

白炭黑改性及其对橡胶应用性能的影响

张小兵^①, 张洪影^②, 闫发辉^①, 李小红^{①*}, 丁涛^{②*}

① 河南大学纳米材料工程研究中心, 开封 475001;

② 河南大学化学化工学院, 开封 475001

* 联系人, E-mail: xiaohonglihenu@126.com; dingtao@henu.edu.cn

2015-09-30 收稿, 2015-11-10 修回, 2015-11-13 接受, 2016-01-08 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB654703)资助

摘要 白炭黑作为优异的补强填料, 在橡胶材料领域有广泛的应用, 但是白炭黑在聚合物基体中的分散性和相容性, 一定程度上限制了其应用. 近年来, 随着绿色轮胎的发展, 白炭黑结构设计和表面改性获得了广泛关注. 本文总结了改性剂种类、改性工艺、结合方式等对白炭黑分散性和补强性的影响, 并分析了用不同方式处理的白炭黑对硅橡胶和轮胎橡胶性能的影响. 采用液相表面修饰方法是获得高性能、低成本白炭黑的有效途径之一, 并可通过纳米二氧化硅参与橡胶聚合的原位合成技术获得具有多种结构的高性能橡胶材料.

关键词 白炭黑, 表面改性, 硅橡胶, 绿色轮胎, 原位合成技术

白炭黑, 即水合无定形二氧化硅或胶体二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 是一种白色、无毒、无定形的微细粉状物, 是大规模工业化制备的一种纳米粉体材料. 因其具有优异的化学稳定性、高比表面、电绝缘性等特性, 在化学、物理学、光学、电学、材料、生物学等方面得到广泛应用, 如用于涂料的增稠剂和消光剂、塑料的增韧剂和补强剂、橡胶的补强剂等^[1~4].

目前, 工业上制备白炭黑的方法主要有气相法和沉淀法, 一次结构(原始颗粒)多呈纳米量级. 气相法是将四氯化硅等原料在氢气和氧气火焰中发生高温气相水解, 首先生成颗粒极细的烟雾状 SiO_2 , 然后在聚集器中集成较大的颗粒, 再经旋风分离器收集到脱酸炉中进行脱酸处理, 即可得到成品白炭黑, 其原生粒径一般在7~40 nm, 纯度高、粒径小, 但气相法对设备要求较高, 能耗大、生产成本低^[5]. 沉淀法在高温下将硅酸盐与纯碱反应得到工业水玻璃, 在水溶液中经一定条件下酸化, 生成水合 SiO_2 沉淀, 然后过滤、洗涤、干燥得到成品, 一次粒径5~60 nm. 沉

淀法制备白炭黑设备简单、能耗较低、原料易得、价格便宜, 但粒径分布宽, 同时由于粒径小, 比表面积大, 表面羟基含量高、活性高, 在制备过程中形成各种聚集态(其粒径也称二次颗粒大小), 造成产品活性低、补强性能差^[6,7]. 和其他纳米微粒一样, 以下几个关键问题的存在很大程度上限制了实际应用中白炭黑纳米特性的充分体现^[8,9]: (1) 纳米微粒的尺寸可控性; (2) 在有机介质中的分散性及与聚合物的有机相容性; (3) 纳米微粒与聚合物基体材料的结合稳定性. 尤其是在对粒子尺寸分布要求不太苛刻的应用领域, 如作为涂料、橡胶、塑料添加剂等, 白炭黑的分散性几乎是限制其在整体材料中能否充分体现纳米特性的最主要问题, 已成为制约其广泛应用的瓶颈. 对白炭黑进行表面改性是提高其有机分散性的主要方法. 白炭黑改性后, 改性剂通过物理化学作用连接在白炭黑表面, 从而能够有效提升白炭黑与基体材料的相容性, 提高白炭黑在基体材料中的分散性, 改善白炭黑与基体材料的相互作用, 提高其补强

引用格式: 张小兵, 张洪影, 闫发辉, 等. 白炭黑改性及其对橡胶应用性能的影响. 科学通报, 2016, 61: 3338~3347

Zhang X B, Zhang H Y, Yan F H, et al. Modification of silica and the effect on application of rubber (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3338~3347, doi: 10.1360/N972015-00734

性能。本文总结了白炭黑表面改性方法及其对橡胶性能的影响。

1 白炭黑的改性

白炭黑是硅氧四面体不规则构型,表面上存在3种不同的羟基:(1)孤立的、单独存在的自由羟基;(2)连生的、彼此形成氢键的缔合羟基;(3)同时连在1个Si原子上的双生羟基^[10]。正因为白炭黑表面有如此多的羟基,使白炭黑的极性强、易团聚和相容性差。因此,需要对白炭黑进行表面改性。

1.1 轮胎工业的白炭黑改性剂

根据白炭黑表面的特性,可以分为不同的改性剂,最常用的是硅烷偶联剂。硅烷偶联剂是一种有机硅化合物,分子中具有2种不同的反应性官能团,可以通过反应形成无机相-硅烷偶联剂-有机相桥键,从而使聚合物与无机填料界面间得到具有化学键强度的界面结合力^[11]。其通式可表示为 $R-SiX_3$,其中X代表水解基团,水解后转化成Si-OH基团,能与纳米 SiO_2 表面羟基进行脱水反应,结合成稳定的Si-O-Si化学键。20世纪70年代,人们发现双官能团硅烷偶联剂双-(γ -三乙氧基硅丙基)四硫化物(TESPT)对白炭黑有表面改性作用,可提高白炭黑与橡胶之间的相容性,降低胶料的门尼黏度、生热和滚动阻力,改善胶料的加工性能,提高硫化胶的耐磨性。橡胶工业中最常用的偶联剂是可与二烯类橡胶大分子反应的含S或巯基的硅烷偶联剂,如双(g-三乙氧基硅丙基)四硫化物(Si69);双-(三乙氧基硅丙基)二硫化物TESPD(Si75); γ -巯基丙基三甲氧基硅烷(A-189)等。

