

液相改性对白炭黑表面活性位点的影响

张 良, 李晓林*, 韩冬礼, 蔺延喜

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 先采用偶联剂KH590与分散剂MOA液相改性白炭黑制备改性白炭黑水浆, 然后分别制备干法混炼和湿法混炼天然橡胶(NR)/白炭黑母炼胶, 再在后期混炼时补加偶联剂Si69, 通过制备NR/白炭黑纳米复合材料并对其性能进行研究, 考察液相改性后的白炭黑表面是否还有剩余活性位点与偶联剂Si69反应。结果表明, 后期补加的偶联剂Si69无法接枝在白炭黑表面而起偶联作用, 不能改善白炭黑在橡胶基体中的分散性和NR/白炭黑纳米复合材料的性能, 液相改性后的白炭黑表面活性位点已全部被占据。

关键词: 白炭黑; 活性位点; 液相改性; 硅烷偶联剂; 分散剂; 天然橡胶; 母炼胶

中图分类号: TQ330.38⁺3/⁺7; TQ332.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)06-0410-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.06.0410



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎行业的不断创新发展以及能源的消耗和环保要求的提高, 欧盟轮胎标签法又有了新的变革, 对绿色轮胎的抗湿滑性能、耐磨性能和滚动阻力^[1-2]三者提出了更高的要求。与传统炭黑填充的胶料相比, 白炭黑填充的胶料具有低生热、抗湿滑和低滚动阻力等优异性能, 在橡胶行业备受青睐^[3]。但是白炭黑表面存在大量的羟基官能团, 导致其在干法混炼过程中很难在橡胶基体中分散, 而且羟基较强的活性使得白炭黑团聚现象严重, 从而限制白炭黑在轮胎工业中的广泛应用。硅烷偶联剂既可以与白炭黑表面的羟基反应, 又可以与橡胶大分子链反应, 将其应用于改性白炭黑时, 可以降低白炭黑表面的极性, 抑制白炭黑团聚, 同时还可以在白炭黑粒子与橡胶分子链之间起到“桥梁”作用, 实现白炭黑与橡胶的化学结合^[4]。分散剂的引入可以很大程度占据白炭黑表面剩余活性位点, 降低白炭黑表面的极性, 促进白炭黑在橡胶基体中的分散, 提高胶料的整体性能。

γ -巯丙基三甲氧基硅烷(偶联剂KH590)与分散剂MOA因其良好的水溶性与反应活性, 非常适用于液相改性白炭黑。研究^[5-6]表明, 经偶联剂KH590与分散剂MOA处理的白炭黑表现出良好的

疏水性, 并且可以抑制白炭黑的团聚现象, 是白炭黑的良好界面改性剂。

本工作首先采用偶联剂KH590与分散剂MOA对白炭黑进行液相改性, 制得改性白炭黑水浆。其后制备两种天然橡胶(NR)/白炭黑母炼胶: 一种是改性白炭黑水浆在60℃下烘干制备改性白炭黑干粉, 再与NR进行干法混炼制备NR/白炭黑母炼胶; 另外一种为改性白炭黑水浆直接与天然胶乳混合, 采用湿法混炼制备NR/白炭黑母炼胶^[7-10], 对NR/白炭黑母炼胶进行后期混炼以补加偶联剂Si69。最后制备NR/白炭黑纳米复合材料, 并对其性能进行研究。本工作探讨液相改性后的白炭黑表面是否还有剩余活性位点与偶联剂Si69反应。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, TSR20, 云南农垦集团有限责任公司产品; 天然胶乳, 固体质量分数为60%, 海南天然橡胶股份有限公司产品; 白炭黑, 牌号165, 确成硅化学股份有限公司产品; 偶联剂KH590和分散剂MOA, 南京能德化工有限公司产品; 偶联剂Si69, 市售品。

1.2 试验配方

NR 100, 白炭黑 20, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 防老剂4020 2, 硫黄 2, 促进剂CZ 2, 促进剂D 1。

作者简介: 张良(1990—), 男, 山东潍坊人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事天然橡胶复合材料的研究。

*通信联系人(lxl@mail.buct.edu.cn)

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机,广东湛江橡塑机械厂产品;CM2000型多级研磨胶体磨,上海依肯机械设备有限公司产品;XQLB-350×350型平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;HAAKE RHEOMIX OS型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品;Stare System型热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达雨辰仪器有限公司产品;CMT4104型电子拉力机,深圳新三思设备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Tecna G2-20型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;YS-25型压缩疲劳试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性白炭黑

