

白炭黑与单分散二氧化硅粒子补强橡胶的差异

庄清平

(泉州 WPF 有限公司, 福建 泉州 362000)

摘要:比较白炭黑与单分散二氧化硅粒子补强橡胶的差异。单分散纳米二氧化硅粒子表面光滑,粒子之间作用较弱,有利于分子链间的相对运动;与单分散二氧化硅粒子相比,纳米二氧化硅粒子链具有4个方面的特性:①纳米粒子链的弹性,②纳米粒子链的重聚性,③链的粒子粗糙表面的活性,④链的粒子间“脖颈”和支链的形态结构性。纳米二氧化硅粒子链补强橡胶的分散结构比单分散二氧化硅粒子补强橡胶更加复杂;高分子链与二氧化硅粒子链组成的复合团聚体对橡胶的补强、增韧起关键作用。

关键词:白炭黑;单分散二氧化硅粒子;补强作用;纳米粒子链

中图分类号:TQ330.38⁺3 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)03-0138-05

20世纪后期,许多人认为二氧化硅微粒的表面能大,粒子有很强的聚集倾向,混炼时难以均匀分散于橡胶中^[1]。为了克服这一缺点,实现纳米二氧化硅粒子在橡胶基体中的单分散,人们采取了以下方法。

(1)运用溶胶-凝胶(Sol-Gel)技术在高分子网络中原位生成纳米粒子补强橡胶,即通常将橡胶浸泡于四乙氧基硅烷(TEOS)中溶胀平衡后,在催化剂作用下反应,网络中原位生成纳米二氧化硅粒子。在5万倍电镜下观察,纳米二氧化硅粒子分散均匀,几乎无团聚现象;平均粒径仅为20~30 nm,是已知二氧化硅微粒中最小的,已见有在IIR、BR、SBR、NBR、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚酰亚胺、聚甲基苯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、环氧化天然橡胶等中应用的报道^[2]。同时还发现,TEOS在橡胶中原位生成的二氧化硅粒子,其表面粗糙度在所有填料中最小,而且粒子之间的相互作用较弱,其补强效果不如白炭黑^[3,4]。

(2)MQ硅树脂补强硅橡胶。MQ硅树脂是由单官能硅氧单元($R_3SiO_{1/4}$,简称M单元)和四官能硅氧单元($SiO_{4/2}$,简称Q单元)组成的一种有机硅树脂。一般认为,MQ硅树脂为双层结构

紧密球状物,即球芯部分为Si—O链连接、密度较大且聚合度为15~50的笼状二氧化硅;球壳部分被密度较小的 $R_3SiO_{1/2}$ 层所包围。用MQ硅树脂补强的硅橡胶有两个特点^[5,6]:一是硫化前胶料的流动性较好;二是硫化胶的透明度较高(M/Q原子数比为0.8时,MQ硅树脂和橡胶出现很明显的微相分离,橡胶为连续相,MQ硅树脂为分散相,其中单分散相的尺寸很小,约为5 nm,且比较均匀),但撕裂强度低于白炭黑填充硅橡胶。

(3)硅酸酯水解法 WPH(Wet Process Hydrophobic Silica)生产疏水性二氧化硅颗粒,即用硅酸酯 $Si(OR)_4$ 和表面钝化剂(如六甲基二硅氮烷等)水解制成二氧化硅颗粒。由于水解时存在钝化剂,粒子的羟基被硅有机基团置换,粒子的生长受到控制,其比表面积可达 $600 m^2 \cdot g^{-1}$,最大粒径为100 nm,而且颗粒分布窄,疏水性好,填充硅橡胶的拉伸强度可达14 MPa,但撕裂强度低于白炭黑填充硅橡胶。

以上3种方法都能使二氧化硅颗粒呈单分散。通常,白炭黑在橡胶中的分散相是以百纳米至数微米计量,而单分散二氧化硅粒子的粒径在几纳米至几十纳米(被称为最小单分散的二氧化硅粒子)之间。如此细小而呈单分散的二氧化硅粒子的比表面积大,按理说补强效果应更好,但硫化胶的撕裂强度普遍低于白炭黑填充胶。而现行的纳米粒子补强理论是纳米粒子的粒径越小,表

作者简介:庄清平(1956-),男,福建泉州人,泉州 WPF 有限公司工程师,学士,从事聚合物基纳米复合材料补强机理的研究工作。

面原子数越多,非配对原子也越多,且存在许多悬空键,具有不饱和性质,易与其它原子相结合,因而可以与高聚物分子紧密结合,相容性较好,能有效传递所承受的外力,引发基体屈服变形,消耗大量的冲击能,从而补强、增韧高聚物。单分散二氧化硅粒子的补强效果与纳米粒子补强理论似乎是相矛盾的,这是很值得人们探讨的问题。

