

改性微晶纤维素的制备及其对丁苯橡胶性能的影响

刘 玄¹, 陈福林¹, 白二雷², 岑 兰^{1*}, 周彦豪¹

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 大金氟化工有限公司 广州分公司, 广东 广州 510620)

摘要:研究微晶纤维素(MCC)和改性微晶纤维素(MMCC)对丁苯橡胶(SBR)各项性能的影响。结果表明:当MCC和MMCC用量均为20份时,SBR硫化胶的拉伸强度最大,分别为15.3和19.0 MPa;填充MMCC的SBR胶料的阿克隆磨耗量比填充MCC的SBR胶料降低了41%;填充20份MCC和MMCC的SBR胶料具有相似的玻璃化温度。

关键词:微晶纤维素;改性微晶纤维素;丁苯橡胶;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)12-0720-04

绿色轮胎需要大量白炭黑作填料,纤维素与白炭黑具有相似的表面基团,将纤维素作为一种补强性填料用于橡胶已成为一个研究热点^[1-3]。纤维素来源广泛,价格低廉。棉纤维中含有大量的纤维素,通过酸水解可以制得纤维素晶体,包括微晶纤维素(MCC)和纳米纤维素^[4-6],如果纤维素能够替代白炭黑成为橡胶补强材料,则将拥有很好的发展前景。

本工作研究实验室自制MCC和改性微晶纤维素(MMCC)对丁苯橡胶(SBR)各项性能的影响,以期纤维素替代白炭黑成为橡胶补强材料打下基础。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油化工集团公司产品;环氧化腰果壳油(ECNSL),卡德莱化工(珠海)有限公司提供;MCC和MMCC,实验室自制。

1.2 主要设备与仪器

X(S)K-160型开炼机和QLB-400×400型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;XL-100A型冲片机,上海化工机械四厂产品;CMT4204型电子万能试验机,上海试验仪器总厂产品;LX-A型邵尔A型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;阿克隆磨耗机,高铁仪器(东莞)有限公司产品;XQM行星

式球磨机,北京时代新天测控技术有限公司产品;Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国热电集团产品;SDT-2960型热重分析(TG)仪,美国TA公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析仪(DMA),德国GABO公司产品;XL-30FEG型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利浦公司产品。

1.3 基本配方

SBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 1.5, 硫黄 2, 促进剂CZ 1.2, 炭黑N330、白炭黑、MCC和MMCC 变量。

1.4 试样制备

MMCC的制备:取MCC与ECNSL按质量比7:1加入球磨罐中,加入适量蒸馏水、乳化剂OP-10和三乙胺,设定转速为300 r·min⁻¹,球磨时间1 h,将球磨后混合物进行抽滤,然后置于140℃烘箱中干燥2 h,即得MMCC。

硫化胶的制备:在开炼机上塑炼生胶,依次加入防老剂4010NA、硬脂酸、氧化锌和促进剂,混炼均匀后加入炭黑N330,再根据各试验配方加入MCC、MMCC、白炭黑和硫黄,打三角包5次,薄通出片;胶料置于平板硫化机中硫化,硫化条件为160℃/10 MPa×12 min。

1.5 测试分析

FTIR分析:先将MMCC用无水乙醇洗涤4次,抽滤后干燥,用FTIR仪测定,分辨率 2 cm⁻¹,波数500~4 000 cm⁻¹。

TG分析:用TG分析仪在氮气环境下对MCC和MMCC进行测试,升温速率 10℃·min⁻¹,温

作者简介:刘玄(1989—),男,江西寻乌人,广东工业大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

*通信联系人

度范围 室温~600 ℃。

物理性能:按照相应国家标准进行测试,拉伸强度和撕裂强度测试时拉伸速率均为500 mm·min⁻¹。

阿克隆磨耗量:选择磨耗角度为15°,将试样粘在胶辊上,先预磨300 r,测其质量为 M_0 ,继续磨3 416 r,测其质量为 M_1 ,复合材料的磨耗体积 $V=(M_1-M_0)/\rho$,式中 ρ 为密度。

SEM分析:在磨损后的试样表面喷金,用SEM观察试样磨损表面形貌。

DMA分析:采用拉伸夹具,应变 10%,频率 10 Hz,升温速率 2.5 ℃·min⁻¹,温度范围-100~+100 ℃。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

