

一种硅烷偶联剂的合成及其 在白炭黑/天然橡胶复合材料中的应用*

潘其维** 王兵兵 周 瑛 赵建青

(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 采用 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,制备得到一种具有防老化功能的硅烷偶联剂,并通过 $^1\text{H-NMR}$ 、IR 和 MS 对其结构进行表征.之后,将不同用量的硅烷偶联剂用于原位改性白炭黑制备防老化功能化白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料,并与相应的炭黑/NR、未改性白炭黑/NR 及双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si69)改性白炭黑/NR 在加工性能、增强性能和防老化性能方面进行对比.硫化特性数据表明,防老偶联剂的添加使复合材料的黏度降低,最大扭矩增加,正硫化时间缩短.动态黏弹性性能显示,改性后白炭黑的分散性得到明显提高.复合材料的力学性能先随防老偶联剂用量的增加而提高,之后到达平台.当防老偶联剂的用量大于或等于白炭黑质量的10.8%时,复合材料的拉伸强度与炭黑/NR、Si69改性白炭黑/NR 相当,远大于未改性白炭黑/NR 的强度;而其撕裂强度都大于3种对比复合材料.经过100℃下不同天数的热氧老化后,添加防老偶联剂的复合材料表现出良好的性能保持率,优于添加防老剂4020的3种对比材料,表明防老偶联剂具有更好的防护效果.

关键词 防老化, 硅烷偶联剂, 白炭黑表面改性, 白炭黑/NR 复合材料

随着全球石油储量的日益减少,寻找其它含量丰富的填料来代替炭黑在橡胶补强方面的作用显得尤为重要.因此白炭黑、蒙脱土及高岭土等成为近来研究的热点^[1-4].

沉淀法白炭黑是由硅酸盐酸解而制得,是一种极具发展前景的橡胶增强填料^[5].当它应用于轮胎胎面胶时,可以提高抗湿滑能力,降低滚动阻力^[6].但是,沉淀法白炭黑表面含有大量羟基,这导致它具有较高的酸性、吸湿性以及亲水性^[7-9].因此未经处理的白炭黑添加于橡胶中时,就会出现硫化时间延长,交联程度降低等问题^[10].为了克服白炭黑的各种缺点,目前采用比较多的就是用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行改性,从而达到降低白炭黑表面极性,增加与橡胶相容性的目的.而橡胶工业中使用的硅烷偶联剂几乎全是含硫硅烷偶联剂,特别是多硫硅烷偶联剂.因为在应用时,含硫硅烷偶联剂中的烷氧基与白炭黑表面的硅羟基结合,而硫则与橡胶结合,形成牢固的网络结构.该类产品主要品种包括:双- $[\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si-69)^[11]、双- $[\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]二硫化物(Si-75)^[12].传统含硫硅烷偶

联剂 Si69 在使用中需要混炼温度高,易引起胶料焦烧,并存在胶料气孔率较高的弊端.为此,美国康普顿公司开发了新一代硅烷偶联剂 NXT^[13],德国赛公司开发了硅烷偶联剂 VP-Si-363^[14].它们能在一定程度上克服 Si69 的缺点.上述橡胶用硅烷偶联剂的结构都以改善橡胶/填料相互作用为单纯目的,假如能够在偶联剂的一端接枝其他的官能团,就能在提高白炭黑补强性能的同时赋予其相应的功能.可是关于这方面工作的报道很少.贾红兵等^[15]报道,含氨基硅烷偶联剂 KH-550、KH-792 能提高白炭黑/SBR 复合材料的力学性能和抗热老化性能.可是由于配方本身就添加了防老剂 4010NA,所以这 2 种硅烷偶联剂本身是否对复合材料具有热氧防护效果还有待研究.

天然橡胶(NR)是应用最广泛的通用橡胶,但其分子结构中过多的双键导致制品很容易老化.防老剂的应用大大延长了橡胶的使用寿命,但一般防老剂容易挥发和迁移,这不仅使得制品性能变差,同时也污染环境,危害人类健康^[16].目前,针对防老剂挥发和迁移的问题,一般是采用大分子防老剂、链段接枝或者反应性防老剂来解决,已

* 2013-05-31 收稿,2013-07-25 修稿;国家自然科学基金青年基金(基金号 21004022)和广州市重点实验室建设项目(项目号 2012-224-7)资助.

** 通讯联系人, E-mail: panqw@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13189

有很多论文对它们展开了详细的论述^[17~21].

