

偶联剂Si69改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的性能研究

付 文, 苏绍昌, 王 丽*

(广东石油化工学院 高分子系, 广东 茂名 525000)

摘要: 利用球磨法制备偶联剂Si69接枝改性白炭黑, 研究偶联剂Si69用量和改性时间对白炭黑接枝率及其补强NR/TPI并用胶性能的影响。结果表明: 随着偶联剂Si69用量增大, 白炭黑接枝率提高, 当偶联剂Si69用量为10份时, 并用胶的物理性能较好; 改性时间对白炭黑接枝率影响不大, 当改性时间为45 min时, 并用胶的物理性能较好; 经偶联剂Si69改性后, 白炭黑在橡胶基体中的分散性及其与橡胶基体的相容性得到改善, 其补强并用胶的抗湿滑性能、滚动阻力和动态生热均有所改善。

关键词: 天然橡胶; 反式聚异戊二烯; 偶联剂; 白炭黑; 改性; 接枝率; 物理性能; 动态力学性能

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

近年来, 欧洲、美国、日本、韩国等国家和地区相继推出或即将推出轮胎标签法案。可以预见, 滚动阻力更小、抗湿滑性能更好、耗油量更低和碳排放量更少的“绿色轮胎”市场份额将会越来越大。中国作为轮胎生产大国也紧随其后, 相继公布了《绿色轮胎技术规范》、《绿色轮胎环保原材料指南》和《绿色轮胎原材料推荐指南》(第一版)等一系列相关文件。研究表明, 轮胎中添加白炭黑可降低其滚动阻力, 提高抗湿滑性能^[1], 但白炭黑由于自身结构特点导致其在橡胶基体中易团聚, 难分散, 补强效果有限。为此, 改善白炭黑分散性及其与橡胶基体相容性的方法被提出^[2-3]。M. Partheban^[2]研究了偶联剂Si69对白炭黑补强NR/ENR并用胶性能的影响。M. Elena^[3]选用正硅酸乙酯改性白炭黑并用于EPDM的补强。已有的改性方法为将改性剂、白炭黑和橡胶一起混炼后再经高温处理以完成三者的接枝反应, 处理温度高达140~160 ℃^[2-3]。如此高温处理必会造成

橡胶分子的早期老化, 影响使用性能。此外, 利用少量反式聚异戊二烯(TPI)与其他胶种并用以提升胶料整体耐屈挠性能和耐磨性能的研究早有报道, 研究表明, TPI用量为10份时, 胶料的综合性能较好^[4-6]。

本工作通过球磨法对白炭黑进行接枝改性, 研究偶联剂Si69用量和改性时间对白炭黑接枝率及其补强天然橡胶(NR)/TPI并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3#标准胶, 海南农垦公司产品; TPI, 牌号TP-301, 日本可乐丽公司产品; 沉淀法白炭黑, 福建远翔化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR/TPI 90/10, 改性白炭黑 50, 操作油 6, 氧化锌 5, 硬酯酸 2, 防老剂 1, 硫黄 2, 促进剂 1。

1.3 主要设备和仪器

QM-3SP型行星球磨机, 南京莱步科技实业有限公司产品; TG209F3型热重分析仪(TG)和DMA240DC型动态热机械分析仪(DMA), 德国耐驰公司产品; JSM-6510型扫描电子显微镜, 日本电子公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2015A030313766); 广东石油化工学院博士启动项目(650115); 国家级大学生创新创业项目(201411656002); 广东省橡塑材料制备与加工工程技术研究中心开放基金资助项目

作者简介: 付文(1983—), 男, 湖北天门人, 博士, 讲师。主要从事橡胶理论与工程研究。

*通信联系人

国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 偶联剂Si69改性白炭黑

将白炭黑和偶联剂Si69按比例投入行星磨球磨一定时间,出料即得改性白炭黑。

1.4.2 改性白炭黑补强NR/TPI并用胶

为减小试验误差,先将NR在密炼机中塑炼。然后将塑炼后的NR加入辊温为55℃的开炼机上,包辊,依次加入TPI、防老剂、改性白炭黑、操作油、氧化锌、硬脂酸、促进剂和硫黄,每加一种小料,待吃料完全后,左右各切刀4次,打三角包和薄通各7次,下片。停放1 d后进行平板硫化,硫化条件为150℃/16 MPa×($t_{90}+2$ min)。

