

纳米微晶纤维素对炭黑补强天然橡胶力学性能和动态性能的影响^{*}

古 菊^{**} 林 路 罗远芳 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 采用酸水解工业微晶纤维素(MCC)制备纳米微晶纤维素(NCC),将其与天然胶乳共凝沉,混炼时加入炭黑(CB),制备了天然橡胶(NR)/NCC/CB复合材料,研究了NR/NCC/CB和NR/NCC/CB/RH(间苯二酚-六亚甲基四胺络合物)复合材料的力学性能和动态性能,并与NR/CB体系的性能进行对比.结果表明NCC可以均匀分散在天然橡胶基体中,且依拉伸方向取向,随着NCC替代炭黑的份数增加,Payne效应减弱,说明NCC本身并不构成强的填料网络,NR/NCC/CB与NR/CB比较,前者整体的网络化程度减弱,体系的损耗因子变化不大,NCC的加入改善了NR/CB的力学性能和抗屈挠龟裂性能,降低压缩疲劳温升和压缩永久形变,当NCC取代5~20 phr CB后,仍然保持高耐磨炭黑补强天然橡胶的耐磨耗性能.动态力学性能显示NR/NCC/CB的玻璃化转变温度较NR/CB变化不大,0℃的 $\tan\delta$ 略有下降的同时60℃的 $\tan\delta$ 明显降低.NR/NCC/CB/RH体系的Payne效应较NR/NCC/CB明显减弱,力学性能、抗屈挠龟裂性能和耐磨耗性能进一步改善,体系的压缩疲劳温升和压缩永久形变更小.

关键词 纳米微晶纤维素,天然橡胶,炭黑,力学性能,动态性能

炭黑是橡胶工业最重要也是使用量最大的补强填料,但由于炭黑补强橡胶材料加工污染严重以及对石油的依赖性,因此对新型的橡胶补强材料及补强方法的研究与开发,成为全球橡胶工业关注的焦点,其中采用天然可降解高分子填料补强橡胶的研究日益增加^[1~3]. Bendahou^[4]等研究了不同纤维素形态对天然橡胶基体复合材料性能的影响,结果显示微原纤维素纤维的补强效果要比纤维素晶须好,原因可能是前者具有较大的长径比以及相互之间的缠绕,而且其表面的残留木质素、抽取物以及脂肪酸进一步增强了填料与橡胶基体的相互作用.棒状纳米微晶纤维素具有较大的长径比和比表面积(长度200~600 nm,直径30~60 nm),完善的结晶结构,经有机改性的纳米微晶纤维素仍保持完整的结晶结构,具有优异的力学性能和耐热性能^[5]. 章毅鹏^[6]采用氯气氧化降解法制备纳米晶纤维素(NCC),经超声波处理后与天然橡胶(NR)胶乳共凝沉制备NR/NCC复合材料,结果表明,NCC对天然橡胶有较好的补强作用,复合材料的储能模量提高,损耗因子下降,但对天然橡胶的热稳定性影响不大.

Bendahou等^[7]分别用纳米微晶纤维素和微原纤维素(microfibrillated cellulose, MFC)与天然橡胶胶乳共混,制备了以天然橡胶为基体的纳米复合膜材料.对该复合膜的研究表明,在玻璃化转变温度以上,加入纳米级纤维素粒子后,天然橡胶的刚性显著增加.

国内外在NCC补强NR的研究中,均未与炭黑补强的天然橡胶复合材料进行力学性能和动态性能的对比,本课题组在前期工作的基础上^[8~12],以工业用微晶纤维素为原料,采用酸水解法制备了棒状纳米微晶纤维素(NCC),将其与天然胶乳共凝沉,混炼时加入炭黑,制备了天然橡胶/纳米微晶纤维素/炭黑复合材料,本文研究了NCC部分取代CB对NR的微观形态、力学性能、混炼胶的加工性能、抗屈挠龟裂性能、动态压缩疲劳生热和永久变形、耐磨耗性能、动态力学性能的影响,并与加入5份RH的NR/NCC/CB/RH性能进行对比.揭示纳米微晶纤维素从填料网络、微观形态到黏弹行为对炭黑补强天然橡胶力学性能和动态性能的影响.

^{*} 2011-12-01 收稿,2012-01-19 修稿;国家自然科学基金(项目号 51173046)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:psjgu@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11377

1 实验部分

1.1 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 59.4%。微晶纤维素(MCC),工业品,广东高要市高丽助剂厂。纳米微晶纤维素(NCC),将 MCC 与 64% H_2SO_4 按固液比 1 g:11.2 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 约为 6,得到 NCC 悬浮液。炭黑 N330(CB),高耐磨中粒径炭黑,台湾中橡集团产品。硫酸(H_2SO_4),分析纯,广东省化学试剂工程技术研究开发中心。无水氯化钙($CaCl_2$),分析纯,天津市福晨化学试剂厂。间苯二酚-六亚甲基四胺络合物(RH),工业品,江苏国立化工科技有限公司。其它材料为市售工业品。

1.2 复合材料的制备

基本配方(phr), NR 100;填料总用量 45; NCC 变量, CB 变量;氧化锌 5;硬脂酸 2;促进剂 CZ 1.5;促进剂 DM 0.5;防老剂 4010NA 1.5;硫磺 1.5, RH 5。

1.2.1 天然橡胶/纳米微晶纤维素混合物的制备

将 NCC 悬浮液与天然胶乳按一定比例混合,置于烧杯中,在室温下用搅拌器搅拌 15 min,倒入洁净托盘中,用 10% 的 $CaCl_2$ 水溶液进行凝聚共沉,用清水冲洗共沉物 8 h,然后在鼓风烘箱中于 65℃ 干燥至恒重,得到天然橡胶/纳米微晶纤维素混合物,备用。