本课题组已经就如何提高白炭黑在天然橡胶中的分散性以及解决防老剂的挥发和迁移问题,设计并合成了表面接枝防老剂的白炭黑.它对丁苯橡胶和天然橡胶都有较好的增强和防老化作用^[22, 23].可是此种利用化学改性方法合成的改性白炭黑,合成相对复杂,不利于大量生产.本文对其合成方法进行了改进,合成得到一种硅烷偶联剂——防老偶联剂,然后通过橡胶加工过程中原位添加的方法,将它接枝到白炭黑表面,制备出防老功能化白炭黑/NR 复合材料.对该白炭黑/NR 复合材料的动态黏弹性能、力学性能以及老化性能进行了研究,并与相应的炭黑/NR、未改性白炭黑/NR 及双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si69)改性白炭黑/NR 进行了对比.结果表明,该硅烷偶联剂具有双重功效,使白炭黑的补强性能和复合材料的防老化性能均大幅提高.并且由于使用该硅烷偶联剂的复合材料不须添加防老剂,起到简化配方的作用.

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),泰国 3L 标准胶;氧化锌、硬脂酸、硫磺、促进剂 CZ、促进剂 D、防老剂 4020 以及硅烷偶联剂 Si69 由广州金昌盛科技有限公司提供;白炭黑, VN3, 德国赛中国青岛;炭黑 N330, 亿博瑞特种炭黑化工有限公司; 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 试样制备

1.2.1 防老偶联剂的合成

通过本课题组之前所进行的工作,采用 A187 和 PPDA 等量的反应体系,即控制 A187 与 PPDA 的反应摩尔比为 1:1,即可得到相应的目标产物.准确称取一定量的反应物加入到三口烧瓶中,通入氮气,在 130 ℃ 恒温油浴中磁力搅拌 3 h(反应全程氮气保护),即得到产物.¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 0.70 (t, 2H, SiCH_2), 1.73 (m, 2H, SiCH_2CH_2), 3.11 (m, 1H, NHCH_2), 3.24 (m, 1H, NHCH_2), 3.38 ~ 3.47 (m, 5H, OCH_2CH_2 , OCH_2CH , OCH_2CH), 3.56 (m, 9H, OCH_3), 4.01 (s, 1H, NHCH_2), 5.44 (s, 1H, ArNHAr), 6.60 ~ 6.68 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{H}$), 6.76 ~ 6.87 (m, 3H, $\text{Ar}-\text{H}$), 6.94 ~ 7.04 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{H}$), 7.15 ~

7.19 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{H}$). MS: $M + 1$, 421.2147, 422.2173, 423.2164. IR (ν_{max} , cm^{-1}) (KBr pellet): 3461, 3430, 3374, 3047, 3026, 2941, 2841, 1605, 1518, 1310, 1192, 1084, 819.

1.2.2 复合材料的制备

实验采用的配方如表 1 所示.首先将天然橡胶在双辊开炼机上薄通 9 次,薄通后调整挡板距离和辊距,使胶料包辊,加入原位添加防老偶联剂的填料,然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂及硫磺,混合均匀后打包打卷各 3 次,最后薄通 6 次后将辊距调至 1 mm 出片.混合物停放过夜后在平板硫化机上硫化压片,硫化温度 150 ℃,硫化时间为正硫化时间 $t_c 90 + 2$.

No.	0	1	2	3	4	5	6	7
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
VN3	0	50	50	50	50	50	50	50
N330	50	0	0	0	0	0	0	0
SA	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	4	4	4	4	4	4	4	4
S	2	2	2	2	2	2	2	2
CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Si69	0	0	4	0	0	0	0	0
4020	1.5	1.5	1.5	0	0	0	0	0
Antioxidant coupling agent	0	0	0	1.8	3.6	5.4	7.2	9

1.3 分析测试

1.3.1 防老偶联剂的结构表征

¹H-NMR 采用瑞士布鲁克公司的 AVANCE III 400 超导核磁共振谱仪,主频 400 MHz,溶剂为 CDCl_3 . 质谱(MS)由德国布鲁克公司高分辨 LC-Q-TOF 仪器测试.红外(IR)数据由德国布鲁克公司的 Vector 33 傅里叶红外光谱仪测试,试样采用溴化钾压片法制备.

1.3.2 硫化特性测试

采用广东东莞高铁检测仪器有限公司 GT-M2000 型无转子硫化仪测定混炼胶的硫化特性,测试条件为 150 ℃ × 30 min.

