

# 白炭黑粒子间距对天然橡胶复合材料性能的影响

肖亚轲, 邹 华, 韩冬礼\*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 分别采用不同分子链长度的改性剂乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)对白炭黑进行隔离改性, 研究改性白炭黑对天然橡胶(NR)复合材料性能的影响。结果表明: 与未改性白炭黑填充的NR复合材料相比, 改性白炭黑填充的NR复合材料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 缩短,  $F_L$ 和储能模量( $G'$ )减小, 硬度降低, 拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度提高; 当改性剂为PEGDGE(回转半径为1.11 nm)时, 改性白炭黑的粒子间距最大, 分散性最好, NR复合材料的交联密度最大,  $G'$ 和损耗因子最小, 物理性能最佳。

**关键词:** 白炭黑; 天然橡胶; 复合材料; 二缩水甘油醚; 粒子间距; 隔离; 改性

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)08-0570-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0570



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

白炭黑即非晶态二氧化硅, 分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 是一种白色无定型结构的超细粉末物质<sup>[1]</sup>。以白炭黑为填料制备的轮胎可以同时改善滚动阻力和抗湿滑性能, 被称为绿色轮胎或生态轮胎<sup>[2]</sup>。早在1991年, 米其林就宣布大力开展绿色轮胎的研究<sup>[3]</sup>, 目前米其林已批量生产出添加110份白炭黑的绿色轮胎。但是白炭黑表面具有大量的硅醇羟基, 导致其与天然橡胶(NR)等非极性橡胶之间的相容性很差<sup>[4]</sup>, 而且在有机介质中, 白炭黑粒子间排斥力很小, 易于相互吸引<sup>[5]</sup>。因此, 白炭黑总是倾向于聚集, 从而导致其补强效果不好<sup>[6]</sup>。而存在于白炭黑粒子间的吸引力主要是分子间力和氢键, 这两种作用力都依赖于白炭黑粒子间距。如果要避免白炭黑粒子在上述作用力下团聚, 那么白炭黑粒子间距必须大于1 nm, 当然这个间距会随着粒子半径而增大<sup>[7]</sup>。目前, 很少有人研究白炭黑粒子间距与白炭黑聚集力之间的关系, 也很少有人研究白炭黑粒子间距对白炭黑在橡胶中的结构、橡胶分子链与白炭黑之间的界面作用以及橡胶复合材料性能的影响。

本工作采用乙二醇二缩水甘油醚(GDE)、丁

二醇二缩水甘油醚(BDE)、己二醇二缩水甘油醚(HDE)和聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)几种不同长度的改性剂, 利用改性剂分子链两端环氧官能团与白炭黑表面羟基反应, 使白炭黑形成不同长度的隔离网络, 研究白炭黑改性对NR复合材料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 1<sup>#</sup>烟胶片, 海南天然橡胶股份有限公司产品; 白炭黑, 牌号HD165, 无锡确成硅化学有限公司产品; 改性剂GDE, BDE, HDE和PEGDGE, 牌号麦克林, 北京华威锐科有限公司产品。

### 1.2 基本配方

NR 100, 白炭黑 70, 改性剂(变品种) 7, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 防老剂4020 2, 硫黄 2, 促进剂D 1.5, 促进剂CBS 1.2。

### 1.3 主要设备和仪器

JIC-725型两辊开炼机, 广东湛江橡塑机械厂产品; D/max2500VB2+/PC型粉末X射线衍射(XRD)分析仪, 日本理学公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XY-1型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂产品; CMT4104型微控电子万能试验机, 深

**作者简介:** 肖亚轲(1993—), 男, 河南新乡人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事白炭黑的接枝改性及其在橡胶中的分散机理研究。

\*通信联系人(handl@mail.buct.edu.cn)

圳新三思计量技术有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

先将NR在两辊开炼机上塑炼1 min,薄通4—6次,然后依次加入白炭黑、改性剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂,下片;将热辊升温至150 °C,将一段混炼胶热处理5 min,胶料降至室温后依次加入促进剂和硫黄,打3个三角包,搓3个卷,混炼均匀后下片。混炼胶停放24 h后进行性能测试。

#### 1.5 测试分析

(1) 改性剂的回转半径:采用Materials Studio 8.0 (MS) 进行计算。首先画出改性剂结构并建模,然后进行几何优化,再计算回转半径。

(2) 白炭黑的XRD谱:采用XRD分析仪进行测试。

(3) 复合材料的硫化特性:采用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为143 °C。

(4) 复合材料的RPA分析:采用RPA2000橡胶加工分析仪进行应变扫描,测试温度为60 °C,频率为10 Hz,应变( $\epsilon$ )范围为0.28%~42%。

