

· 快报 ·

天然微晶纤维素晶须补强天然橡胶的研究*

古 菊^{1,2**} 李雄辉¹ 贾德民¹ 罗远芳¹ 程镭时¹

(¹ 华南理工大学材料科学与工程学院 ² 聚合物成型加工工程教育部重点实验室(华南理工大学) 广州 510640)

摘 要 采用硫酸酸解天然微晶纤维素(microcrystalline cellulose,简称 MCC)制备纳米微晶纤维素晶须(cellulose whisker,简称 CW),加入天然橡胶胶乳共沉后混炼硫化.结果表明,CW 对天然橡胶具有明显的补强作用,经间苯二酚(R)与六亚甲基四胺(H)改性后,NR/RH-CW 复合材料的模量、断裂伸长率和撕裂强度都进一步改善.热空气(100℃,72 h)老化后,NR/RH-CW 复合材料的力学性能明显优于纯 NR,其拉伸强度由 28.54 MPa 下降至 21.78 MPa,变化率缩小至 23.7% 撕裂伸长率由 594% 下降至 493%,变化率缩小至 17.0%,而纯 NR 的拉伸强度由 22.0 MPa 下降至 2.4 MPa,变化率为 89.1% 撕裂伸长率由 579% 下降至 168%,变化率为 71.0%.扫描电镜分析表明,RH-CW 与 NR 基体的界面相容性较 CW 改善.热重分析表明,CW 的加入使 NR 的 5% 失重温度降低,但残重增加,微分曲线在 520℃ 处出现了一个小峰,RH-CW 的加入,使该峰变大,残重进一步增加.

关键词 纤维素晶须,天然橡胶,补强

纤维素是自然界来源最为广泛的另一种多糖类生物材料,它大量存在于植物、动物和细菌中,每年自然界可产生的纤维素高达 $10^{10} \sim 10^{11}$ 吨.以纤维素为主的人造纤维在轮胎中作为帘线或在其他橡胶制品中作为增强材料早已在工业上应用,但是,将纤维素作为一种补强性填料特别是纳米级补强填料在橡胶中应用,迄今鲜见报道.与传统的增强材料如玻璃纤维,炭黑,碳酸钙等相比,生物纤维作为增强材料具有以下优势.(1)丰富的可再生资源;(2)低成本;(3)低密度;(4)高比强度和高比强模量;(5)良好的热稳定性;(6)环境友好材料.

自从 1995 年 Favier^[1] 及合作者第一次报道纳米微晶纤维素增强胶乳的研究以来,纳米微晶纤维素作为增强材料增强天然高分子材料和合成高分子材料以制备纳米复合材料得到了广泛的研究.Dubief 等^[2] 详细研究了棒状纳米微晶纤维素和聚 3-羟基辛酯(PHO)胶乳复合后制备得到的纳米复合膜的增强效果,并与淀粉原纤的增强效果进行了对比,与淀粉原纤相对比,纳米微晶纤维素在很低含量时就可以达到极好的增强效果.Grunert 等^[3] 用纳米微晶纤维素和经三甲基硅改性后的纳米微晶纤维素对醋酸丁酸纤维素的进行增

强.研究表明无论加入改性后和未改性的纳米微晶纤维素,都可以大大提高醋酸丁酸纤维素的储能模量.Chazeau 等^[4] 则对纳米微晶纤维素增强聚氯乙烯(PVC)的影响做了研究.丁恩勇等^[5~7] 在多相体系下对微晶纤维素进行了表面改性,得到了只改善表面物性而不破坏其内部结晶区结构的微晶纤维素,同时其分散性和与高分子体系的相容性也有一定改善.他们分别对纳米微晶纤维素(NCC)的表面进行醋酸酯化、羟乙基化和羟丙基化改性,同时研究了不同的表面改性方法对纳米微晶纤维素性能的影响,结果表明,利用这几种方法改性后的 NCC,经干燥后都可以重新分散在适当的溶剂中,且颗粒粒径没有明显变化,但不同改性产物的热性能有所差异.Chuayjuljit 等^[8] 用盐酸酸解棉纤维制备微晶纤维素(MCC),并加到天然橡胶胶乳中共沉后制成硫化胶样片.结果表明,随着 MCC 的加入,NR 的拉伸强度降低,同时吸水性和生物降解性增加.

