复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第5期 10月 2013年
Vol. 30 No. 5 October 2013

文章编号：1000-3851(2013)05-0001-08

表面接枝防老剂的白炭黑在天然橡胶中的应用

潘其维*，王兵兵，陈朝晖

（华南理工大学 材料科学与工程学院，聚合物成型加工工程教育部重点实验室，广州 510640）

摘 要： 为了提高白炭黑与橡胶的相容性，同时防止防老剂的挥发，采用γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷与对氨基二苯胺(PPDA)的反应物对白炭黑进行表面改性，得到表面接枝防老剂的白炭黑。将改性白炭黑应用于天然橡胶(NR)中考察其增强与防老性能，并与炭黑/NR、未改性白炭黑/NR和Si69改性白炭黑/NR复合材料相比较(均添加防老剂4020)。结果表明，改性白炭黑/NR复合材料的焦烧时间延长，硫化时间缩短，白炭黑在橡胶中的分散性提高，同时具备更出色的力学性能。随着表面接枝防老剂含量的增加，改性白炭黑/NR复合材料的拉伸强度和撕裂强度比未改性白炭黑和Si69改性白炭黑/NR均有大幅提高。当接枝的PPDA含量达到5.27%(与白炭黑的质量比)时，其拉伸强度比未改性白炭黑/NR提高了90%，比Si69改性白炭黑/NR提高了73%，并接近炭黑/NR；其撕裂强度是未改性白炭黑/NR的5倍，Si69改性白炭黑/NR的2.5倍，炭黑/NR的2倍。另外，表面接枝防老剂的白炭黑/NR复合材料具有优异的抗热氧、抗臭氧和湿热老化性能；其抗臭氧老化性能优于添加通用防老剂4020的对比复合材料。

关键词： 白炭黑；表面改性；天然橡胶；防老剂；增强

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Application of antioxidant functionalized silicas in natural rubber

PAN Qiwei*, WANG Bingbing, CHEN Zhaohui

(Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Antioxidant functionalized silica was designed and prepared from N-phenyl-1, 4-phenylenediamine (PPDA), (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane and silica to improve the dispersion of silica in the rubber matrix and to avoid the volatility and extractability of the antioxidants. The reinforcement and antioxidation effects of the modified silica in natural rubber (NR) were studied and compared with those of carbon black/NR, neat silica/NR and Si69 modified silica/NR (the latter three composites added with N-(1, 3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1, 4-phenylenediamine (4020) as antioxidant). The results show that the use of antioxidant functionalized silica can prolong the scorch time, shorten the optimum curing time, improve the dispersion of silica in NR network, and improve the mechanical properties of the composites. The tensile strength and tear strength of the antioxidant functionalized silica/NR increase with increasing PPDA grafting content. When the PPDA content reaches 5.27% (mass fraction to silica), its tensile strength increases 90% and 73% to those of the neat silica/NR and Si69 modified silica/NR, respectively, and is closed to that of the carbon black/NR; its tear strength is 5, 2.5 and 2 times of those of neat silica/NR, Si69 modified silica/NR and carbon black/NR, respectively. Furthermore, the antioxidant functionalized silica/NR composites show great resistance in thermal oxidative ageing and damp heat ageing. Their stability is improved in ozone ageing compared with those used 4020 as antioxidant.

Keywords: nano SiO_2; surface modification; natural rubber; antioxidant; reinforcement

收到初稿日期： 2012-10-22；**收到修改稿日期：** 2013-02-20；**网络出版时间：** 2013-03-28 15:35:09
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130328.1535.003.html
基金项目： 国家自然科学基金青年项目(21004022)；广东省自然科学基金博士启动项(10451064101005083)
通讯作者： 潘其维，讲师，主要从事弹性体研究 E-mail：panqw@scut.edu.cn

随着绿色轮胎的发展，白炭黑已成为业内竞相研究的对象。由白炭黑增强的轮胎具有优秀的抗湿滑能力，而最重要的是其滚动阻力比炭黑增强的轮胎减小 30%，节省油耗约 7%～9%[1]。但是白炭黑表面具有大量的硅羟基，导致其具有酸性、吸湿性及亲水性[2-5]。因此当白炭黑填充到橡胶中时，会延迟硫化并且在橡胶中形成聚集体从而影响增强效果。为解决此问题，往往同时添加硅烷偶联剂以对白炭黑进行表面改性，增加其与橡胶基体的相容性。双-[γ-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)是目前最常用的一种硅烷偶联剂[6]。双[(三乙氧基硅烷基)-丙基]二硫化物(Si75)、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷(A-189)等也比较常用。近年来，美国康普顿公司开发了新一代硅烷偶联剂(3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷)(NXT)，其性能更加优异[7]。从以上产品的结构可见，目前应用于白炭黑表面改性的硅烷偶联剂功能较为单一，只在结构中引入硫原子，以期在硫化过程中把白炭黑键接于橡胶网络中，进而改善其分散性。如果能把一些功能性基团引入到硅烷偶联剂中，则在改善白炭黑增强性能的同时使其表面功能化，可以在一定程度上简化橡胶的配方。