1.2.2 天然橡胶/纳米微晶纤维素/炭黑复合材料的制备

将制得的天然橡胶/纳米微晶纤维素混合物按基本配方在上海橡胶机械一厂生产的 XK-160 型 $\Phi 160$ 双辊开炼机上混炼,辊速比为 1:1.4。加料顺序为混合物→活化剂→炭黑(→RH)促进剂、防老剂→硫磺,三角包 5 次,薄通 6~8 次,均匀后下片。将混炼胶停放 24 h,采用优肯公司 UR-2030 硫化仪测定混炼胶的硫化曲线及正硫化时间 T_{90} ,测试温度为 143℃;采用深圳科盛机械有限公司生产的 KSHR100 型自动快速热压成型机进行混炼胶的硫化,硫化温度为 143℃,硫化时间为 T_{90} ,制得天然橡胶/纳米微晶纤维素/炭黑(NR/NCC/CB)复合材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 纳米微晶纤维素和复合材料微观形貌分析

将纳米微晶纤维素悬浮液超声处理后,用铜网制样,采用 Philip CM12 型透射电子显微镜观察。采用 LEO 1530 VP 扫描电子显微镜,选取复合材料硫化胶的液氮脆断面,喷金后观察断面形态。

1.3.2 复合材料的力学性能测试

硫化胶的拉伸强度按 GB/T528-1998 标准执行,试样为哑铃型,撕裂强度按 GB/T529-1999 标准执行,试样为直角形,测试仪器为优肯公司 U-CAN UT-2060 电子拉力机,拉伸速率为 500 mm/min。Shore A 型硬度按 GB/T531-1999 标准执行,测试仪器,XY-1 型橡胶硬度计。

1.3.3 混炼胶的加工性能分析

应变扫描,测试温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.05°~25°。测试仪器为 GOTTFERT VISCO-ELASTOGRAPH 016.04.0/209。

1.3.4 抗屈挠龟裂性能测试

按照 GB/T 13934-2006 进行屈挠龟裂测试(德墨西亚型),测试仪器为高铁公司 GOTECH GT-7011-D 屈挠试验机。

1.3.5 动态压缩疲劳生热性能测试

按照 GB/T 1687-1993 进行动态压缩疲劳生热性能测试。测试条件为试样高 25 mm、直径 17.8 mm 的圆柱体,负载力 24.5 kg,频率 30 Hz,应变双振幅 5.71 mm,测试时间 25 min。测试仪器为优肯公司 U-CAN UD-3801 压缩疲劳发热试验机。

1.3.6 耐磨耗性能测试

按照 GB/T 1689-1998 进行阿克隆磨耗测试,测试仪器,高铁公司 GOTECH GT-7012-A AKRON ABRASION TESTER。

1.3.7 动态力学性能(DMA)分析

测试条件为频率 10 Hz,温度 -100~100℃,升温速率 2.5 K/min,采用拉伸夹具。测试仪器为德国 GABO 公司 EPLEXOR 500N 型动态热机械分析仪。

2 结果与讨论

2.1 纳米微晶纤维素的透射电镜照片

图 1 是纳米微晶纤维素的 TEM 照片。从照片可知,NCC 是直径 30~60 nm,长度 200~600 nm 的棒状结构。

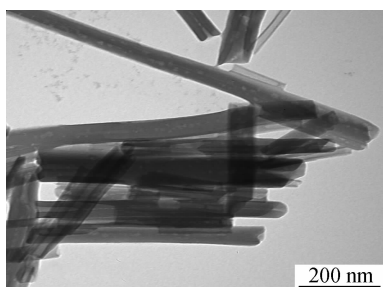


Fig. 1 TEM photo of NCC

2.2 复合材料的形态

图2是NR/NCC/CB(a)和NR/NCC/CB/RH(b)复合材料液氮脆断面的SEM照片.从图中可以看到,棒状的纳米微晶纤维素在天然橡胶基体中具有较好的分散,断面看到的是纳米微晶纤维素的截面,说明其依拉伸方向取向.

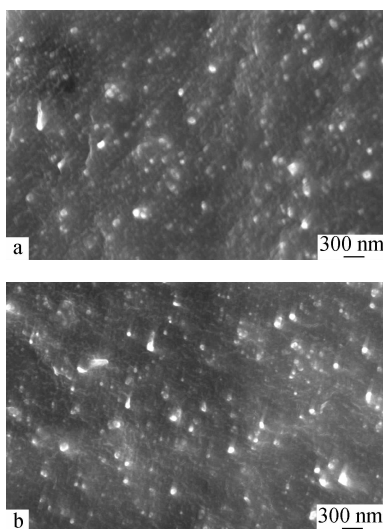


Fig. 2 SEM photos of NR/NCC/CB and NR/NCC/CB/RH composites: (a) NR/NCC/CB (100/10/35) and (b) NR/NCC/CB/RH (100/10/35/5)

2.3 复合材料的力学性能

NR/NCC/CB与NR/NCC/CB/RH复合材料的力学性能示于图3.从图3(a)可见,NCC逐步取代炭黑使得复合材料的300%定伸应力持续下降.加入RH后,复合材料的定伸应力明显提高,且随NCC用量的增加变化不大,基本保持炭黑补强天然橡胶的性能.图3(b)显示,NCC取代5~25 phr炭黑后,基本保持炭黑补强天然橡胶的拉伸强度,达31 MPa以上,加入RH后,复合材料的拉伸强度略有上升.图3(c)说明复合材料的撕裂强度随NCC用量的增加呈先增大后减小的趋势,在NCC/CB用量比为15 phr/30 phr时达到最大值65.25 kN/m,加入RH后,最大值达到75.89

kN/m,撕裂强度显著提高,趋势不变.图3(d)可以看出,NCC取代CB后,明显增加CB补强NR的扯断伸长率,且随NCC替代炭黑量的增加而增大,当NCC替代15 phr炭黑时,复合材料的扯断伸长率由仅填充炭黑时的459%提高到526%,加入RH后,扯断伸长率基本保持CB补强NR的性能.图3(e)显示NCC逐步取代炭黑后,复合材料的永久变形减小,NCC用量为5 phr时,永久变形达到最低值,由CB补强NR的36%下降至29%,RH的加入永久变形进一步降低,保持在30%以下,均低于纯NR/CB.从图3(f)可知,NCC部分取代CB后,复合材料的硬度变化不大,与CB补强NR的硬度(58)相当.加入RH后硬度增加,但随NCC用量的增加由CB补强NR的66渐降至60.

