

# 偶联剂Si69改性秸秆纳米纤维素对炭黑补强天然橡胶性能的影响

鄢冬<sup>1</sup>, 黄仕文<sup>1,2</sup>, 古菊<sup>1\*</sup>

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 516040; 2. 广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510530)

**摘要:**采用偶联剂Si69对棒状秸秆纳米纤维素(SNC)进行改性,得到改性棒状秸秆纳米纤维素(MSNC),研究MSNC对炭黑(CB)补强天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:MSNC与橡胶基体的相容性较好;与CB/SNC/NR复合材料相比,CB/MSNC/NR复合材料的交联密度较大,能在保持较好抗湿滑性能的同时降低滚动阻力,具有更强的交联网络和更多的受限橡胶分子,热稳定性更好;用量比为35/10/100的CB/MSNC/NR复合材料物理性能最佳。

**关键词:**偶联剂Si69;改性秸秆纳米纤维素;炭黑;补强;天然橡胶

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+1/+3</sup>; TQ332

**文章编号:** 1000-890X(2019)06-0422-08

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0422

秸秆是自然界中丰富的农作物副产品,大部分被废弃,只有部分用于纸张、工业能源、乙醇和甲烷等的工业生产<sup>[1-3]</sup>。近年来科研人员把秸秆纤维素用于增强塑料<sup>[4]</sup>,获得良好的效果,但鲜有替代炭黑(CB)补强橡胶的相关研究报道。从秸秆中提取纳米纤维素用于补强橡胶不仅可以拓宽秸秆的应用范围,提高经济效益,还可以替代不可再生CB<sup>[5]</sup>,在保持CB补强橡胶力学性能的同时改善其他性能。

由于与天然橡胶(NR)极性差别大,纳米纤维素与NR基体的界面结合以及在NR基体中的分散性均较差,常用改性剂对纳米纤维素进行表面改性<sup>[6-7]</sup>,以增强其与NR基体的相互作用以及在NR基体中的分散性。

本工作采用偶联剂Si69{双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物}对棒状秸秆纳米纤维素(SNC)进行改性,得到改性棒状秸秆纳米纤维素(MSNC),研究CB/(M)SNC用量比对CB/(M)SNC/NR复合材料结构与性能的影响,通过分析复合材料的交联密度、物理性能、动态力学性能和热性能,考察

SNC和MSNC与NR基体的相互作用,研究SNC和MSNC对NR的补强作用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,烟胶片,广州广橡企业集团有限公司广州第十一橡胶厂产品;天然胶乳,固形物质量分数为0.594,云南天然橡胶产业股份有限公司产品;秸秆,回收废弃物;炭黑N330,广州橡胶工业制品研究所有限公司提供;偶联剂Si69,天津化学试剂有限公司产品;亚氯酸钠,分析纯,西亚化工股份有限公司产品;氢氧化钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂产品;过氧化氢和硫酸,分析纯,广州化学试剂厂产品;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1.5,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.5,促进剂DM 0.5,填料 变品种、变用量。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型两辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;KSHR100T型热压成型机,东莞科盛机械有限公司产品;UR-2030型无转子硫化仪和U-CAN UT-2060型电子拉力机,中国台湾优肯科

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51173046);广州市科技计划项目(201607010208)

**作者简介:** 鄢冬(1993—),男,湖北武汉人,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料的制备、结构与性能研究。

\*通信联系人(psjgu@scut.edu.cn)

股份有限公司产品; ZEISS EVO18型扫描电子显微镜(SEM), 德国卡尔蔡司公司产品; Vector33型傅里叶红外光谱(FTIR)仪, 德国布鲁克光谱仪器公司产品; DMA Q800型动态力学分析(DMA)仪、Q5000型热重(TG)分析仪和Q2000型差示扫描量热(DSC)仪, 美国TA公司产品。

#### 1.4 试样制备

##### 1.4.1 SNC

将一定质量的秸秆粉末和质量分数为0.01的亚氯酸钠溶液置于80℃的油浴锅中反应100 min, 把反应液离心处理, 将离心物和质量分数为0.15的氢氧化钠溶液置于温度为100℃的烧瓶中反应90 min, 离心水洗处理后, 加入质量分数为0.3的过氧化氢并于70℃下超声30 min, 离心洗涤后, 用质量分数为0.65的硫酸溶液酸解, 离心水洗后调pH值至6~7, 得SNC悬浮液。

##### 1.4.2 MSNC

超声辅助SNC分散在无水乙醇中, 分散均匀后加入三口烧瓶中备用。将占纤维素质量0.20的偶联剂Si69滴加到质量分数为0.75的乙醇溶液中, 于常温下搅拌水解1 h, 将偶联剂Si69乙醇溶液和SNC乙醇溶液在三口烧瓶中反应2 h, 反应后用无水乙醇多次洗涤离心以除去多余的偶联剂Si69, 再用离心水洗调pH值至6~7, 得MSNC悬浮液。

