

文章编号:1674-2869(2014)09-0033-05

端巯基硅烷改性白炭黑填充丁基橡胶

江学良,徐雄,张姣,余露,周亮吉,孙刚

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北武汉430074

摘要:采用端巯基硅烷偶联剂(KH-580)对白炭黑表面改性,研究了改性白炭黑对丁基橡胶力学性能和阻尼性能影响。结果表明:随着改性白炭黑用量的增加,丁基橡胶拉伸强度和断裂伸长率分别在30 phr时达到最大值和最小值;相比未改性白炭黑,改性白炭黑填充丁基橡胶在-40~80℃下,损耗因子($\tan \delta$)值减小,有效阻尼温域略微变窄;在频率为0~20 Hz条件下,随着频率的增加,改性白炭黑填充丁基橡胶 $\tan \delta$ 值和储能模量增大。KH-580有利于提高丁基橡胶和白炭黑之间的相容性。

关键词:KH-580;白炭黑;丁基橡胶;力学性能;阻尼性能

中图分类号:TQ333.6

文献标识码:A

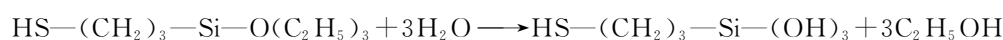
doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.007

0 引言

丁基橡胶(IIR)是一种以异丁烯和少量异戊二烯通过阳离子共聚得到的合成橡胶。由于聚异丁烯链段上的对称侧甲基的存在并且数量很多,使其有明显的滞后作用,松弛时间延长,是一种比较优越的阻尼材料。气密性好是丁基橡胶最重要的优点,但由于其结构上的特殊性,加工性能较差,自粘性和粘合性较差^[1-3]。

白炭黑(WCB)作为橡胶工业中的一种仅次于

a. 水解:



b. 缩合:

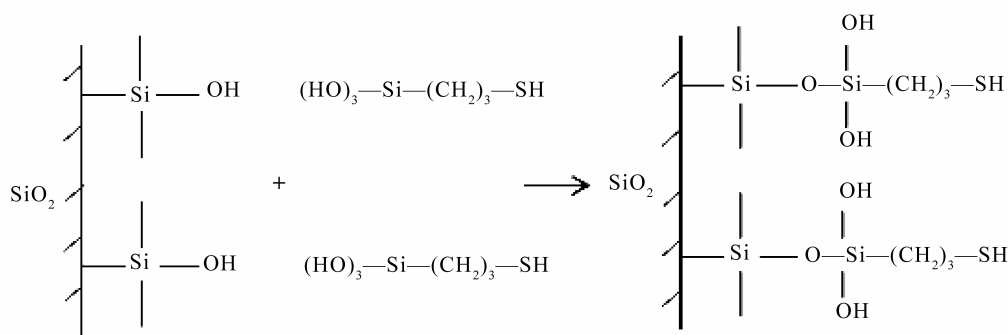


图1 白炭黑表面改性机理

Fig.1 Mechanism of silica surface modification

次声波是低于20 Hz的声波,难以衰减,并且能够绕过大型障碍物并传播很远。某些频率的次声波与人体器官振动频率相近,容易与人体器官

炭黑的补强填料,由于其表面富有大量的羟基,使其与非极性橡胶之间的相容性较差,因此,对白炭黑表面的改性变得十分重要。

白炭黑表面改性的方法有很多,其中包括硅烷偶联剂表面改性、表面活性剂改性、机械力化学改性、高能表面改性等^[4-6]。硅烷偶联剂改性作为传统的改性方法,有着极为广泛的应用。采用端巯基硅烷偶联剂对白炭黑表面的改性能够提高白炭黑和丁基橡胶的结合力。其改性机理如图1所示,第一步发生水解过程,第二步进行缩合反应^[7]。

发生共振,当处于持续的次声波环境或高强度次声波条件下,对人体有明显危害^[8]。

本工作以丁基橡胶为基体材料,研究了通过

收稿日期:2014-06-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273154);湖北省自然科学基金项目(2011CBD220)

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,教授,博士。研究方向:功能高分子与聚合物加工改性研究。

端巯基硅烷偶联剂改性的白炭黑用量对丁基橡胶力学性能的影响,同时探讨了温度和次声波频率对丁基橡胶复合材料阻尼性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料及基本配方

