

应用理论

硅烷偶联剂原位改性白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的流变性能和力学性能研究

郑涛¹, 邵红琪², 吴晓辉², 牛其强^{2*}

(1. 山东丰源轮胎制造股份有限公司, 山东 枣庄 277300; 2. 山东省科学技术情报研究院, 山东 济南 250101)

摘要: 制备3种硅烷偶联剂(Si69, Si75, NXT)原位改性白炭黑/溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料, 研究硅烷偶联剂对白炭黑/SSBR复合材料流变性能和力学性能的影响。结果表明: 硅烷偶联剂NXT在降低善白炭黑填料网络化程度方面比偶联剂Si69和Si75的效果更明显; 硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的剪切储能模量较低, Payne效应较弱, 加工性能较好, 损耗因子和活化能较小, 拉伸储能模量对温度依赖性较弱, 硬度、拉伸强度和拉伸伸长率相当, 撕裂强度较大, 白炭黑分散性优异, 白炭黑与橡胶之间的相互作用较强。

关键词: 白炭黑; 溶聚丁苯橡胶; 硅烷偶联剂; 原位改性; Payne效应; 流变性能; 力学性能; 损耗因子

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)09-0652-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0652



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

溶聚丁苯橡胶(SSBR)及其改性聚合物具有相对分子质量较大及其分布较窄、分子结构优异的特性, 使其滞后损失比乳聚丁苯橡胶(ESBR)小, 因而在国内外被广泛应用于低滚动阻力轮胎胎面胶^[1-3]。

沉淀法白炭黑是制造高性能轿车轮胎的可选用填料^[4-5]。白炭黑可以有效地平衡轮胎的滚动阻力与抗湿滑性能, 同时是具有环境友好性的非石油产品, 可以明显提高轮胎性能^[6-7]。但白炭黑粒子表面富含硅羟基, 白炭黑的极性与SSBR相差较大, 导致白炭黑很难在SSBR中良好分散^[8]。为了解决此问题, 国内外学者做了大量的研究工作, 包括对白炭黑粒子表面改性技术的探索。硅烷偶联剂可以明显改善白炭黑填充复合材料的耐磨性能以及降低生热, 推动了白炭黑在轮胎领域的

应用。

本工作制备硅烷偶联剂原位改性白炭黑/SSBR复合材料, 研究硅烷偶联剂对白炭黑/SSBR复合材料流变性能和力学性能的影响

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号RC2557S, 苯乙烯质量分数为0.25, 乙烯基物质的量分数为0.57, 充油量为37.5份, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]为57; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石油独山子石化分公司产品。沉淀法白炭黑HD165MP, 确成硅化学股份有限公司产品。硅烷偶联剂Si69, 南京曙光化工集团有限公司产品。硅烷偶联剂Si75和NXT, 迈图有机硅有限责任公司产品。

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目(2018CXGC0605)

作者简介: 郑涛(1982—), 男, 山东枣庄人, 山东丰源轮胎制造股份有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事轮胎生产工艺管理及配方研究工作。

*通信联系人(973833799@qq.com)

引用本文: 郑涛, 邵红琪, 吴晓辉, 等. 硅烷偶联剂原位改性白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的流变性能和力学性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 652-658.

Citation: ZHENG Tao, SHAO Hongqi, WU Xiaohui, et al. Rheological and mechanical properties of silica/SSBR composites modified in-situ by silane coupling agent[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 652-658.

1.2 配方

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的配方见表1,硅烷偶联剂的用量为白炭黑用量的8%,并对添加硅烷偶联剂Si75和NXT的配方的硫黄用量进行调整,以保持配方体系中具有相同的硫含量。

表1 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的配方 份
Tab.1 Formulas of silica/SSBR composites modified by silane coupling agents phr

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
BR	20	20	20
SSBR	110	110	110
白炭黑HD165MP	80	80	80
环保芳烃油V700	7.5	7.5	7.5
硅烷偶联剂Si69	6.4	0	0
硅烷偶联剂Si75	0	6.4	0
硅烷偶联剂NXT	0	0	6.4
氧化锌和硬脂酸	4	4	4
防老剂6PPD和微晶蜡Antilux111	3.7	3.7	3.7
促进剂DPG/CBS	3.2	3.2	3.2
硫黄	1	1.66	1.96