1.5 性能测试

按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂Si69用量

2.1.1 白炭黑接枝率

不同用量偶联剂Si69改性白炭黑的TG曲线如图1所示,升温速率为30 K·min⁻¹。为了测试的准确性,将待测样品放入乙醇中以100 r·min⁻¹的速率搅拌1 min,离心得下层固体于60℃真空中干燥,去除白炭黑粉末中未与之反应的偶联剂Si69(以下热重分析样品处理方法与之相同)。一般情况下,室温~200℃的质量损失为游离水和其他易挥发小分子物质,200~650℃的质量损失为白炭黑表面接枝有机物的烧蚀^[6]。从图1可以看出:未改性白炭黑在200~650℃的质量损失率为

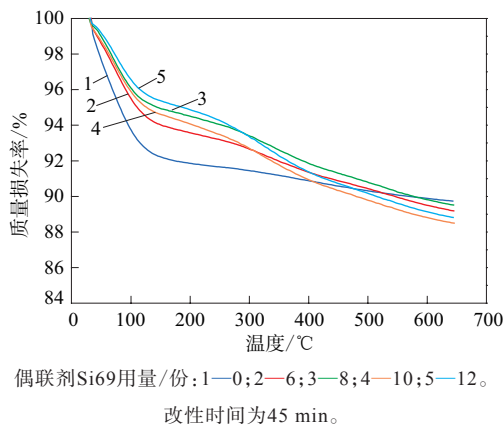


图1 不同用量偶联剂Si69改性白炭黑的TG曲线

2.11%,这归结为白炭黑表面Si-OH等有机基团的烧蚀;偶联剂Si69改性白炭黑在200~650℃的质量损失率大于2.11%,说明偶联剂Si69与白炭黑发生了表面接枝反应;随着偶联剂Si69用量增大,改性白炭黑在200~650℃的质量损失率增大,这是因为偶联剂Si69与白炭黑表面基团发生接枝反应的可能性增大。

2.1.2 硫化特性

不同用量偶联剂Si69改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的硫化特性如表1所示。

表1 不同用量偶联剂Si69改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的硫化特性

项 目	偶联剂Si69用量/份				
	0	6	8	10	12
焦烧时间/min	0.22	3.18	4.32	4.43	3.28
正硫化时间/min	19.32	11.98	13.10	13.70	11.95
M_L /(dN·m ⁻¹)	3.29	1.96	1.06	0.98	0.78
M_H /(dN·m ⁻¹)	15.74	13.39	10.82	10.55	11.80
M_H-M_L /(dN·m ⁻¹)	12.54	11.43	9.76	9.57	11.02

注:改性时间为45 min。

从表1可以看出:白炭黑经偶联剂Si69改性后,其补强胶料的焦烧时间延长,正硫化时间缩短,加工安全性和加工效率改善;随着偶联剂Si69用量增大,胶料的焦烧时间和正硫化时间先延长后缩短,这是因为偶联剂Si69中的硫原子在硫黄作用下发生活化反应,参与胶料硫化反应^[7]; M_L 减小,这是因为偶联剂Si69改善了白炭黑在橡胶基体中的分散性,减少白炭黑聚集; M_H 和 M_H-M_L 先减小后增大,这是因为一方面偶联剂Si69减少了白炭黑聚集,相当减少了物理交联点,另一方面偶联剂Si69中游离的硫原子与橡胶分子的 α -H发生反应,增大了胶料化学交联密度^[6]。

2.1.3 物理性能

不同用量偶联剂Si69改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:偶联剂用量为6份时,改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的物理性能提高,特别是拉伸强度、撕裂强度和6级屈挠性能由未改性时的13.26 MPa, 18.99 kN·m⁻¹和 5.8×10^5 分别提高至19.50 MPa, 35.56 kN·m⁻¹和 8×10^5 ;随着偶联剂Si69用量增大,并用胶的物理性能总体呈先提高后下降趋势;当偶联剂Si69用量为10份时,并用胶的