刘全章等人^[12]用硅烷偶联剂 Si69 表面改性白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)。研究表明,与未改性白炭黑相比,SSBR混炼胶的加工安全性提高,硫化速率加快,SSBR硫化胶的力学性能、回弹性、耐磨性和抗湿滑性均有所提高。沈梅和赵树高^[13]研究了偶联剂3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT),Si747改性白炭黑对SSBR/BR(BR,顺丁橡胶)的性能影响,并与Si69进行了对比。结果表明,3种偶联剂中NXT的抗焦烧最好,偶联剂用量为4.8份的NXT和Si747体系的Payne效应比Si69改性体系小。Payne效应指填充橡胶的动态模量随着应变的增加而急剧下降的现象,原因是填料或者填料聚集体之间的相互作用形成的填料网络遭到破坏。储能模量下降得越小,

Payne效应越弱,表明补强体系分散得越好。

1.2 改性工艺

白炭黑的改性工艺主要有湿法改性工艺、干法改性工艺和原位表面修饰改性。

湿法改性工艺主要有2种^[7]。第1种是将白炭黑与改性剂及有机溶剂组成的溶液一起加热煮沸,然后分离和干燥,其优点是工艺简单及产品质量容易稳定,不足是产品后处理过程复杂,有机溶剂易造成污染,较难实现规模化生产。第2种是将干燥的白炭黑或洗涤后的沉淀白炭黑滤饼配制成水溶液浆料,然后加入改性剂进行表面改性,还可以在合成沉淀反应完成后的悬浊液中加入改性剂。该法的主要特点是工艺简单、辅助设备少,可以对沉淀法白炭黑,尤其是沉淀法白炭黑的半成品进行改性,有利于降低产品成本。但是需要注意,干燥后的粉体在制备过程中已形成部分团聚,因此表面修饰往往是对团聚体的改性,无法充分体现纳米特性。

干法改性工艺是粉状白炭黑粒子与改性剂在高温条件下接触反应,可以采用固定床反应器和流化床反应器^[7]。固定床反应工艺是指流体流过固体颗粒进行化学反应,并且控制流体流速使其不改变床层高度;流化床反应工艺是借助固体流态化技术对白炭黑进行改性。干法改性工艺的优点是过程简单、后处理工艺少,易于实现规模化工业生产;但是,改性剂消耗量大、操作条件严格、设备要求高,因而成本高。同时,其改性剂的选择受到很大限制。目前世界发达国家白炭黑气相法表面改性工艺多采用干法改性工艺。

近年来,研究者采用液相原位表面改性方法制备高分散白炭黑^[15],该方法以水为主要反应介质,采用硅酸钠或硅酸酯为前驱体,进行水解反应生成纳米 SiO_2 ,在纳米微粒初生成时将有机表面修饰剂以化学键方式结合在无机纳米微粒表面。此方法能够选用多种修饰官能团有效调控纳米微粒的表面微观结构,保证纳米微粒以原生态形式在有机介质中分散。Li等人^[16]以原位表面修饰技术,制得一系列在有机介质中可分散的纳米 SiO_2 ,并且通过改变修饰剂及其所含官能团,赋予纳米微粒更多的功能性,如可反应性、超疏水性、环境响应性等。该方法既避免了湿法改性中对部分团聚体修饰的不足,又避免了干法改性成本高的缺点,是白炭黑改性的重要手段。

之一.

1.3 改性剂与SiO₂结合方式

(i) 物理结合. 利用物理吸附原理, 使改性剂均匀附着到白炭黑表面, 达到改性的目的. 如表面活性剂主要靠吸附作用缠绕在SiO₂表面, 在SiO₂表面形成1层分子膜, 通过空间位阻或静电作用来抵抗团聚. 国内外关于表面活性剂改性白炭黑开展了一些研究, 如Jesionowski和Krysztalkiewicz^[17]以硅酸钠溶液为原料, 选用硫酸, 表面活性剂选择Rokafenol N-S, N-6和N-9, 获得了高分散的SiO₂. 何凯和陈宏刚^[18]通过使用不同分子量的聚乙二醇(PEG)原位有机湿法改性来提高白炭黑与基体材料的相容性. 结果表明, PEG添加量相同时, 添加PEG6000的白炭黑产率最高、比表面积最大、粒子直径最小, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸着率最高; 改性效果为PEG6000>PEG10000>PEG20000. Ma等人^[19]研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对纳米SiO₂的改性效果, 结果表明, 当表面活性剂用量为2%, 改性温度为65℃时得到的纳米SiO₂分散性最好, 比表面和孔径都比未改性的纳米SiO₂有所提高. 姚英^[20]选用PEG6000, 羟甲基纤维素、十二烷基苯磺酸钠3种表面活性剂改性白炭黑, 结果表明, PEG6000改性的白炭黑比表面积较大, DBP吸油值较高, 粒子分布均匀, 产率最高, 性能最好. 该方法操作简单, 能适当提高有机相容性; 但由于结合力弱, 使用过程中稳定性相对较差.

(ii) 化学键合. 通过化学反应将改性剂由化学键键合到白炭黑的表面, 得到所需要的产品, 主要包括聚合物表面接枝和硅烷偶联剂改性.

