

不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑填充胶料性能的影响^{*}

贾红兵 金志刚 吉庆敏 王颖 张士齐

(南京理工大学高分子材料系 210094)

摘要 研究了不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑-橡胶体系中纳米白炭黑粒子之间相互作用、纳米白炭黑-橡胶相互作用、硫化胶物理性能及热氧老化性能的影响。试验结果表明,偶联剂降低了粒子之间的相互作用,其影响程度为 KH-792>KH-550>KH-846>KH-590;偶联剂增强了纳米白炭黑-橡胶之间的相互作用,提高了硫化胶的拉伸强度,其影响程度为 KH-846>KH-792>KH-550>KH-590;偶联剂对胶料热氧老化性能的影响程度为 KH-792>KH-550>KH-590>KH-846。

关键词 硅烷偶联剂, 纳米白炭黑, SEM, 热氧老化性能

近年来,由于炭黑价格上涨,人们越来越重视研究无机填料对橡胶的补强作用。纳米粒子是一种新型无机填料,在金属和陶瓷材料中应用得较为广泛,并且取得了显著成果,但其在橡胶工业中应用的报道不多。

由于纳米粒子是在非平衡、苛刻条件下制得的,其表面原子处于高度活化状态,表面能量很大,因此,无机纳米粒子之间很容易凝聚成团。加之无机纳米粒子的表面特性及其较低的分散能,导致其与烃类橡胶的相容性不如炭黑好。为了提高纳米白炭黑对橡胶的相容性,增大界面间相互作用活性,促进粒子均匀稳定地分散于橡胶基质中,本研究采用硅烷偶联剂对纳米白炭黑进行了处理,从不同侧面考察了不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑粒子之间相互作用、纳米白炭黑-橡胶相互作用、硫化胶物理性能和热氧老化性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

纳米白炭黑,非晶型,平均粒径为 10~20 nm,比表面积为 $643.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,松装密度为 $0.15 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,中国科学院固体所提供。偶联剂 KH-550,分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$;

偶联剂 KH-846,分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$;偶联剂 KH-590,分子式为 $[\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$;偶联剂 KH-792,分子式为 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$,以上4种偶联剂均为南京曙光化工厂产品。其它原材料均为橡胶工业常用原料。

1.2 基本配方

SBR 100;氧化锌 4.0;促进剂 CZ 1.0;硫黄 2.0;防老剂 4010NA 1.0;硬脂酸 2.0;油 4.0;偶联剂 4.6;纳米白炭黑 30。

1.3 性能测试

动态力学性能试验:采用日本产 DDV-II-C 型动态粘弹谱仪,频率为 3.5 Hz,温度为 $-100 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, DSA 变化范围为 0.083%~5%。

SEM 测定:采用 TOSHIBA-450 型电子显微镜。

其它各项物理性能均按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 不同硅烷偶联剂对填料之间相互作用的影响

填料之间的相互作用程度可用参数 η 表征, η 值越大,说明相互作用越强。 η 值大小由低应变和高应变贮存模量的比值得到^[1]。不同偶联剂改性胶料的 η 值如表 1 所示。

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

作者简介 贾红兵,女,32岁。讲师,博士。1998年毕业于南京理工大学材料学专业。主要从事高分子教学与科研工作。已发表论文 20 多篇。

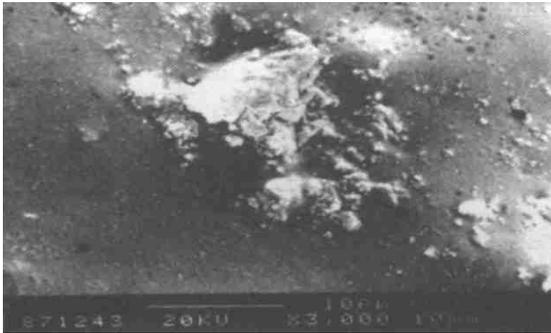
表 1 偶联剂对 η 和 M_L 的影响

项 目	偶联剂				
	空白	KH-792	KH-590	KH-550	KH-846
η	2.29	1.40	1.80	1.50	1.70
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	8.35	5.00	7.40	5.10	6.30