(5) 复合材料的物理性能:邵尔A型硬度采用橡胶硬度计按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能和撕裂强度采用微控电子万能试验机分别按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸速率均为500 mm·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性剂的回转半径

在胶料中随着白炭黑用量的增大,白炭黑粒子间距必会减小,即使是在白炭黑用量较小时,白炭黑粒子也倾向于聚集,并不能达到一颗一颗的理想化分散<sup>[8]</sup>,白炭黑聚集机理如图1所示。当白炭黑粒子间距相对较大(0.3~0.5 nm)时,会在粒子之间产生相互吸引的分子间力[见图1(a)]。白炭黑粒子在分子间力的吸引下继续相互靠近,当

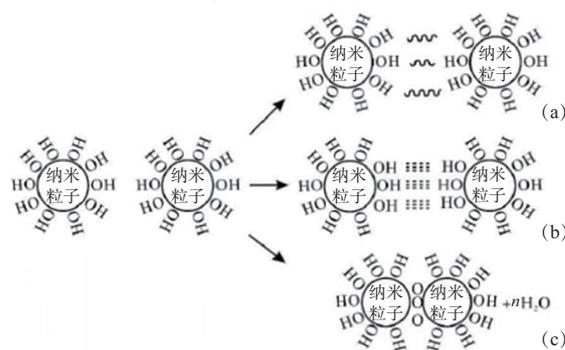


图1 白炭黑聚集机理

白炭黑粒子间距较小( $<0.3$  nm)时,白炭黑表面的部分硅羟基会形成氢键[见图1(b)]。如果条件合适,形成氢键后白炭黑表面的羟基之间也会以脱水的方式形成化学键[见图1(c)]。在白炭黑发生这些过程时,粒子逐渐变大,不再是纳米尺寸,从而丧失纳米补强功能。因此,白炭黑聚集的源头是粒子间的作用力,避免聚集就是将白炭黑粒子隔开。

白炭黑分子间力( $F$ )即范德华力随粒子间距( $r$ )的变化如图2所示, $F_a$ 、 $F_b$ 和 $F_c$ 分别为分子间的吸引力、斥力和合力。

从图2可以直观地看出:合力为零的粒子间距有两个,即 $r=r_0$ (0.1 nm)和 $r \gg r_0$ ;当 $r=r_0$ 时,吸引力与斥力平衡,粒子间距仅为0.1 nm。

从图2还可知,白炭黑分子间力作用的粒子间距范围为0.3~0.5 nm,因此仅为0.1 nm的粒子间距不能有效隔离白炭黑粒子。当 $r \gg r_0$ 时,粒子间距已经大于分子间力作用范围,可以消除白炭黑粒子间的作用力。

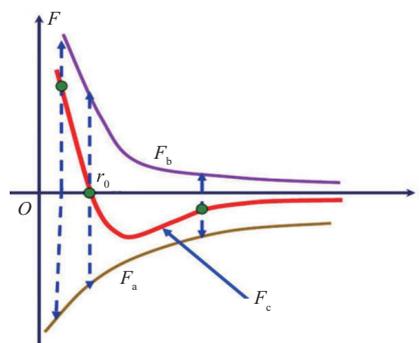


图2 白炭黑范德华力随粒子间距的变化

本工作选择4种不同的隔离型改性剂,并利用MS计算回转半径。改性剂GDE, BDE, HDE和PEGDGE的回转半径分别为0.29, 0.39, 0.51和1.11 nm。可以看出,4种改性剂的回转半径依次增大,其中GDE的回转半径最小,PEGDGE最大。

## 2.2 白炭黑改性分析

改性白炭黑在NR中的结构如图3所示。

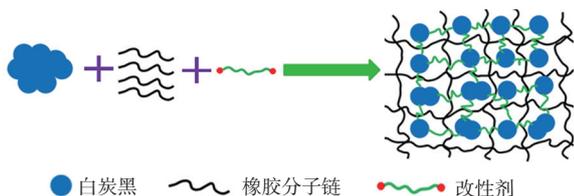
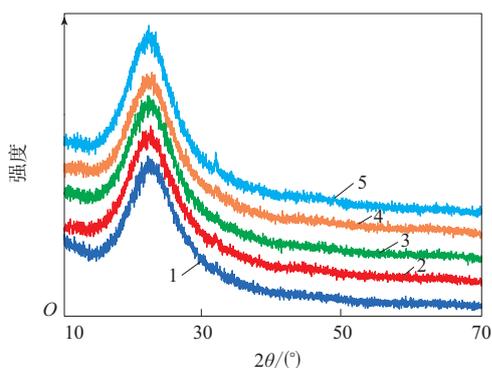