橡胶除了需要增强外，还有一个重要问题就是防止老化。通常通过添加胺类或者酚类等抗氧剂延长橡胶制品的使用寿命，但是这些防老剂会从制品中挥发、迁移，从而丧失防护效果[8-11]。目前解决的办法包括使用反应性、接枝型或大分子型防老剂[12-16]。它们的共同点是使具有防老性能的官能团键接到橡胶大分子中，从而避免防老剂的挥发，以延长制品使用寿命[17]。

针对上述白炭黑及防老剂在使用中存在的缺点，本文作者提出以硅烷偶联剂 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(A187)与对氨基二苯胺(PPDA)反应，得到防老偶联剂，之后与白炭黑反应，得到表面接枝防老化官能团的白炭黑，以期在改善白炭黑表面特性的同时使其具备突出的防老性能，并对改性白炭黑的增强性能及防老性能进行了全面研究。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

天然橡胶(NR)：3L 标准胶，泰国；白炭黑：VN3 GR，Evonik Degussa 公司，比表面积为 175 m^2/g；炭黑：N330，苏州宝化炭黑有限公司；改性白炭黑：实验室自制；氧化锌、硬脂酸、N-环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、硫磺、防老剂 4020、偶联剂 Si69：工业级，广州金昌盛科技有限公司；γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(A-187)：98%，Acros；对氨基二苯胺(PPDA)：95%，阿拉丁试剂上海公司。

1.2　表面接枝防老剂白炭黑及改性白炭黑/天然橡胶的制备

A-187 与 PPDA 进行开环反应即得到防老偶联剂。秤取 1.0 g 白炭黑分散于 95%的乙醇溶液中并超声 15 min。秤取一定量的防老偶联剂，于室温下在 95%乙醇水溶液中磁力搅拌水解 20 min，之后加入到白炭黑中，并继续超声分散 20 min。将混合物在氮气保护下回流 3 h，旋干溶剂，所得固体在 50 ℃真空烘箱中处理 6 h。之后用无水乙醇多次洗涤，除去未接枝到白炭黑表面的防老偶联剂。将最后所得的产物在真空烘箱中干燥备用。

炭黑/NR、未改性白炭黑/NR、Si69 改性白炭黑/NR 和表面接枝防老剂白炭黑/NR 的配方见表 1。将天然橡胶在双辊开炼机上薄通 5 次，然后放入 Haake 转矩流变仪塑炼 1 min，初始温度为 90 ℃，转速 30 $r \cdot min^{-1}$，在转子持续转动的条件下加入填料，混炼 6 min 后倒出混合物。混合物停放 12 h 后在开炼机上塑炼并调大辊距至包辊，然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂 CZ 及硫磺，混合均匀后打包打卷各 3 次，再薄通 6 次后将辊距调至 1 mm 出片。混合物停放 24 h 后采用硫化仪测试其硫化特性并在平板硫化机上硫化，硫化温度 150 ℃。

表 1　炭黑/天然橡胶(NR)(1)、未改性白炭黑/NR(2)、Si69 改性白炭黑/NR(3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR(4～6)的配方

Table 1　Formulations in the carbon black/natural rubber (NR) (1), neat silica/NR (2), Si69 modified silica/NR (3) and antioxidant functionalized silica/NR (4 to 6)

Compounds	1	2	3	4	5	6
NR	100	100	100	100	100	100
VN3	0	50	50	0	0	0
M-VN3	0	0	0	50	50	50
N330	50	0	0	0	0	0
ZnO	4	4	4	4	4	4
Stearic Acid	2	2	2	2	2	2
CZ	1	1	1	1	1	1
Sulfur	2	2	2	2	2	2
Si69	0	0	4	0	0	0
4020	1.5	1.5	1.5	0	0	0

Note: M-VN3 is the antioxidant functionalized silica; The amounts of antioxidant coupling agent used to modify the silica surface are 10.6%, 14.2% and 17.8% (mass fraction to silica) for formula 4, 5 and 6, and the corresponding grafting content of PPDA is 3.37%, 4.23% and 5.27% (mass fraction to silica), respectively.

1.3 材料测试与表征

热失重分析(TGA)采用德国耐驰公司生产的TG209 F1型热重分析仪进行。测试的温度区间为30～900 ℃，升温速率20 ℃·min^{-1}，在空气气氛中进行。

采用美国ALPHA TECHNOLOGLES公司的RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描测试：温度60 ℃、频率1 Hz、应变振幅0.7%～400%。

按照GB/T 528－1998测试硫化胶试片的定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率，拉伸速度为500 mm·min^{-1}；按照GB/T 529－1999测定撕裂强度；按照GB/T 531－1999测定Shore A型硬度。

硫化后复合材料的热氧老化性能按照GB/T 3512－2001在高铁检测仪器有限公司的GT－7017－NL型电热老化试验箱进行测试，老化温度100 ℃，老化时间分别为3、4、5、6天。

硫化后复合材料的臭氧老化性能按照GB/T 7762－2003在高铁检测仪器有限公司的GT－0500型的臭氧老化试验箱进行测试，老化温度为40 ℃，臭氧浓度50×10^{-8}，静态拉伸20%，老化时间分别为6、10、17、24 h。

硫化后复合材料的湿热老化性能按照GB/T 15905－1995在高铁检测仪器有限公司的GDS－100型耐低温湿热试验箱进行测试，老化温度为70 ℃，湿度为90%，老化时间分别为3、6、9、12天。