表2 不同用量偶联剂Si69改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的物理性能					
项 目	偶联剂Si69用量/份				
	0	6	8	10	12
300%定伸应力/MPa	2.87	4.57	5.37	5.11	5.72
拉伸强度/MPa	13.26	19.50	22.79	22.93	20.33
拉断伸长率/%	623	629	619	656	592
回弹值(25℃)/%	30	32	36	36	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19	36	62	69	66
滚筒磨耗/g	0.257	0.246	0.241	0.211	0.229
6级屈挠次数×10 ⁻⁵	5.8	8.0	9.6	11.1	5.1

注:同表1。
物理性能最佳,这是因为适量偶联剂Si69改性有利于改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,提高白炭黑与橡胶基体的相互作用,增大胶料交联密度^[8];过量偶联剂Si69则使胶料的物理性能下降,这可能是因为偶联剂Si69在胶料中起到了类似软化剂的作用^[9]。

2.2 改性时间

2.2.1 白炭黑接枝率

不同改性时间白炭黑的TG曲线如图2所示。
从图2可以看出:随着改性时间延长,改性白炭黑在200~650℃的质量损失率先增大后趋于稳定;改性时间从15 min延长至45 min时,白炭黑的接枝率仅提高0.07%,这说明偶联剂Si69与白炭黑反应较迅速,15 min内基本完成接枝反应,继续延长球磨时间对接枝率的提高影响不大。

2.2.2 硫化特性

不同改性时间改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,随着改性时间延长,胶料的

表3 不同改性时间改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的硫化特性				
项 目	改性时间/min			
	15	25	35	45
焦烧时间/min	4.32	4.15	3.83	4.43
正硫化时间/min	13.15	12.70	12.20	13.70
$M_L/(dN \cdot m^{-1})$	0.80	0.88	1.06	1.08
$M_H/(dN \cdot m^{-1})$	10.27	10.29	10.55	11.12
$M_H-M_L/(dN \cdot m^{-1})$	9.47	9.41	9.49	10.04

注:偶联剂Si69用量为10份。
焦烧时间和正硫化时间整体呈先缩短后延长趋势,但变化不大; M_L 和 M_H 增大。

2.2.3 物理性能

不同改性时间改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的物理性能如表4所示。

表4 不同改性时间改性白炭黑补强NR/TPI并用胶的物理性能				
项 目	改性时间/min			
	15	25	35	45
300%定伸应力/MPa	5.79	5.29	4.86	5.87
拉伸强度/MPa	20.85	20.84	20.85	22.79
拉断伸长率/%	587	589	626	638
回弹值(25℃)/%	36	35	36	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	41	45	61
滚筒磨耗/g	0.244	0.256	0.248	0.241
6级屈挠次数×10 ⁻⁵	8.0	8.4	10.5	9.6

注:同表3。
从表4可以看出:在15~35 min的改性时间内,并用胶的拉伸强度基本无变化,300%定伸应力和撕裂强度整体略有减小;当改性时间延长至45 min时,拉伸强度、300%定伸应力和撕裂强度明显增大。由此可知,延长改性时间对偶联剂Si69改性白炭黑接枝率的影响不大,但对其补强并用胶物理性能具有一定影响。并用胶的耐屈挠性能随着改性时间延长先提高后下降,改性时间为35 min时,6级屈挠性能最好,较未改性时提高81%。

2.3 动态力学性能

2.3.1 应变扫描

一般来讲,当白炭黑等超细粉体填料加入橡胶基体后会因表面效应而产生聚集体。当填料用量超过某一值时,填料聚集体会相互联结形成填料三维网络结构,宏观表现为胶料的剪切模量(G')明显增大。填料三维网络结构在一定应变作用时会被破坏,表现出 G' 明显下降,此现象称为Payne效应^[6]。因此, G' 在一定程度上可反映橡胶