炭黑和白炭黑自问世以来一直作为橡胶的补强剂,还从来没有呈纳米粒子的单分散形式,而是以纳米粒子链状聚集体的形式分散于橡胶基体中,人们一直在努力研究炭黑和白炭黑的补强机理。20世纪末,有一些科学家研究炭黑和白炭黑粒子表面微观结构和纳米粒子链的力学属性^[7],以便为提高炭黑和白炭黑填充胶的拉伸强度和弹性模量找到直接依据,也有助于回答上面的问题。

1 纳米粒子表面的粗糙结构与粒子链的弹性力学属性^[7,8]

在描述气相法白炭黑或炭黑原生粒子组成的聚集体时,常用粗糙、熔合或熔结、缩颈分别形容粒子表面、粒子之间的结合、粒子结合处的形状,说明聚集体的牢固程度和粒子表面的粗糙形貌^[7,8]。这里需要指出,原生粒子之间的结合有两种方式:链上相邻的粒子之间是牢固的化学键结合;除此以外的粒子之间是范德华力的弱结合(即纳米粒子链分散的依据)。

气相法白炭黑的三维结构如图1所示。用来反映炭黑 N330 粒子表面微观结构的扫描隧道电子显微镜(STM)照片如图2所示。

现已观察到纳米粒子表面形貌呈原子台阶,凹凸不平,结构粗糙,其台阶棱角处的硅原子能量较高,活性较大,易与高分子链发生一些化学作用和强烈的物理作用。当受到外力时,可将其分散

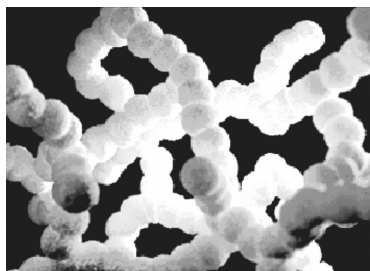


图1 气相法白炭黑的三维结构

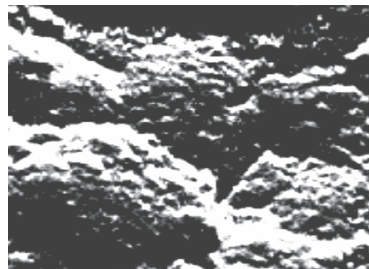


图2 炭黑 N330 的 STM 照片

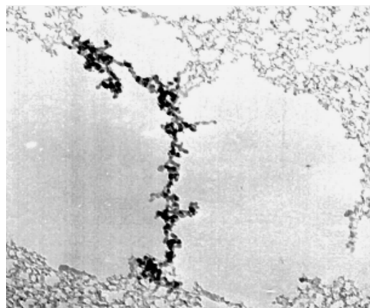
到其它高分子链上共同负担,使高分子网络不致迅速破坏。同时,二氧化硅粒子表面硅原子台阶的活性大,粒子之间易聚集卷曲,以降低其表面自由能,粒子之间作用较强,易形成团聚体。而单分散的纳米二氧化硅粒子表面光滑,粒子之间的作用较弱,分散于橡胶基体中如同“纳米级的微型钢珠”分散于分子链之间,起润滑作用,有利于分子链间的相对运动。这可能是填充单分散纳米二氧化硅粒子能提高硫化胶拉伸强度和拉断伸长率、增加胶料流动性的缘故。

美国研究气溶胶的科学家 Friedlander S K^[8]研究发现,炭黑、白炭黑、二氧化钛、三氧化二铁、三氧化二铝以及其它过渡金属氧化物的纳米粒子链都具有类似的弹性力学属性。实验结果显示,在电子显微镜栅上的薄膜中一小孔上放置的无机氧化物纳米粒子链状聚集体(简称纳米粒子链)横跨于小孔的中间,粘结于小孔的边缘,如图3(a)所示;在电子束照射下,局部薄膜蒸发,小孔扩大,纳米粒子链随之伸直拉长,伸长率可达90%,如图3(b)所示;当纳米粒子链的一端脱离小孔的边缘时,纳米粒子链收缩卷曲成一团,并位于小孔的边缘,如图3(c)所示。该现象说明在拉力作用下,纳米粒子链会伸直拉长,即纳米粒子链具有类似高分子链的力学弹性,简称纳米粒子链的弹性;拉力解除后,粒子链重新卷曲聚集成团,即纳米粒子链的重聚性,从而发现纳米粒子链具有类似高分子链的弹性力学属性。随后,又发现纳米粒子链形成的网络也具有类似高分子链的弹性力学属性。

