

文章编号:1674-2869(2014)03-0044-04

# 纳米白炭黑增强丁苯橡胶材料的制备与表征

郑聚成<sup>1</sup>,向腾瑞<sup>2</sup>,林志东<sup>2</sup>

[1. 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心合成橡胶所,甘肃 兰州 730060;

2. 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074]

**摘 要:**采用正硅酸四乙酯为二氧化硅前驱体,纳米二氧化硅前驱体反相微乳液与溶聚丁苯橡胶原胶溶液共混原位反应生成纳米二氧化硅,使二氧化硅微粒均匀分散在溶聚丁苯橡胶原胶液中,形成二氧化硅纳米级分散的溶聚丁苯橡胶溶液,最后经过汽提干燥工艺,得到二氧化硅纳米级分散的丁苯橡胶/纳米二氧化硅绿色轮胎母炼胶.对制备出的复合材料进行 X 射线衍射、扫描电子显微镜等测试分析,发现制备出的二氧化硅的平均粒径为 40.4 nm,同时,制备出的二氧化硅被丁苯橡胶很好地包裹在内,均匀地分散在丁苯橡胶内.

**关键词:**反相微乳法;纳米二氧化硅;丁苯橡胶;复合材料

**中图分类号:**TQ316.6

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.03.009

## 0 引 言

填料是橡胶工业的主要原料之一,人们应用填料增强橡胶的历史可以追溯到 19 世纪,可以说,没有填料的增强效应和填充效应,就不会有今天蓬勃发展的橡胶工业<sup>[1-3]</sup>.填料对橡胶的增强效果超出了对任何其他种类高分子材料的作用效果,炭黑和白炭黑( $\text{SiO}_2$ )是橡胶工业中常用的填料.众所周知,橡胶分子间的内摩擦损耗和松弛特性是制约其低滚阻和高抗湿性能的主要因素,因此节能橡胶的分子结构设计和怎样增强结构的高性能是当前轮胎工业者致力解决的难题.在轮胎工业中,常用炭黑填充胎面胶材料以获得较好的综合性能,但是炭黑填料是由石油不完全燃烧或受热分解所得,因此致力开发低生热并且减少石油资源依赖性的新型材料成为当前的迫切任务,这对于缓解石油短缺,改善大气环境具有十分重要的意义.而用纳米  $\text{SiO}_2$  填充胶料为胎面胶的“绿色轮胎”与传统用炭黑胶料为胎面胶的轮胎相比具有更低的滚动阻力和更高的抓着性能,引起了人们更大的兴趣<sup>[4-10]</sup>.

本文以正硅酸四乙酯(TEOS)为原料,用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和丁醇分别为表面活性剂和助表面活性剂,环己烷为油相,采用反相微乳法,制备出纳米级二氧化硅.将制备出的正硅酸四乙酯反相微乳液与丁苯橡胶(SBR)环己烷溶液混合在一起,再采用水蒸气汽提的工艺得到纳米

二氧化硅-丁苯橡胶复合材料.对制备出的复合材料进行 X 射线衍射、红外测试及扫描电子显微镜等测试分析,发现制备出的二氧化硅达到纳米级别.同时,制备出的二氧化硅被丁苯橡胶很好地包裹在内,能均匀地分散在丁苯橡胶内.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

丁苯橡胶原胶,亚亨化工;正硅酸四乙酯(TEOS),国药集团化学试剂有限公司.其他化学试剂均为分析纯试剂.

### 1.2 实验方法

丁苯橡胶环己烷溶液的制备.取 40 g 丁苯橡胶、540 mL 环己烷,加入到圆底烧瓶中,边搅拌边加热,直到丁苯橡胶完全溶解于环己烷中,得到丁苯橡胶环己烷溶液.

正硅酸四乙酯反相微乳液的制备.取 80 g 环己烷、18 g CTAB 和 16 mL 正丁醇,加入到圆底烧瓶中,搅拌得到澄清液,向澄清液中边搅拌边加入 20 mL 去离子水,搅拌到溶液再次澄清,加入 24 mL 正硅酸四乙酯,搅拌均匀,得到正硅酸四乙酯反相微乳液.

