

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2010.04.018

# 偶联剂/白炭黑补强体系对天然橡胶 硫化和力学性能的影响

吴荣懿<sup>1</sup>, 施利毅<sup>2,3</sup>, 朱惟德<sup>1</sup>, 芦火根<sup>4</sup>

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 上海大学理学院, 上海 200444;  
3. 上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444; 4. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

**摘要:** 研究4种偶联剂 KH-560, KH-570, Si-69, C800 与白炭黑补强体系在天然橡胶(natural rubber, NR)中的应用, 同时探讨偶联剂的种类和用量对 NR 硫化胶性能的影响. 结果表明: 随着偶联剂用量的增加, 硫化时间缩短, 其中偶联剂 C800 与白炭黑共混提高了 NR 硫化胶的抗焦烧性能, 改善了加工性能; 不同的偶联剂对硫化胶的力学性能有不同程度的提高, 其中偶联剂 KH-560 与白炭黑共混增强 NR 力学性能的效果最好, 当 KH-560 用量为 2 份时, 胶料的力学性能达到最佳效果.

**关键词:** 偶联剂; 白炭黑; 天然橡胶; 硫化特性

中图分类号: TQ 330.38; TQ 332

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2010)04-0423-06

## Effect of Coupling Agents Mixing with Silica on Vulcanization Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizate

WU Rong-yi<sup>1</sup>, SHI Li-yi<sup>2,3</sup>, ZHU Wei-de<sup>1</sup>, LU Huo-gen<sup>4</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Research Centre of Nanoscience and Nanotechnology, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

4. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** This article analyzes the application of four different coupling agents in silica-filled natural rubber (NR) namely KH-560, KH-570, Si-69 and C800, and discusses effects of different types and dosages of coupling agents on the properties of NR vulcanizates. The results show that curing time is shortened with dosage increase of coupling agents, among which coupling agent C800 mixing with silica enhances anti-scorch property of NR vulcanizates and improves its processability. Mechanical properties of NR vulcanizates are enhanced in varied degrees by different coupling agents, among which KH-560 mixing with silica is most effective in enhancing NR vulcanizate, and the optimum loading is 2 phr.

**Key words:** coupling agent; silica; natural rubber (NR); vulcanization characteristics

收稿日期: 2009-03-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2007AA03Z335); 上海市科委人才培养计划资助项目(07XD14014); 上海市教委重点学科建设资助项目(J50102); 教育部科学技术研究重点项目(208182)

通信作者: 施利毅(1963~), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米材料制备及工业化应用. E-mail: shiliyi@shu.edu.cn

近年来,无机填料特别是白炭黑对橡胶的补强作用日益受到重视.白炭黑补强的橡胶具有低滚动阻力、高耐磨性、抗湿滑性能好等优点<sup>[1-3]</sup>.然而,由于白炭黑内部的聚硅氧和外表面存在的活性硅醇基,使其呈亲水性,在有机相中难以湿润和分散<sup>[4]</sup>,粒子倾向于凝聚,与橡胶的相容性较差,因而产品的应用受到影响.另外,由于白炭黑的自身凝聚力较强,在加工时很难均匀分散到胶料中,需要多段混炼才能得到便于后续加工的胶料,混炼时能量消耗大<sup>[5]</sup>.因此,为了提高白炭黑与聚合物之间的相容性,增大界面间的相互作用,通常采用表面改性剂对白炭黑进行改性.目前研究最多的是硅烷偶联剂改性白炭黑在橡胶中的应用<sup>[6-10]</sup>.研究发现,双(三乙氧基硅丙基)四硫化物(Si-69)能很好地改善白炭黑与橡胶的相容性,并且在硫化过程中释放出硫,提高交联密度,对极性橡胶起到补强作用,但现有市场上偶联剂的品种繁多,配方设计选择难度大.本研究选取三种硅烷类偶联剂(KH-560, KH-570, Si-69)和一种新型非硅烷类偶联剂 C800 与白炭黑共混应用于天然橡胶(natural rubber, NR)中,系统地研究了4种偶联剂的种类和用量对NR硫化胶的硫化性能和力学性能的影响,以期能为工业生产中的配方筛选提供依据.

