

Study on the Preparation of SiO_2 / NR Composite

Xia Jinxin Wu Lingli*

Hainan University, Haikou

Abstract: In this paper, the preparation method of nano- SiO_2 / NR composite was studied. The effect of the amount of silane coupling agent Si69 and nano- SiO_2 on the mechanical properties and aging properties of nano- SiO_2 NR composite. The results show that the mechanical properties and aging resistance of nano SiO_2 NR composites prepared by emulsion co coagulation method are better than those of nano- SiO_2 NR composites prepared by mechanical blending. After adding Si69, the mechanical properties and aging resistance of nano- SiO_2 NR composite were improved. The mechanical properties and aging resistance of NR were improved by adding nano- SiO_2 into NR.

Key words: Nano- SiO_2 ; Natural rubber; Composite; Heat-resistant aging property

Received: 2020-04-05; Accepted: 2020-04-20; Published: 2020-04-22

SiO₂/NR 复合材料制备方法研究

夏金鑫 吴伶俐*

海南大学, 海口

邮箱: llwu28374@aliyun.com

摘 要: 本文研究了纳米 SiO₂/NR 复合材料制备方法。硅烷偶联剂 Si69 用量和纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂ NR 复合材料力学性能和老化性能的影响。结果表明, 乳液共凝法制备的纳米 SiO₂ NR 复合材料力学性能和耐老化性能优于机械共混法制备的纳米 SiO₂ NR 复合材料力学性能和耐老化性能。加入 Si69 后, 纳米 SiO₂ NR 复合材料力学性能和耐老化性能得到改善。在天然橡胶中加入纳米 SiO₂, 改善了天然橡胶的力学性能和耐老化性能。

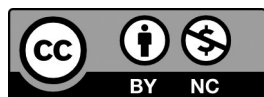
关键词: 纳米 SiO₂; 天然橡胶; 复合材料; 耐老化性能

收稿日期: 2020-04-05; 录用日期: 2020-04-20; 发表日期: 2020-04-22

Copyright © 2020 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



SiO₂ 作为橡胶工业的传统补强剂, 被广泛应用于彩色, 浅色或透明橡胶制品中。目前, 人们对纳米 SiO₂ 增强天然橡胶力学性能进行了大量的研究。赵同建, 汪志芬、蒋利军, 杨雷分别研究了利用纳米 SiO₂ 的前驱体制备纳米 SiO₂ 乳液, 然后再与天然胶乳共混共凝制备纳米 SiO₂ NR 复合材料具有较好的结构, 力学性能和抗耐老性能。同时研究了不同改性剂对纳米 SiO₂ NR 复合材料的改性效果, 研究表明采用 Si69 对纳米 SiO₂ 表面进行改性, 增强了纳米 SiO₂ 与 NR 之间的界面作用, 优化了纳米 SiO₂ NR 复合材料的网络结构。改善了纳米 SiO₂ NR 复合材料的力学性能。罗勇悦先用硅烷偶联剂 KH570 对纳米 SiO₂ 表面进行改性, 再经乳液聚合接枝聚甲基丙烯酸甲酯获得 PMMA-SiO₂ 粒子, 较好地改善了纳米 SiO₂ NR 复合材料的力学性能。本文研究制备方法、硅烷偶联剂 Si69 用量和纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂ NR 复合材料老化性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

天然橡胶 5[#] (中国热带农业科学院加工厂); 新鲜胶乳 (中国热带农业科学院加工厂); 纳米 SiO₂ (安徽敬业纳米科技有限公司); 硅烷偶联剂 Si69 (广州君业偶联剂有限公司); 其他配合剂如硬脂酸、氧化锌、促进剂 DM、促进剂 D、防老化剂 D 和硫磺均为常用橡胶工业配合剂。

1.2 纳米 SiO₂ NR 复合材料的基本配方

NR100 g; 纳米 SiO₂ 变量; 硬脂酸 2.0 g; ZnO 5.0 g; 促 DM 1.5 g; 促 D 0.5 g; 防 D 1.0 g。

1.3 纳米 SiO₂ NR 复合材料的制备

方法 1: 采用常规共混方法, 将硅烷偶联剂 Si69、纳米 SiO₂ 和各种配合剂与 NR 在开放式炼胶机上混炼均匀, 出片停放 6 h, 在硫化仪上测定正硫化时间, 在平板硫化机上硫化 (硫化温度为 140℃)。达硫化时间后即得到纳米 SiO₂ NR

