

# 白炭黑/硅土/天然橡胶复合材料的湿法制备及性能研究

汪晓敏<sup>1</sup>, 陈静<sup>1\*</sup>, 王兵兵<sup>2</sup>, 潘荣楷<sup>1</sup>, 钟杰平<sup>3</sup>, 高利军<sup>1</sup>

(1. 岭南师范学院 化学化工学院, 广东 湛江 524048; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001;

3. 广东海洋大学 理学院, 广东 湛江 524088)

**摘要:**将改性白炭黑和改性硅土悬浮液分别与天然胶乳共混, 制得白炭黑/天然橡胶母炼胶和硅土/天然橡胶母炼胶, 将两种母炼胶按不同比例共混, 制得白炭黑/硅土/天然橡胶复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明: 加入一定量硅土后, 白炭黑在橡胶基体中的分散性提高, 白炭黑/硅土填充胶料的流动性改善, 硫化速率增大, Payne效应明显减弱,  $\tan\delta$ 值均小于硅土填充胶料, 滚动阻力减小; 硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均随着硅土用量增大而增大, 拉伸伸长率明显大于硅土或白炭黑填充硫化胶,  $\tan\delta$ 值较小。

**关键词:** 硅土; 白炭黑; 天然胶乳; 胶乳凝聚法; 硫化特性; 动态力学性能; 物理性能

**中图分类号:** TQ332; TQ330.38<sup>+3</sup> **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

随着全球资源危机以及人们对环境保护意识的日益加强, 绿色轮胎是今后汽车轮胎工业的发展方向, 推动着白炭黑越来越多地应用于轮胎胎面胶中<sup>[1]</sup>。与炭黑相比, 白炭黑能降低硫化胶滚动阻力, 减少滞后损失, 但也存在一些问题。由于白炭黑表面存在大量的硅羟基, 极性较强, 与大多数烃类橡胶相容性差, 较高的表面能使白炭黑粒子间团聚现象严重, 导致其在橡胶中更加难以分散。因此, 为了改善纳米粒子分散性和橡胶基体的界面作用, 最常用的方法有使用硅烷偶联剂进行改性处理<sup>[2-6]</sup>、利用带有极性基团的环氧化天然橡胶增强相容性<sup>[7-8]</sup>、利用溶胶凝胶法原位合成纳米白炭黑<sup>[9]</sup>, 除此之外, 与其他填料并用也是增强分散性的途径之一<sup>[10-11]</sup>。

硅土是一种新型非金属矿产, 首先在德国的纽伯格发现并开发使用, 随后在印度的拉贾斯坦邦和泰米尔纳德邦发现。近年, 在中国福建发现大型的硅土矿, 其形成于一亿多年前的火山喷发,

探明储量上亿吨, 化学组成与德国纽伯格的硅土相似, 但晶体类型和钾离子含量有所不同。德国纽伯格硅土主要由球形低温石英和片层状高岭石组成, 而中国福建硅土主要由微细鳞片状低温石英和层状伊利石组成。

硅土具有较高的二氧化硅质量分数(大于0.75)、细微的粒度、特殊的粒片叠置结构和稳定的理化性质。将硅土粉体与白炭黑或炭黑复合使用, 对天然橡胶的补强具有协同作用<sup>[12-13]</sup>。

本工作将改性白炭黑和硅土悬浮液分别与天然胶乳共混, 制得白炭黑/天然橡胶母炼胶和硅土/天然橡胶母炼胶, 将两种母炼胶按不同比例共混, 制得白炭黑/硅土/天然橡胶复合材料, 并对其硫化特性、物理性能和动态力学性能进行研究, 为探索白炭黑用于绿色轮胎湿法生产工艺提供理论参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然胶乳, 干胶质量分数为0.611, 中国热带农业科学院农产品加工研究所产品; 硅土浆料, 牌号GW-0800, 固形物质量分数为0.37, 粉体BET比表面积为 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 福建长泰万泰矿物制品有限

