

改性纳米二氧化硅的制备及其在溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶中的应用

毛义梅¹, 张洪影², 张春华¹, 王延鹏¹, 李小红³, 丁涛^{1*}

(1. 河南大学 阻燃材料与功能河南省工程实验室, 河南 开封 475004; 2. 西北橡胶塑料研究设计院有限公司, 陕西 咸阳 712023; 3. 河南大学 纳米材料工程研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 用偶联剂KH570作修饰剂, 采用液相原位表面修饰技术制备改性纳米二氧化硅, 并考察其在溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶中的应用。结果表明: 与未改性纳米二氧化硅相比, 改性纳米二氧化硅在橡胶基体中的分散性较好, 与橡胶的相容性提高, 团聚减弱; 改性纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的物理性能和耐磨性能提高, Payne效应减弱; 修饰量为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改性纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料物理性能、耐热老化性能和耐磨性能最好。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 纳米二氧化硅; 原位改性; 耐磨性能; Payne效应

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1/.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)07-0772-05

随着经济发展和资源不断消耗, 纳米二氧化硅因粒径小、表面含可反应基团等优点正逐渐替代炭黑成为主要橡胶填料^[1-2]。但表面大量强极性的硅羟基使纳米二氧化硅自身易团聚, 在非极性橡胶基体中分散性和相容性较差, 与橡胶之间相互作用较弱, 影响橡胶材料的性能^[3-5]。通过表面改性可以弥补纳米二氧化硅以上不足, 改善橡胶材料的性能, 使其达到橡胶轮胎或制品的使用要求^[6-8]。T. Theppradit等^[9]分别采用甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷对二氧化硅表面改性, 所得改性二氧化硅表面疏水性大, 与天然橡胶相容性好, 硫化速率大, 物理性能和耐磨性能提高。M. R. Pourhossaini等^[10]将N-苯基-1,4-苯二胺分别接枝到纳米和微米二氧化硅上, 在相似表面能下考察了界面张力、粒径、孔体积等对二氧化硅分散性、与橡胶的相容性、填料-橡胶相互作用、摩擦性能的影响。B. Zhong等^[4]通过化学键将促进剂乙烯硫脲接枝到二氧化硅表面, 这种改性二氧化硅可以促进丁苯橡胶硫化, 增

强填料-橡胶相互作用, 改善填料分散性, 提高胶料物理性能。田庆丰等^[11]采用不同工艺, 以纳米二氧化硅为载体制备了负载型橡胶助剂, 并考察了其对于溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶的补强效果, 结果表明, 与白炭黑1165MP胶料相比, 改性纳米二氧化硅胶料的物理性能明显提高, 硫化速率增大。李小红等^[12-14]采用高剪切乳化技术, 用原位改性方法制备了表面结构可控的改性纳米二氧化硅, 其粒径较小(约为20 nm), 在橡胶中分散性和相容性较好, 可用于制备绿色轮胎。

本工作以偶联剂KH570(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)为修饰剂, 采用液相原位表面修饰技术制备改性纳米二氧化硅, 并考察其在SSBR/BR并用胶中的应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号T2003, 中国石化上海高桥分公司产品; BR, 牌号9000, 中国石化茂名分公司产品; 纳米二氧化硅, 河南省纳米材料工程技术研究中心产品; 偶联剂KH570, 南京品宁偶联剂有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR 70, BR 30, 纳米二氧化硅 70, 偶联剂

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2015CB654703); 河南省科技发展计划项目(172102410028)

作者简介: 毛义梅(1993—), 女, 河南商丘人, 河南大学硕士研究生, 主要从事橡胶纳米复合材料研究。

*通信联系人(edingtao@henu.edu.cn)

Si69 7, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4020 1.5, 微晶蜡 1, 硫黄 1.4, 促进剂CZ 1.5, 促进剂DPG 2。