2 结果与讨论

2.1 表面接枝防老剂的白炭黑的结构

图1为表面接枝防老剂白炭黑的结构示意图。其详细的制备方法和表征数据见文献[18]。图2为未改性白炭黑及三种表面接枝防老剂白炭黑的TGA曲线。其中，30～200 ℃的热失重对应于白炭黑表面物理吸附水的完全去除。可见，白炭黑表面接枝防老剂后表面物理吸附水量减少。根据未改性白炭黑200～900 ℃的热失重(Δm)及其比表面积(s)可以计算白炭黑表面的羟基含量，公式为

$n_{OH}=(\Delta m\times2\times6.023\times10^{23})/18s$ [19]

从图2数据可得，本文中使用的沉淀法白炭黑羟基含量为13.2个OH/nm^2，略大于文献[19]中使用的品种(n_{OH}＝12.5个OH/nm^2)。改性白炭黑的接枝率亦可从200～900 ℃的热失重数据计算。本文4、5、6号配方中选用的三种改性白炭黑，其表面接枝率(即白炭黑表面羟基改性比)分别为9.5%、12.0%、14.9%，对应的对氨基二苯胺(PPDA)含量分别为3.37%、4.23%、5.27%(与白炭黑的质量比)。

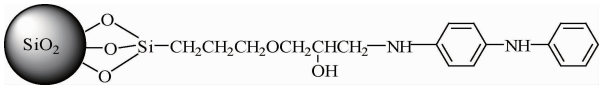

图1 表面接枝防老剂白炭黑的结构示意图

Fig. 1 Structure of the antioxidant functionalized silica

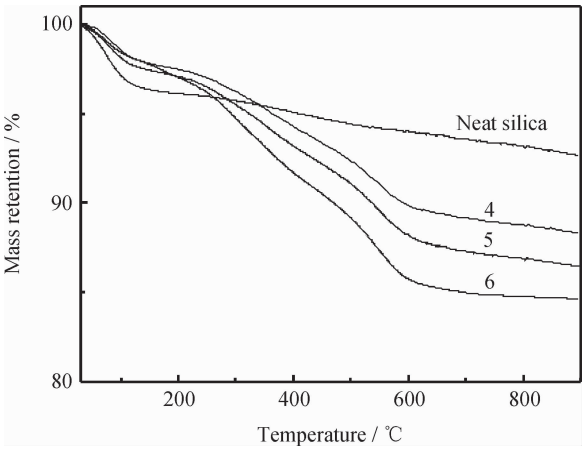

图2 未改性白炭黑与表面接枝防老剂白炭黑的TGA曲线(Air，20 ℃·min^{-1})

Fig. 2 TGA curves of the neat silica and the antioxidant functionalized silica (Air，20 ℃·min^{-1})

2.2 表面接枝防老剂白炭黑/NR复合材料的硫化特性

表2为炭黑/NR和白炭黑/NR复合材料的硫化特性。可以看出，未改性白炭黑/NR具有最大的最低转矩M_L，而炭黑/NR的最小。对于表面接枝防老剂白炭黑/NR，其最低转矩略大于Si69改性白炭黑/NR，并随着接枝防老剂含量的增加，M_L逐渐减小，当防老剂含量达到5.27%时，其最低转矩较2号配方降低了44%，表明硅烷偶联剂的使用均能降低复合材料的加工黏度。

表面接枝防老剂白炭黑/NR的焦烧时间较未改性白炭黑/NR延长，但是短于Si69改性白炭黑/NR。而其正硫化时间大大缩短，只有未改性白炭黑/NR的40%左右，远远优于Si69改性白炭黑/NR，而接近于炭黑/NR。白炭黑表面具有强极性，自身极易团聚而使复合材料的转矩增加。另外，表面强极性的羟基的存在使白炭黑对硫化配合剂的吸附增加，导致硫化效率降低。使用硅烷偶联剂对其表面进行改性，可以降低白炭黑表面的极性，使其

表 2　炭黑/NR (1)、未改性白炭黑/NR (2)、Si69 改性白炭黑/NR (3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR (4～6)的硫化特性

Table 2　Rheometric characteristics of carbon black/NR (1), neat silica/NR (2), Si69 modified silica/NR (3) and antioxidant functionalized silica/NR (4 to 6)

Property	1	2	3	4	5	6
M_H/(dN·m)	32.3	49.6	28.5	39.7	40.5	41.5
M_L/(dN·m)	6.2	21.8	9.7	15.9	13.7	12.2
T_{s2}/s	93	21	242	50	130	130
T_{c10}/s	95	23	231	55	135	134
T_{90}/s	238	807	862	483	364	320

Note: M_H and M_L are the maximum and minimum torque values, respectively; T_{s2} and T_{c10} correspond to the start of curing, while T_{90} indicates the optimum curing time.

