

引用格式: 缪焯, 孔令汉, 黄溪岱, 等. 沉淀法白炭黑的制备及其填充 SSBR/BR 的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(2): 31–37.

MIAO Ye, KONG LingHan, HUANG XiDai, et al. Preparation of precipitated silica and its use as a filler with SSBR/BR [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(2): 31–37.

沉淀法白炭黑的制备及其填充 SSBR/BR 的研究

缪焯 孔令汉 黄溪岱 王中英 朱红*

(北京化工大学 理学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以水玻璃为原料, 采用柠檬酸和硫酸, 在沉淀反应前和陈化阶段前添加乙醇制备白炭黑并应用于绿色轮胎橡胶中。通过透射电子显微镜(TEM)、比表面积分析法(BET)和动态光散射(DLS)等手段对白炭黑样品进行表征, 结果显示: 白炭黑的 DBP 吸油值为 2.1 mL/g, BET 比表面积达 239 m²/g, 平均孔径为 34.7 nm; 白炭黑初始颗粒直径分布范围较窄, 在 10~19 nm 之间呈正态分布, 平均粒径 15 nm, 初级聚集体峰值 150 nm 左右, 没有出现更大的聚集体尺寸。与商业化白炭黑 Zeosil®1165MP 对比, 制备的白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料(silica-SSBR/BR)的正硫化时间 t_{90} 明显缩短, 硫化速率变快; silica-SSBR/BR 的拉伸强度和增强比均高于 Zeosil®1165MP-SSBR/BR; silica-SSBR/BR 抗湿滑性能更优异, 滚动阻力更低; silica-SSBR/BR 和 Zeosil®1165MP-SSBR/BR 的压缩生热相差不大。

关键词: 白炭黑; 水玻璃; 复合材料; 橡胶; 动态机械性能

中图分类号: TQ127.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.02.005

引言

随着化石资源的日益枯竭和人们环保意识的提高, 汽车产业正朝着节能环保的方向发展, 低滚动阻力的高性能轮胎已成为研究热点^[1]。传统的橡胶填料—炭黑生产过程污染大、能耗高, 且难以满足高性能绿色轮胎的要求, 很难在“魔三角”^[2], 即抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能间达到平衡。与炭黑相比, 白炭黑生产无需以石油等化石资源为主要原材料^[3], 且白炭黑填充胎面胶的绿色轮胎有较好的抗湿滑性能和低的滚动阻力^[4], 因此制备具有优异特性的白炭黑对于减缓化石原料消耗、提升空气质量、提高轮胎橡胶复合材料的综合性能具有重要意义。目前白炭黑的制备主要有气相法和沉淀法^[5], 其中沉淀法以反应条件温和, 制

备工艺简单和成本较低等优点而受到人们的青睐^[6]。然而沉淀法通常使用酸或酸酐与硅酸盐沉淀反应制得白炭黑^[7], 所得产品表面有大量的羟基, 且吸附水较多, 颗粒间极易形成聚集体, 此外白炭黑与非极性橡胶的相互作用较弱, 填料网络结构强, 分散性差, 导致橡胶的补强效果减弱^[8-9]; 而且白炭黑表面的羟基还会与硫化活性剂和碱性促进剂反应, 降低交联密度、延缓硫化速率, 对橡胶性能产生不利影响^[10]。因此制备颗粒小、结构性和分散性好的白炭黑显得尤为关键^[11]。大量学者对沉淀白炭黑的制备工艺进行研究, 以期得到颗粒小、团聚程度低的白炭黑。Jesionowski 等^[12]使用水玻璃与氯化铵溶液或碳酸氢铵溶液反应, 整个反应在碱性环境下进行, 沉淀反应结束后将硅烷偶联剂添加到反应体系中, 制备的白炭黑团聚程度弱, 比表面积达 220 m²/g, 白炭黑填充 SSBR 复合材料的拉伸强度和撕裂强度均得到显著提高。冯伟等^[13]以硅酸钠和硫酸为原料, 添加十二烷基硫酸钠, 控制反应温度制备了比表面积为 72~531 m²/g 的白炭黑产品。Rager 等^[14]以硅酸钠和二氧化碳为原料, 通过添加离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂制备了比表面积为 70~