1.3 试样制备

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在X(S)M-1.5X型密炼机(青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品)中进行,混炼工艺为:在温度为70℃、转速为70 r·min⁻¹条件下将生胶塑炼1 min,然后加入白炭黑、环保芳烃油V700和硅烷偶联剂密炼120 s,排胶(150℃)。二段混炼在XK-160型开炼机(青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品)上进行,混炼工艺为:将一段混炼胶、促进剂和硫黄混炼3 min后出片,混炼胶放置24 h备用。

胶料采用XLB-400-400型四立柱平板硫化机(青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品)硫化,硫化条件为150℃/15 MPa×40 min。

1.4 测试分析

1.4.1 流变性能

采用RPA2000橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)对混炼胶进行流变性能测试,应变扫描条件为:频率 1 Hz,温度 100℃,应变范围 1%~358%。

1.4.2 动态力学性能

采用DMA+1000型动态力学分析仪(法国Metravib公司产品)对硫化胶进行动态力学性能分析,应变扫描条件为:剪切模式,频率 10 Hz,温度 25℃,应变范围 0.14%~100%;温度扫描条件为:拉伸模式,静态预应力 30 N,动态形变 0.3%,频率 10 Hz,升温速率 2℃·min⁻¹,温度范围 -50~60℃。

1.4.3 物理性能

硫化胶的物理性能按相应国家标准进行测试,其中拉伸性能采用Zwick Z010型拉力试验机(德国Zwick公司产品)进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,温度为(23±2)℃,试样的试验长度为25 mm,宽度为4 mm,对每组试样进行3个平行试验,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶)的剪切储能模量(G')-应变曲线见图1。

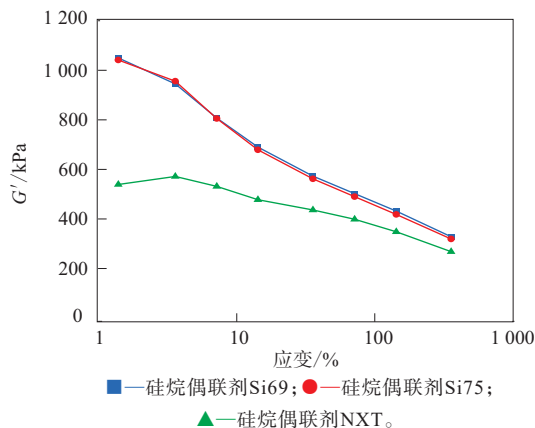


图1 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶)的 G' -应变曲线

Fig.1 The G' -strain curves of silica/SSBR composites (compounds) modified by silane coupling agents

从图1可以看出,硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 G' 随着应变的增大呈非线性降低,即产生Payne效应。分析认为,白炭黑粒子表面含有可以形成较强氢键的羟基以及白炭黑粒子之间存在范德华力,使白炭黑粒子之间作用力较大而形成了白炭黑填料网络,随着应变的增大,填

料网络开始破坏,导致复合材料的 G' 下降^[9-10]。

从图1还可以看出:随着应变的增大,硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料的 G' 具有基本相同的变化趋势,说明这两种偶联剂对填料网络的影响基本一致,加工性能基本相同;硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的 G' 则明显低于硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料,这说明硅烷偶联剂NXT可以使填料网络化程度明显降低,Payne效应大大减弱,从而改善复合材料的加工性能。

白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶)的剪切损耗模量(G'')-应变曲线如图2所示。

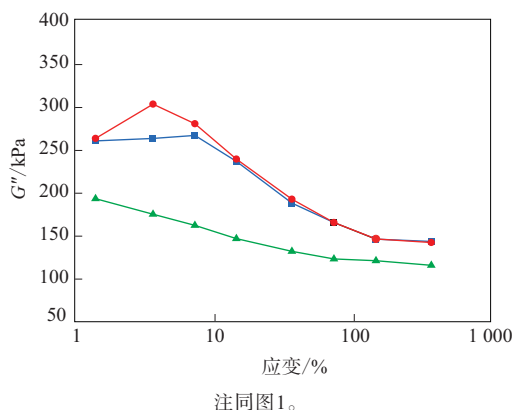


图2 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶)的 G'' -应变曲线

Fig. 2 The G'' -strain curves of silica/SSBR composites (compounds) modified by silane coupling agents