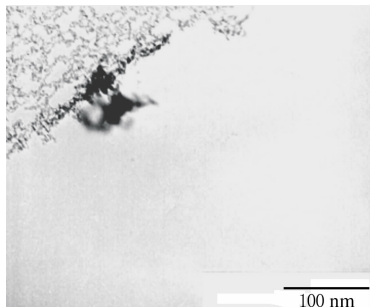
具有弹性的纳米粒子链对纳米粉体在高聚物中的分散性有重要影响。由于纳米粒子链只有受到拉力时才能伸展与处理剂接触,这就有可能造成处理剂在单个纳米粒子链还没有伸展前就把



(a)



(b)



(c)

图3 激光烧蚀生成的纳米二氧化钛
粒子链的伸缩过程

原生粒子直径为 7 nm, 链长为 250 nm。

纳米团聚体包覆起来。一旦团聚体表面被处理剂包覆, 纳米粉体将很难分散于高聚物中, 或者说是微米级团聚体的分散, 而不是纳米粒子链的分散。如果这种微米级团聚体保存至最终产品中, 因团聚体密度远远小于原生粒子密度, 团聚体就会成为产品的缺陷, 起破坏作用。这应当引起人们的足够重视, 尽量避免团聚体表面被处理剂包覆。

上述纳米二氧化硅粒子具有的粗糙表面和粒子链弹性等是单分散二氧化硅粒子所没有的, 它将对橡胶的补强作用产生重要影响。

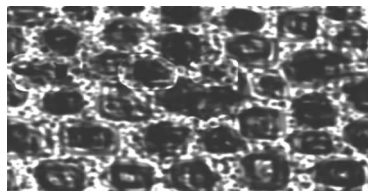
2 纳米二氧化硅粒子链在弹性体中的分散形态和力学行为

与单分散二氧化硅粒子相比, 纳米二氧化硅粒子链具有 4 个方面的特性: ①纳米粒子链的弹性; ②纳米粒子链的重聚性; ③链的粒子粗糙表面的活性; ④链的粒子间“脖颈”和支链的形态结构性。二氧化硅粒子的表面特性与高聚物分子在其表面的亲合性、吸附作用以及形成结合胶有密切关系; 二氧化硅粒子链的属性和在基体中分布的形态结构将对补强、增韧橡胶产生相当大的影响。纳米粒子的表面相、界面相及分散形态都对材料的物理性能产生影响, 对它们的设计与控制将是研究新型材料的关键。

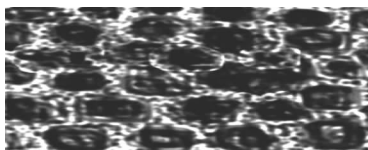
在白炭黑与橡胶的混炼过程中, 白炭黑附聚体经过剪切、挤压、拉伸而破裂, 随后聚集体抽成纳米粒子链, 纳米二氧化硅粒子链与橡胶分子链缠结和吸附, 链与链之间在无应力条件下会重新无规卷曲成团聚体, 这已不再是原来的附聚体, 而是无机/有机的分子链束水平的微米级复合团聚体, 其结构较为紧密, 链与链之间相对伸展, 呈现弥散化, 形成具有良好界面的两相体系, 实现真正意义的纳米复合。张立群等^[9]用扫描电镜 (SEM) 观察这种复合团聚体结构时发现, 在小放大倍数下看到的复合团聚体是由更小的、在更高放大倍数下看到的团聚体组成, 说明纳米粒子链补强橡胶的分散结构比单分散的纳米粒子或微米粒子补强高弹弹性体更加复杂。在不同的电镜分辨率和放大倍数下观察到的复合团聚体的结构不同。复合团聚体的结构对复合材料的性能影响较大。由于复合团聚体近似球形, 使复合体的各部位受力均匀, 能产生各向相同的物理性能。

当受到大于某一特定值的外力作用时, 一方面复合团聚体能随着基体形变并通过自身的屈服变形过程吸收大量的变形功; 另一方面由于复合团聚体中无机粒子与高分子之间存在差异, 当受到外力作用时, 会产生大量银纹, 消耗大量能量; 同时, 当银纹遇到纳米粒子链时, 会发生支化和转向, 起到较好的补强、增韧作用。此时复合团聚体由球形变成扁球形, 并取向于拉伸方向, 如图 4 (b) 所示。由此产生补强作用: ①已屈服变形的