**基金项目:** 广东省自然科学基金资助项目(2016A030307020); 湛江市科技计划项目(201502021); 大学生创新创业训练计划项目(201510579304), 公益性行业(农业)科研专项(201403066)

**作者简介:** 汪晓敏(1995—), 女, 广东高州人, 岭南师范学院在读本科生, 主要从事天然橡胶复合材料的制备及性能研究。

\*通信联系人(chchjing@163.com)

公司产品;沉淀法白炭黑1165MP, BET比表面积为 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,市售品。

## 1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和平板硫化机,广东省湛江机械厂产品;3365型万能材料拉力机,美国Instron公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Monsanto Tensometer M500型撕裂强度测定仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;GS-709N型邵氏硬度计,日本teclock公司产品。

## 1.3 试样制备

### 1.3.1 硅土悬浮液和改性白炭黑

为了防止干燥过程中硅土粉体发生团聚,选用硅土加工过程中保留一定水分的硅土浆料为原料。称取一定量硅土浆料,配成质量分数为0.1的悬浮液,将其置于电动搅拌器上搅拌,进行预分散。在电动搅拌器高速搅拌下,于室温下向硅土悬浮液中慢慢滴加偶联剂Si69的乙醇溶液(质量分数为0.1),加入量为硅土质量(干重)的3%。高速搅拌30 min,使偶联剂Si69与硅土悬浮液充分混合均匀,制得活化改性的硅土悬浮液。以同样方法制备改性白炭黑,并在胶体磨中研磨30 min。

### 1.3.2 母炼胶

用氢氧化钾调节改性硅土悬浮液或改性白炭黑分散体系pH值为9左右,然后称取一定量天然胶乳加入分散体系中,用电动搅拌器以 $300 \text{ r} \cdot \text{m}^{-1}$ 速率搅拌分散2 h。用质量分数为0.2的氯化钙溶液共凝,经切片、造粒,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥48 h,得到硅土或白炭黑填充天然橡胶母炼胶。

### 1.3.3 混炼胶和硫化胶

将白炭黑/天然橡胶母炼胶和硅土/天然橡胶母炼胶按照表1中的配比进行混合。胶料在开炼机上进行混炼,混炼工艺为:母炼胶→硬脂酸、氧化锌和防老剂→促进剂和硫黄→薄通6次后放大

表1 试验配方 份

组 分	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
硅土/天然橡胶母炼胶	0	35	70	105	140
白炭黑/天然橡胶母炼胶	140	105	70	35	0

注:配方其他组分和用量分别为氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂DFC 1,硫黄 2,促进剂DM 0.5,促进剂TBBS 0.8。1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>中硅土/白炭黑用量比分别为0/40,10/30,20/20,30/10和40/10。

辊距,下片。混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

## 1.4 测试分析

### 1.4.1 硫化特性

硫化特性按照GB/T 6038—2006进行测试,硫化温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。硫化速率指数( $V_c$ )按公式(1)计算:

$$V_c = \frac{100}{t_{90} - t_{52}} \quad (1)$$

### 1.4.2 RPA分析

采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶和硫化胶进行应变扫描,测试条件为:温度  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,频率  $1 \text{ Hz}$ ,应变范围  $0.28\% \sim 100\%$ 。

### 1.4.3 结合胶含量

取混炼胶并准确称重,质量记为 $m_0$ ,切成小粒分别置于贴有标签的大试管中,加入50 mL甲苯,塞好并放置于暗处浸泡72 h。取预先干燥称重的滤纸(质量为 $m_1$ ),将浸泡后体系进行减压过滤,于真空干燥箱( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ )中干燥至恒质量(精确至 $0.0002 \text{ g}$ ),记为 $m_2$ 。假定胶料混炼均匀,结合胶质量分数( $w_b$ )按公式(2)<sup>[14]</sup>计算,式中 $w_f$ 为试样中填料质量分数。平行测定两次,取平均值。

$$w_b = (m_2 - m_1 - m_0 w_f) / [m_0 (1 - w_f)] \times 100\% \quad (2)$$

### 1.4.4 物理性能

邵尔A型硬度按照GB/T 531—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,采用直角形试样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性如图1和表2所示。

