

硅烷偶联剂TPTS和表面活性剂PEG-400协同改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能研究

孙宇鹏¹, 武智鹏², 陈晓峰², 吴婷婷², 曾土儿³, 陈登龙^{1,2*}

(1. 福建师范大学 环境与资源学院, 福建 福州 350007; 2. 福建师范大学泉港石化研究院, 福建 泉州 362801; 3. 福建省三明正元化工有限公司, 福建 三明 365500)

摘要:使用酰基硫代烷基三烷氧基硅烷(TPTS)和表面活性剂PEG-400(简称PEG-400)协同改性白炭黑,通过乳液复合法制备白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料,研究TPTS与PEG-400的配比对复合材料性能的影响。结果表明:与未改性白炭黑复合材料相比,改性白炭黑复合材料硫化速率提高,白炭黑自聚集现象减弱,加工性能改善,物理性能提高;当TPTS/PEG-400质量比为6/2时,改性白炭黑对NR的补强效果最为理想,复合材料的拉伸强度提高33.6%,300%定伸应力提高47.4%;在TPTS与PEG-400总用量恒定的情况下,随着PEG-400用量的增大,复合材料的滚动阻力呈降低趋势,但抗湿滑性能也会有所下降,通过TPTS和PEG-400的协同改性可以使复合材料在抗湿滑性能和滚动阻力间取得合适的平衡点。

关键词:天然胶乳;白炭黑;乳液复合法;封闭巯基型硅烷偶联剂;聚乙二醇;改性

中图分类号:TQ332:TQ330.38⁺3

文章编号:2095-5448(2023)03-0115-08

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.03.0115



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物,具有高弹性和低生热等优点,被广泛用于轮胎、胶管、输送带和医用橡胶制品等的生产,在航空轮胎和大负荷重载轮胎中更是有着无可替代的重要作用^[1-3]。为了提高NR制品的使用性能,通常要在NR中添加补强填料。白炭黑呈白色粉末状,内部有不规则的Si—O结构,表面存在大量的羟基,由于其具有粒径小和表面活性高等优点,能够赋予轮胎良好的湿地抓着性能和较低的滚动阻力,已成为轮胎工业中重要的补强剂^[4]。

白炭黑/NR复合材料通常通过干法混炼加工而成,但混炼过程中白炭黑吃料困难及粉体飞扬等问题难以避免^[5]。此外,由于干法混炼工艺的局限性,容易导致填料在橡胶基体中分散不均匀,进

而影响复合材料的性能^[6]。随着人们对轮胎制造过程中的环保和节能等提出了更高要求,传统的橡胶复合材料干法加工体系显然已难以良好地兼顾各方面需求,因此在胶乳中预填充和分散填料的乳液复合法应运而生^[7]。该方法能够充分利用NR具有胶乳形态的特点,在胶乳状态下橡胶烃分子呈有机质层包覆的微球形态,能够均匀分散在水相中,通过胶乳与填料复合,可减少混炼过程中的能耗,改善粉尘污染的问题^[8-9],实现高效、节能、环保和连续化生产。

尽管乳液复合法能实现填料与NR的预分散,但由于白炭黑与橡胶表面能相差很大,白炭黑的强氢键作用会使得白炭黑粒子重新聚集,从而显著影响乳液复合的效果,导致白炭黑的填充量无法提高^[10-12]。轮胎工业中普遍使用偶联剂Si69来改善白炭黑与橡胶的相容性,提高白炭黑的分散性^[13]。虽然偶联剂Si69能够赋予橡胶复合材料较好的综合性能,但由于偶联剂Si69分子中含有活性—S₄—键,限制了混炼温度,增加了混炼步骤,并

基金项目:福建省科技计划项目(2020H4014);福建师范大学泉港石化研究院专项资金项目(2019YJY08)

作者简介:孙宇鹏(1997—),男,江苏苏州人,福建师范大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料加工的研究。

*通信联系人(chendenglong@163.com)

且应用在NR中容易出现早期硫化现象^[14]。

有研究表明,封闭巯基型硅烷偶联剂在干法混炼中能在保留巯基与橡胶分子链间的良好反应活性的同时具有优异的加工安全性^[15],非常适用于NR体系,但是该类偶联剂在乳液复合法中的应用却鲜有涉及。本工作在巯基型硅烷偶联剂的结构基础上,自制了辛酰基封端的巯基型硅烷偶联剂——酰基硫代烷基三烷氧基硅烷(TPTS),其结构如图1所示,其中 R_1 为酰基基团, R_2 为丙基链, OR_3 为乙氧基。