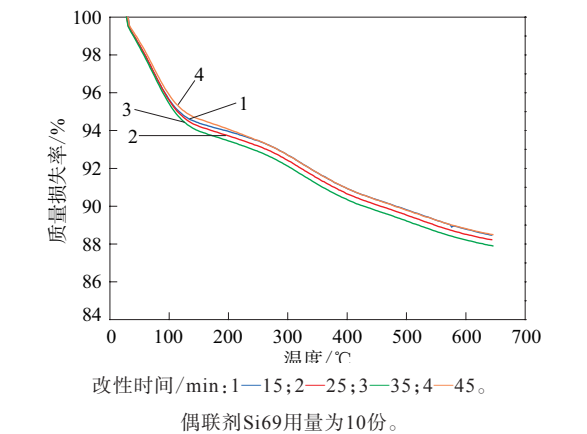


图2 不同改性时间白炭黑的TG曲线

基体中填料的分散情况。改性前后白炭黑补强NR/TPI并用胶的 G' 随应变(λ)变化曲线如图3所示。

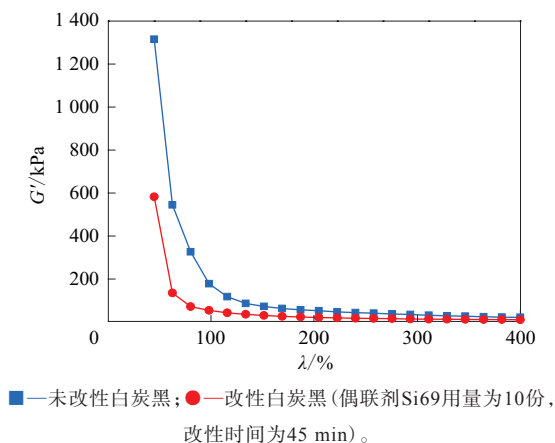


图3 改性前后白炭黑补强NR/TPI混炼胶的 G' 随 λ 变化曲线

由图3可知:两种胶料的 G' 随着应变增大均呈先快速下降后趋于稳定的现象,即表现出一定程度的Payne效应;改性白炭黑补强NR/TPI胶料的初始剪切模量($\lambda=0$)为582 kPa,明显小于未改性白炭黑补强NR/TPI胶料,这说明白炭黑经偶联剂Si69改性后在橡胶基体中的分散性明显改善,生成更少的填料三维网络结构。

2.3.2 温度扫描

改性前后白炭黑补强NR/TPI并用胶的温度扫描曲线如图4所示。

从图4可以看出,改性白炭黑补强NR/TPI胶料的 T_g 向高温方向移动,表明改性白炭黑降低了

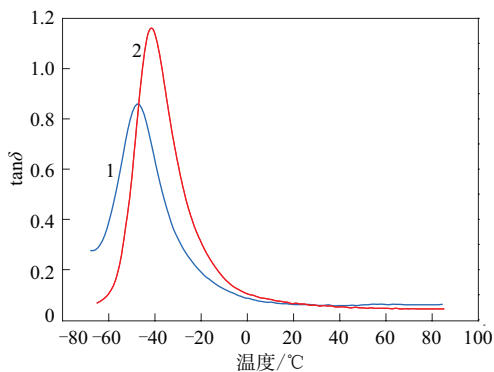
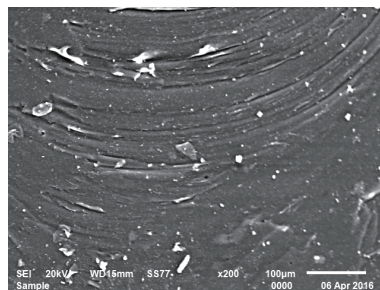


图4 改性前后白炭黑补强NR/TPI并用胶的温度扫描曲线

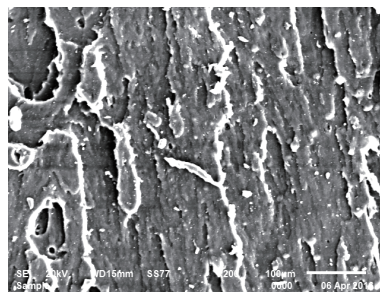
胶料的耐低温性能,这是因为改性白炭黑中由偶联剂Si69带入的一 S_4 —键会参与交联反应,增大胶料的交联密度,导致橡胶分子链柔顺性降低, T_g 升高。0、60和80 °C时的 $\tan\delta$ 值常用来表征胶料的抗湿滑性能、滚动阻力和动态生热性能^[6]。比较两种硫化胶在此3个温度下的 $\tan\delta$ 值可知,改性白炭黑补强胶料在0 °C时的 $\tan\delta$ 值较未改性白炭黑补强胶料提高19.5%,在60和80 °C时的 $\tan\delta$ 值分别下降24.0%和26.7%,这说明改性白炭黑补强胶料的抗湿滑性能提高,滚动阻力和动态生热降低。