1.3 主要设备与仪器

SK-160型双辊开炼机, 上海轻工业机械有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 宁波千普机械制造有限公司产品; TCS-2000型电子万能试验机和M3000型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MZ-4061型阿克隆磨耗机, 江都市明珠试验机械有限公司产品; DISCOVERY-HR2

型流变仪, 美国TA公司产品; Nicolet 170sx型傅里叶红外光谱仪, 美国Thermo Nicolet公司产品; JEM5600LV型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性纳米二氧化硅的制备

以硅酸钠为前驱体, 偶联剂KH570为修饰剂, 采用液相原位表面修饰技术制备纳米二氧化硅^[15-16], 反应流程如图1所示。具体步骤如下: 第1步, 将硅酸钠加入硫酸中, 在65 °C下反应30 min

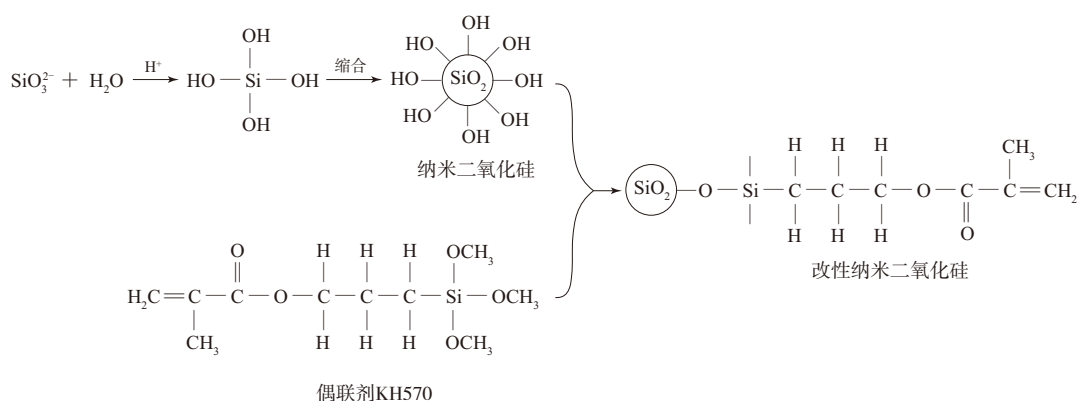


图1 改性纳米二氧化硅的反应流程

后调节pH值为9~10; 第2步, 加入一定量偶联剂KH570, 在65 °C下反应30 min后调节pH值为7; 第3步, 在80 °C下反应1 h, 用去离子水洗涤、过滤、干燥, 得到改性纳米二氧化硅, 分别标记为M0, M1, M2, M3, M4, M5, 对应的修饰量(改性纳米二氧化硅表面双键的量)分别为0, 5, 12.5, 25, 50, 250 mmol · kg⁻¹。

1.4.2 胶料混炼

胶料混炼在开炼机上进行, 加料顺序为: SSBR和BR塑炼→纳米二氧化硅、偶联剂Si69、氧化锌、硬脂酸、防老剂和微晶蜡→硫黄和促进剂→薄通→打三角包→下片。

混炼胶在室温下停放8~12 h, 用无转子硫化仪在150 °C下测试 t_{90} , 然后用平板硫化机在150 °C/20 MPa × t_{90} 下硫化。

1.5 测试分析

(1) 红外光谱。用红外光谱仪分析纳米二氧化硅的结构, 波数为350~4 000 cm⁻¹, 溴化钾压片制样。

(2) 分散性。用SEM观察纳米二氧化硅在胶

料中的分散性。硫化胶经液氮脆断、表面喷金, 加速电压为5 kV。

(3) 动态性能。用流变仪测试胶料动态性能。采用直径为8 mm的平行板夹具, 在振幅扫描模式下测试形变(ε)为0.001%~100%的储能模量(G')。测试条件为: 轴向力为15 N, 角频率为10 rad · s⁻¹, 温度为60 °C。