MCC和MMCC的FTIR分析如图1所示。

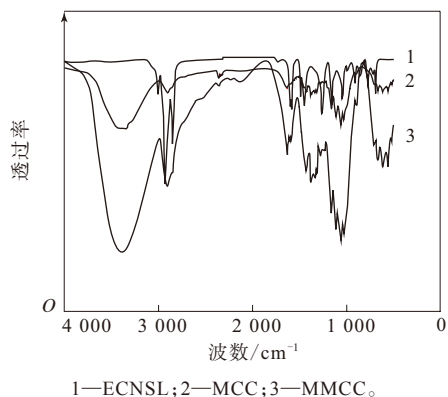


图1 ECNSL, MCC和MMCC的FTIR谱

从图1可以看出:与MCC相比,MMCC在2 850,2 925,1 601和1 580 cm⁻¹处出现新的吸收峰,这些峰是腰果壳油上的长碳链峰和苯环骨架振动吸收峰;此外,MMCC在1 113 cm⁻¹处出现脂肪族醚的不对称伸缩振动吸收峰,说明ECNSL与

MCC发生酯化反应,ECNSL成功接枝到MCC上。

2.2 TG分析

MCC和MMCC的TG曲线如图2所示。

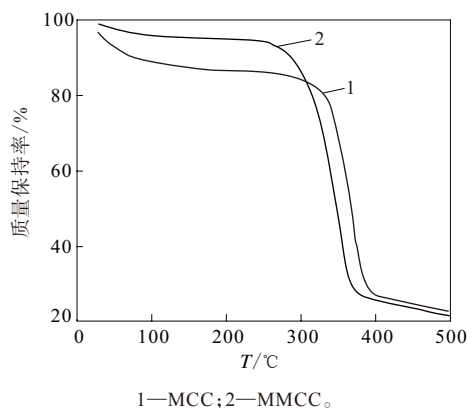


图2 MCC和MMCC的TG曲线

从图2可以看出:MCC的第1个质损平台从250 ℃到320 ℃,由水分子流失及非可燃性气体转化造成;第2个质损平台从320 ℃到391 ℃,由MCC裂解和可燃性气体转化造成,质量保持率为28%。MMCC的第1个质损平台从220 ℃到292 ℃,为侧链上ECNSL链的裂解和可燃性气体的转化;第2个质损平台从292 ℃到380 ℃,质量保持率为25%,为MMCC主链的裂解。MMCC的热分解温度及质量保持率均低于MCC,说明MMCC热稳定性变差,这是由于MMCC分子链上引入了ECNSL,致使链结构比较疏松,且ECNSL的长碳链结构在高温下碳化解。

2.3 物理性能

MCC和MMCC对SBR硫化胶物理性能的影响如表1所示。

从表1可以看出:炭黑N330用量固定为40份,随着MCC用量的增大,SBR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率呈下降趋势,邵尔A型硬度、300%定伸

表1 MCC和MMCC用量对SBR硫化胶物理性能的影响

项 目	炭黑N330/白炭黑/MCC用量比						炭黑N330/白炭黑/MMCC用量比			
	60/0/0	40/20/0	40/0/20	40/0/30	40/0/40	40/0/50	40/0/20	40/0/30	40/0/40	40/0/50
邵尔A型硬度/度	73	72	73	75	76	77	71	72	75	76
300%定伸应力/MPa	9.39	6.59	5.48	7.74	8.18	8.44	9.31	10.01	10.73	11.01
拉伸强度/MPa	21.3	18.6	15.3	13.5	12.8	12.1	19.0	18.6	18.4	17.5
拉伸伸长率/%	623	757	526	513	449	483	641	507	494	489
拉伸永久变形/%	8	10	15	17	20	21	16	17	19	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	44	42	42	42	43	44	45	47	49

应力和拉断永久变形增大,撕裂强度变化不大;填充MMCC时,随着MMCC用量的增大,SBR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率呈下降趋势,邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉断永久形变和撕裂强度呈增大趋势。

当分别填充20份MCC和MMCC时,填充MMCC的SBR硫化胶300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度高于填充MCC的SBR硫化胶,分别提高了69.9%,24.2%和4.8%。这主要是由于MCC分子链中含有大量的羟基,与非极性的SBR相容性差,且MCC易在SBR中团聚、不易均匀分散,当MCC在SBR中的用量增大时,其与SBR的界面结合能力变差,受到外力作用时易产生应力集中,从而使拉伸强度降低;MCC经ECNSL改性成为MMCC后极性下降,与SBR的相容性增强,能够较均匀地分散在橡胶中,因此其填充补强效果优于MCC。