##### 1.4.3 (M)SNC/NR混合物

将(M)SNC悬浮液与一定比例的天然胶乳共混, 超声振荡搅拌5 min, 使混合物分散均匀, 然后用搅拌器继续搅拌15 min左右, 倒在洁净的聚四氟乙烯膜上, 放入鼓风烘箱中, 温度设定为65℃, 烘干至质量恒定, 得到(M)SNC/NR混合物<sup>[8]</sup>, 储存备用。

##### 1.4.4 CB/(M)SNC/NR复合材料

将NR与(M)SNC/NR混合物(制备CB/NR复合材料时不加)在两辊开炼机上塑炼, 辊速比为1:1.4, 然后依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂CZ和DM、防老剂4010NA、CB、硫黄, 混炼均匀后, 薄通4—6次下片, 混炼胶停放24 h。测定混炼胶硫化曲线, 确定适宜的硫化温度和 $t_{90}$ ; 采用热压成型机对混炼胶进行硫化, 硫化条件为146℃ $\times t_{90}$ , 制得CB/(M)SNC/NR和CB/NR复合材料。

#### 1.5 测试分析

##### 1.5.1 FTIR分析

将干燥的SNC和MSNC粉末分别与溴化钾研磨压片, 采用FTIR仪进行扫描, 扫描频率 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。测试前, 需对MSNC进行索氏抽提, 直到抽提液中检测不出偶联剂Si69为止。

##### 1.5.2 TG分析

用TG分析仪对(M)SNC进行TG分析, 氮气保护, 升温速率 10℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度 25~600℃。

##### 1.5.3 SEM分析

将硫化胶试样脆断面喷金后用SEM测试, 观察复合材料的微观形貌。

##### 1.5.4 交联密度测算

采用平衡溶胀法测定硫化胶试样的交联密度, 先测定试样的初始质量 $m_0$ 和密度 $\rho_r$ , 然后试样在正己烷(密度 $\rho_s$ 为0.660  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )中浸泡3 d, 达到溶胀平衡后取出, 擦干试样表面试剂并称质量( $m_1$ ), 将试样放入鼓风烘箱中烘干至恒质量( $m_2$ )。溶胀后试样体积分数 $V_r$ 按下式计算:

$$V_r = \frac{m_0 \times \phi \times (1 - \alpha) / \rho_r}{m_0 \times \phi \times (1 - \alpha) / \rho_r + (m_1 - m_2) / \rho_s} \quad (1)$$

式中,  $\phi$ 为试样中橡胶质量分数,  $\alpha$ 为试样溶胀后减小的质量分数。

试样的交联密度 $V_c$ 根据Flory-Rehner公式计算:

$$V_c = -\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s(V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (2)$$

式中,  $V_s$ 为正己烷的物质的量体积,  $\chi$ 为NR与正己烷的相互作用因数。

##### 1.5.5 物理性能测试

按照相应国家标准测试复合材料的物理性能, 其中拉伸试样为哑铃形, 拉伸速率为500  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 撕裂试样为直角形。

##### 1.5.6 动态力学性能测试

采用DMA仪测试复合材料的动态力学性能, 采用Multi-Frequency-Strain测试模式, 拉伸夹具, 温度 -80~80℃, 升温速率 3℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

##### 1.5.7 DSC分析

复合材料在玻璃化转变区域的热焓曲线采用DSC仪进行测试, 测试前校正仪器温度和热焓, 将试样置于-80℃下恒定5 min, 再以6℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到250℃, 氮气保护。