白炭黑纳米增强丁苯橡胶复合材料的制备.将制得的丁苯橡胶环己烷溶液与正硅酸四乙酯反相微乳液混合并加入四口烧瓶中,向溶液中加入 8 mL 质量分数为 30% 的氨水以促进溶液中正硅酸四乙酯水解成二氧化硅从而在溶液中形成纳米

收稿日期:2013-12-04

作者简介:郑聚成(1971-),男,甘肃天水人,高级工程师.研究方向:合成橡胶研发.

分散的二氧化硅并与丁苯橡胶复合,用水蒸气汽提干燥的方法除去溶液中环己烷,乙醇,丁醇以及部分水分,通水蒸汽 10~20 min 后停止汽提,将四口烧瓶中的物质取出,用蒸馏水冷洗 3 次、热洗 2 次以除去多余的 CTAB,烘干后,即得到纳米白炭黑增强丁苯橡胶复合材料。

1.3 分析与测试

傅立叶红外光谱仪为美国尼高力公司生产的 Impact 420 型红外光谱仪,测试所得复合材料化学键的变化。用日本电子公司生产的 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜观察复合材料中白炭黑的分散性、含量。采用德国布鲁克 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试复合材料中白炭黑的粒径及结晶度,使用热失重分析法对白炭黑丁苯橡胶复合材料的元素含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料的傅立叶红外光谱 (FT-IR) 分析

图 1 为 40%SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料的红外吸收图谱。可以看到,红外光透过样品时,在 2 919.30 cm<sup>-1</sup>和 1 070.27 cm<sup>-1</sup>两处都发生红外光的强吸收,透光度较小。在 2 919.30 cm<sup>-1</sup>处对应的为饱和 C-H 伸缩振动峰,1 070.27 cm<sup>-1</sup>对应的强吸收光谱为 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰,966.15 cm<sup>-1</sup>处的峰属于 Si-OH 的弯曲振动吸收峰,759.26 cm<sup>-1</sup>处的峰对应为 Si-O 键对称伸缩振动峰。在 1 070.27 cm<sup>-1</sup>处透光率有着明显的降低,且吸收峰与纯二氧化硅的吸收峰相比发生一定的偏移,这说明 40%SiO<sub>2</sub>/SBR 的粉末中含有的硅元素较多且部分结晶。

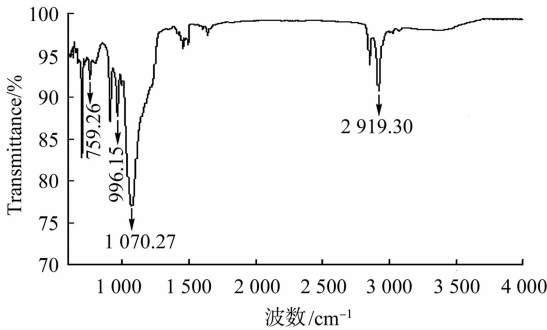


图 1 40%SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料的红外吸收图谱

Fig. 1 The FT-IR spectra of 40%SiO<sub>2</sub>/SBR

2.2 SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2 为 SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料与 SiO<sub>2</sub> 干凝胶的 XRD 图谱。未经热处理的 SiO<sub>2</sub> 干凝胶是非晶结构

的材料。而含 40% (质量分数,下同) 的 SiO<sub>2</sub> 的 SBR 复合材料中出现明显的衍射峰,且有多峰衍射峰值,其中最高峰值所对应的衍射角 2θ = 21.497°,晶面间距 d = 4.151 9 nm,通过 jade 5.0 软件可以确认该复合材料的最高峰值对应 SiO<sub>2</sub> 的 (110) 衍射面,由谢乐公式计算其平均粒径为 40.4 nm。该衍射图说明了复合材料中的二氧化硅已结晶且晶粒达到了纳米尺寸,这表明通过微乳法制备的 SiO<sub>2</sub> 在丁苯橡胶包覆后能在较低的温度下结晶 (100 °C),而未包覆的 SiO<sub>2</sub> 干凝胶通常需要在较高温度下才能结晶。