首先配制质量分数为15%的白炭黑浆液,通过胶体磨研磨处理使白炭黑分散均匀,研磨5 min后向胶体磨中分别滴加白炭黑质量分数3%的偶联剂KH590和质量分数为3%的分散剂MOA对白炭黑进行改性,继续研磨20 min后取出冷却,得到改性白炭黑浆液。

1.4.2 NR/白炭黑母炼胶

1.4.2.1 干法混炼

取部分改性白炭黑浆液在60℃烘箱中烘干,制得改性白炭黑干粉,再将其采用传统干法混炼填充到NR中,制得NR/白炭黑母炼胶,命名为干法母炼胶,记为GFHL。

1.4.2.2 湿法混炼

首先将改性白炭黑浆液与NR胶乳混合搅拌15 min后得到NR/白炭黑混合溶液;然后加入质量分数为10%的甲酸进行絮凝,静置12 h后得到凝结物,对其进行破碎、洗涤、干燥,制得NR/白炭黑母炼胶,命名为湿法母炼胶,记为SFMJ。

1.4.3 NR/白炭黑纳米复合材料

将上述制备的母炼胶各分成两组,分别标记为GFHL和GFHL+7%Si69;SFMJ和SFMJ+7%Si69,其中GFHL+7%Si69和SFMJ+7%Si69是指对GFHL和SFMJ进行后期混炼以各补加质量分数为7%的偶联剂Si69。

在开炼机上在常温下将上述母炼胶和小料混炼均匀,然后用哈克流变仪对共混物进行热处理(在150℃下混炼5 min);共混物停放2 h后在开炼机上加入促进剂和硫黄,薄通出片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $143^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1)TG分析。采用TG分析仪进行测试,取7~10 mg白炭黑母炼胶放入坩埚中,在氧气氛围下,以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行测试,测试到800℃时结束。

(2)RPA分析。采用RPA仪测试混炼胶的储能模量(G')和硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)。混炼胶的 G' 测试条件为:测试温度 60℃,扫描频率 1 Hz,应变范围 0.28%~400%;硫化胶的 $\tan\delta$ 测试条件为:测试温度 60℃,扫描频率 10 Hz,应变范围 0.28%~40%。

(3)微观结构。取少量硫化胶进行冷冻切片,采用TEM观察白炭黑在橡胶基体中的分散情况。

(4)压缩疲劳温升。采用压缩疲劳试验机测试硫化胶的压缩疲劳温升,测试条件为:冲程 4.45 mm,负荷 25 kg,温度 55℃,压缩频率 30 Hz。

(5)其他性能按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

NR/白炭黑母炼胶的TG曲线见图1,ZGHL为未改性白炭黑直接使用的白炭黑母炼胶。

从图1可以看出,当温度为800℃时,ZGHL,GFHL和SFMJ的母炼胶质量保持率分别为14.73%,14.78%和14.99%。通过对白炭黑的研究可知,白炭黑约有质量分数8%的结合水,因此母炼胶的白炭黑用量的计算公式为:

$$M=m/(100+m+n)\times 0.92$$

式中, M 为母炼胶的白炭黑质量分数, m 为100份橡胶对应的白炭黑用量, n 为改性剂用量。由上述公式计算ZGHL,GFHL和SFMJ的白炭黑用量分别为19.0,19.1和19.5份。在干法混炼过程中,白炭黑会有粉料的损失,因此ZGHL和GFHL母炼胶的白

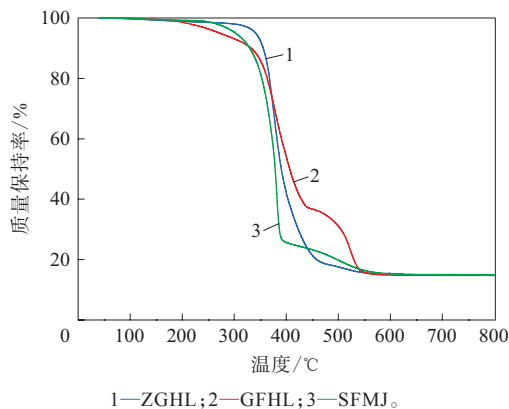


图1 NR/白炭黑母炼胶的TG曲线

炭黑用量略小于SFMJ。在温度为400~550℃范围内,GFHL和SFMJ的TG曲线与ZGHL相比都存在明显的二次质量损失台阶。分析认为这是由于白炭黑表面接枝改性剂损失造成的,这也证明白炭黑液相改性时成功地在其表面接枝上了改性剂。