从图1和表2可以看出,硅土填充混炼胶的 $F_L$ 值明显小于白炭黑填充混炼胶,表明硅土具有更好的分散性;随着硅土用量增大,混炼胶的 $F_L$ 值减小,胶料的流动性明显改善,这是由于白炭黑的比表面积较硅土大,团聚倾向大,而一定量微细鳞片状硅土的加入起到分散作用,使胶料在硫化初期的流动得到改善;白炭黑填充混炼胶的 $F_{max}$ 值明显大于硅土填充混炼胶,这是由于硅土的比表面积明显小于白炭黑,表面活性交联点少,因此加入

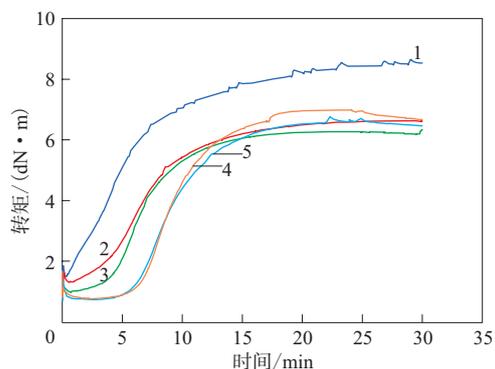
1—1<sup>#</sup>配方; 2—2<sup>#</sup>配方; 3—3<sup>#</sup>配方; 4—4<sup>#</sup>配方; 5—5<sup>#</sup>配方。

图1 混炼胶的硫化曲线

表2 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.50	1.30	0.97	0.73	0.76
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	8.65	6.63	6.34	6.76	6.99
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.15	5.33	5.37	6.03	6.23
$t_{s2} / \text{min}$	3.22	5.86	5.91	7.93	8.07
$t_{90} / \text{min}$	16.67	13.98	12.59	15.62	14.96
$V_c$	7.43	12.32	14.97	13.00	14.51

硅土后胶料的交联密度减小,刚性降低<sup>[15]</sup>;  $F_{\max} - F_L$ 值的大小与胶料的交联密度有关,  $F_{\max} - F_L$ 值越大,胶料的交联程度越大,硅土填充胶料的交联密度明显小于白炭黑填充胶料,这是由于白炭黑的比表面积较硅土大,其体系交联点较多;白炭黑/硅土填充胶料的交联密度均小于白炭黑和硅土填充胶料,这可能是由于白炭黑与硅土共混时,填料分布更均匀,自由的橡胶分子链减少;  $V_c$ 反映胶料硫化速率快慢,  $V_c$ 越大,硫化速率越大。随着硅土用量增大,混炼胶的  $V_c$ 呈增大趋势,这与传统干法制备混炼胶的结果相反<sup>[12]</sup>。在干法工艺中,硅土对胶料硫化有明显延迟效应,这主要是由于硫化速率受体系酸碱性、填料表面羟基等的影响。

## 2.2 结合胶含量

结合胶是填料与橡胶形成的凝聚网络结构,表征填料-橡胶间相互作用。1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>配方混炼胶中结合胶质量分数分别为0.312, 0.211, 0.205, 0.144和0。由此可知:随着硅土用量增大,混炼胶中结合胶含量呈明显下降趋势,这表明加入一定量硅土后,与填料粒子紧密结合的橡胶分子链减少,填料网络化程度降低,整个填料-橡胶网络更趋于均匀;当硅土用量为40份时,体系不能形成紧

