

不同形貌纳米纤维素对天然橡胶力学性能的影响

张春梅¹, 翟天亮^{2*}, 姜婷丽³, 游 曼¹

(1. 贵阳学院 化学与材料工程学院, 贵州 贵阳 550005; 2. 贵州省建材产品质量监督检验院, 贵州 贵阳 550000; 3. 贵州省产品质量监督检验院, 贵州 贵阳 550000)

摘要:将两种纳米纤维素[纤维素纳米丝(CNF)和纤维素纳米晶(CNC)]与天然胶乳通过溶液共混和浇注成膜制备CNF/天然橡胶(NR)和CNC/NR复合材料,考察CNF和CNC对NR的补强效果。结果表明:CNF与CNC对NR都具有补强效果,当二者用量相同时,CNF对NR的补强效果更显著;在成膜过程中,CNC发生沉降,在底部形成CNC富集层;当CNC用量大于5份时,CNC/NR复合材料在拉伸过程中CNC富集层发生滑脱分层;纳米纤维素与NR的极性相差较大,提高二者的相容性和界面结合力需进一步研究。

关键词:纳米纤维素;纤维素纳米丝;纤维素纳米晶;天然橡胶;浇注成膜;力学性能;补强

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332

文章编号:1000-890X(2019)07-0517-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0517

天然橡胶(NR)来源于橡胶树中提取出的胶乳,具有优异的韧性、生物相容性和生物降解性,其主要成分为质量分数为0.91~0.94的聚异戊二烯^[1]。纯NR强度较低,通常需要填料对其补强才能达到使用要求^[2]。炭黑和白炭黑是橡胶工业中常用的两种补强填料,对橡胶具有优异的补强性能^[3-4]。然而,这两种填料的生产和混炼能耗大,粉尘污染严重,都是不可再生资源;其补强橡胶制品难降解,密度大,影响橡胶质轻的特性^[5-6]。因此,采用可降解填料补强橡胶,以改善橡胶制品的可降解性能,成为缓解资源紧张和适应可持续发展的有效方法。

纤维素是当今自然界中丰富的可再生高分子材料,作为工程材料已有几千年的历史^[7-10]。对纤维素进行纳米级提取,可去除其分子结构中大部分缺陷,从而得到一种新兴的纳米材料——纳米纤维素。结晶性纳米纤维素的物理性能与碳纤维和碳纳米管等补强填料相当,但其轴向弹性模量比Kevlar纤维高^[11]。V. Favier等^[12]首次将纳米纤

维素引入到苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物中制备了补强型纳米复合材料。由于纳米纤维素尺寸小、比表面积大、密度小和强度高的特点,引起了研究者的极大关注。此外,由于纳米纤维素来源丰富且可再生,在过去的几十年作为填料制备补强型聚合物复合材料发展迅速。纳米纤维素作为一种新型补强填料,可替代炭黑和白炭黑等传统填料用于橡胶补强,在减少胶料混炼粉尘污染及提高橡胶制品强度和降低体积成本的同时,其超低密度可有效减小橡胶制品质量,而其可降解性对于微生物降解橡胶的研究也具有重要意义^[13]。

本工作将两种不同尺寸和形貌的纳米纤维素——纤维素纳米丝(CNF)和纤维素纳米晶(CNC)与天然胶乳通过溶液共混和浇注成膜,分别制备CNF/NR和CNC/NR复合材料,对比CNF和CNC对NR的补强效果,为开发轻质、高强度、可降解橡胶制品提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

CNF悬浮液(质量分数为0.0067)和CNC悬浮液(质量分数为0.01),美国林产品实验室产品;预硫化天然胶乳(牌号HX-80),固形物质量分数为0.55,美国霍顿乳胶有限责任公司产品;甲酸,纯度不小于0.95,美国西格玛-奥德里奇有限公司产

基金项目:贵州省普通高等学校科技拔尖人才支持计划(黔教合KY字[2016]089);贵阳市财政支持贵阳学院学科与硕士点建设项目[HC-2019];贵州省一流大学专业建设项目(2017158134)

作者简介:张春梅(1987—),女,重庆人,贵阳学院副教授,博士,主要从事聚合物的共混改性研究。

E-mail:zhangzhang_87@126.com

***通信联系人**(zhaitlwork@163.com)

品;去离子水,实验室自制。

1.2 主要仪器和设备

CM-100型透射电子显微镜(TEM),荷兰Philips/FEI公司产品;SIA L3C 4 Mpix CCD型相机,美国科学仪器与应用公司产品;5967型万能试验机,美国英斯特朗公司产品。