2.2 硫化特性

NR/白炭黑纳米复合材料的硫化特性(143℃)如表1所示。

表1 NR/白炭黑纳米复合材料的硫化特性

项 目	配合特征			
	GFHL	GFHL + 7%Si69	SFMJ	SFMJ + 7%Si69
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.69	3.66	5.49	4.51
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	20.31	19.25	31.23	23.08
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	16.62	15.59	25.74	18.57
t_{10} / min	1.92	2.48	1.77	2.35
t_{90} / min	3.63	4.70	6.80	4.92

从表1可以看出,与未加偶联剂Si69的复合材料相比,补加偶联剂Si69的复合材料的 F_L 和交联密度($F_{\max} - F_L$)均减小,这说明偶联剂Si69没能在白炭黑与橡胶之间起到偶联作用,即经过改性的白炭黑表面活性位点全部被占据,已无法再与补加的偶联剂Si69发生反应,偶联剂Si69只起到了类似增塑的作用。

2.3 物理性能

NR/白炭黑纳米复合材料的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,补加偶联剂Si69的复合材料的邵尔A型硬度变化不大,而100%定伸应力和300%定伸应力都降低,拉断伸长率都提高。分析

表2 NR/白炭黑纳米复合材料的物理性能

项 目	配合特征			
	GFHL	GFHL + 7%Si69	SFMJ	SFMJ + 7%Si69
邵尔A型硬度/度	43	43	49	47
100%定伸应力/MPa	1.1	1.0	1.5	1.2
300%定伸应力/MPa	4.6	4.4	8.1	5.4
拉伸强度/MPa	28.7	31.9	34.3	31.8
拉断伸长率/%	637	663	571	617
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	68	58	73	74

认为:补加的偶联剂Si69没能作用于白炭黑粒子与橡胶分子链之间,不能改善白炭黑与橡胶的相互作用;偶联剂Si69起增塑作用,即对橡胶分子起到解缠结作用,从而降低了复合材料的定伸应力和提高了拉断伸长率。

2.4 RPA分析

白炭黑粒子的表面积较大,有很强的团聚效应,在橡胶基体中容易形成填料网络。在外力作用下,填料网络被打破,混炼胶的 G' 随着应变增大而降低的现象称为Payne效应^[11]。通常以混炼胶的 G' 反映填料在橡胶基体中的分散,以硫化胶在应变为7%时的 $\tan\delta$ 表征胶料的动态生热性能。NR/白炭黑纳米复合材料的应变扫描曲线见图2。

从图2(a)可以看出,补加偶联剂Si69后,复合材料的Payne效应均略呈下降趋势。分析认为,补加的偶联剂Si69因增塑作用降低了复合材料的Payne效应^[12],这与复合材料的物理性能测试结果相符合。

从图2(b)可以看出,当应变为7%时,补加偶联剂Si69的复合材料的 $\tan\delta$ 均呈增大趋势。结合硫化特性分析,补加偶联剂Si69后,复合材料的交联密度下降,复合材料内部橡胶与填料之间的摩擦更剧烈,导致 $\tan\delta$ 增大。

2.5 微观结构

NR/白炭黑纳米复合材料的TEM照片见图3。

从图3可以看出,与未加偶联剂Si69的复合材料相比,补加偶联剂Si69的复合材料的分散性没有明显提高。说明补加的偶联剂Si69主要起到增塑作用,没有化学接枝到白炭黑表面活性位点,不能增强白炭黑与橡胶之间的结合,因此不能促进白炭黑在橡胶基体中的分散。