复合材料。

方法 2: 先将硅烷偶联剂配制成溶液, 然后边搅拌边加入纳米 SiO₂, 搅拌 0.5 h 后, 干燥得预处理纳米 SiO₂。在开放式炼胶机上, 按方法 1 制备纳米 SiO₂ NR 复合材料。

方法 3: 先将硅烷偶联剂配制成溶液, 然后边搅拌边加入纳米 SiO₂, 搅拌 0.5 h 后, 在搅拌作用下加入一定量的新鲜天然胶乳, 搅拌 1 h, 均匀后加入一定量的乙酸, 使天然胶乳 / 纳米 SiO₂ 混合液共凝, 将凝块压薄脱水, 干燥。然后与其他配合剂按常规炼胶法混炼均匀, 出片停放 6 h。测定正硫化时间。在平板硫化机上硫化即得到纳米 SiO₂ NR 复合材料。

1.4 纳米 SiO₂ NR 复合材料力学性能测定

将纳米 SiO₂ NR 复合材料裁片, 用 XL-50A 型拉力试验机测定力学性能。300% 定伸应力, 拉伸强度和扯断伸长率, 按 GBT528-92 标准测定, 撕裂强度按 GBT529-91 标准测定。

1.5 纳米 SiO₂ NR 复合材料耐老化性能测定

将试片放在 401A 型老化试验箱中在 100 摄氏度下老化 48 h 后, 取出按 1.4 的方法测定 300% 定伸应力, 拉伸强度, 扯断伸长率和撕裂强度。

实验结果用性能百分变化率表示, 计算公式为: 老化性能百分变化率 = $(A_1 - A_2) / A_1 \times 100\%$ 。

式中 A_1 : 试样老化前的性能测定值; A_2 : 试样老化后的性能测定值。

性能百分变化率越小时, 表明材料的耐热老化性能越好。

2 结果与讨论

2.1 制备方法的影响

2.1.1 制备方法对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能的影响(见表 1)

表 1 制备方法对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能的影响

Table 1 Effect of different preparation methods on the mechanical property of nano-SiO₂/NR composite

| 制备方法 | 方法 1 | 方法 2 | 方法 3 |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| 300% 定伸应力 /MPa | 2.52 | 2.96 | 3.83 |
| 拉伸强度 /MPa | 22.67 | 23.71 | 26.52 |
| 扯断伸长率 /% | 605 | 605 | 620 |
| 撕裂强度 /kN · m ⁻¹ | 40.77 | 46.92 | 52.16 |

方法 1：机械共混时加改性剂；方法 2：纳米 SiO₂ 预改性后机械共混；方法 3：乳液共凝法。

从表 1 可见，制备方法对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能有较大的影响，采用共凝法（方法 3），制备的纳米 SiO₂/NR 复合材料的力学性能较好，采用预处理法（方法 2）的次之，而采用直接共混法（方法 1）的较差。共凝法制备的纳米 SiO₂/NR 复合材料与直接共混法制备的纳米 SiO₂/NR 复合材料相比，300% 定伸应力增加 52%，拉伸强度增加了 17%，扯断伸长率也稍有增加，撕裂强度增加了 28%。采用直接共混法时，由于纳米 SiO₂ 表面上带有羟基基团，表现强的清水性，极性较强，而天然橡胶为疏水性，弱极性，两者的极性差异过大，两者的亲和性较差，再加上。纳米 SiO₂ 粒子较小，在混炼时，纳米 SiO₂ 难于在天然橡胶中分散均匀，分散程度低。另外，在混炼时，由于天然构成的高粘性，一定程度上阻碍了硅烷偶联剂 Si69 向纳米 SiO₂ 粒子表面迁移，使纳米 SiO₂ 表面改性效果受到影响，导致纳米 SiO₂/NR 复合材料的结构和界面作用较差，从而使纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能较差。当使用共凝法时，纳米 SiO₂ 表面得到 Si69 的较好的改性，使纳米 SiO₂ 表面的极性降低，与 NR 的亲合作用增加，并易于分散在 NR 中，提高了纳米 SiO₂ 在 NR 的分散程度。同时，纳米 SiO₂ 表面通过硅烷偶联剂 Si69 的作用，增强了纳米 SiO₂ 与 NR 之间的界面作用，和增强了纳米 SiO₂ 补强作用。从而改善了纳米 SiO₂/NR 复合材料的结构，使纳米 SiO₂/NR 复合材料具