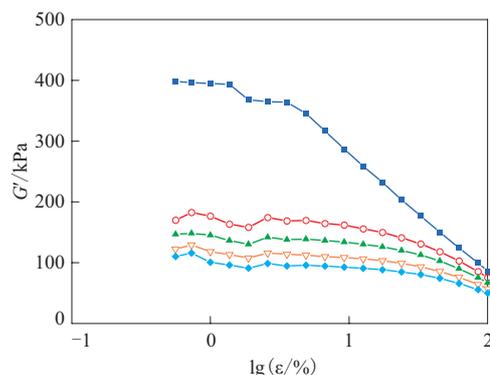
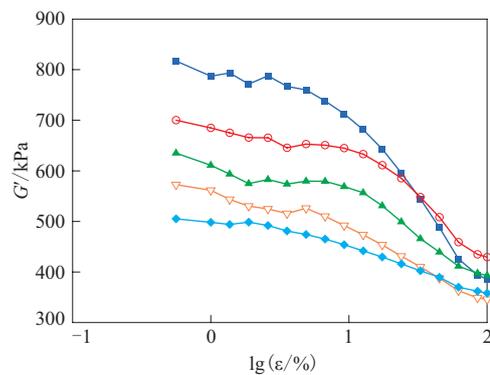
密的橡胶结合层,橡胶全部溶解。

## 2.3 RPA分析

RPA可以测试一定频率、温度和应变范围内橡胶的各种动态性能,是分析混炼胶加工性能、填料粒子在胶料中分散性及界面结合情况的有效手段。Payne效应是填充橡胶的动态模量随着应变增大而急剧下降的现象,主要受填料在混炼胶中分散性及界面结合情况的影响,反映填料-填料相互作用程度<sup>[15]</sup>。常用低振幅下储能模量( $G'$ )与高振幅下储能模量之差( $\Delta G'$ )表征填料网络构造程度。将拉伸率为2.59%的 $G'$ 记为 $G'_0$ ,计算 $\Delta G'$  ( $G'_0 - G'_{100\%}$ ),结果见表3。混炼胶和硫化胶的 $G'$ -应变( $\varepsilon$ )曲线分别如图2和3所示。

表3 混炼胶和硫化胶的 $\Delta G'$  kPa

胶 料	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
混炼胶	278.92	98.99	74.92	58.62	48.71
硫化胶	402.28	236.18	189.99	178.54	133.48

■—1<sup>#</sup>配方; ○—2<sup>#</sup>配方; ▲—3<sup>#</sup>配方; ▽—4<sup>#</sup>配方; ◆—5<sup>#</sup>配方。图2 混炼胶的 $G'$ - $\varepsilon$ 曲线

注同图2。

图3 硫化胶的 $G'$ - $\varepsilon$ 曲线

由表3、图2和3可知:随着应变增大,白炭黑填充混炼胶的 $G'$ 明显减小,表现出明显的Payne效应;加入硅土后,混炼胶的 $\Delta G'$ 明显小于白炭黑填充混炼胶,Payne效应显著减弱,这与硅土独特的片层状结构有关,硅土减弱了白炭黑粒子间相互作用,使填料网络更均匀且不容易被破坏;由于交联键对链段运动性的限制,硫化胶的 $G'$ 显著增大,Payne效应变化规律与混炼胶一致。

损耗因子( $\tan\delta$ )值可用来表征橡胶材料的滞后性能和滚动阻力。 $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越小,因此降低轮胎滚动阻力的有效途径是减小 $\tan\delta$ 值。混炼胶和硫化胶的 $\tan\delta$ - $\varepsilon$ 曲线分别如图4和5所示。

由图4可知:随着应变增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 值先缓慢增大后急剧增大。分析认为,在小应变时,粒子开始形成填料网络并使粘性聚合物的滞后行为减弱,在大应变时,当部分填充网络被破坏后,粘性聚合物不再稳定, $\tan\delta$ 值迅速增大;相同应变下,