(4) 胶料其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

纳米二氧化硅的红外光谱见图2。

从图2可以看出: 波数1 100, 800和480 cm⁻¹处为纳米二氧化硅的特征吸收峰, 分别对应Si—O—Si的非对称伸缩振动吸收峰、对称伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰; 波数3 500 cm⁻¹附近的宽峰对应纳米二氧化硅表面的硅羟基和吸附水中羟基的伸缩振动吸收峰; 波数1 650 cm⁻¹附近的谱峰对应吸附水的弯曲振动吸收峰, 说明纳米二氧化硅表面存在硅羟基。

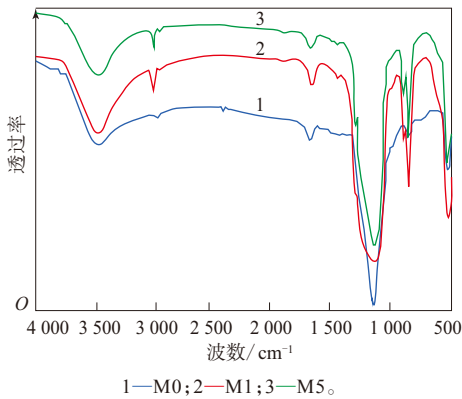


图2 纳米二氧化硅的红外光谱

从图2还可以看出:与M0相比,M1和M5在波数2 950,1 450和800 cm^{-1} 附近的谱峰分别对应 $\text{CH}_2=\text{C}$ —的伸缩振动吸收峰、 CH_2 的弯曲振动吸收峰和 $\text{C}-\text{C}$ 1的弯曲振动吸收峰;随着修饰量增大,改性纳米二氧化硅在波数1 295 cm^{-1} 附近 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰逐渐增强。由此可以推断,偶联剂KH570通过化学键成功键合到M1和M5的表面。

2.2 分散性

纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的SEM照片见图3。图中黑色部分为橡胶基体,白色部分为

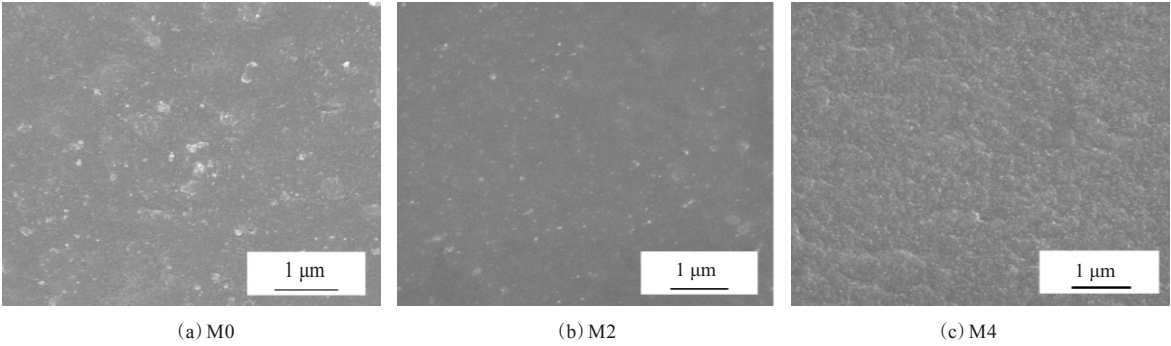


图3 纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的SEM照片

纳米二氧化硅。

从图3(a)可以看出,M0粒径较大,在橡胶基体中分散较差,出现团聚现象,这是由于未改性时纳米二氧化硅表面存在大量极性硅羟基,填料之间相互作用较强,填料与非极性橡胶基体之间相容性差,在橡胶中的分散性差,自身易团聚。从图3(b)可以看出,M2粒径较小,在橡胶基体中的分散性改善,团聚现象减弱。从图3(c)可以看出,M4在橡胶基体中分散均匀,几乎没有团聚现象。纳米填料颗粒在橡胶基体中的分散性会影响材料的性能^[17]。纳米二氧化硅和偶联剂KH570的反应是典型的醚的醇解反应,实际上是纳米二氧化硅表面硅羟基与偶联剂KH570末端甲氧基发生反应。由于引入了有机官能团,改性纳米二氧化硅在橡胶基体中的分散性提高,填料之间相互作用减弱,填料与橡胶基体的相容性增强。