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶 SCR 5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司;气相法白炭黑,上海电化厂;间接法氧化锌,上海京华化工厂;偶联剂 KH-560( $\gamma$ -(2,3-环氧丙基)丙基三甲氧基硅烷)、偶联剂 KH-570( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷),南京曙光化工厂;偶联剂 Si-69(双(三乙氧基硅丙基)四硫化物),德国德固萨公司;偶联剂 C800,上海睿哲化工有限公司;其他助剂均为橡胶工业常用配合剂.

### 1.2 实验配方

NR 100,白炭黑 25,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂 3,硫磺 2,促进剂 NOBS 1.8,偶联剂 KH-560, KH-570, Si-69, C800 的组分用量见表1.

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160 开放式炼胶机( $\Phi 160$  mm  $\times$  320 mm),上海亚月橡塑机械有限公司;0.25MN 半自动压力成型机 YX-25,上海西玛伟力橡胶机械有限公司;无转子硫化仪 MDR-2000、橡胶硬度计 XY-1、厚度计

HD-10-II,上海德杰仪器设备有限公司;电子拉力机 RG3005,深圳市瑞格尔仪器有限公司;扫描电子显微镜 JSM-6700F,日本电子 JEOL.

表1 变量组分用量

Table 1 Dosages of variable components		phr								
组分	配方编号									
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	
KH-560	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	
KH-570	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0	
组分	配方编号									
	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>	14 <sup>#</sup>	15 <sup>#</sup>	16 <sup>#</sup>	17 <sup>#</sup>	—	
Si-69	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	—	
C800	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	

### 1.4 混炼工艺

配方胶料采用常规一段混炼工艺,在 XK-160 型开炼机中进行,加料顺序为 NR $\rightarrow$ 白炭黑、偶联剂 $\rightarrow$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂 $\rightarrow$ 硫磺、硫化促进剂 $\rightarrow$ 调整辊距,并将胶料打三角包薄通6遍 $\rightarrow$ 出片.

混炼胶在室温下停放16 h后,在平板硫化机上硫化成所需的试样,硫化温度为150  $^{\circ}$ C,硫化时间为硫化仪测得的正硫化时间  $t_{90}$ .

### 1.5 性能测试

硫化性能按照 GB/T 16584—96 标准测试,试样质量约为5 g,硫化时间30 min,硫化温度150  $^{\circ}$ C.

拉伸强度按照 GB/T 528—98 标准测试,哑铃型试样.取标准中的 I 型,拉伸速度为500 mm/min;撕裂强度按照 GB/T 529—99 标准测试,直角型试样,拉伸速度为500 mm/min;邵氏硬度按照 GB/T 531—99 标准测试,试样厚度不低于6 mm.

扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)测试:常温下,用刀片将拉伸试样断面切成约2 mm  $\times$  6 mm(厚  $\times$  宽)的小样品,然后将其贴在导电胶上,喷金100 s,最后将喷金的样品放入扫描电子显微镜中进行扫描观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

#### 2.1.1 偶联剂用量对 $t_{90}$ 的影响

图1为胶料正硫化时间与偶联剂用量的关系曲线.由图可见,随着偶联剂用量的增加,胶料的正硫化时间  $t_{90}$  逐渐缩短,这是因为偶联剂的加入,能更好地提高白炭黑在胶料中的分散以及与胶料的相容性,改善了橡胶的加工性能.使用偶联剂 C800 的正

硫化时间最长,原因是 C800 是一种新型聚合物型偶联剂,本身呈酸性,从而使混炼胶体系呈现一定的酸性.在酸性环境下,白炭黑会吸附更多的促进剂,致使混炼胶的硫化速度减慢,延迟硫化时间.

