

微晶纤维素/天然橡胶复合材料的制备及性能研究

吴玥桥, 刘晓玲, 杜宇, 孙举涛*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:将微晶纤维素(MCC)碱尿素溶液与天然胶乳混合,通过MCC原位析出,制备出MCC/天然橡胶(NR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:原位析出的MCC可以有效增大MCC/NR复合材料的硬度和拉伸强度;MCC颗粒的尺寸和形态不均一,小尺寸的MCC颗粒与NR基体结合较好,MCC颗粒形态除球形和棒状外,还有纤维状。

关键词:微晶纤维素;天然橡胶;复合材料;拉伸强度

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)01-0035-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0035



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

纤维素(CNC)是由纤维素二糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线性高分子,是自然界中大量存在的一种多糖。CNC是可再生的天然高分子聚合物,近年来被广泛应用,尤其是作为填料用于高分子基复合材料中。CNC经过处理可得到微晶纤维素(MCC)和纳米微晶纤维素(NCC)。MCC是一种微米级白色微孔颗粒,不溶于水、稀酸和有机溶剂,但MCC晶体骨架的表面以及无定形区的羟基可以实现磺化、氧化、接枝和硅烷化等反应,因此可以通过化学改性制备多种衍生物^[1-2]。刘晓玲等^[3]使用氢氧化钠对MCC溶胀后,利用溶胶-凝胶技术在MCC表面负载纳米二氧化硅,并将产物加入溶聚丁苯橡胶中,发现与白炭黑相比,改性MCC可以在不降低胶料强度的条件下使胶料的压缩生热降低约20%。MCC粒径较大,这是限制其作为补强填料应用的主要原因。NCC是一种纳米棒状颗粒,因其具有比表面积大、可再生、强度和模量高等优点而被认为是一种具有广阔应用前景的工业原料。章毅鹏等^[4]采用氯气氧化降解法制备NCC,经过超声波分散后加入天然胶乳中,制备出NCC/天然橡胶(NR)复合材料,发现NCC虽然发生聚集,但仍提高了复合材料的物理性能。

基金项目:山东省重点研发计划项目(2018GSF117019);青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室开放课题(KF201704)

作者简介:吴玥桥(1993—),男,辽宁铁岭人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事生物基填料在橡胶中的应用研究工作。

*通信联系人(1412433812@qq.com)

J. Cai等^[5]采用碱尿素体系,在低温下制备了CNC溶液,可以有效地将CNC的晶区和无定形区溶解,为MCC的研究开创了新的思路。S. Wang等^[6]采用碱尿素体系溶解CNC,制备出具有良好生物相容性的透明有机膜。Y. Yang等^[7]采用碱尿素体系制备CNC溶液,通过湿法纺丝工艺制备出高拉伸强度、高结晶和高取向的CNC纤维。

本工作采用碱尿素体系制备MCC溶液,将其加入天然胶乳中,使MCC微晶在胶乳中原位析出,制备出MCC/NR复合材料,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,青岛双蝶集团股份有限公司产品;MCC,山东聊城鲁西药用辅料有限公司产品;氢氧化钠,天津市博迪化工股份有限公司产品;尿素,国药集团有限公司产品。

1.2 试验配方

MCC/NR 0,1,2,3,4/100,氧化锌 2,硬脂酸 2,硫黄 2.5,促进剂TBBS 1。

1.3 主要设备和仪器

DL-6175BL型开炼机,东莞宝轮精密检测仪器有限公司产品;VC-150T-3-FTMO-3-RT型真空平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-GS-MB型邵尔硬度计,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;AT-7000S型电子拉力

试验机,德国Zwick公司产品;Ultima IV型X射线衍射(XRD)仪,日本Rigaku公司产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

MCC/NR复合材料的制备过程分为3个步骤:

- (1) MCC的溶解;
- (2) MCC在天然胶乳中原位析出;
- (3) MCC/NR复合材料的成型加工。

将MCC在氢氧化钠溶液(质量分数为0.09)/尿素溶液(质量分数为0.13)/去离子水(质量分数为0.78)的低温溶解体系中溶解,再按照一定比例加入去离子水;将天然胶乳(固形物质量分数为0.62)加入该溶液中,最后加乙酸破乳、凝沉和过滤,干燥后待用。

胶料在开炼机上混炼。先将分散了MCC的NR在开炼机上塑炼12次,再加入氧化锌、硬脂酸和促进剂TBBS后左右各割3刀,加入硫磺再左右各割3刀,薄通6次后下片。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1) 物理性能测试。复合材料的邵尔A型硬度和拉伸性能均按相应的国家标准进行测试。

(2) XRD分析。复合材料的XRD谱采用XRD仪测试,采用Cu/K α 发射源,电压为40 kV,电流为40 mA,扫描速度为 $5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$,测试范围为 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 。

(3) SEM分析。复合材料的拉伸断面形貌采用SEM观察,拉伸断面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