## 2 结果与讨论

### 2.1 (M)SNC结构表征

#### 2.1.1 FTIR分析

SNC和MSNC的FTIR谱如图1所示,图1(b)为图1(a)框中部分的局部放大图。

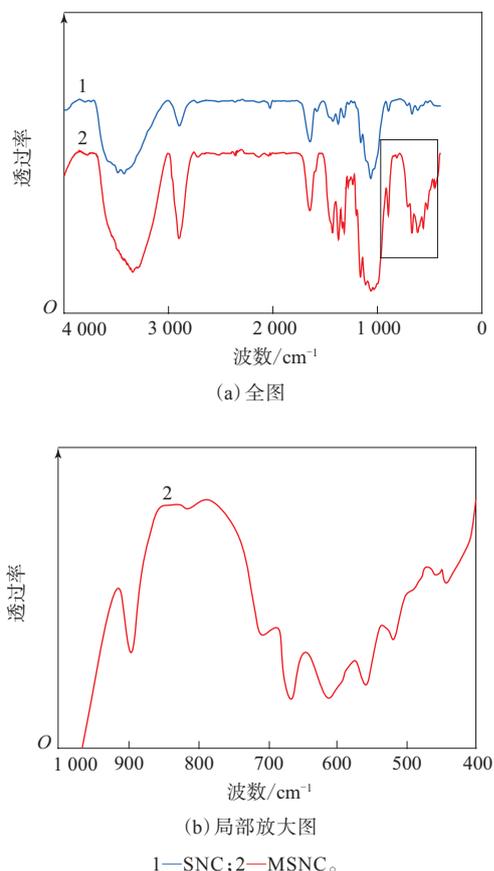


图1 SNC和MSNC的FTIR谱

从图1可以看出,与SNC相比,MSNC在 $2\ 899\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰和 $1\ 467\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振动吸收峰增强,在 $1\ 372, 814$ 和 $468\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应 $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰,在 $1\ 200$ 和 $670\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,在 $1\ 100, 1\ 000$ 和 $630\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应 $\text{Si}-\text{O}$ 的吸收峰。FTIR分析表明,MSNC成功接枝上了偶联剂Si69。

#### 2.1.2 TG分析

SNC和MSNC的TG和微分热重(DTG)曲线如图2所示,TG特征参数如表1所示。

从图2(a)可以看出:SNC和MSNC在温度低

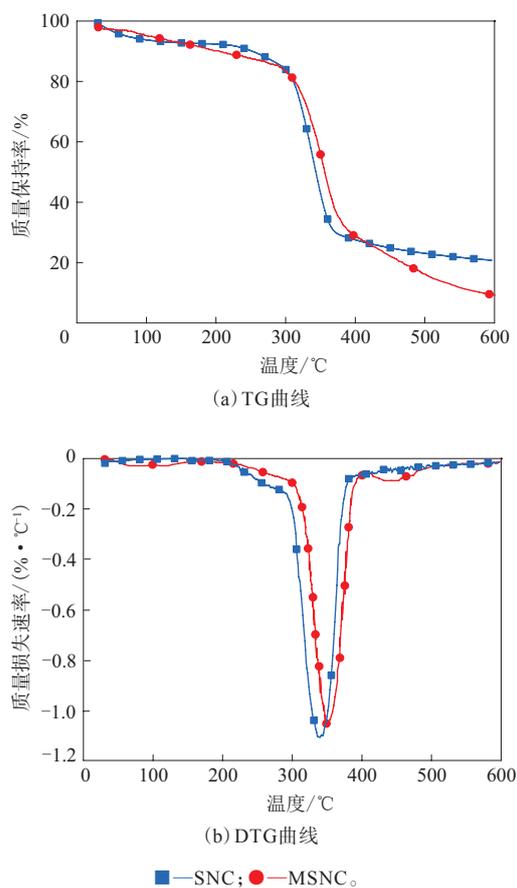


图2 SNC和MSNC的TG和DTG曲线

表1 SNC和MSNC的TG特征参数

项 目	SNC	MSNC
最大质量损失速率温度/ $^{\circ}\text{C}$	338.4	350.8
质量保持率/%	20.3	10.4

于 $200\ ^{\circ}\text{C}$ 时均有少量质量损失,这是水分解的缘故;从SNC的TG曲线看,其热分解温度为 $300\sim 350\ ^{\circ}\text{C}$ ,结合图2(b)和表1可见,SNC的最大质量损失速率温度为 $338.4\ ^{\circ}\text{C}$ ,此温度在纤维素主要分解温度区间;温度高于 $500\ ^{\circ}\text{C}$ 时,SNC的质量保持率趋于稳定。

从图2还可以看出,MSNC与SNC的TG和DTG曲线有一定区别;从图2(b)和表1可以看出,MSNC最大质量损失速率温度为 $350.8\ ^{\circ}\text{C}$ ,比SNC高。分析认为,在酸解过程中残留的硫酸根离子吸附在SNC表面,在氢离子的作用下SNC在较低温度下开始降解。偶联剂Si69的改性使得SNC上残留的少量 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与 $-\text{SiOH}$ 缩合,减少了SNC表面上吸附的硫酸根离子,因此MSNC的热稳定性提高。

由图2(b)还可以看出,MSNC在435 °C附近出现了一个新的质量损失峰,这与MSNC接枝的偶联剂Si69的分解有关。热分解后MSNC质量保持率较低是由于偶联剂Si69在高温下持续分解成气体所致。用公式(3)计算偶联剂Si69的接枝率。

$$\text{接枝率} = \frac{\text{已接枝单体质量}}{\text{已接枝单体质量} + \text{接枝单体均聚物质量}} \times 100\% \quad (3)$$

