

界面偶联剂KH550在氧化石墨烯/白炭黑纳米杂化填料中的应用研究

李鹏举, 吴晓辉*, 卢咏来, 张立群

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 白炭黑用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(偶联剂KH550)进行液相改性,再与氧化石墨烯(GO)悬浮液机械混合,混合液通过喷雾干燥法制备偶联剂KH550改性的GO/白炭黑纳米杂化填料($\text{GO}@\text{SiO}_2$),考察偶联剂KH550用量对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)/ $\text{GO}@\text{SiO}_2$ 复合材料性能的影响。结果表明:当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为7%和10%时, $\text{GO}@\text{SiO}_2$ 的热稳定性较好;偶联剂KH550能显著提高SSBR/BR/ $\text{GO}@\text{SiO}_2$ 复合材料的交联密度、填料分散性、耐磨性能并降低生热;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时,复合材料的交联密度最大,综合物理性能最好;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为10%时,复合材料的耐磨性能最好且生热最低。

关键词: 界面偶联剂;氧化石墨烯;白炭黑;纳米杂化填料;丁苯橡胶;顺丁橡胶;复合材料;耐磨性能;生热

中图分类号: TQ330.38⁺3;TQ333.1/.2

文章编号: 1000-890X(2019)08-0587-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0587

近年来,随着欧盟轮胎标签法的实施,要求绿色轮胎兼具良好的抗湿滑性能、优良的耐磨性能和低滚动阻力^[1-2]。相较于传统炭黑填充胶料的生热较高、动态力学性能较差,白炭黑填充胶料的硬度随温升变化较小、生热较低、抗湿滑性能较好,是绿色轮胎胎面胶的理想填料之一^[3]。然而白炭黑表面大量的羟基使其在复合材料中往往以团聚体的形式存在,从而影响补强效果。硅烷偶联剂是一端为有机反应基团,另一端为无机反应基团的双功能化学物质,可以有效抑制白炭黑的团聚,同时充当桥梁构建橡胶分子链和无机纳米粒子间的界面^[4]。

氧化石墨烯(GO)作为制备还原氧化石墨烯的中间体,其独特的结构与性能使其成为一种理想的补强填料^[5-6]。但GO层间巨大的范德华力使其更易发生片层堆叠,从而难以在橡胶基体中实现纳米片层分散,因此GO/橡胶复合材料的性能提升并不明显^[7]。研究^[8-9]表明,通过其他纳

米粒子修饰GO片层,制备纳米杂化填料,可以有效抑制填料间的团聚,提高纳米复合材料的综合性能。

本工作通过 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(偶联剂KH550)对白炭黑进行液相改性,将改性白炭黑与GO悬浮液机械混合,混合液采用喷雾干燥法制备偶联剂KH550改性的GO/白炭黑纳米杂化填料($\text{GO}@\text{SiO}_2$),并制备溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)/ $\text{GO}@\text{SiO}_2$ 复合材料,研究偶联剂KH550用量对 $\text{GO}@\text{SiO}_2$ 及其复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号2564S(充油37.5份),北京燕山鑫天泽化工公司提供;BR,牌号9000,上海裕达石油化工有限公司提供;GO水浆(GO相对于白炭黑质量比为0.02),常州第六元素公司产品;白炭黑水浆,确成硅化学股份有限公司产品。

1.2 配方

SSBR 96.25, BR 30, $\text{GO}@\text{SiO}_2$ 70, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂4010NA 1, 石蜡 1, 偶联剂Si69 5, 硫黄 1.4, 促进剂D 2.1, 促进剂CZ 2。

基金项目: 北京市科学技术委员会先导与优势材料创新发展项目(Z161100002116024)

作者简介: 李鹏举(1994—),河南郑州人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事石墨烯绿色轮胎胎面胶的研究。

*通信联系人(wuxiaohui555@163.com)