1.3.3 RPA 测试

采用美国 ALPHA TECHNOLOGIES 公司的 RPA2000 橡胶加工分析仪对所需测试的混炼胶和硫化胶进行应变扫描测试,混炼胶,温度 60 ℃、频率 1 Hz、应变振幅 0.7% ~ 400%.

1.3.4 力学性能测试

按 GB/T528-1998 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 500 mm·

min⁻¹,按 GB/T529-1999 测定撕裂强度,按 GB/T531-1999 测定邵尔 A 型硬度.

1.3.5 热氧老化性能测试

按照 GB/T3512-2001 测定硫化胶耐热氧老化性能,试验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,老化温度为 100 ℃,老化时间分别为 24、48、72、96 h,到达规定时间后取出试样停放过夜后测定其相关性能.

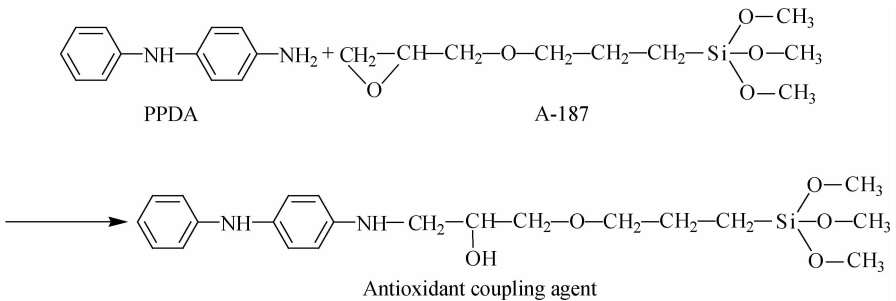


Fig. 1 Synthesis of antioxidant coupling agent

图 2 所示为原料 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (A-187)、对氨基二苯胺 (PPDA) 及产物防老偶联剂的核磁谱图,其中在化学位移为 2.6、2.8 及 3.14 处分别对应 A187 环氧基团中亚甲基及次甲基氢信号峰;化学位移为 3.6 及 5.4 处分别对应 PPDA 中的伯胺及仲胺的信号峰,7.0 附近为苯环上氢原子的信号峰.从产物谱图可以看出,环氧基团上的氢信号峰完全消失,取而代之的是在化学位移为 3.07 及 3.2 处出现的新信号峰,

2 结果与讨论

2.1 防老偶联剂的合成

对氨基二苯胺类衍生物是性能优异的防老剂,因此本文首先设计合成具有此官能团的防老偶联剂,以便在后续加工过程中利用其对白炭黑表面进行原位改性.防老偶联剂的合成路线如图 1 所示,通过氨基与环氧基团的开环反应实现.

它们对应产物中—NH—CH₂—的亚甲基的氢信号峰.其余核磁信号峰的位置和积分都与防老偶联剂结构中的氢原子一一对应.

防老偶联剂的结构还得到高分辨质谱的确认.图 3 所示即为产物的质谱图.防老偶联剂的分子量是 $M = 420.58$,图中 3 个信号峰就是其分子离子峰.

图 4 为防老偶联剂的红外谱图.3461、3430 和 3374 cm⁻¹的吸收对应的是胺基与羟基的伸缩

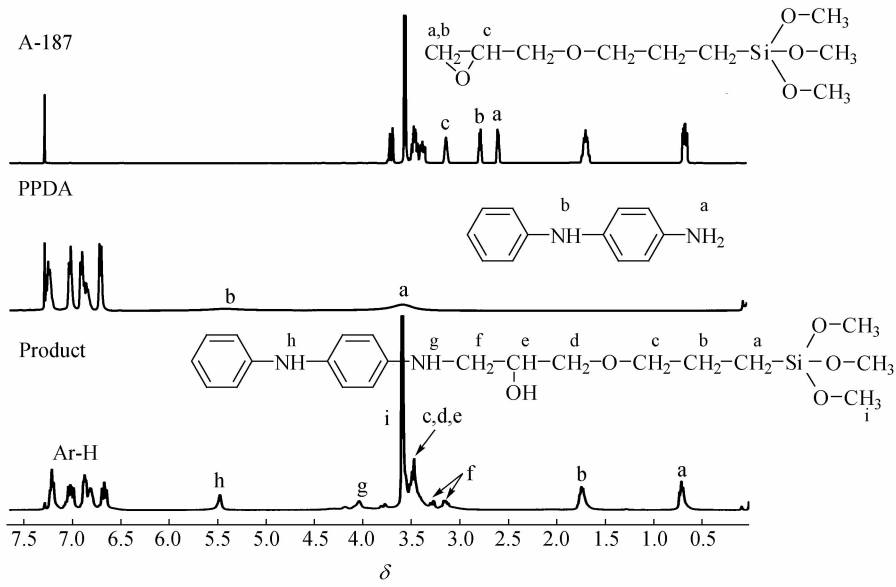


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of A187, PPDA and antioxidant coupling agent