2.3 物理性能

纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的物理性能见表1。

从表1可以看出:与M0胶料相比,M1—M5胶

项 目	纳米二氧化硅					
	M0	M1	M2	M3	M4	M5
邵尔A型硬度/度	95	93	92	92	92	93
100%定伸应力/MPa	5.6	6.0	5.9	5.7	5.6	5.4
300%定伸应力/MPa	8.8	10.3	9.8	9.9	9.3	9.2
拉伸强度/MPa	14.9	15.9	16.3	17.7	16.5	15.9
拉断伸长率/%	583	463	551	526	567	506
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	74	83	79	79	82	79
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.192	0.163	0.133	0.131	0.127	0.143
回弹值/%	30	35	36	35	35	38
100 $^{\circ}\text{C} \times 72 \text{ h}$ 热老化后						
邵尔A型硬度/度	95	92	93	93	93	93
100%定伸应力/MPa	8.5	7.8	7.8	7.4	7.7	7.3
300%定伸应力/MPa	—	14.5	14.9	14.5	13.9	14.7
拉伸强度/MPa	13.9	14.3	15.5	15.6	15.6	15.2
拉断伸长率/%	243	290	328	324	341	307
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	64	73	71	74	78	69
回弹值/%	43	41	42	42	40	43

料的100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性能和回弹值总体提高;M1胶料的100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度最高,M3胶料的拉伸强度最高,M4胶料的拉断伸长

率和撕裂强度较高,耐热老化性能最好;修饰量为 $25\sim 50\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料物理性能总体较好。这可能是由于随着修饰量增大,改性纳米二氧化硅表面硅羟基减少,自身极性降低,团聚现象减弱,在橡胶中的分散性和与橡胶基体的相容性提高^[6];但修饰量过大时,纳米二氧化硅与橡胶之间主要以化学键结合,纳米粒子与橡胶之间完全以化学键结合会导致橡胶材料物理性能降低^[18],填充胶中化学结合和物理作用并存时填料的补强效果好。

耐磨性能是轮胎的“魔三角”性能之一,直接影响轮胎的使用寿命和大气可吸入颗粒物(PM_{2.5})的形成^[19-20],近年来备受关注。从表1还可以看出,与M0胶料相比,M1—M5胶料的耐磨性能明显提高,M4胶料的耐磨性能最好。

总的来看,修饰量为 $50\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的物理性能、耐热老化性能和耐磨性能较好。

2.4 动态性能

纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的应变扫描曲线见图4。

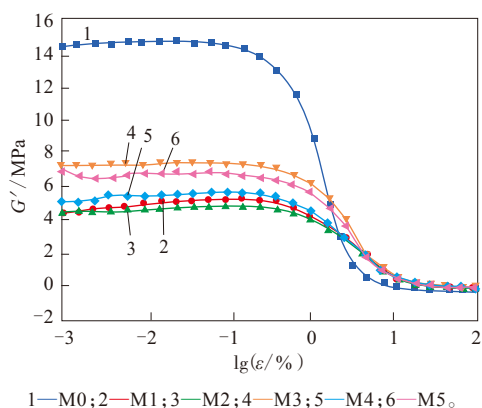


图4 纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的应变扫描曲线

在填充胶中,根据填料之间的网络结构可以考察填料在橡胶基体中的分散性,一般通过Payne效应来评价。Payne效应越弱,填料在橡胶基体中的分散性越好,填料之间的网络结构越弱^[3,21-25]。