1.3 试样制备

将CNF悬浮液和CNC悬浮液分别与预硫化天然胶乳搅拌均匀,再于培养皿中浇注成膜,接着抽真空脱气,然后在室温下干燥成干胶膜,再在60℃真空烘箱中干燥24 h后在100℃下加热15 min使橡胶交联,制得CNF/NR和CNC/NR复合材料膜。CNF/NR复合材料中CNF用量分别为1,2,5和10份,CNC/NR复合材料中CNC用量分别为1,2和5份,复合材料膜厚度为0.4~0.6 mm。

1.4 分析测试

1.4.1 微观形貌

将CNF和CNC悬浮液稀释后滴到400目铜网上,保持2 min后用质量分数为0.02的醋酸双氧铀充分浸渍染色,用TEM观察CNF和CNC悬浮液的微观形貌。

1.4.2 拉伸性能

将CNF/NR和CNC/NR复合材料膜剪成长度为60 mm、宽度为10 mm的矩形试样,拉伸前用游标卡尺测量厚度。复合材料的拉伸性能采用万能试验机测试,测试室温为25℃,湿度为(20±5)%,试验机载荷为3 kN,拉伸夹具间距为20 mm,拉伸速度为500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

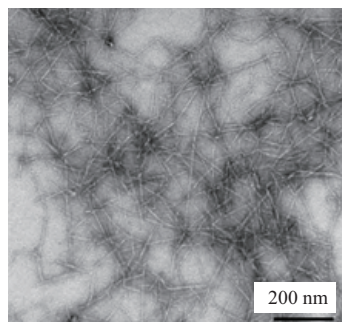
2.1 CNF和CNC的微观形貌

CNF和CNC的TEM照片见图1。

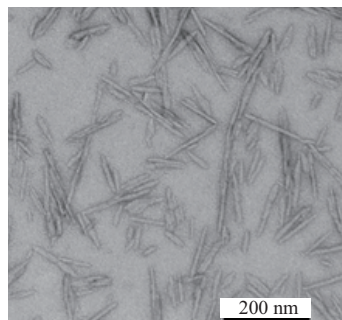
从图1可以看出:CNF呈网状缠结,直径为5~7 nm,长度为微米级,很难测量;CNC为细长的棒状结构,分散均匀,相互之间没有缠结聚集,长度为30~100 nm,直径为6~10 nm,平均长度(L)和直径(D)分别为(77±21)和(9±2) nm,平均长径比(L/D)为8.5。

2.2 复合材料的拉伸性能

CNF/NR复合材料的拉伸应力-应变曲线见图2。

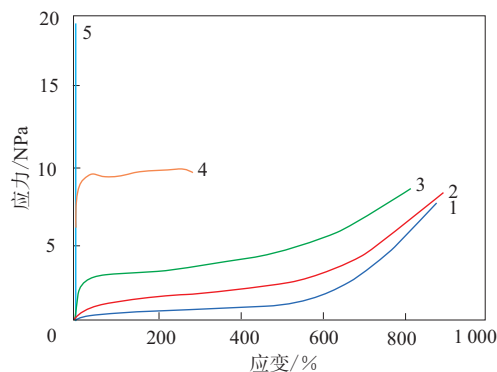


(a) CNF



(b) CNC

图1 CNF和CNC的TEM照片



CNF用量/份:1—0;2—1;3—2;4—5;5—10。

图2 CNF/NR复合材料的拉伸应力-应变曲线

从图2可以看出:随着CNF用量增大,CNF/NR复合材料的应力-应变曲线初始斜率显著提高,说明填料对橡胶基体的补强效果显著;NR和CNF/NR(质量比为1/100)复合材料在刚被拉伸时,随着应变增大,应力提高缓慢,表现出无定型聚合物典型的非线性弹性行为;当应变达到600%后,应力急剧提高直至试样断裂,这是典型的硫化橡胶的拉伸变形行为,是高应变下诱导产生的结晶引起的;当CNF用量增大到2份时,CNF/NR复合材料在刚被拉伸时,随着应变增大,应力提高较快,类似于虎克弹性变形;当CNF用量为5份时,随着应