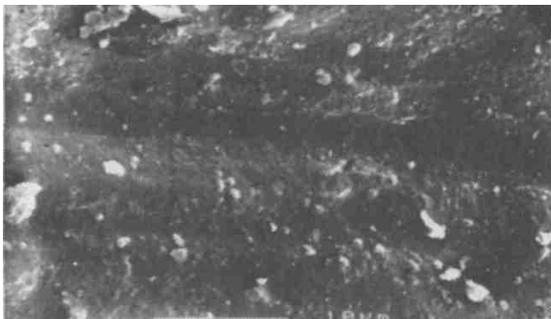
从表 1 可以看出, 不加偶联剂的胶料, η 值较大, 填料之间的相互作用较强; 加入偶联剂后, η 值减小, 填料之间的相互作用减弱。不同偶联剂对 η 值的影响程度为 KH-792 > KH-550 > KH-846 > KH-590。

胶料硫化曲线中最小转矩 M_L 值代表了填料之间的相互作用程度^[2]。由表 1 可见, 加入偶联剂后, M_L 值减小, 填料之间的相互作用减弱。不同偶联剂对 M_L 值的影响程度为 KH-792 > KH-550 > KH-846 > KH-590。

不同偶联剂改性纳米白炭黑在 SBR 中的分散状况如图 1 所示。由图 1(a) 可见, 不加偶联剂的胶料, 填料之间相互聚集, 形成了较大的聚集体, SEM 照片上有大团出现, 填料的分散状况较差。由图 1(b) 可见, 加入偶联剂 KH-792 的胶料, 填料的分散状况大有改观, 这是由于经偶联剂处理的纳米白炭黑粒子具有较低的表面能, 在分散过程中易被橡胶大分子浸润, 从



(a) 未改性纳米白炭黑填充胶料



(b) 偶联剂 KH-792 改性纳米白炭黑填充胶料

图 1 混炼胶的 SEM 照片

而提高了白炭黑填料的分散程度。

不同偶联剂对填料之间相互作用的影响程度主要取决于其有机官能团, 由于纳米白炭黑粒子表面具有酸性 $-\text{OH}$ ^[3], 而偶联剂中 $-\text{NH}_2$ 的存在有利于偶联剂在白炭黑粒子表面的吸附, 故不同偶联剂对白炭黑粒子之间相互作用的影响程度为 KH-792 > KH-550 > KH-846 > KH-590。

2.2 不同硅烷偶联剂对填料-橡胶相互作用的影响

填料与橡胶之间的相互作用参数 I 由 σ 与 η 之比得到^[4], 其中 σ 为应力-应变曲线中直线部分的斜率, η 为填料之间的相互作用参数。未加偶联剂胶料的 I 值为 0.09, 加入偶联剂 KH-792, KH-590, KH-550 和 KH-846 改性胶料的 I 值分别为 0.23, 0.15, 0.19 和 0.25。可以看出, 偶联剂的加入使胶料的 I 值增大。不同偶联剂对 I 值的影响程度为 KH-846 > KH-792 > KH-550 > KH-590, 这是由于偶联剂在橡胶和填料之间起着桥梁作用, 增强了填料与橡胶基质的化学反应所致。

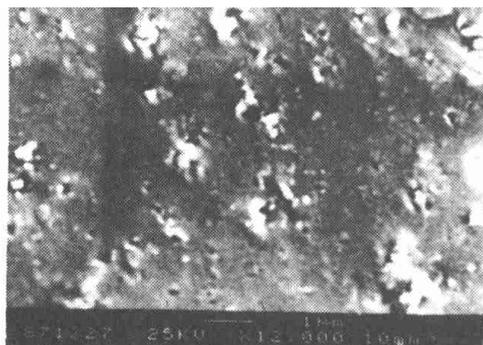
偶联剂改性前后硫化胶的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 不加偶联剂的硫化胶中, 纳米白炭黑填料与橡胶之间有明显的界面, 且有的地方有缝隙。由图 2(b) 可见, 经偶联剂 KH-792 改性后填料与橡胶之间的界面模糊, 可见偶联剂的加入增强了纳米白炭黑粒子与橡胶基质的界面粘接, 从而提高了其对橡胶基质的补强能力。