在橡胶基体中的分散性提高，复合材料的转矩降低，同时减少对促进剂等的吸附，间接地提高硫化效率。而表面接枝防老剂的白炭黑，由于其表面含有弱碱性的胺类物质，所以其 NR 复合材料的硫化效率大幅提高。

2.3　Payne 效应

图 3 为 60 ℃下炭黑/NR 和白炭黑/NR 复合材料的弹性模量 G' 对应变的依赖性。可以看出，复合材料的 G' 随应变振幅增大而减小，呈现出通常称为 Payne 效应的典型非线性行为[20-21]。未改性白炭黑/NR 呈现出最明显的 Payne 效应，在小应变下弹性模量远远高于其他配方，与其具有较高的转矩相一致。表面接枝防老剂白炭黑/NR 的 Payne 效应大大减弱，并随着接枝防老剂含量的增加，G' 有小幅度的减少，并接近 Si69 改性白炭黑/NR 的 G' 值。对于表面改性白炭黑/NR，由于白炭黑表面被硅烷偶联剂包覆，表面极性大大降低，填料聚集体数目明显减少，尺寸减小，填料在橡胶基体中的分散性得到了提高，因此即使在小应变作用下，其弹性模量也明显低于未改性白炭黑胶料。

2.4　复合材料力学性能分析

硫化后，炭黑/NR 和白炭黑/NR 复合材料的力学性能如表 3 所示。可以看出，炭黑/NR 具有最高的拉伸强度，30.9 MPa；而表面接枝防老剂白炭黑/NR 随着接枝防老剂含量的增加，拉伸强度提高，6 号试样拉伸强度为 29.8 MPa，比未改性白炭黑/NR 提高了近 90%，而且远远大于 Si69 改性白炭黑/NR，基本达到了与炭黑同一个水平的增强效

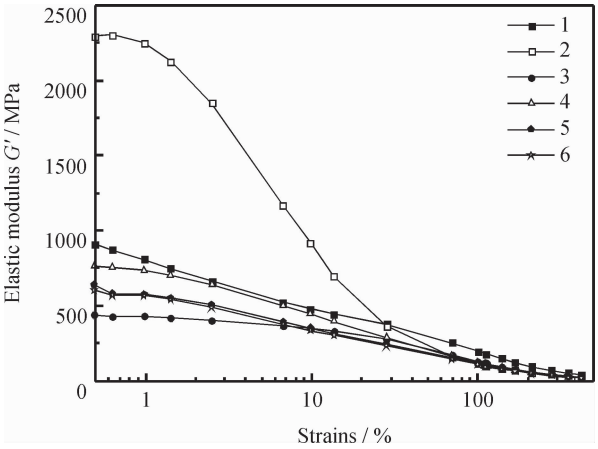

图 3　炭黑/NR(1)、未改性白炭黑/NR(2)、Si69 改性白炭黑/NR(3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR(4～6)的弹性模量 G' 与应变的关系曲线

Fig. 3　Curves of elastic modulus G' versus strains of carbon black/NR(1), neat silica/NR(2), Si69 modified silica/NR(3) and antioxidant functionalized silica/NR(4 to 6)

果。Si69 改性白炭黑/NR 的拉伸强度较未改性白炭黑/NR 仅有 14%的性能提高，这可能与配方中没有添加硫化促进剂二苯胍(DPG)有关。拉伸强度的数据表明，使用表面接枝防老剂白炭黑作为 NR 的增强填料，可以不添加 DPG，起到简化胶料配方和降低成本的作用。另外，表面接枝防老剂白炭黑/NR 复合材料的撕裂强度较对比复合材料有大幅度提升，当接枝的防老剂含量为 5.27%时，复合材料的撕裂强度为未改性白炭黑/NR 的 5 倍，Si69 改性白炭黑/NR 的 2.5 倍，炭黑/NR 的 2 倍。

炭黑/NR 在拥有较高拉伸强度的同时具有最低的拉断伸长率，Si69 改性白炭黑/NR 的拉断伸长率与其相当。而表面接枝防老剂的白炭黑/NR 的拉断伸长率远大于 Si69 改性白炭黑/NR，仅次于未改性白炭黑/NR。

300%定伸应力往往作为判断橡胶-填料相互作用力大小的一个依据，从表 3 中可以看出，未改性白炭黑/NR 的数值为 3.2 MPa，白炭黑表面接枝防老剂后复合材料的定伸应力略有增加。而 Si69 改性白炭黑由于可以在硫化过程中键接到橡胶大分子中，从而具有较大的 300%定伸应力。炭黑胶料的 300%定伸应力为 13.4 MPa，远远超过了其他配方，因此炭黑拥有较好的增强效果。

表 3　硫化后炭黑/NR (1)、未改性白炭黑/NR (2)、Si69 改性白炭黑/NR (3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR (4～6)的力学性能

Table 3　Mechanical properties of carbon black/NR (1), neat silica/NR (2), Si69 modified silica/NR (3) and antioxidant functionalized silica/NR (4 to 6)

Property	1	2	3	4	5	6
Tensile strength/MPa	30.9	15.7	17.2	23.6	28.4	29.8
Tear strength/(kN·m^{-1})	54.6	19.3	42	27.7	77.2	106
Modulus at 100%/MPa	3.6	1.3	2.3	1.3	1.4	1.5
Modulus at 300%/MPa	13.4	3.2	7.0	3.0	3.5	3.8
Elongation at break/%	568	825	568	753	744	721
Permenent set/%	28	64	33	36	42	40