丁基橡胶(IIR),牌号 1751,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;端巯基硅烷偶联剂(KH-580),武大有机硅新材料股份有限公司;白炭黑(WCB),牌号 JF-666,重庆建峰工业集团有限公司;氧化锌(ZnO)、硫磺(S)、硬脂酸(SA)、四甲基硫代秋兰姆(TMTD)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ),市售。

基本配方(质量份,phr):IIR 100,ZnO 5,SA 1.5,防老剂 4010NA 1,S 1.5,WCB 10~50,促进剂 3。

1.2 试样制备

首先按照一定比例将乙醇和蒸馏水的混合配制醇-水混合溶剂,然后滴加适当用量的硅烷偶联剂 KH-580(γ -巯丙基三乙氧基硅烷,化学式 $C_9H_{22}O_3SSi$),5 min 后得到水解溶液,再把水解溶液倒入装有一定用量 WCB 烧杯中,并不断搅拌,静置数天,得到改性 WCB(M-WCB),干燥后使用。

在室温条件下,将丁基橡胶于双辊开炼机上塑炼直至包辊,2 min 后依次加入氧化锌和硫磺混炼 3 min,待均匀混合后陆续加入 M-WCB 和一些混合小料,混炼 5 min 后,出片。混炼胶停放一天后,于 $170\text{ }^\circ\text{C}\times 15\text{ min}$ 和 10 MPa 条件下在平板硫化机上硫化。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能 拉伸性能按 GB/T 528—2009 测试,采用 WDW-90 微机控制电子万能试验机测试,拉伸速率为 500 mm/min;硬度按 GB/T 23651—2009 测试,采用 TYLX-A 橡胶硬度计测试。

1.3.2 阻尼性能 在 DMA/SDTA861e 型粘弹谱仪上测定损耗因子($\tan \delta$),模式选择拉伸模式。不同频率下损耗因子测试条件为:温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,测试频率为 0~20 Hz,控制应变为 0.01%;不同温度下损耗因子测试条件为:固定频率 1 Hz,控制应变为 0.01%,温度为 $-80\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.3 SEM 测试 将置于液氮中的试样取出后立即脆断,经断面喷金处理后,于 Hitachi S-530 SEM 上观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 改性白炭黑用量对丁基橡胶力学性能的影响

M-WCB 用量对丁基橡胶力学性能的影响如图 2 和图 3 所示。

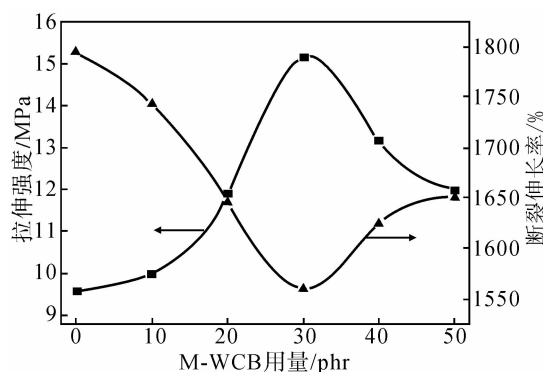


图 2 M-WCB 用量对丁基橡胶拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 2 Effect of the amount of M-WCB on tensile strength and elongation at break of butyl rubber

从图 2 可以看出,随着 M-WCB 用量的增加,拉伸强度先增加后减小,在其用量为 30 phr 时达到最大值(15.17 MPa),但断裂伸长率先减小后增大,在其用量为 30 phr 时达到最小值(1559.45%)。原因是当 M-WCB 用量在少于 30 phr 时,M-WCB 与橡胶基体有着很强的结合力,补强效果明显,拉伸强度提高,当其用量超过 30 phr 时,填料用量的过饱和化致使交联网络结构的不均匀性,在外力作用下容易遭到破坏,拉伸强度降低,断裂伸长率提高^[9]。由图 3 可知,M-WCB 用量的增加,丁基橡胶的硬度逐渐提高,原因是 M-WCB 作为无机填料对丁基橡胶起到补强作用。