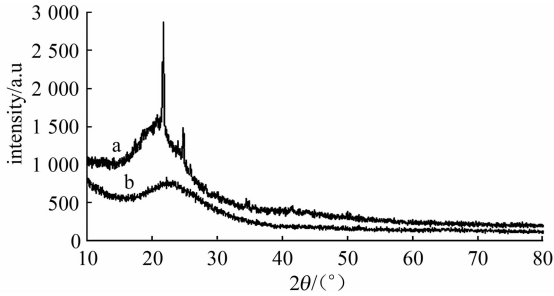


图 2 a. 40%SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料和 b. SiO<sub>2</sub> 干凝胶的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of

a. 40%SiO<sub>2</sub>/SBR and b. SiO<sub>2</sub> xerogels

2.3 SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料的扫描电镜 (SEM) 分析

为了研究 SiO<sub>2</sub>/SBR 复合材料的形貌结构、SiO<sub>2</sub> 的分散情况及与 SBR 的复合,笔者对其进行了 SEM 表征,如图 3(a) 和图 3(b) 所示,该图是 40%SiO<sub>2</sub>/SBR 的粉末样品在不同放大倍数下的

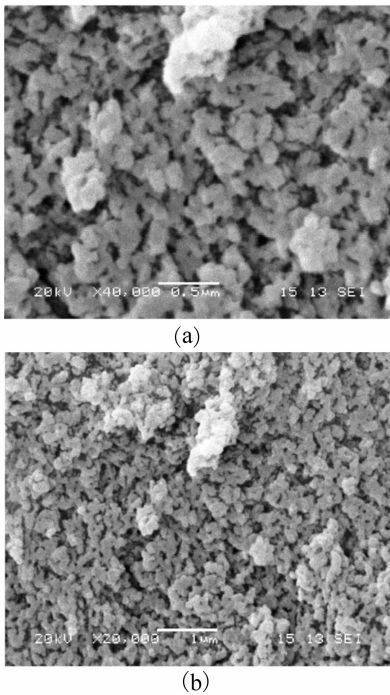


图 3 40%SiO<sub>2</sub>/SBR 的扫描电子显微镜图

Fig. 3 SEM image of 40%SiO<sub>2</sub>/SBR

扫描电子显微镜图谱,图 3(a)和图 3(b) 可以较清晰地观察到纳米二氧化硅基本均匀地分散在丁苯橡胶内,且可以直观看得到纳米二氧化硅被丁苯橡胶所包围,复合材料的内部结构基本均匀,纳米级的  $\text{SiO}_2$  与丁苯橡胶实现包覆并且均匀分布.从以上的 SEM 图谱可以确定,制备出了纳米二氧化硅颗粒大小一致且均匀的分散在丁苯橡胶内,得到所需的纳米二氧化硅-丁苯橡胶复合材料.

#### 2.4 $\text{SiO}_2$ /SBR 复合材料中 $\text{SiO}_2$ 含量的分析

采用热失重分析法,将所制得的  $\text{SiO}_2$ /SBR 复合材料在马弗炉中  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 30 min,除去丁苯橡胶、CTAB,得到白色粉末状的二氧化硅,测得所制备的  $\text{SiO}_2$ /SBR 复合材料固含量为 39.86%.

### 3 结 语

以正硅酸四乙酯为原料,用 CTAB 和丁醇分别为表面活性剂和助表面活性剂,环己烷为油相,采用反向微乳法制的  $\text{SiO}_2$  纳米微粒前驱液,将它与丁苯橡胶环己烷溶液复合,并在汽提干燥后得到纳米二氧化硅-丁苯橡胶复合材料.复合材料经分析确认纳米二氧化硅平均粒径为 40.4 nm, $\text{SiO}_2$  颗粒被丁苯橡胶包裹并均匀地分散在丁苯橡胶内.

#### 参考文献:

- [1] 刘晓. 节能型 SSBR 的分子结构及其纳米增强材料的设计、制备、结构与性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2009.  
LIU Xiao. Study on the design, preparation, structure, and properties of molecular structure of energy-saving SSBR and its nano-reinforced material[D]. Beijing, Beijing University of Chemical Technology, 2009. (in Chinese)
- [2] 李颀,赵素合,焦海泉,等. 炭黑- $\text{SiO}_2$  双相纳米填料的制备、结构及其填充溶聚丁苯橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2006,29(6): 454-457.  
LI Qi, ZHAO Su-he, JIAO Hai-quan, et al. Preparation, structure of carbon black- $\text{SiO}_2$  diphas nano-filler and properties of filled solution polymerized styrene-butadiene rubber compound[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2006, 29(6): 454-457. (in Chinese)
- [3] 钱燕超. 1. 纳米二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )在丁苯橡胶(SBR)基体中的分散和聚集研究;2. 溴化酚醛树脂对 EPDM 胶料硫化特性的影响[D]. 北京:北京化工大学,2006.  
QIAN Yan-chao. 1. The dispersion and aggregation of nano-silica filled SBR 2. effect of brominated phe-