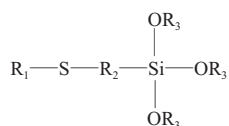


图1 TPTS的结构示意

酰基基团可对巯基硅烷进行封端,屏蔽了高活性的巯基,而在高温环境下,使用含有活泼氢原子的助剂,如胍类、次磺酰胺类促进剂等,巯基又能被解封出来与橡胶反应,显著改善了巯基型硅烷偶联剂的加工性能;丙基链起到桥接含硫功能团和硅烷的作用;乙氧基水解后可与白炭黑表面羟基反应接枝在白炭黑表面。通过研究TPTS在乳液复合白炭黑/NR复合材料中的应用,能为封闭巯基型硅烷偶联剂在NR中的使用提供参考,同时也有利于封闭巯基型硅烷偶联剂在其他乳液复合体系中的推广。但是TPTS呈油性,在乳液复合体系中直接使用其难以在水相中分散均匀,导致TPTS对白炭黑的改性效果变差,这也是封闭巯基型硅烷偶联剂一直难以应用于NR乳液复合体系的根本原因。

为了解决上述问题,本工作引入非离子型表面活性剂PEG-400(以下简称PEG-400)来代替部分TPTS作为第二改性剂。一方面可利用PEG-400的双亲性质协助TPTS在水相中均匀分散;另一方面PEG-400与白炭黑具有良好的亲和性,能够屏蔽白炭黑的孔隙,中和白炭黑的酸性,提高体系的硫化速率^[16-17]。TPTS和PEG-400对白炭黑的改性机理如图2所示。

本工作将由TPTS和PEG-400组成的复配改性剂用于白炭黑/天然胶乳母炼胶的制备,并经混炼得到白炭黑/NR复合材料,通过对复合材料力学性

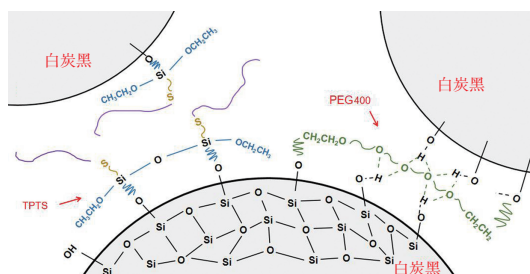


图2 TPTS和PEG-400对白炭黑的改性机理示意图、硫化特性和动态力学性能等的表征,研究TPTS和PEG-400复配体系对白炭黑/NR复合材料性能和微观结构的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,牌号H0101,深圳吉田化工有限公司产品;355型白炭黑浆液,工业级,福建省三元化工有限公司产品;氯化钙,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;TPTS,自制;PEG-400,上海麦克林生化科技有限公司产品;氧化锌,工业级,奥龙化工有限公司产品;硬脂酸,工业级,恒晋化工有限公司产品;促进剂DPG、促进剂CBS和防老剂4020,山东尚舜化工有限公司产品;硫黄,工业级,国兴化工有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 100,白炭黑 60,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 1.5,硫黄 2,促进剂DPG 1,促进剂CBS 2。

1.3 主要设备和仪器

XSS-300型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;ZG-230型开炼机,正工机电设备有限公司产品;UR2030SD型无转子发泡硫化仪,优肯科技股份有限公司产品;ZG-100T型平板硫化机,正工机电设备有限公司产品;MV2-2000型门尼粘度仪和LX-A型邵氏A型硬度计,鑫园电子化工设备有限公司产品;CMT6104型万能拉力机,美特斯工业系统有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,江苏集萃精密制造研究院产品;Thermo Nicolet iS5型傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)仪,赛默飞世尔科技公司产品;sigma300型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司产品;TA Q800型动态热机械分析(DMA)仪,美国TA

公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 白炭黑的水相改性

取一定量的355型白炭黑浆液,加入去离子水稀释浆料,使其固形物质量分数降至15%,并机械搅拌至形成均一、稳定的悬浊液。将TPTS和PEG-400按照不同比例混合,加入定量去离子水,在 $1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度下搅拌15 min,得到稳定的改性乳液。将改性乳液加入到已稀释好的白炭黑水浆中,于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴加热下以 $350\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度搅拌30 min,制备得到改性白炭黑水浆。

TPTS和PEG-400的总用量为白炭黑质量的8%,具体用量配比如表1所示。以改性剂编号T6P2为例,T6代表TPTS添加量为白炭黑质量的6%,P2代表PEG-400的添加量为白炭黑质量的2%。本工作中改性白炭黑、混炼胶和硫化胶均按对应的改性剂编号进行简称。