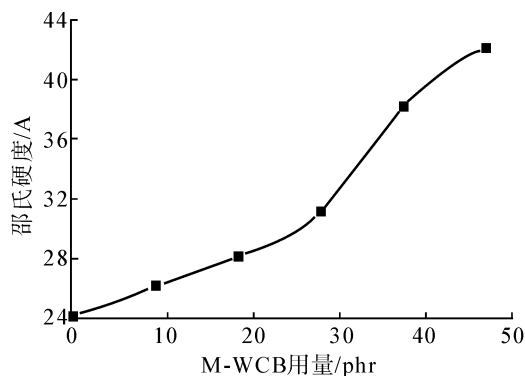


图 3 M-WCB 用量对丁基橡胶邵氏硬度的影响

Fig. 3 Effect of the amount of M-WCB on Shore hardness of butyl rubber

2.2 温度对白炭黑填充丁基橡胶阻尼性能的影响

一般来说,内耗大、阻尼性能好的橡胶材料适

宜作吸声材料,如丁基橡胶、丁腈橡胶和聚氨酯橡胶等。材料的阻尼性能一般用损耗因子($\tan \delta$)表征其大小。图4是温度对丁基橡胶复合材料损耗因子的影响。图4中a和b分别代表填充30 phr未改性WCB和填充30 phr M-WCB的丁基橡胶的损耗因子-温度图谱。从图中可以看出,随着温度的升高,两种材料均在温度为 -25°C 附近出现了 α 转变,此时的温度为玻璃化转变温度(T_g)。相比图4a,填充M-WCB后, α 转变的 $\tan \delta$ 峰值减小,并且有效阻尼温域^[10]($\tan \delta \geq 0.7$ 相对应的温度区间)也略微变窄, T_g 略向高温方向移动。出现这种现象的原因可能是加入端巯基硅烷偶联剂提高了白炭黑与丁基橡胶的界面作用,相比未改性白炭黑试样,减小了体系中可松弛区域,使得其在玻璃化转变区的损耗减小, $\tan \delta$ 峰值减小,有效阻尼温域减小^[11]。随着M-WCB的添加,丁基橡胶与M-WCB之间的作用力增大,在一定程度上影响了分子链段的运动,致使 T_g 提高。因此,白炭黑经端巯基硅烷偶联剂改性处理后可以减小复合材料 $\tan \delta$ 值,降低摩擦能耗,可减小在胎面胶滚动阻力。

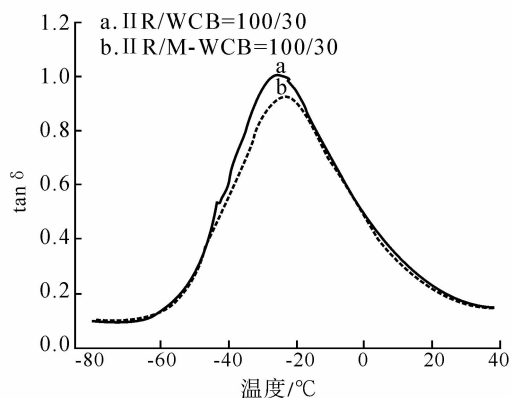


图4 温度对丁基橡胶复合材料损耗因子的影响(1 Hz, 0.01%)

Fig. 4 Effect of temperature on loss tangent of IIR composites (1 Hz, 0.01%)

2.3 次声波频率对白炭黑填充丁基橡胶阻尼性能的影响

次声波频率对丁基橡胶复合材料损耗因子和储能模量的影响如图5和图6所示。图5a和b分别代表填充30 phr未改性WCB和M-WCB的丁基橡胶的频率图谱。从图中可以看出,随着次声波频率的增加,损耗因子值逐渐增大,同时填充M-WCB的IIR损耗因子值低于未改性WCB填充样。原因可能是因为随着振动频率的增大,橡胶分子链之间的摩擦加剧,使 $\tan \delta$ 值增大。添加M-WCB后,与橡胶分子之间由于某种物理、化学作用而紧密结合,限制了橡胶分子链的运动,导致其 $\tan \delta$ 值在0~20 Hz内低于未改性WCB的丁基

橡胶试样。

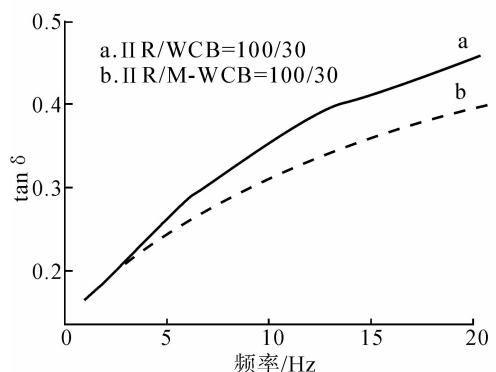


图5 次声波频率对丁基橡胶复合材料损耗因子的影响(25 °C, 0.01%)