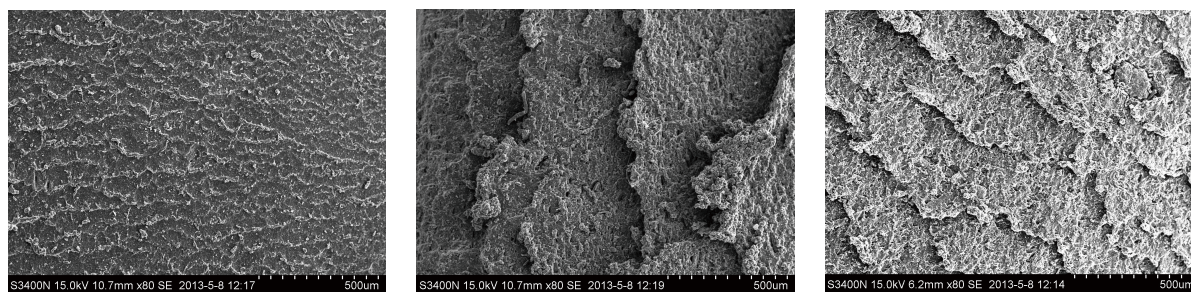
另一方面,当MMCC用量为20份时,硫化胶的拉伸强度为19.0 MPa,大于填充20份白炭黑的SBR硫化胶的拉伸强度(18.6 MPa)。这是由于填充MMCC能够有效地限制橡胶分子链的变形,使硫化胶的拉伸强度增大;但当MMCC用量大于40份时,

由于MMCC中含有部分未反应完的ECNSL以及其与SBR分子链间薄弱点的影响增大,填充MMCC的硫化胶的拉伸强度比填充白炭黑的硫化胶小。

2.4 耐磨性能

填充20份MCC、MMCC或白炭黑的SBR硫化胶的阿克隆磨耗量分别为0.46,0.27和0.14 cm³。可以看出,填充MMCC的SBR硫化胶的阿克隆磨耗量与填充MCC的SBR硫化胶相比降低了41%,耐磨性能提高,这是由于MMCC与SBR基体的相容性优于MCC,有效地阻碍橡胶基体分子链的抽出,使粘附摩擦减小,从而提高了MMCC/SBR复合材料的耐磨性能^[7]。另一方面,填充MMCC的SBR硫化胶的阿克隆磨耗量明显大于填充白炭黑的SBR硫化胶,这是由于白炭黑表面结构度更高,能更好地限制橡胶分子链的抽出。因此,如果要提高MMCC/SBR复合材料的耐磨性能,还需提高MMCC的表面结构度。

阿克隆磨耗试验后,MCC、MMCC和白炭黑填充SBR表面磨损后均形成山脊状磨损图纹,这是由摩擦体划破胶面形成的切削磨损,其SEM照片如图3所示。



(a)20份白炭黑

(b)20份MCC

(c)20份MMCC

图3 阿克隆磨耗试验后MCC、MMCC和白炭黑填充SBR硫化胶的SEM照片

从图3可以看出,3种胶料的磨耗图纹台阶间距均不相同,其中,图3(c)的台阶间距较图3(b)小,其粘附摩擦趋势减小^[7],耐磨性能较好,这也与阿克隆磨耗量变化一致。

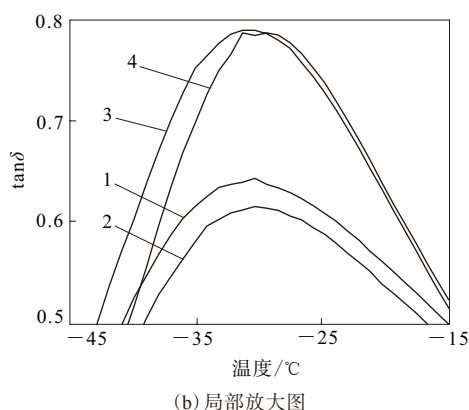
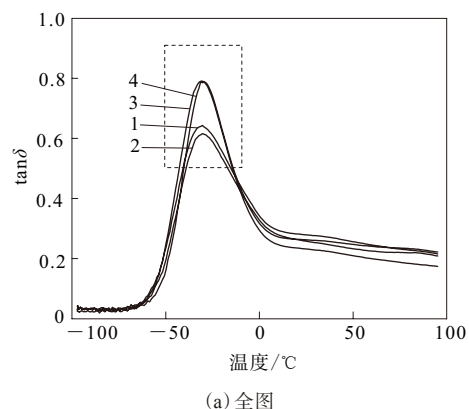
2.5 DMA分析