图3 白炭黑、改性剂和NR之间的界面结构示意图

由于改性剂分子链两端都可以与白炭黑反应,从而将白炭黑粒子固定在改性剂分子链两端。但是白炭黑粒子之间存在较大的分子间力,当改性剂分子链太短时,不足以将白炭黑粒子有效地隔开,只有改性剂如PEGDGE分子链足够长时,才能将白炭黑粒子有效隔开,从而使其在橡胶基体中达到较好的分散,并且橡胶分子链可以穿插到填料网络之间,提高橡胶分子链与白炭黑之间的吸附界面作用,从而使NR复合材料的综合性能得到明显改善。

白炭黑改性前后的XRD谱如图4所示。



1—改性前。改性剂:2—GDE;3—BDE;4—HDE;5—PEGDGE。

图4 白炭黑改性前后的XRD谱

从图4可以看出,白炭黑无论改性前还是改性后,在 $2\theta$ 为 $22.4^\circ$ 附近都有一个明显的衍射峰,而且XRD谱整体没有明显变化,说明白炭黑改性没有改变白炭黑的结构,其依然为无定型非晶体

结构。

## 2.3 NR复合材料的性能

### 2.3.1 硫化特性

白炭黑改性前后NR复合材料的硫化特性( $143^\circ\text{C}$ )如表1所示。

表1 NR复合材料的硫化特性

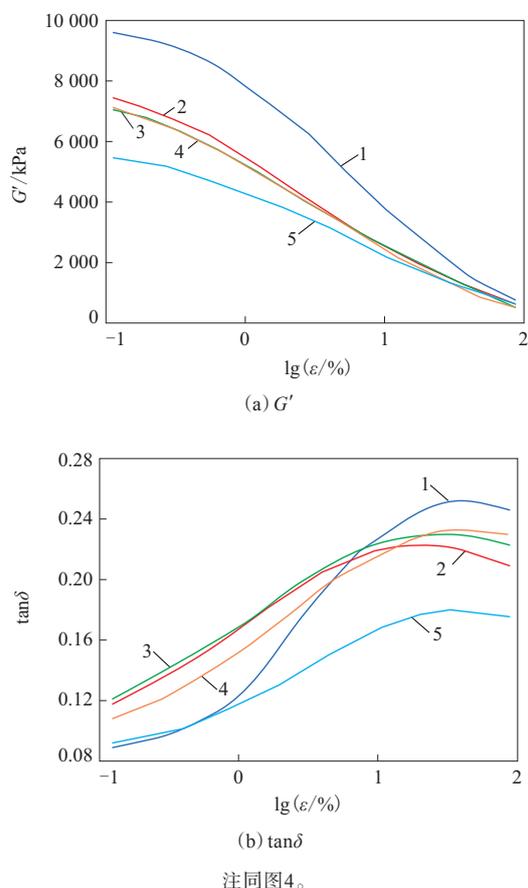
项 目	改性前	改性剂			
		GDE	BDE	HDE	PEGDGE
$t_{10}/\text{min}$	4.08	2.82	1.85	2.80	2.05
$t_{90}/\text{min}$	26.50	6.50	5.68	7.07	5.23
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	24.25	7.74	8.02	10.01	7.73
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	52.41	33.49	35.53	36.75	37.13
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	28.16	25.75	27.51	26.74	29.40

从表1可以看出:与未改性白炭黑填充的NR复合材料相比,改性白炭黑填充的NR复合材料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 明显缩短,这是因为未改性的白炭黑表面有大量的羟基,这些羟基可以吸附促进剂,导致硫化时间延长,白炭黑经过改性后,表面的羟基与改性剂的环氧官能团反应,避免了对促进剂的吸附,从而提高了硫化速率<sup>[9]</sup>;  $F_L$ 可以表征填料在橡胶基体中的分散性,其值越小,填料网络结构越弱,填料的分散性和加工流动性越好,改性白炭黑填充的NR复合材料的 $F_L$ 明显减小,其中PEGDGE改性白炭黑填充的NR复合材料的 $F_L$ 最小;  $F_{\max}-F_L$ 可以表征复合材料的交联密度,PEGDGE改性白炭黑填充的NR复合材料的 $F_{\max}-F_L$ 最大,表明其交联密度最高。