经计算,MSNC的偶联剂Si69接枝率为9.9%。

## 2.2 CB/(M)SNC/NR复合材料微观形貌

CB/(M)SNC/NR复合材料的拉伸脆断面SEM照片见图3(小白点为填料)。

从图3可以看出:复合材料断面填料分布均匀和略有起伏的部分,这表明(M)SNC分布较均匀。

图3(b)和(c)未发现棒状填料,说明SNC在拉伸方向取向;图3(b)的CB/SNC的白点相对较大,说明SNC与橡胶基体之间的相互作用较弱,拉伸断裂往往发生在SNC与橡胶基体界面,因此SNC更多地裸露在界面;图3(b)与(c)对比表明,与添加SNC的复合材料相比,添加MSNC的复合材料的界面更模糊,说明偶联剂Si69改善了MSNC与橡胶基体的相容性。

为了更清楚地表征(M)SNC在橡胶基体中的分散情况,制备了(M)SNC/NR复合材料。图3(d)与(e)对比可以看出,在SNC/NR复合材料中存在一些大的颗粒和聚集体,这是由于SNC容易团聚且容易拔出,不能很好地分散在橡胶中;MSNC/NR复合材料断面较为平整,即MSNC分散更均匀,大部分呈点状包覆在橡胶基体中,说明MSNC与橡胶基体有更强的相互作用。

## 2.3 CB/(M)SNC/NR复合材料的交联密度

CB/(M)SNC/NR复合材料的交联密度见图4。

从图4可以看出,与CB/SNC/NR复合材料相比,CB/MSNC/NR复合材料的交联密度较大。分析认为,偶联剂Si69的 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 与SNC的 $-\text{OH}$ 缩合反应后接枝在SNC上,同时偶联剂Si69的多硫键可以参与橡胶交联,以该种方式连接MSNC和橡胶基体,增强了MSNC与橡胶基体的相互作用。此外,偶联剂Si69有利于降低MSNC对促进剂、硫化剂和其他无机填料的吸附,促进了橡胶的硫化,提高复合材料的交联密度。

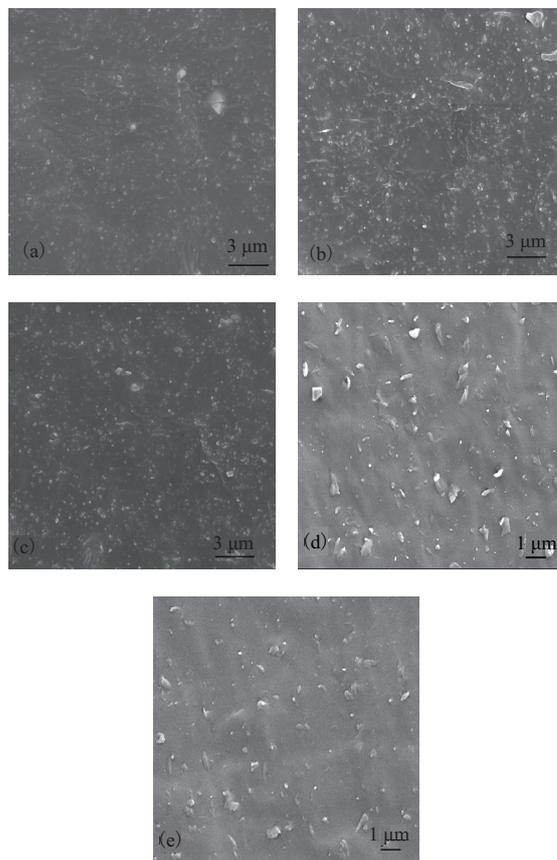


图3 CB/(M)SNC/NR复合材料的拉伸脆断面SEM照片  
主要组分(用量比): (a) CB/NR (45/100); (b) CB/SNC/NR (35/10/100);  
(c) CB/MSNC/NR (35/10/100); (d) SNC/NR (10/100);  
(e) MSNC/NR (10/100)。