从图1和2可以看出,硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 G'' -应变曲线的变化趋势与 G' -应变曲线的变化趋势基本一致,即 G'' 随着应变的增大呈非线性下降趋势, G'' 的大小是由与应变有关的填料网络破坏速率和重组速率决定的。对于硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料,在小应变时,填料网络的重组速率大于破坏速率,故 G'' 有上升趋势;当应变大于10%后,填料网络破坏后很难重组,填料网络的破坏速率大于重组速率,因此 G'' 大幅度降低^[9]。添加硅烷偶联剂后,白炭黑粒子表面的羟基减少,白炭黑的极性降低,填料网络化程度降低。

从图2还可以看出:硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料的 G'' -应变曲线变化趋势基本相同;在相同应变下,硅烷偶联剂NXT改性

白炭黑/SSBR复合材料的 G'' 明显低于硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料,这也充分说明硅烷偶联剂NXT对于减小白炭黑粒子之间的作用力效果非常明显。

白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶)的 $\tan\delta$ -应变曲线如图3所示。

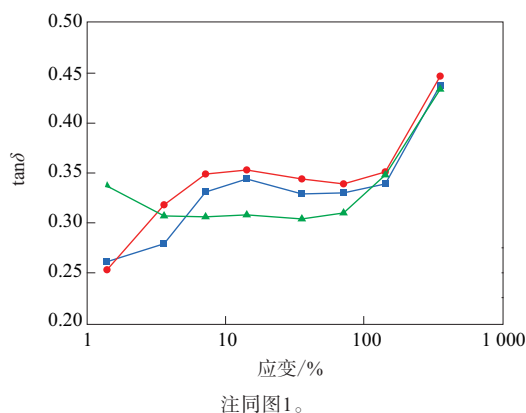


图3 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶)的 $\tan\delta$ -应变曲线

Fig. 3 The $\tan\delta$ -strain curves of silica/SSBR composites (compounds) modified by silane coupling agents

从图3可以看出:在1%~100%的应变范围内,随着应变的增大,硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 呈先增大后减小趋势,而硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 变化不大,这是因为硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料中填料与填料之间的相互作用已经非常弱,在动态应变条件下填料网络的破坏与重建不多;随着应变的继续增大,3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 增大,这归结于填料网络的破坏与重组及橡胶分子链与填料之间的摩擦增多的缘故。

2.2 动态力学性能

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 G' -应变曲线如图4所示。

从图4可以看出:在小应变条件下,硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 G' 随着应变的增大呈线性降低;应变增大后, G' 随着应变的增大呈非线性降低;在大应变条件下,3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 G' 趋于一致。

从图4还可以看出:与硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料相比,在小应变条件下,

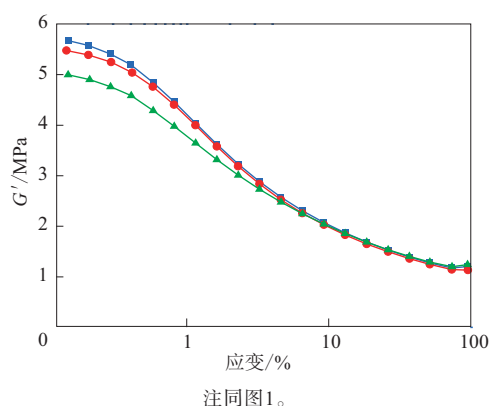


图4 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 G' -应变曲线

Fig. 4 The G' -strain curves of silica/SSBR composites (vulcanizates) modified by silane coupling agents

硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料的 G' -应变曲线的线性平台较窄,且 G' 对应变依赖性更强, G' 的变化趋势更明显,即Payne效应更加明显;3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的Payne效应由小到大顺序为硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂Si75改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂Si69改性白炭黑/SSBR复合材料。分析认为:填料网络和橡胶在填料网络内的包容使填料有效体积增大,会导致复合材料的 G' 升高;随着应变的增大,填料网络逐渐被破坏而导致复合材料的 G' 逐渐降低^[11];硅烷偶联剂NXT在改善白炭黑粒子表面活性和提高白炭黑分散性方面具有非常明显的效果,更有效地减弱了填料与填料之间的相互作用^[12]。

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的拉伸储能模量(E')-温度曲线如图5所示。

由图5可知,在整个温度区域内,硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 E' 从小到大的顺序为:硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂Si75改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂Si69改性白炭黑/SSBR复合材料。在低温区域($-40 \sim -20$ °C),硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 E' 的大小主要依赖于有效含胶量,随着有效含胶量的减小, E' 升高。硅烷偶联剂Si69改性白炭黑/SSBR复合材料在低温区域模量大的原因主要是白炭黑分散性不佳,存在橡胶被包容于填料网络之中的情况,且在低应变条件

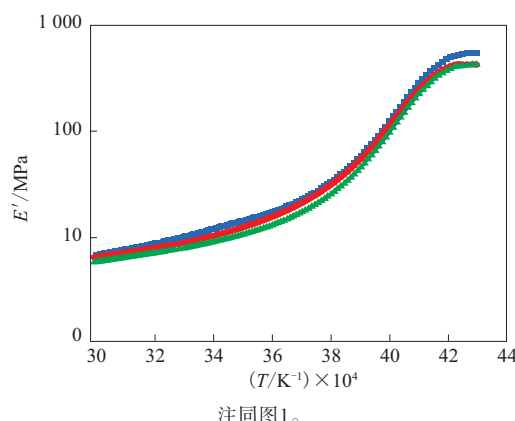


图5 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 E' -温度曲线

Fig. 5 E' -temperature curves of silica/SSBR composites (vulcanizates) modified by silane coupling agents

下填料网络不易破坏,橡胶有效体积减小,导致 E' 升高;硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料中白炭黑粒子表面特性发生明显改变,白炭黑的分散性改善,橡胶有效体积增大,导致 E' 降低。在高温区域($20 \sim 60$ °C),在施加的应变(0.25%)不能使填料网络破坏时,因橡胶在填料网络内的包容而大幅减小了填料有效体积,导致 E' 的降低,同时硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料的 E' 高于硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料,这也与应变扫描结果一致^[13]。

通过阿伦尼乌斯方程可以对复合材料的 E' 对温度的依赖性进行相应计算,从而得到橡胶分子链运动的活化能^[14]。

$$\frac{E'_1}{E'_2} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

式中, E'_1 是温度为 T_1 时的储能模量, E'_2 为温度为 T_2 时的储能模量, E_a 为橡胶分子链运动性的活化能, R 为理想气体常数。

根据在温度高于玻璃化温度的区域,硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料硫化胶的 E' 与温度倒数呈线性关系,由直线斜率即可以计算出 E_a 。硅烷偶联剂Si69, Si75和NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的 E_a 分别为12.8, 11.4和10.4 kJ·mol⁻¹。 E_a 可以表征复合材料 E' 对温度的依赖性, E_a 越小,说明 E' 对温度的依赖性越弱^[15],3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料 E' 对温度的依赖性从强到弱顺序为硅烷偶联剂Si69改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂Si75改性白炭黑/SSBR复合材

料、硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料,这也与Payne效应的分析结果一致。

在通常情况下,复合材料的滚动阻力与其在高温区域(25~60℃)的 $\tan\delta$ 具有明显的相关性。在25℃时硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 $\tan\delta$ -应变曲线如图6所示。