- nolic resin on cure characteristics of EPDM[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006. (in Chinese)
- [4] 陈奎,张天云,赵宇杰,等. TEOS 的水解[J]. 兰州理工大学学报,2011,37(3):74-76.  
CHEN Kui, ZHANG Tian-yun, ZHAO Yu-jie, et al. Hydrolysis with TEOS[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2011, 37(3): 74-76. (in Chinese)
- [5] 叶欣. 高性能橡胶纳米复合材料的制备及结构性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2010:1-161.  
YE Xin. Study on the preparation, structure, and properties of high performance rubber based nanocomposites[D]. Beijing, Beijing University of Chemical Technology, 2010: 1-161. (in Chinese)
- [6] 何晓晓,石壁华,王柯敏,等. 基于反相微乳液法的尺寸可控性二氧化硅纳米颗粒制备研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2010,37(4):62-66.  
HE Xiao-xiao, SHI Bi-hua, WANG Ke-min, et al. Study of the preparation of size-controlled silica nanoparticles based on reverse microemulsion method [J]. Journal of Hunan University: Natural Science, 2010, 37(4): 62-66. (in Chinese)
- [7] 王振华. 橡胶纳米增强机理及新型增强导热橡胶复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.  
WANG Zhen-hua. Study on the mechanism in rubber nano-reinforcement and preparation, structure and properties of the nano-reinforced thermal conductive rubber composites[D]. Beijing, Beijing University of Chemical Technology, 2010. (in Chinese)
- [8] 任慧,居一新,赵素合,等. 硅烷偶联剂改性二氧化硅用于补强丁苯橡胶[J]. 硅酸盐学报,2006,34(8): 951-955.  
REN Hui, JU Yi-xin, ZHAO Su-he, et al. Silica modified by silane coupling agent used for reinforcing styrene-butadiene rubber[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (JCCS), 2006, 34(8): 951-955. (in Chinese)
- [9] 赵红磊,李志君,郑辉林,等. CPE/纳米  $\text{SiO}_2$  增容 SBR/PVC 热塑性弹性体的研究[J]. 弹性体,2009,19(4):24-27.  
ZHAO Hong-lei, LI Zhi-jun, ZHENG Hui-lin, et al. Study on SBR/PVC blended thermoplastic elastomer compatibilized by CPE/nano-silica[J]. China Elastomers, 2009, 19(4): 24-27. (in Chinese)
- [10] XU S, HARTVICKSON S, ZHAO J X. Increasing surface area of silica nanoparticles with a rough surface[J]. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(6): 1865-1872.

# Characterization and preparation of silica/styrene butadiene rubber nanocomposites

*ZHEN Ju-cheng<sup>1</sup>, XIANG Teng-rui<sup>2</sup>, LIN Zhi-dong<sup>2</sup>*

[1. Lanzhou Chemical Research Center of Synthetic Rubber, China National Petroleum Corporation, Lanzhou 730060, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials

(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China]

**Abstract:** Silica/styrene butadiene rubber nanocomposites were prepared using the tetraethyl orthosilicate as raw material and the cetrimonium bromide and butyl alcohol as surfactants. The nanosized silica was prepared by a reverse micro-emulsion method. The composite solution of nanosized silica-styrene butadiene rubber was obtained by mixing the nanosized silica precursor with styrene butadiene rubber solution. The nanosized silica-styrene butadiene rubber composite material was finally obtained by the way of the annular stripping. The composite material was characterized by X-ray diffraction, fourier transform infrared and scanning electron microscopy. The results show that the size of silica particles is about 40.4 nm; meanwhile, silica is surrounded by styrene butadiene rubber.

**Key words:** microemulsion; silica nanoparticle; styrene butadiene rubber; composite material

本文编辑: 龚晓宁