

白炭黑表面改性对 NR/BR 硫化胶性能的影响

曹 奇¹, 崔 蔚¹, 贾红兵², 文 威², 刘卫东², 胡学清²

(1. 江苏省公安厅 消防局监督处, 江苏 南京 210013; 2. 南京理工大学 高分子系, 江苏 南京 210094)

摘要: 研究了 10 种偶联剂和 3 种表面活性剂改性白炭黑后对 NR/BR 硫化胶性能的影响。试验结果表明, 不同表面改性剂改性白炭黑后对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响程度大小顺序为: 硅烷类偶联剂> 钛酸酯类偶联剂> 表面活性剂。其中硅烷类偶联剂的改性效果优劣顺序为: KH-550> KH-846> KH-590> KH-560, 带胺基和磷酸酯基团的偶联剂具有较好的抗老化作用; 钛酸酯类偶联剂的改性效果优劣顺序为: NDZ-311w> NDZ-102> NDZ-201> NDZ-311> NDZ-401> NDZ-101; 表面活性剂的改性效果优劣顺序为: ATAC> T-40> ABS。

关键词: 白炭黑; 表面改性; 偶联剂; 表面活性剂; 硫化胶; 物理性能; 老化

中图分类号: T Q330. 38⁺7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)07-0389-04

炭黑是橡胶制品的重要补强剂。近年来, 随着能源日益紧张, 人们越来越重视无机填料对橡胶的补强效果, 特别是白炭黑对橡胶的补强作用。然而由于白炭黑的表面极性和亲水性较强, 与烃类橡胶的相容性不如炭黑好, 若在橡胶中大量填充, 不仅降低了补强效果, 而且胶料的定伸应力、压缩变形、生热、磨耗及加工工艺性能均不如炭黑填充胶料^[1]。为了提高白炭黑与聚合物之间的相容性, 增大界面间的相互作用活性, 通常采用表面改性剂对白炭黑进行改性。本工作系统地研究了 10 种偶联剂和 3 种表面活性剂改性白炭黑后对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1 号烟胶片, 马来西亚产; BR, 齐鲁石化公司产品; 沉淀法白炭黑, 南京橡胶厂提供。

偶联剂: γ -胺基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)、 γ -缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-560)、双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物 (KH-846)、乙烯基三叔丁基过氧硅烷

(KH-590)、异丙基十二烷基苯磺酰钛酸酯 (NDZ-101)、异丙基(3-二辛基磷酸辛氧基钛酸酯) (NDZ-102)、异丙基三(丁基甲十焦磷酸酯钛酸酯) (NDZ-201)、双(二辛基磷酸酯)含氧乙酸钛酸酯 (NDZ-311)、双(二辛基焦磷酸酯)含氧乙酸钛酸酯 (NDZ-311w)、四异丙基双(二月桂亚磷酸酯)络钛酸酯 (NDZ-401), 南京曙光化工厂产品。

表面活性剂: 吐温 40 (T-40)、十二烷基苯磺酸钠 (ABS)、十二烷基三甲基氯化铵 (AT-AC), 上海化学试剂厂产品。

1.2 试验配方

NR 65; BR 35; 硫黄 2.5; 促进剂 CZ 0.8; 炭黑 40; 白炭黑 15; 改性剂 3; 硬脂酸 2; 防老剂 4010NA 3; 防老剂 RD 3; 氧化锌 5; 凡士林 7。

1.3 性能测试

(1) 硫化胶的拉伸性能按 GB/T 528—92 于 XLL-250 型拉力试验机上进行; 撕裂强度按 GB/T 529—91 测定; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—92 用 LX-A 型橡胶硬度计测定; 老化试验采用 401A 型鼓风式老化试验箱, 老化温度为 100 °C, 老化时间为 72 h。

(2) 采用平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度, 由下式^[4]求得:

作者简介: 曹奇(1968-), 男, 江苏南通人, 江苏省公安厅消防局监督处工程师, 硕士, 主要从事消防工程技术研究。

$$\gamma=\ln(1- V_r)+ V_r+$$

$$\mu V_r^2/[V_1(V_r^{1/3}- V_r/2)]$$

式中 γ ——交联密度, $\text{mol}^\circ\text{cm}^{-3}$;
 V_r ——溶胀试样中硫化胶的体积分数;
 V_1 ——溶剂的摩尔体积, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$;
 μ ——聚合物与溶剂的作用参数。