1.3 主要设备和仪器

CM2000型多级研磨胶体磨,上海依肯机械设备有限公司产品; $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-350 $\times$ 350平板硫化机,东方机械有限公司产品;Stare System型热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达雨辰仪器有限公司产品;CMT4104型电子拉力机,深圳新三思设备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Tecnai G2-20型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;MZ-4061型磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;YS-II型压缩疲劳试验机,上海化工机械厂有限公司产品;S4800型扫描电子显微镜(SEM),日本东芝公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 GO@SiO₂

用偶联剂KH550对白炭黑进行液相改性。将白炭黑水浆加入多级研磨胶体磨的模腔中,并分别加入相对于白炭黑质量比为1%,3%,5%,7%,10%的偶联剂KH550,在频率70 Hz下循环研磨10 min,得到改性白炭黑乳液。然后通过机械搅拌的方式将白炭黑乳液与GO水浆混合均匀,10 min后过滤杂质。最后,将混合液通过高温热空气进行喷雾干燥,得到GO@SiO₂粉体。喷雾干燥的进风和出风温度分别为240和100 °C,GO/白炭黑质量比为3/67。

1.4.2 SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料

常温下将生胶和小料在开炼机上混炼均匀,再加入GO@SiO₂,然后升温至150 °C并混炼5 min进行热处理,停放3 h后返炼,加入硫黄和促进剂,薄通,下片。

用无转子硫化仪在150 °C下测试混炼胶的 t_{90} ,混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C $\times$ t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) 压缩疲劳升温。试验负荷 25 kg,运行时间 25 min,频率 30 Hz,冲程 6 mm,温度 55 °C。

(2) 微观结构。用TEM对填料在橡胶基体中的分散情况进行观察,用SEM对复合材料磨耗表

面进行观察。

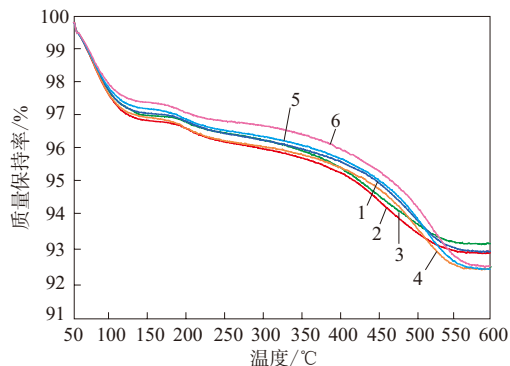
(3) 其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

不同用量偶联剂KH550的GO@SiO₂的TG曲线见图1。

从图1可以看出:随着偶联剂KH550用量的增大,GO@SiO₂的热稳定性呈提高趋势;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为7%和10%时,GO@SiO₂的热稳定性较好,这是由于填料表面形成的偶联剂KH550包覆膜降低了高温对GO@SiO₂内部化学作用的破坏。



偶联剂KH550相对于白炭黑质量比/%:1—0;2—1;3—3;4—5;5—7;6—10。

图1 不同用量偶联剂KH550的GO@SiO₂的TG曲线

2.2 硫化特性

SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的硫化特性如表1所示。

表1 SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的硫化特性

项 目	偶联剂KH550相对于白炭黑质量比/%					
	0	1	3	5	7	10
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.5	12.6	11.8	12.7	12.0	10.8
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	43.1	44.4	42.9	45.1	43.2	40.6
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	30.6	31.8	31.1	32.4	31.2	29.8
t_{10}/min	5.18	4.43	3.37	2.78	2.30	2.00
t_{90}/min	18.20	18.52	18.28	19.32	16.72	16.53

从表1可以看出:当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时,反映复合材料交联密度的 $F_{\max}-F_L$ 最大;随着偶联剂KH550相对于白炭黑质量比增大,复合材料的 t_{10} 逐渐缩短。分析认为,白

炭黑等单一填料易形成团聚体,不利于提高交联密度,而GO片层对白炭黑团聚体的破坏较大,使白炭黑在橡胶基体中充分与橡胶分子链作用,从而形成致密的交联网络。

2.3 物理性能

SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的物理性能见表2。

表2 SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的物理性能

项 目	偶联剂KH550相对于白炭黑质量比/%					
	0	1	3	5	7	10
邵尔A型硬度/度	66	66	65	67	66	64
100%定伸应力/MPa	3.0	3.3	3.4	3.5	3.2	3.1
300%定伸应力/MPa	12.3	13.6	14.3	14.6	13.2	13.2
拉伸强度/MPa	18.3	18.9	19.3	20.4	16.6	18.2
拉断伸长率/%	424	397	380	398	366	389
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	46	45	44	43	46