从图4可以看出:在低应变区,胶料的 G' 较大,随着应变增大, G' 大幅减小,填料之间的网络结构被破坏;M0胶料Payne效应最强,说明未改性纳米二氧化硅之间相互作用强,团聚严重;与M0胶料相比,M1—M5胶料的Payne效应大幅减弱,

其中M1,M2和M4胶料的Payne效应较弱,可以看出改性纳米二氧化硅之间网络结构较弱,团聚减轻,在橡胶基体中的分散性较好,与橡胶的相容性提高。

3 结论

(1)以偶联剂KH570为修饰剂,采用液相原位表面修饰技术原位制备了改性纳米二氧化硅。

(2)红外光谱表明,偶联剂KH570通过化学键成功接枝到纳米二氧化硅表面;SEM分析表明,改性纳米二氧化硅在橡胶中分散性提高,团聚减弱。

(3)与未改性纳米二氧化硅相比,改性纳米二氧化硅在橡胶基体中的分散性较好,与橡胶的相容性提高;改性纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的Payne效应减弱,物理性能和耐磨性能提高。

(4)修饰量为 $50\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性纳米二氧化硅/SSBR/BR复合材料的物理性能、耐热老化性能和耐磨性能最好。

参考文献:

- [1] Ding N X, Xu S F, Li L. The Research on the Rheological Properties of SSBR-based Composites Filled with CB/Silica[J]. Advanced Materials Research, 2013, 710 (6): 106-111.
- [2] Hosseini S M, Razzaghi-Kashani M. Vulcanization Kinetics of Nano-Silica Filled Styrene Butadiene Rubber[J]. Polymer, 2014, 55 (24): 6426-6434.
- [3] Li Y, Han B, Wen S, et al. Effect of the Temperature on Surface Modification of Silica and Properties of Modified Silica Filled Rubber Composites[J]. Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing, 2014, 62 (17): 52-59.
- [4] Zhong B, Jia Z, Luo Y, et al. A Method to Improve the Mechanical Performance of Styrene-Butadiene Rubber via Vulcanization Accelerator Modified Silica[J]. Composites Science and Technology, 2015, 117 (9): 46-53.
- [5] 毛义梅,田庆丰,王延鹏,等. 纳米二氧化硅的制备及其在橡胶中的应用研究进展[J]. 化学研究, 2016, 27 (4): 495-501.
- [6] Jesionowski T, Krysztafkiewicz A. Influence of Silane Coupling Agents on Surface Properties of Precipitated Silicas[J]. Applied Surface Science, 2001, 172 (1): 18-32.
- [7] And P T, Denoyel R. Adsorption of (γ -Aminopropyl) Triethoxysilane and Related Molecules at the Silica/Heptane Interface[J]. Langmuir, 1996, 12 (11): 2781-2784.
- [8] Piers A S, Rochester C H. Infrared Study of the Adsorption of 1-Aminopropyltriethoxysilanes on Silica at the Solid/Liquid Interface[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1995, 174 (1): 97-103.