有较好的综合力学性能。而采用方法 2 制备时,可能是纳米 SiO₂ 在 NR 中的分散程度低于共凝法制备时。纳米 SiO₂ 的分散程度,削弱了纳米 SiO₂ 对 NR 的补强作用有所致。

2.1.2 制备方法对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能的影响(见表 2)

表 2 制备方法对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能的影响

Table 2 Effect of different preparation methods on the heat resistant aging property of nano-SiO₂/NR composite

| 制备方法 | 方法 1 | 方法 2 | 方法 3 |
|----------------------------|--------|--------|--------|
| 300% 定伸应力 /MPa | -12.60 | -31.64 | -53.70 |
| 拉伸强度 /MPa | 46.08 | 32.18 | 26.77 |
| 扯断伸长率 /% | 50.92 | 28.90 | 24.63 |
| 撕裂强度 /kN · m ⁻¹ | 44.66 | 27.09 | 25.11 |

方法 1: 机械共混时加改性剂; 方法 2: 纳米 SiO₂ 预改性后机械共混; 方法 3: 乳液共凝法。

从表 2 可见,制备方法对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能也有较大的影响。采用共凝法制备的纳米 SiO₂/NR 复合材料耐老化性能较好,预处理方法次之,采用直接共混法的较差,当采用共凝法时,由于纳米 SiO₂ 在 NR 中的高分散性和较强的界面作用,较好地发挥了纳米 SiO₂ 作为抗老化剂的作用。从而提高了纳米 SiO₂/NR 复合材料的耐热老化性能。

2.2 硅烷偶联剂用量的影响

2.2.1 硅烷偶联剂用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能的影响(见表 3)

表 3 硅烷偶联剂 Si69 用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能的影响

Table 3 Effect of dosage of si69 on the mechanical property of nano-SiO₂/NR composite

| Si69 用量 /% | 0.0 | 5.0 | 7.5 | 10.0 | 12.5 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 300% 定伸应力 /MPa | 2.41 | 2.90 | 3.52 | 3.83 | 3.90 |
| 拉伸强度 /MPa | 19.41 | 21.68 | 23.66 | 26.52 | 25.80 |
| 扯断伸长率 /% | 660 | 640 | 640 | 620 | 620 |
| 撕裂强度 /kN · m ⁻¹ | 25.80 | 41.70 | 44.05 | 52.16 | 49.33 |

方法 1：机械共混时加改性剂；方法 2：纳米 SiO₂ 预改性后机械共混；方法 3：乳液共凝法。

从表 3 可见，Si69 的加入改善了纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能，随着 Si69 用量的增加，纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能和耐老化性能也随着增加，而复合材料的扯断伸长率随着下降。当 Si69 用量达 10.0% 后，连续增加 Si69 用量，复合材料的综合力学性能有下降的趋势。在未改性的纳米 SiO₂/NR 复合材料中，由于纳米 SiO₂ 表面的强亲水性，使纳米 SiO₂ 在 NR 中的分散程度降低，以及纳米 SiO₂ 与 NR 之间的弱界面作用，导致纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能较低。而加入了 Si69 后，纳米 SiO₂ 表面的羟基与 Si69 水解生成的端羟基形成化学作用和氢键作用，使纳米 SiO₂ 表面吸附了一层 Si69 改性层，纳米 SiO₂ 表面的亲水性减弱，疏水性增强，纳米 SiO₂ 粒子与 NR 的相溶性得到了改善，有利于纳米 SiO₂ 在 NR 中的分散。提高了纳米 SiO₂ 的分散程度。同时，纳米 SiO₂ 表面的 Si69 层上的 -S-S-S-S 基团，在硫化过程中与 NR 产生交联作用，从而增强了纳米 SiO₂ 与 NR 之间的界面作用，从而优化了纳米 SiO₂/NR 复合材料的结构，改善纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能。随着 Si69 用量的增加，Si69 的这种作用越明显。当 Si69 用量达 10.0% 时，Si69 的这种作用更显著，使纳米 SiO₂/NR 复合材料的力学性能较好。当 Si69 用量达 12.5% 时，过量的 Si69 使纳米 SiO₂ 与天然橡胶的界面作用减弱，同时多余的 Si69 对天然橡胶的硫化产生不利的影响，从而使纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能下降。