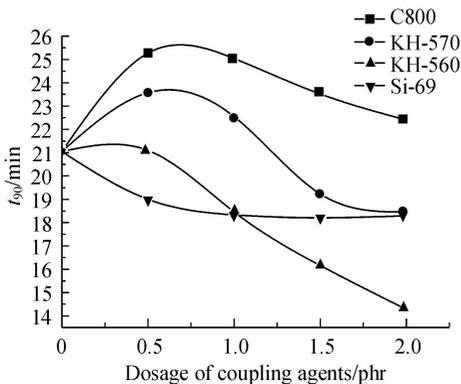


图1 胶料  $t_{90}$ -偶联剂用量关系曲线

Fig. 1  $t_{90}$  of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

### 2.1.2 偶联剂用量对 $t_{s2}$ 的影响

图2为焦烧时间  $t_{s2}$  与偶联剂用量的关系曲线.随着偶联剂用量的增加,胶料的焦烧时间逐渐缩短.在偶联剂用量相同的情况下,使用 C800 胶料的焦烧时间最长,其原因主要是因为此胶料处于酸性环境中,延迟硫化时间所致.这说明此胶料的抗焦烧能力最强,加工性能最好,不易发生早期硫化现象.

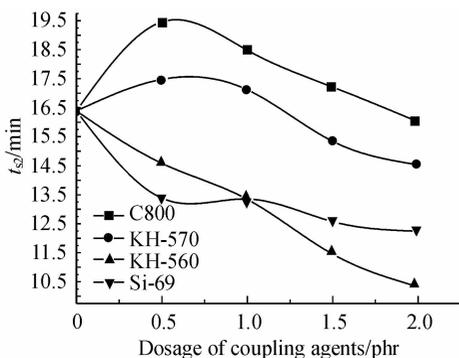


图2 胶料  $t_{s2}$ -偶联剂用量关系曲线

Fig. 2  $t_{s2}$  of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

### 2.1.3 偶联剂用量对转矩的影响

胶料硫化曲线中的最高转矩  $M_H$  值可以用来初步表征硫化程度<sup>[11]</sup>,  $M_H$  值越大,硫化程度越高.最小转矩  $M_L$  值代表填料之间的相互作用程度,  $M_L$  值越大,填料间的作用越强,胶料的流动性越差.  $M_H - M_L$  值表征硫化胶的交联密度,其值越大,硫化胶的

交联密度越大.表2为偶联剂与白炭黑补强 NR 胶料对转矩的影响,可以看出:① 偶联剂的种类和用量对  $M_L$  的影响不大;② 随着偶联剂用量增加,  $M_H$  值增大,说明偶联剂的添加不仅提高了白炭黑的分散程度,而且还增强了粒子与橡胶的结合能力,从而提高了胶料的硫化程度,不同偶联剂对  $M_H$  值的影响程度为 KH-560 > KH-570 > Si-69 > C800;③ 不同偶联剂对  $M_H - M_L$  值的影响程度为 KH-560 > KH-570 > Si-69 > C800,与偶联剂对  $M_H$  值的影响相一致.从硫化曲线中可以看出,偶联剂 KH-560 对胶料的影响最大,预示着添加 KH-560 的硫化胶的物理机械性能较好.

表2 偶联剂与白炭黑补强 NR 胶料对转矩的影响

Table 2 Influence of coupling agent and silica reinforced NR rubber compound on torque

偶联剂种类	用量/phr	$M_H / (N \cdot m)$	$M_L / (N \cdot m)$	$(M_H - M_L) / (N \cdot m)$
C800	0.0	0.404	0.025	0.379
	0.5	0.460	0.032	0.428
	1.0	0.535	0.033	0.502
	1.5	0.551	0.029	0.522
	2.0	0.573	0.029	0.544
KH-570	0.5	0.526	0.036	0.490
	1.0	0.567	0.037	0.530
	1.5	0.584	0.025	0.559
	2.0	0.552	0.024	0.528
KH-560	0.5	0.554	0.033	0.521
	1.0	0.610	0.037	0.573
	1.5	0.636	0.031	0.605
	2.0	0.675	0.029	0.646
Si-69	0.5	0.523	0.033	0.490
	1.0	0.500	0.032	0.468
	1.5	0.550	0.035	0.515
	2.0	0.606	0.033	0.573