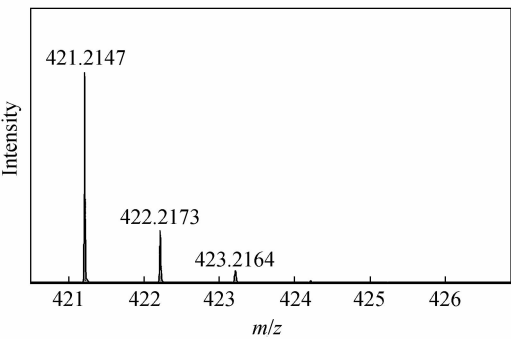


Fig. 3 MS spectrum of the antioxidant coupling agent

振动,3047 和 3026 cm^{-1} 是苯环上 C—H 的伸缩振动,2941 和 2841 cm^{-1} 是烷烃链上的 C—H 伸缩振动,1605 和 1518 cm^{-1} 是苯环的骨架振动.谱图中没有观察到 910 cm^{-1} 处环氧基团的特征吸收,表明 A-187 已完全反应.

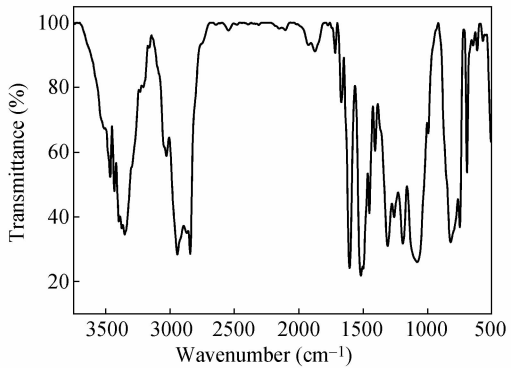


Fig. 4 IR spectrum of the antioxidant coupling agent

核磁、质谱和红外的表征结果表明,通过控制反应温度和原料的投料比,可以实现氨基与环氧基团的等量反应,得到目标防老偶联剂.

2.2 硫化特性分析

合成得到防老偶联剂之后,按照表 1 所示配方制备复合材料.配方 0、1 和 2 分别为炭黑/NR、未改性白炭黑/NR 及双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si69)改性白炭黑/NR,作为性能参比.配方 3~7 为通过原位改性得到的防老功能化白炭黑/NR,其防老偶联剂的用量逐渐增大.

采用无转子硫化仪测试 NR 复合材料的硫化特性,硫化温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,各配方的硫化特性数据如表 2 所示.从中可以看出,未改性白炭黑/NR 复合材料具有最高的最低转矩(ML),而炭黑/NR 复合材料拥有最低的 ML.这是因为未改性白炭黑复合材料中填料形成聚集体,使体系的黏度增大.对于原位添加防老偶联剂的复合材料,随着防

老偶联剂含量的增加,ML 逐渐减小,这是因为添加的防老偶联剂能与填料反应而减轻其聚集的趋势.当防老偶联剂的用量为 14.4% (6 号,与白炭黑的质量比,下同)时,ML 最小,较未改性白炭黑降低了 40%,而防老偶联剂的用量继续增加时 ML 反而有所回升.当防老偶联剂用量大于等于 10.8% (5 号),其改性白炭黑胶料最低转矩值小于 Si69 改性白炭黑胶料.综上,原位添加防老偶联剂对白炭黑进行改性能改善复合材料的加工黏度.

对比各配方的焦烧时间可以看出,炭黑/NR 的焦烧时间最短,其次为 7 号复合材料,而 Si69/NR 的焦烧时间最长.随着防老偶联剂含量增加,复合材料的焦烧时间缩短.

对比正硫化时间 t_{c90} ,炭黑/NR 因其不吸附硫化剂且其碱性特质促进硫化而具有最短的正硫化时间,未改性白炭黑/NR 的正硫化时间最长.而随着防老偶联剂含量的增加,表面防老功能化白炭黑/NR 的正硫化时间不断减小,这与焦烧时间存在相同的变化趋势.值得注意的是,使用防老偶联剂的复合材料的正硫化时间均短于使用 Si69 的复合材料,这使得材料加工过程的能耗降低.究其原因,一方面是因为经过防老偶联剂的改性,填料表面极性降低,从而减少了对硫化剂的吸附,并且酸性减弱,因此缩短硫化时间^[24];另一方面是因为防老偶联剂为含胺基的弱碱性物质,对硫化有促进作用.