收稿日期: 2018-05-02

基金项目: 国家“973”计划(2015CB654703); 塔里木大学和北京化工大学联合基金(ZZ1703)

第一作者: 男, 1993年生, 硕士生

*通信联系人

E-mail: zhuho128@126.com

140 m²/g 的白炭黑,然而该比表面积较小,仍需提高。Hilonga 等^[15]使用一种新型的生产设备,以硅酸钠和硫酸为原料,制备的白炭黑产品平均孔径达 37 nm,比表面积为 180 ~ 292 m²/g。Dang 等^[16]分两步用硫酸溶液酸化硅酸钠和氯化钠混合溶液,制备了比表面为 200 ~ 350 m²/g 的白炭黑产品。Zhang 等^[6]采用膜分散微反应器开发了一种制备高分散白炭黑的新方法,他们以 H₂SO₄ 和 Na₂SiO₃ 作为反应物,探究表面活性剂、反应温度和反应终点 pH 等条件对白炭黑性能的影响,结果制备出了比表面积 126 m²/g、平均初始粒径约 20 nm 并具有良好的分散性的白炭黑。然而,该白炭黑的制备工艺比较复杂。

本文以硫酸、柠檬酸和水玻璃为原料,在沉淀反应前和陈化前加入一定量的乙醇,通过乙醇分子与硅羟基的氢键作用及乙醇分子一定的空间位阻作用来控制白炭黑的粒径。将制备的白炭黑与商业化白炭黑 Zeosil®1165MP 分别填充到溶聚丁苯/稀土顺丁橡胶(SSBR/BR)基体中,比较两种复合材料的硫化性能、物理机械性能、动态力学性能、动态黏弹性能和压缩生热等,以期得到综合性能优异的白炭黑橡胶复合材料。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

水玻璃(8.2% Na₂O 和 26.0% SiO₂,模数 3.3),工业级,北京红星泡花碱厂;乙醇,分析纯,北京化工厂;硫酸,柠檬酸,分析纯,国药试剂有限公司;溶聚丁苯橡胶(SSBR),Buna VSL 5025-2 HM,稀土顺丁橡胶(BR),CB24,朗盛化学有限公司;白炭黑 Zeosil®1165MP,罗迪亚白炭黑(青岛)有限公司。

1.1.2 实验仪器

透射电子显微镜(TEM),JEM-2100,日本电子株式会社;激光粒度分析仪,Malvern ZEN3600,英国马尔文仪器有限公司;比表面积分析仪,Quadratorb SI,美国康塔仪器公司;扫描电子显微镜(SEM),S-4700,日本日立公司;哈克密炼机,Rheomix 600P,赛默飞世尔科技公司;无转子硫化仪,MR-C3,北京瑞达宇辰仪器有限公司;橡胶加工分析仪,RPA2000,美国阿尔法科技公司;动态热机械分析仪,VA3000,法国 01dB-麦特韦伯公司;电子万能试验机,美斯特工业系统(中国)有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 白炭黑

配制 1.5 mol/L 的柠檬酸溶液和 2 mol/L 的硫酸溶液作为酸试剂备用。向水玻璃中加入一定量的去离子水(体积比 1:4),再加入少量乙醇,搅拌均匀后配制成水玻璃稀释液,置于 80 ℃ 油浴锅中。将柠檬酸以 3 mL/min 的速度滴加到水玻璃稀释液中,直至 pH 为 10,保持恒温搅拌,再继续以相同速度滴加硫酸溶液至 pH 为 6,可得白炭黑浆液。以 $V_{\text{白炭黑浆液}}:V_{\text{乙醇}}=5:3$ 的比例将乙醇迅速加入到白炭黑浆液中,在 80 ℃ 下陈化 2 h,使用去离子水洗涤 3 次,再用无水乙醇洗涤 3 次,将离心后的固体产物于 105 ℃ 下烘干可得粉末状的白炭黑产品。