2.5　白炭黑/NR 抗热氧老化性能

图 4 为炭黑/NR 和白炭黑/NR 复合材料的拉伸强度、拉伸强度变化率、拉断伸长率变化率和硬度变化量随热氧老化时间变化的关系曲线。从图 4(a)、4(b)可以看出，随着老化时间的延长，炭黑/NR 及表面接枝防老剂白炭黑/NR 复合材料拉伸强度呈不断减小的趋势。并随接枝防老剂含量的增加，复合材料的拉伸强度维持在较高量值。当老化时间长达 3 天后，6 号试样的拉伸强度大于炭黑/NR，且变化率小于炭黑/NR，表明其具有更加优异的抗热氧老化性能。对于未改性白炭黑/NR 和 Si69 改性白炭黑/NR，其拉伸强度在老化 3 天后保持不变或有所增强，主要原因是吸附在白炭黑表面的硫化剂被释放，发生了后续硫化，因此性能有所提高，在图 4(b)中表现为拉伸强度变化率较其他配方小。Si69 改性白炭黑/NR除了防老剂及后

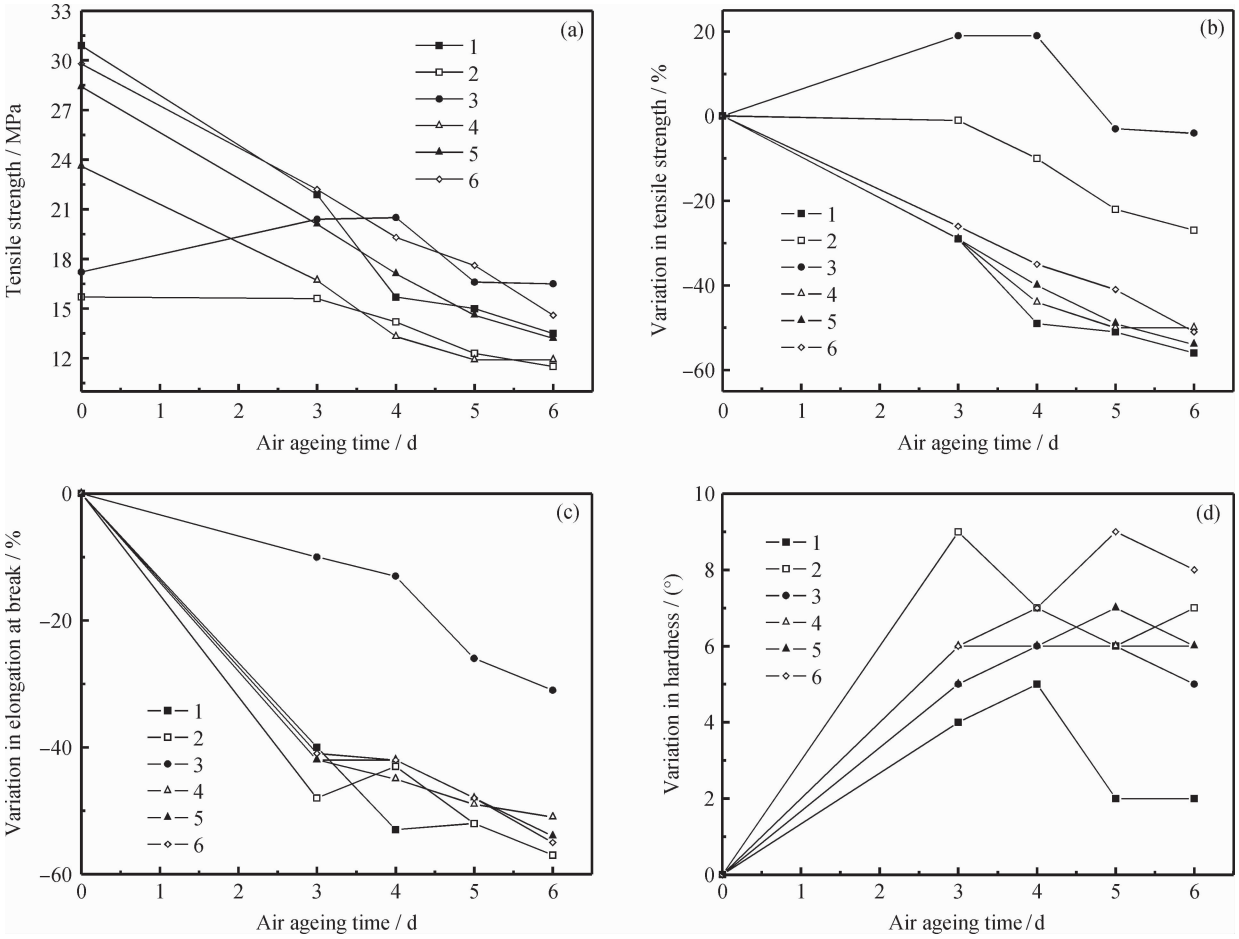

图 4　炭黑/NR(1)、未改性白炭黑/NR(2)、Si69 改性白炭黑/NR(3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR(4～6)的力学性能随热氧老化时间变化的关系曲线

Fig. 4　Properties of carbon black/NR(1), neat silica/NR(2), Si69 modified silica/NR(3) and antioxidant functionalized silica/NR(4 to 6) versus thermo-oxidative ageing time