聚合物表面接枝是指通过聚合反应, 将聚合物大分子接枝到SiO₂的表面. 此类聚合物分子中可能含有酰胺基, 经过末端硅烷化等处理^[21], 合成需要的白炭黑^[22~24]. 主要包括2种方法: 聚合生长接枝法和偶联接枝法^[25]. 聚合生长接枝法是指单体在引发剂作用下, 直接从SiO₂粒子表面开始聚合, 完成对粒子表面的高分子包覆; 接枝率比偶联接枝法高^[26,27]. 偶联接枝法是先对SiO₂表面官能化处理(一般通过偶联剂改性), 使之能与高分子链的官能团之间发生化学反应. 该方法接枝的聚合物分子量可控、分子量分布窄, 因此可得到理想的聚合物接枝SiO₂; 但是由于聚合物分子量大、空间位阻大, 因此接枝率较低. Tai等人^[28]将马来酸酐(MAH)接枝到低分子量的聚丁二

烯液体橡胶(LMPB)分子链上, 合成了一种新型的大分子修饰剂LMPB-*g*-MAH, 将其接枝到纳米SiO₂表面. 研究表明, 改性后的纳米SiO₂在二甲苯中的分散性以及分散稳定性都明显提升. Li等人^[29]用聚苯胺改性纳米SiO₂, 纳米SiO₂与聚苯胺之间不是简单的混合, 而是在纳米SiO₂颗粒与聚苯胺分子链之间形成了化学作用, 15%(质量百分比)的聚苯胺分子接枝到纳米SiO₂表面. 周红军^[30]用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)表面接枝改性纳米SiO₂, 将可反应性环氧基团接枝到SiO₂表面. 通过调节单体浓度可以调节SiO₂表面的接枝率, 改性之后的纳米SiO₂能够很好地分散在有机溶剂中.

硅烷偶联剂改性通过表面改性剂与SiO₂粒子表面的一些基团发生化学反应, 获得所需的产品. Jesionowski等人^[31]采用沉淀法制备了高分散SiO₂. 为防止团聚, 用γ-巯丙基三甲氧基硅烷(A-189), N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(A-1120), 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A-174)3种硅烷偶联剂对SiO₂表面改性. 改性处理的白炭黑加入聚对苯二甲酸丁二醇酯后, 团聚明显减少. Tsubokawa等人^[32]使用硅烷偶联剂改性白炭黑, 反应10 h后, 白炭黑表面的氨基数量从0.40增加到8.30 mmol/g, 即白炭黑表面引入了可反应基团, 增加了白炭黑表面的反应活性点. Etienne和Walcarius^[33]用氨基硅烷偶联剂(APS)表面改性白炭黑, 改性后白炭黑补强的复合材料强度增大. 欧阳兆辉^[34]使用乙烯基三乙氧基硅烷(A151)表面改性纳米SiO₂, 硫化胶中填充1.0%的改性纳米SiO₂, 硫化胶的拉伸强度为8.2 MPa, 断裂伸长率提高到823%.

Li等人^[35]选用KH550, KH560和KH570 3种硅烷偶联剂为修饰剂, 采用液相表面原位改性修饰技术, 制备了含有活性胺基、环氧基团、双键的SiO₂. 在SiO₂生长的同时, 将硅烷偶联剂结合在SiO₂表面. 可反应性纳米SiO₂的合成机理如图1所示; 通过测试SiO₂表面羟基含量的大小, 间接得出修饰官能团(氨基、环氧基和双键)的含量. 改性后的纳米SiO₂不但在多种有机溶剂中具有较好的分散性和稳定性, 而且含有反应基团的纳米SiO₂表现出许多特殊性能, 如作为润滑添加剂, 含氨基和碳-碳双键的纳米SiO₂表现出优异的减磨抗磨性能. SiO₂表面的官能团含量、颗粒大小都可以通过硅烷偶联剂和泡花碱的用量进行可控调节, 用于满足白炭黑不同的使用条件. 官能团与

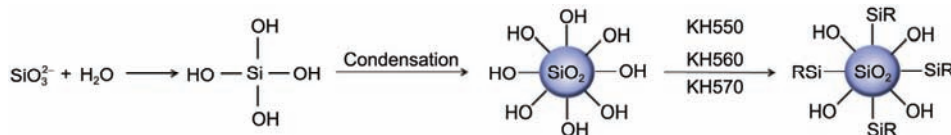


图1 (网络版彩色)可分散性纳米SiO₂的合成反应式

Figure 1 (Color online) The synthetic scheme of dispersible nano SiO₂

白炭黑的摩尔比控制在10:1~2:1, 其初级粒子颗粒大小控制在5~25 nm. 修饰剂加入的时间先后、加入量的多少, 会影响官能团的含量与粒子大小.

2 白炭黑补强橡胶改性研究

气相法白炭黑主要用于补强硅橡胶, 但是产量占绝大部分的沉淀法白炭黑, 因其优异的低滚动阻力和抗湿滑性在绿色轮胎中得到广泛的应用.

2.1 白炭黑补强硅橡胶

硅橡胶具有无机物的热稳定性和有机物的弹性. 相比其他一般的有机橡胶, 硅橡胶由于Si—O键键能大, 具有较高的耐热性、化学稳定性、电绝缘性、耐磨性和耐候性等^[36]. 但是, 因为硅橡胶分子链柔顺性非常好, 链间相互作用力非常弱, 所以硅橡胶本身强度很低(<0.4 MPa), 需要白炭黑对其进行补强^[37,38].

硅橡胶主要有2种类型, 高温硫化硅橡胶(HTV)和室温硫化硅橡胶(RTV). 高温硫化硅橡胶相对分子质量高(40万~60万), 通过加入补强剂白炭黑、硫化剂、偶联剂和结构控制剂等混炼而成. 由于白炭黑在硅橡胶中的添加量很大, 其物理化学性能对硅橡胶的补强有很大影响. 一般而言, 白炭黑添加量到35~50 phr(phr, 每100份橡胶中的白炭黑添加量)时, 硫化胶强度达到最大^[39]. 原因可能是当添加量较小时, 橡胶分子链处于松弛状态, 没有形成填料网络, 白炭黑与橡胶基体之间的物理化学作用比较小; 当填料达到一定量后, 复合材料的模量大幅度提升, 此时可以认为填料在橡胶基体中已经形成连续的网络; 继续添加时, 白炭黑在橡胶中的分散不均可能是材料性能下降的主要因素. 比表面积大、吸油值高的白炭黑, 补强效果好, 拉伸强度和撕裂强度都较大; 但大比表面积白炭黑常含有较多羟基, 会引起胶料结构化而影响加工及存储. 因此, 在保持较大比表面积的同时提高在橡胶中的分散性是白炭黑改性的方向.