由力学性能分析可知,NCC部分替代炭黑后,天然橡胶复合材料的力学性能得到保持或略有提高.说明NCC作为一种具有纳米尺寸和棒状几何结构的天然高分子材料对天然橡胶具有良好的补强效果.另外,RH的加入有助于提高复合材料的力学性能.这主要是因为RH既可以与填料表面的羟基等反应性基团形成化学键合,又可以在橡胶硫化过程中参与橡胶分子链的硫化交联,因此在填料和橡胶基体间起到连接作用,提高了二者的结合力.并且RH在橡胶基体中原位生成的酚醛树脂能够提高纳米复合材料的强度、模量和硬度,降低拉伸永久变形.

2.4 混炼胶的加工性能

不同NCC与CB配比的NR复合材料混炼胶的弹性模量 G' 、黏性模量 G'' 和损耗因子 $\tan\delta$ 与双倍应变振幅的对数的关系曲线示于图4.由图4(a)可见,随着应变的增大,复合材料混炼胶的 G' 都呈现非线性下降,即Payne效应.混炼胶中的炭黑形成较强的填料网络,随着应变的增大,炭黑的填料网络被破坏,从而导致模量的下降.当应变增大至一定值后,填料网络被完全破坏, G' 不再下降.NCC少量替代炭黑时,混炼胶的 G' 有轻微提高.这是因为NCC在加入量较少时,对占填料用量比例较大的炭黑所构成的填料网络的影响较小,且NCC本身的刚性棒状结构有利于提高混炼胶的模量.从图中可以看到,当NCC替代炭黑的份数增大后,Payne效应减弱,说明NCC的含量增加后,它本身并不构成较强的填料网络,且它的存在影响了炭黑网络,这就使得填料整体的网络化