Table 2 Cure characteristics of different filler/NR compounds								
No.	0	1	2	3	4	5	6	7
MH(dNm)	36.38	29.62	31.24	36.34	39.61	38.78	39.59	40.27
ML(dNm)	5.59	11.35	8.99	12.61	9.25	7.99	6.75	8.01
t_{s1} (s)	64	174	202	178	154	130	110	80
t_c10 (s)	72	175	223	180	170	145	112	88
t_{c90} (s)	166	710	566	445	334	273	219	176

2.3 动态黏弹性分析

通常,把填充橡胶的储能模量随应变增加而降低的现象称之为 Payne 效应.填料在橡胶中的分散越差,填料间的相互作用越强,则 Payne 效应越明显^[25].60 $^{\circ}\text{C}$ 下 NR 复合材料混炼胶的储能模量 G' 对应变振幅的依赖性见图 5.从图中可以看到,在总体趋势上, G' 随着应变振幅增大而减小,最后趋向于一致.未改性白炭黑/NR 呈现最明显的 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.这是由于具

有亲水性表面的白炭黑在橡胶中分散差,发生聚集造成的. 而随着应变继续增大,填料网络被破坏,包埋在填料聚集体内的橡胶得到释放,因此提高了胶料的有效体积,对储能模量贡献最大的填料有效体积分数降至最低,因此所有配方的 G' 趋于一致. 对于添加防老偶联剂的复合材料,由于白

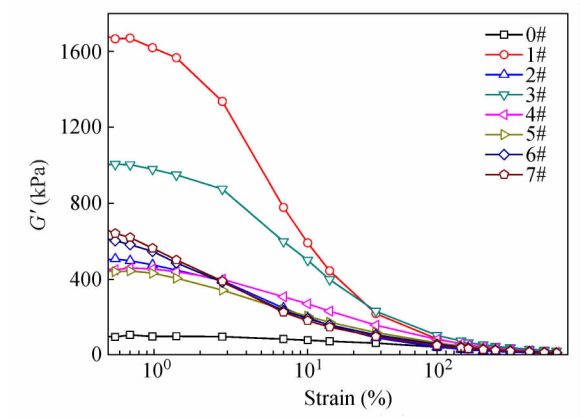


Fig. 5 Strain dependence of G' for different filler/NR compounds

炭黑表面极性降低,填料聚集数目减少,尺寸减小,填料在橡胶基体中的分散性得到提高,因此在小应变作用下,其弹性模量也明显低于未改性白炭黑/NR,Payne 效应减弱. 图中可看到 4 ~ 7 号复合材料在小应变下弹性模量与 Si69 改性白炭黑/NR 接近,表明白炭黑在这几种复合材料中的分散性都接近. 炭黑在橡胶中的分散性优于白炭黑.

2.4 力学性能分析

硫化交联后,各复合材料的力学性能如表 3 所示. 防老偶联剂的使用能有效的提高复合材料的拉伸强度,并且随其用量的增加,拉伸强度增加. 当防老偶联剂用量增加到 10.8% (5 号),拉伸强度值到达一个平台,并且与炭黑/NR 和 Si69 改性白炭黑/NR 的力学性能相当. 这是因为防老偶联剂与白炭黑表面羟基发生了反应,改变了填料的聚集状态,提高了填料在橡胶基体中的分散性,使整体力学性能提升. 当用量增加到 10.8% 左右,防老偶联剂与白炭黑反应完全,即使再增加防老偶联剂的用量,复合材料的性能也不会提高.

Table 3 Mechanical properties of different filler/NR vulcanizates

No.	0	1	2	3	4	5	6	7
Tensile strength (MPa)	29.8	17.1	29.7	19.6	28.1	30.5	29.3	29.9
TS at 100% (MPa)	4.1	1.5	3	2	2.1	2.2	2.7	2.7
TS at 300% (MPa)	15.7	3.6	8.7	5.2	5.7	6.2	7.3	7.5
Elongation at break (%)	497	903	726	762	866	831	773	762
Permanent set (%)	32	68	60	48	50	56	56	60
Shore A hardness	64	54	69	58	62	64	66	69
Tear strength (N mm ⁻¹)	72.8	28	82.5	31.5	84.2	85	88.8	120

复合材料的撕裂强度随着防老偶联剂用量的增加而增大. 当其用量大于等于 7.2% (4 号),复合材料的撕裂强度均大于 Si69 改性白炭黑/NR.