硅橡胶加工时加入硅烷偶联剂润湿白炭黑是提高白炭黑分散性的常用方法, 而不同的偶联剂对硅橡胶复合材料的影响不同. 任玉柱等人^[40]研究了六甲基环三硅氮烷、乙烯基三乙氧基硅烷(A-151), KH550, KH560及其并用对阻尼硅橡胶性能的影响. 结果显示, 六甲基环三硅氮烷和KH560改性的白炭黑分散效果最好, 其拉伸强度和撕裂强度分别达到了10 MPa和50 kN/m. A-151改性的白炭黑填料网络的Payne效应较明显, 其机理是混炼过程中A-151与白炭黑的作用较弱, 当变形达到一定值时网络结构发生破坏, 模量骤减. Yan等人^[41]采用原位表面修饰的纳米SiO₂作为补强剂, 不需要另外添加硅烷偶联剂, 即获得了很好的分散性和补强效果, 并且具有很高的透明性(图2). 此外, 还可通过调节纳米SiO₂表面活性官能团的量, 大幅度改变硅橡胶的力学性能. 如, 在1 g SiO₂表面引入0.004 mmol C=C, 其拉伸强度和撕裂强度分别达到9.99 MPa和25 kN/m, 优于气相法白炭黑R106(德国德固赛)的补强效果(相同条件下的拉伸强度和撕裂强度分别为8.4 MPa和19 kN/m).

室温硫化硅橡胶相对分子质量较低, 通常为黏稠状液体, 可分为单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶^[42,43]. 在较好的分散状态下, 拉伸强度随白炭黑用量的增加而增大. 但考虑到RTV一般用作密封材料, 其施工要求具有一定的挤出速率, 白

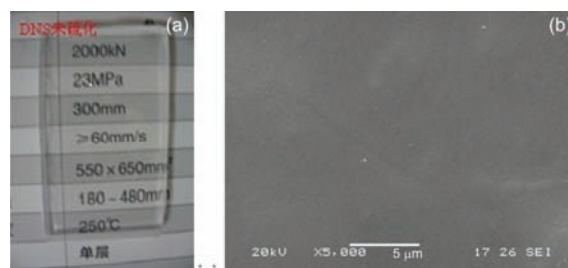


图2 (网络版彩色)纳米SiO₂/硅橡胶复合材料的光学(a)和扫描电子显微镜(SEM)图片(b)

Figure 2 (Color online) The optical (a) and SEM (b) photograph of nano-SiO₂/SR

炭黑在RTV中的添加量比HTV中少很多,一般为10%~20%。然而,气相法白炭黑和沉淀法白炭黑对RTV的流变学性能和补强性能差异较大。Cochrane和Lin^[44]发现硅酮胶的流变学性能与填料的聚集形态以及其与基体之间的相互作用力密切相关。气相法SiO₂是开放式支链型凝聚,其SiO₂的大部分表面能够与基体聚合物有效的相互作用;沉淀法SiO₂呈葡萄状团聚,使其与基体之间有效的相互作用表面积较少。在添加量和比表面积相同的情况下,气相法SiO₂的流变学性能和补强效果更好。SiO₂经过有机改性后,能改善其分散性,或在同样的添加量下表现出理想的流变学性能,显示出与胶料良好的相容性。陈美华等人^[45]研究了白炭黑对RTV泡沫材料力学性能和流变性能的影响,胶料的黏度和固化速率随白炭黑添加量的增加而增大,有机改性的疏水性白炭黑与胶料的相容性比亲水性白炭黑好。

闫发辉^[46]分析了不同类型纳米SiO₂补强加成型液体硅橡胶的性能,结果表明,经原位表面改性的白炭黑补强加成型液体硅橡胶具有较高的拉伸和撕裂强度,分别为1.8 MPa和7.8 kN/m,达到甚至优于气相法白炭黑(R-106)的补强效果(同等条件下拉伸强度和撕裂强度为1.5 MPa和4.4 kN/m),这是由于在白炭黑表面修饰了与硅橡胶相容性更好的硅甲基等有机基团。

2.2 白炭黑补强轮胎橡胶

早在1973年,白炭黑作为填充剂在胎面胶中的应用就获得了德国专利^[47]。20世纪90年代初,法国米其林公司用高分散性白炭黑替代胎面胶中的炭黑创立了低滚动阻力的概念,使节省燃油成为现实,绿色轮胎由此产生^[48]。欧洲、美国和日本等各国大轮胎公司也相继加快了绿色轮胎的研制步伐。绿色轮胎成为90年代轮胎工业发展的主流,同时也为白炭黑的应用开辟了新天地。

白炭黑在轮胎胶中所占比例很大,因此其结构和性能的调控对轮胎材料会产生很大影响。由于气相法产品生产成本高昂(3~30万元/吨),目前轮胎用白炭黑主要集中在沉淀法白炭黑产品(3000~20000元/吨),其中市场上用于轮胎橡胶的高分散白炭黑(HDS)目前售价为8000~13000元/吨。据文献^[49]介绍,HDS的特性在于其特殊的孔结构与粒子的崩解性能,这些关键技术的获得源自白炭黑初级粒子的产生、二次粒子的絮凝以及沉淀过程中采用一系列特殊的结构控制方法,