其中, V_r 的计算公式如下:

$$V_r=1/[1+(m_r/m_a-1)\rho_r/(b\rho_s)]$$

式中 m_r ——溶胀后的试样质量;
 m_a ——溶胀前的试样质量;
 ρ_r ——生胶的密度;
 ρ_s ——溶剂的密度;

b ——配方中生胶的质量分数。

交联密度的测定采用苯作为溶剂, $V_1=89.4\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $\mu=0.43$, $\rho_s=0.88\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。为使试样充分溶胀, 用细绳将试样悬挂于苯溶剂中, 使之不与容器壁接触, 溶胀时间为 72 h。

(3) 氨校正溶胀^[3]: 在密闭的干燥皿底层放置浓缩的氨水, 试样在含氨的大气中溶胀 72 h 后, 用苯进行彻底的清洗, 于室温下在真空干燥器中予以干燥。

2 结果与讨论

不同表面改性剂改性白炭黑对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 不同表面改性剂改性白炭黑对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响

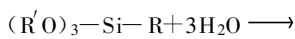
项 目	空白	KH-550	KH-560	KH-846	KH-590	NDZ-101	NDZ-102
硫化时间(143℃)/min	6.0	6.8	4.2	4.4	5.2	5.0	5.0
100%定伸应力/M Pa	1.7	1.6	2.4	2.3	2.3	1.9	1.9
300%定伸应力/M Pa	7.3	8.4	11.0	11.8	11.7	8.8	9.1
拉伸强度/M Pa	10.3	17.6	14.5	16.1	15.8	13.0	13.6
扯断伸长率/%	380	490	380	390	365	380	390
扯断永久变形/%	7.6	8.4	8.4	8.8	8.0	8.0	9.6
邵尔 A 型硬度/度	64	62	69	66	68	66	64
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27.7	40.1	33.9	31.1	38.0	33.1	35.6
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	1.82	1.93	2.29	2.45	2.30	2.10	3.19
氨校正溶胀后							
拉伸强度/M Pa	9.4	10.7	9.2	10.2	10.4	10.7	11.0
扯断伸长率/%	93	61	64	63	66	81	81
100℃×72 h 老化后							
拉伸强度/M Pa	6.7	12.7	8.5	11.0	10.0	7.6	8.7
拉伸强度保持率/%	65.0	72.1	59.0	68.0	63.0	58.0	64.0
扯断伸长率/%	250	280	200	240	200	230	250
扯断永久变形/%	2.8	2.5	4.9	4.9	4.8	4.8	6.0
邵尔 A 型硬度/度	71	71	75	75	74	71	71

项 目	NDZ-201	NDZ-311	NDZ-311w	NDZ-401	T-40	ABS	ATAC
硫化时间(143℃)/min	7.8	8.0	4.6	5.0	4.6	6.0	4.6
100%定伸应力/M Pa	1.1	1.2	2.0	1.7	2.6	1.5	3.3
300%定伸应力/M Pa	4.9	6.1	9.7	9.1	10.4	5.8	12.4
拉伸强度/M Pa	13.3	13.1	13.8	13.0	13.0	10.3	12.5
扯断伸长率/%	560	485	380	380	360	410	370
扯断永久变形/%	20.0	14.4	9.2	8.8	9.6	8.4	8.0
邵尔 A 型硬度/度	60	62	68	67	69	60	72
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35.5	33.5	37.0	33.7	33.6	25.5	33.9
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	1.91	2.04	2.34	3.05	2.46	2.16	3.98
氨校正溶胀后							
拉伸强度/M Pa	10.1	10.6	11.2	10.7	10.7	10.4	10.5
扯断伸长率/%	76	82	81	82	82	82	84
100℃×72 h 老化后							
拉伸强度/M Pa	9.4	9.0	9.2	7.7	7.8	6.9	8.0
拉伸强度保持率/%	71	69	67	60	60	67	64
扯断伸长率/%	360	350	240	230	190	240	185
扯断永久变形/%	8.6	8.4	5.2	5.2	2.0	2.0	3.2
邵尔 A 型硬度/度	67	69	74	73	74	67	75