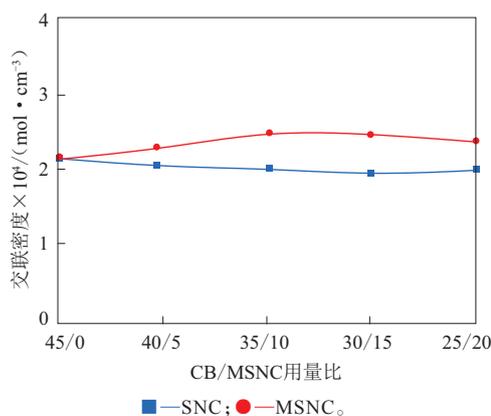


图4 CB/(M)SNC/NR复合材料的交联密度

## 2.4 CB/(M)SNC/NR复合材料的物理性能

SNC的补强效果取决于其粒径、拉伸取向及其分散性<sup>[9-10]</sup>,CB/(M)SNC/NR复合材料的物理性能见表2。

从表2可以看出,与CB/NR复合材料相比,

表2 CB/(M)SNC/NR复合材料的物理性能

项 目	CB/(M)SNC用量比 为45/0	CB/(M)SNC用量比 为40/5		CB/(M)SNC用量比 为35/10		CB/(M)SNC用量比 为30/15		CB/(M)SNC用量比 为25/20	
		SNC	MSNC	SNC	MSNC	SNC	MSNC	SNC	MSNC
		邵尔A型硬度/度	59	59	59	58	59	58	58
300%定伸应力/MPa	14.0	13.1	14.5	13.5	16.9	10.0	11.9	9.2	10.9
拉伸强度/MPa	25.2	26.7	27.7	26.2	28.5	24.2	25.3	23.0	24.2
拉断伸长率/%	480	530	440	490	430	535	490	530	500
拉断永久变形/%	22.6	23.2	22.1	24.5	21.8	25.0	23.6	25.5	24.2
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	60	55	66	53	67	48	52	46	48

SNC部分取代CB的CB/SNC/NR复合材料物理性能总体保持较好,但300%定伸应力和撕裂强度降低,拉断永久形变增大。这是由于SNC与橡胶基体相互作用不佳和SNC团聚所致。

从表2还可以看出,与SNC相比,添加MSNC的复合材料减弱了以上缺陷。与CB/SNC/NR复合材料相比,CB/MSNC/NR复合材料的硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,拉断永久形变减小。这是由于MSNC在橡胶基体中分散均匀,与橡胶之间的相互作用增强,从而提高了复合材料的物理性能,说明MSNC比SNC有更好的补强效果。

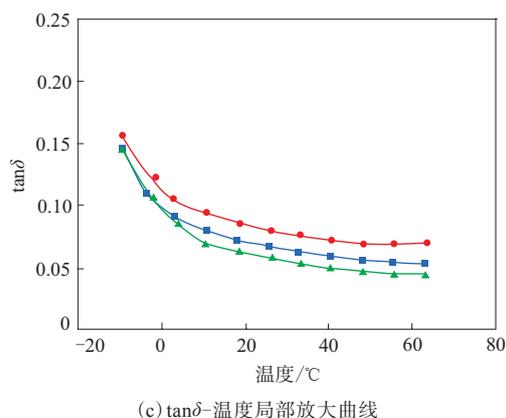
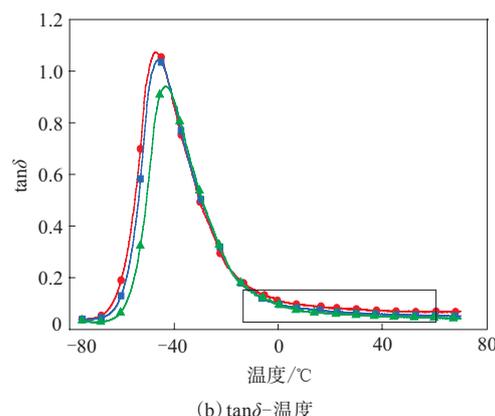
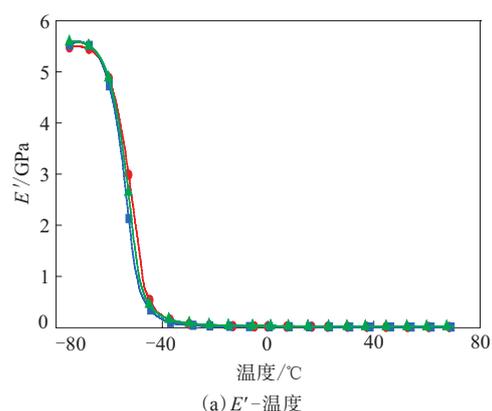
MSNC中的多硫键可以与橡胶分子链交联,在MSNC与橡胶基体间起连接作用,增强MSNC与橡胶基体的相互作用,从而提高复合材料的物理性能;但随着MSNC用量增大,其会由于氢键作用而加重团聚。总体来看,用量比为35/10/100的CB/MSNC/NR复合材料物理性能最佳。

## 2.5 CB/(M)SNC/NR复合材料的动态力学性能

动态力学性能是研究不同温度下材料的储能模量( $E'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )的变化。CB/(M)SNC/NR复合材料的 $E'$ -温度和 $\tan\delta$ -温度曲线如图5所示,图5(c)为图5(b)框中部分的局部放大图,表3为图5对应的特征参数。

从图5(a)可以看出:从-75~-45℃,3种复合材料的 $E'$ 逐渐降低,其后趋于平缓;CB/SNC/NR复合材料的初始 $E'$ 比CB/NR复合材料稍低,而CB/MSNC/NR复合材料的初始 $E'$ 比CB/NR复合材料稍高,说明MSNC比SNC的补强效果更佳。