填充炭黑、白炭黑、MCC和MMCC的SBR硫化胶的DMA曲线及数据分别如图4和表2所示,其中tan δ 为损耗因子。

从图4可以看出,在填充40份炭黑N330的基础上,再添加20份炭黑N330、白炭黑、MCC和MMCC

的SBR胶料的tan δ 峰值温度均在一30℃附近,说明其玻璃化温度(T_g)相似。

从表2可以看出,填充20份MCC的SBR胶料在0℃附近的tan δ 值比填充MMCC的SBR胶料小,这是由于MMCC接枝有ECNSL侧链,增大了其与SBR的相容性,当赋予胶料应力时,SBR分子链在MMCC表面产生滑移,应变跟不上应力的变化,因此在0℃附近填充MMCC的胶料tan δ 较大。此外,MMCC和白炭黑填充胶料0℃之后的tan δ 曲线相似,说明两者具有相近的抗湿滑性能与滚动阻力。



1—60份炭黑N330; 2—40份炭黑N330和20份白炭黑; 3—40份炭黑N330和20份MCC; 4—40份炭黑N330和20份MMCC。

图4 SBR硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

3 结论

(1) 当相同用量的MCC和MMCC填充到SBR中时, 填充MMCC的硫化胶物理性能较好, 说明MCC改性后对SBR的补强作用增强。

表2 SBR硫化胶0和60 °C下的 $\tan \delta$

项 目	0 °C	60 °C
炭黑N330用量为60份	0.337	0.244
炭黑N330/白炭黑用量比为40/20	0.324	0.225
炭黑N330/MCC用量比为40/20	0.297	0.200
炭黑N330/MMCC用量比为40/20	0.328	0.231

(2) 填充20份MMCC的SBR胶料的阿克隆磨耗量比填充相同用量MCC的硫化胶降低了41%, 说明MMCC填充SBR硫化胶的耐磨性能较好。

(3) 填充20份白炭黑、MCC和MMCC的SBR胶料的 $\tan \delta$ 峰值温度均在-30 °C附近, 说明与填充白炭黑相比, 填充MCC和MMCC并没有明显改变SBR胶料的 T_g 。

参考文献:

- [1] 白二雷, 岑兰, 陈福林, 等. 纤维素及其在聚合物中的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40 (6): 35-37, 47.
- [2] 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, 1 (7): 595-599.
- [3] Bhattacharyya S K, Parmar B S, Chakraborty A, et al. Exploring Microcrystalline Cellulose (MCC) as a Green Multifunctional Additive (MFA) in a Typical Solution-grade Styrene Butadiene Rubber (S-SBR) -based Tread Compound[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (32): 10649-10658.
- [4] 唐丽荣, 黄彪, 戴达松, 等. 纳米纤维素制备优化及其形貌表征[J]. 福建林学院学报, 2010, 30 (1): 88-91.
- [5] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2007, 19 (10): 1568-1575.
- [6] 刘志明, 谢成, 方桂珍, 等. 桉木浆纳/微米和脱脂棉纳米纤维素的形貌分析[J]. 生物质化学工程, 2011, 45 (2): 5-8.
- [7] 赵伟, 宋国君, 李培耀, 等. 天然橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的耐磨耗性能研究[J]. 弹性体, 2012, 22 (2): 71-75.

收稿日期: 2015-06-17

Preparation of Modified Microcrystalline Cellulose and Its Effect on Properties of SBR

LIU Xuan¹, CHEN Fu-lin¹, BAI Er-lei², CEN Lan¹, ZHOU Yan-hao¹

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Daikin Fluorine Chemical Co., Ltd., Guangzhou 510620, China)

Abstract: The properties of microcrystalline cellulose (MCC) and modified microcrystalline cellulose (MMCC) filled SBR were studied. The results showed that, when the addition levels of MCC and MMCC were 20 phr, the SBR vulcanizates had maximum tensile strength (15.3 and 19.0 MPa, respectively). Compared with the MCC filled SBR vulcanizate, the Akron abrasion loss of MMCC filled SBR vulcanizate was 41% lower. The SBR vulcanizates filled with 20 phr MCC and MMCC had a similar glass transition temperature.

Key words: microcrystalline cellulose; modified microcrystalline cellulose; SBR; physical property