## 2.2 力学性能

### 2.2.1 偶联剂用量对硬度的影响

一般来说,橡胶的硬度与交联密度成正比.由于白炭黑具有较高的比表面积,表面极性大,在橡胶混炼过程中易团聚、填料之间易形成网络结构,使胶料粘度升高,并且在低变形条件下产生高模量,使硫化胶的硬度变大,因此,需要在配方中加入白炭黑表面改性剂来改善胶料的加工性能.图3为胶料硬度与偶联剂用量的关系曲线.可以看出,随着偶联剂用量的增加,硫化胶的硬度小幅度提高,每增加 0.5 份的偶联剂,硬度提高 1 ~ 2.其中硅烷偶联剂 Si-69 和 KH-560 与白炭黑填充 NR 硫化胶的硬度较高,可能是由于硅烷偶联剂改善了白炭黑的分散,使橡胶与白炭黑有更大的接触面积并且在界面发生了化学反

应,交联密度变大,从而改善了白炭黑对橡胶的补强,提高了硫化胶的硬度。

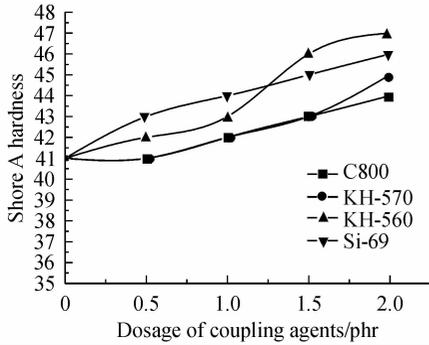


图3 胶料硬度-偶联剂用量关系曲线

Fig. 3 Hardness of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

### 2.2.2 偶联剂用量对拉伸强度的影响

图4为胶料拉伸强度与偶联剂用量的关系曲线.图5为4种偶联剂与白炭黑填充NR硫化胶拉伸断面放大10 000倍的电镜照片.可见,随着偶联剂添加量的增加,硫化胶的拉伸强度增大,不同偶联剂对拉伸强度的影响程度为KH-560 > KH-570 > C800 > Si-69.硅烷偶联剂KH-560和KH-570的一端烷氧基可以不经水解直接与白炭黑表面的硅烷醇基

发生反应,而另一端的活性基团与橡胶分子产生化学结合,从而将无机材料和有机材料的界面有机地连接起来,增强填料-聚合物网络结构. Si-69改性白炭黑、增强橡胶的机理与KH-560和KH-570基本相似,只是改性效率有差别. Si-69能释放出S参与硫化反应,从而引起硫化胶交联密度的增加. 交联密度的提高有利于非结晶型橡胶的拉伸强度,但对NR自补强型橡胶的拉伸强度则会产生不利影响,因此,由Si-69与白炭黑共混胶料的拉伸强度较小. C800是一种新型聚合物型偶联剂,其含有的羧基可通过

