

• 研究论文 •

纤维素纳米晶交联与补强氯丁橡胶的双重功能机制

宋鑫龙 朱本康 胡 洁 蒋 敏 段咏欣*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘要: 氧化锌 (ZnO) 与乙烯硫脲 (ETU) 是广泛应用于氯丁橡胶 (CR) 硫化的关键组分, 其中 ZnO 作为硫化剂与活化剂, ETU 作为促进剂, 二者协同实现 CR 的高效硫化; 然而, 鉴于 ETU 的潜在致癌性及 ZnO 的水生毒性, 开发环境友好型 CR 硫化剂已成为关注的焦点。本研究通过喷雾干燥法制备了富含碱性氨基基团的纤维素纳米晶粉末 (CCP), 并将其作为一种多功能绿色助剂, 凭借 CCP 表面氨基实现 CR 的交联硫化, 用于替代 ZnO 和 ETU, 同时依托 CCP 自身结构特性发挥高效补强作用。对 CR/CCP 硫化体系的深入研究表明: 在 150 °C 条件下, CCP 的氨基与 CR 分子链中的叔烯丙基 1,2- 结构单元几乎不发生反应; 而在 180 °C 时, 二者则发生交联反应。氧化镁 (MgO) 能显著促进 CCP 氨基与 CR 叔烯丙基 1,2- 结构单元的交联反应, 使 CR 在 150 °C 即可发生一定程度的硫化交联, 而 180 °C 的硫化效果更为显著, 为该 CR 复合材料的最佳硫化温度。除 CCP 与 CR 的主交联反应外, CR 的自交联及 MgO 与 CR 的交联反应共同参与硫化过程。得益于 CCP 对 CR 的多重效应, CR 复合材料的物理机械性能随 CCP 用量的增加而逐步提升; 当 CCP 用量为 7.5 phr 时, 复合材料 C/M/7.5P 展现出最优的物理机械性能, 其拉伸强度、300% 定伸应力、断裂伸长率、硬度及撕裂强度分别是对照组 C/M 的 1.60、1.33、1.34、1.11 及 1.61 倍。此外, 具有疏油特性的 CCP 显著改善了 CR 复合材料的耐油性。本研究系统阐释了 CCP 粉末硫化 CR 的机理, 并且为新型 CR 硫化体系的开发提供理论指导。

关键词: 氯丁橡胶; 纤维素纳米晶; 硫化; 补强; 橡胶复合材料

Improved Vulcanization and Mechanical Properties of Chloroprene Rubber Using Cellulose Nanocrystal Powder as Both Reinforcing and Cross-linking Agents

SONG Xin-long, ZHU Ben-kang, HU Jie, JIANG Min, DUAN Yong-xin*

(School of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education;
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) and ethylene thiourea (ETU) are the key components of the vulcanization system of chloroprene rubber (CR), which endows CR with excellent properties. ZnO acts as both a vulcanizing agent and an activator, whereas ETU serves as an accelerator; they work synergistically to achieve efficient vulcanization of CR. However, the carcinogenicity of ETU and the aquatic toxicity of ZnO have made the development of environment-friendly vulcanizing agents for CR a highly concerning topic. Herein, cellulose nanocrystal powder with alkaline amino groups (CCP) was prepared by spray drying the aqueous suspension of CCP. CCP powder was then employed as a multifunctional green auxiliary to replace ZnO and ETU for CR vulcanization and to reinforce CR. A detailed study of CR/CCP

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-04-13 收稿, 2026-05-11 录用, 2026-07-10 网络出版

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2022YFC2603502)

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)

* 通信联系人: 段咏欣, E-mail: dyx@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.093

vulcanization indicated that the amino groups of CCP hardly reacted with the tertiary allyl 1,2 units of CR at 150 °C, while they had a certain cross-linking effect on CR at 180 °C. Under the activation of magnesium oxide (MgO), CCP powder showed significant cross-linking effects on CR at 150 and 180 °C, suggesting that the presence of MgO promotes the reaction between the amino groups of CCP and the tertiary allyl 1,2 units of CR. The optimal vulcanization temperature for the CR composites was 180 °C. In addition to the main reaction of CCP cross-linking CR, the self-crosslinking of CR and the cross-linking of MgO on CR were also involved during the vulcanization of CR composites. Owing to the multiple effects of CCP on CR, the physical and mechanical properties of CR composites gradually increased with increasing CCP content. The mechanical properties of the CR composite with 7.5 phr CCP (C/M/7.5P) exhibited significant improvements compared to the C/M control, with increases in tensile strength, 300% modulus, elongation at break, hardness, and tear strength by factors of 1.60, 1.33, 1.34, 1.11, and 1.61, respectively. The oleophobic CCP significantly improved the oil resistance of the CR composites. This study thoroughly explored the vulcanization of CR with CCP powder and may provide a theoretical reference for the development of new CR vulcanization systems.

Keywords: Chloroprene rubber; Cellulose nanocrystal powder with alkaline amino groups; Vulcanization; Reinforcement; Rubber composite

引用: 宋鑫龙, 朱本康, 胡洁, 蒋敏, 段咏欣. 纤维素纳米晶交联与补强氯丁橡胶的双重功能机制. 高分子通报, 2026, 39(8), 1413–1424.

Citation: Song, X. L.; Zhu, B. K.; Hu, J.; Jiang, M.; Duan, Y. X. Improved vulcanization and mechanical properties of chloroprene rubber using cellulose nanocrystal powder as both reinforcing and cross-linking Agents. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1413–1424.

氯丁橡胶(CR)作为最早合成的弹性体之一, 凭借其优异的耐老化性、良好的阻燃性及出色的低温柔韧性, 广泛应用于电线电缆、汽车配件、软管及密封垫等领域。CR通常采用乙烯硫脲(ETU)配合氧化锌(ZnO)和氧化镁(MgO)进行硫化。ETU/ZnO/MgO硫化体系虽能赋予CR卓越的强度、模量、耐热性及耐老化性等物理机械性能, 但是ETU被认定为潜在的人类致癌物, 且ZnO对水生生物具有严重毒性^[1~3]。为克服现有CR硫化体系的弊端, 开发生态友好型硫化剂已成为一项紧迫且极具挑战性的课题。

非致癌性胺类化合物因含活性氨基基团, 可与CR分子链中的反应位点发生交联, 被认为是最具潜力的CR环保硫化剂, 氨基与CR的键合反应也成为胺类硫化剂的核心作用机制^[4~6]。目前已有研究将氨基酸衍生物、氨基化碳点等用于替代ETU/ZnO硫化CR, 证实了氨基对CR交联的有效性, 如Das等^[5]利用天然氨基酸衍生物——L-胱氨酸二甲酯替代ETU硫化CR, 发现所得硫化胶的物理机械性能得到改善。然而, 氨基硫化剂的合成工艺繁琐, 且因其为无定形结构, 基本没有补强效果。

纤维素纳米晶(CNCs)是来源于天然纤维素

的高结晶度纳米粒子, 兼具比表面积大、长径比高、杨氏模量高、表面化学可控、生物相容性及可生物降解等突出优点, 是橡胶材料的理想补强填料^[7~9], 其表面可通过化学改性引入功能性基团, 实现与橡胶基体的键合交联, 为构建“硫化–补强”一体化的多功能橡胶助剂提供可能^[10]。硫酸水解法制备CNCs的工业化进程及表面改性技术的发展^[11~13], 进一步推动了氨基化CNCs在橡胶领域的应用研究, 依托氨基实现交联、凭借自身纳米结构发挥补强作用, 成为氨基化CNCs作为橡胶多功能助剂的核心设计思路, 但目前鲜有将氨基化CNCs用于CR硫化与补强的研究, 亦未明确金属氧化物对氨基化CNCs与CR交联反应的调控机制。

