Peng, S. D. Li. Thermogravimetric analysis of methyl methacrylate-graft-natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(14): 2952-2955.
- [14] A. P. Machew, S. Packirisamy. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 72(3): 423-439.
- [15] A. W. Coats, J. P. Redfern. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 1964, 201: 8-14.
- [16] H. P. Yi, S. D. Li. Preparation and study of epoxidized natural rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 58(2): 293-299.
- [17] A. R. R. Menon, C. K. S. Pillai. Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashew nut shell liquid. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 52(3): 265-271.