使析出的白炭黑具有特定的孔分布及表面性质。这些都同属于白炭黑的表面结构调控范畴。

目前高分散白炭黑已在各种轮胎部件中使用,包括载重轮胎、轿车轮胎、农业轮胎等,使用部位包括轮胎胎面、带束层、胎侧和钢丝黏合胶等部位。由于轮胎摩擦阻力很大一部分来自于胎面^[50],因此,降低了胎面的阻力也就在很大程度上降低了轮胎阻力。刘力等人^[51]在胎面胶中采用有机硅烷表面改性剂TESPT处理的白炭黑替代炭黑N220之后,轮胎在湿路面上的牵引性能不变,耐磨性变化不大,而滚动阻力降低30%。其原因可能是硅烷偶联剂与白炭黑和橡胶之间的化学反应改变了白炭黑与橡胶之间的作用方式,降低了白炭黑的团聚,使其动态损耗降低。Wang^[52,53]研究了炭黑、白炭黑对SSBR的动态性能影响。结果发现,和炭黑补强相比,经过白炭黑和Si69补强的硫化胶,其0℃时的损耗因子最大(大于1),而60℃的损耗因子最小(0.13)。其原因可能是白炭黑表面的硅羟基和Si69的乙氧基发生了化学反应,使白炭黑在橡胶基体中的网络化程度低,降低了滚动阻力,有利于橡胶加工。同时研究了炭黑N234,白炭黑1165以及白炭黑1165和Si69对SSBR/BR耐磨性的影响,炭黑补强的橡胶耐磨性最好,而白炭黑单独补强的橡胶耐磨性只有炭黑的30%;但是,白炭黑和Si69共同补强的橡胶,其耐磨性可以达到炭黑补强的85%,这是因为Si69改善了白炭黑与SSBR/BR较弱的填料网络,使白炭黑与橡胶基体之间由化学键连接。Li等人^[54]在不同温度下将Si69修饰在白炭黑表面,并用来补强SSBR。结果表明,50℃改性的白炭黑对SSBR的静态力学性能最好,并且具有良好的滚动阻力和优异的抗湿滑性。白炭黑改性对绿色轮胎的发展具有非常关键的作用。

胎侧中加入白炭黑主要是提高撕裂强度,延长疲劳寿命。使用沉淀法白炭黑可将胶料的撕裂强度提高15%~83%,抗割口增长性提高71%,耐臭氧老化性提高24%,同时滞后损失降低27%^[55]。胎侧中使用高分散白炭黑代替炭黑能有效地提高撕裂强度,减小滞后损失,同时保持拉伸性能不变。在轮胎胎侧胶中用白炭黑部分代替炭黑可大幅度提高胶料的耐久性能,改善耐屈挠和抗冲击性。

目前,市场上应用较多的是罗地亚研发的高分散白炭黑(HDS),其在胶料中显示出优异的分散性能、良好的加工性能和补强效果;国际上还有德固赛、PPG公

司等进行HDS的研发. 国内许多公司也展开了HDS的研发和生产, 申请了高分散白炭黑的专利. 比如, 北京化工大学的专利“一种制备高分散白炭黑/橡胶纳米复合材料的方法”^[56], 该专利结合了喷雾干燥工艺和絮凝工艺, 提高了白炭黑/橡胶混合液从液相向固相转变过程的速度和效率, 易于工业化; 河南大学申请了“一种纳米二氧化硅微粒制备方法”^[57]和“反应性纳米二氧化硅微粒”等^[58,59]专利, 提出了原位表面改性纳米SiO₂技术, 制备的纳米SiO₂在有机介质中分散良好, 同时具有可反应性, 可作为原料参与有机反应或聚合反应.

河南省纳米材料工程技术研究中心^[60-62]采用含有反应基团的SiO₂作为反应单体直接参与聚合反应, 发明了含有纳米SiO₂的工程塑料、涂料、橡胶等聚合物杂化材料合成技术, 称之为原位聚合技术. 该技术将表面含有反应基团的SiO₂分散到相应的溶液中, 加入到以一定比例配置好的甲基丙烯酸单体溶液和端羟基聚二甲基硅氧烷中, 反应一定时间即可得到端羟基聚二甲基硅氧烷和纳米SiO₂的杂化材料, 与直接添加白炭黑补强端羟基聚二甲基硅氧烷相比, 其拉伸强度由1.25提高到2.58 MPa, 撕裂强度由4.97提高到7.36 kN/m. 一方面, 纳米微粒可以均匀分散于聚合物中, 有效解决白炭黑的分散性问题; 另一方面, 纳米微粒表面与聚合物单体或聚合物可直接发生化学反应, 改变了填料与聚合物的结合方式, 由吸附或分子间力改变为化学键结合. 另外, 由于同一纳米微粒表面可键合多个或多种活性基团, 从而可衍生出众多新型结构的聚合物材料, 如线型高分子中的局部体型结构^[61], 或使较低分子量聚合物很容易生成高分子量聚合物; 也可以通过在纳米微粒表面预设官能团, 使合成的橡胶在硫化过程中引发聚合, 从而获得理想交联密度的体型材料, 并获取预设橡胶性能(强度、弹性、摩擦学性能等). 目前, 轮胎橡胶领域中原位聚合技术研究工作正在开展.

3 展望

随着我国橡胶工业的发展, 白炭黑需求量快速

增长. 低成本、高分散、功能化和精细化将成为白炭黑的发展方向. 同时, 白炭黑-橡胶材料的原位合成技术将为橡胶补强提供新的思路, 并会改善橡胶加工工艺.

(i) 低成本白炭黑. 气相法白炭黑对设备要求较高, 能耗大、生产成本低; 而沉淀法白炭黑易形成聚集体, 产品活性低, 补强性能差. 采用液相法工艺, 通过合成控制技术和表面改性, 来获得低成本的高性能白炭黑是众多科研人员的追求和市场的迫切需要.

(ii) 功能化与精细化白炭黑. 由于白炭黑的应用范围广, 具有不同的使用要求, 因此面对聚合物材料结构和性能的需求, 设计和调控白炭黑的表面微观结构粒径、比表面积、官能团和羟基数量及分布等将成为白炭黑制造研究人员的工作重点.