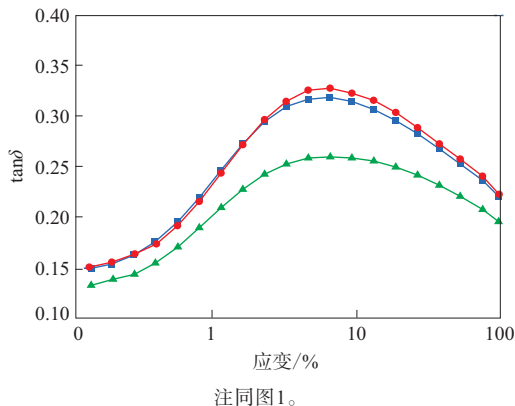


图6 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 $\tan\delta$ -应变曲线

Fig. 6 The $\tan\delta$ -strain curves of silica/SSBR composites (vulcanizates) modified by silane coupling agents

从图6可以看出,硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ -应变曲线基本一致,而相同应变下硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 更小,这也说明采用硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的胎面胶具有更低的滚动阻力。

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 $\tan\delta$ -温度曲线如图7所示。

从图7可以看出,在低温区域,相同温度下3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 从小到大顺序为硅烷偶联剂Si69改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂Si75改性白炭黑/SSBR复合材料、硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料。分析认为:在低温区内,复合材料中消耗能量的主要组分是橡胶,硅烷偶联剂Si69对于白炭黑分散性的改善效果要弱于硅烷偶联剂Si75,同时更弱于硅烷偶联剂NXT,导致更多填料网络存在和网络更多包容橡胶,在低应变条件下填料网络不易破坏,使橡胶的有效体积减小,滞后损失大大降低^[16];在高温区域,橡胶本身的滞后损耗低,复合

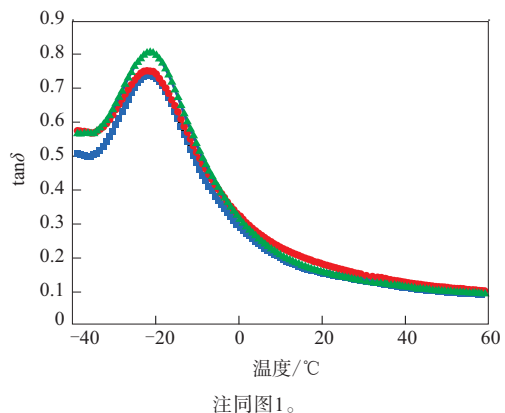


图7 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料(硫化胶)的 $\tan\delta$ -温度曲线

Fig. 7 The $\tan\delta$ -temperature curves of silica/SSBR composites (vulcanizates) modified by silane coupling agents

材料的滞后损失主要来源于填料网络的破坏与重建,因此硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料具有最小的 $\tan\delta$,这与应变扫描结果一致。

2.3 物理性能

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的物理性能如表2所示。

表2 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的物理性能
Tab. 2 Physical properties of silica/SSBR composites modified by silane coupling agents

项 目	硅烷偶联剂		
	Si69	Si75	NXT
邵尔A型硬度/度	66	66	66
拉伸强度/MPa	22.2	21.0	22.1
拉断伸长率/%	569	550	577
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	58	64

从表2可以看出:硅烷偶联剂Si69、Si75和NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的硬度、拉伸强度和拉断伸长率相当;但硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的撕裂强度明显大于其他2种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料。

通过静态和动态力学性能来表征复合材料填料-橡胶和填料-填料的相互作用的方程为^[17]

$$I = \frac{\sigma}{\eta}$$

式中: I 为相互作用参数; σ 为复合材料应力-应变曲线中相对线性变化的应力为100%~300%的直线斜率; η 表征填料网络的因子,通过应变扫描中应变为1%~25%的 G' 比值得到。

硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的 σ , η 和 I 如表3所示。 σ 表征填料的补强性能, η 表征填料与填料之间的相互作用。

表3 硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的作用参数
Tab.3 Action parameters of silica/SSBR composites modified by silane coupling agents

