

改性白炭黑/氧化石墨烯协同补强天然橡胶的研究

杨波, 刘亚青, 赵贵哲, 张志毅*

(中北大学 纳米功能复合材料山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要:将硅烷偶联剂KH-550改性以及硅烷偶联剂KH-550和K-MEPTS共同改性的白炭黑与氧化石墨烯(GO)复配补强天然橡胶(NR), 研究填料与橡胶基体的界面结合方式对胶料性能的影响。结果表明:由硅烷偶联剂KH-550和K-MEPTS共同改性的白炭黑与GO静电组装制得的改性白炭黑-2/GO填充NR得到的胶料具有低的Pany效应和高的结合胶含量, 这表明改性白炭黑-2/GO在橡胶基体中的分散性好且与橡胶基体通过共价连接结合紧密; 改性白炭黑-2/GO/NR硫化胶滞后损失小, 具有低的压缩疲劳温升和高的拉伸强度。

关键词:白炭黑; 氧化石墨烯; 天然橡胶; 改性; 补强; 静电组装; 压缩生热性能

中图分类号: TQ331.2; TQ330.38⁺³

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)04-0272-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.04.0272



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着社会对节能环保的要求不断提高, 绿色轮胎成为轮胎主流发展产品。白炭黑由于能够改善硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力, 被用作绿色轮胎的主要补强剂^[1-4]。但是与炭黑/橡胶硫化胶相比, 白炭黑/橡胶硫化胶具有力学性能差、颜色发白等缺点。为了解决上述问题, 需要寻找另一种填料与白炭黑复配。

氧化石墨烯(GO)在低用量下能够给硫化胶带来较好的物理性能, 同时也是制备绿色轮胎的常用填料之一^[5-7]。然而, 由于比表面积大和范德华力作用, GO在胶料(尤其是白炭黑/橡胶胶料)中仍然没有达到良好分散。

本工作通过对白炭黑进行不同的表面处理, 使其与GO进行静电组装后填充天然橡胶(NR)^[8-11], 研究填料与橡胶基体不同的界面结合方式对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳, 固形物质量分数为0.6, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; 白炭黑, 粒径为

40~50 nm, 惠明化工有限公司产品; 硅烷偶联剂KH-550和K-MEPTS, 阿拉丁试剂(上海)有限公司产品。

1.2 试验配方

天然胶乳(以干胶计) 100, 白炭黑 30, GO 1, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 防老剂4010NA 1, 硫黄 1.5, 促进剂NOBS 2, 硅烷偶联剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

WQ-1010型密炼机, 东莞市伟庆机械制备有限公司产品; SK-160B型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XQL13型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂有限公司产品; Nicolet is50型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 美国热电公司产品; Q50型热重(TG)分析仪, 美国TA产品; RPA8000橡胶加工分析(RPA)仪、GT-RH2000型橡胶压缩生热试验机和AI-7000型高低温拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性白炭黑的制备

将30 g白炭黑置于乙醇溶液(乙醇和去离子水体积比为3:1)中配置成质量分数为0.1的浆料, 将配置好的浆料加入500 mL三口烧瓶中, 加入改性剂(A组不加改性剂, 为对照组; B组加入1.5 g硅烷偶联剂KH-550, 记为改性白炭黑-1; C组加入1.5 g硅烷偶联剂KH-550和0.5 g硅烷偶联剂

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(201701D121047); 山西省科技重大专项项目(20181101010)

作者简介: 杨波(1994—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 中北大学在读硕士研究生, 主要从事低生热橡胶的研究。

*通信联系人(zhiy Zhang@sohu.com)

K-MEPTS, 记为改性白炭黑-2), 然后在70 °C下加热搅拌2 h, 反应结束后将反应液抽滤, 反应产物用乙醇溶液洗涤5次, 再置于60 °C的烘箱中烘干至恒质量。

1.4.2 白炭黑与GO的复配

由于硅烷偶联剂KH-550的作用, 改性白炭黑-1和改性白炭黑-2上带有氨基, 在水中显正电特性, 而GO由于含氧基团的存在, 在水中显负电特性, 将改性白炭黑-1和改性白炭黑-2配置成溶液与GO溶液混合, 白炭黑粒子与GO片通过静电作用组合在一起, 分别记为改性白炭黑-1/GO和改性白炭黑-2/GO。A组白炭黑不含氨基, 将其与GO通过机械搅拌混合均匀备用, 记为白炭黑/GO。