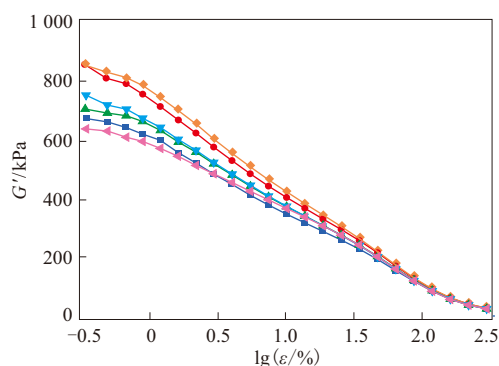
从表2可以看出:随着偶联剂KH550相对于白炭黑质量比增大,复合材料的硬度变化不大,而100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度都总体呈先提高后降低趋势;与未添加偶联剂KH550的复合材料相比,添加偶联剂KH550的复合材料的拉断伸长率较低,这是由于其交联密度较大;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为1%和5%时,复合材料的拉断伸长率相对较高;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时,复合材料的综合物理性能最好。分析认为,偶联剂KH550改性的白炭黑与GO的相互作用增强,能有效抑制白炭黑团聚体的出现。

2.4 RPA分析

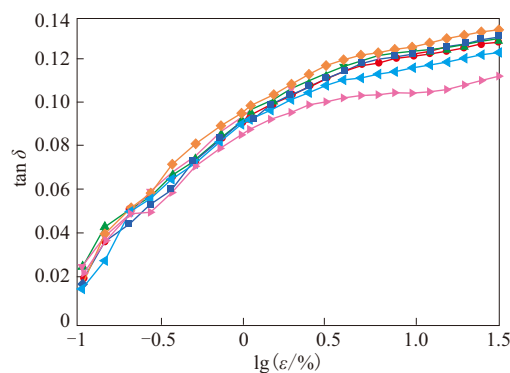
纳米填料加入橡胶基体后,由于其比表面积较大,更倾向于以团聚体的形式存在。在外力作用下,混炼胶储能模量(G')随着应变(ε)增大而逐渐降低的现象称为Payne效应^[10]。通常用混炼胶的 G' 反映填料在橡胶基体中的分散情况,用硫化胶在7%应变下的损耗因子($\tan\delta$)来衡量胶料的动态生热性能。

SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的应变扫描曲线见图2。

从图2(a)可以看出:随着偶联剂KH550用量增大,复合材料的Payne效应呈先增大后减小趋势;偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时,随着 ε 增大,复合材料的 G' 急剧下降的趋势最明显,



(a) 混炼胶的 G' -应变曲线



(b) 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

偶联剂KH550相对于白炭黑质量比/%: ■—0; ●—1; ▲—3;
◆—5; ▼—7; ▲—10。

图2 SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的应变扫描曲线
Payne效应最大,这也正是由于其致密的填料-橡胶网络包埋了更多的橡胶分子链^[11]。

从图2(b)可以看出,随着偶联剂KH550相对于白炭黑质量比增大,在 ε 为7%下复合材料的 $\tan\delta$ 也呈现先增大后减小的趋势,偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为7%和10%时,复合材料的 $\tan\delta$ 较小,表明其生热较低。

2.5 微观形貌

SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的TEM照片见图3。

从图3可以看出:与未添加偶联剂KH550的复合材料相比,添加偶联剂KH550后,填料在橡胶基体中的分散性明显改善;偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时,填料在橡胶基体中的分散性较好,形成了更为致密的网络结构,这也与交联密度和物理性能测试结果相佐证。从图3(b), (c), (e)和(f)也可以看出,偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为1%, 3%, 7%和10%的复合材料填料间的