2.6 压缩疲劳温升

GFHL, GFHL + 7%Si69, SFMJ和SFMJ + 7%Si69

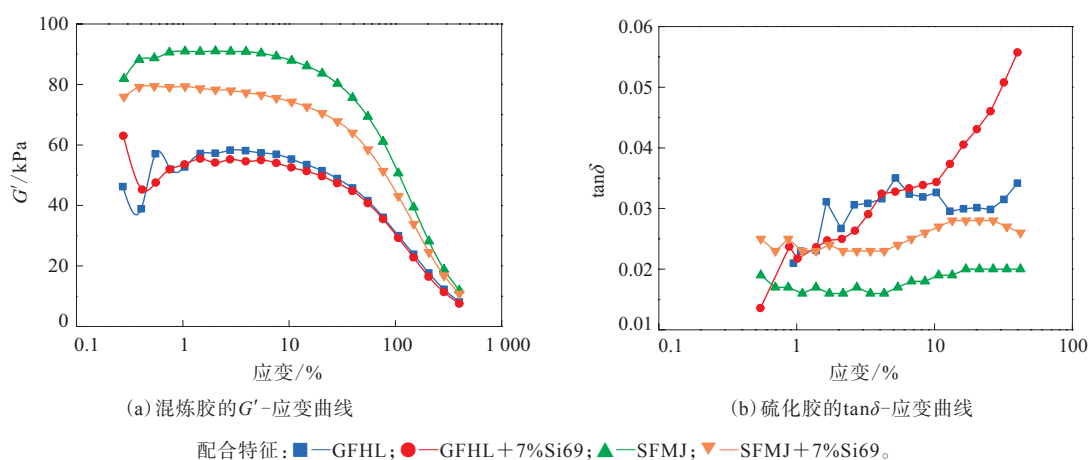


图2 NR/白炭黑纳米复合材料的应变扫描曲线

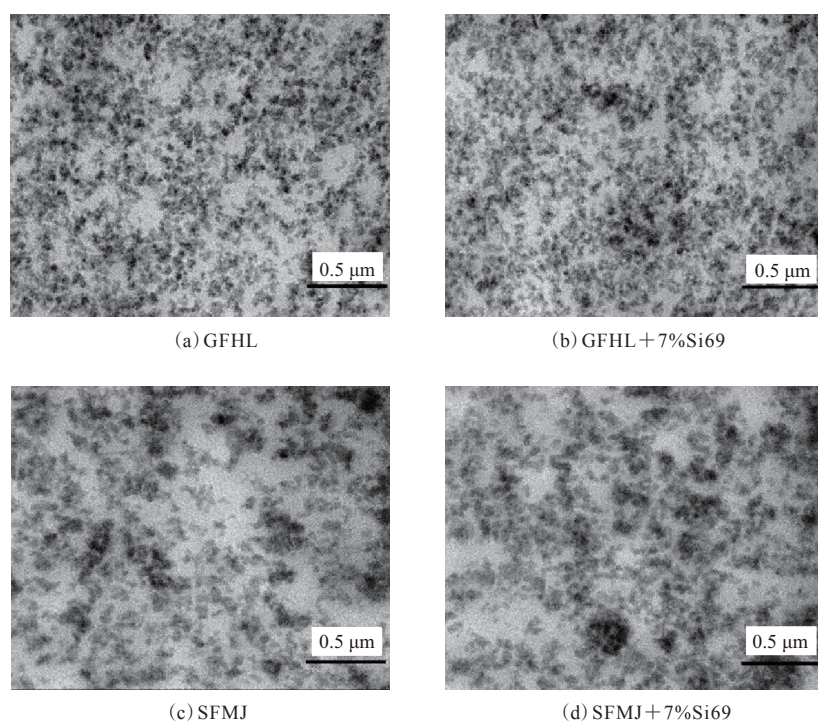


图3 NR/白炭黑纳米复合材料的TEM照片

对应的复合材料的压缩疲劳温升分别为2.6、4.5、4.8和4.8℃。可以看出,GFHL+7%Si69对应的复合材料的压缩疲劳温升高于GFHL对应的复合材料,SFMJ与SFMJ+7%Si69对应的复合材料相当,说明补加偶联剂Si69没有起到降低复合材料的压缩疲劳生热的作用,这与复合材料的 $\tan\delta$ 的测试结果相对应。

3 结论

(1) 使用质量分数为3%的偶联剂KH590和质

量分数为3%的分散剂MOA对白炭黑进行液相改性,可以将白炭黑表面活性位点全部占据,即使在改性剂用量不够的情况下,胶乳中的小分子非胶组分也会吸附在白炭黑表面,占据活性位点,后期补加偶联剂Si69无法再与白炭黑发生反应。