(iii) 白炭黑的高分散性和有机相容性. 生产高质量的HDS和EDS已成为白炭黑行业的追求. 真正的高分散应该是白炭黑在橡胶中能充分体现其纳米特性. 通过对白炭黑表面调控, 可使白炭黑表面极性降低, 提高其分散性与橡胶材料的相容性. 针对不同的聚合物体系, 设计表面改性剂, 实现纳米微粒的分散调控, 可最大限度实现材料的纳米特性, 从而获得理想的力学性能、摩擦学性能、电性能等.

(iv) 白炭黑-橡胶原位合成技术. 白炭黑-橡胶的原位合成技术, 即在橡胶单体聚合的过程中加入白炭黑粒子, 通过进一步的聚合反应制得白炭黑-橡胶纳米复合材料. 该方法使白炭黑能均匀地分散于橡胶基体中, 既保持了白炭黑的原始结构与状态, 又能使白炭黑表面的各种基团充分地、与橡胶分子发生物理或化学作用. 该方法同时也很大程度上改变了橡胶的加工工艺. 采用此工艺, 可通过表面微观结构的调整(修饰剂种类、官能团分布、羟基数量等), 调控纳米微粒与聚合物的界面状态和聚合物聚集态. 纳米微粒与聚合物所形成的材料不是简单的混合状态, 而是在纳米尺度上的杂化, 将成为新型结构的橡胶材料设计的有效途径之一.

参考文献

- 1 Zheng Y, Ning R, Zheng Y, et al. Study of SiO₂ nanoparticles on the improved performance of epoxy and fiber composites. *J Reinf Plast Compos*, 2005, 24: 223-233
- 2 Sun Y, Zhang Z, Wong C P. Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 292: 436-444

- 3 Cochrane H, Lin C S. The effect of fumed silica in RTV-1 silicone rubber sealants. *Rubber Chem Technol*, 1985, 58: 1–8
- 4 Wang L, Zhao S. Study on the structure-mechanical properties relationship and antistatic characteristics of SSBR composites filled with SiO_2/CB . *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 338–345
- 5 Li Y F, Wu X M. Production and development prospect of silica worldwide (in Chinese). *Chem Ind*, 2012, 30: 25–29 [李玉芳, 伍小明. 白炭黑的生产及国内外发展前景. *化学工业*, 2012, 30: 25–29]
- 6 Ma X K, Lee H J, Oh H J, et al. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2010, 358: 172–176
- 7 Zhou J, Chen X M. Status and development trends of precipitated silica for rubber (in Chinese). *Rubber Sci Technol*, 2014, (5): 9–13 [周军, 陈新民. 橡胶用沉淀法白炭黑的现状与发展趋势. *橡胶科技*, 2014, (5): 9–13]
- 8 Rahman I A, Padavettan V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A review. *J Nanomater*, 2012, 11: 2817–2827
- 9 Li X, Cao Z, Zhang Z, et al. Surface-modification *in situ* of nano- SiO_2 and its structure and tribological properties. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 7856–7861
- 10 Zheng L H, Liu Q F, Cheng H F. The present research situation of surface modification of white carbon (in Chinese). *Chin Non-Metal Min Ind Her*, 2008, 1: 12–15 [郑丽华, 刘钦甫, 程宏飞. 白炭黑表面改性研究现状. *中国非金属矿工业导刊*, 2008, 1: 12–15]
- 11 Zhang B J, He L Z. Preliminary discussion of interaction mechanism between Si69 modified silica and natural rubber (in Chinese). *Carbon Black Ind*, 1992, 5: 26–30 [张碧俊, 何立中. 白炭黑偶联剂 Si69 及天然胶相互作用机理的初步探讨. *炭黑工业*, 1992, 5: 26–30]
- 12 Liu Q Z, Zhao H G, Hu H H, et al. Properties of solution polymerized styrene-butadiene rubber reinforced with surface modified silica (in Chinese). *China Synth Rubber Ind*, 2014, 37: 144–148 [刘全章, 赵洪国, 胡海华, 等. 表面改性白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的性能. *合成橡胶工业*, 2014, 37: 144–148]
- 13 Shen M, Zhao S G. Effect of coupling agent on properties of silica Z1165MP filled SSBR/BR compound (in Chinese). *Spec Purpose Rubber Prod*, 2012, (6): 13–18 [沈梅, 赵树高. 硅烷偶联剂对白炭黑 Z1165MP 填充 SSBR/BR 性能的影响. *特种橡胶制品*, 2012, (6): 13–18]
- 14 Yu X W, Chen Y. Surface modification technology of silica (in Chinese). *J Guangzhou Univ*, 2002, 1: 12–16 [于欣伟, 陈姚. 白炭黑的表面改性技术. *广州大学学报*, 2002, 1: 12–16]
- 15 Li X H, Cao Z, Liu F, et al. A novel method of preparation of superhydrophobic nanosilica in aqueous solution. *Chem Lett*, 2006, 35: 94–95
- 16 Li X H, Li Q H, Zhang Z J, et al. Synthesis, characterization and tribological properties of a reactable nano-silica. *Tribology*, 2005, 25: 499–503
- 17 Jasionowski T, Krysztafkiewicz A. Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2002, 207: 49–58
- 18 He K, Chen H G. Surface modification of silica prepared by carbonation method with polyethylene glycol (in Chinese). *Chem React Eng Technol*, 2002, 22: 181–184 [何凯, 陈宏刚. 聚乙二醇对碳酸化法白炭黑的表面改性研究. *化学反应工程与工艺*, 2006, 22: 181–184]
- 19 Ma X K, Lee H J, Oh H J, et al. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2010, 358: 172–176
- 20 Yao Y. Study of the influence about surface active agent to carbonation white carbon (in Chinese). *Tianjin Chem Ind*, 2006, 20: 36–37 [姚英. 表面活性剂对碳化法制备白炭黑的影响研究. *天津化工*, 2006, 20: 36–37]
- 21 Uraneck C A, Zelinski R P. Silicon-containing polymers. *USA Patent*, 3,244,664, 1966-04-05
- 22 Yoshinaga K, Yokoyama T, Sugawa Y, et al. Preparation of monodispersed polymer-modified silica particles by radical polymerization using silica colloid and introduction of functional groups on the composite surface. *Polym Bull*, 1992, 28: 663–668
- 23 Bachmann S, Wang H Y, Albert K, et al. Graft polymerization of styrene initiated by covalently bonded peroxide groups on silica. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 309: 169–175
- 24 Park J T. Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers. *J Ind Eng Chem*, 2010, 16: 517–522
- 25 Chen K L, Zhao Y H, Yuan X Y. Chemical modification of silica: Method, mechanism, and application (in Chinese). *Prog Chem*, 2013, 25: 153–165 [陈凯玲, 赵蕴慧, 袁晓燕. 二氧化硅粒子的表面化学修饰: 方法、原理及应用. *化学进展*, 2013, 25: 153–165]
- 26 Zhang Y L, Gao S L. *Nanometer Modifier for Material* (in Chinese). Beijing: National Defence Industrial Press, 2004. 129–135 [张玉龙, 高树理. 纳米改性剂. 北京: 国防工业出版社, 2004. 129–135]
- 27 Achilleos D S, Vamvakaki M. End-grafted polymer chains onto inorganic nano-objects. *Materials*, 2010, 3: 1981–2026
- 28 Tai Y L, Qian J S, Zhang Y C, et al. Study of surface modification of nano- SiO_2 with macromolecular coupling agent (LMPB-g-MAH). *Chem Eng J*, 2008, 141: 354–361
- 29 Li X W, Wang G C, Li X X. Surface modification of nano- SiO_2 particles using polyaniline. *Surf Coat Technol*, 2005, 197: 56–60