续硫化发挥功效外，还可能因为 Si69 的平衡硫化作用，在老化 6 天后性能较好。尽管如此，对于表面接枝防老剂白炭黑/NR，由于防老剂是通过化学键接到白炭黑表面，在高温作用下不易挥发，因此 6 号试样在老化后的拉伸强度基本大于添加防老剂 4020 的配方，表明表面接枝防老剂的白炭黑不仅增强性能优异，并且防老化性能也比较优异。

拉断伸长率的变化也可作为硫化胶老化性能的重要指标。从图 4(c)可以看出，虽然表面接枝防老剂白炭黑/NR 的拉伸强度与炭黑/NR 相当，但是其拉断伸长率远大于后者，并且在老化后拉断伸长率的变化率也始终小于后者。未改性白炭黑/NR 的性能变化率与 6 号试样相当。添加 Si69 的硫化胶，由于 Si69 的作用，因此拉断伸长率变化率相对较小，表现出最优异的耐热氧老化性能。

对于硬度的变化(图 4(d))，所有的曲线均显示出先增大后减小的趋势，原因是老化初始阶段复合材料进行了后续的硫化反应，交联密度提高，因此硬度增大；随着老化时间的延长，由于 NR 为聚异戊二烯结构，在热氧的作用下容易发生降解老化，表现为制品发黄变黏，因此硬度下降。表面接枝防老剂白炭黑/NR 的硬度在老化 5 天后才开始下降，而炭黑/NR 及未改性白炭黑/NR 均在之前就出现较大幅度降解，表明表面接枝防老剂白炭黑具有比防老剂 4020 更加突出的防护性能。3 号试样由于 Si69 在硫化及老化过程中与基体形成单硫键或者双硫键，其抗老化性能较多硫键好，因此老化时间长达 5 天后硬度才开始下降。

以上数据表明，表面接枝防老剂白炭黑/NR 复合材料具有较优异的耐热氧老化性能，并随着防老偶联剂用量的增加，耐热氧老化性能提高。

2.6　白炭黑/NR 抗臭氧老化性能

尽管大气中的臭氧浓度很低，但是臭氧对硫化胶性能的影响是不容忽视的。图 5 分别为炭黑/NR 和白炭黑/NR 复合材料的拉伸强度变化率和断裂伸长率变化率随臭氧老化时间变化的关系曲线。可以看出，对于表面接枝防老剂的白炭黑/NR，臭氧对其破坏主要发生在前几个小时，在 6 h 后，其拉伸强度变化极小，而拉断伸长率也维持在较高水平。并且拉伸强度变化率及拉断伸长率变化率也是所有配方中变化最小的，表明其在臭氧的作用下性能较对比复合材料更加稳定。

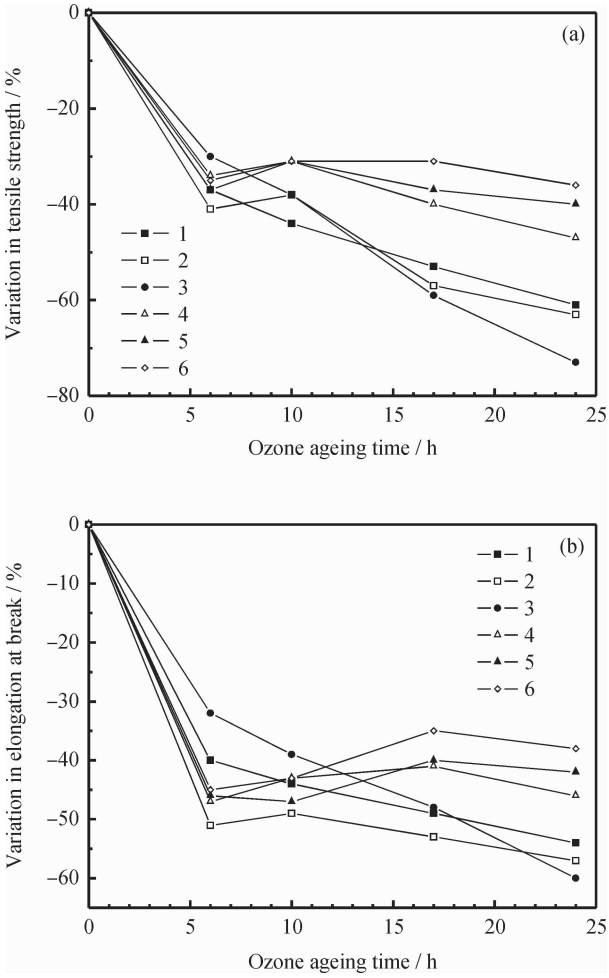

图 5　炭黑/NR(1)、未改性白炭黑/NR(2)、Si69 改性白炭黑/NR(3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR(4～6)的拉伸强度变化率(a)和拉断伸长率变化率(b)随臭氧老化时间变化曲线

Fig. 5　Variation in tensile strength (a) and in elongation at break(b) of the carbon black/NR(1), neat silica/NR(2), Si69 modified silica/NR(3) and antioxidant functionalized silica/NR(4 to 6) versus ozone ageing time