- [9] Theppradit T, Prasassarakich P, Poompradub S. Surface Modification of Silica Particles and Its Effects on Cure and Mechanical Properties of the Natural Rubber Composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(3): 940-948.
- [10] Pourhossaini M R, Razzaghi-Kashani M. Effect of Silica Particle Size on Chain Dynamics and Frictional Properties of Styrene Butadiene Rubber Nano and Micro Composites[J]. Polymer, 2014, 55(9): 2279-2284.
- [11] 田庆丰, 毛义梅, 张洪影, 等. 纳米二氧化硅负载型橡胶助剂的制备及其应用[J]. 化学研究, 2016, 11(4): 476-481.
- [12] Li X H, Cao Z, Liu F, et al. A Novel Method of Preparation of Superhydrophobic Nanosilica in Aqueous Solution[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(1): 94-95.
- [13] 李小红, 刘峰, 张治军, 等. DNS-Am型可分散性SiO₂纳米微粒的表征及摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2005(4): 1-3.
- [14] 李小红, 李庆华, 张治军, 等. 一种可反应性纳米SiO₂的制备和表征及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(6): 499-503.
- [15] 李小红, 张玉, 张治军. 一种反应性白炭黑纳米微粒[P]. 中国: CN 100341781C, 2007-10-10.
- [16] 李小红, 曹智, 刘丰, 等. 反应性白炭黑纳米微粒[P]. 中国: CN 1666954, 2005-09-14.
- [17] Cochet Ph, Petit D, Barriquand L, 等. 高分散性沉淀法白炭黑在轮胎中的应用研究[J]. 黄家明, 译. 轮胎工业, 2001, 21(8): 482-489.
- [18] 张立群, 王振华, 吴友平, 等. 橡胶纳米增强中的逾渗行为及其机理[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(4): 245-250.
- [19] 马建华, 张立群, 吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报, 2014(5): 1-9.
- [20] Rhodes E P, Ren Z, Mays D C. Zinc Leaching from Tire Crumb Rubber[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(23): 12856-12863.
- [21] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(21): 57-63.
- [22] Lion A, Kardelky C, Haupt P. On the Frequency and Amplitude Dependence of the Payne Effect: Theory and Experiments[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2003, 76(2): 533-547.
- [23] 李剑波, 李云峰, 郭庆飞, 等. 不同类型白炭黑分散剂在轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶科技, 2016, 14(4): 19-23.
- [24] 黄坤, 岑兰, 刘玄, 等. 改性白炭黑和硅酮粉对丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(1): 21-26.
- [25] 杨树颜, 刘岚, 贾志欣, 等. 多功能橡胶助剂STU的制备及其对白炭黑/天然橡胶复合材料硫化特性的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2): 84-88.

收稿日期: 2018-01-26

Preparation of Modified Nano Silica and Its Application in SSBR/BR Blends

MAO Yimei¹, ZHANG Hongying², ZHANG Chunhua¹, WANG Yanpeng¹, LI Xiaohong¹, DING Tao¹

(1. Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. Northwest Rubber & Plastic Research and Design Institute Co., Ltd, Xianyang 712023, China)

Abstract: The modified nano silica was prepared by liquid phase in-situ surface modification with coupling agent KH570 as a modifier, and its application in SSBR/BR blends was studied. The results showed that, compared with the unmodified nano silica, modified nano silica had better dispersion in the rubber matrix, improved compatibility with rubber and reduced agglomeration. In addition, the physical properties and wear resistance of modified nano silica/SSBR/BR composites were improved and Payne effect was weakened. Among the composites, the composite containing the modified nano silica with the modifier amount of 50 mmol · kg⁻¹ showed the best physical properties, heat aging resistance and wear resistance.

Key words: SSBR; BR; nano silica; in-situ modification; wear resistance; Payne effect

北美炭黑供应出现短缺

中图分类号: TQ330.38⁺¹ 文献标志码: D

Sid理查德森碳和能源公司全国客户经理Gary Horning近日表示,北美地区炭黑需求量已经超过产量,且炭黑供应短缺的状况不可能很快改善。到2025年,炭黑供应缺口预计将达到3.75亿英镑,需要增加北美地区的炭黑产量或进口量。

根据测算,美国轮胎行业早在2016年就显示

出炭黑短缺现象。美国炭黑行业目前的产能利用率为84%,石油的价格波动是炭黑行业发展的不确定因素。

轮胎制造业的发展和变化给炭黑生产商带来新的压力,目前轮胎厂的产能利用率为70%~80%。现在轮胎的胎面变得更宽,胎侧却更小,这对胎面用炭黑产生了更大的需求,但对胎体用炭黑的需求则减小。

(摘自《中国化工报》,2018-05-17)