$\tan\delta$ 可以表征内部摩擦,是损耗模量( $E''$ )和 $E'$ 的比值。 $\tan\delta$ 越大,材料内部摩擦产生的热量越高, $\tan\delta$ 峰值对应温度为玻璃化温度( $T_g$ )。从图5(b)可以看出:3种复合材料的 $\tan\delta$ 峰值对应温度在-44℃左右;与CB/NR复合材料相比,CB/



主要组分(用量比): ■—CB/NR(45/100); ●—CB/SNC/NR(35/10/100); ▲—CB/MSNC/NR(35/10/100)。

图5 CB/(M)SNC/NR复合材料的 $E'$ -温度和 $\tan\delta$ -温度曲线

表3 CB/(M)SNC/NR复合材料的 $T_g$ 和 $\tan\delta$ 

项 目	主要组分(用量比)		
	CB/NR (45/100)	CB/SNC/NR (35/10/100)	CB/MSNC/NR (35/10/100)
$T_g/^\circ\text{C}$	-44.11	-44.16	-43.51
0 °C时的 $\tan\delta$	0.098 46	0.111 20	0.096 23
60 °C时的 $\tan\delta$	0.054 92	0.069 34	0.044 75

SNC/NR复合材料 $\tan\delta$ 峰值稍大, CB/MSNC/NR复合材料 $\tan\delta$ 峰值明显较小, 这是由于CB/MSNC/NR复合材料的交联密度增大, 限制了橡胶分子链的运动, 填料与橡胶基体的相互作用大, 减少了界面间的摩擦生热所致。

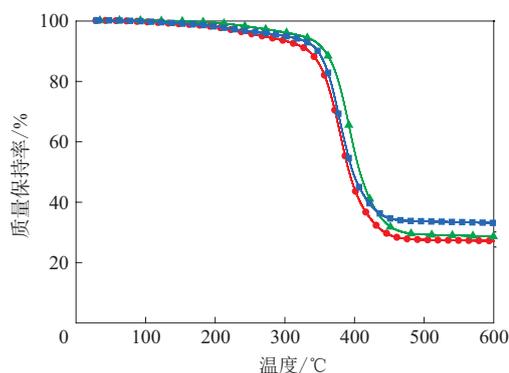
抗湿滑性能和滚动阻力是轮胎的两项重要指标, 高抗湿滑性能(0 °C时的 $\tan\delta$ 大)和低滚动阻力(60 °C时的 $\tan\delta$ 小)是粘弹性良好的体现。从图5(b)与(c)和表3可以看出, 与CB/NR复合材料相比, CB/SNC/NR复合材料具有较好的抗湿滑性能但滚动阻力较高, 而CB/MSNC/NR复合材料却能在保持较好抗湿滑性能的同时滚动阻力降低。

## 2.6 CB/(M)SNC/NR复合材料的热稳定性能

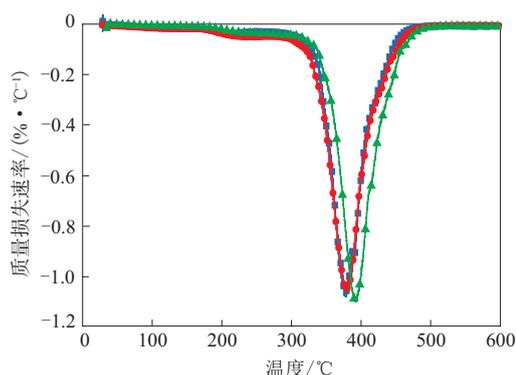
CB/(M)SNC/NR复合材料的TG和DTG曲线见图6, 特征参数见表4。

从图6和表4可以看出, 3种复合材料的TG和DTG曲线走向基本一致, 均由3个阶段组成: 第1阶段是在300 °C以下, 由复合材料中助剂和挥发分引起质量损失; 第2阶段是300~500 °C的主要质量损失阶段, 也是质量损失速率最大的阶段, 主要是橡胶和(M)SNC分解, 复合材料中纤维素的热分解温度比纯纤维素高, 这可能与CB以及橡胶对热空气的阻挡作用有关, 延缓了纤维素的热降解<sup>[11-12]</sup>; 第3阶段是在500 °C以上, 该阶段的质量保持率基本稳定, 主要残留物是复合材料热降解后的产物和未达到降解温度的炭黑。

从表4还可以看出: 与CB/NR复合材料相比, CB/SNC/NR复合材料的初始分解温度、质量保持率95%的温度和最大质量损失速率温度都较低, 而CB/MSNC/NR复合材料的这几个温度较高, 说明经偶联剂Si69改性的MSNC的复合材料热稳定性更好; 与CB/NR复合材料相比, CB/(M)SNC/NR复合材料的残留物质量分数较小, 这是由于(M)SNC在该温度下完全降解, 且其降解温度比炭黑低。