1.4.3 硫化胶的制备

将白炭黑/GO、改性白炭黑-1/GO和改性白炭黑-2/GO加入到天然胶乳中混合均匀, 然后用氯化钙破乳, 烘干得到母胶。通过两段混炼法进行胶料混炼。一段混炼是将母胶加入密炼机中, 密炼室温度为110 °C, 密炼5 min, 然后加入氧化锌、硬脂酸、促进剂NOBS、防老剂4010NA和防老剂RD, 密炼10 min; 二段混炼是将一段混炼胶置于开炼机上并加入硫黄, 混炼时间控制在10 min左右, 得到混炼胶。

将混炼胶放置48 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150 °C × t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) 采用FTIR仪表征白炭黑表面接枝情况, 测试分辨率为4 cm^{-1} , 试样与溴化钾一起压成小片。

(2) 采用TG分析仪表征白炭黑的热性能, 氮气气氛, 升温速率为10 °C · min^{-1} 。

(3) 采用RPA仪对混炼胶进行应变扫描, 测试条件为温度 60 °C, 频率 1 Hz, 应变范围 0.5%~400%。

(4) 采用未固化化合物的萃取法测定结合胶质量分数。将0.5 g混炼胶试样切成小块, 放入74 μm 铜网网箱中, 室温下在甲苯中浸泡72 h, 每24 h更换一次溶剂, 最后, 将残留化合物在真空烤箱中于60 °C下干燥至恒质量。结合胶质量分数计算公式为

$$\frac{w_2 - w_1 m_f / (m_f + m_r)}{w_1 m_f / (m_f + m_r)}$$

式中, w_1 为膨胀前试样质量, w_2 为干燥后试样质量, m_f 和 m_r 分别为填料和橡胶在胶料中的质量分数。结果取3个试样的平均值。

(5) 压缩疲劳温升采用橡胶压缩生热试验机按照ISO 4666-3—2010《硫化橡胶 挠度计测试中温升和抗疲劳性能 第3部分: 压缩式挠度计(恒张力式)》进行测试, 加载频率为30 Hz, 恒温器温度设置为(55 ± 1) °C。对每个试样重复测试3次, 取平均值。

(6) 拉伸强度采用高低温拉力试验机进行测试, 拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用哑铃状试样。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

未改性和改性白炭黑的FTIR谱如图1所示。

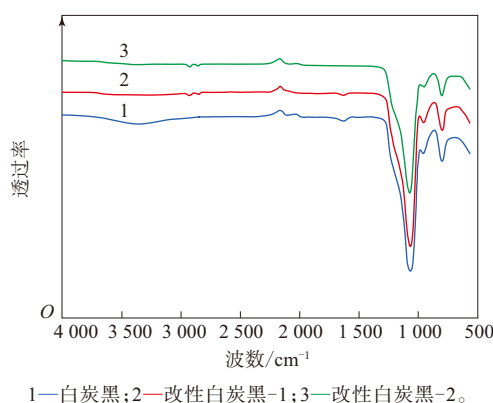


图1 3种白炭黑的FTIR谱

从图1可以看出, 与未改性白炭黑相比, 改性白炭黑在2 930和2 870 cm^{-1} 处均有吸收峰, 这是由—CH₂—和—CH₃基团的振动引起。改性白炭黑表面存在—CH₂—和—CH₃等有机基团, 说明白炭黑被硅烷偶联剂KH-550和K-MEPTS成功改性。

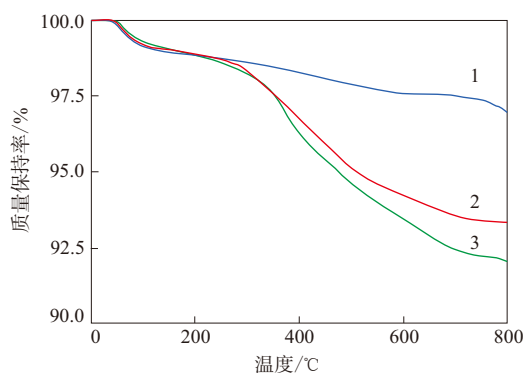
2.2 TG分析

未改性和改性白炭黑的TG曲线如图2所示。

从图2可以看出, 与未改性白炭黑相比, 两种改性白炭黑在加热条件具有较大的质量损失, 这是接枝到白炭黑表面的改性剂热分解造成的, 表明改性剂成功接枝到白炭黑表面。