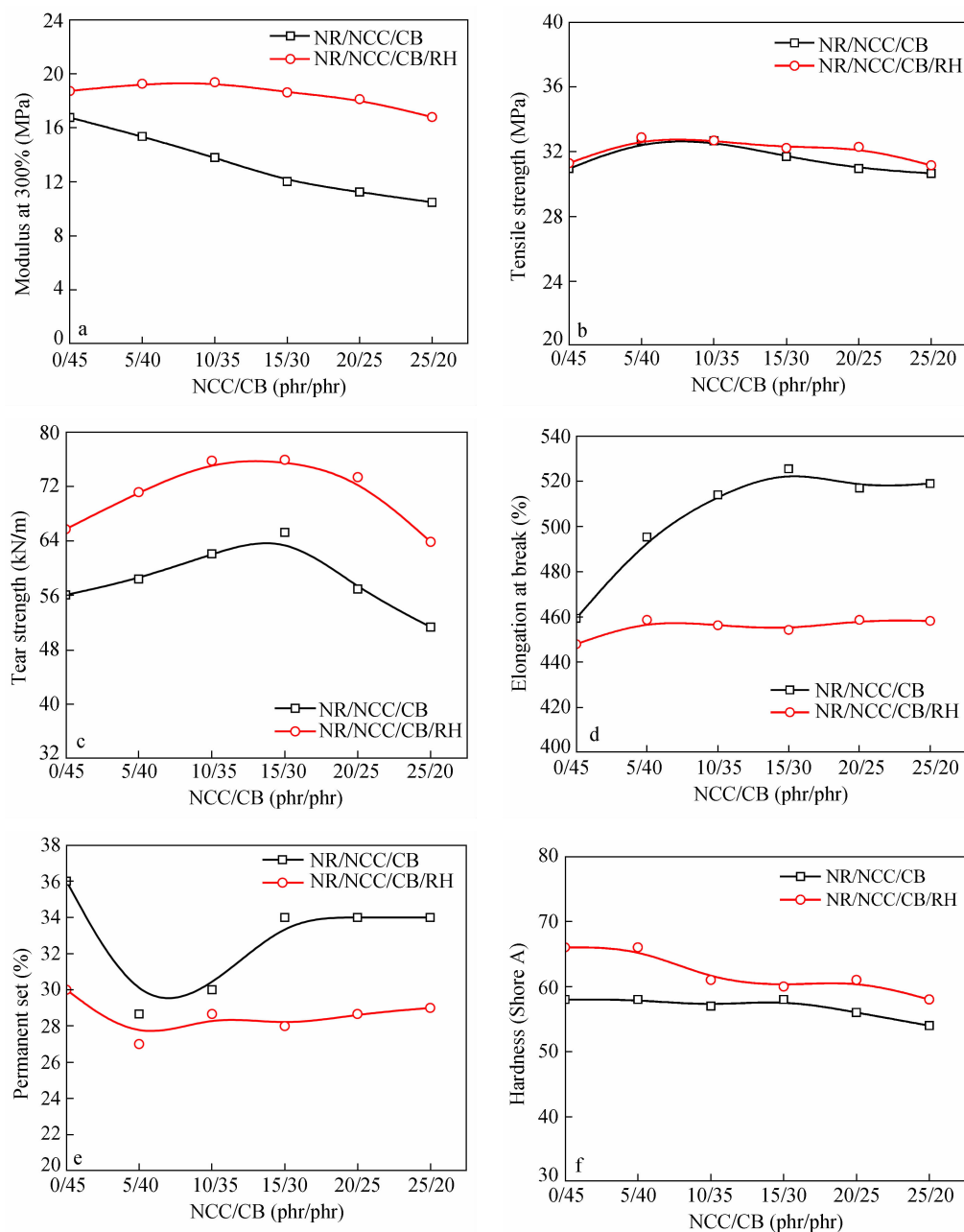


Fig. 3 Mechanical properties of NR/NCC/CB and NR/NCC/CB/RH composites

程度减弱。

黏性模量是材料的不可逆变形所需要的能量,它主要是由填料网络的打破与重建控制的。从图4(b)可见,随着应变的增大,复合材料混炼胶的 G'' 都呈现非线性下降,这是因为损耗模量取决于与应变振幅有关的网络的打破和重建速率。应变振幅较小时,填料网络被打破后容易重建, G'' 下降较慢;应变振幅增大到一定值后,填料网络的重建变得困难,使 G'' 大幅下降。NCC替代炭黑的份数增大后, G'' 有所减小,这也说明NCC增加到一定值会使填料网络化程度减小。

损耗因子 $\tan\delta$ 为黏性模量与弹性模量的比值。在给定输入功的情况下, $\tan\delta$ 是转化成热量的功与返还系统的功的比值。随着应变的逐渐增大,填料网络的打破与重建及橡胶分子链与填料之间的摩擦逐渐增多, $\tan\delta$ 逐渐增大。由图4(c)可见,NCC的加入对复合材料的损耗因子的影响不大。

图5是不同NCC与CB配比的NR/NCC/CB/RH复合材料混炼胶的弹性模量、黏性模量和损耗因子与双倍应变振幅的对数的关系曲线。由图可见,加入5 phr RH后,复合材料混炼胶的 G' , G'' 都有所降低,Payne效应减弱。而NCC取代5~

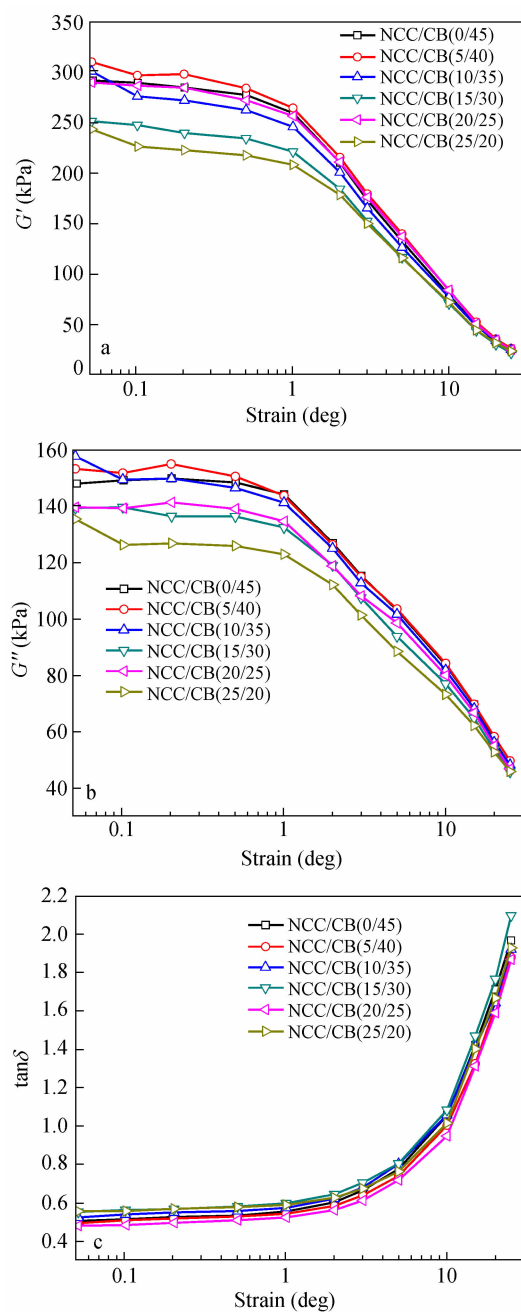


Fig. 4 Plots of G' (a), G'' (b) and $\tan\delta$ (c) versus strain for NR/NCC/CB composites

25 phr CB 后对体系 $\tan\delta$ 的影响不大。

2.5 动态压缩疲劳生热性能

复合材料的压缩疲劳生热性能是在压缩疲劳发热试验机上进行测试。试验机对一定尺寸及形状的橡胶样品施加固定频率和固定振幅的振荡压缩压力,由与样品底部接触的热电偶测量样品温度的变化。