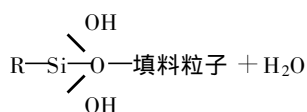
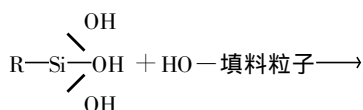
从表 1 可以看出, 白炭黑表面改性填充 NR/BR 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度(表面活性剂 ABS 改性除外)和交联密度均有不同程度的提高。不同改性剂改性白炭黑对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响程度大小顺序为: 硅烷类偶联剂> 钛酸酯类偶联剂> 表面活性剂。

不同表面改性剂对改性白炭黑性能有不同程度的影响。这是由于硅烷类偶联剂中含有能水解成硅烷醇的基团^[4], 硅烷醇与填料表面产生缩合, 在硫化时偶联剂中的有机官能团与橡胶发生反应, 使橡胶分子与白炭黑之间产生化学结合, 从而使硅烷类偶联剂的补强效果十分明显(硅烷偶联剂的改性效果优劣为: KH-550>KH-846>KH-590>KH-560)。具体过程为:

(1) 硅烷类偶联剂水解, 生成羟基硅烷

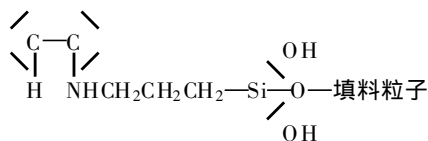
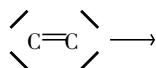
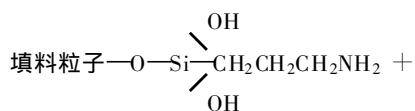


(2) 羟基硅烷与白炭黑表面羟基发生缩合反应

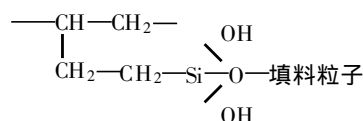
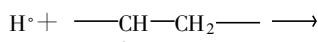
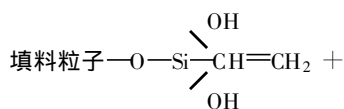


(3) 粒子表面被活化了的白炭黑与橡胶大分子在硫化过程中发生反应

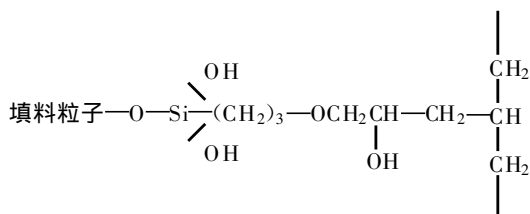
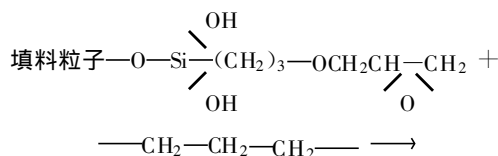
①KH-550



②KH-590



③KH-560



钛酸酯类偶联剂中含有烷氧基, 可与白炭黑表面羟基产生化学结合, 而其分子链中的有机长链可与橡胶分子产生缠结或少量的化学结合, 从而导致白炭黑在橡胶中的补强效果比硅烷类偶联剂稍差。由于有机长链与橡胶分子的相互缠结, 在外力作用下能自由伸展和收缩, 与不加改性剂的硫化胶相比, 改善了填充材料的弹性, 因此钛酸酯类偶联剂改性的硫化胶扯断伸长率较大。其中 NDZ-311w 和 NDZ-102 改性白炭黑的硫化胶扯断伸长率较大的原因是有机长链较长, 易与橡胶分子发生缠绕。长链的缠绕可转移应力应变, 提高拉伸强度、抗冲击强度、扯断伸长率和剪切强度, 同时可在保持拉伸强度的情况下增大填充量。不同钛酸酯类偶联剂改性白炭黑对 NR/BR 硫化胶性能的影响效果优劣顺序为: NDZ-311w>NDZ-102>NDZ-201>NDZ-31>NDZ-401>NDZ-101。