300% 定伸应力常常作为判定橡胶与填料相互作用大小的依据^[26]. Si69 改性白炭黑/NR 由于在硫化过程中白炭黑可以键接到橡胶分子链上,因此具有较高的 300% 定伸应力,仅次于炭黑/NR. 添加防老偶联剂的复合材料,其 300% 定伸应力随着含量增加而提高,表明其对白炭黑表面具有一定的改性作用,使橡胶与填料间的相互作用增大.

断裂伸长率也是硫化胶性能好坏的一个重要指标,从表中可以看出,炭黑/NR 与 Si69 改性白炭黑/NR 的断裂伸长率较小,而未改性白炭黑/NR 拥有最高的断裂伸长率. 原位添加防老偶联剂的改性白炭黑/NR 的断裂伸长率均大于炭黑/

NR 与 Si69 改性白炭黑/NR,而小于未改性白炭黑/NR,这表明防老偶联剂的添加能改善硫化胶的性能.

邵尔 A 硬度与复合材料的交联程度有关^[27]. 对于未改性白炭黑/NR,由于白炭黑对硫化促进剂有吸附作用,它的交联程度相对较低,所以硬度在所有配方中最低. 炭黑/NR 与 Si69 改性白炭黑/NR 具有较高的硬度. 原位添加防老偶联剂改性白炭黑/NR,随着防老偶联剂含量的增加,硬度不断提高,这可能是因为防老偶联剂对白炭黑的改性作用使填料的分散性提高,团聚结构破坏,提高了填料-橡胶相互作用,而较低的表面极性 & 表面酸性也提高了复合材料的交联程度,从而硬度不断提高.

2.5 耐热氧化性能分析

为了考察防老偶联剂对复合材料的抗氧化性

能的影响,进行了热氧老化实验.图 6~图 8 分别为各复合材料的拉伸强度保持率、断裂伸长率保持率及硬度保持率随着热氧老化时间变化关系曲线.

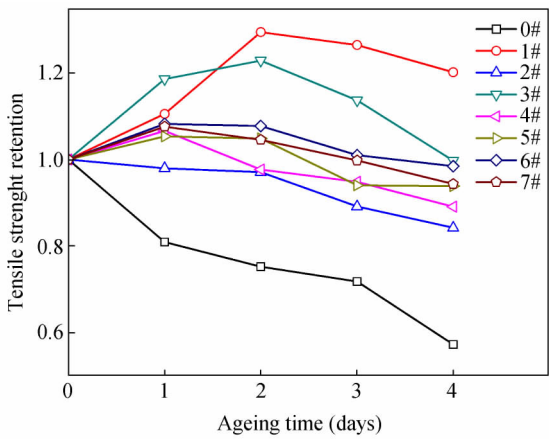


Fig. 6 Tensile strength retention versus thermo-oxidative ageing time at 100 °C

从图 6 可以看出,炭黑/NR 的拉伸强度随着老化时间的延长的呈不断减小的趋势,这可能是因为它的硫化程度较高,在老化过程中分子链断裂作用大于后续硫化,导致力学性能下降.而对于其它复合材料,在老化 2 天内,力学性能会有所上升或保持不变,可能是因为老化后发生后续硫化,因此性能提升.从图上也可以很清晰的看到,添加 3.6% (3 号)及以上防老偶联剂的复合材料,其拉伸强度保持率一直高于以 4020 作为防老剂的 Si69 改性白炭黑/NR. 即使老化 4 天后拉伸强度只是略微下降,这表明原位添加防老偶联剂的改性白炭黑的防热氧老化效果非常显著.

对于断裂伸长率(图 7),所有复合材料的断裂伸长率均随着老化时间的延长而呈现下降趋势.未改性白炭黑/NR,因为其硫化程度低,在老化过程中会发生后续交联作用最明显,因此其老化后的断裂伸长率保持率较高.原位添加防老偶联剂改性白炭黑/NR 在老化 1 天之后,断裂伸长率的保持率均大于 3 个参比样,但是延长老化时间,则略低于以 4020 作为防老剂的 Si69 改性白炭黑/NR.