我们注意到一种天然微晶纤维素(图 1a),具有短棒状的形态、高比表面积和较小的密度,表面含有大量羟基.由显微镜照片可以观察到,它的直径为几微米,长度则从几微米到几十微米不等,平均长度约为 20 μm ,表面不光滑,存在一些缺陷.

* 2009-02-26 收稿,2009-03-17 修稿 聚合物成型加工工程教育部重点实验室开放课题资金(项目号 20071006)资助;** 通讯联系人,

E-mail: psjgu@scut.edu.cn

图 1 (b) 是我们利用 (a) 酸解后制备的纳米微晶纤维素晶须, 其尺寸稳定, 直径几十纳米, 平均长度约 500 nm.

如果能让这种纳米微晶纤维素在橡胶中实现纳米级分散, 并与橡胶形成牢固的界面结合, 就有可能形成一种新型的橡胶纳米复合材料, 对橡胶产生显著的补强作用和其他改性作用. 这种新型纤维素纳米填料较炭黑、白炭黑等无机填料轻, 符合轮胎和其他橡胶制品轻量化的要求, 如能将其发展为轮胎的新型补强材料, 部分取代炭黑或白炭黑, 将给橡胶工业带来巨大的经济效益和社会效益.

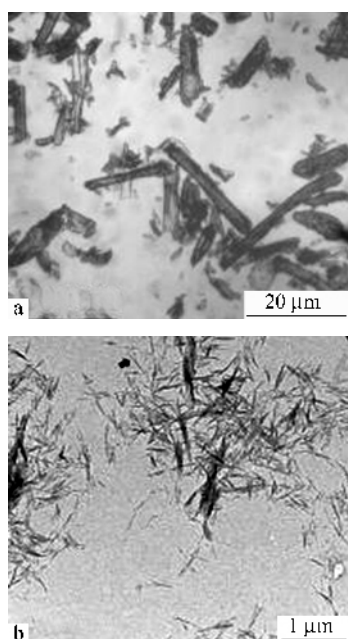


Fig. 1 SEM photo of MCC and CW
a) MCC; b) CW

1 原材料

天然橡胶胶乳 (NR), 泰国产, 广州十一橡胶厂提供, 固含量为 59.4%; 微晶纤维素 (MCC), 广东高要市高丽助剂厂; 纳米微晶纤维素晶须 (CW), 将 MCC 与 64% H_2SO_4 按固液比 1:11.2 (g:mL) 加入三口烧瓶中, 在 45℃ 下搅拌加热 0.5 h, 将产物用去离子水洗涤离心分离至溶液 pH 为 6~8 之间, 得到 CW 悬浮液; 其它材料为市售工业品.

2 复合材料的制备与表征

基本配方为 NR 胶乳, 100 纳米微晶纤维素变量 硬脂酸 2 ZnO 5 促进剂 CZ 1.5 促进剂 DM 0.5 硫磺 2.

NR/RH-CW 复合材料的制备是在 CW 悬浮液

中按摩尔比为 1:1, 加入间苯二酚 (R) 与六亚甲基四胺 (H), 搅拌 15 min 后加入 NR 胶乳中, 混合均匀后用 10% $CaCl_2$ 沉淀, 干燥后于双辊开炼机上按基本配方进行混炼, 采用 25 吨平板硫化机进行试样的硫化, 硫化温度 150℃, 硫化时间 T_{90} .

间苯二酚与六亚甲基四胺可按摩尔比为 1:1 形成络合物, 分子式为 $C_6H_4(OH)_2 \cdot (CH_2)_6N_4$. 可与橡胶、纤维或钢丝骨架材料在硫化温度下发生化学键合^[9]. 在 110℃ 以上分解为间苯二酚、六亚甲基四胺、氨和氨基酚醛树脂等, 并释放出甲醛. 每摩尔络合物含 6 mol 的亚甲基, 除与间苯二酚缩合外, 其余的可作为亚甲基给予体, 促进橡胶的硫化交联^[10].