1.2.2 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料

所制备白炭黑和 Zeosil®1165MP 填充 SSBR/BR 的配方如表 1 所示,其中质量份数表示每 100 g 胶料对应的各组分质量。将 SSBR 和 BR 在 60 ℃ 密炼机中混炼一定时间后,依次加入 ZnO、硬脂酸、防老剂 4010NA 与石蜡。混匀后,间隔 3 min 平均分两次添加白炭黑与硅烷偶联剂双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)混合物,添加完后混炼 2 ~ 3 min,此时控制温度为 150 ℃。以 70 r/min 混合 5 min,取出胶料。待胶料冷却后,在双辊开炼机上进行混炼,加入促进剂 CZ、促进剂 D 和硫磺,混炼均匀后,得到白炭黑混炼胶。隔夜用平板硫化机于 150 ℃ 硫化,得到 SSBR/BR 复合材料。

表 1 复合材料的配方
Table 1 Composite recipe

原料	质量份数
SSBR	96.25(其中环保油 26.25)
BR	30.00
ZnO	3.00
硬脂酸	1.00
白炭黑	70.0
Si69	7.00
促进剂 D	2.00
促进剂 CZ	1.50
防老剂 4010NA	1.50
石蜡	1.00
硫磺	1.40

1.3 测试与表征

使用透射电子显微镜对白炭黑的形貌进行表征;利用激光粒度分析仪对白炭黑进行粒径及粒径

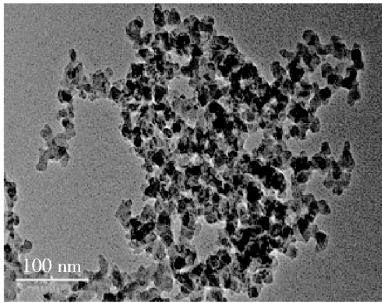
分布分析;使用比表面积分析仪对白炭黑进行比表面积和孔径分析;通过无转子硫化仪测定胶料的硫化特性;使用橡胶加工分析仪对胶料的动态流变性能进行测试,动态应变扫描温度 60 ℃,频率 1 Hz,扫描范围 0.28% ~ 400%;采用电子万能试验机测试硫化胶的力学性能;利用动态热机械分析仪测试硫化胶的动态黏弹性能,实验模式为拉伸模式,样品规格为 2 mm × 15 mm × (10 ~ 15) mm(厚 × 宽 × 高)的长方体形,拉伸应变幅度 0.1%,测试频率 10 Hz,温度区间 -70 ℃ ~ 70 ℃,升温速率 3 ℃/min;使用压缩疲劳试验机(YS-25)对胶料进行动态压缩生热测试,测试时间 25 min,频率 30 Hz,测试温度 55 ℃。

2 结果与讨论

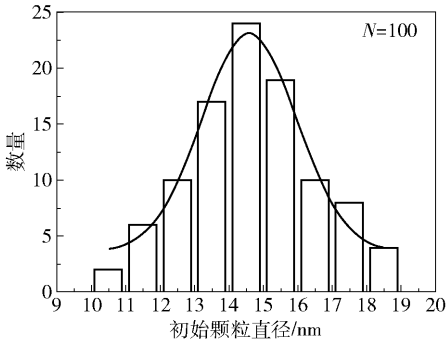
2.1 白炭黑的表征结果

2.1.1 微观形貌

使用 TEM 对白炭黑样品进行形貌表征,结果如图 1(a)所示。可以观察到白炭黑颗粒粒径较小,分散比较均匀。随机选取 100 个白炭黑粒子进行测量,得到如图 1(b)所示的白炭黑初始粒径分布图,可以看出白炭黑初始颗粒直径呈正态分布,分布范围较窄,在 10 ~ 19 nm 之间,平均粒径为 15 nm。



(a) TEM图



(b) 初始粒径分布图

图 1 白炭黑透射电镜图和初始颗粒直径分布图
Fig.1 TEM images and distribution of the primary particle size distribution of silica

2.1.2 粒径分布

对白炭黑进行动态光散射(DLS)分析得到图 2 所示的粒径分布图。可以看出,白炭黑的粒径分布较窄,而且粒径较小,初级聚集体的峰值出现在 150 nm,没有更大的聚集体出现。柠檬酸含有的羟基可以与硅酸表面的羟基形成氢键,在硅酸分子周围形成保护层,阻止了硅羟基间的缩合;同时,由于在陈化前添加了一定量的乙醇,颗粒表面吸附了乙醇分子,使团聚程度降低;而且,乙醇在体系中还有一定的空间位阻作用^[6],进一步阻止了白炭黑的团聚。