表1 不同配比的TPTS和PEG-400添加量 g

改性剂	空白	T8P0	T6P2	T4P4	T2P6	T0P8
TPTS	0	5.76	4.32	2.88	1.44	0
PEG-400	0	0	1.44	2.88	4.32	5.76

1.4.2 白炭黑/NR母炼胶的制备

称取一定量的天然胶乳,分别加入不同配比TPTS/PEG-400改性白炭黑水浆,机械搅拌30 min后,加入质量分数为5%的氯化钙溶液进行絮凝,得到白炭黑/NR絮凝胶,用去离子水洗涤2次,再在开炼机上薄通数次挤出水分,然后置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干24 h,得到填料填充量为60份的白炭黑/NR母炼胶。

1.4.3 白炭黑/NR复合材料的制备

将白炭黑/NR母炼胶、氧化锌、硬脂酸及防老剂4020按基本配方称量后依次投入转矩流变仪,混炼起始温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,经7 min混炼后,制备得到一段混炼胶。

将一段混炼胶在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中冷却24 h,再将其与硫黄、促进剂DPG和CBS依次投入转矩流变仪,混炼起始温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,经3 min混炼后,制备得到二段(加硫)混炼胶。随后将加硫胶在辊温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、辊距1 mm的开炼机上过辊4—5次,出片,胶片在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中停放

16 h待用。

胶片停放结束后在平板硫化机上硫化制成试片,硫化条件为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ MPa}\times 15\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

1.5.1 FTIR分析

采用FTIR仪对改性前后白炭黑的特征官能团进行表征,使用波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收模式,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.5.2 硫化特性

硫化特性参照GB/T 16584—1996,采用UR2030SD型无转子发泡硫化仪进行测试,上下模腔温度均为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,测试时间为30 min。

1.5.3 物理性能

拉伸强度参照GB/T 528—2009进行测试,采用哑铃形试样,拉伸区域标距为25 mm,宽度为6 mm,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

撕裂强度参照GB/T 529—2008进行测试,采用无割口的直角型试样,厚度的测定在撕裂区域内进行,测定3个点后,取中值作为试样厚度,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.4 RPA

采用RPA仪测试混炼胶的Payne效应,以分析填料在橡胶基体中的分散状态,测试温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,进行应变扫描,扫描频率为1 Hz,应变范围为 $0\sim 400\%$ 。

1.5.5 SEM分析

采用SEM观察白炭黑在橡胶基体中的分散状态。测试前样品需在液氮中冷却5 min后淬断,喷金后观察断裂面。

1.5.6 DMA

采用平面拉伸模式进行温度扫描,应变振幅为0.1%,振动频率为10 Hz,温度范围为 $-80\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR谱

改性前后白炭黑的FTIR谱如图3所示。

由图3可知:与未改性白炭黑相比,改性后的白炭黑在波数 $2\,920$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的特征吸收峰,分别为TPTS及PEG-400的 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰和TPTS的 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动峰;改性后的白

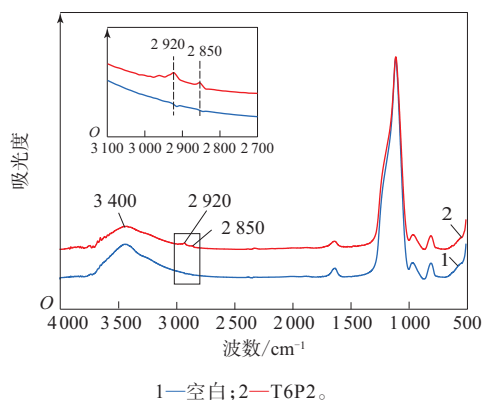


图3 改性前后白炭黑的FTIR谱

炭黑在 3400 cm^{-1} 处的一OH伸缩振动峰明显减弱,这说明改性白炭黑表面的羟基数量明显减少。FTIR谱证明了使用PEG-400与TPTS复配改性剂乳液能够在水相中实现对白炭黑的表面改性。