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

注同图5。

图6 CB/(M)SNC/NR复合材料的TG和DTG曲线

表4 CB/(M)SNC/NR复合材料的TG特征参数

项 目	主要组分(用量比)		
	CB/NR (45/100)	CB/SNC/NR (35/10/100)	CB/MSNC/NR (35/10/100)
初始分解温度/°C	235.4	224.5	240.6
质量保持率95% 的温度/°C	310.4	304.1	321.1
最大质量损失速率 温度/°C	376.6	369.6	389.2
残留物质量分数	0.329 7	0.270 2	0.284 7

## 2.7 CB/(M)SNC/NR复合材料的热分析

CB/(M)SNC/NR复合材料在玻璃化转变过程中的热焓参数和曲线见表5和图7, 其中 $\Delta C_{pn}$ 为热焓跃变值,  $x_{im}$ 为受限橡胶分子链质量分数。

从表5可以看出, 复合材料的 $\Delta C_{pn}$ 从大到小顺序为: M1, M4, M6, M3, M2, M5, 即添加填料的复合材料的 $\Delta C_{pn}$ 都小于未添加填料的复合材料, 说明填料的加入限制了橡胶分子链的运动。在6种复合材料中, M5复合材料中橡胶分子链的运动被

表5 CB/(M)SNC/NR复合材料在玻璃化转变区域的热焓参数

编号	主要组分 (用量或用量比)	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta C_{pm}/$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\chi_{im}\times 10^2$
M1	NR(100)	-44.2	0.595	0
M2	CB/NR (45/100)	-43.2	0.555	6.7
M3	CB/SNC/NR (35/10/100)	-43.1	0.557	6.4
M4	CB/SNC/NR (25/20/100)	-43.7	0.578	2.9
M5	CB/MSNC/NR (35/10/100)	-42.1	0.506	14.9
M6	CB/MSNC/NR (25/20/100)	-43.4	0.561	5.7

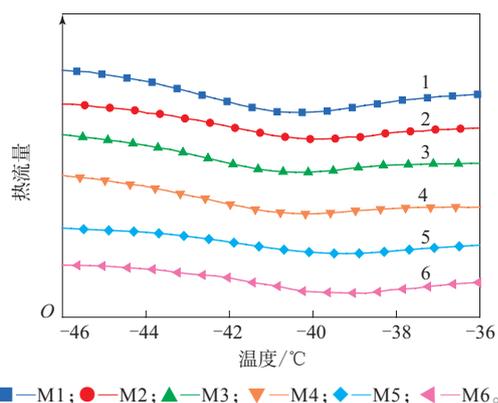


图7 CB/(M)SNC/NR复合材料在玻璃化转变区域的热焓曲线

限制较明显,这从其 $\chi_{im}$ 较大反映出来,这是由于受限分子层阻止了橡胶与填料的分离, $\chi_{im}$ 越大,填料与橡胶的相互作用越强,填料的分散、填料的用量以及填料与橡胶之间的相容性都会影响受限分子层。

在相同填料组成及用量下,添加MSNC的M5和M6复合材料的 $\chi_{im}$ 分别较添加SNC的M3和M4复合材料大,说明添加MSNC的复合材料的填料表面存在更厚的受限分子层,这是由于偶联剂Si69增强了MSNC与橡胶之间的相互作用。

为进一步研究MSNC与橡胶之间的相互作用,测试了只含20份填料而不加其他助剂的复合材料(混炼胶)在升温过程中的热焓曲线,见图8。

从图8可以看出:3种复合材料的热焓曲线趋势基本一致,没有明显的热焓峰;MSNC/NR复合材料在150 °C附近出现一个小的放热峰,说明该

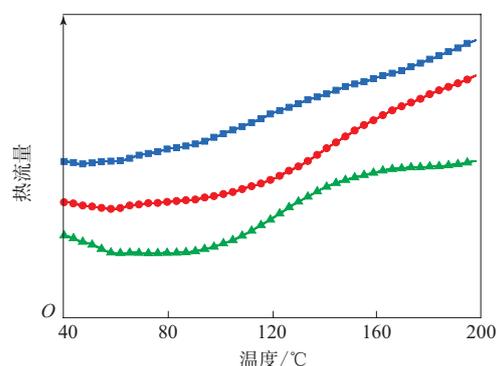


图8 CB/NR和(M)SNC/NR复合材料在升温过程中的热焓曲线

过程中的热焓曲线

处有键的合成,发生了交联反应;由于化学反应都有热效应,可以推断CB与NR之间和SNC与NR之间的相互作用为物理作用,而MSNC与NR之间的相互作用多为化学键。正是由于NR与MSNC交联形成强的相互作用,使CB/MSNC/NR复合材料比CB/NR和CB/SNC/NR复合材料有更多的受限橡胶分子链。