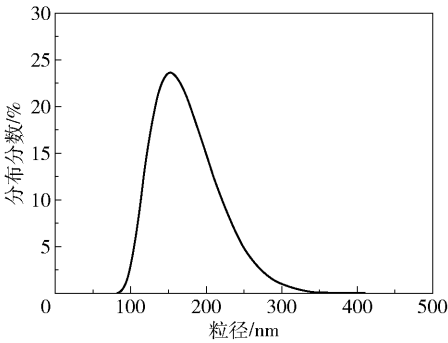


图 2 白炭黑聚集体的粒径分布图
Fig.2 Particle size distribution of silica

2.1.3 孔结构

图 3 是白炭黑的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布(PSD)图。白炭黑的比表面积达 239 m²/g,孔径为 34.7 nm。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类,所制备白炭黑的氮气吸附-脱附等温线是典型的 IV 型等温线,说明白炭黑具有介孔结构^[12]。 $p/p_0=0.99$ 时, N_2 吸附体积接近 1 200 cm³/g,说明制备的白炭黑具有较高的活性。因此,所制备的白炭黑是一种有较高比表面积和较大孔径的介孔材料,可以作为橡胶填料使用。

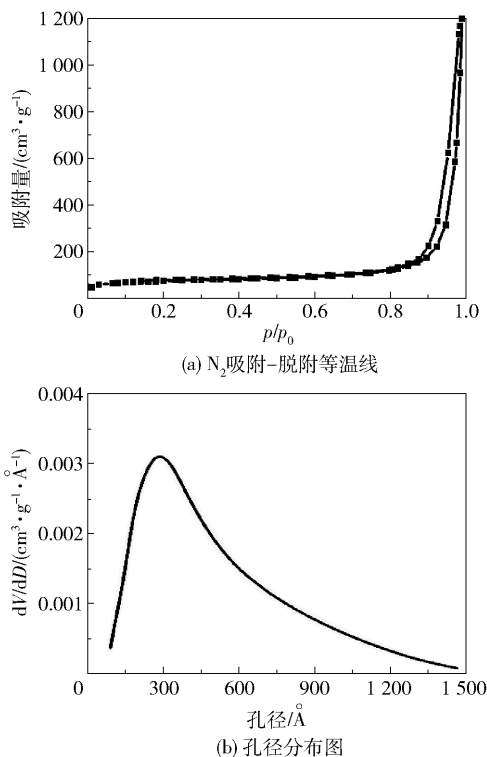
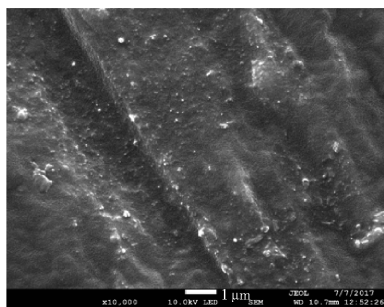
2.2 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的性能

2.2.1 微观形貌

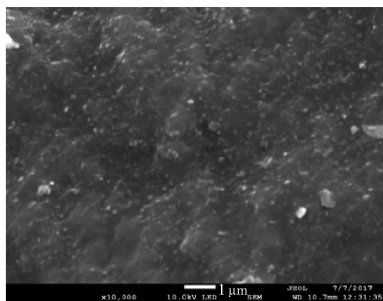
白炭黑在 SSBR/BR 中良好的分散性有利于复合材料的性能提升。图 4 为 Zeosil® 1165MP-SSBR/BR 复合材料和对比样品 silica-SSBR/BR 复合材料的 SEM 图。观察图 4(a),Zeosil® 1165MP 在 SSBR/BR 中分散不均匀,白炭黑颗粒聚集严重,有些聚集体尺寸接近 1 μm,相比之下图 4(b)中制备的白炭黑在 SSBR/BR 橡胶基体内的分散性更好,聚集体尺寸更小。