复合团聚体互相交错和/或桥搭,呈“品”字形,如图4(b)所示,扩展到整个屈服区,形成整体屈服变形,避免应力集中而引发的脆性断裂;②裂纹遇到扁球形复合团聚体时会发生偏转,偏转到不利于裂纹发展的方向(即与拉力同向),延长裂纹路径,加大能量的消耗,起到较好的补强、增韧作用,即“复合团聚体”补强机理。



(a) 受力变形前



(b) 受力变形后

图4 理想化的复合团聚体受力状况

若以结构疏松的二氧化硅附聚体形式分散于橡胶基体中,即附聚体未破裂,其模量小,当受到静压强时,二氧化硅附聚体发生变形所需的功非常小,此时冲击能量的消耗主要由弹性高分子承担;若以天然矿物超细粉体呈单分散的形式分散于橡胶基体中,其模量大,在静压强作用下,矿物颗粒不能产生塑性形变,高分子达不到屈服应力就发生脆性断裂。由此可见,高分子链与二氧化硅粒子链组成的复合团聚体对橡胶的补强、增韧起着关键的作用。

必须指出,纳米粒子链与橡胶高分子链的缠结与否取决于两链之间的相容性。若两链的极性相近,则互相缠绕,即“相近相缠”原则。以白炭黑和炭黑为例,用二者分别填充硅橡胶,炭黑的补强效果甚微,而白炭黑填充胶的拉伸强度可提高40倍^[10]。其原因是硅橡胶以Si—O单元重复为主链,与纳米二氧化硅粒子的Si—O相同,因此聚硅氧烷链与二氧化硅粒子链能紧密缠绕,补强效果较好。而纳米炭黑粒子链的C—C单元与碳氢高聚物主链的C—C单元相同,因此炭黑补强以C—C单元为主链的碳氢高聚物的效果也很好。若白炭黑填充非极性橡胶时,由于白炭黑易吸收

水分,其粒子表面含有一OH基团,呈现弱酸性,应添加硅烷偶联剂,如 $R''_nSi(OR')_{4-n}$ 等。开始硅烷偶联剂的极性较低,与非极性橡胶的混合较好,随着硅烷偶联剂的水解, $R''_nSi(OR')_{4-n}$ 转化成 $R''_nSi(OH)_{4-n}$,极性变大,移向白炭黑粒子表面,硅烷偶联剂与粒子表面的Si—OH基团进行缩合反应,而硅烷偶联剂中的 R'' 与非极性橡胶的极性相近,促进了纳米二氧化硅粒子链与高分子链之间的缠绕、吸附及反应。若 R'' 含有硫原子,则能与橡胶分子反应,直接形成化学键,极大地提高橡胶补强性。这也是偶联剂Si69问世以来,白炭黑才大量应用于橡胶中的缘故。显然,白炭黑与橡胶的复合不是宏观的,而是分子链束水平的,其界面面积非常大,可改善纳米材料与基体间的界面粘合,减少应力集中,从而大大补强、增韧橡胶。

3 结语

白炭黑中的纳米二氧化硅粒子链与单分散二氧化硅粒子对橡胶的补强作用有许多不同。带分支的纳米粒子链和纳米粒子的粗糙表面将对橡胶的补强产生重要影响。随着利用扫描原子力显微镜加载技术对纳米粒子链塑性力学、断裂力学、结构学的深入研究,相信新的发现会有助于解释纳米填料补强机理。

参考文献:

- [1] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科技出版社, 1998. 149.
- [2] 段先健, 张立群, 伍社毛, 等. 用溶胶-凝胶法原位生成 SiO_2 增强橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 148-152.
- [3] Tanahashi H, Osanai S, Shigekuni M, et al. Reinforcement of acrylonitrile-butadiene rubber by silica generated in situ[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(1): 38-52.
- [4] 佚名. 白炭黑和硅烷偶联剂就地补强的丁腈橡胶[J]. 王进文编译. 特种橡胶制品, 2000, 21(1): 28-33.
- [5] 黄伟, 黄英, 余云照. MQ硅树脂增强缩合型室温硫化硅橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(5): 281-284.
- [6] 黄伟, 黄英, 余云照. MQ硅树脂增强加成型室温硫化硅橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 170-172.
- [7] 庄清平. 纳米 SiO_2 粒子链增强增韧硅橡胶机理的探讨[A]. 全国第三届纳米材料和技术应用会议论文集[C]. 南京: 南京理工大学化工学院, 2003. 377-381.
- [8] Friedlander S K. Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates [J]. Journal of Nanoparticle Research,

1999,1(1):9-15.