2.2.2 硅烷偶联剂用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能的影响
(见表 4)

表 4 硅烷偶联剂 Si69 用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能的影响

Table 4 Effect of dosage of si69 on the heat resistant aging property of nano-SiO₂/NR composite

| Si69 用量 /% | 0.0 | 5.0 | 7.5 | 10.0 | 12.5 |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 300% 定伸应力 /MPa | -0.57 | -17.06 | -40.65 | -53.70 | -55.03 |
| 拉伸强度 /MPa | 56.22 | 41.78 | 28.90 | 26.77 | 24.69 |
| 扯断伸长率 /% | 29.16 | 27.60 | 25.03 | 24.63 | 22.84 |
| 撕裂强度 /kN · m ⁻¹ | 34.07 | 30.56 | 28.22 | 25.11 | 24.88 |

方法 1: 机械共混时加改性剂; 方法 2: 纳米 SiO₂ 预改性后机械共混; 方法 3: 乳液共凝法。

从表 4 可见, 在试验范围内, 随着 Si69 的用量增加, 纳米 SiO₂/NR 复合材料耐热老化性能变化百分率随着降低, 表明复合材料的耐热老化性能越好。主要因为, Si69 改性作用使纳米 SiO₂ 与 NR 的相容性得到改善, 纳米 SiO₂ 的高分散性, 使纳米 SiO₂ 不存在受热聚积点, 以及纳米 SiO₂ 与天然橡胶的强界面作用, 改善材料的网络结构, 降低了热量及氧的吸收, 同时 Si69 水解生成的羟基可以提供还原氧, 终止天然橡胶在热氧化中产生的自由基, 从而提高纳米 SiO₂/NR 复合材料的耐热老化作用。

2.3 纳米 SiO₂ 用量的影响

2.3.1 纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能的影响 (见表 5)

表 5 纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料力学性能的影响

Table 5 Effect of dosage of nano-SiO₂ on the mechanical property of nano-SiO₂/NR composite

| 纳米 SiO ₂ 用量 / 份 | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 300% 定伸应力 /MPa | 1.82 | 2.26 | 3.13 | 3.83 | 5.08 | 6.82 |
| 拉伸强度 /MPa | 19.93 | 22.18 | 24.01 | 26.52 | 26.13 | 24.32 |
| 扯断伸长率 /% | 710 | 660 | 640 | 620 | 605 | 580 |
| 撕裂强度 /kN · m ⁻¹ | 32.33 | 39.10 | 44.82 | 52.16 | 55.76 | 59.54 |

方法 1: 机械共混时加改性剂; 方法 2: 纳米 SiO₂ 预改性后机械共混; 方法 3: 乳液共凝法。

从表 5 可见, 随着纳米 SiO₂ 用量的增加, 纳米 SiO₂/NR 复合材料的力学性能, 300% 定伸应力, 撕裂强度随着增加, 当复合材料的拉伸强度在纳米 SiO₂ 用量为 30 份时, 达到最大值。而复合材料的扯断拉伸也随之下降。这是因为, 经改性剂改性的纳米 SiO₂ 加入, 纳米 SiO₂ 与天然橡胶之间的界面作用增强, 改变了天然橡胶的网络结构, 纳米 SiO₂ 通过界面的作用对天然橡胶产生补强作用, 改善了复合材料的力学性能。当纳米 SiO₂ 用量达到 30 份时, 纳米 SiO₂ 对天然橡胶的补强作用较显著, 从而使复合材料具有较好的综合力学性能。但当纳米 SiO₂

用量超过 30 份后, 由于纳米 SiO₂ 在天然橡胶中的分散性降低, 恶化了复合材料的结构, 导致复合材料的拉伸强度降低。

2.3.2 纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能的影响
(见表 6)

表 6 纳米 SiO₂ 用量对纳米 SiO₂/NR 复合材料老化性能的影响

Table 6 Effect of dosage of nano-SiO₂ on the heat resistant aging property of nano-SiO₂/NR composite

| 纳米 SiO ₂ 用量 / 份 | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 300% 定伸应力 /MPa | -16.38 | -37.12 | -37.04 | -49.13 | -46.34 | -39.78 |
| 拉伸强度 /MPa | 85.58 | 33.60 | 31.53 | 26.18 | 28.13 | 38.40 |
| 扯断伸长率 /% | 46.20 | 41.43 | 39.22 | 38.55 | 39.13 | 45.80 |
| 撕裂强度 /kN · m ⁻¹ | 67.64 | 48.02 | 34.51 | 28.49 | 30.06 | 37.77 |