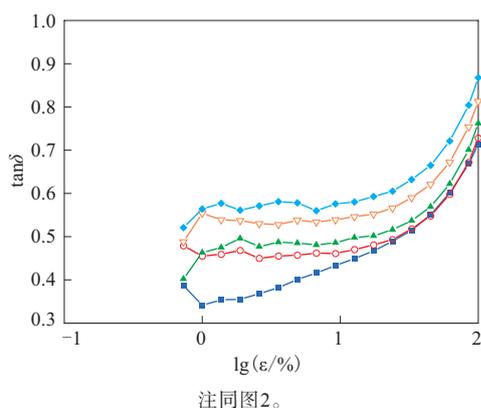


图4 混炼胶的 $\tan\delta$ - $\varepsilon$ 曲线

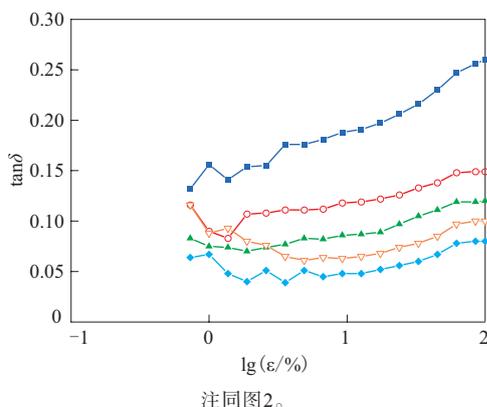


图5 硫化胶的 $\tan\delta$ - $\varepsilon$ 曲线

白炭黑填充混炼胶的 $\tan\delta$ 值最小,硅土填充混炼胶 $\tan\delta$ 值最大,这是由于白炭黑的比表面积大,其与橡胶基体之间的相互作用较强。

由图5可知:随着应变增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 值明显低于混炼胶,这说明硫化胶的填料-橡胶和橡胶-橡胶之间相互作用显著增强;相同应变下,硫化胶的 $\tan\delta$ 值变化规律与混炼胶相反,这可以解释为,硫化前,混炼胶中结合胶含量影响硫化胶的 $\tan\delta$ 值大小,白炭黑比表面积大,与填料紧密结合的橡胶含量高,混炼胶的损耗模量小,因此具有较低的 $\tan\delta$ 值,硫化后,橡胶-填料和橡胶-橡胶相互作用增强并重新分布,加入硅土的硫化胶填料网络更均匀, $\tan\delta$ 值更小,有利于降低滚动阻力。

## 2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	50	47	46	46	45
100%定伸应力/MPa	1.06	1.04	1.03	1.13	1.24
300%定伸应力/MPa	3.07	3.58	3.94	5.01	5.51
拉伸强度/MPa	14.39	17.55	19.97	21.51	23.79
拉断伸长率/%	683	790	851	900	736
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	26	27	27	29	30

由表4可知:随着硅土用量增大,硫化胶的硬度略有减小,300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,这与交联密度的变化规律并不一致,这是因为交联密度反映橡胶交联体系的平均交联密度,而影响硫化胶物理性能的因素除交联密度外,还与填料网络均匀程度有关;白炭黑/硅土填充硫化胶的拉断伸长率均大于白炭黑或硅土填充硫化胶。

## 3 结论

(1) 硅土有利于改善白炭黑在NR基体中的分散,促进胶料硫化,显著减弱Payne效应。

(2) 加入一定量硅土后,白炭黑/硅土填充胶料的填料网络更均匀, $\tan\delta$ 值减小,滚动阻力降低;硫化胶的硬度略有减小,300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率增大,物理性能提高。