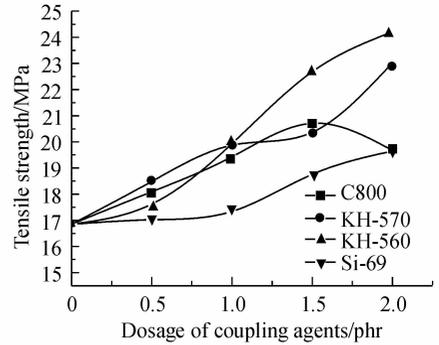


图4 胶料拉伸强度-偶联剂用量关系曲线

Fig. 4 Tensile strength of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

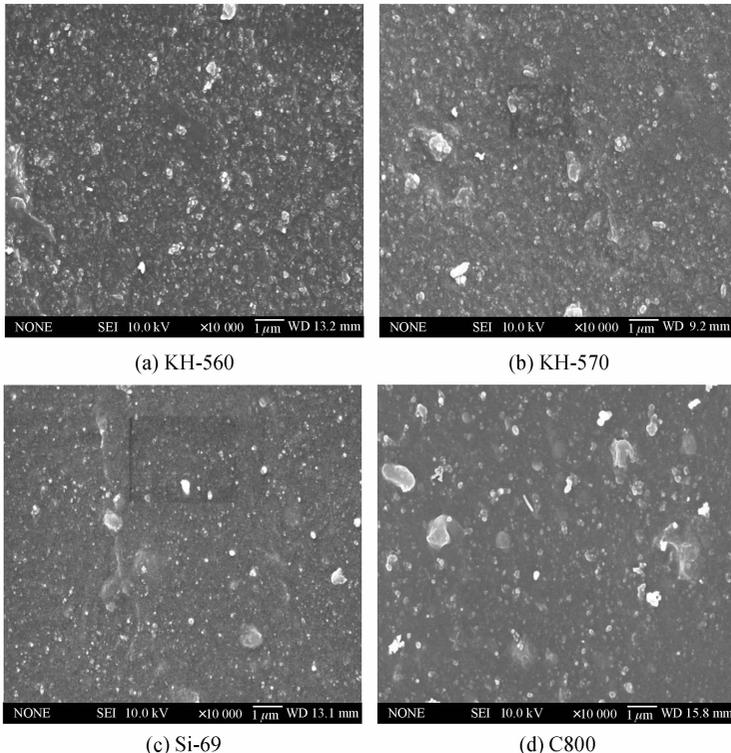


图5 偶联剂改性白炭黑填充NR硫化胶拉伸断面的SEM照片

Fig. 5 SEM photographs on tensile cross-section of coupling agents in silica-filled NR vulcanizates

氢键与白炭黑表面羟基作用,同时双键通过共价键与橡胶有机结合.由于C800与白炭黑的结合程度不如烷氧基,因此,它对NR拉伸强度的增强效果不如KH-560和KH-570.

由图5可以明显看出,添加KH-560的白炭黑填充NR硫化胶拉伸断面,白炭黑粒子形态大小比较均匀,团聚粒子小,在橡胶基体中分散性最好,能与橡胶有效地结合在一起,增强橡胶.

### 2.2.3 偶联剂用量对定伸应力的影响

图6和图7分别为偶联剂用量对NR硫化胶100%与300%定伸应力的影响.由图可见,4种偶联剂的加入均使硫化胶100%和300%定伸应力显著增大,其原因主要是偶联剂促进了白炭黑在体系中分散,增强了橡胶与填料间相互作用,使体系形成牢固的网络结构.一般来说,随着交联密度的增大,定伸应力随之增大.不同偶联剂对100%和300%定伸应力的影响程度为KH-560 > Si-69 > KH-570 > C800,与之前偶联剂对硫化胶的硬度影响相一致.

填料与聚合物之间的作用可以用其填充硫化胶300%定伸应力与100%定伸应力之比 $M$ (也称补强指数)衡量<sup>[12]</sup>.根据王梦蛟等的研究理论, $M$ 值越高,聚合物与填料的相互作用越大.由图8可见,添加偶联剂的白炭黑硫化胶的性能要高于未添加偶联剂的硫化胶;硅烷偶联剂与白炭黑填充NR的 $M$ 值明显高于偶联剂C800与白炭黑的胶料,这可能是因为前者对交联密度的贡献大于后者. $M$ 值在含Si-69硫化胶中较大,说明Si-69在聚合物-填料之间的偶联效果最好.