硅烷偶联剂	σ	η	I
Si69	3.96	2.64	1.50
Si75	3.86	2.67	1.44
NXT	3.71	2.37	1.56

从表3可以看出:硅烷偶联剂Si69改性白炭黑/SSBR复合材料中白炭黑的补强效果最好(拉伸强度最大),而硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料中白炭黑的补强效果最差;但硅烷偶联剂NXT减弱白炭黑粒子之间的相互作用效果最明显,这也是Payne效应的体现。总体而言,硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的物理性能最佳,即硅烷偶联剂NXT可很好地平衡填料与橡胶和填料与填料之间的相互作用,在改善填料分散性的同时增强填料与橡胶之间的相互作用。这是由于硅烷偶联剂NXT分子中的硅氧烷可以与白炭黑粒子表面的羟基反应,从而改善白炭黑粒子的表面特性,减弱填料与填料之间的相互作用,同时硅烷偶联剂NXT分子中的硫原子可以与橡胶分子发生化学反应,从而改善了填料与橡胶的相互作用^[18-20]。

3 结论

(1) 硅烷偶联剂NXT在降低白炭黑填料网络化程度方面具有比硅烷偶联剂Si69和Si75更加明显的效果,硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料(混炼胶和硫化胶)的 G' 较小,Payne效应较弱,加工性能较好, $\tan\delta$ 明显较小,动态生热降低。

(2) 3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料中,硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的 E_a 最小, E' 对温度依赖性最弱。

(3) 3种硅烷偶联剂改性白炭黑/SSBR复合材料的硬度、拉伸强度和拉伸伸长率相当,而硅烷偶联剂NXT改性白炭黑/SSBR复合材料的撕裂强度明显大于硅烷偶联剂Si69和Si75改性白炭黑/

SSBR复合材料,其白炭黑分散性优异,白炭黑与橡胶之间的相互作用较强。

参考文献:

- [1] CHOI S S, KO E. Novel test method to estimate bound rubber formation of silica-filled solution styrene-butadiene rubber compounds[J]. Polymer Testing, 2014, 40: 170-177.
- [2] 胡保利, 吕万树, 王雪, 等. 充环烷油溶聚丁苯橡胶的实用配合研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 323-331.
HU B L, LYU W S, WANG X, et al. Study on practical formulation of naphthenic oil-extended SSBR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5): 323-331.
- [3] 郭庆, 尚志强, 陈晓博, 等. 抗湿滑、低滚动阻力环保型溶聚丁苯橡胶SOL RC2557TH生产技术和性能研究[J]. 橡胶科技, 2020, 18(2): 101-106.
GUO Q, SHANG Z Q, CHEN X B, et al. Research on production technology and performance of environmentally friendly SSBR SOL RC2557TH with wet skid resistance and low rolling resistance[J]. Rubber Science and Technology, 2020, 18(2): 101-106.
- [4] WANG Y X, WU Y P, LI W J, et al. Influence of filler type on wet skid resistance of SSBR/BR composites: Effects from roughness and micro-hardness of rubber surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 2058-2065.
- [5] PAN X D. Wet sliding friction of elastomer compounds on a rough surface under varied lubrication conditions[J]. Wear, 2006, 262(5): 707-717.
- [6] 宋义虎, 孙晋, 郑强. SSBR/SiO₂混炼胶的动态黏弹行为[J]. 高分子学报, 2009(8): 729-734.
SONG Y H, SUN J, ZHENG Q. Dynamic rheological behavior of SSBR/SiO₂ compounds[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(8): 729-734.
- [7] LI X G, FENG Y X, CHU G Y, et al. Directly and quantitatively studying the interfacial interaction between SiO₂ and elastomer by using peak force AFM[J]. Composites Communications, 2018, 7: 36-41.
- [8] 周剑锋, 周明, 宋义虎, 等. 动态流变技术考察硅烷偶联剂对SSBR/SiO₂体系的作用[J]. 中国新技术新产品, 2015(20): 50-51.
ZHOU J F, ZHOU M, SONG Y H, et al. Study on the effect of silane coupling agent on SSBR/SiO₂ system by dynamic rheological technique[J]. China New Technologies and New Products, 2015(20): 50-51.
- [9] 鲁学峰, 郝智, 盛翔, 等. 不同改性白炭黑填充天然橡胶的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 72-77.
LU X F, HAO Z, SHENG X, et al. Rheological Properties of different modified silica filled natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(2): 72-77.