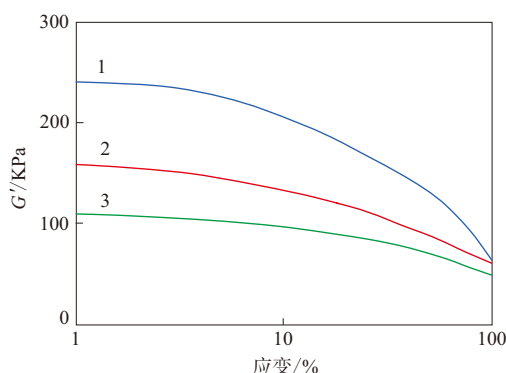
2.3 RPA分析

白炭黑/GO/NR、改性白炭黑-1/GO/NR和改性白炭黑-2/GO/NR混炼胶的应变扫描曲线如图3



注同图1。

图2 3种白炭黑的TG曲线



1—白炭黑/GO/NR; 2—改性白炭黑-1/GO/NR;
3—改性白炭黑-2/GO/NR。

图3 3种混炼胶的应变扫描曲线

所示,其中 G' 为剪切储能模量。

从图3可以看出,当应变大于1%时,混炼胶的 G' 随应变的增大迅速减小。应变开始前后对应的 G' 之差($\Delta G'$)表示Payne效应,Payne效应是由混炼胶微观结构的变化引起的。当 $\Delta G'$ 很小时,Payne效应不显著。低Payne效应表明填料在橡胶基体中的分散性良好。对比3种混炼胶的 $\Delta G'$,白炭黑/GO/NR混炼胶最大,改性白炭黑-1/GO/NR混炼胶次之,改性白炭黑-2/GO/NR混炼胶最小,说明这3种混炼胶内部填料分散性顺序提高。

2.4 结合胶含量

结合胶表示填料表面物理吸附或化学连接的橡胶分子链层,结合胶含量直接表明填料与橡胶基体之间相互作用的强弱。白炭黑/GO/NR、改性白炭黑-1/GO/NR和改性白炭黑-2/GO/NR混炼胶的结合胶质量分数分别为0.306,0.384和0.416。可以看出,改性白炭黑-2/GO/NR混炼胶

的结合胶质量分数最大,这是因为在硅烷偶联剂KH-550作用下,填料粒子自身团聚减少,而在硅烷偶联剂K-MEPTS作用下,填料粒子与橡胶分子链之间形成了化学连接。所以改性白炭黑-2与GO静电组装制得的改性白炭黑-2/GO在橡胶中的分散性提高,并且能与橡胶分子链产生化学连接,从而表现出强的界面相互作用,补强效果最佳。在改性白炭黑-1/GO/NR混炼胶中,由于白炭黑只用硅烷偶联剂KH-550改性,因此只是填料的分散性提高,填料与橡胶基体之间的化学连接并没有增加,所以混炼胶的结合胶含量较小,补强效果一般。在白炭黑/GO/NR混炼胶中,填料没有经过改性,团聚严重,导致其结合胶含量最小,性能最差。

2.5 压缩生热性能

白炭黑/GO/NR、改性白炭黑-1/GO/NR和改性白炭黑-2/GO/NR硫化胶的压缩疲劳温升分别为24.4,15.3和13.1℃,可以看出,改性白炭黑-2/GO/NR硫化胶的压缩疲劳温升最低,这是因为经过硅烷偶联剂KH-550和K-MEPTS改性后,填料不仅分散性提高,与橡胶基体之间也形成了共价连接,这样同时减小了填料之间以及填料与橡胶基体之间的摩擦,即减弱了滞后效应,从而降低了硫化胶的压缩疲劳温升。改性白炭黑-1/GO/NR硫化胶的压缩疲劳温升稍高,是因为硅烷偶联剂KH-550只改善了填料的分散性,降低了填料之间的摩擦,对填料与橡胶基体之间的摩擦改变不大。