2.3 不同硅烷偶联剂对硫化胶物理性能的影响

不同硅烷偶联剂对硫化胶物理性能的影响见表 2。由表 2 可见, 不加偶联剂的硫化胶, 其 100% 和 300% 定伸应力及拉伸强度较低, 扯断永久变形和扯断伸长率较高, 滞后损失较大; 加入偶联剂后, 硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力及拉伸强度增大, 扯断永久变形、扯断伸长率及滞后损失下降。这是由于偶联剂的加入增强了橡胶与填料之间的相互作用, 使体系形成牢固的网络。不同偶联剂对拉伸强度的影响程度为 KH-846 > KH-792 > KH-550 > KH-590, 这与不同偶联剂对橡胶-纳米粒子相互作用参数 I 的影响一致。



(a)未改性纳米白炭黑填充胶料



(b)偶联剂KH-792改性纳米白炭黑填充胶料

图2 硫化胶的SEM照片

表2 不同硅烷偶联剂对硫化胶物理性能的影响

项目	偶联剂				
	空白	KH-792	KH-590	KH-550	KH-846
硫化时间(160 °C)/min	36.3	11.6	31.0	25.2	24.0
邵尔A型硬度/度	61	62	61	66	66
100%定伸应力/MPa	1.36	1.83	1.58	1.41	1.83
300%定伸应力/MPa	2.73	3.50	3.35	3.53	4.25
拉伸强度/MPa	10.3	12.3	11.2	11.3	13.2
扯断永久变形/%	21.9	9.9	13.4	14.1	5.6
扯断伸长率/%	880	580	750	760	540
滞后损失/%	31.6	28.1	24.7	29.1	21.8
疲劳性能					
屈挠龟裂次数	76 000	59 000	70 000	66 000	55 000
疲劳寿命/万次	22	30.5	24.9	30.4	39.6
100 °C×24 h老化后					
100%定伸应力/MPa	1.51	2.82	1.36	1.61	2.15
拉伸强度/MPa	9.75	11.1	10.2	11.3	10.8
扯断永久变形/%	11.6	4.4	8.8	8.8	6.8
扯断伸长率/%	700	520	640	600	500
100 °C×48 h老化后					
100%定伸应力/MPa	1.48	2.77	1.41	1.51	2.00
拉伸强度/MPa	10.4	10.6	10.7	10.9	11.3
扯断永久变形/%	10.4	2.0	8.0	2.4	4.8
扯断伸长率/%	620	500	600	580	450
100 °C×72 h老化后					
100%定伸应力/MPa	1.38	2.37	1.24	1.38	2.00
拉伸强度/MPa	8.07	10.6	8.92	9.59	10.3
扯断永久变形/%	10	2.0	5.2	2.8	2.8
扯断伸长率/%	560	420	540	540	380

2.4 不同硅烷偶联剂对硫化胶热氧老化性能的影响

从表2可以看出,不同的硅烷偶联剂对硫化胶热氧老化性能的影响不同,其影响程度为KH-792>KH-550>KH-590>KH-846。KH-792和KH-550改性的硫化胶具有良好的抗热氧老化性能。这是由于KH-550和KH-792中含有有机官能团RNH₂,在硫化过程中与橡胶分子相互作用生成R-NH-R',由于-NH-是氢的释放

体,在热氧老化过程中释放出的氢终止了引发大分子链破坏的自由基ROO·,同时由于释放出氢而产生了自由基-R-N-R'所致。-R-N-R'可以再键合到大分子网络中,从而限制了R-N-R'的活动性,而且R-N-R'自由基较为稳定,不易再引发其它分子链产生自由基,并且还可与周围自由基发生偶合作用,从而有效抑制自由基的引发和增长,起到防老化作用。由于KH-792中氨基数量较多,故KH-792的耐

老化性能较好。

3 结论

(1) 偶联剂降低了纳米白炭黑粒子之间的相互作用, 不同偶联剂对粒子之间相互作用的影响程度为 $\text{KH-792} > \text{KH-550} > \text{KH-846} > \text{KH-590}$ 。