硫化胶的拉伸实验按 GB/T528-529 标准, 以 500 mm/min 的拉伸速率在优肯公司 UT-2060 型拉力试验机上进行, 硬度 (邵尔 A 型) 按 GB/T531 在邵尔 A 型硬度计上测定. 热空气老化实验在 401A 热老化箱中 100℃ 老化 72 h. 拉伸强度变化率 ($\Delta Tensile$) 和扯断伸长率变化率 ($\Delta elongation at break$) 按公式 (1) 计算. 以上实验均在室温下进行.

$$\Delta = [(老化前 - 老化后) / 老化前] \times 100\% \quad (1)$$

采用德国 LEO 公司 1530VP 型扫描电子显微镜 (SEM), 观察样品断面的形态, 试样预先在液氮中脆断并喷金处理.

采用美国 TA 公司 TGA2050 型热重分析仪, 在氮气氛围中以 10 K/min 的速率从 25℃ 升温至 700℃, 测定 NR 及其复合材料硫化胶的热失重.

3 复合材料的力学性能

表 1 列出了 NR/CW 复合材料的力学性能. 由表可知, CW 的加入改善了 NR 的力学性能, 其中 CW 的量为 8 phr 时, 性能最好, 拉伸强度由纯 NR 的 22.02 MPa 提高到 28.70 MPa, 断裂伸长率基本保持不变, 撕裂强度由 29.33 kN/m 上升至 31.05 kN/m.

表 2 列出了 NR/CW 复合材料在 100℃ 热空气老化箱中老化 72 h 的力学性能. 由表可知, 纯 NR 的拉伸强度由 22.02 MPa 下降至 2.40 MPa, 变化率达 89.1%. 断裂伸长率由 579% 下降至 168%, 变化率达 71.0%. CW 的加入明显改善了 NR 耐热氧老化性能, 其中 CW 的量为 8 phr 时, 性能最好, 拉伸强度由 28.70 MPa 下降至 19.86 MPa, 变化率由纯胶的 89.1% 缩小至 30.8%; 断裂伸长率由

578% 下降至 428%,变化率由纯胶的 71.01% 缩小至 26.0% .

表 3 比较了 NR/CW 和 NR/RH-CW 体系的力学性能.发现后者较前者在拉伸强度基本保持不变的情况下,模量、断裂伸长率和撕裂强度都有一定程度的提高.

表 4 列出了 NR/CW 和 NR/RH-CW 复合材料

硫化胶在 100℃ 热空气老化箱中老化 72h 的力学性能.对比可知,RH-CW 的加入进一步改善了 NR 的热老化性能,NR/RH-CW 的拉伸强度由 28.54 MPa 下降至 21.78 MPa,变化率缩小至 23.7% ,撕裂伸长率由 594% 下降至 493%,变化率缩小至 17.0% .

Table 1 Mechanical properties of NR/CW composites

Sample (phr)	Modulus at 300% (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (kN/m)	Permane at set (%)	Shore A hardness
NR	2.7	22.0	579	29.3	20	43
NR/CW (100/3)	2.9	25.9	564	32.6	20	46
NR/CW (100/5)	2.9	28.1	576	31.7	24	45
NR/CW (100/8)	2.9	28.7	578	31.1	22	46
NR/CW (100/10)	3.0	27.1	612	31.8	24	48
NR/CW (100/12)	3.5	27.6	627	31.1	34	49
NR/CW (100/15)	3.9	26.8	604	35.0	32	50

Table 2 Mechanical properties of NR/CW composites (aged at 100℃,72 h)