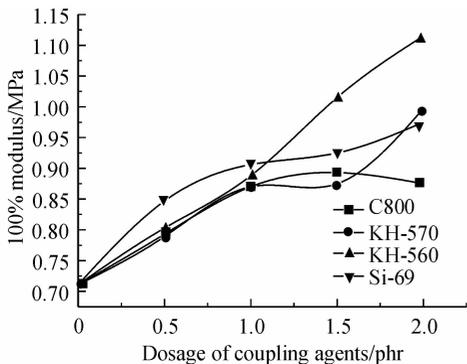


图6 胶料100%定伸应力-偶联剂用量关系曲线

Fig. 6 100% modulus of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

### 2.2.4 偶联剂用量对断裂伸长率的影响

与未添加偶联剂的胶料相比,偶联剂的加入降

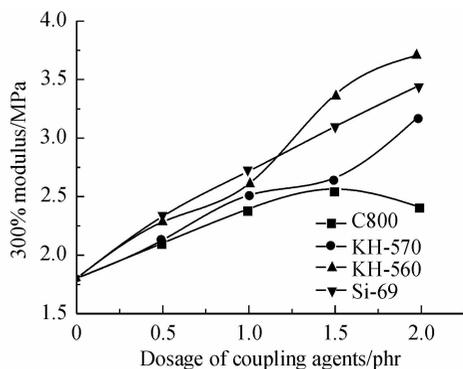


图7 胶料300%定伸应力-偶联剂用量关系曲线

Fig. 7 300% modulus of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

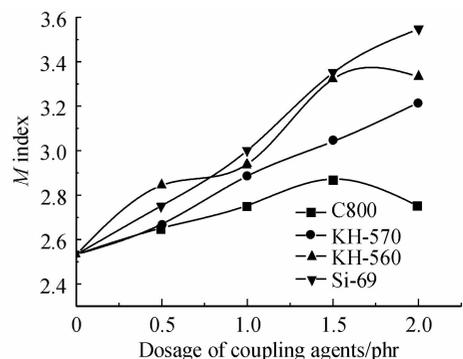


图8 胶料M指数-偶联剂用量关系曲线

Fig. 8 M index of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

低了胶料的断裂伸长率,并且随着偶联剂添加量的增加,断裂伸长率呈现继续下降的趋势(见图9).一般硫化胶的断裂伸长率随着交联密度的增大而降低,并且随着交联密度的增大,胶料的强度提高,分子间作用力增加,伸长率降低.不同偶联剂对断裂伸

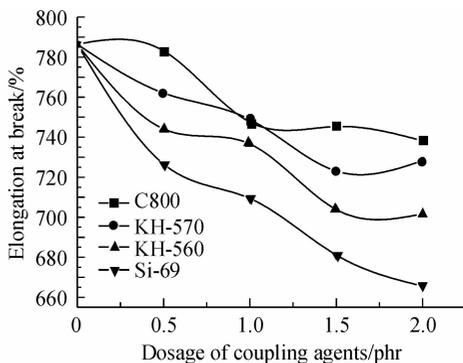


图9 胶料断裂伸长率-偶联剂用量关系曲线

Fig. 9 Elongation at break of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

长率的影响程度为 C800 > KH-570 > KH-560 > Si-69.

### 2.2.5 偶联剂用量对撕裂强度的影响

硫化胶的撕裂强度随着偶联剂的加入而增加,这是由于未加偶联剂的硫化胶,其聚合物和填料之间既有共价键键合,也有可逆的物理连接(见图10).当加入偶联剂后,偶联剂与聚合物和白炭黑之间的作用主要是化学作用,这就使原来的聚合物与填料之间可逆的物理吸附作用转变为共价键的连接,从而提高了硫化胶中聚合物与填料间的相互作用.不同偶联剂对撕裂强度的影响程度为 KH-560 > KH-570 > Si-69 > C800,其中当偶联剂 KH-560 的加入量为 2 份时,撕裂强度高达 58.967 kN/m,远远高于其他偶联剂,这说明其对填料与橡胶之间的内部结构增强效果最好.