### 2.3.2 RPA分析

白炭黑改性前后NR复合材料的剪切储能模量( $G'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )与 $\varepsilon$ 的关系曲线如图5所示。

从图5(a)可以看出, NR复合材料的 $G'$ 随着 $\varepsilon$ 的增大而呈非线性下降,这种现象称之为Payne效应。一般认为, $G'$ 的最大值与最小值之差越大,表明填料聚集越明显,分散性越差<sup>[10]</sup>。与未改性白炭黑填充的NR复合材料相比,改性白炭黑填充的NR复合材料的初始 $G'$ 明显减小,说明白炭黑改性后在橡胶中的分散性明显提高。随着改性剂分子链长度的增大, $G'$ 逐渐下降,表明白炭黑粒子间距越大,填料的网络结构越弱,分散性越好。GDE,

图5 NR复合材料的 $G'$ 和 $\tan\delta$ 与 $\epsilon$ 的关系曲线

BDE和HDE改性白炭黑填充的NR复合材料的 $G'$ 差别不明显,这是因为此3种改性剂分子链的长度较短且相差不大,没有将白炭黑粒子有效地隔离,因此隔离效果没有明显的变化,而长分子链PEGDGE改性白炭黑填充的NR复合材料的 $G'$ 明显减小,这是因为此时长分子链PEGDGE可以有效地将白炭黑粒子隔离,消除了白炭黑粒子间的相互作用力,降低了填料刚性网络结构。

60 °C时的 $\tan\delta$ 可以反映滚动阻力大小,其值越小,滚动阻力越低<sup>[11]</sup>。从图5(b)可以看出,NR复合材料的 $\tan\delta$ 随着 $\epsilon$ 的增大而呈增大趋势。与未改性白炭黑填充的NR复合材料相比,在小 $\epsilon$ 下,改性白炭黑填充的NR复合材料的 $\tan\delta$ 均大于未改性白炭黑填充的NR复合材料,这是由于未改性白炭黑在橡胶基体中处于聚集体状态,与橡胶分子链的接触面积更小,在小 $\epsilon$ 下分子链滞后相对更弱,不足以破坏刚性填料网络结构,因此NR复合材料的

$\tan\delta$ 较小,滚动阻力较低;在大 $\epsilon$ 下,未改性白炭黑填料网络结构被破坏,并且未改性白炭黑与橡胶的亲性和较差,橡胶分子链依靠较弱的物理作用力吸附在白炭黑表面,在动态变形条件下橡胶分子链相对于白炭黑粒子滞后现象严重,因此随着 $\epsilon$ 的增大,NR复合材料的 $\tan\delta$ 迅速增大,滚动阻力较高。GDE,BDE和HDE改性白炭黑填充的NR复合材料的 $\tan\delta$ 与未改性白炭黑填充的NR复合材料相比变化不明显,原因是改性后白炭黑与橡胶基体的亲性和虽然得到改善,但由于这三种改性剂分子链较短,不能完全将白炭黑粒子隔开。PEGDGE改性白炭黑填充的NR复合材料的 $\tan\delta$ 明显减小,原因是改性后的白炭黑粒子被隔离在PEGDGE分子链两端,并且橡胶分子链会穿插在隔离的白炭黑中间与改性剂分子链发生缠绕和勾连,进一步提高了改性白炭黑粒子与橡胶分子链之间的作用力。

### 2.3.3 物理性能

白炭黑改性前后NR复合材料的物理性能如表2所示。

表2 NR复合材料的物理性能

项 目	改性前	改性剂			
		GDE	BDE	HDE	PEGDGE
邵尔A型硬度/度	78	66	69	66	65
100%定伸应力/MPa	2.3	1.9	1.7	1.7	1.9
300%定伸应力/MPa	7.6	7.8	7.6	7.3	8.1
拉伸强度/MPa	14.5	19.8	18.4	17.3	19.9
拉断伸长率/%	457	551	515	503	502
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	59	106	94	88	108

注:硫化条件为143 °C × ( $t_{90} + 2$  min)。

从表2可以看出,未改性白炭黑填充的NR复合材料的硬度最大,这是因为白炭黑表面有大量的羟基,导致聚集严重,分散性变差,填料网络结构增强。然而经过改性后的白炭黑,其表面羟基大量减少,分散性明显改善,因此其填充的NR复合材料的硬度明显减小,加工性能提高,其中PEGDGE改性白炭黑填充的NR复合材料硬度最小,表明PEGDGE的隔离改性效果最好。与未改性白炭黑填充的NR复合材料相比,改性白炭黑填充的NR复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕

裂强度明显提高,这是因为改性后白炭黑表面羟基减少,从而在橡胶基体中的分散性提高,其中PEGDGE改性白炭黑填充的NR复合材料的拉伸强度和撕裂强度最大。改性白炭黑填充的NR复合材料的300%定伸应力变化不大是因为这几种改性剂仅仅可以将白炭黑粒子隔开,增大了与橡胶分子链的界面作用所致。

### 3 结论

(1) 白炭黑经过改性后结构并未发生变化,依然为无定型非晶体结构。

(2) 改性白炭黑填充的NR复合材料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 明显缩短, $F_L$ 明显减小,当改性剂为PEGDGE时,NR复合材料的 $F_L$ 最小, $F_{max}-F_L$ 最大,表明填料的分散性最好,交联密度最大。

(3) 改性白炭黑填充的NR复合材料的 $G'$ 明显减小,当改性剂为PEGDGE时,NR复合材料的 $G'$ 和 $\tan\delta$ 最小。

(4) 改性白炭黑填充的NR复合材料的硬度明显降低,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度明显提高,当改性剂为PEGDGE时,NR复合材料的物理性能最佳。

(5) 当改性剂的回转半径为1 nm左右时,即分子链长度在2 nm左右时,可以在白炭黑粒子之间产

生有效的隔离,消除白炭黑粒子之间的作用力。

### 参考文献:

- [1] 高中飞,王明贺,陈南飞,等. 疏水性白炭黑的制备及在丁苯橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,2017,40(6):48-52.
- [2] 李剑波,杜孟成,郑崇纳,等. 绿色轮胎用白炭黑的研发方向[J]. 橡胶科技,2009,7(12):10-12.
- [3] 刘力,张立群,冯予星,等. 绿色轮胎研究的发展[J]. 橡胶工业,1999,46(4):245-248.
- [4] 彭华龙,刘岚,罗远芳,等. 含硫硅烷偶联剂对白炭黑填充天然橡胶填料网络结构及流变行为的影响[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):227-231.
- [5] Takai C, Fuji M, Takahashi M. Modification of Nanosize Silica Particle Surfaces to Improve Dispersion in a Polymer Matrix[J]. Ceramic Transactions,2006,190:39-45.
- [6] 华欣倩,田佰刚,范玉曼,等. 不同硅烷偶联剂改性白炭黑对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2016,39(4):334-337.
- [7] Sun W, Zeng Q, Yu A. Calculation of Noncontact Forces between Silica Nanospheres [J]. Langmuir,2013,29(7):2175-2184.
- [8] 郑骏驰. 纳米二氧化硅的表面修饰及其对天然橡胶复合材料结构与性能的影响[D]. 北京:北京化工大学,2018.
- [9] 邵光谱,丁乃秀,彭迁迁,等. 白炭黑改性剂对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(1):27-31.
- [10] 陈建煌,李新,曹国栋,等. 国产稀土顺丁橡胶结构与性能的研究[J]. 橡胶工业,2014,61(5):277-283.
- [11] 丁乃秀,栗磊,徐帅锋,等. 不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2014,61(3):161-165.

收稿日期:2020-02-26

## Effect of Silica Particle Spacing on Properties of NR Composite

XIAO Yake, ZOU Hua, HAN Dongli

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

**Abstract:** In this study, silica was modified by using modifiers with different molecular chain length and the effect of modified silica on the properties of natural rubber (NR) composite was studied. The modifiers included ethylene glycol diglycidyl ether, butanediol diglycidyl ether, hexanediol diglycidyl ether and poly (ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDGE). The results showed that compared with the NR composite filled with unmodified silica, the  $t_{10}$  and  $t_{90}$  of the NR composite filled with modified silica were shortened, the  $F_L$ , storage modulus ( $G'$ ) and hardness decreased, and the tensile strength, elongation at break and tear strength increased. With PEGDGE as the modifier which had a radius of gyration of 1.11 nm, the particle spacing of modified silica was the largest, the dispersion was the best, the crosslinking density of NR composite was the largest, the  $G'$  and loss factor were the smallest, and the physical properties were the best.

**Key words:** silica; NR; composite; diglycidyl ether; particle spacing; isolation; modification