2.2.2 硫化特性

从图 5 中可以看出,相比于 Zeosil® 1165MP,制

图3 白炭黑的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curve of silica

(a) Zeosil®1165 MP



(b) silica

图4 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的 SEM 图

Fig. 4 SEM photographs of SSBR/BR composites with Zeosil®1165MP and silica

备的白炭黑胶料的最高扭矩和最低扭矩的差值更大,说明 silica-SSBR/BR 的交联密度更大。同时可

以观察到制备的白炭黑胶料的正硫化时间 t_{90} 小于 Zeosil® 1165MP 的 t_{90} ,说明制备的白炭黑胶料硫化速度更快,这是因为制备的白炭黑的比表面积较大,能与硅烷偶联剂 Si69 更充分反应,在硫化阶段白炭黑与含有 N、O 等元素的促进剂相互作用减弱,导致 t_{90} 降低。

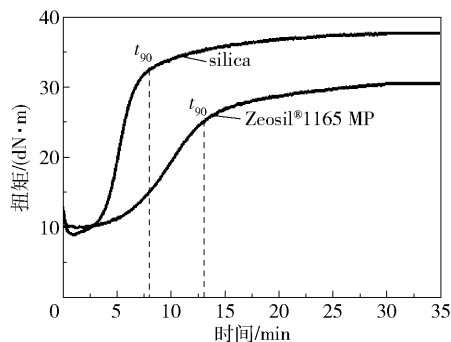


图5 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的硫化曲线

Fig. 5 Vulcanization curves of SSBR/BR composites filled with silica

2.2.3 物理机械性能

选取拉伸强度、100% 定伸应力、300% 定伸应力和增强比 4 个指标分析复合材料的物理机械性能^[17],其中增强比是指 300% 定伸应力与 100% 定伸应力的比值,其值越大则补强性越好。从图 6 中可以看出 silica-SSBR/BR 复合材料的拉伸强度略高于 Zeosil®1165MP-SSBR/BR。制备的白炭黑在橡胶中分散性好,填料聚集程度弱,复合材料的应力集中点减少^[18];同时,制备的白炭黑的比表面积较大,其与橡胶分子链的相互作用更强,因此 silica-SSBR/BR 复合材料能有效地分散和传递应力,进一步提升拉伸强度。从表 2 可以看出制备的白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的 100% 定伸应力、300% 定伸应力和增强比均比 Zeosil® 1165MP-SSBR/BR

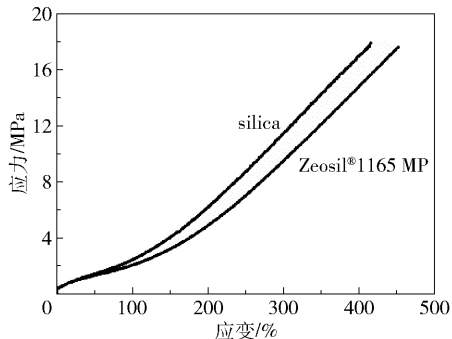


图6 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of SSBR/BR composites filled with silica

高。这些结果表明 silica-SSBR/BR 的物理机械性能要高于 Zeosil®1165MP-SSBR/BR。

表 2 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的物理机械性能
Table 2 Physical mechanical properties of SSBR/BR composites filled with silica

白炭黑种类	100% 定伸 应力/MPa	300% 定伸 应力/MPa	增强比
Silica	2.45	11.5	4.69
Zeosil® 1165MP	2.37	10.26	4.33

2.2.4 动态力学性能

图 7 是白炭黑混炼胶的储能模量与应变关系曲线。Payne 效应可以用来表征白炭黑在橡胶中分散性的好坏,储能模量差值 $\Delta G'$ 小则相应地 Payne 效应弱,意味着填料网络弱,白炭黑的分散性好^[19]。与 Zeosil®1165MP 混炼胶相比,制备的白炭黑混炼胶的初始储能模量较低,使得 $\Delta G'$ 更小,说明其 Payne 效应弱,填料网络结构弱,制备的白炭黑在橡胶中分散性更好,这与复合材料的 SEM 图(图 4)分析结果一致。