变增大,CNF/NR复合材料的应力急剧提高的现象更明显,拉断伸长率仅为300%;当CNF用量为10份时,CNF/NR复合材料已经为脆性材料,这是由于刚性的CNF对NR具有显著的补强效果,但CNF与NR的相互作用力较弱,当CNF用量较大时,CNF与NR弱的界面结合成为拉伸过程中的缺陷,导致较弱的延展性。总体来看,当CNF用量不大于5份时,才能在补强NR的同时不损失太多韧性。

CNC/NR复合材料的拉伸应力-应变曲线见图3。

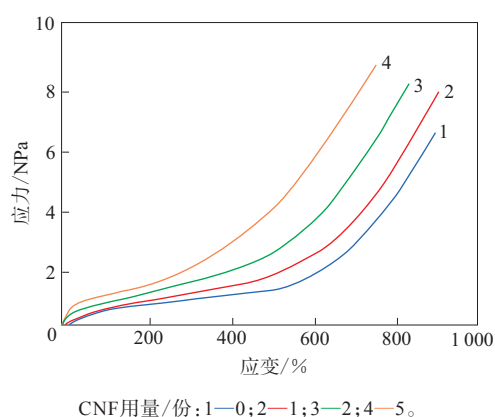


图3 CNC/NR复合材料的拉伸应力-应变曲线

从图3可以看出:随着CNC用量增大,CNC/NR复合材料的拉伸强度提高,拉断伸长率小幅降低;CNC/NR(质量比为5/100)复合材料的拉伸强度比NR提高38%,拉断伸长率降低16%。

对比图2和3可以看出:添加CNC并没有改变NR的拉伸变形行为;当填料用量相同时,CNC对NR的补强效果没有CNF的补强效果显著;当CNC用量为5份时,复合材料的韧性仍很高。

CNC/NR(质量比为6/100)复合材料拉伸断裂后的照片见图4。

从图4可以看出,当CNC用量大于5份时,在拉

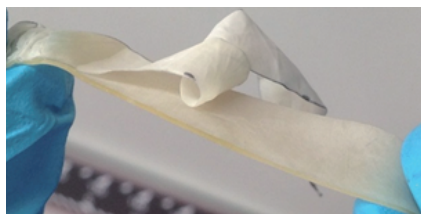


图4 CNC/NR复合材料拉伸测试后的照片

伸过程中,CNC/NR复合材料的底面产生分层现象。分析认为,CNC/NR溶液在浇注成膜过程中,CNC的沉降导致NR内部CNC分散不均匀,且CNC与NR的相容性不好,在拉伸过程中由于CNC富集层强度更高,可变形性更小,因此与NR富集层发生滑脱分层。

CNF/NR和CNC/NR复合材料通过溶液共混,浇注成膜过程分别如图5和6所示。

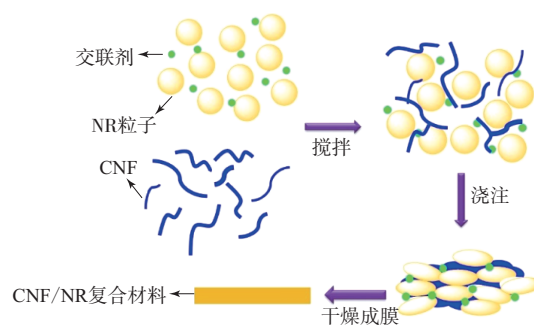


图5 CNF/NR复合材料浇注成膜过程示意

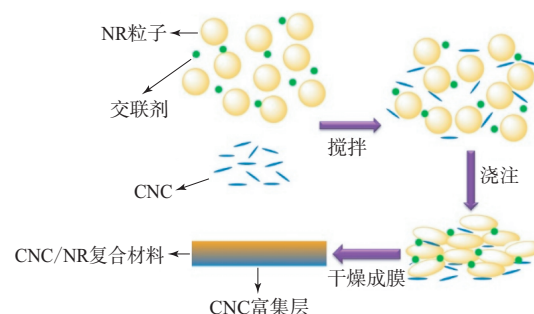


图6 CNC/NR复合材料浇注成膜过程示意

从图5和6可以看出:CNF为长纤维结构,与NR可形成网状贯穿结构,CNF不如CNC容易沉降,因此CNF/NR复合材料的CNF分散较均匀;CNC尺寸小,与NR结合力弱,在浇注成膜过程中会逐渐沉降,底部形成CNC富集层。