- 30 Zhou H J. Surface functionalization and its characterization of SiO₂ nanoparticles (in Chinese). *J Zhongkai Univ Agrotech Coll*, 2007, 20: 36–41 [周红军. 纳米二氧化硅表面功能化及其表征. 仲恺农业技术学院学报, 2007, 20: 36–41]
- 31 Jesionowski T, Bula K, Janiszewski J, et al. The influence of filler modification on its aggregation and dispersion behaviour in silica/PBT composite. *Compos Interfaces*, 2003, 10: 225–227
- 32 Tsubokawa N, Ichioka H, Satoh T, et al. Grafting of “dendrimer-like” highly branched polymer onto ultrafine silica surface. *React Funct Polym*, 1998, 37: 75–82
- 33 Etienne M, Walcarius A. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*, 2003, 59: 1173–1188
- 34 OuYang Z H. Surface modification of nano-SiO₂ and its application study in butyl rubber (in Chinese). Master Dissertation. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2005 [欧阳兆辉. 纳米二氧化硅的改性及其在丁基橡胶中应用研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉科技大学, 2005]
- 35 Li X W, Wang G C, Li X X. Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline. *Surf Coat Technol*, 2005, 197: 56–60
- 36 Shit S C, Shah P. A review on silicone rubber. *Natl Acad Sci Lett India*, 2013, 36: 355–365
- 37 Zhuang Q P. Reinforcing mechanism of silicone rubber (in Chinese). *Mater Mech Eng*, 2004, 28: 46–48 [庄清平. 纳米 SiO₂ 粒子链对硅橡胶的补强机理. 机械工程材料, 2004, 28: 46–48]
- 38 Zheng Q H, Liu F, Li X H, et al. Study on properties of silicon rubber enforced by DNS-Silica nanoparticules (in Chinese). *Polym Mater Sci Eng*, 2007, 23: 139–142 [郑秋红, 刘丰, 李小红, 等. 可分散性纳米二氧化硅补强硅橡胶的性能. 高分子材料科学与工程, 2007, 23: 139–142]
- 39 Duan X J, Wu L M, Yang B Y. The development of the fumed silica and its application in silicone rubber (in Chinese). *World Rubber Ind*, 2004, 31: 17–21 [段先健, 吴利民, 杨本意. 气相白炭黑的发展及其在硅橡胶中的应用. 世界橡胶工业, 2004, 31: 17–21]
- 40 Ren Y Z, Yang Y, Cheng L J, et al. Effect of different modifiers on properties of fumed silica reinforced damping silicone rubber (in Chinese). *Silicone Mater*, 2014, 28: 157–161 [任玉柱, 杨岩, 程丽君, 等. 改性剂种类对白炭黑补强阻尼硅橡胶性能的影响. 有机硅材料, 2014, 28: 157–161]
- 41 Yan F, Zhang X, Liu F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica. *Compos Pt B Eng*, 2015, 75: 47–52
- 42 Chen D Z, Yi S P, Fang P F, et al. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using octa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker. *React Funct Polym*, 2011, 71: 502–511
- 43 Chen D, Yi S, Wu W, et al. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using vinyl-POSS derivatives as cross linking agents. *Polymer*, 2010, 51: 3867–3878
- 44 Cochrane H, Lin C S. The effect of fumed silica in RTV-1 silicone rubber sealants. *Elastomerics*, 1985, 117: 35
- 45 Chen M H, Zhao Q, Luo S K, et al. Effects of silica on the rheological and mechanical properties of the RTV silicone rubber foam (in Chinese). *Elastomerics*, 2011, 21: 15–19 [陈美华, 赵祺, 罗世凯, 等. 白炭黑对 RTV 硅橡胶泡沫材料流变性能和力学性能的影响. 弹性体, 2011, 21: 15–19]
- 46 Yan F H. The study on the silicon rubber and liquid silicon rubber filled with surface modification nano-silica (in Chinese). Master Dissertation. Kaifeng: Henan University, 2015 [闫发辉. 表面修饰纳米二氧化硅在混炼硅橡胶和液体硅橡胶中的应用研究. 硕士学位论文. 开封: 河南大学, 2015]
- 47 Yao L. The application of silica in tire and its prospect (in Chinese). *Adv Rubber Technol*, 2003, 7: 7–10 [姚琳. 白炭黑在轮胎中的应用及前景. 现代橡胶技术, 2003, 7: 7–10]
- 48 Philippe C. Highly dispersible silicas in tires. *Tire Technol Int*, 2000, 6: 43–45
- 49 Ma H B, Ning Y S, Zhu C Y, et al. The relation between the chemical index of precipitated silica and the physical property of rubber material (in Chinese). *Inorg Chem Ind*, 2005, 36: 46–48 [马慧斌, 宁延生, 朱春雨, 等. 沉淀法白炭黑化学指标与胶料物理性能的关系. 无机盐工业, 2005, 36: 46–48]
- 50 Huang J M. The application of high dispersion in the tyre of precipitated silica (in Chinese). *Tire Ind*, 2001, 21: 482–489 [黄家明. 高分散性沉淀法白炭黑在轮胎中的应用研究. 轮胎工业, 2001, 21: 482–489]
- 51 Liu L, Zhang L Q, Feng Y X, et al. The development of green tire research (in Chinese). *Rubber Ind*, 1999, 4: 245–248 [刘力, 张立群, 冯予星, 等. 绿色轮胎研究的发展. 橡胶工业, 1999, 4: 245–248]
- 52 Wang M J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem Technol*, 1998, 71: 520–589
- 53 Wang M J. Effect of filler-elastomer interaction on tire tread performance. Part III. *KGK Kautsch Gummi Kunstst*, 2008, 61: 159–167
- 54 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. *Compos Pt A Appl Sci Manuf*, 2014, 62: 52–59