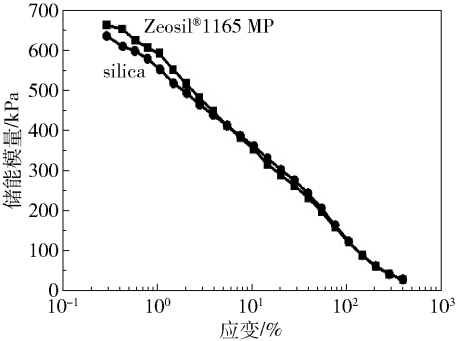
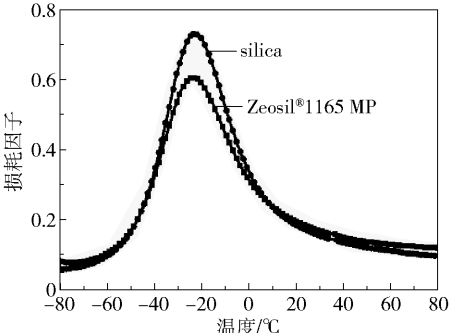


图 7 白炭黑填充 SSBR/BR 混炼胶的储能模量与应变关系曲线
Fig. 7 Strain amplitude dependence of storage modulus (G') of SSBR/BR composites filled with silica

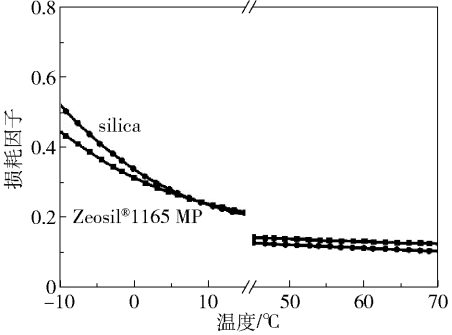
2.2.5 动态黏弹性能

图 8 是白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的损耗因子和温度关系曲线图及部分区域的放大图。研究表明,白炭黑在橡胶中的分散性越好,则填料网络结构越弱,而弱的填料网络会导致高的损耗因子峰值^[20]。在玻璃化转变区,橡胶分子链间的摩擦是橡胶内耗的主要来源,弱的填料网络减少了对橡胶分子链的束缚,增大了橡胶的有效体积,导致橡胶的内耗增大,因此损耗因子峰值变高。从图 8(a)可以看出, silica-SSBR/BR 复合材料的损耗因子峰值要比 Zeosil®1165MP-SSBR/BR 复合材料的高,说明制备

的白炭黑在橡胶中分散性更好,填料网络相对更弱,填料-橡胶间的相互作用较强。在绿色轮胎用的复合材料中,0℃和 60℃下的 $\tan\delta$ 值可以衡量复合材料的使用性能。其中 0℃下较高的 $\tan\delta$ 值意味着 SSBR/BR 有较好的抗湿滑性能,60℃下较低的 $\tan\delta$ 值则表明 SSBR/BR 的滚动阻力相对较低,高性能绿色轮胎用 SSBR/BR 材料需要平衡好这两者的关系^[21]。由图 8(b)可以看出, silica-SSBR/BR 复合材料在 0℃的 $\tan\delta$ 值比 Zeosil®1165MP-SSBR/BR 的高 8.2%,而其在 60℃的 $\tan\delta$ 值则比 Zeosil®1165MP 的低 14.7%。这说明相比于 Zeosil®1165MP-SSBR/BR, silica-SSBR/BR 复合材料的抗湿滑性能更优异,滚动阻力更低,在绿色轮胎中有一定的应用潜力。



(a) 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的损耗因子和温度关系曲线



(b) (a) 中的部分区域放大图

图 8 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的损耗因子和温度关系曲线及其部分区域放大图

Fig. 8 Temperature dependence of $\tan\delta$ of SSBR/BR composites filled with silica and enlargement of the circled region of (a)

2.2.6 压缩生热

从图 9 可以看出,制备的白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的压缩生热相比 Zeosil®1165MP 填充 SSBR/BR 复合材料的压缩生热略低。在填料网络的破坏和重新形成过程中,白炭黑颗粒间的摩擦会引起巨大的能量耗散^[22],制备的白炭黑比 Zeosil®