在极限动态条件下的使用过程中,由于橡胶分子链间存在内摩擦力,橡胶材料会出现生热现

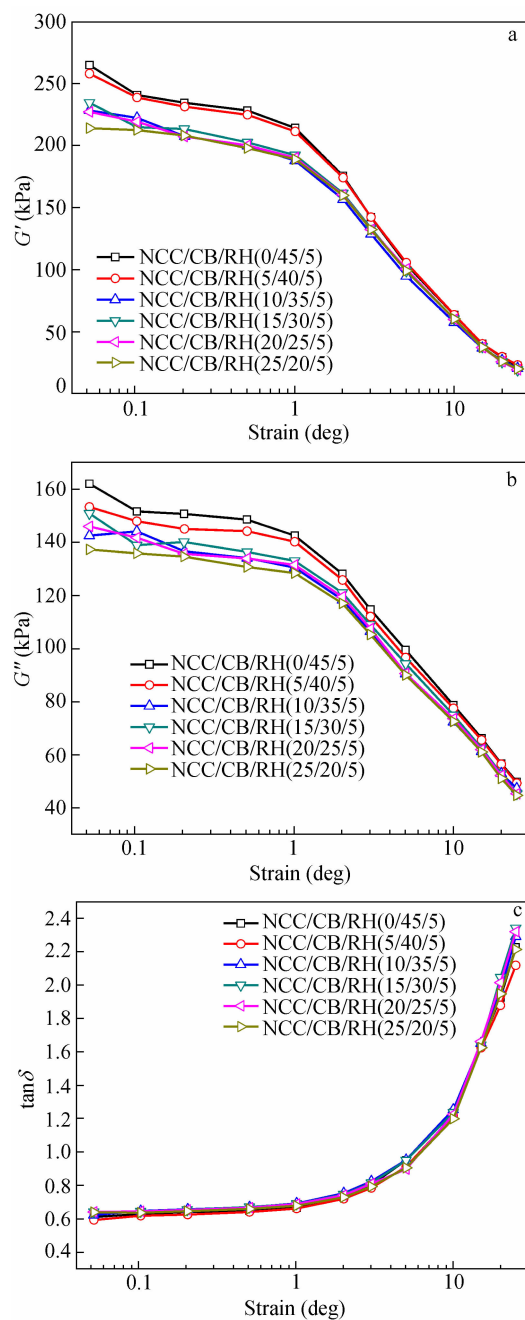


Fig. 5 Plots of G' (a), G'' (b) and $\tan\delta$ (c) versus strain for NR/NCC/CB/RH composites

象,直观表现为橡胶材料的温度升高。对于有填料填充的橡胶复合材料而言,在一定频率的周期性的压缩力下,填料网络不断地打破和重建导致较高的能量以热的形式损失。同时,填料与填料间、填料与橡胶分子链间的摩擦也会引起热量的产生^[13]。

图6描述的是 NR/NCC/CB 与 NR/NCC/CB/RH 复合材料的压缩疲劳温升与 NCC/CB 用量比之间的关系。从图中可以看到,仅由炭黑填充的天

然橡胶复合材料的温升为 16.2℃,当 NCC 替代 10 phr 炭黑时,复合材料的温升达到最低值 13.0℃,降低约 20%。之后温升随替代量增加而上升,但上升幅度不大。这可能是因为 NCC 用量较少时能够均匀分散于复合材料中,弱化了主要由炭黑形成的填料网络,从而减小了复合材料中由填料间摩擦和填料网络不断打破和重建造成的能量损耗;NCC 用量继续增加,则 NCC 出现团聚, NCC 粒子间的摩擦生热也逐渐增加。从图中还可以看到,加入 RH 后,复合材料整体的压缩疲劳温升下降,这是因为 RH 增强了填料与橡胶之间的结合力,减小了填料粒子与橡胶分子链间的摩擦,从而降低了压缩疲劳过程中复合材料内部的能量损耗,提高了复合材料的动态疲劳性能。随着 NCC 替代炭黑的量增加, NR/NCC/CB/RH 复合材料的温升呈现下降趋势。当 NCC 替代炭黑的量为 20 phr 时,复合材料的温升由未加 RH 的 14.3℃降低至加入 RH 的 6.2℃。这也说明 RH 对 NCC-NR 界面的改性效果优于对 CB-NR 界面的改性效果。

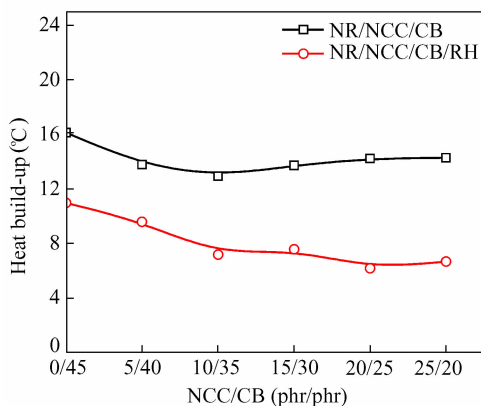


Fig. 6 Heat build-up at dynamic compression of NR/NCC/CB and NR/NCC/CB/RH composites

NR/NCC/CB 与 NR/NCC/CB/RH 复合材料的压缩疲劳永久形变示于图 7。从图中可以看到,虽然 NR/NCC/CB 复合材料的永久形变随 NCC 用量的增加而有所上升,但永久形变值都未超过 6.1%。加入 RH 后,复合材料的永久形变随 NCC 用量的增加反而大体上呈现下降趋势。当 NCC 取代炭黑的量为 25 phr 时永久形变达到最低值 3.5%。这说明 RH 增强了填料体系与橡胶基体之间的相互作用,且同样也说明 RH 对 NCC 的作用效果与对炭黑的相比更为明显。

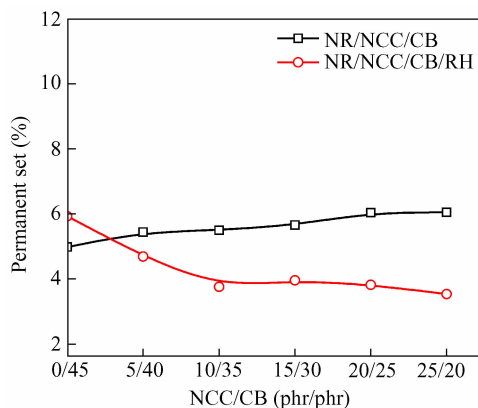


Fig. 7 Permanent set at dynamic compression of NR/NCC/CB and NR/NCC/CB/RH composites