- 55 Huang J M. Application of white carbon in tire sidewall (in Chinese). Rubber Ind, 1996, 7: 403–408 [黄家明. 白炭黑在典型胎侧胶料中的应用. 轮胎工业, 1996, 7: 403–408]
- 56 Liu L, Zhang F Z, Mao Y Y, et al. The preparation method of highly dispersed silica/rubber nanocomposites. PRC Patent, CN102585309-A, 2012-07-18
- 57 Zhang Z J, Cao Z, Li X H, et al. The Preparation method of nano silica particles. PRC Patent, CN1704452-A, 2005-12-07
- 58 Li X H, Cao Z, Liu F, et al. Reactive nano silicon particles. PRC Patent, CN1666954-A, 2005-09-14
- 59 Li X H, Zhang Y, Zhang Z J. A reactive silica nanoparticles. PRC Patent, CN1666953-A, 2005-09-14
- 60 Xu Q, Chen F, Li X, et al. The effect of surface functional groups of nanosilica on the properties of polyamide 6/SiO₂ nanocomposite. Pol J Chem Technol, 2013, 15: 20–24
- 61 Shu H, Liu K, Liu F, et al. Improving mechanical properties of poly(vinyl chloride) by doping with organically functionalized reactive nanosilica. J Appl Polym Sci, 2013, 129: 2931–2939
- 62 Li R R. The preparation and properties of nano hybrid material of unsaturated polyester resin research by *in situ* polymerization (in Chinese). Master Dissertation. Kaifeng: Henan University, 2013 [李瑞瑞. 原位聚合不饱和聚酯树脂纳米杂化材料的制备与性能研究. 硕士学位论文. 开封: 河南大学, 2013]

Modification of silica and the effect on application of rubber

ZHANG XiaoBing¹, ZHANG HongYing², YAN FaHui¹, LI XiaoHong¹ & DING Tao²

¹Engineering Reserch Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475001, China;

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, China

Silica is an amorphous material that consist of silicon and oxygen atoms in a tetrahedral arrangement interconnected to form a non-regular three-dimensional network of Si–O–Si bonds with silanol groups (Si–OH) present inside the structure and on the surface. As to rubber fillers, silica is of fundamental importance in many rubber applications. However, on the surface of silica, there are massive silanol groups, leading to the strong polarity of silica. The highly polar silica has a poor compatibility with the non-polar rubber matrix, which results in the weak interaction between the silica and rubber matrix. Meanwhile, conventional silica cannot be easily dispersed in the non-polar rubber due to the poor compatibility. Good dispersion of silica in rubber matrix to achieve proper reinforcement effect remains a major issue for the external silica loading in rubber matrix. Therefore, in order to eliminate the drawbacks of silica and improve the compatibility between silica and rubber molecules, it is necessary to reduce the concentration of silanol groups on the surface of silica through surface medication before use, otherwise the incorporation of silica will make no contribution to the improvement of rubber performance. This paper mainly summarizes the effects of the types of modifying agents, the modified process and the interactions mechanism between silica and polymer matrix on the dispersibility and reinforcing efficiency of silica particles. At the same time, the effect of silica prepared with different modified ways on the properties of silicone rubber and tire rubber was also discussed. In addition, the review forecasted that the silica with low cost, high dispersion, functionalization and refinement will be the main development trend in the future. It must be pointed out that with the appearance and development of green tire, the structure design and surface modification of silica have been extensively attracted more attention. Particularly, liquid phase *in-situ* surface-modification technique can be applied to fabricate high-performance silica with a cost-effective manner in the three kinds of modified methods including wet modification process, the dry process and liquid phase *in-situ* surface modification. The mechanism of liquid phase *in-situ* surface modification mainly has two aspects. On the one hand, high dispersible nano-silica or high reactive nano-silica is feasibly prepared by introducing different organic modified agent in the surface of inorganic nanoparticles with combined chemical bonds at the beginning stage of preparation of nanoparticles. On the other hand, in order to ensure the dispersion of nanoparticles with original particle morphology in polymer matrix, the surface microstructure of the nanoparticles can be effectively changed by using various modified functional groups and controlling the modifier dosage. Rubber materials with high performance prepared through *in-situ* synthetic technology is easily fabricated by directly introducing nano-silica in the polymerization process of rubber, which will be an effective way to design new structure of the rubber materials.

white carbon, modification methods, silicone rubber, green tire rubber, *in situ* synthesis technology

doi: 10.1360/N972015-00734