MCC用量对MCC/NR复合材料物理性能的影响如表1所示。

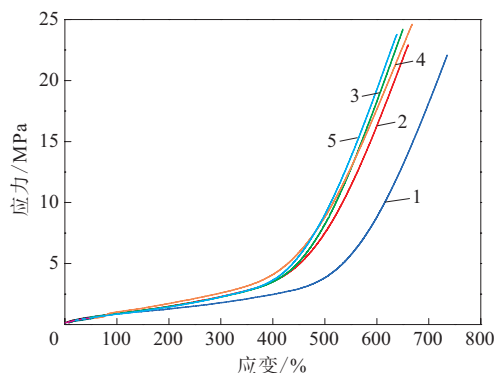
从表1可以看出,与未填充MCC的NR胶料相

表1 MCC用量对MCC/NR复合材料物理性能的影响

项 目	MCC用量/份				
	0	1	2	3	4
邵尔A型硬度/度	40	42	42	43	42
300%定伸应力/MPa	1.79	2.07	2.25	2.42	2.35
500%定伸应力/MPa	3.83	7.06	8.15	9.77	8.55
拉伸强度/MPa	22.08	22.27	24.21	24.34	22.94
拉伸伸长率/%	735	649	649	639	644

比,MCC/NR复合材料的硬度、定伸应力和拉伸强度增大,尤其是当MCC用量为2和3份时,MCC/NR复合材料的拉伸强度超过了24 MPa,其中MCC用量为3份时MCC/NR复合材料的拉伸强度更大,比纯NR胶料增大了10.2%,说明原位析出的MCC可以有效增大NR的拉伸强度。

MCC/NR复合材料的应力-应变曲线见图1。



MCC用量/份:1—0;2—1;3—2;4—3;5—4。

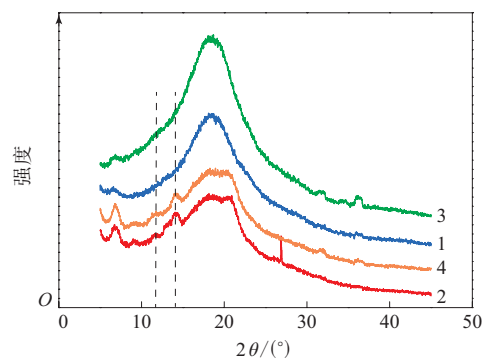
图1 MCC/NR复合材料的应力-应变曲线

从图1可以看出:NR胶料的应力在应变为500%时快速增大,这是NR的拉伸结晶引起的;MCC/NR复合材料的拉伸应力在应变为400%时就快速增大,这可能是由于MCC的诱导结晶或填料的相互作用造成的。

2.2 XRD分析

MCC/NR复合材料拉伸前后的XRD谱如图2所示。

从图2可以看出,未拉伸的NR胶料和MCC/NR复合材料的XRD谱线上没有出现明显的结晶峰,而拉伸后NR胶料和MCC/NR复合材料的XRD



1—NR拉伸前;2—NR拉伸400%;3—MCC/NR复合材料拉伸前;4—MCC/NR复合材料拉伸400%。

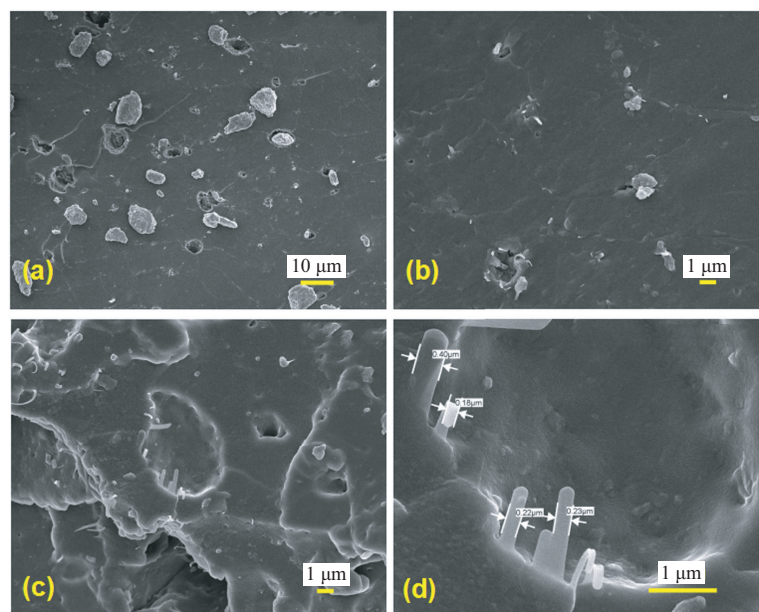
图2 MCC/NR复合材料拉伸前后的XRD谱

谱线均在 11.5° 和 14° 出现NR拉伸诱导的结晶峰,即NR拉伸诱导结晶有(200)和(201)晶面。另外,MCC/NR复合材料与NR胶料的结晶峰型和结晶度均没有明显区别,说明MCC的存在并没有对NR的拉伸结晶产生明显的影响。可以得出,MCC/