- [10] ZHENG J C, HAN D L, YE X, et al. Chemical and physical interaction between silane coupling agent with long arms and silica and its effect on silica/natural rubber composites[J]. *Polymer*, 2018, 135: 200–210.
- [11] 彭华龙, 刘岚, 罗远芳, 等. 含硫硅烷偶联剂对天然橡胶/白炭黑复合材料力学性能及动态力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(6): 88–91.
- PENG H L, LIU L, LUO Y F, et al. The Effect of sulfur-containing silane coupling agent on mechanical and dynamic mechanical properties of natural rubber/silica composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(6): 88–91.
- [12] ZHONG B C, JIA Z X, LUO Y F et al. A method to improve the mechanical performance of styrene-butadiene rubber via vulcanization accelerator modified silica[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 117: 46–53.
- [13] LI Y, HAN B Y, LIU L, et al. Surface modification of silica by two-step method and properties of solution styrene butadiene rubber (SSBR) nanocomposites filled with modified silica[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 88: 69–75.
- [14] POURHOSSAINI M R, RAZZAGHI-KASHANI M. Effect of silica particle size on chain dynamics and frictional properties of styrene butadiene rubber nano and micro composites[J]. *Polymer*, 2014, 55(9): 2279–2284.
- [15] FRITZSCHE J, KLÜPPEL M. Structural dynamics and interfacial properties of filler-reinforced elastomers[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(3): 035104.
- [16] LIU X, ZHAO S H, ZHANG X Y, et al. Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites[J]. *Polymer*, 2014, 55(8): 1964–1976.
- [17] AYALA J A, HESS W M, KISTLER F D, et al. Carbon-black-elastomer interaction. II: Effects of carbon black surface activity and loading[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1993, 66(5): 772–805.
- [18] CHANDRA C S J, BIPINBAL P K, SUNIL K N, et al. Viscoelastic behaviour of silica filled natural rubber composites—Correlation of shear with elongational testing[J]. *Polymer Testing*, 2017, 60: 187–197.
- [19] 李杨. 硅烷偶联剂的合成与应用研究[J]. *石化技术*, 2022, 29(4): 22–23.
- LI Y. Synthesis and application of silane coupling agent[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2022, 29(4): 22–23.
- [20] 刘华侨, 顾培霜, 朱家顺, 等. 新型硅烷偶联剂NXT的应用研究[J]. *橡胶工业*, 2020, 67(5): 366–370.
- LIU H Q, GU P S, ZHU J S, et al. Study on application of new silane coupling agent NXT[J]. *China Rubber Industry*, 2020, 67(5): 366–370.

收稿日期: 2022-05-11

Rheological and Mechanical Properties of Silica/SSBR Composites Modified In-situ by Silane Coupling Agent

ZHENG Tao¹, SHAO Hongqi², WU Xiaohui², NIU Qiqiang²

(1. Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd, Zaozhuang 277300, China; 2. Shandong Institute of Scientific and Technical Information, Jinan 250101, China)

Abstract: In this study, the silica/solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) composites were prepared by in-situ modification using three kinds of silane coupling agents (Si69, Si75, NXT), and the effects of the silane coupling agents on the rheological and mechanical properties of the composites were studied. The results showed that the silane coupling agent NXT was more effective than the coupling agents Si69 and Si75 in reducing the network degree of the silica fillers. Compared with the silica/SSBR composites modified by silane coupling agents Si69 and Si75, the shear storage modulus of the silica/SSBR composites modified by silane coupling agent NXT was lower, the Payne effect was weaker, the processability was better, the loss factor and activation energy were smaller, the temperature dependence of the tensile storage modulus was weaker, the hardness, tensile strength and elongation at break were equivalent, but the tear strength was higher, the dispersion of the silica was excellent, and the interaction between the silica and rubber was stronger.

Key words: silica; SSBR; silane coupling agent; in-situ modification; Payne effect; rheological property; mechanical property; loss factor