本研究基于氨基的交联活性与CNCs的补强特性, 通过喷雾干燥法制备表面富含碱性氨基基团的纤维素纳米晶粉末(CCP), 将其作为绿色多功能助剂, 替代ZnO和ETU, 实现CR的硫化交联与性能补强双重目标。系统研究了CCP表面氨基与CR分子链中叔烯丙基1,2-结构单元的交联反应规律, 探究了MgO对该交联反应的活化作用并确定了CR复合材料的最佳硫化温度, 分析了CCP用量对CR复合材料交联密度、物理机械性能的影响。

响规律,同时考察了CCP疏油特性对CR复合材料耐油性能的改善效果,最终阐释了MgO活化下CCP基于氨基的硫化交联与纳米结构的补强增韧双重作用机制,为新型CR环保硫化体系的开发提供理论依据与技术参考。

1 实验过程

1.1 主要原材料

氯丁橡胶(CR)由江苏冠联新材料科技股份有限公司提供;棉短绒浆粕(CLP)由山东银鹰股份有限公司提供。硫酸(H_2SO_4 , 98 wt%)和无水柠檬酸(CA, 99.5%),购自国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH, 96%),购自天津市北辰方正试剂厂。支化聚乙烯亚胺(PEI, $M_n \approx 1800$)、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS, 98%)及1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC, 98%),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氧化镁(MgO)由双星轮胎有限公司提供。所有试剂均为分析纯。

1.2 柠檬酸接枝磺酸化CNCs水悬浮液(CCA)的制备

参照本课题组前期工作,通过硫酸水解法从CLP中提取磺酸化纤维素纳米晶水悬浮液(CCS)并制备CCA^[14,15]。

1.3 PEI接枝CCA粉末(CCP)的制备

CCP的制备方法简述如下^[16]:调节CCA悬浮液(固含量2 g)的pH值至7(加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH),随后加入PEI(2 g)、NHS(1.6 g)和EDC(0.8 g),在75 °C下进行3 h酰胺化反应。反应结束后,产物经真空过滤反复洗涤。将所得CCP分散于去离子水中并经超声处理,得到浓度为20 mg/mL的CCP悬浮液。最后,利用喷雾干燥机对CCP悬浮液进行干燥,制备CCP粉末(风机频率35~40 Hz,蠕动泵转速30 r/min,通针间隔2 s,入口温度180 °C)。

1.4 CR复合材料的制备

在封闭混合机中将CR与CCP粉末及MgO混合10 min(转子转速60 r/min,温度60 °C),制

得CR/MgO/CCP母粒,随后在双辊开炼机上下片。最后,将片材在不同温度(150、160、170和180 °C)下热压硫化1 h,制得CR/MgO/CCP硫化胶。纯CR、CR/MgO及CR/CCP样品按相同方法制备。CR复合材料的配方见表1。根据配方,纯CR、CR/CCP、CR/MgO及CR/MgO/CCP复合材料分别编号为CR、C/mP、C/M及C/M/mP,其中 m 代表CCP粉末的份数(phr)。

1.5 表征测试方法

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试使用Bruker Tensor 70光谱仪的透射模式测得,波数范围4000~400 cm^{-1} ,分辨率2 cm^{-1} ,扫描32次。X射线衍射(XRD)使用Rigaku mart Lab衍射仪,Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$,扫描速率5 ($^\circ$)/min。热重分析(TGA)使用NETZSCH TG 209F1 Libra热重分析仪,氮气流速40 mL/min,升温速率10 °C/min,温度范围30~600 °C。透射电子显微镜(TEM)使用JEOL JEM-2100电子显微镜,加速电压300 kV。动态光散射(DLS)使用Malvern Nano ZS90光散射仪,表征水性分散液中CCP的Zeta电位(pH=7, $c(\text{CCP})=1 \text{ mg/mL}$)。使用GOTECH M2000流变仪记录CR复合材料在不同温度(150、160、170及180 °C)下硫化1 h的硫化曲线。基于甲苯溶胀数据,利用Flory-Rehner方程计算交联密度^[17]。依据ASTM-D412标准,使用哑铃型试样进行拉伸测试。依据ASTM-D624标准,使用无切口90°角试样进行撕裂强度测试。采用ZwickRoell万能试验机(Z005)进行样品拉伸与撕裂测试,十字头速度为500 mm/min。依据ASTM-D2240标准条件测量邵尔A硬度。使用TA Q800动态热机械分析仪进行动态机械分析(DMA),参数设置为拉伸模式,振荡频率1.0 Hz,升温速率3 °C/min,温度范围-80~80 °C。使用FEI Quanta FEG 250扫描电镜记录CCP粉末及CR复合材料的微观形貌。观察前对样品进行喷金处理。

表1 CR复合材料配方

Table 1 Formulas of CR composites

组分	份数 (phr)						
	CR	C/2.5P	C/M	C/M/2.5P	C/M/5P	C/M/7.5P	C/M/10P
CR	100	100	100	100	100	100	100
CCP	—	2.5	—	2.5	5	7.5	10
MgO	—	—	4	4	4	4	4

phr: Part per hundred of rubber (weight in gram unit)

2 结果与讨论

2.1 CCP粉末的制备与表征

CCP粉末的表征测试结果如图1所示。由图1(a)可以看出,由于PEI的引入,CCP在1647和1543 cm^{-1} 处出现明显的酰胺II带吸收峰,分别对应N—H弯曲振动和C—N伸缩振动^[16]。由图1(b)可知,CCP在 2θ 为14.8°、16.4°和22.7°处的衍射峰,分别归属于纤维素I型晶体的(1 $\bar{1}$ 0)、(110)、(200)晶面的典型X射线衍射特征^[18],同时可以发现,CCP在 2θ 为20.4°处也有一个明显的衍射峰,该处的衍射峰对应于纤维素II型晶体的(110)晶面的相关X射线衍射特征^[15]。XRD结果表明,CCP同时具备I型和II型晶体结构,这归因于CCP制备过程中反应溶液的碱性环境促进了II型晶体的形成。此外,DLS测得CCP的Zeta电位为+30 mV。图1(c)和1(d)的TGA数据显示,CCP在200 °C前具有良好的热稳定性,其最大热分解速率对应的温度为356 °C。CCP粉末是通过喷雾干燥机在180 °C下干燥CCP悬浮液制得的。CCP粉末的制备过程及其表面化学结构如图2所示。

通过TEM和SEM分别表征了CCP及CCP粉末的形貌(图3)。CCP呈现短棒状,长度150~250 nm,直径10~25 nm。此外,由于PEI覆盖在CCP表面,其表面显得模糊。与CCP不同,CCP粉末呈球形,直径分布在600 nm~5 μm 。CCP粉末的球形结构是由喷雾干燥过程中CCP团聚所致。

2.2 CR复合材料的硫化性能

CR的化学结构如图4所示。由于CR双键上带负电荷的氯原子的钝化作用,CR无法像其他二烯橡胶那样通过硫磺进行硫化。然而,少量高活性的叔烯丙基1,2-结构单元的存在赋予了CR一定的反应活性,使其能够通过ETU/ZnO体系发生自交联和硫化。同时,叔烯丙基1,2-结构单元的存在也是胺类交联CR的关键。