2.6 抗屈挠龟裂性能测试

抗龟裂的引发和增长是橡胶材料在动态条件应用中的一个重要性能。橡胶材料的抗龟裂性能要达到一定程度才能符合长期使用的要求。图 8 是不同 NCC/CB 用量比的 NR/NCC/CB 复合材料在屈挠试验中达到一级~六级龟裂所需的屈挠千周数。从图中可以看到,当 NCC 替代炭黑的量为 5 phr 和 10 phr 时,复合材料的一级龟裂屈挠千周数都高于仅由炭黑补强的天然橡胶材料,说明 NCC 能够提高复合材料的抗起始龟裂性能。对于三级和六级龟裂, NCC 替代炭黑的量为 5 phr 时,复合材料的抗屈挠龟裂性能最佳;替代量为 10 phr 时,复合材料的屈挠千周数也依然高于仅由炭黑填充的天然橡胶复合材料。随着 NCC 用量的继续增加,复合材料的抗屈挠龟裂性能持续下降。这是因为 NCC 用量较少的时候,它在橡胶中的分散性较好,对橡胶的补强效果也较好,有利于阻止裂纹产生和增长,但当用量逐渐增加时, NCC 会出现局部的团聚,阻止裂纹的产生和增长的能力不断下降。

2.7 耐磨耗性能测试

耐磨耗性能是橡胶材料的一项重要性能指标。一般认为,橡胶的磨耗机理不仅涉及材料的机械破坏,如疲劳损坏、扯断、撕裂等,而且还涉及机械-化学和热-化学过程,且与填料之间具有极为密切的关系^[14,15]。一般认为,填料粒子尺寸是影响磨耗性能的最重要参数之一,填充高比表面积炭黑的硫化胶通常具有较高的耐磨性能,比表面积达到一定值后,耐磨性能不会再进一步提高,甚至还会下降^[16]。同时,硫化胶的耐磨耗性能也受到橡胶—填料相互作用的影响。

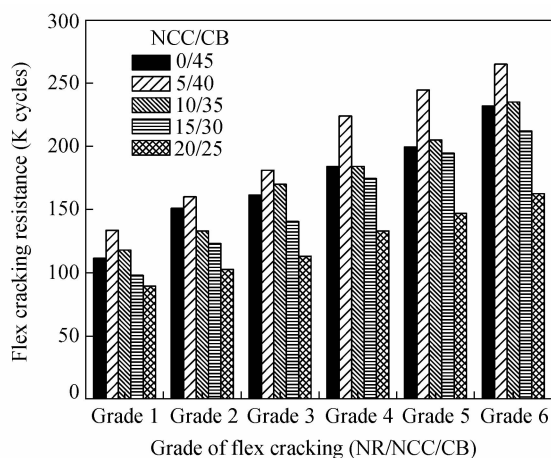


Fig. 8 Flex cracking resistance of NR/NCC/CB composites

图9是NR/NCC/CB与NR/NCC/CB/RH复合材料的阿克隆磨耗量与NCC/CB用量比之间的关系.当NCC取代炭黑的量为5~20 phr时,NR/NCC/CB复合材料的磨耗量变化不大,说明NCC部分取代高耐磨炭黑N330并未对天然橡胶复合材料的耐磨耗性能产生不利影响;当NCC取代炭黑的量达到25 phr时,磨耗量明显增加,这是高填充后,NCC团聚所致.加入RH后,复合材料的磨耗量降低,耐磨耗性能提高,即使NCC取代CB达25 phr,材料的磨耗仍低于CB补强的NR,这主要是因为RH在胶料内起到了黏合填料及橡胶网络的作用,使填料与基体间的相互作用增强,有利于阻碍裂纹的产生,支化裂纹,进而提高材料耐磨耗性能.

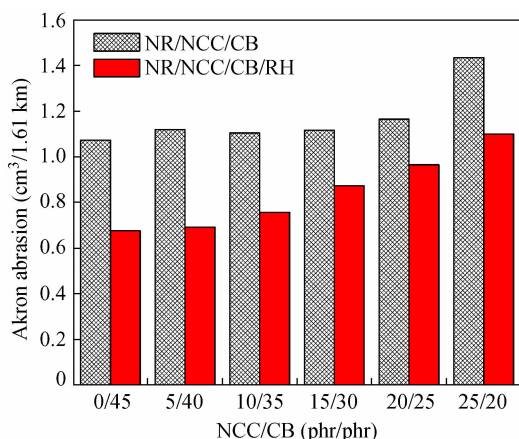


Fig. 9 Abrasion loss of NR/NCC/CB and NR/NCC/CB/RH composites

2.8 动态力学性能(DMA)

动态力学分析是聚合物材料的一个重要分析项目,可以考察在不同频率或温度下材料的储能

模量、损耗模量及损耗因子等随温度变化的情况.这些参数能够反映出材料在不同温度和频率下对外界动态应力的响应情况.

图10是NR/NCC/CB复合材料的储能模量与温度的关系曲线.与仅填充炭黑的天然橡胶复合材料相比,NCC取代炭黑的量为5份时,复合材料在玻璃态的储能模量有所下降;当取代量大于等于10份时,储能模量上升.