2.2 加工性能

转矩流变仪记录的一段和二段混炼的转矩-时间曲线分别如图4和5所示。

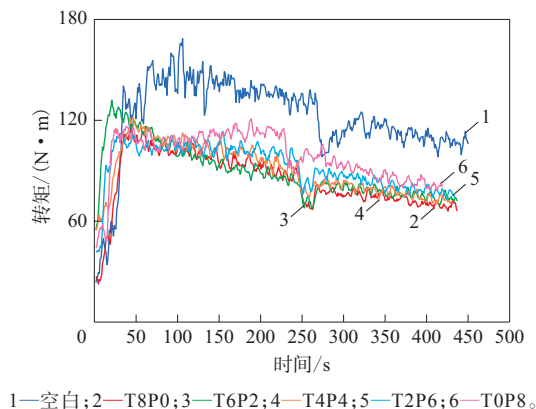


图4 一段混炼的转矩-时间曲线

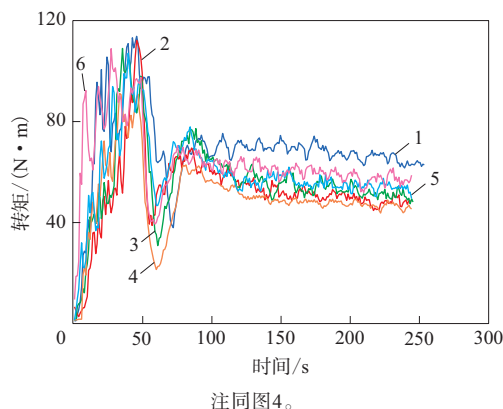


图5 二段混炼的转矩-时间曲线

由图4和5可知,经过不同配比TPTS和PEG-400改性的白炭黑胶料在混炼过程中的转矩较空白胶料均有明显降低,这表明白炭黑表面的羟基被TPTS和PEG-400屏蔽后,白炭黑与NR间的界面效应明显减弱,白炭黑的分散效果得到提高,母炼胶的混炼难度大幅降低。

图4为白炭黑/NR母炼胶的一段混炼曲线,其转矩的高低往往最能直接体现出白炭黑在NR中的预分散效果。对比TPTS,PEG-400改性后的胶料可以发现,TPTS含量较大的T8P0,T6P2和T4P4胶料的混炼转矩较为接近,均处在较低水平,而PEG-400含量较大的T2P6和T0P8胶料的混炼转矩则相对更高。这主要是由于PEG-400与白炭黑表面的硅羟基形成的氢键只能减弱白炭黑硅羟基间的强烈作用,但无法有效阻止白炭黑颗粒的再次聚集^[18];而TPTS能够使白炭黑表面有机化,可有效阻止白炭黑颗粒的再次团聚。因此,当PEG-400用量过大时白炭黑的表面有机化程度较低,难以有效阻止白炭黑颗粒的聚集趋势,导致母炼胶的混炼转矩提高。

2.3 硫化特性

白炭黑/NR复合材料的硫化特性如表2所示。

表2 白炭黑/NR复合材料的硫化特性

项 目	空白	T8P0	T6P2	T4P4	T2P6	T0P8
$F_L/(dN \cdot m)$	3.60	0.96	1.06	1.12	1.27	1.84
$F_{max}/(dN \cdot m)$	16.50	8.64	9.64	10.10	10.80	11.30
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	12.90	7.68	8.58	8.98	9.53	9.46
t_{30}/min	6.65	5.23	6.32	4.09	3.91	3.44
t_{90}/min	17.53	14.70	15.05	12.50	11.69	9.59
$t_{90}-t_{30}/min$	10.88	9.47	8.73	8.41	7.78	6.15

由表2可知,在TPTS和PEG-400总用量恒定的情况下,随着TPTS用量的减小、PEG-400用量的增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 均呈逐渐上升的趋势。 F_L 和 F_{max} 的整体升高表明胶料中白炭黑的分散效果变差,其原因是PEG-400只能减弱白炭黑间氢键的作用,而TPTS能在白炭黑表面接枝有机基团,有效地防止白炭黑颗粒的二次聚集,促进白炭黑在橡胶中的分散。

t_{30} 是胶料的正硫化起始时间。从表2可以看出,随着PEG-400用量的增大,胶料的 t_{30} 呈先延长后逐渐缩短的趋势,这说明适当的PEG-400用量

有利于延长硫化诱导期,但当PEG-400用量过大时反而会明显缩短胶料的硫化诱导期。 $t_{90}-t_{30}$ 随着PEG-400用量的增大而逐渐缩短,这表明PEG-400能明显提高硫化速率。PEG-400对硫化速率的影响一方面是由于PEG-400与白炭黑的亲性和性强,能大量屏蔽白炭黑表面的羟基,减少其对促进剂的吸附降解作用;另一方面是由于PEG-400能减弱白炭黑的酸性,促使体系向碱性转变,提高了胶料的硫化速率^[19]。