[9] 张立群,王益庆,王一中,等. 填充补强剂在橡胶基质中分散状态的研究[J]. 北京化工大学学报,2000,27(2):10-14.

[10] 幸松民,王一路. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000. 550.

收稿日期:2003-09-16

蒙脱土对 RFL 浸渍液的改性试验

中图分类号:TQ330.38⁺9;TB383 文献标识码:B

随着轮胎工业的发展,对锦纶帘线与橡胶的粘合性能要求越来越高,迫切需要对间苯二酚(R)-甲醛(F)-胶乳(L)浸渍液进行改进。纳米技术的迅猛发展,为帘布浸渍液的改进提供了新的方法和途径。本工作采用蒙脱土对 RFL 浸渍液进行改性。

1 实验

1.1 主要原材料

RFL 浸渍液、1400dtex/2 锦纶 66 复捻帘线,神马实业股份有限公司产品;蒙脱土,中国科学院国家工程塑料重点实验室提供。

1.2 RFL 浸渍液配方

R/F 摩尔比为 1/2,R/氢氧化钠摩尔比为 1/0.075,RF/L 固形物质量比为 1/5.9,NRL/SBRL/VPL(丁苯吡胶乳)固形物质量比为 5/15/80,R/氨水摩尔比为 1/1.8,RFL 质量分数为 0.155。

1.3 主要试验设备

单线浸胶机,NF-50 型电热式平板硫化机,H 抽出测试机,高速搅拌机。

1.4 RFL 浸渍液的配制

(1)改性 RFL 浸渍液

取质量分数不同的 160 mL 蒙脱土悬浮液加入到 300 mL RFL 浸渍液中,搅拌均匀后,待用。

(2)未改性 RFL 浸渍液

取 160 mL 低纯水加入到 300 mL RFL 浸渍液中,搅拌均匀后,待用。

2 结果与讨论

分别使用未改性和改性 RFL 浸渍液对 1400dtex/2 锦纶 66 复捻帘线进行浸胶,并测试橡胶与帘线的粘合强度,结果见表 1。

由表 1 可见,采用改性 RFL 浸渍液可以提高

表 1 采用改性 RFL 浸渍液的

粘合强度		kN · m ⁻¹	
浸渍液中蒙脱土 质量分数×10 ²	粘合强度	浸渍液中蒙脱土 质量分数×10 ²	粘合强度
0.78	17.19	2.67	18.50
1.16	18.07	3.04	17.96
1.54	18.48	3.41	17.75
1.92	19.37	3.77	17.24
2.30	18.83	4.13	16.72

注:硫化条件为(136±3)℃/(2.1~3.0)MPa×50 min。对采用未改性 RFL 浸渍液的粘合强度测试 10 次,取平均值为 15.89 kN · m⁻¹。

橡胶与帘线之间的粘合强度。这是由于蒙脱土以纳米尺寸的片层均匀分散于 RFL 浸渍液中,其在 RFL 与锦纶纤维之间以及 RFL 与橡胶之间起到增强效应,产生较强的界面相互作用,从而提高粘合强度。因此,即使改性 RFL 浸渍液的涂敷量很小,也能获得较好的粘合性能。但是,随着蒙脱土加入量的增大,蒙脱土悬浮液的分散性越来越差,蒙脱土纳米粒子之间相互吸引并聚集在一起,沉淀下来而成为杂质。因此,当蒙脱土的加入量达到一定值后,橡胶与帘线之间的粘合强度反而减小。

蒙脱土悬浮液经高速搅拌而成,蒙脱土表面保持了大量羟基,对水分子具有极强的吸附作用,在进行帘线浸胶时,它抑制浸渍液向帘线内部渗透,因此,在对纤维软线进行热处理时,改性 RFL 浸渍液在纤维软线的表层处固化,帘线的附胶量较小(相对于未改性浸渍液),即纤维丝之间的自由度增大,从而改善了帘线的柔软性,使帘线保持较高的强度,并可提高其耐疲劳性能。

3 结语

通过在 RFL 浸渍液中添加适量蒙脱土,可以明显提高橡胶与帘线之间的粘合强度,改善帘线的柔软性,提高帘线的耐疲劳性能。

(神马实业股份有限公司 刘 森 周伟芳供稿)