对于其他配方，随着臭氧老化时间的延长，拉伸强度和拉断伸长率都持续下降。而在热氧老化中表现优异的 Si69 改性白炭黑/NR，在臭氧老化过程中因温度较低不足以提供足够的能量使 Si69 发挥作用，因此其性能也低于表面接枝防老剂的白炭黑/NR。这表明排除了 Si69 作用之后，尽管接枝在白炭黑的表面似乎缺乏了迁移到橡胶制品表面的能力，但是因其通过化学键合作用接枝到白炭黑表面，更耐挥发及抽出，因此其抗臭氧老化能力明显优于添加防老剂 4020 的复合材料。

2.7　白炭黑/NR 抗湿热老化性能

橡胶制品除了需要具备出色的耐热氧、臭氧老

化性能，由于经常在雨雪天气或潮湿环境中使用，因此其耐湿热老化性能也显得特别重要。图 6 为炭黑/NR 和白炭黑/NR 复合材料的拉伸强度、拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率随湿热老化时间变化的关系曲线。可以看出，在比热氧老化条件温和的湿热老化下，各配方试样的力学性能都有不同程度的升高，在老化时间长达 9 天后，后续硫化基本完成，因此性能开始下降。虽然所有配方试样的性能变化趋势一致，但是对于表面接枝防老剂的白炭黑/NR，当防老剂含量大于 4.23%时，其拉伸强度在老化后均优于添加防老剂 4020 的复合材料。在长时间湿热老化后，随着接枝防老剂含量的增加，拉伸强度和拉断伸长率的变化率越小。试样 6 的拉伸强度变化率在老化 9 天前均优于 Si69 改性白炭黑/NR。

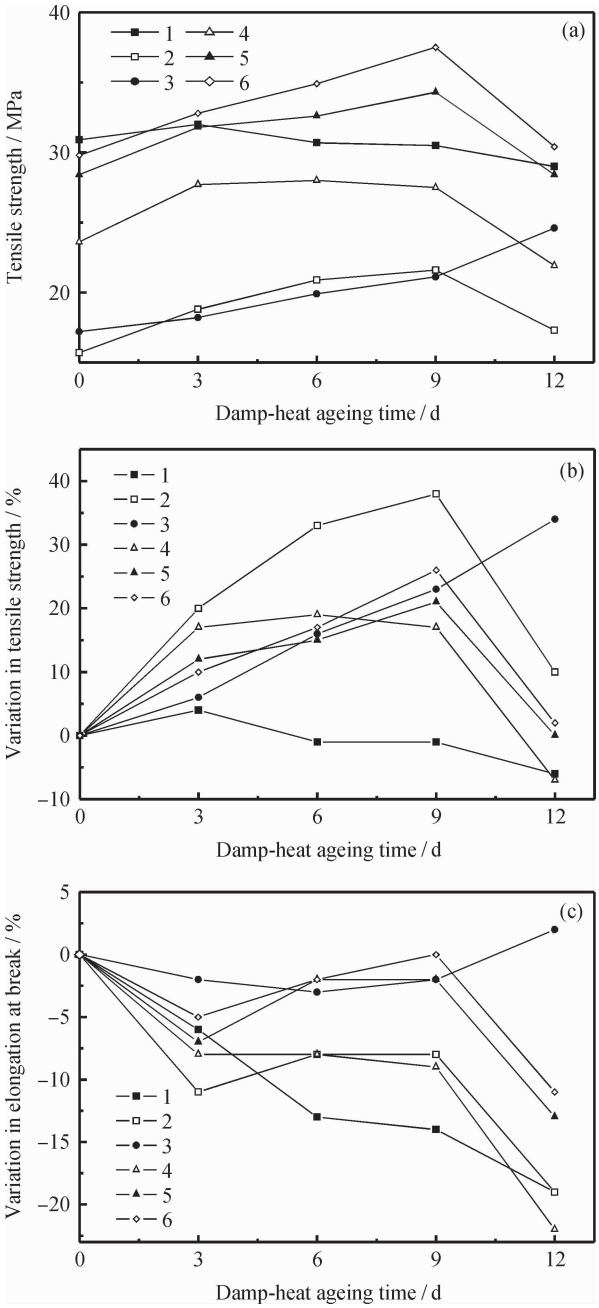

图 6 炭黑/NR(1)、未改性白炭黑/NR(2)、Si69 改性白炭黑/NR(3)和表面接枝防老剂白炭黑/NR(4～6)的力学性能随湿热老化时间变化曲线

Fig. 6 Properties of carbon black/NR(1), neat silica/NR(2), Si69 modified silica/NR(3) and antioxidant functionalized silica/NR(4 to 6) versus damp-heat ageing time

3 结 论

（1）表面接枝防老剂的白炭黑在天然橡胶(NR)中的分散性得到改善。随着接枝防老剂含量的增加，其 NR 基复合材料的拉伸强度和撕裂强度相比未改性白炭黑/NR 或经 Si69 改性的白炭黑/NR 都有大幅提高。当接枝防老剂含量为 5.27%(与白炭黑的质量比)时，表面接枝防老剂/NR 的拉伸强度远远大于经 Si69 改性的白炭黑/NR，而基本与炭黑/NR 相同。其撕裂强度为未改性白炭黑/NR 的 5 倍，Si69 改性白炭黑/NR 的 2.5 倍，炭黑/NR 的 2 倍。