方法 1: 机械共混时加改性剂; 方法 2: 纳米 SiO₂ 预改性后机械共混;
方法 3: 乳液共凝法。

从表 6 可见, 在天然橡胶中加入改性的纳米 SiO₂, 复合材料的拉伸强度, 300% 应力和拉断伸长撕裂都比天然橡胶硫化胶有较大的提高, 复合材料的耐热老化性能有了较大的改善。纳米 SiO₂ 具有较好的耐老化作用。在天然橡胶中加入纳米 SiO₂ 后纳米 SiO₂ 阻滞了天然橡胶大分子链的热运动及空气在天然橡胶中的扩散, 同时, 纳米 SiO₂ 表面的羟基 Si69 水解生成羟基形成化学结合而钝化端羟基, 减少了端羟基“回咬”反应引起的降解, 从而改善了复合材料的耐热老化性能。试验中发现, 但是当 SiO₂ 化硅用量超过 30 份时, 复合材料的耐热老化性能有所降低。

3 结论

(1) 制备方法不同对纳米 SiO₂ NR 复合材料性能有较大的影响, 采用共凝法时, 复合材料是有较好的力学性能和耐老化性能, 采用预处理直接共混法时, 复合材料的性能次之, 而采用直接共凝法时复合材料的性能较差。

(2) 纳米 SiO₂ 经硅烷偶联剂 Si69 改性后, 改善了纳米 SiO₂ NR 复合材料的力学性能和耐热老化性能, 随着 Si69 用量的增加, 复合材料的力学性能和耐热

老化性能随之改善,当 Si69 用量超过 10.0% 后,复合材料的力学性能有所降低。

(3) 纳米 SiO₂ 的用量与纳米 SiO₂ NR 复合材料的性能有较大的影响关系。纳米 SiO₂ 的加入,改善了复合材料的力学性能和耐老化性能。当纳米 SiO₂ 用量为 30 份时,纳米 SiO₂/NR 复合材料具有较好的综合力学性能和耐老化性能。

参考文献

- [1] 赵同建. 硅酸钠 / 天然胶乳化剂纳米 SiO₂ NR 复合材料的研究 [D]. 华南热带农业大学, 2004.
- [2] 赵同建, 符新, 王江, 等. 纳米 SiO₂ NR 复合材料制备新工艺的研究 [J]. 弹性体, 2004 (4): 30-33.
- [3] 汪志芬, 符新, 黄伟峰, 等. 溶胶 - 凝胶法制备 SiO₂ NR 复合材料的力学性能 [J]. 热带农业科学, 2008 (2): 30-33.
- [4] 汪志芬, 符新, 邓晟, 等. 工业水玻璃制备复合材料的研究 [J]. 弹性体, 2007 (6): 21-24.
- [5] 蒋利军, 符新, 李光, 等. 纳米 SiO₂ NR 复合材料微光结构的分析和探讨 [J]. 弹性体, 2009 (4): 52-56.
- [6] 蒋利军. , 溶胶共沉法制备纳米 SiO₂ NR 复合材料的研究 [D]. 海南大学, 2009.
- [7] 杨蕾. 纳米 SiO₂ NR 复合材料结构与性能的研究 [J]. 海南大学, 2011.
- [8] 杨蕾, 林华, 汪志芬, 等. 不同制备方法对纳米 SiO₂ NR 复合材料力学性能的影响 [J]. 化学工程师, 2011 (4): 7-10.
- [9] 杨蕾, 林华, 张可喜, 等. 不同改性剂对纳米 SiO₂ NR 复合材料结构与力学性能的影响 [J]. 材料学报, 2011 (25): 174-176.
- [10] 罗勇悦, 邱权芳, 冯春芳, 等. 乳胶共混天然橡胶 / SiO₂ 纳米复合材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (6): 52-54.
- [11] 周宏斌. 董方清. 偶联剂 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响 [J]. 橡胶工业, 1997, 44 (10): 597-599.
- [12] 陈美, 敖宁建, 陈鹰, 等. 改性粘土对天然橡胶 / 粘土复合材料抗氧化性能的影响 [J]. 热带作物学报, 2001, 22 (3): 1-5.