图 8 所示为复合材料的硬度保持率在热氧老化过程中的变化.老化时间在 2 天内,所有样品的硬度均增大.这可能是因为是在老化初始阶段,样品发生了后交联作用,交联密度得到提升,因此硬度增大.老化 2 天后,以 4020 作为防老剂的参比样

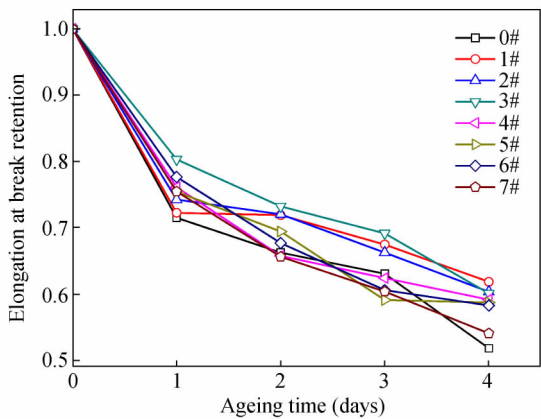


Fig. 7 Elongation at break retention versus thermo-oxidative ageing time at 100 °C

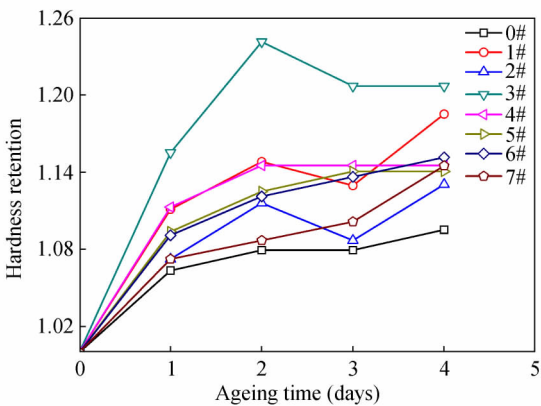


Fig. 8 Hardness retention versus thermo-oxidative ageing time at 100 °C

1、2 和 3.6% 防老偶联剂原位改性的白炭黑/NR (3 号)的硬度均有所下降,这是因为随着老化时间的延长,NR 在热氧作用下发生降解老化,因此硬度下降.而对于防老偶联剂用量在 7.2% 及以上的复合材料,其硬度在老化 2 天后仍然能保持不变或继续增大,这表明添加了防老偶联剂的复合材料即使长时间老化后仍不出现大幅度的降解,具有非常突出的防热氧老化性能.

3 结论

通过控制原料的投料比和反应温度,能够通过氨基与环氧基团的开环反应合成得到目标防老偶联剂.防老偶联剂原位改性的白炭黑/NR 复合材料的最低转矩、焦烧时间和正硫化时间均随防老偶联剂用量的增加而减少,并且其正硫化时间均短于 Si69 改性白炭黑/NR. 当防老偶联剂用量大于等于 10.8% (与白炭黑的质量比,下同),它的最低转矩小于 Si69 改性白炭黑/NR. 防老偶联

剂的应用使白炭黑在 NR 中的分散性提高. 当其用量大于等于 10.8%, 改性白炭黑/NR 的拉伸强度较未改性白炭黑/NR 提高了 78%, 与炭黑/NR、Si69 改性白炭黑/NR 持平甚至有所超越. 原位添加防老偶联剂同时能大大提高 NR 复合材料的撕裂强度, 随着添加量的增多, 撕裂强度也相应

增大. 在热氧老化结束后, 各复合材料性能都有不同程度的下降, 其中炭黑/NR 的性能的下降最为明显. 防老偶联剂原位改性的白炭黑/NR 比 Si69 改性白炭黑/NR 能保持更好的性能, 4 天热氧老化结束后性能只是略微下降, 表明原位添加防老偶联剂的防热氧老化效果优于防老剂 4020.

REFERENCES

1 Idrus S S, Ismail H, Palaniandy S. *Polym Test*, 2011, 30(2): 251 ~ 259

2 Ramorino G, Bignotti F, Pandini S, Riccò T. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(7-8): 1206 ~ 1211

3 Guo B C, Chen F, Lei Y D, Liu X L, Wan J J, Jia D M. *Appl Sur Sci*, 2009, 255: 7329 ~ 7336

4 Wagner M P. *Rubber Chem Technol*, 1976, 49: 703 ~ 704

5 Zhang M L, Ding L G, Jing X Y, Hou X Q. *Chem Eng*, 2003, 6: 11 ~ 14

6 Schuring D J, Futamura S. *Rubber Chem Techn*, 1990, 63: 315 ~ 367

7 Wolff S, Görl U, Wang M J, Wolff W. *Eur Rubber J*, 1994, 176(1): 16 ~ 19

8 Hair M L, Herlt W. *J Phys Chem*, 1970, 74(1): 91 ~ 94

9 Hockey J A, Pethica B A. *Trans Faraday Soc*, 1961, 57: 2247 ~ 2262

10 Wolff S. *Rubber Chem Technol*, 1996, 69: 325 ~ 345

11 Reuvekamp L A E M, Brinke J W T, Swaaij P J V. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2002, 55(5): 41 ~ 47