3 结论

(1) 通过溶液共混和浇注成膜的方法制备了CNF/NR和CNC/NR复合材料膜。

(2) 拉伸测试表明,CNF与CNC对NR都具有补强效果,且当二者用量相同时,CNF对NR的补强效果更显著。

(3) 在成膜过程中,CNC会发生沉降,在底部形成CNC富集层。

(4) 当CNC用量大于5份时,CNC/NR复合材料在拉伸过程中CNC富集层会发生滑脱分层。

(5) 纳米纤维素与NR的极性相差较大,二者界面结合力较弱,使得纳米纤维素对NR的补强效果有限,提高二者的相容性和界面结合力需进一步研究。

参考文献:

- [1] Zhang C M, Zhai T L, Dan Y, et al. Reinforced Natural Rubber Nanocomposites Using Graphene Oxide as a Reinforcing Agent and Their in Situ Reduction into Highly Conductive Materials[J]. Polymer Composites, 2017, 38: E199-E207.
- [2] 古菊, 梁小容, 黄飞, 等. 纳米纤维素补强橡胶研究进展[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(2): 124-132.
- [3] Zhang A Q, Wang L S, Lin Y L, et al. Carbon Black Filled Powdered Natural Rubber: Preparation, Particle Size Distribution, Mechanical Properties, and Structures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1763-1774.
- [4] Xu S H, Gu J, Luo Y F, et al. Effects of Partial Replacement of Silica with Surface Modified Nanocrystalline Cellulose on Properties of Natural Rubber Nanocomposites[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(1): 14-25.
- [5] Song Y H, Zeng L B, Zheng Q. Understanding the Reinforcement and Dissipation of Natural Rubber Compounds Filled with Hybrid Filler Composed of Carbon Black and Silica[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(11): 1436-1446.
- [6] Li C X, Huang F, Wang J, et al. Effects of Partial Replacement of Carbon Black with Nanocrystalline Cellulose on Properties of Natural Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Polymer Engineering, 2018, 38(2): 137-146.
- [7] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-assembly, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [8] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [9] 刘晓玲, 王丽丽, 石晓凯, 等. 微晶纤维素-二氧化硅杂化体的制备及应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 5-8.
- [10] 古菊, 林路, 覃树成, 等. 硅烷偶联剂KH-550对纳米晶纤维素/炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2017, 64(5): 279-284.
- [11] Lin N, Huang J, Dufresne A. Preparation, Properties and Applications of Polysaccharide Nanocrystals in Advanced Functional Nanomaterials: A Review[J]. Nanoscale, 2012, 4(11): 3274-3294.
- [12] Favier V, Chanzy H, Cavaille J Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers[J]. Macromolecules, 1995, 28(18): 6365-6367.
- [13] 蔡文婧, 梁滔, 曹耀武, 等. 纳米纤维素补强橡胶的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(3): 246-251.

收稿日期: 2019-02-16

Effect of Nanocellulose with Different Morphologies on Mechanical Properties of NR

ZHANG Chunmei¹, ZHAI Tianliang², JIANG Tingli³, YOU Man¹

(1. Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. Guizhou Building Material Quality Supervision Testing Center, Guiyang 550000, China; 3. Guizhou Product Quality Supervision and Inspection Institute, Guiyang 550000, China)

Abstract: Two kinds of nanocellulose[cellulose nanofibril (CNF) and cellulose nanocrystal (CNC)] were blended with natural rubber latex, and CNF/natural rubber (NR) and CNC/NR composite films were obtained by casting of the mixtures, respectively. The reinforcing effect of CNF and CNC on NR was studied. The results showed that both CNF and CNC had reinforcing effect on NR, and the reinforcing effect of CNF on NR was more significant than that of CNC at the same content. During the film casting process, the CNC settled down from the solution and formed a CNC-enriched layer at the bottom. For the CNC/NR composites, when the CNC content was more than 5 phr, the enriched CNC layer detached from the film during the tensile test. The polarity difference between nanocellulose and NR was large, and thus further study should be focused on improving the compatibility and interfacial adhesion between them.

Key words: nanocellulose; cellulose nanofibril; cellulose nanocrystal; NR; cast film; mechanical properties; reinforcing