为研究CCP氨基基团对CR的交联效应,首先对比了150 °C下CR与C/2.5P(含2.5 phr CCP)的硫化性能(见图5及电子支持信息表S1)。如图5(a)所示,由于CR分子链中叔烯丙基1,2-结构单元引起的自交联,CR硫化曲线的扭矩在硫化过程中逐渐增加^[19]。此外,C/2.5P硫化曲线的扭矩及硫化曲线中最大扭矩与最小扭矩的差值

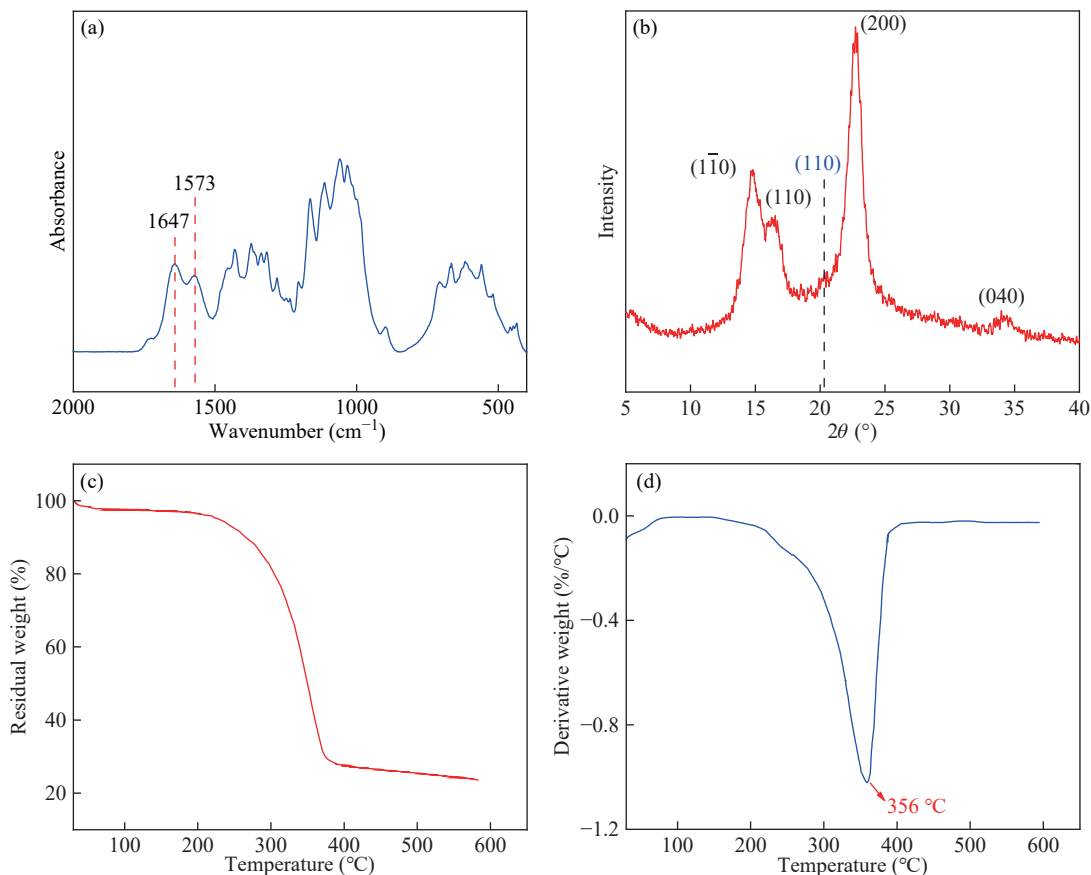


图1 CCP的FTIR光谱(a)、XRD图谱(b)、TGA热图(c)以及热重微分曲线(d)

Figure 1 FTIR spectra (a), XRD patterns (b), TGA thermograms (c), and derivative thermogravimetry (DTG) curves (d) of CCP

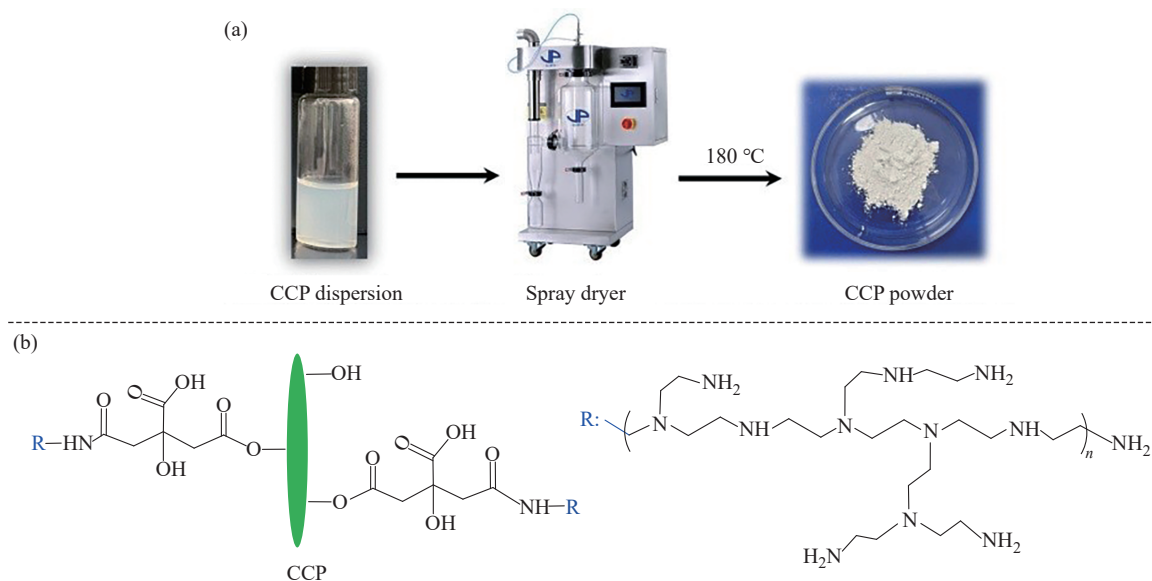


图2 CCP粉末的制备过程(a)及其表面化学结构(b)

Figure 2 Preparation process (a) and chemical structure of (b) CCP powder

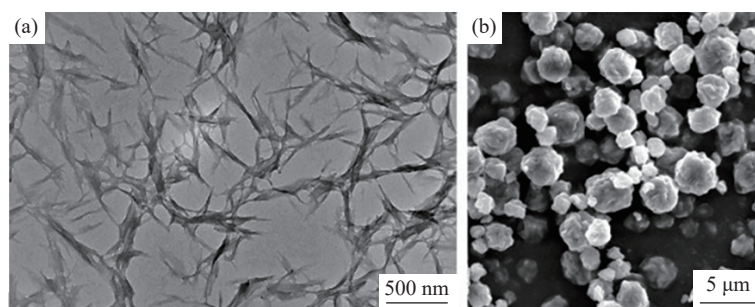


图3 (a) CCP的TEM图; (b) CCP粉末的SEM图

Figure 3 (a) TEM image of CCP; (b) SEM image of CCP powder

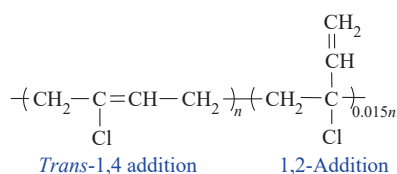


图4 CR的化学结构

Figure 4 General chemical structure of CR

(M_H-M_L)较CR略有提升。然而,图5(b)显示的甲苯吸收率及交联密度结果表明,C/2.5P的交联程度低于CR。上述结果表明,在150 °C下,CCP的氨基基团与CR的叔烯丙基1,2-结构单元未发生反应,添加CCP后 M_H-M_L 值的增加归因于CCP的高结晶性带来的补强作用。同时,CCP的存在不利于CR自交联的发生。