12 Luginsland H D, Hueth K. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2000, 53(1): 10 ~ 23

13 Yan H X, Sun K, Zhang Y X. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94(6): 64 ~ 68

14 Wang Can(王灿), Wan Shaoyang(阮少阳), Yin Chao(尹超). *China Rubber Science and Technology Market(橡胶科技市场)*, 2011, 10: 8 ~ 12

15 Jia Hongbing(贾红兵), Jin Zhigang(金志刚), Ji Qingmin(吉庆敏), Wang Ying(王颖), Zhang Shiqi(张士齐). *China Rubber Industry(橡胶工业)*, 1999, 46(19): 590 ~ 593

16 Sulekha P B, Joseph R, Manjooran K B. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(1): 437 ~ 443

17 Abd El-Aziz El-Wakil, Mirham A B. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(4): 2461 ~ 2467

18 Sulekha P B, Joseph R, George K E. *Polym Degrad Stabil*, 1999, 63(2): 225 ~ 230

19 Sulekha P B, Joseph R, Madhusoodanan K N, Thomas K T. *Polym Degrad Stabil*, 2002, 77(3): 403 ~ 416

20 Sulekha P B, Joseph R, Prathapan S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81(9): 2183 ~ 2189

21 Liauw C M, Allen N S, Edge M, Lucchese L. *Polym Degrad Stabil*, 2001, 74(1): 159 ~ 166

22 Pan Q W, Wang B B, Chen Z H, Zhao J Q. *Mater Design*, 2013, 50: 558 ~ 565

23 Pan Q W, Wang B B, Chen Z H. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(5)

24 Ansarifar A, Wang L, Ellis R J, Kirtley S P, Riyazeddin N. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(2): 322 ~ 32

25 Ramier J, Gauthier C, Chazeau L, Stelandrel L, Guy L. *J Polym Sci: Part B: Polym Phy*, 2007, 45: 286 ~ 298

26 Bertora A, Castellano M, Marsano E, Alessi M, Conzatti L, Stagnaro P, Colucci G, Priola A, Turturro A. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296: 455 ~ 464

27 Yang Qingzhi(杨清芝). *Practical Rubber Technology(实用橡胶工艺学)*. 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 71 ~ 72

Synthesis of a Silane Coupling Agent and Its Application in Silica/NR Composites

Qi-wei Pan^{*}, Bing-bing Wang, Ying Zhou, Jian-qing Zhao

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

Abstract A silane coupling agent was obtained by reaction of (3-glycidyoxy-propyl) trimethoxysilane (A187) and *N*-phenyl-1,4-phenylenedi-amine (PPDA). Its structure was characterized by ¹H-NMR, IR and MS. After that, different amounts of the silane coupling agent were used to *in situ* modify the silica to prepare antioxidant functionalized silica/NR composites. The processing ability, mechanical properties and antioxidation effect of the composites were compared with those of the carbon black/NR, neat silica/NR and bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si69) modified silica/NR composites. Cure characteristics and RPA results showed that the viscosity, the highest torque, optimum cure time and dispersion of filler of the antioxidant functionalized silica/NR were improved. The mechanical properties of the composites increased with increasing amount of silane coupling agent first, and then reached a plateau. When the amount of silane coupling agent was more than or equal to 10.8% (wt% to silica), the tensile strength of the composites was as high as that of carbon black/NR and Si69 modified silica/NR, which was much higher than that of neat silica/NR. Moreover, the tear strength of the composites was higher than that of all references. After air ageing at 100 °C for different days, the mechanical property retention of the antioxidant functionalized silica/NR was better than that of all references with antioxidant 4020, which illustrates that the new silane coupling agent has better ageing resistance than antioxidant 4020.

Keywords Antioxidation, Silane coupling agent, Surface modification of silica, Silica/NR composites

^{*} Corresponding author; Qi-wei Pan, E-mail: panqw@scut.edu.cn