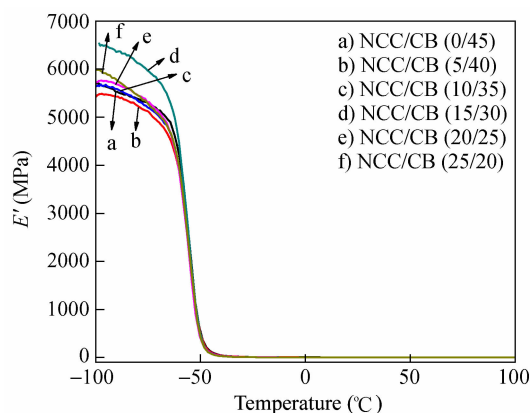
Fig. 10 $E'-T$ curves of NR/NCC/CB composites

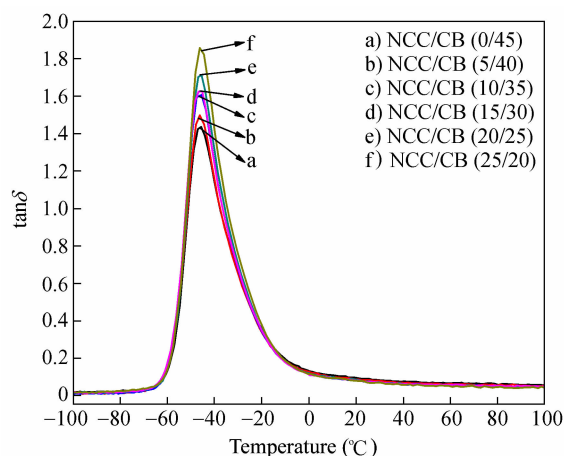
图11是NR/NCC/CB复合材料的损耗因子与温度的关系曲线,表1是该曲线的数据分析.从图和表中可以看到,随着NCC取代炭黑的量增加,复合材料的 $\tan\delta$ 峰值整体上呈现一个上升的趋势.复合材料的玻璃化转变温度变化不大.

在一定频率范围下,0°C附近的 $\tan\delta$ 可用来表征橡胶材料的抗湿滑性能,该值越高,橡胶材料作为轮胎胎面的抗湿滑性能越好;50~70°C的 $\tan\delta$ 值表征橡胶材料的滚动阻力,该值越低,则橡胶材料的滚动阻力越低.本实验的测试频率为10 Hz,采用0°C时的 $\tan\delta$ 来表征复合材料的抗湿滑性,60°C时的 $\tan\delta$ 来表征复合材料的滚动阻力.由表1可以看到,以NCC部分替代炭黑后,复合材料0°C和60°C的 $\tan\delta$ 值都有所降低,说明NCC的加入降低了复合材料的抗湿滑性,但同时也降低了滚动阻力.

Table 1 Data of the $\tan\delta-T$ curves of NR/NCC/CB composites

NCC/CB	T_g (°C)	$\tan\delta$ (0°C)	$\tan\delta$ (60°C)
0/45	-45.7	0.13183	0.06607
5/40	-46.3	0.12815	0.06446
10/35	-45.5	0.11840	0.05424
15/30	-45.5	0.11611	0.05359
20/25	-45.3	0.11071	0.05495
25/20	-46.3	0.11582	0.04711

图12是NR/NCC/CB/RH复合材料的储能

Fig. 11 $\tan\delta$ - T curves of NR/NCC/CB composites

模量与温度的关系曲线. 与 NR/NCC/CB 复合材料不同,在玻璃态下,随着 NCC 替代炭黑的量的增加,NR/NCC/CB/RH 复合材料的储能模量整体呈现下降的趋势.

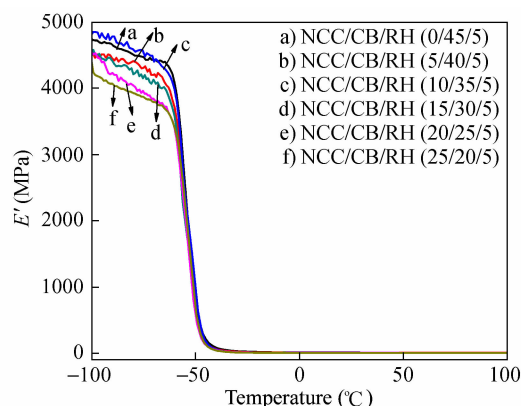
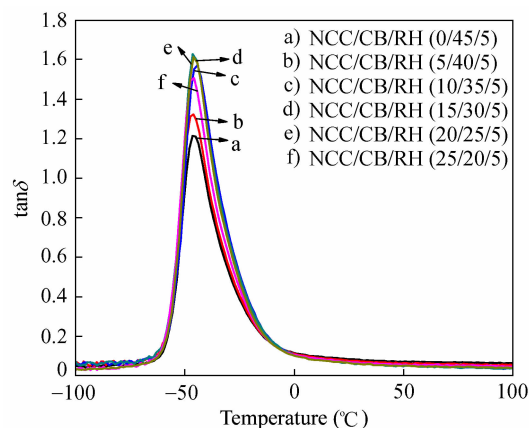
Fig. 12 E' - T curves of NR/NCC/CB/RH composites

图 13 是 NR/NCC/CB/RH 复合材料的损耗因子与温度的关系曲线,表 2 是该曲线的数据分析. 可见加入 NCC 后,复合材料的 $\tan\delta$ 峰值提高, T_g 变化不大. 加入 NCC 后,复合材料在 0°C 的 $\tan\delta$ 变化不大,但 60°C 时的 $\tan\delta$ 值明显下降. 说明对该复合材料而言,用 NCC 部分替代炭黑后,

Table 2 Data of the $\tan\delta$ - T curves of NR/NCC/CB/RH composites

NCC/CB/RH	T_g (°C)	$\tan\delta$ (0°C)	$\tan\delta$ (60°C)
0/45/5	-46.4	0.11706	0.07053
5/40/5	-46.0	0.11503	0.06410
10/35/5	-44.7	0.10738	0.04762
15/30/5	-46.3	0.10638	0.04867
20/25/5	-45.7	0.10787	0.05540
25/20/5	-46.0	0.10481	0.04767

Fig. 13 $\tan\delta$ - T curves of NR/NCC/CB/RH composites

复合材料的抗湿滑性未产生明显变化而滚动阻力显著降低.