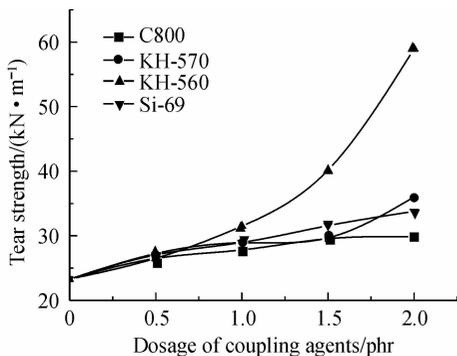


图10 胶料撕裂强度-偶联剂用量关系曲线

Fig. 10 Tear strength of rubber compound-coupling agent dosage relation curve

## 3 结论

KH-560, KH-570, Si-69 和 C800 4 种偶联剂与白炭黑补强体系对 NR 综合性能影响如下:

(1) 随着偶联剂用量的增加,正硫化时间  $t_{90}$  和焦烧时间  $t_{2}$  逐渐减小,其中含偶联剂 C800 胶料的焦烧时间最长,胶料的抗焦烧能力最强,加工性能最好,不易发生早期硫化现象.

(2) 随着偶联剂用量增加,  $M_H$  值增大,不同偶联剂对  $M_H$  值的影响程度为 KH-560 > KH-570 > Si-69 > C800; 偶联剂的种类和用量对  $M_L$  的影响不大.

(3) 偶联剂的加入使得硫化胶的力学性能都有不同程度的提高. 4 种偶联剂对拉伸强度的影响程度为 KH-560 > KH-570 > C800 > Si-69; 对硬度和定伸应力的影响程度为 KH-560 > Si-69 > KH-570 > C800; 对断裂伸长率的影响程度为 C800 > KH-570 >

KH-560 > Si-69; 对撕裂强度的影响程度为 KH-560 > KH-570 > Si-69 > C800. 由此可见,偶联剂 KH-560 与白炭黑共混补强 NR 的效果最好,当其用量为 2 份时,胶料的力学性能达到最佳效果.

### 参考文献:

- [1] 王小萍,朱立新,贾德民. 橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(4): 257-260.
- [2] 孟宪德,王名东. 平衡硫化体系中的 Si-69 对白炭黑补强 NR 的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 99-103.
- [3] 武玉斌,王连祥. 沉淀法白炭黑在橡胶产品中的应用[J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 83-86.
- [4] SUTSUMI K, TAKAHASHI H. Studies of surface modification of solids IV immersional heats and infrared spectra of organosilane-treated silica [J]. Colloid & Polymer Science, 1985, 263(6): 506-511.
- [5] STONE C R, MENTING K H, HENSEL M. Improving the silie "green tyre" tread compound by the use of special process additives [C] // Rubber Division 156th Technical Meeting. 1999: 77.
- [6] REUVEKAMP L A E M, BRINKE J W T, SWAAIJ P J V, et al. Effects of time and temperature on the reaction of tespet silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(2): 187-197.
- [7] HASHIM A S, AZAHARI B. Effect of bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(2): 289-299.
- [8] PONGDHORN S, CHAKRIT S, KANNIKA H, et al. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system [J]. Polymer Testing, 2005, 24(8): 439-446.
- [9] 朱永康. 用硅烷化白炭黑纳米填料制备橡胶胶料的方法[J]. 橡胶参考资料, 2007, 37(6): 7-11.
- [10] 方嘉,颜和祥,孙康,等. 偶联剂 NXT 对白炭黑补强 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 25(1): 9-13.
- [11] MONCLAL K S, BASU D K. Reactive compounds for effective utilization of silica [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(4): 672-686.
- [12] 于宝林,范汝新,刘敏,等. 低滞后炭黑 DZ-13 的性能及其在胎面胶中的应用研究[J]. 轮胎工业, 2008, 28(1): 26-31.

(编辑:丁嘉羽)