Fig. 5 Effect of infrasonic frequency on loss tangent of IIR composites (25 °C, 0.01%)

从图6中可以看出,随着次声波频率的增加,储能模量逐渐增大,同时填充M-WCB的丁基橡胶试样的储能模量要高于未改性WCB试样。原因是因为储能模量是用来表示材料储存弹性变形的能力,随着振动频率的增加,材料弹性储能越大,以致材料随着频率的增加储能模量增大。另外,储能模量亦是衡量材料刚性和弹性的重要指标,补强改性填料M-WCB的添加提高了与丁基橡胶的结合力,使其储能模量高于未改性WCB试样。

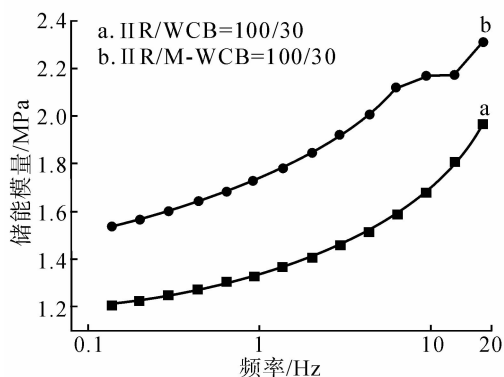


图6 次声波频率对丁基橡胶复合材料储能模量的影响(25 °C, 0.01%)

Fig. 6 Effect of infrasonic frequency on storage modulus of IIR composites (25 °C, 0.01%)

2.4 SEM分析

图7是填充30 phr未改性WCB和M-WCB的丁基橡胶复合材料脆断面电镜照片。从图7(a)可以看出未改性WCB试样的断面结构以橡胶为连续相,WCB为分散相的断面结构,表面可见白色颗粒。这说明未改性白炭黑与丁基橡胶基体的相容性较差,白色颗粒可能是白炭黑聚集造成的。图7(b)也呈现出比较明显的相分离结构,M-WCB在丁基橡胶中分散均匀,没有聚集,说明端巯基硅

烷偶联剂有利于提高 WCB 和 IIR 之间的相容性。

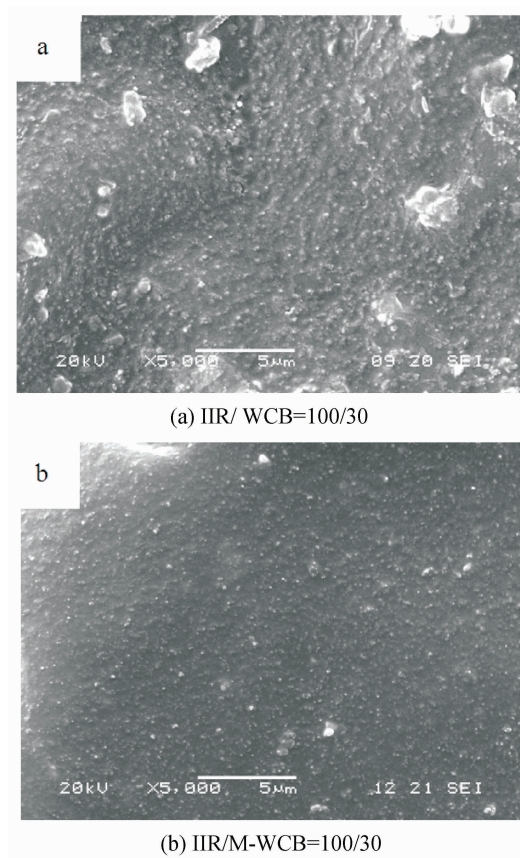


图 7 丁基橡胶复合材料扫描电镜照片

Fig. 7 Photograph of scanning electron microscope of IIR composites

3 结 语

a. 随着 M-WCB 用量的增加, 丁基橡胶复合材料拉伸强度先增大后减小, 断裂伸率先减小后增大, 邵氏硬度逐渐增大. 当其用量为 30 phr 时, 拉伸强度最大值为 15.17 MPa, 断裂伸长率最小值为 1559.45%。

b. 相比未改性 WCB 试样, 填充 M-WCB 的丁基橡胶: 在频率为 1 Hz, 应变为 0.01% 和温度范围为 $-80 \sim 40$ °C 条件下, 转变处 $\tan \delta$ 峰值减小, 并且有效阻尼温域也略微变窄, T_g 略向高温方向移动. 在温度为 25 °C, 应变为 0.01% 和频率范围为 0~20 Hz 条件下, 随着频率的增加, $\tan \delta$ 值和储能模量增大。