### 3 结论

(1) MSNC成功接枝上偶联剂Si69,能更好地分散在橡胶基体中。

(2) 与CB/SNC/NR复合材料相比,CB/MSNC/NR复合材料的交联密度较大,偶联剂Si69改性的MSNC与橡胶基体的相容性改善。

(3) 与CB/SNC/NR复合材料相比,CB/MSNC/NR复合材料的物理性能提高,MSNC比SNC有更好的补强效果。总体来看,用量比为35/10/100的CB/MSNC/NR复合材料物理性能最佳。

(4) 与CB/NR复合材料相比,CB/SNC/NR复合材料具有较好的抗湿滑性能但滚动阻力较高,而CB/MSNC/NR复合材料却能在保持较好抗湿滑性能的同时降低滚动阻力。

(5) 与CB/SNC/NR复合材料相比,CB/MSNC/NR复合材料具有更强的橡胶交联网络和更多的受限橡胶分子,热稳定性更好。

## 参考文献:

- [1] Reddy N, Yang Y. Properties and Potential Applications of Natural Cellulose Fibers from the Bark of Cotton Stalks[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(14): 3563–3569.
- [2] Haykir N I, Bakir U. Ionic Liquid Pretreatment Allows Utilization of High Substrate Loadings in Enzymatic Hydrolysis of Biomass to Produce Ethanol from Cotton Stalks[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 51: 408–414.
- [3] Adl M, Sheng K, Gharibi A. Technical Assessment of Bioenergy Recovery from Cotton Stalks through Anaerobic Digestion Process and the Effects of Inexpensive Pre-treatments[J]. *Applied Energy*, 2012, 93: 251–260.
- [4] Bin T, Qu J, Liu L, et al. Non-isothermal Crystallization Kinetics and Dynamic Mechanical Thermal Properties of Poly (butylene succinate) Composites Reinforced with Cotton Stalk Bast Fibers[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 525(1): 141–149.
- [5] 古菊, 林路, 罗远芳, 等. 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[J]. *高分子学报*, 2012(8): 852–860.
- [6] Yuan H, Nishiyama Y, Wada M, et al. Surface Acylation of Cellulose Whiskers by Drying Aqueous Emulsion[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(3): 696–700.
- [7] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and Thermal Properties of Poly (lactic acid) /Cellulose Whiskers Nanocomposites Materials[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 2535–2544.
- [8] 古菊, 黄仕文. 一种基于秸秆的纤维素纳米晶及其橡胶复合材料的制备方法[P]. 中国: CN 105419012A, 2016–03–23.
- [9] 古菊, 林路, 罗远芳, 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.
- [10] Maridass B, Gupta B R. Effect of Carbon Black on Devulcanized Ground Rubber Tire—Natural Rubber Vulcanizates: Cure Characteristics and Mechanical Properties[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2006, 38(3): 211–229.
- [11] Chuayjuljit S, Su-Uthai S, Tunwattanaseree C, et al. Preparation of Microcrystalline Cellulose from Waste—cotton Fabric for Biodegradability Enhancement of Natural Rubber Sheets[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009, 28(10): 1245–1254.
- [12] Visakh P M, Thomas S, Oksman K, et al. Crosslinked Natural Rubber Nanocomposites Reinforced with Cellulose Whiskers Isolated from Bamboo Waste: Processing and Mechanical/Thermal Properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(4): 735–741.

收稿日期: 2019-01-30

## Effect of Coupling Agent Si69 Modified Straw Nanocellulose on Properties of Carbon Black Reinforced NR

YAN Dong<sup>1</sup>, HUANG Shiwen<sup>1,2</sup>, GU Ju<sup>1</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 516040, China; 2. Guangzhou Mechanical Science Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510530, China)

**Abstract:** Modified rod-shaped straw nanocellulose (MSNC, modified SNC) was prepared by grafting of coupling agent Si69, and the effect of MSNC on the properties of carbon black (CB) reinforced natural rubber (NR) was studied. The results showed that, MSNC had good compatibility with rubber matrix. Compared with CB/SNC/NR composite, CB/MSNC/NR composites had a greater crosslink density, better wet skid resistance and lower rolling resistance, stronger cross-linking network, more restricted rubber molecules and better thermal stability. CB/MSNC/NR composite with a ratio of 35/10/100 had the best physical properties.

**Key words:** coupling agent Si69; modified straw nanocellulose; carbon black; reinforcement; NR

欢迎订阅《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志