为探究CCP氨基基团与CR叔烯丙基1,2-结构单元发生反应的温度,将CR与C/2.5P母料的硫化温度提升至170和180 °C。如图6(a)及电子

支持信息表S2所示,当硫化温度从150 °C升至170 °C时,CR与C/2.5P的硫化速率及程度均有所提高。如图6(b)所示,在前35 min内,CR硫化曲线的扭矩高于C/2.5P,表明此阶段CR的自交联占主导地位;35 min后,C/2.5P硫化曲线的扭矩超过CR,暗示CCP氨基基团与CR叔烯丙基1,2-结构单元间的反应已经发生。C/2.5P与CR的 M_H-M_L 差值从150 °C时的0.17增加至170 °C时的0.42,进一步证实了CCP与CR之间发生了交联反应。

当硫化温度进一步升至180 °C时,由于自交联作用,CR在前15 min内的硫化速率快于C/2.5P;15 min后,C/2.5P的硫化速率及程度显著高于CR。图6(c)显示,180 °C下C/2.5P与CR的 M_H-M_L 差值为1.14,远大于150 °C时的差值(0.17)以及170 °C下的0.42。上述结果表明,CCP在180 °C下对CR具有明显的交联效应。

据Kovacic等^[20]报道,金属氧化物可作为催

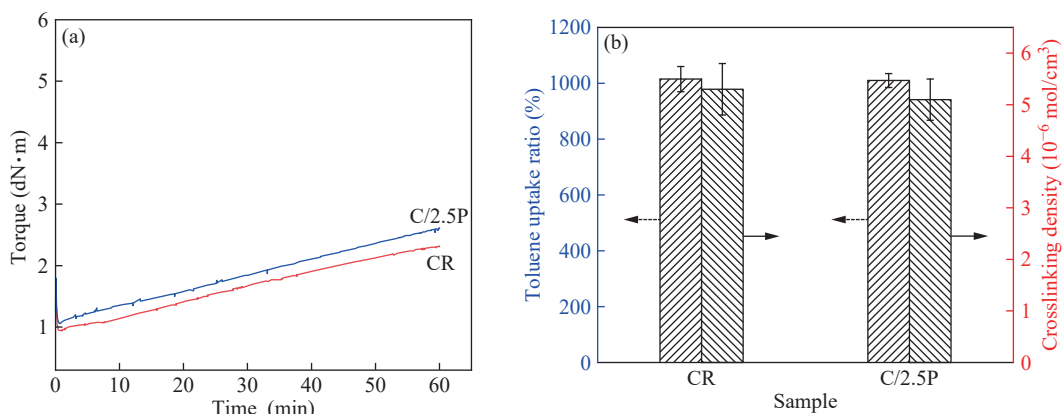


图5 CR和C/2.5P复合材料在150 °C时的硫化曲线(a)、甲苯吸收比和交联密度(b)

Figure 5 The vulcanization curves (a), toluene uptake ratios and crosslinking densities (b) of CR and C/2.5P composite

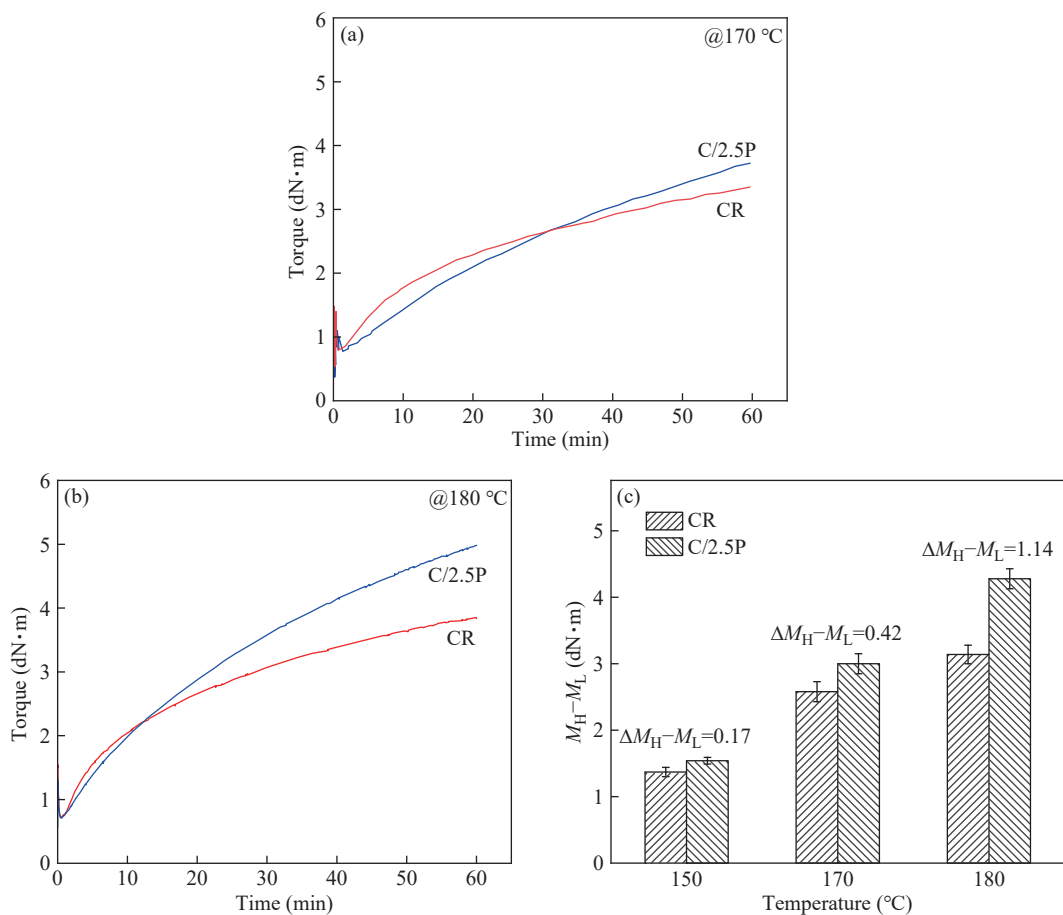


图6 CR和C/2.5P的硫化曲线:(a) 170 °C, (b) 180 °C; (c) CR和C/2.5P在150、170、180 °C时的 $M_H - M_L$

Figure 6 Vulcanization curves of CR and C/2.5P: (a) 170 °C, (b) 180 °C; (c) $M_H - M_L$ of CR and C/2.5P at 150, 170, 180 °C, respectively

化剂促进胺类交联CR的反应。MgO是CR硫化中常用的金属氧化物活化剂。因此,本研究在C/2.5P配方中引入MgO作为硫化活化剂,评估了150 °C下MgO对C/2.5P硫化的影响。如图7(a)所示,由于MgO对CR具有一定的交联作用,C/M的硫化速率及程度显著高于CR和C/2.5P。同时,

C/M/2.5P在4个样品中具有最高的硫化速率及程度。正如图7(b)和电子支持信息表S3所示,C/M/2.5P与C/M的 $M_H - M_L$ 差值为0.31,远大于150 °C下C/2.5P与CR的差值(0.17),表明MgO的存在补强了150 °C下CCP对CR的交联效应。