2.4 断面形貌

改性前后白炭黑补强NR/TPI并用胶拉断面的SEM照片如图5所示。



(a) 未改性白炭黑



(b) 改性白炭黑(偶联剂Si69用量为10份, 改性时间为45 min)

图5 改性前后白炭黑补强NR/TPI并用胶拉断面的SEM照片

从图5可以看出:未改性白炭黑补强并用胶的拉断面界面相对清晰、平整,说明并用胶中填料与橡胶基体的界面作用较弱;改性白炭黑补强并用胶的拉断面界面相对粗糙,褶皱明显,表明改性白炭黑与橡胶基体的相互作用增强^[10]。

3 结论

(1) 随着偶联剂Si69用量增大,白炭黑接枝率

提高,改性时间由15 min延长至45 min时,白炭黑接枝率仅提高0.07%。

(2)随着偶联剂Si69用量增大,胶料的焦烧时间和正硫化时间先延长后缩短;随着改性时间延长,胶料的焦烧时间和正硫化时间整体呈先缩短后延长趋势。

(3)偶联剂Si69用量为10份、改性时间为45 min时,白炭黑在橡胶基体中的分散性明显改善,并用胶的抗湿滑性能提高,滚动阻力和动态生热降低,物理性能较好。

参考文献:

- [1] Debapriya D, Soumik K, Premananda J, et al. Determination of Silica Content and Its Dispersion in NR-PBR-RR Ternary Blends/SiO₂ Nanocomposites by Digital Image Analysis of SEM Images[J]. Polymer Composites, 2015 (9) : 1-10.
- [2] Partheban M, Kinsuk N. Exploring a Highly Dispersible Silica-Elastomer Composite for Tire Applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (24) : 43531-43540.
- [3] Elena M, Denka H B, Martin V D, et al. In Situ-EPDM Nanocomposites Obtained via Reactive Processing[J]. European Polymer Journal, 2015, 69 (8) : 260-272.
- [4] 王韵然,王进,刘光桦,等. NR/BR/TPI并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57 (2) : 86-89.
- [5] 王付胜,李旭东,黄宝琛,等. 反式-1,4-聚异戊二烯改性氯丁橡胶的研究[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27 (3) : 1-4.
- [6] 付文. 接枝改性炭黑、白炭黑应用于天然橡胶的性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- [7] 张佳佳,张旭敏,刘鹏章,等. 炭黑-白炭黑双相粒子填充天然橡胶的硫化动力学[J]. 合成橡胶工业, 2015, 38 (5) : 390-394.
- [8] Sarawut P, Nittaya R. Mechanical and Damping Properties of Silica/Natural Rubber Composites Prepared from Latex System[J]. Polymer Testing, 2011, 30 (5) : 515-526.
- [9] 粟磊,丁乃秀,周海妮,等. 白炭黑分散剂对集成橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61 (6) : 341-345.
- [10] 付文,苏绍昌,王丽. 不同偶联剂对白炭黑补强天然橡胶性能的影响[J]. 广东石油化工学院学报, 2016, 26 (1) : 8-11.

收稿日期:2017-08-16

Properties of Coupling Agent Si69 Modified Silica Reinforced NR/TPI Blends

FU Wen, SU Shaochang, WANG Li

(Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: The coupling agent Si69 graft modified silica was prepared by ball milling method and the effect of addition level of coupling agent Si69 and modification time on the grafting rate of silica and properties of modified silica reinforced NR/TPI blends were investigated. With the addition level of coupling agent Si69 increasing, the grafting rate of silica was improved, when the addition level of coupling agent Si69 was 10, the physical properties of blends were better. The modification time had little effect on the grafting rate of silica, when modification time was 45 min, the physical properties of blends were better. The dispersibility of silica in rubber matrix and the compatibility with rubber matrix were improved by modification with coupling agent Si69, and the wet skid resistance, rolling resistance and dynamic heat of modified silica reinforced blends all were improved.

Key words: natural rubber; trans-polyisoprene; coupling agent; silica; modification; grafting rate; physical property; dynamic mechanical property