2.4 物理性能

白炭黑/NR复合材料的物理性能和应力-应变曲线分别如表3和图6所示。

表3 白炭黑/NR复合材料的物理性能						
项 目	空白	T8P0	T6P2	T4P4	T2P6	T0P8
邵尔A型硬度/度	73	69	69	67	69	67
100%定伸应力/MPa	2.41	3.10	2.98	2.71	2.72	2.13
300%定伸应力/MPa	8.97	13.58	13.22	12.29	10.60	6.58
500%定伸应力/MPa	20.15	27.00	28.76	27.62	25.32	19.63
300%定伸应力/ 100%定伸应力	3.73	4.38	4.44	4.54	3.89	3.09
拉伸强度/MPa	24.45	30.55	32.67	29.43	29.86	26.06
拉伸伸长率/%	578	546	559	528	573	607
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	102	119	107	100	98	78

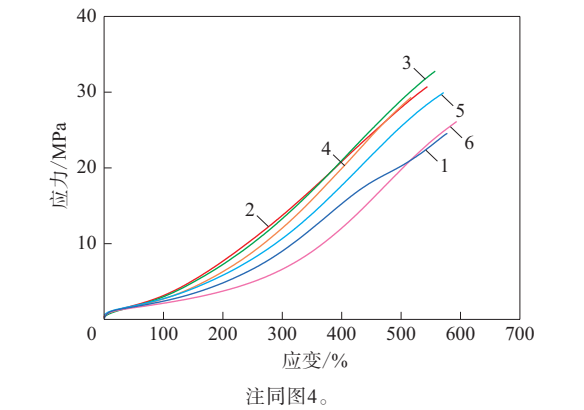


图6 白炭黑/NR复合材料的应力-应变曲线

由表3可知,相较于空白胶料,T8P0,T6P2,T4P4和T2P6胶料的100%定伸应力、300%定伸应力及拉伸强度均有提升,硬度则明显降低。随着PEG-400用量的增大,胶料的定伸应力呈降低趋势,拉断伸长率呈增大趋势,拉伸强度先升高后逐渐降低。这是由于TPTS分子结构中的巯基能与橡胶分子链中的不饱和双键反应,将白炭黑与橡胶通过化学交联的方式桥接起来,桥接后的橡胶

分子链于拉伸过程中在白炭黑上的滑移取向会受到限制,因此复合材料的定伸应力提高,拉断伸长率减小;而PEG-400与橡胶分子链仅会产生物理缠结,橡胶分子链的滑移取向不会受到阻碍,同时PEG-400也会起到一定的增塑软化作用^[20],导致复合材料的模量降低、拉断伸长率增大。T6P2胶料的拉伸强度达到最大,这是由于引入的适量PEG-400能够帮助TPTS在水相中均匀分散,提升了TPTS对白炭黑的改性效果;此外PEG-400能同时覆盖多个羟基,相比之下1个TPTS分子仅能与1个硅羟基反应,因此PEG-400能更显著地减弱白炭黑填料网络间的作用,正是二者的协同作用使得T6P2胶料虽然减小了TPTS的用量,综合性能反而获得了提升。

300%定伸应力/100%定伸应力能在一定程度上表征填料与橡胶间的相互作用^[21],300%定伸应力/100%定伸应力越大则填料与橡胶间的相互作用越强。T6P2及T4P4胶料的300%定伸应力/100%定伸应力均大于T8P0胶料,这一定程度上说明引入适量的PEG-400与TPTS复配改性能够进一步改善白炭黑与NR间的相互作用,提高复合效果。

2.5 RPA应变扫描分析

橡胶复合材料的储能模量(G')随应变变化的关系通常被用于分析橡胶中填料网络结构,当材料振动应变超过1%后,其 G' 随着应变的增大而非线性下降,并在应变足够大的时候趋向于零,此现象被称为Payne效应^[22]。Payne效应越强,说明其填料网络越发达,填料之间的自聚集现象严重。白炭黑/NR复合材料的 G' -应变曲线如图7所示。