Sample (phr)	Modulus at 100% (MPa)	Tensile strength (MPa)	ΔTensile strength (%)	Elongation at break (%)	ΔElongation at break (%)	Shore A hardness
NR	1.5	2.4	89.1	168	71.0	47
NR/CW (100/3)	1.8	8.7	66.4	421	25.4	49
NR/CW (100/5)	1.8	14.3	49.2	402	30.2	50
NR/CW (100/8)	1.7	19.9	30.8	428	26.0	50
NR/CW (100/10)	1.9	12.4	54.2	393	35.8	52
NR/CW (100/12)	2.3	14.9	45.8	380	39.4	55
NR/CW (100/15)	2.4	17.3	35.6	387	35.9	58

Table 3 Mechanical properties of NR/RH-CW and NR/CW composites

Sample (phr)	Modulus at 300% (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (kN/m)	Permane at set (%)	Shore A hardness
NR	2.7	22.0	579	29.3	20	43
NR/CW (100/8)	2.9	28.7	578	31.1	22	46
NR/RH-CW (100/8)	4.6	28.5	594	41.8	28	50

Table 4 Mechanical properties of NR/RH-CW and NR/CW composites (aged at 100℃,72 h)

Sample (phr)	Modulus at 100% (MPa)	Tensile strength (MPa)	ΔTensile strength (%)	Elongation at break (%)	ΔElongation at break (%)	Shore A hardness
NR	1.5	2.4	89.1	168	71.0	47
NR/CW (100/8)	1.7	19.9	30.8	428	26.0	50
NR/RH-CW (100/8)	1.8	21.8	23.7	493	17.0	50

4 复合材料的形态

图 2 是 NR/CW 和 NR/RH-CW 复合材料硫化胶液氮脆断面的扫描电镜照片.断面可见晶须凸起的截面,说明晶须依拉伸方向取向.(a)图可见断面平整,并出现填料脱落的小坑,说明 CW 与基体结合不好;(b)图显示填料与基体的界面改善,无填料脱落的小坑,说明 RH 的加入改善了 CW

与 NR 的界面相容性.但 CW 和 RH-CW 在基体中的直径偏大,部分晶须因团簇未达到纳米级分散.

5 复合材料的热分解

图 3 是 NR 及其复合材料硫化胶的热失重曲线,表 5 是相应的失重数据.CW 的加入使 NR 的 5% 失重温度降低,但残重增加,微分曲线在 520℃ 处出现了一个小峰,RH-CW 的加入,使该峰

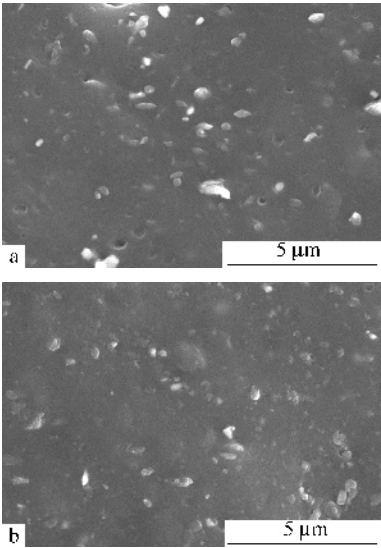


Fig. 2 SEM photograph of NR/CW (100/8) (a) and NR/RH-CW (100/8) (b) composites

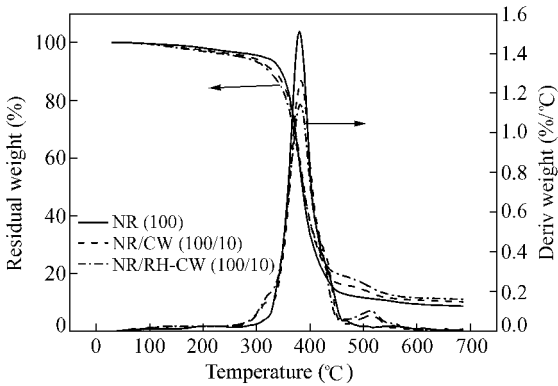


Fig. 3 TGA and DTG curves of NR/RH-CW and NR/CW composites

变大,残重进一步增加,这是 RH 的促交联作用所致.