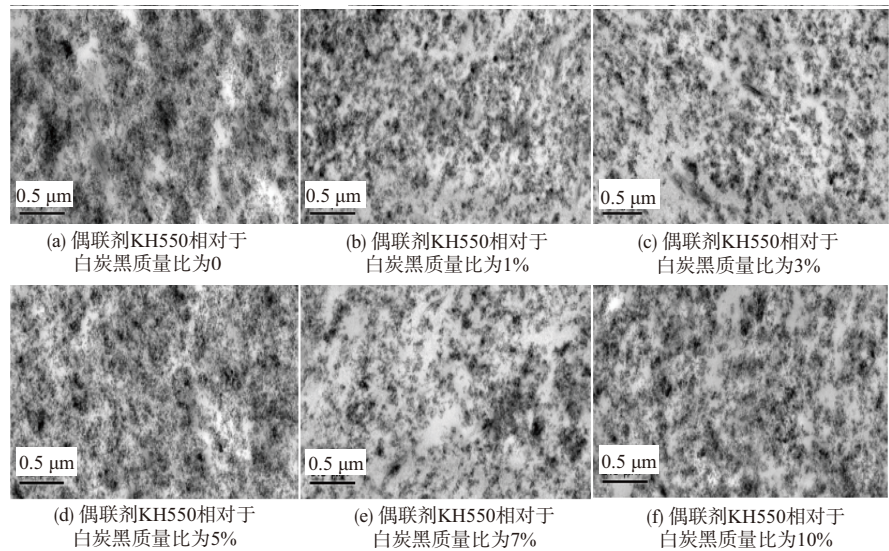


图3 SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的TEM照片

空隙相对更大,填料-橡胶网络不完善。

2.6 耐磨性能和生热

SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的耐磨性能和生热见表3。

从表3可以看出:与未添加偶联剂KH550的复合材料相比,添加偶联剂KH550的复合材料耐磨性能提高;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为1%时,复合材料的耐磨性能最好;当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为7%和10%时,复合材料的生热较低,这是因为当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为7%和10%时GO@SiO₂的热稳定性较好,这也与GO@SiO₂的TG分析结果相印证。分析认为,无论是耐磨性能还是压缩疲劳温升均是在动态载荷的作用下进行测试的,而复合材料在动态载荷下内部温度提高,破坏了偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时所形成的的界面作用,因此这时复合材料的耐磨性能较差,生热较高。

表3 不同用量偶联剂KH550复合材料的耐磨性能和生热

项 目	偶联剂KH550相对于白炭黑质量比/%					
	0	1	3	5	7	10
DIN磨损量/cm ³	0.323	0.311	0.316	0.320	0.312	0.308
压缩疲劳温升/℃	21.0	20.5	21.8	22.0	20.4	19.5