为获得最佳硫化温度,将C/M/2.5P母胶分别

在 160、170 及 180 °C 下硫化 1 h, 所得硫化曲线如图 8(a) 所示。随着硫化温度的升高, C/M/2.5P 的硫化速率及程度显著增加, 表明较高的硫化温度有利于 MgO 活化 CCP 与 CR 间的交联反应。此外, 对比 180 °C 下 C/M 与 C/M/2.5P 的硫化曲线可知, C/M/2.5P 具有更快的硫化速度及更高的扭矩。同时, 如图 8(b) 和电子支持信息表 S4 所示, C/M/2.5P 在 180 °C 下具有最大的 M_H-M_L 值。上述结果证实, 在 MgO 活化下, CCP 在 180 °C 对 CR 具有良好的交联效应。因此, 后续实验选定 180 °C 作为 CR 复合材料的硫化温度。

基于上述分析, 180 °C 下 C/M/2.5P 的硫化过程涉及 3 种交联反应: CR 叔烯丙基 1,2- 结构单元引起的自交联、MgO 与 CR 的交联以及 CCP 与 CR 的交联。C/M/2.5P 硫化的具体化学反应如图 9 所示。需指出的是, CR 的叔烯丙基 1,2- 结构单元在硫化过程中发生烯丙基重排, 形成反应活性更强

的异构化 1,2- 结构单元。异构化后的 1,2- 结构单元可进一步与 CR 的 1,4- 结构单元发生自交联, 或与 MgO、CCP 反应形成交联键。

从电子支持信息图 S6 中可知, 与未硫化的 CR(CR-N) 相比, CR、C/M、C/P 体系在 1660 cm^{-1} 处归属于 C=C 伸缩振动的峰强度均出现不同程度下降。其中, CR 的下降幅度最小, 表明仅依靠 CR 的自交联可实现有限程度的交联反应; 而 C/M 与 C/P 的下降幅度更为显著, 证明 MgO 和 CCP 均能有效与 CR 发生交联反应。此外, 在 C/P 体系中, CCP 归属于酰胺 II 带(N-H 弯曲)的 1573 cm^{-1} 峰在交联后位移至 $\sim 1521\text{ cm}^{-1}$ 且强度明显减弱, 直接证明 CCP 的氨基官能团参与了与 CR 双键的反应。上述红外光谱特征共同验证了 3 种交联反应的发生: CR 自交联、MgO 促进的交联, 以及 CCP 介导的氨基-双键交联。

CCP 表面的氨基基团与 CR 分子链上的异构化 1,2- 结构单元发生交联反应, 不仅有效限制了

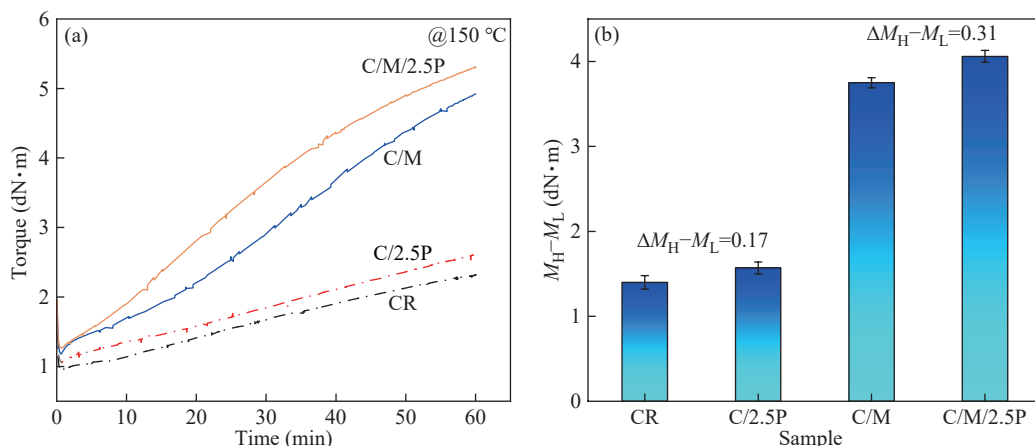


图 7 CR、C/2.5P、C/M 和 C/M/2.5P 复合材料在 150 °C 条件下的硫化曲线(a)和 M_H-M_L (b)

Figure 7 Vulcanization curves (a) and M_H-M_L (b) of CR, C/2.5P, C/M and C/M/2.5P at 150 °C

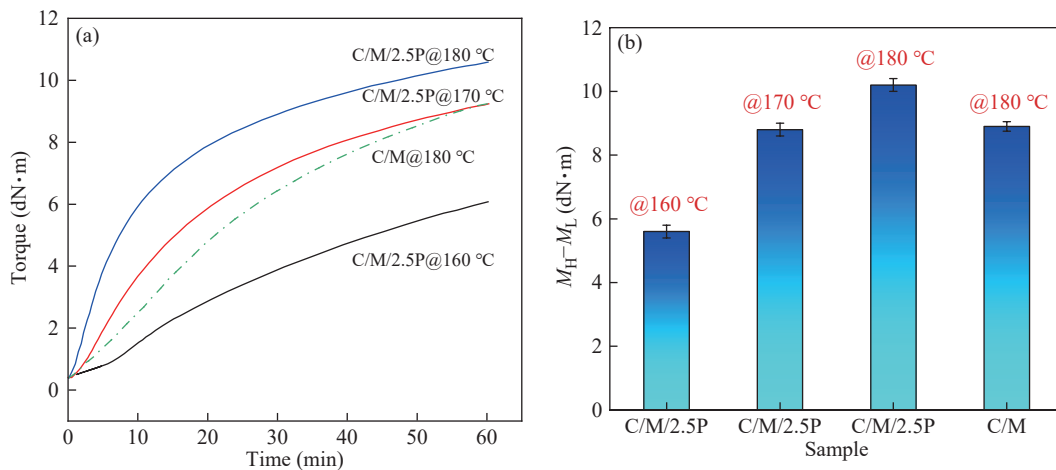


图 8 C/M/2.5P 和 C/M 在不同硫化温度下的硫化曲线(a)和 M_H-M_L (b)

Figure 8 Vulcanization curves (a) and M_H-M_L (b) of C/M/2.5P and C/M at different vulcanization temperatures