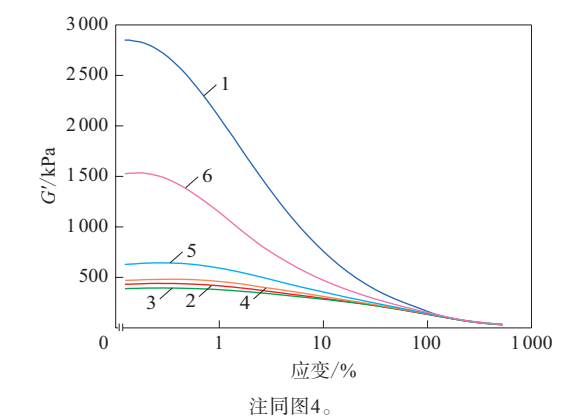


图7 白炭黑/NR复合材料的 G' -应变曲线

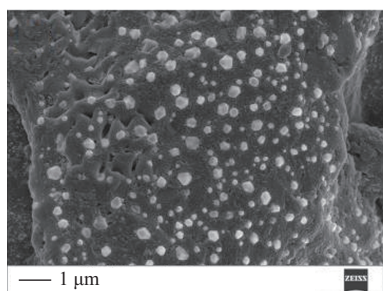
由图7可知,空白胶料的初始 G' 最大,含有TPTS和PEG-400的胶料的初始 G' 均有明显降低,说明TPTS和PEG-400都能在一定程度上抑制白炭黑团聚,降低填料网络化效应。其中,当TPTS用量较大时,初始 G' 下降更为明显,这是由于PEG-400虽然能屏蔽白炭黑表面的羟基,但无法阻止白炭黑颗粒的聚集,只能减弱填料网络间的作用力,因此在抑制白炭黑聚集的效果上明显不如TPTS。

进一步对比可以发现,T6P2胶料的 G' 与T8P0胶料相比有所降低,这表明当PEG-400少量代替TPTS时能够进一步促进白炭黑在橡胶基体中的分散。分析认为,这一方面是因为PEG-400帮助TPTS在水相中分散,改善了改性效果,增强了白炭黑与橡胶的相互作用;另一方面是PEG-400与白炭黑亲和性强,能有效减少白炭黑表面暴露的硅羟基数量,削弱白炭黑填料网络间的作用力。

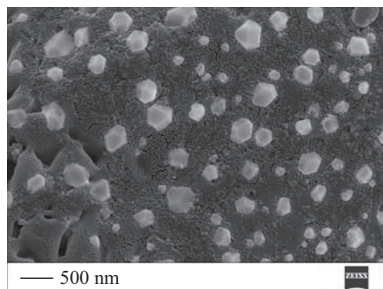
2.6 SEM分析

空白胶料以及T6P2胶料的SEM照片分别如图8和9所示。

由图8和9可知,空白胶料中的白炭黑分散不均匀,白炭黑颗粒粒径大多为100~500 nm,团聚现象明显。T6P2胶料的断面较空白胶料更为粗糙,说明T6P2胶料中白炭黑与橡胶间的界面结合

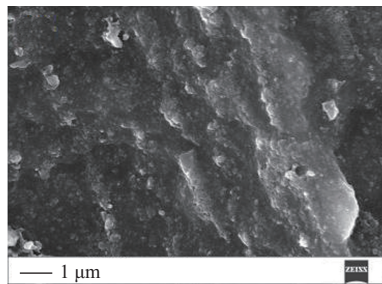


(a) 放大10 000倍

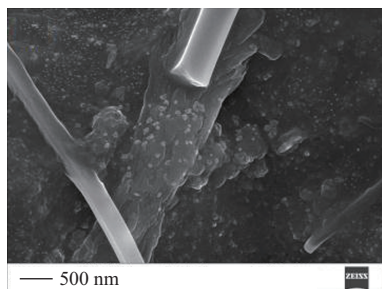


(b) 放大20 000倍

图8 空白胶料的SEM照片



(a) 放大10 000倍



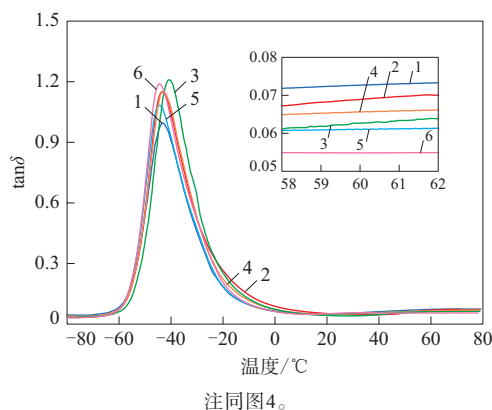
(b) 放大20 000倍

图9 T6P2胶料的SEM照片

更好。T6P2胶料中白炭黑颗粒粒径为20~100 nm,较空白胶料显著减小,且白炭黑分布更为均匀,白炭黑与橡胶的作用面积明显增大,这也是T6P2胶料的物理性能显著提升的主要原因。