2.6 拉伸性能

白炭黑/GO/NR、改性白炭黑-1/GO/NR和改性白炭黑-2/GO/NR硫化胶的拉伸强度分别为14.0,22.1和24.3 MPa。对于改性白炭黑-2/GO/NR硫化胶,硅烷偶联剂KH-550的作用改善了填料在橡胶基体中的分散性;由于硅烷偶联剂K-MEPTS的作用,填料与橡胶基体之间形成共价连接,增大了填料与橡胶基体之间的相互作用力。由于填料分散良好,硫化胶内部应力集中点大幅减少,并且当试样受到外力拉伸时,由于填料与橡胶分子链之间形成了共价连接,橡胶分子链不会从颗粒表面滑落,施加到试样上的外力会沿着橡胶分子链转移到白炭黑颗粒与GO片上被除去,从而提高了胶料的拉伸性能。即当填料与橡

胶基体之间存在良好的物理和化学界面时,硫化胶具有最佳的物理性能。

3 结论

(1) 由硅烷偶联剂KH-550改性以及硅烷偶联剂KH-550和K-MEPTS共同改性的白炭黑分别与GO静电组装制得的改性白炭黑-1/GO和改性白炭黑-2/GO在NR胶料中的分散性十分优异。

(2) 改性白炭黑-2/GO不仅在NR胶料中的分散性好,而且由于硅烷偶联剂K-MEPTS上的巯基与橡胶分子链上的双键发生共价连接,增强了填料与橡胶基体的化学作用。

(3) 由于改性白炭黑-2/GO分散好且与橡胶基体之间的化学作用强,使得填料之间和填料与橡胶基体之间的摩擦小,即硫化胶的滞后损失小,因此改性白炭黑-2/GO/NR硫化胶具有低的压缩疲劳温升和高的拉伸强度。

参考文献:

- [1] 王检,刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(2):106-110.
- [2] 王元霞. 轮胎胎面胶抗湿滑性能及其机理的研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
- [3] 马建华,张立群,吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报,2014(5):1-9.
- [4] 张跃发,邵华锋,王日国,等. 白炭黑补强天然橡胶/高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业,2019,66(4):270-274.
- [5] 汪传生,张鲁琦,方德光,等. 氧化石墨烯增强天然橡胶复合材料性能[J]. 弹性体,2018,28(6):21-25,35.
- [6] 张涛,闫香洁,王林艳,等. 氧化石墨烯/天然橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J]. 化工新型材料,2017(12):49-52.
- [7] 何树威,王孟高,马梦莉,等. 氧化石墨烯改性天然胶乳的优化试验[J]. 橡胶工业,2019,66(2):116-120.
- [8] Lu W B, Luo Y L, Chang G H, et al. Synthesis of Functional SiO₂-coated Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Ag Nanoparticles for H₂O₂ and Glucose Detection[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011,26(12):4791-4797.
- [9] Jiang T, Kuila T, Kim N H, et al. Enhanced Mechanical Properties of Silanized Silica Nanoparticle Attached Graphene Oxide/Epoxy Composites[J]. Composites Science and Technology, 2013, 79: 115-125.
- [10] Haeri S Z, Ramezanzadeh B, Asghari M. A Novel Fabrication of A High Performance SiO₂-Graphene Oxide (GO) Nanohybrids: Characterization of Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Filled with SiO₂-GO Nanohybrids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 493. DOI: 111-122. 10.1016/j.jcis.2017.01.016.
- [11] Zhao S, Xie S C, Liu X L, et al. Covalent Hybrid of Graphene and Silicon Dioxide and Reinforcing Effect in Rubber Composites[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(10). DOI: 10.1007/s10965-018-1616-1.

收稿日期:2019-12-18

Study on Synergistic Reinforcement of NR with Modified Silica/Graphene Oxide

YANG Bo, LIU Yaqing, ZHAO Guizhe, ZHANG Zhiyi

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In this study, silica was modified by silane coupling agent KH550 or co-modified by silane couple agent KH-550 and K-MEPTS, and the modified silica and graphene oxide (GO) were combined to reinforced nature rubber (NR) compound. The effect of interface bonding mode between filler and rubber matrix on the properties of the composites was studied. The results showed that, the NR compound filled with the co-modified silica/GO (refer to as silica-2/GO) which was obtained by electrostatic assembly of co-modified silica and GO had weak Payne effect and high bound rubber content. This indicated that the modified silica-2/GO had good dispersibility in the rubber matrix and was tightly bound to the rubber matrix through covalent bonding. The NR vulcanizate filled with silica-2/GO had a small hysteresis loss, low compression fatigue temperature rise and high tensile strength.

Key words: silica; graphene oxide; NR; modification; reinforcement; electrostatic assembly; compression heat build-up