表面活性剂改性白炭黑填充 NR/BR 硫化胶的物理性能比偶联剂改性白炭黑差。这是由于表面活性剂是靠表面吸附在白炭黑上, 与白炭黑的结合不如偶联剂强。由于 T-40 中有 3 个亲水的聚氧乙烯链, 易吸附在白炭黑表面上, 并形成较厚的覆盖层, 故 T-40 改性的硫化胶拉伸强度较 ABS 和 ATAC 改性的硫化胶大。由于阳离子表面活性剂中的有机阳离子取代了白炭黑中的阳离子, 这种离子交换使白炭黑表面上覆盖了一层有机离子成分, 提高了橡胶分子

与白炭黑的亲和性,而阴离子表面活性剂与白炭黑表面带有相同极性,与白炭黑的吸附能力差,因而阳离子表面活性剂的改性效果优于阴离子表面活性剂,即 ATAC > T-40 > ABS。

氨校正溶胀后 NR/BR 硫化胶的物理性能表明,不同改性剂的改性效果优劣顺序为:硅烷类偶联剂 > 钛酸酯类偶联剂 > 表面活性剂,这与上面所述不同改性剂改性白炭黑对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响相一致。在 100 °C 老化 72 h 后,从硫化胶拉伸强度保持率可知,偶联剂 KH-550 和 NDZ-201 改性的硫化胶具有较大的拉伸强度保持率,表明带有胺基和磷酸酯基团的偶联剂具有较高的抗老化作用^[5,9]。

3 结论

(1)不同表面改性剂改性白炭黑对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响程度大小顺序为:硅烷类偶联剂 > 钛酸酯类偶联剂 > 表面活性剂。

(2)不同硅烷类偶联剂对白炭黑填充 NR/BR 硫化胶性能的影响效果优劣顺序为:KH-550 > KH-846 > KH-590 > KH-560。

(3)不同钛酸酯类偶联剂对白炭黑填充

NR/BR 硫化胶性能的影响效果优劣顺序为:NDZ-311w > NDZ-102 > NDZ-201 > NDZ-311 > NDZ-401 > NDZ-101。

(4)不同表面活性剂对白炭黑填充 NR/BR 硫化胶性能的影响效果优劣顺序为:ATAC > T-40 > ABS。

(5)带有胺基和磷酸酯基团的偶联剂具有较好的抗老化作用。

参考文献:

- [1] 朱玉俊. 弹性体的力学改性[M]. 北京:北京科技出版社, 1992: 82.
- [2] Rani J E, George K E. Studies on the cure characteristics and vulcanizate properties of 50/50 NR/SBR blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35: 1 003.
- [3] Wolff S. Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(1): 325.
- [4] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化工业出版社, 1997: 222.
- [5] 董方清, 周宏兵, 贾红兵, 等. 不同硅烷偶联剂对胶料物理性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(1): 12.
- [6] 刘卫东. 硫化胶力学性能、形态及其微观结构的研究[D]. 南京:南京理工大学, 1994.

收稿日期: 2001-03-09

Influence of silica surface modification on physical properties of NR/BR vulcanizate

CAO Qi¹, CUI Wei¹, JIA Hong-bing², WEN Wei², LIU Wei-dong², HU Xue-qing²

(1. Jiangsu Police Bureau, Nanjing 210013, China; 2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The influence of the surface modification for silica with 10 types of coupling agents and 3 types of surfactants respectively on the physical properties of NR/BR vulcanizate was investigated. The results showed that the positive effects of different surface modifiers on the physical properties of NR/BR vulcanizate were as follows: silane coupling agent > titanate coupling agent > surfactant; among silane coupling agents, KH-550 > KH-846 > KH-590 > KH-560, and amino group or phosphate group-containing coupling agents had better aging properties; among titanate coupling agents, NDZ-311w > NDZ-102 > NDZ-201 > NDZ-311 > NDZ-401 > NDZ-101; and among surfactants, ATAC > T-40 > ABC.

Keywords: silica; surfactant; coupling agent; surface modification; vulcanization; aging

更名启事 根据中昊财发[1999]130号《关于认真贯彻〈关于国家经贸委管理的10个国家局所属科研机构管理体制改革的若干财务和资产管理问题的通知〉的通知》和中橡办发[1999]81号文《关于六家橡胶(炭黑)研究设计院转制工作的实施意见》的精神,我院自2001年3月27日起更名为“北京橡胶工业研究设计院”,并于2001年5月28日启用新印章,原“化学工业部北京橡胶工业研究设计院”印章及冠有上述院名的相关印章全部作废。

北京橡胶工业研究设计院