## 参考文献:

[1] 陆铭,巫超,王婷,等.湿法白炭黑天然橡胶母胶在全钢载重子午线

- 轮胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2015, 35(5): 279-284.
- [2] Chonkaew W, Minghvanish W, Kunglian U, et al. Vulcanization Characteristics and Dynamic Mechanical Behavior of Natural Rubber Reinforced with Silane Modified Silica[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2011, 11(3): 2018.
- [3] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W M. Effect of a Silane Coupling Agent on the Morphology of Silica Reinforced Natural Rubber[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2014, 67(3): 29-33.
- [4] Murakami K, Iio S, Ikeda Y, et al. Effect of Silane-coupling Agent on Natural Rubber Filled with Silica Generated in Situ[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(7): 1447-1455.
- [5] 周阳, 邹华, 冯予星, 等. 硅烷偶联剂原位改性白炭黑填充氢化丁腈橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(7): 389-393.
- [6] 付文, 苏绍昌, 王丽. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 9-13.
- [7] Vu C M, Vu H T, Choi H J. Fabrication of Natural Rubber/Epoxidized Natural Rubber/Nanosilica Nanocomposites and their Physical Characteristics[J]. Macromolecular Research, 2015, 23(3): 284-290.
- [8] Xu T, Jia Z, Luo Y, et al. Interfacial Interaction Between the Epoxidized Natural Rubber and Silica in Natural Rubber/Silica Composites[J]. Applied Surface Science, 2015, 328(328): 306-313.
- [9] Watcharakul N, Poompradub S, Prasassarakich P. In Situ Silica Reinforcement of Methyl Methacrylate Grafted Natural Rubber by Sol-Gel Process[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 58(2): 407-418.
- [10] Ismail H, Haw F S. Curing Characteristics and Mechanical Properties of Hybrid Palm Ash/Silica/Natural Rubber Composites[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2010, 29(1): 105-111.
- [11] 郑龙, 温世鹏, 王超, 等. 氧化石墨烯与白炭黑并用填充丁苯橡胶纳米复合材料的性能[J]. 橡胶工业, 2017, 64(9): 522-526.
- [12] 陈静, 钟杰平, 潘荣楷, 等. 硅土/白炭黑复合填料对天然橡胶硫化胶性能的影响[J]. 高分子通报, 2016(7): 62-69.
- [13] 汪晓敏, 陈静, 钟杰平, 等. 硅土/炭黑复合填料对天然橡胶性能的影响[J]. 非金属矿, 2016, 39(2): 14-16.
- [14] Mohapatra S, Alex R, Nando G B. Cardanol Grafted Natural Rubber: A Green Substitute to Natural Rubber for Enhancing Silica Filler Dispersion [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(8): 43057.
- [15] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W M. Elucidation of Filler-to-Filler and Filler-to-Rubber Interactions in Silica-reinforced Natural Rubber by TEM Network Visualization[J]. European Polymer Journal, 2014, 54(1): 118-127.

收稿日期: 2018-04-16

## Wet Processes Preparation and Properties of Silica/Siliceous Earth/NR Composites

WANG Xiaomin<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>1</sup>, WANG Bingbing<sup>2</sup>, PAN Rongkan<sup>1</sup>, ZHONG Jieping<sup>3</sup>, GAO Lijun<sup>1</sup>

(1. Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 3. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524048, China)

**Abstract:** The modified silica and modified siliceous earth suspension were respectively blended with natural latex to prepare silica/NR masterbatch and siliceous earth/NR masterbatch, the two kinds of masterbatch were blended in different blending ratio to prepare silica/siliceous earth/NR composites, and the properties of composites were investigated. The results showed that, adding a certain amount of siliceous earth, the dispersibility of silica in rubber matrix was improved, the flowability of silica/siliceous earth filled compounds was improved, curing rate increased, Payne effect was significantly weakened,  $\tan\delta$  value was lower than that of siliceous earth only filled compounds, rolling resistance was reduced. The modulus at 300%, tensile strength and tear strength of vulcanizate increased with the increase of the addition level of siliceous earth, the elongation at break was significantly bigger than that of siliceous earth or silica only filled vulcanizate.

**Key words:** siliceous earth; silica; natural latex; latex coagulation method; curing characteristics; dynamic mechanical property; physical property