（2）各种炭黑/NR 复合材料在热氧、臭氧及湿热老化结束后，力学性能均有不同程度的降低。其中，添加 4020 作为防老剂的炭黑/NR 力学性能恶化最快，Si69 改性白炭黑/NR 耐热氧老化性能较好。在更长的老化时间下，表面接枝防老剂白炭黑/NR 具有更好的防护性能。其耐臭氧老化性能尤其突出，明显优于添加防老剂 4020 的复合材料。

（3）表面接枝防老剂的白炭黑应用于 NR 中，可以简化复合材料配方，同时具有提高其加工性能、力学性能和耐老化性能的多重作用。

参考文献：

[1] 李剑波，杜孟成，郑崇纳，等.绿色轮胎用白炭黑的研发方向[J].橡胶科技市场，2009，7(12)：10-12.
Li Jianbo, Du Mengcheng, Zheng Chongna, et al. Development trend of silica for green tire [J]. China Rubber Science and Technology Market, 2009, 7(12): 10-12.

[2] Wolff S, Görl U, Wang M J, et al. Silica-based tread compounds [J]. European Rubber Journal, 1994, 176(1): 16-19.

[3] Hair M L, Hertl W. Acidity of surface hydroxyl groups [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(1): 91-94.

[4] Hockey J A, Pethica B A. Surface hydration of silicas [J]. Transactions of the Faraday Society, 1961, 57: 2247-2262.

[5] 徐苏华，古　菊，罗远芳，等. 纳米微晶纤维素对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报，2011，28(6)：39-44.
Xu Suhua，Gu Ju，Luo Yuanfang，et al. Influence of nanocrystalline cellulose on SiO_2/natural rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(6)：39-44.

[6] Ansarifar A，Wang L，Ellis R J，et al. Enhancing the mechanical properties of styrene - butadiene rubber by optimizing the chemical bonding between silanized silica nanofiller and the rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science，2007，105(2)：322-332.

[7] Yan H X，Tian G H，Sun K，et al. Effect of silane coupling agent on the polymer - filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR [J]. Journal of Polymer Science，Part B：Polymer Physics，2005，43(5)：573-584.

[8] Sulekha P B，Joseph R，Manjooran K B. New oligomer-bound antioxidants in natural rubber/polybutadiene rubber and natural rubber/ styrene-butadiene rubber blends [J]. Journal of Applied Polymer Science，2004，93(1)：437-443.

[9] Angert L G，Zenchenko A I，Kuzminskii A S. Volatilization of phenyl - 2 - naphthylamine from rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology，1961，34(3)：807-815.

[10] Spacht R B，Hollingshead W S，Bullard H L，et al. Volatility of antioxidants and antiozonants Ⅰ：Pure compounds in absence of rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology，1964，37(1)：210-220.

[11] Thörnblom K，Palmlf M，Hjertberg T. The extractability of phenolic antioxidants into water and organic solvents from polyethylene pipe materials - Part 1 [J]. Polymer Degradation and Stability，2011，96(10)：1751-1760.

[12] Sulekha P B，Joseph R，George K E. Studies on polyisobutylene bound paraphenylene diamine antioxidant in natural rubber [J]. Polymer Degradation and Stability，1999，63(2)：225-230.

[13] Sulekha P B，Joseph R，Madhusoodanan K N，et al. New oligomer-bound antioxidant for improved flex crack resistance and ozone resistance [J]. Polymer Degradation and Stability，2002，77(3)：403-416.

[14] Sulekha P B，Joseph R，Prathapan S. Synthesis and characterization of chlorinated paraffin wax - bound paraphenylenediamine antioxidant and its application in natural rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science，2001，81(9)：2183-2189.

[15] Liauw C M，Allen N S，Edge M，et al. The role of silica and carbon- silica dual phase filler in a novel approach to the high temperature stabilization of natural rubber based composites [J]. Polymer Degradation and Stability，2001，74(1)：159-166.

[16] El-Wakil A E A，Barakat M A. Study of the effect of natural rubber- graft - *o* - aminophenol on the thermal stability and mechanical properties of nitrile rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science，2011，119(4)：2461-2467.

[17] 丁著明，刘丽湘，王　玲. 反应型聚合物稳定剂的研究进展 [J]. 精细与专用化学品，2006，14(11)：5-9.
Ding Zhuming，Liu Lixiang，Wang Ling. Research progress on reactive stabilizers for polymers [J]. Fine and Specialty Chemicals，2006，14(11)：5-9.

[18] Pan Q W，Wang B B，Chen Z H，et al. Reinforcement and antioxidation effect of antioxidant functionalized silica in styrene-butadiene rubber [J]. Materials & Design，2013，50：558-565.

[19] Bertora A，Castellano M，Marsano E，et al. A new modifier for silica in reinforcing SBR elastomers for the tyre industry [J]. Macromolecular Materials and Engineering，2011，296：455-464.

[20] Payne A R. The dynamic properties of carbon black - loaded natural rubber vulcanizates [J]. Journal of Polymer Science，1962，6(19)：57-62.

[21] Payne A R，Whittaker R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers [J]. Rubber Chemistry and Technology，1971，44(2)：440-478.