(2) 经偶联剂KH590和分散剂MOA液相改性后的白炭黑,无论是干法混炼还是湿法混炼制备的白炭黑母炼胶,在后期混炼补加偶联剂Si69都不能改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,也不能提高白炭黑/NR纳米复合材料的性能。

参考文献:

- [1] 赵菲,黄琪伟,高洪娜,等.绿色轮胎原材料研究进展[J].科学通报,2016,61(31):3348-3358.
- [2] 张立群.天然橡胶及生物基弹性体[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [3] 张春华,毛义梅,田庆丰,等.橡胶湿法混炼技术研究进展[J].现代工业,2017,37(8):32-35.
- [4] 张璞玉.有机偶联剂在橡胶补强中的应用[J].合成橡胶工业,1982,5(3):50-54.
- [5] Zheng J C, Ye X, Han D L, et al. Silica Modified by Alcohol Polyoxyethylene Ether and Silane Coupling Agent Together to Achieve High Performance Rubber Composites Using the Latex Compounding Method[J]. Polymers, 2018, 10(1): 1-10.
- [6] 崔凌峰,熊玉竹,戴骏,等.改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(5):158-163.
- [7] 杨青,麦千里.白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探[J].中国橡胶,2014,30(23):36-42.
- [8] 陈毅敏.国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术发展的现状[J].橡塑技术与装备,2016,42(21):26-30.
- [9] 王敬东,朱跃峰,周湘文,等.喷雾干燥法制备粉末橡胶及其硫化性能研究[J].橡胶工业,2005,52(9):535-539.
- [10] 徐伟,崔益顺,陈利秀.白炭黑湿法改性研究[J].无机盐工业,2010,42(12):40-43.
- [11] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1998, 71(3): 520-589.
- [12] 张群,张立群,王益庆.环氧大豆油改性白炭黑对天然橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2017,64(12):729-734.

收稿日期:2020-01-06

Effect of Liquid Phase Modification on Active Sites of Silica Surface

ZHANG Liang, LI Xiaolin, HAN Dongli, LIN Yanxi

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

Abstract: In this study, silica was modified in liquid phase by using silane coupling agent KH590 and dispersant MOA to get modified silica slurry. Then natural rubber (NR) /silica masterbatches were prepared by dry-mixing method and wet-mixing method, respectively. The coupling agent Si69 was added to masterbatches during subsequent mixing, NR/silica nanocomposites were obtained and their properties were studied, and whether there were residual active sites on the liquid phase modified silica surface to react with coupling agent Si69 was investigated. The results showed that the coupling agent Si69 added subsequently could not be grafted on the silica surface to play coupling role, and the dispersion of silica in the rubber matrix and the performance of NR/silica nanocomposites were not improved with the addition of coupling agent Si69. The active sites on the liquid phase modified silica surface were all occupied.

Key words: silica; active site; liquid phase modification; silane coupling agent; dispersant; NR; masterbatch

燕山石化合成橡胶再出口 日前,载有北京燕山石油化工有限公司(简称燕山石化)稀土顺丁橡胶的船舶从天津港出发,前往泰国。这是燕山石化继2020年3月初溴化丁基橡胶首次出口委内瑞拉之后,再次取得合成橡胶产品出口方面的突破。

2020年以来,外贸市场形势严峻,燕山石化借国内轮胎企业海外建厂的契机,深化与有关销售企业的合作,积极拓展销售范围,合力拓展合成橡胶产品海外市场。

据了解,燕山石化溴化丁基橡胶和稀土顺丁橡胶生产装置分别为国内首套溴化丁基橡胶和稀土顺丁橡胶工业化生产装置。燕山石化紧跟发展

形势,立足现有装置,不断对溴化丁基橡胶和稀土顺丁橡胶进行质量管控、工艺优化和技术改进,产品均通过英国劳氏公司ISO/TS 16949认证审核。

2019年,燕山石化溴化丁基橡胶和稀土顺丁橡胶销售量均创两套装置开车以来最高纪录,为进一步实现扩销拓市、助力可持续发展奠定了基础。此次成功打通出口流程,是燕山石化深挖潜在市场、推动特色产品销售的有益尝试。燕山石化将瞄准高端领域,推进合成橡胶领域技术攻关,不断提升产品质量,加大新产品开发力度,增强差异化竞争优势,有力提升企业核心竞争力。

(摘自《中国化工报》,2020-04-20)