3 结论

对于 NR/NCC/CB 和 NR/NCC/CB/RH 2 种复合材料,SEM 分析显示 NCC 在 2 种复合材料中都有良好的分散,且依拉伸方向取向.

NCC 部分取代炭黑后,2 种复合材料的力学性能都有所提高,当 NCC 与炭黑用量比为 15 phr/30 phr 时,2 种复合材料的撕裂强度最高;用量比为 5 phr/40 phr 时,永久变形最低. RH 能够提高复合材料的力学性能.

随着 NCC 替代炭黑的份数增加,体系的 Payne 效应减弱,说明 NCC 本身并不构成较强的填料网络,且它的存在影响了炭黑网络,使填料整体的网络化程度减弱,同时对复合材料的损耗因子影响不明显.

NCC 部分取代炭黑后,NR/NCC/CB 复合材料的压缩疲劳温升降低,永久形变有所增加但未超过 6.1%. 加入 RH 后,复合材料的压缩疲劳温升和永久形变都降低,且都随 NCC 取代炭黑量的增加而下降.

NCC 替代 5 phr 炭黑时,复合材料的抗屈挠龟裂性能最优.

NCC 取代 5 ~ 20 phr 炭黑后,NR/NCC/CB 复合材料的磨耗量变化不大. RH 的加入可以明显改善复合材料的磨耗性能.

随着 NCC 替代炭黑量的增加,两种复合材料的玻璃化转变温度变化不大,抗湿滑性略有下降的同时滚动阻力明显降低.

REFERENCES

- 1 Nair K G, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 657 ~ 665
- 2 Rabea E I, Badawy M E T, Stevens C V, Smaghe G, Steurbaut W. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6): 1457 ~ 1465
- 3 Eichhorn S J, Dufresne A, Aranguren M. *J Mater Sci*, 2010, 45(1): 1 ~ 33
- 4 Bendahou A., Kaddami H, Dufresne A. *Eur Polym J*, 2010, 46: 609 ~ 620
- 5 Wang N, Ding E Y, Cheng R S. *Polymer*, 2007, 48(12): 3486 ~ 3493
- 6 Zhang Yipeng(章毅鹏), Zhu Changfeng(朱长风), Gui Hongxing(桂红星), Liao Jianhe(廖建和). *Chinese Journal of Tropical Agriculture* (热带农业科学), 2008, 28(3): 16 ~ 18
- 7 Bendahou A, Kaddami H, Dufresne A. *Eur Polym J*, 2010, 46(4): 609 ~ 620
- 8 Gu Ju(古菊), Li Xionghui(李雄辉), Jia Demin(贾德民), Luo Yuanfang(罗远芳), Cheng Rongshi(程镭时). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (7): 595 ~ 599
- 9 Gu Ju(古菊), Jia Demin(贾德民), Luo Yuanfang(罗远芳), Li Xionghui(李雄辉). *The Chinese Invention Patents* (中国发明专利), 200810219532. 9. 2009-04-22
- 10 Gu Ju(古菊), Lin Lu(林路), Xu Suhua(徐苏华), Luo Yuanfang(罗远芳), Jia Demin(贾德民). *The Chinese Invention Patents* (中国发明专利), 201010522109. 3. 2011-02-16
- 11 Xu S H, Gu J, Luo Y F, Jia D M. *Expre Polym Lett*, 2012, 6(1): 14 ~ 25
- 12 Xu Suhua(徐苏华), Gu Ju(古菊), Luo Yuanfang(罗远芳), Jia Demin(贾德民). *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2011, 28(6): 1 ~ 6
- 13 Maridass B, Gupta B R. *J Elastomers Plast*, 2006, 38(3): 211 ~ 229
- 14 Wang M, Kautsch J. *Gummi Kunstst*, 2008, 61(4): 159 ~ 165
- 15 Wang Mengjiao(王梦蛟). *Tire Industry* (轮胎工业), 2007, 27(12): 712 ~ 720
- 16 Cotton G R, Dannenberg E M. *Tire Sci Techno*, 1974, 2(3): 211 ~ 228

THE EFFECTS OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE IN THE MECHANICAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF NATURAL RUBBER REINFORCED BY CARBON BLACK

Ju Gu, Lu Lin, Yuan-fang Luo, De-min Jia

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Nanocrystalline cellulose (NCC) is prepared by hydrolysis of microcrystalline cellulose (MCC) with acid. Natural rubber (NR)/NCC compound co-coagulates with NR latex and NCC suspension. Carbon black (CB) is added to NR/NCC composite in the blending process. The mechanical and dynamic properties of NR/NCC/CB, NR/NCC/CB/RH (resorcinol- hexamine complex) and NR/CB were investigated. The results show that NCC disperses uniformly and orientates to the stretching direction in the NR matrix. The Payne effect weakens with the increase of NCC fraction. It indicates that NCC doesn't form a strong filler net and the total filler net in NR/NCC/CB is reduced in comparison with that of NR/CB. At the same time the variation of $\tan\delta$ is not obvious. The addition of NCC can improve the mechanical property and the resistance to flex cracking of NR/CB and lower the heat build-up and the permanent set of dynamic compression. The abrasion resistance keeps constant when NCC is replaced by 5 ~ 20 phr of CB. DMA shows that the variation of T_g is not obvious, and the $\tan\delta$ at 0°C descends slightly while the $\tan\delta$ at 60°C descends obviously. The Payne effect of the NR/NCC/CB/RH system weakens sharply in comparison with that of the NR/NCC/CB system. And the mechanical property, the resistance to flex cracking and the abrasion resistance improve tremendously. At the same time, the heat buildup and the permanent set of the dynamic compression decrease further.

Keywords Nanocrystalline cellulose, Natural rubber, Carbon black, Mechanical properties, Dynamic properties