2.7 动态力学性能

白炭黑/NR复合材料的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图10所示。



注同图4。

图10 白炭黑/NR复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

在出现复合材料 $\tan\delta$ 峰值的玻璃化转变温度区间内,复合材料的能量损耗主要来源于橡胶分子链^[23]。空白胶料由于其填料网络最强,被填料固定的橡胶分子最多,有效橡胶的体积最小,因此其 $\tan\delta$ 峰值最低。由图10可知,含有TPTS和PEG-

400的胶料的 $\tan\delta$ 峰值较空白胶料都有不同程度的上升,其中T6P2胶料的 $\tan\delta$ 峰值最大,这表明其填料分散程度最佳,这与前文的RPA分析结果一致。

在轮胎工业中通常使用0和60℃时的 $\tan\delta$ 来衡量轮胎的抗湿滑性能和运行时的滚动阻力。白炭黑/NR复合材料0和60℃时的 $\tan\delta$ 如表4所示。

表4 白炭黑/NR复合材料0和60℃时的 $\tan\delta$

温度/℃	空白	T8P0	T6P2	T4P4	T2P6	T0P8
0	0.064 89	0.088 29	0.073 32	0.072 36	0.062 48	0.062 30
60	0.072 79	0.069 02	0.062 67	0.065 66	0.060 97	0.054 78

由表4可知:单独使用TPTS改性的T8P0胶料在0℃时的 $\tan\delta$ 最大,表明T8P0胶料具有最好的抗湿滑性能;随着PEG-400用量的增大,胶料0和60℃时的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,这表明PEG-400能降低白炭黑/NR复合材料的滚动阻力,减少滞后损失,但抗湿滑性能会有一定程度的降低。这一方面由于PEG-400对白炭黑的表面屏蔽作用削弱了白炭黑的填料网络效应,使得破坏填料网络的能量减小,能量损耗减少,60℃时的 $\tan\delta$ 减小;另一方面由于PEG-400并不能有效抑制白炭黑的聚集,在转变区填料的网络化程度依旧较高,且随着PEG-400用量的增大有逐渐增强的趋势,因此0℃时的 $\tan\delta$ 也随之减小。

3 结论

(1)与未改性的胶料相比,用TPTS改性白炭黑能够有效抑制白炭黑的团聚,减弱Payne效应,提升乳液复合时白炭黑在NR中的分散性;同时,胶料的混炼转矩降低,硫化速率加快;硫化胶的物理性能显著提升,T8P0胶料的拉伸强度较空白胶料提高了24.9%,撕裂强度提高了16.7%。

(2)使用PEG-400等量取代部分TPTS可以进一步提高TPTS在水相中改性白炭黑的效果,提升白炭黑/NR复合材料的性能。当TPTS和PEG-400的质量比为6:2时,与单独使用TPTS改性的复合材料相比,填料网络进一步减弱,其与未改性胶料相比, t_{90} 缩短, t_{30} 较长,加工安全性提高,硫化胶的拉伸强度提高33.6%,300%定伸应力提高47.4%。并且由于偶联剂用量的减小,能够节省原料成本,还可减少挥发性有机化合物的排放,降低

环境污染。

(3)通过TPTS改性能显著提高白炭黑/NR复合材料的抗湿滑性能,而PEG-400则能明显降低白炭黑/NR复合材料的滚动阻力,通过两者的协同改性可以使得白炭黑/NR复合材料在抗湿滑性能和滚动阻力间取得合适的平衡点。

参考文献:

- [1] SATTAYANURAK S, SAHAKARO K, KAEWSAKUL W, et al. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds[J]. Polymer Testing, 2020, 81: 106173.
- [2] PANRAT K, BOONME P, TAWEEPRED A W, et al. Formulations of natural rubber latex as film former for pharmaceutical coating[J]. Procedia Chemistry, 2012, 4: 322-327.
- [3] BOONMAHITTHISUD A, BOONKERD K. Sustainable development of natural rubber and its environmentally friendly composites[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021, 28: 100446.
- [4] LI W, BACOVA P, BEHBAHANI A F, et al. Tailoring interfacial properties in polymer-silica nanocomposites via surface modification: An atomistic simulation study[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(5): 2576-2587.
- [5] XIA L J, SONG J H, WANG H, et al. Silica nanoparticles reinforced natural rubber latex composites: The effects of silica dimension and polydispersity on performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(18): 47449.
- [6] WANG J, ZHANG K, FEI G, et al. High silica content graphene/natural rubber composites prepared by a wet compounding and latex mixing process[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2549.
- [7] GUI Y, ZHENG J, YE X, et al. Preparation and performance of silica/SBR masterbatches with high silica loading by latex compounding method[J]. Composites Part B, 2016, 85: 130-139.
- [8] ZHENG J C, HAN D L, YE X, et al. Chemical and physical interaction between silane coupling agent with long arms and silica and its effect on silica/natural rubber composites[J]. Polymer, 2018, 135: 200-210.
- [9] 王银竹,王传铸,赵君,等. 白炭黑湿法混炼母胶在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2022, 69(5): 342-346.
- [10] ZHANG C, TANG Z, GUO B, et al. Significantly improved rubber silica interface via subtly controlling surface chemistry of silica[J]. Composites Science and Technology, 2018, 156: 70-77.
- [11] MA X K, LEE N H, OH H J, et al. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 358(1-3): 172-176.
- [12] YIN Q Y, WANG L T, CAO X J, et al. Influence of grafted silica