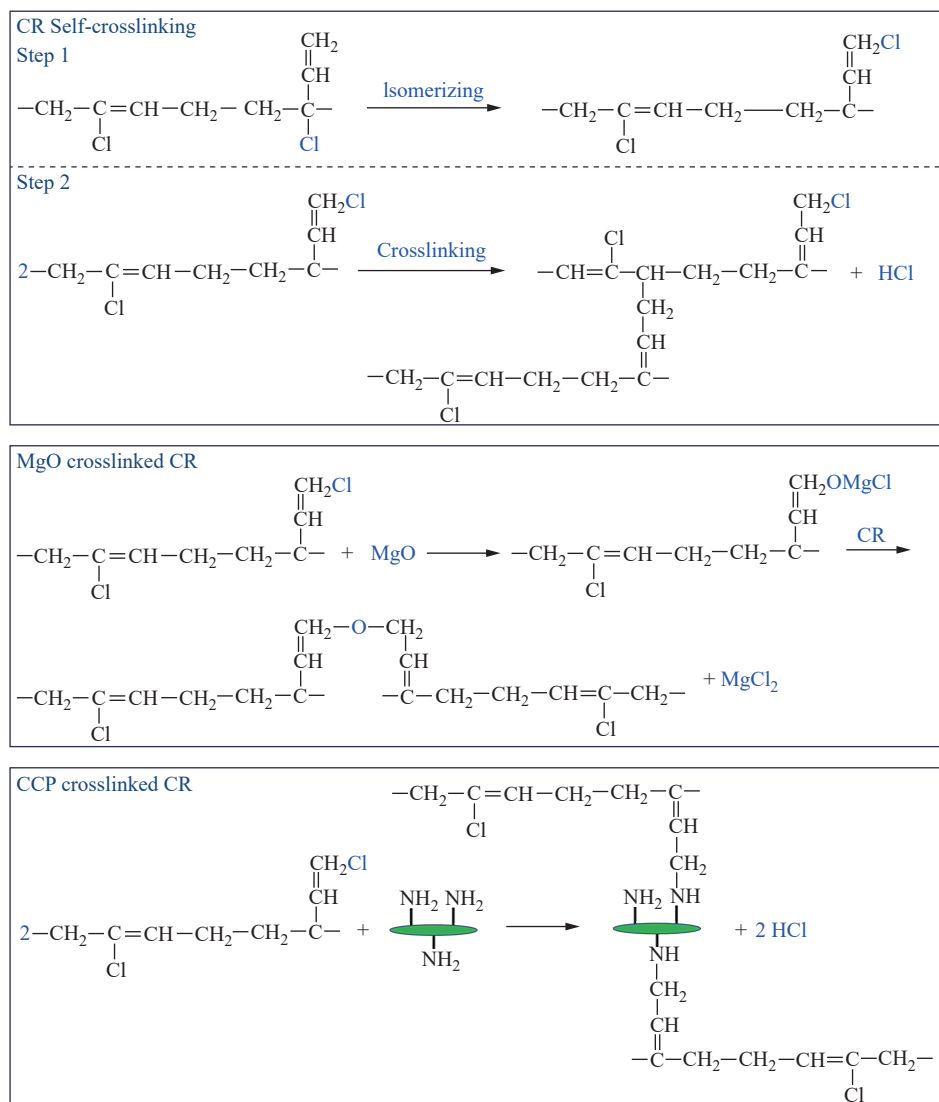


图9 C/M/2.5P硫化过程中的交联反应

Figure 9 Crosslinking reactions involved in vulcanization process of C/M/2.5P

CR分子链间的相对滑移,为应力在分子链间的传递提供了路径;同时,CCP作为高结晶性刚性纳米粒子,通过交联作用锚定在CR分子链表面,成为复合材料的应力承载中心,能够将局部集中应力分散至更大范围的基体区域,从而发挥补强性能。

如电子支持信息图S6所示,对比硫化后CR与未硫化CR-N的红外谱图发现,硫化后CR在 1657 cm^{-1} 处归属于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收峰强度显著下降,表明氯丁橡胶发生了自交联反应^[21]。对比硫化前后C/M样品的红外谱图发现,位于 1117 cm^{-1} 处归属于醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的吸收峰强度在硫化后显著增强。该变化表明,氧化镁(MgO)作为硫化交联点,有效促进了氯丁橡胶分子链间醚交联结构的生成,从而证实了氧化镁深度参与了氯丁橡胶的硫化反应^[22]。对比硫化后C/P与未硫化C/P-N的红

外谱图,硫化样品在 1521 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,归属于 $\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动,表明氨基参与了氯丁橡胶的硫化反应并形成了新的交联键^[23]。

此外,电子支持信息图S1和表S5展示了 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下C/M/5P及C/M/7.5P的硫化曲线及相应特征参数。得益于CCP的高结晶性对CR的补强与其自身所带氨基与CR的交联效应,CR复合材料的 $M_{\text{H}}-M_{\text{L}}$ 值变化趋势为: C/M/7.5P>C/M/5P>C/M/2.5P>C/M。电子支持信息图S2展示了C/M、C/M/2.5P、C/M/5P及C/M/7.5P的甲苯吸收率及交联密度。随着CR中CCP含量的增加,CR复合材料的甲苯吸收率逐渐降低,而交联密度逐渐升高。

我们进一步设计了CR/MgO/ETU(C/M/E)体系的对比实验,采用2.5份ETU在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行硫化性能测试,测试结果如电子支持信息图S4

所示,通过对比与C/M/P体系的硫化曲线可知,C/M/P体系在交联速率方面略低于C/M/E体系,说明其硫化反应速率较慢。然而,从 M_H-M_L 值来看,C/M/P体系显著高于C/M/E体系的6.83,表明尽管交联较慢,但最终形成的交联网络更为致密,交联密度更高。通常情况下,橡胶的机械性能随着交联密度的增加而增加,另外,CCP是结晶性的刚性的棒状颗粒,可以进一步提升CR的物理机械性能。由此可以期望C/M/P体系性能优于传统C/M/E体系,交联密度更大,物理机械性能更好。

2.3 CCP与MgO在CR复合材料中的分散性

添加剂在橡胶基体中的分散均匀性对橡胶制品性能具有不可忽视的影响。通过SEM表征了MgO及CCP在CR基体中的分散状态,结果如图10所示。在C/M样品中可观察到大量尺寸不一的白色斑点,应为团聚的MgO颗粒。与C/M不同,C/M/2.5P及C/M/5P中CCP的存在促进了MgO在CR基体中的分散,MgO的分散更为均匀,同时,如电子支持信息图S3(b)和S3(c)所示,CCP粉末在基体中的尺寸较喷干后的尺寸未产生较大区别,在混炼过程中未发生进一步团聚,二者与CR基体的结合更佳,且CCP与MgO对CR的交联效应补强了其基体的黏附力。此外,如图10(d)和电子支持信息图S3(d)所示,C/M/7.5P基体中的CCP表现出进一步团聚的现象,这可能

是由于CCP含量增加导致其聚集。

2.4 CR复合材料的力学及动态力学性能

橡胶的力学性能与其交联密度及填料的补强效应密切相关。本研究考察了CCP对CR力学及动态力学性能的影响。图11所示为CR复合材料的拉伸强度、300%定伸应力、断裂伸长率、撕裂强度及硬度。电子支持信息图S5(a)~5(c)则对CR复合材料的应力-应变曲线、硬度及撕裂强度进行了补充。与C/M相比,得益于CCP对CR的交联与补强效应,C/M/2.5P、C/M/5P、C/M/7.5P及C/M/10P的综合力学性能显著提升。此外,随着CCP含量的增加,CR复合材料的模量、撕裂强度及硬度呈现上升趋势。然而,C/M/7.5P的断裂伸长率及拉伸强度略低于C/M/5P,这可能是由于CCP或MgO的部分团聚所致。而当CCP添加量增至10份时,与C/M/7.5P相比,C/M/10P的拉伸强度、撕裂强度及断裂伸长率均出现明显下降,这也表明CCP添加量过多会导致团聚,进而降低复合材料的物理机械性能。总体而言,C/M/7.5P具有最优的物理机械性能。得益于高交联密度及CCP高结晶性带来的补强作用,C/M/7.5P的拉伸强度、300%定伸应力、断裂伸长率、硬度及撕裂强度分别是C/M的1.60、1.33、1.34、1.11及1.61倍。

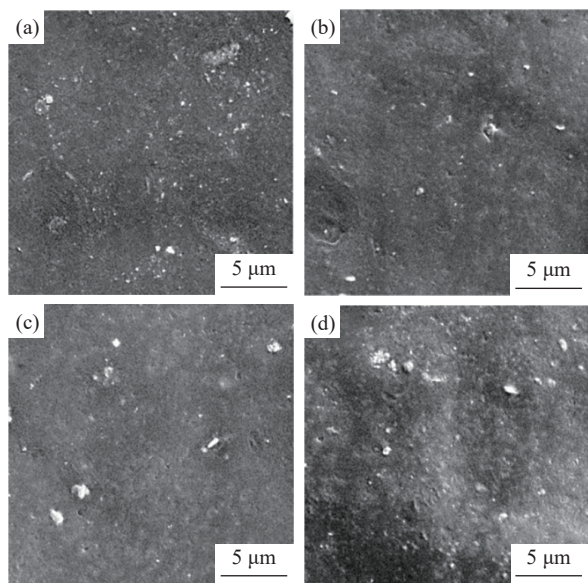


图10 (a) C/M、(b) C/M/2.5P、(c) C/M/5P、(d) C/M/7.5P低温断裂表面的SEM图像

Figure 10 SEM images of the cryogenically fractured surfaces of (a) C/M, (b) C/M/2.5P, (c) C/M/5P, (d) C/M/7.5P