c. 端巯基硅烷偶联剂有利于提高 WCB 和 IIR 的相容性。

致 谢

本研究工作得到了国家自然科学基金委员会的资助, 在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] 何显儒, 张俊, 黄光速, 等. 丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 181-184.
HE Xian-ru, ZHANG Jun, HUANG Guang-su, et al. Damping properties of butyl rubber and its application[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(3): 181-184. (in Chinese)
- [2] 王象民. 白炭黑填充溶聚丁苯橡胶的动力学性能[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(12): 14-19.
WANG Xiang-min. Dynamic mechanical properties of silica filled solution polymerized styrene butadiene rubber[J]. World Rubber Industry, 2011, 38(12): 14-19. (in Chinese)
- [3] 王永刚, 李超芹. 炭黑填充丁基橡胶动态力学性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(10): 10-14.
WANG Yong-gang, LI Chao-qin. Dynamic mechanical properties of CB-filled IIR[J]. World Rubber Industry, 2010, 37(10): 10-14. (in Chinese)
- [4] 王兵兵. 白炭黑表面接枝改性及其在橡胶中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
WANG Bing-bing. Surface modification of silica and its application in rubber[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [5] LIU Jie-sheng, WU Shao-peng, ZOU Min-hu, et al. Preparation and mechanical property of poly(ϵ -caprolactone)-matrix composites containing nano-apatite fillers modified by silane coupling agents[J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(9): 583-589.
- [6] 颜和祥, 张勇, 张隐西, 等. 硅烷偶联剂及其对白炭黑的改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2004, 51(6): 376-379.
YAN He-xiang, ZHANG Yong, ZHANG Yin-xi, et al. Research progress in silane coupling agent and its modification on silica[J]. China Rubber Industry, 2004, 51(6): 376-379. (in Chinese)
- [7] 谭秀民, 冯安生, 赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(1): 14-17.
TAN Xiu-min, FENG An-sheng, ZHAO Heng-qin. Graft modification of SiO_2 nano-particles with silane coupling agent[J]. China Powder Science and Technology, 2011, 17(1): 14-17. (in Chinese)
- [8] 罗志晖, 郭新峰. 次声波的危害及应用[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2008, 10(4): 165-166.
LUO Zhi-hui, GUO Xin-feng. Hazards and its application on infrasound[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Sciences Edition, 2008, 10(4): 165-166. (in Chinese)
- [9] 赵金义, 毕雪玲, 周丽玲, 等. 硅烷偶联剂改性白炭黑

- 在丁苯橡胶中的应用[J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25(2):160-162.
- ZHAO Jin-yi, BI Xue-ling, Zhou Li-ling, et al. Application of silica modified by silane coupling agent in SBR[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2004, 25(2):160-162. (in Chinese)
- [10] 陈兵勇,马国富,阮家声. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J]. 世界橡胶工业,2004, 31(11):33-37.
- CHEN Bing-yong, MA Guo-fu, RUAN Jia-sheng, Research progress of high-damping rubber suitable for a wide temperature range[J]. World Rubber Industry, 2004, 31(11):33-37. (in Chinese)
- [11] 程俊梅. NR、S-SBR 填充复合材料动态力学性能的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2005.
- CHENG Jun-mei. Study on dynamic mechanical properties of NR and S-SBR composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology,2005. (in Chinese)

Butyl rubber filled with silica modified by mercapto-terminated silane

JIANG Xue-liang, XU Xiong, ZHANG Jiao, YU Lu, ZHOU Liang-ji, SUN Gang

School of Material Science & Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The effects of modified silica using terminal mercapto silane coupling agent (KH-580) on the mechanical properties of butyl rubber and damping properties were studied. The results show that with the increasing amount of modified silica, tensile strength and elongation at break of butyl rubber reach a maximum value and a minimum value when the content of modified silica is 30 phr; compared to unmodified silica, the $\tan \delta$ of silica-filled butyl rubber decreases at $-40-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, the effective damping temperature range narrows slightly; in 0-20 Hz frequency, the $\tan \delta$ and storage modulus increase with modified silica increasing. KH-580 is benefit to improve the compatibility of butyl rubber and silica.

Keywords: KH-580; silica; butyl rubber; mechanical performance; damping property

本文编辑:龚晓宁