Table 5 Thermal degradation data of NR/RH-CW and NR/CW composites

Samples	Peak temperature (°C)	5% Weight loss (°C)	10% Weight loss (°C)	Residue (%)
NR	380.3	316.8	346.4	8.76
NR/CW	383.3	281.8	331.5	10.21
NR/RH-CW	381.6	276.9	324.3	11.15

6 结论

天然纳米微晶纤维素晶须对天然橡胶具有明显的补强作用,并可显著改善天然橡胶的热空气老化性能.但 RH 改性 CW 未能使 CW 在 NR 基体中达到纳米级分散,若采用含有可与橡胶形成交联反应的有机物对其进行接枝改性,使 CW 在橡胶基体中达到纳米级分散,相信对合成橡胶和并用胶都有良好的补强作用和其它改性作用.

REFERENCES

1 Favier V,Chanzy H,Cavaille J Y. *Macromolecules* 1995 ;28(18) 6365 ~ 6367

2 Dubief D,Samain E,Dufresne A. *Macromolecules* 1999 ;32(18) 5765 ~ 5771

3 Grunert M,Winter W T. *J Polym Environ* 2002 ;10(1 ~ 2) 27 ~ 30

4 Chazeau L,Cavaille J Y,Canova G,Dendievel R,Boutherin B. *J Appl Polym Sci* 1999 ;71(11) 1797 ~ 1808

5 Ding Enyong(丁恩勇),Wang Neng(王能). China invention patent(中国发明专利),03126825.0. 2003-12-06

6 Ding Enyong(丁恩勇),Li Weidong(李卫东). China invention patent(中国发明专利),200510035599.3. 2005-10-03

7 Wang Neng(王能),Ding Enyong(丁恩勇),Cheng Rongshi(程镭时). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(8) 982 ~ 987

8 Chuayjuljit S,Su-uthai S,Tunwattanaseree C,Charuchinda S. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*,2009,28(9) 1245 ~ 1254

9 Pu Qijun(蒲启君). *China Rubber Industry(橡胶工业)*. 1999,46(11) 683 ~ 695

10 Liang Xingyu(梁星宇),*Handbook of Rubber Industry [3] Formula and Basic Technology(橡胶工业手册第三分册 配方与基本工艺)* [B]. Beijing(北京) :Chemical Industry Press(化学工业出版社),1990.67 ~ 68

REINFORCEMENT OF NATURAL CELLULOSE WHISKER ON NATURAL RUBBER

GU Ju^{1,2}, LI Xionghui¹, JIA Demin¹, LUO Yuanfang¹, CHENG Rongshi¹

⁽¹⁾ College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology ;

⁽²⁾ The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education (South China University of Technology), Guangzhou 510640)

Abstract Cellulose whisker (CW) was prepared by hydrolysis of natural microcrystalline cellulose (MCC) with sulfate acid. The NR/CW composite was prepared by natural rubber (NR) latex coagulated with CW suspension. The results show CW has well reinforcement effect to NR. The modulus, elongation at break, tear strength of NR composites are further improved by using CW modified by resorcinol (R) and hexamethylene tetraamine (H). The mechanical properties of hot air aging (100℃, 72 h) of NR/CW composite vulcanizates are markedly superior to those of NR. The tensile strength of NR/RH-CW composites was dropped from 28.54 MPa to 21.78 MPa, the rate of change was down to 23.7%, and the elongation at break decreased from 594% to 493% and the change rate decreased to 17.0%. The tensile strength of pure NR was dropped from 22.02 MPa to 2.40 MPa, and the change rate was 89.1%; and the elongation at break was dropped from 579% to 168% and the change rate was 71.0%. SEM photo shows the interface compatibility between RH-CW and NR matrix was improved in comparison with CW and NR. TGA results show the 5% weight loss temperature of composites is decreased and the residue increases with CW adding. In addition, there is a peak of the derivative TGA curve at 520℃, and the peak becomes larger and the residue increases with RH-CW adding.

Keywords Cellulose whisker, Natural rubber, Reinforcement