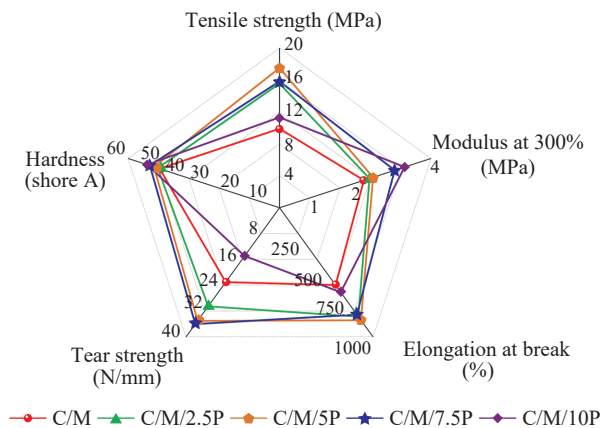


图11 CR复合材料力学性能雷达图

Figure 11 Mechanical performance radar chart of CR composite

图12展示了CR复合材料储能模量(E')及损耗因子($\tan\delta$)的温度依赖性。如图12(a)所示,随着CCP含量的增加,CR复合材料的 E' 呈上升趋势。玻璃化转变温度(T_g)以上 E' 的提升是CCP补强CR的有力证据。得益于CCP高结晶性对CR的补强与其自身所带氨基与CR的交联

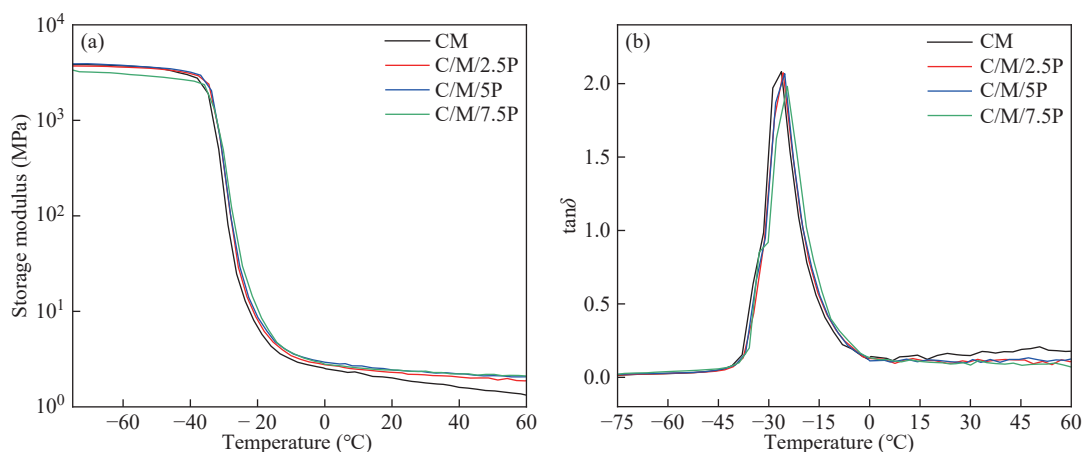


图 12 CR 复合材料储能模量(E') (a)和损耗因子($\tan\delta$) (b)的温度关系曲线

Figure 12 Temperature dependence of storage modulus (E') (a) and loss tangent ($\tan\delta$) (b) for CR composites

效应, C/M/7.5P 在 0 °C 以上表现出最高的 E' 。如图 12(b)所示, C/M 在约 -24 °C 处出现 $\tan\delta$ 峰值, 对应其 T_g 。与 C/M 相比, CCP 的加入对 CR 复合材料的 T_g 影响较小。由于基体含量的减少及 CCP 对 CR 基体链段运动的限制作用, 加入 CCP 后表征阻尼性能的 $\tan\delta$ 最大值有所下降。

2.5 CR 复合材料的吸油率及耐油性

高温下的耐油性是 CR 复合材料的重要性能指标之一。为考察 CCP 对 CR 复合材料耐油性的影响, 将 C/M、C/M/2.5P、C/M/5P 及 C/M/7.5P 在 100 °C 的 901# 油中浸泡 7 h。随后对比了上述样品耐油测试前后的吸油率及拉伸性能变化。如图 13(a)

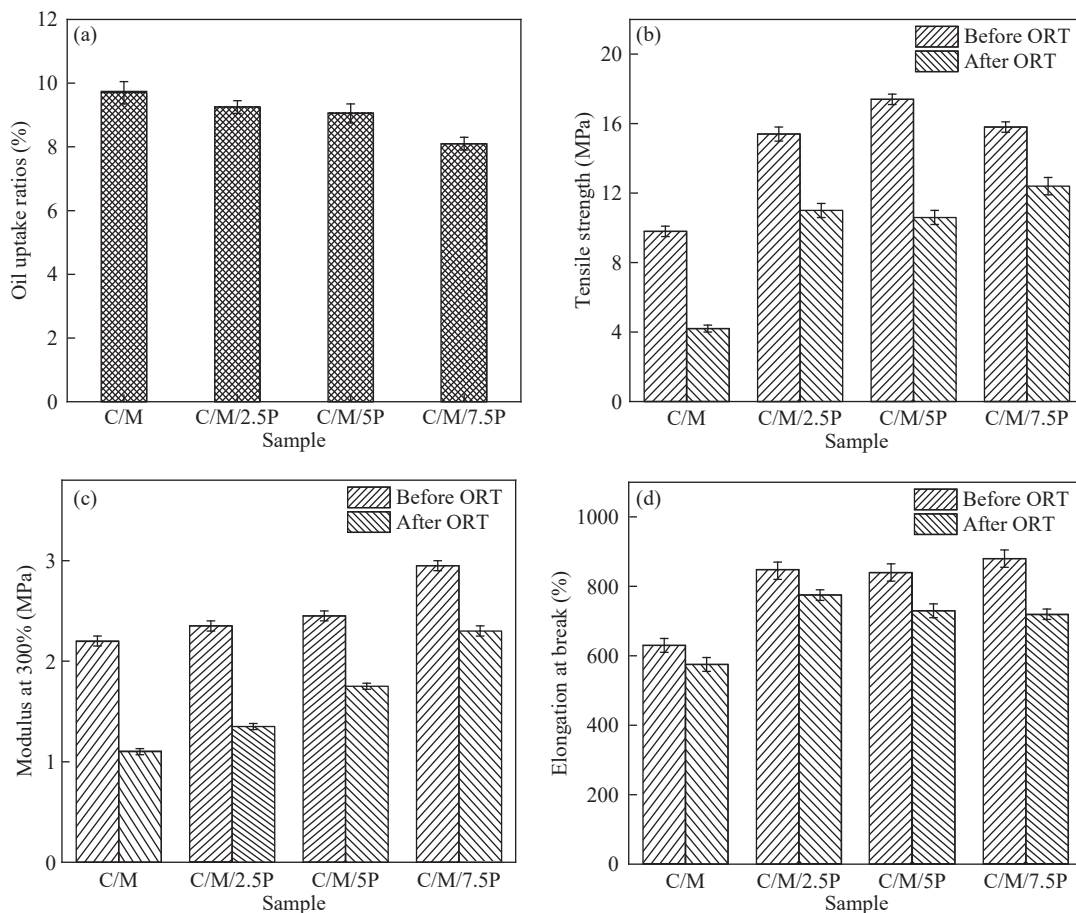


图 13 CR 复合材料吸油前后的吸油率(a)、拉伸强度(b)、300%模量(c)和断裂伸长率(d)