(2) 偶联剂增强了纳米白炭黑粒子-橡胶的相互作用, 不同偶联剂的影响程度为 $\text{KH-846} > \text{KH-792} > \text{KH-550} > \text{KH-590}$ 。

(3) 偶联剂 KH-846 能赋予硫化胶优异的物理性能和抗疲劳性能。

(4) 含有一 NH_2 (KH-792 和 KH-550) 改性胶料的抗热氧老化性能优于不含一 NH_2 (KH-590 和 KH-846) 的胶料。

参考文献

- 1 Auala J A, Hess W M, Joyce G A, *et al.* Carbon black elastomer interaction. II: Effects of carbon black surface activity and loading. *Rubber Chemistry and Technology*, 1993 66(5): 772
- 2 Monclal K S, Basu D K. Reactive compounds for effective utilization of silica. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, 67(4): 672
- 3 贾红兵. 新型溶聚丁苯橡胶及其纳米填充硫化胶结构与性能研究 [学位论文]. 南京: 南京理工大学, 1998

收稿日期 1999-05-12

橡胶贸易商预计 NR 价格将飞涨

美国《橡胶和塑料新闻》1999 年 5 月 24 日 5 页报道:

根据新加坡橡胶贸易商预测, NR 价格可能已经从低谷走出, 在未来 18 个月中的某个时候, 将会出现急剧拉升的行情。

Cargill 国际贸易有限公司世界橡胶业务执行总监 Michael Coleman 认为, 橡胶用户重新购贮 NR 加大了马来西亚及泰国哄抬价格影响的力度。他是在 1999 年 5 月 9 ~ 13 日于台北召开的世界合成橡胶生产者组织年会上发表该预测的。Coleman 认为, NR 价格跌至“前所未有的水平有几方面的原因, 亚洲经济危机导致 NR 消耗量在这个曾表现出需求量最快速增长的地区减少。另外, 东南亚地区货币贬值也使小胶园主将 NR 产量提高到了通货膨胀之前的水平。NR 危机的一个明显受害者是维持橡胶价格相对稳定及持续供应的国际商品协议。Coleman 认为, 虽然世界天然橡胶组织一直是成功的, 但却受制于国内的政治。

90 年代初, 民主的到来致使橡胶生产业政治化。在马来西亚, 大量的选票依赖于橡胶工业。迫于近来事件的压力, 采取旨在抬高而不是仅仅稳定价格的国内支持政策的诱惑力是非常大的。目前, 世界上最大的三家 NR 生产国中的马来西亚和泰国两国正在从世界天然橡胶组织中退出并正在哄抬 NR 的价格, Coleman 认

为这可能破坏了国际协议。世界天然橡胶组织最有意义的方面之一就是它是一个 NR 生产和消费者的非对抗性论坛, 国际协议的破坏将意味着它的这一作用的丧失。

Coleman 预测, 明年 NR 的需求量会增长 2.2%, 其中南北美洲的需求量增长强劲, 欧洲的需求量适度增长, 除日本外的亚洲其它国家的需求量呈恢复性增长。到 2001 年, NR 的消耗量将增长 3.5% 左右。然而, NR 的低收益导致未来形势严峻变化。高的资金投入、橡胶树较长的成熟期以及长的投资回收期即使在最好的时期也会使私有业主气馁, 何况目前这些并不是处于最好时期。

Coleman 说, 就连世界银行及各国政府也正失去支持 NR 种植项目的热情, 小胶园主也因生产棕榈油可较快获得收益而放弃 NR 正转向生产棕榈油。小胶园主经过努力一般每年能得到 300 美元左右的收入, 这在印度尼西亚是可行的, 但在马来西亚就不够了。Coleman 由此预测, 曾经是世界上最大 NR 生产国的马来西亚, 到 2005 年的 NR 的产量将不足 50 万 t, 泰国也将步其后尘。

这位 Cargill 公司的总监认为, 逻辑及政治上的局限性会阻止像越南和西非这类地区发挥其 NR 生产潜力。在越南, 政府不允许私人拥有土地, 这阻止了大量的外国投资。

(王晓冬译 涂学忠校)