2.7 磨耗表面的微观形貌

SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的磨耗表面SEM照片如图4所示。

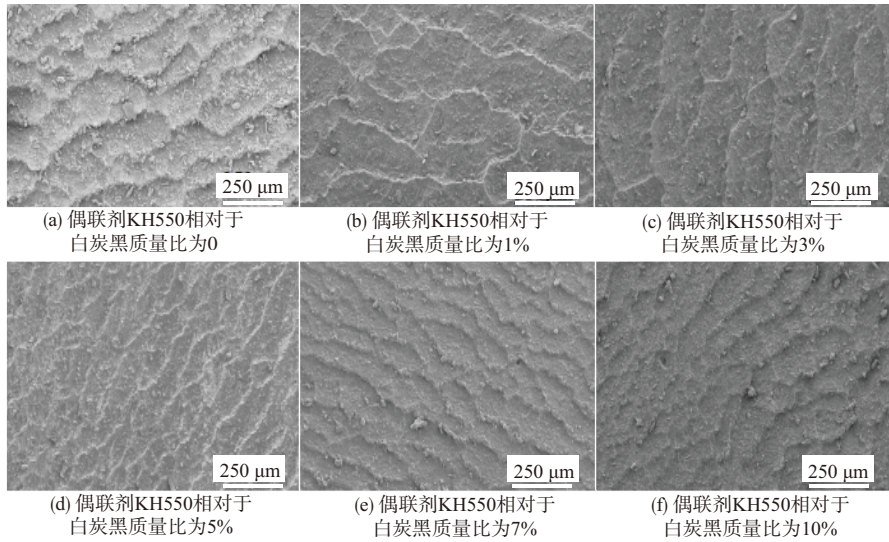


图4 SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的磨耗表面SEM照片

从图4可以看出,与未添加偶联剂KH550的复合材料相比,添加偶联剂KH550的复合材料磨耗表面的磨痕更平滑,且卷曲状的沟槽变小。

3 结论

(1) 当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为7%和10%时,GO@SiO₂的热稳定性较好。

(2) 偶联剂KH550能够显著提高SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的交联密度,有效改善填料在橡胶基体中的分散性,当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为5%时,复合材料的综合物理性能较好。

(3) 偶联剂KH550能显著提高SSBR/BR/GO@SiO₂复合材料的耐磨性能和降低生热,当偶联剂KH550相对于白炭黑质量比为10%时,复合材料的耐磨性能最好且生热最低。

参考文献:

- [1] González L, Rodríguez A, Benito J L D, et al. A New Carbon Black-Rubber Coupling Agent to Improve Wet Grip and Rolling Resistance of Tyres[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1996, 69 (69) : 266-272.
- [2] 赵菲, 黄琪伟, 高洪娜, 等. 绿色轮胎原材料研究进展[J]. 科学通报, 2016, 61 (31) : 3348.
- [3] 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.
- [4] 张璞玉. 有机偶联剂在橡胶补强中的应用[J]. 合成橡胶工业, 1982 (3) : 50-54.
- [5] Bai X, Wan C, Zhang Y, et al. Reinforcement of Hydrogenated Carboxylated Nitrile-Butadiene Rubber with Exfoliated Graphene Oxide[J]. Carbon, 2011, 49 (5) : 1608-1613.
- [6] Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. Scientific Reports, 2013, 3 (3) : 2508.
- [7] 补强, 何方方, 夏和生. 石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 高分子学报, 2014 (6) : 715-723.
- [8] Lin Y, Chen Y, Zeng Z, et al. Effect of ZnO Nanoparticles Doped Graphene on Static and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Composites[J]. Composites Part A, 2015, 70: 35-44.
- [9] 陈耀燃, 林勇, 陈义中, 等. 静电自组装制备交联聚苯乙烯纳米微球/石墨烯杂化填料(PS@rGO)及其在丁苯橡胶中的应用研究[J]. 高分子学报, 2016 (12) : 1724-1734.
- [10] 林广义, 井源, 王祥, 等. 石墨烯对天然橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (2) : 157-160.
- [11] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1998, 71 (3) : 520-589.

收稿日期: 2019-03-29

Application of Interface Coupling Agent KH550 in Graphene Oxide/Silica Nano-hybrid Fillers

LI Pengju, WU Xiaohui, LU Yonglai, ZHANG Liqun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Silica was modified by γ -aminopropyltriethoxysilane (coupling agent KH550), then mechanically mixed with aqueous suspension of graphene oxide (GO), and KH550 modified GO/Silica nano-hybrid filler (GO@SiO₂) was prepared by spray-drying method. The effect of KH550 amount on the properties of the solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR)/butadiene rubber (BR)/GO@SiO₂ composite was investigated. The results showed that, when the mass fraction of KH550 was 7% or 10% of silica, the thermal stability of GO@SiO₂ was better. Addition of KH550 could significantly improve the crosslink density, filler dispersion, wear resistance and reduce heat build-up of the composites. When the mass fraction of KH550 was 5% of silica, the crosslink density was the highest and the comprehensive physical properties of the composite were the best. When the mass fraction of KH550 was 10% of silica, the wear resistance of the composite was the best and the heat build-up was the lowest.

Key words: interface coupling agent; graphene oxide; silica; nano-hybrid filler; SBR; BR; composite; wear resistance; heat build-up