Figure 13 Oil uptake ratios (a), tensile strength (b), 300% modulus (c), and elongation at break (d) before and after oil absorption of CR composites

所示, 得益于CCP的交联效应及疏油性, 随着CCP用量的增加, CR复合材料的吸油率逐渐降低。图13(b)~13(d)表明, 耐油测试后所有CR复合材料的拉伸强度、300%定伸应力及断裂伸长率均出现明显下降。然而, 得益于CCP优异的耐油性及交联效应, C/M/2.5P、C/M/5P及C/M/7.5P耐油测试后的拉伸强度、300%定伸应力及断裂伸长率均优于C/M。其中, C/M/7.5P在耐油测试后具有最佳的拉伸性能及300%定伸保持率。上述结果表明, CCP的加入有助于提升CR的耐油性。

3 结论

通过喷雾干燥法制备了表面富含氨基基团的CCP粉末, 并将其作为多功能助剂替代ZnO和ETU用于CR的硫化及CR的补强。揭示了MgO活化下CCP与CR的交联反应机理, 在MgO活化下, CCP粉末在150和180℃下均可促使CR发生交联反应, 180℃的交联效果更为显著, 为CR复合材料硫化的最佳温度。实现了CCP氨基对CR的交联与高结晶性的补强双重效应, CR复合材料的物理机械性能随CCP用量的增加而逐步提升; 当CCP用量为7.5 phr时, C/M/7.5P复合材料的拉伸强度、300%定伸应力、断裂伸长率、硬度及撕裂强度达到最优, 分别是对照组C/M的1.60、1.33、1.34、1.11及1.61倍。此外, 疏油性的CCP显著改善了CR复合材料的耐油性。

参考文献

- De Sarkar, M.; Fujii, N.; Abe, Y.; Kamba, Y.; Sunada, T. Quest for sustainable curatives for chloroprene rubber: a comprehensive review. *Rubber Chem. Technol.*, **2022**, 95(4), 550–574.
- 李卉, 李云峰, 赵红霞, 王才朋. 环保促进剂MTT在氯丁橡胶中的应用试验. *橡胶科技*, **2018**, 16(8), 40–41.
- 王宁, 刘丹, 谢敏伟, 李启彬, 刘庆梅. 水环境中纳米氧化锌的环境行为及生物毒性研究进展. *环境化学*, **2016**, 35(12), 2528–2534.
- 徐治松. 橡胶硫化促进剂选配技术. *橡胶科技*, **2023**, 21(5), 226–231.
- Das, A.; Naskar, N.; Datta, R. N.; Bose, P. P.; Debnath, S. C. Naturally occurring amino acid: novel curatives for chloroprene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100(5), 3981–3986.
- Ji, Z. W.; Yin, Z. Y.; Jia, Z. Q.; Wei, J. J. Carbon nanodots derived from urea and citric acid in living cells: cellular uptake and antioxidation effect. *Langmuir*, **2020**, 36(29), 8632–8640.
- Song, Y. K.; Jiang, M.; Zhou, L. J.; Yang, H. S.; Zhang, J. M. Rapidly regenerated CNC/TiO₂/MnO₂ porous microspheres for high-efficient dye removal. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 292, 119644.
- Liu, Y. X.; Liu, L. H.; Wang, K. T.; Zhang, H.; Yuan, Y.; Wei, H. X.; Wang, X.; Duan, Y. X.; Zhou, L. J.; Zhang, J. M. Modified ammonium persulfate oxidations for efficient preparation of carboxylated cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 229, 115572.
- Zhang, L. Y.; Sun, Y. H.; Huang, S. S.; Xu, H. Z.; Zhang, Z. J.; Jiang, M.; Li, B. X.; Zong, L.; Wang, S. X.; Zhang, J. M. Poly(acrylic acid)-grafted cellulose nanocrystal reinforced supramolecular adhesives: ultrahigh strength, humidity resistance, and pH-controlled recyclability. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 363, 123705.
- Hu, J.; Yang, F.; Liu, K.; Kong, Z. Q.; Qin, J. L.; Duan, Y. X.; Zhang, J. M. Effects of cellulose nanocrystals on the vulcanization of natural rubber/cellulose nanocrystals nanocomposite and corresponding regulating strategies. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(23), 2990–3000.
- 甘旗星, 刘浩, 魏锡均, 宋英泽, 宋丽贤. CNC/GENR自修复复合材料的制备. *西南科技大学学报*, **2024**, 39(1), 18–24.
- Jantachum, P.; Phinyocheep, P. Compatibilization of cellulose nanocrystal-reinforced natural rubber nanocomposite by modified natural rubber. *Polymers*, **2024**, 16(3), 363.
- Vanderfleet, O. M.; Cranston, E. D. Production routes to tailor the performance of cellulose nanocrystals. *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, 6(2), 124–144.
- Song, X. Y.; Zhou, L. J.; Ding, B. B.; Cui, X.; Duan, Y. X.; Zhang, J. M. Simultaneous improvement of thermal stability and redispersibility of cellulose nanocrystals by using ionic liquids. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 186, 252–259.
- Hu, J.; Wu, H. P.; Liang, S.; Tian, X.; Liu, K.; Jiang, M.; Midhun Dominic, C. D.; Zhao, H. Y.; Duan, Y. X.; Zhang, J. M. Effects of the surface chemical groups of cellulose nanocrystals on the vulcanization and mechanical properties of natural rubber/cellulose nanocrystals nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 230, 123168.
- Liu, C.; Jin, R. N.; Ouyang, X. K.; Wang, Y. G. Adsorption behavior of carboxylated cellulose nanocrystal: polyethyleneimine composite for removal of Cr(VI) ions. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 408, 77–87.
- 庞松, 徐新建, 陈家辉, 吴友平. 硫化体系加料方式对

- 天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响. 橡胶工业, **2020**, 67(2), 135–141.
- 18 Wu, H.; Nagarajan, S.; Shu, J.; Zhang, T. P.; Zhou, L. J.; Duan, Y. X.; Zhang, J. M. Green and facile surface modification of cellulose nanocrystal as the route to produce poly(lactic acid) nanocomposites with improved properties. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 197, 204–214.
- 19 Desai, H.; Hendrikse, K. G.; Woolard, C. D. Vulcanization of polychloroprene rubber. I. A revised cationic mechanism for ZnO crosslinking. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 105(2), 865–876.
- 20 Kovacic, P. Bisalkylation theory of neoprene vulcanization. *Rubber Chem. Technol.*, **1955**, 28(4), 1021–1031.
- 21 Jiang, M. Y.; Qin, L. K.; Han, J. J.; Li, Q. Y. Changes in crosslinking structure of thermo-oxidative aging chloroprene rubber and its effect on strain-induced crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(4), e54858.
- 22 Glenn, F. E. Chloroprene polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., **2004**, 9, 191–225.
- 23 Kong, L. M.; Zhu, Y.; Huang, G. S.; Wu, J. R. Carbon nanodots as dual role of crosslinking and reinforcing chloroprene rubber. *Compos. Commun.*, **2020**, 22, 100441.