NR复合材料在应变为400%后拉伸应力明显增大并不是MCC诱导NR结晶所致。

2.3 SEM分析

MCC/NR复合材料拉伸断面形貌的SEM照片如图3所示。



(a)一(c)分别为MCC/NR复合材料断面不同区域的微观形貌;(d)为(c)的局部区域放大形貌。MCC用量为3份。

图3 MCC/NR复合材料拉伸断面形貌的SEM照片

从图3可以看出:MCC/NR复合材料中析出的MCC尺寸差异较大,大颗粒的直径约为 $10\ \mu\text{m}$,这些颗粒与NR基体的结合较差,易从NR基体中剥离出来;小颗粒的直径为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$,这些颗粒与NR基体的结合较好,对补强起主要作用。

从图3(c)和(d)还可以看出,一些具有长径比CNC纤维状颗粒在NR基体中析出,这些颗粒可能有利于提高MCC/NR复合材料的模量。

3 结论

(1)将CNC碱尿素溶液与天然胶乳混合,通过MCC在NR中的原位析出,制备出MCC/NR复合材料。与未填充MCC的NR胶料相比,MCC/NR复合材料的硬度和拉伸强度增大。

(2)SEM分析表明,原位析出的MCC尺寸不均一,大尺寸的MCC颗粒与NR基体的结合较差,小尺寸的MCC颗粒与NR基体的结合较好。

(3)析出的MCC形态也不均一,除了球形和棒

状颗粒外,还有纤维状颗粒。

参考文献:

- [1] Sun J, Liu X, Wang L, et al. Enhanced Reinforcement Efficiency in a Hybrid Microcrystalline Cellulose-SiO₂ Filler for the Tire Tread Composites[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 85 (1): 213-220.
- [2] Lam E, Male K B, Chong J H, et al. Applications of Functionalized and Nanoparticle-modified Nanocrystalline Cellulose[J]. Trends in Biotechnology, 2012, 30 (5): 283-290.
- [3] 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.
- [4] 章毅鹏,朱长风,桂红星,等. 纳米晶纤维素补强天然橡胶的研究[J]. 热带农业科学, 2008, 28 (3): 16-18.
- [5] Cai J, Zhang L, Liu S, et al. Dynamic Self-assembly Induced Rapid Dissolution of Cellulose at Low Temperatures[J]. Macromolecules, 2008, 41 (23): 9345-9351.
- [6] Wang S, Zhang R, Yang Y, et al. Strength Enhanced Hydrogels Constructed from Agarose in Alkali/Urea Aqueous Solution and Their Application[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331 (1): 177-184.

[7] Yang Y, Zhang Y, Lang Y, et al. Structure Development in the Condensed State of Cellulose Fiber Regenerated from Alkali

Complex Solution[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1555-1569.

收稿日期: 2019-07-17

Preparation and Properties of MCC/NR Composite

WU Yueqiao, LIU Xiaoling, DU Yu, SUN Jutao

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this work, the alkali urea solution of microcrystalline cellulose (MCC) was mixed with natural latex, then the MCC/natural rubber (NR) composite was prepared with in-situ precipitation of MCC, and the properties of the composite were studied. The results showed that, in-situ precipitated MCC could effectively improve the hardness and tensile strength of MCC/NR composite. However, the size and morphology of MCC were not uniform. The interfacial adhesion between small size MCC particles and NR matrix was good. It was found that the shapes of MCC particles were spherical, rodlike, and fibrous.

Key words: MCC; NR; composite; tensile strength

韩泰推出Dynapro MT2越野轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年11月4日报道如下。

韩泰轮胎(美国)公司Dynapro MT2(RT05)轮胎(见图1)是继Dynapro MT越野轮胎之后的新一代产品。



图1 韩泰Dynapro MT2轮胎

韩泰利用三维仿真软件和轮胎制造新工艺开发了Dynapro MT2的全地形防撞击胎面设计(Terrain Strike Tread Design)技术。轮胎胎面花纹更深、间隙更大,使轮胎在泥土、岩石、沙子和砂石路面上的牵引性得到优化。轮胎胎侧采用集成

连接系统来结合肩部和胎侧部位,提高轮胎整体刚度和牵引力,防止爆胎和越野磨损。

“我们很高兴为驾驶员提供一种特别设计的轮胎,它可以在最崎岖的地貌上,无论是在公路上还是在越野道路上行驶,”公司总裁Hosung Suh表示,“韩泰的新型可拆卸模技术提高了胎侧的耐久性能,使轮胎肩部和胎侧无缝连接,Dynapro MT2是下一代越野车的完美选择。”

Dynapro MT2轮胎是针对极端的越野性能而设计的,内置的石块喷射器、低而圆的胎肩花纹块以及均一的轮胎结构提供了较好的道路体验,也有助于降低轮胎噪声。Dynapro MT2轮胎在岩石上行驶时,其弧形胎面和胎侧护罩都能提供额外的咬合边缘以及相关结构,防止轮胎被刺穿。

“创新是韩泰所有高端产品开发的关键要素和驱动力,”韩泰营销战略总监Jong Jin Park表示,“SUV和轻型载重汽车市场发展强劲,Dynapro MT2应运而生,它实现了越野性能的完美平衡,同时保持了安静、舒适的驾驶体验。”

Dynapro MT2轮胎有40多种规格可供选择。

(朱 嘉摘译 黄家明校)