- particles on the crack growth behavior of solution polymerized butadiene styrene rubber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(2): 167-171.
- [13] 徐春燕, 张丽洋, 杜斌, 等. 湿法混炼工艺制备白炭黑填充溶聚丁苯橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(6): 437-441.
- [14] 王灿, 阮少阳, 尹超. 我国含硫硅烷偶联剂的生产与应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(10): 8-12.
- [15] 车伟, 林世军. 硅烷偶联剂NXT在全钢载重子午线轮胎钢丝束层粘合剂中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(9): 543-547.
- [16] KRALEVICH L, KOENIG J L. The effects of polyethylene glycol and the coupling agent bis-(gamma-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide (Si69) on the interactions of silica-filled natural rubber[J]. Composite Interfaces, 1997, 5(2): 125-135.
- [17] 顾培霜. 聚乙二醇PEG4000在气密层配方中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2021, 42(3): 26-27.
- [18] 郭海军. 白炭黑在丁腈橡胶中的分散性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2007.
- [19] 柳延波, 吕占有, 杨宏伟. 聚乙二醇对三元乙丙橡胶密封条混炼胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2017, 15(2): 20-23.
- [20] SARAMOLEE P, SAHAKARO K, LOPATTANANON N, et al. Compatibilization of silica-filled natural rubber compounds by combined effects of functionalized low molecular weight rubber and silane[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2016, 48(2): 145-163.
- [21] 张庆凤, 张磊, 朴秦玖, 等. 不同硅烷偶联剂对填充胶料硫化反应的影响[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 136-138.
- [22] HAO Z, LU X F, SHEN Z, et al. Processing rheological behavior of functionalized silica/natural rubber composites[J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 85303.
- [23] 缪烨, 孔令汉, 黄溪岱, 等. 沉淀法白炭黑的制备及其填充SSBR/BR的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(2): 31-37.

收稿日期: 2022-12-15

Preparation and Properties of Silica/Natural Rubber Composites Modified by Silane Coupling Agent TPTS and Surfactant PEG-400

SUN Yupeng¹, WU Zhipeng², CHEN Xiaofeng², WU Tingting², ZENG Tuer³, CHEN Denglong^{1,2}

(1. Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. Quangan Petrochemical Research Institute of Fujian Normal University, Quanzhou 362801, China; 3. Fujian Sanming Zhengyuan Chemical Company Limited, Sanming 365500, China)

Abstract: In this study, the concentrated silica pulp was modified by thioacyl propyl triethoxyl silane (TPTS) and surfactant PEG-400, and then the silica/NR composites were prepared by latex co-coagulation method using the modified silica pulp. The effect of the ratio of TPTS and PEG-400 on the properties of the composites was studied. The results showed that, compared with the composites using the unmodified silica, the vulcanization rate of the composites with the modified silica increased, the self-aggregation of silica was weakened, and the processability and physical properties were improved. When the mass ratio of TPTS/PEG-400 was 6/2, the reinforcement effect of the modified silica on NR was the best. Specifically, the tensile strength of the composites increased by 33.6% and the modulus at 300% elongation increased by 47.4%. When the total amount of TPTS and PEG-400 was constant, with the increase of the amount of PEG-400, the rolling resistance of the composites decreased, but the wet skid resistance also decreased. Through the modification of TPTS and PEG-400, a proper balance between the wet skid resistance and rolling resistance of the composite could be achieved.

Key words: natural rubber latex; silica; latex co-coagulation; blocked sulfhydryl silane coupling agent; polyethylene glycol; modification

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告, 勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn), 在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。