1165MP 在 SSBR/BR 中的分散性更好,白炭黑间的摩擦更弱,因此其压缩生热值更低。

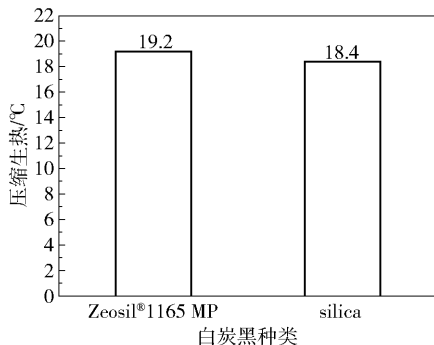


图9 白炭黑填充 SSBR/BR 复合材料的压缩生热

Fig. 9 Heat build-up of SSBR/BR composites filled with silica

3 结论

(1)以水玻璃为原料,采用柠檬酸和硫酸,通过添加一定量的乙醇控制硅羟基缩合和颗粒团聚,可制备适合绿色轮胎橡胶使用的白炭黑。

(2)制备的白炭黑为介孔材料,团聚程度弱,比表面积达到 $239 \text{ m}^2/\text{g}$,平均颗粒直径 15 nm 。

(3)对比 silica-SSBR/BR 和 Zeosil® 1165MP-SSBR/BR 两种复合材料,二者的压缩生热相差不大;然而 silica-SSBR/BR 复合材料的硫化速率快,补强性更好,填料网络结构弱;此外 silica-SSBR/BR 还具有更优异的抗湿滑性能和低的滚动阻力,因此,所制备的白炭黑在绿色轮胎橡胶的应用中有着良好的发展前景。

参考文献:

- [1] 赵栋栋. 液相法制备白炭黑填充溶聚丁苯橡胶复合材料及其结构性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
ZHAO D D. Study on preparation of silica-filled solution-soluble styrene-butadiene rubber composites by liquid-phase method and its structural properties [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)
- [2] HEINZ M, GROSCH K A. A laboratory method to comprehensively evaluate abrasion, traction and rolling resistance of tire tread compounds[J]. Rubber Chem Technol, 2007, 80: 580-607.
- [3] MEIER J G, FRITZSCHE J, GUY L, et al. Relaxation dynamics of hydration water at activated silica interfaces in high-performance elastomer composites[J]. Macromol-

ecules, 2009, 42: 2127-2134.

- [4] YATSUYANAGI F, SUZUKI N, ITO M, et al. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems[J]. Polymer, 2001, 42: 9523-9529.
- [5] 李国斌, 苏毅, 胡亮, 等. 白炭黑的制备技术研究进展[J]. 化工科技, 2014, 22(5): 57-60.
LI G B, SU Y, HU L, et al. Research progress in the preparation of silica [J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2014, 22(5): 57-60. (in Chinese)
- [6] ZHANG T, WANG Y J, LUO G S, et al. Preparation of highly dispersed precipitated nanosilica in a membrane dispersion microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 327-333.
- [7] CARCOUËT C C M C, VAN DE PUT M W P, MEZARI B, et al. Nucleation and growth of monodisperse silica nanoparticles [J]. Nano Letters, 2014, 14: 1433 - 1438.
- [8] GUI Y, ZHENG J C, YE X, et al. Preparation and performance of silica/SBR masterbatches with high silica loading by latex compounding method [J]. Composites Part B, 2016, 85: 130-139.
- [9] YAN H X, SUN K, ZHANG Y, et al. Effect of nitrile rubber on properties of silica-filled natural rubber compounds [J]. Polymer Testing, 2005, 24: 32-38.
- [10] RATTANASOM N, SAOWAPARK T, DEEPRASERT-KUL C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler[J]. Polymer Testing, 2007, 26: 369-377.
- [11] HAMED G R. Reinforcement of rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(3): 524-533.
- [12] JESIONOWSKI T, KRYSZTA FKIEWICZ A, ZURAWSKA J, et al. Novel precipitated silicas: an active filler of synthetic rubber[J]. J Mater Sci, 2009, 44: 759-769.
- [13] 冯伟, 邢伟, 嵇淑萍. 水热法调节二氧化硅孔结构的探讨[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2012, 26(2): 21-24.
FENG W, XING W, ZHUO S P. Research on regulation of pore structure of silica with hydrothermal method[J]. Journal of Shandong University of Technology (Natural Science), 2012, 26(2): 21-24. (in Chinese)
- [14] RAGER B, KRYSZTA FKIEWICZ A. Effect of electrolytes and surfactants on physicochemical properties and porous structure of hydrated silicas [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 125: 121-130.

- [15] HILONGA A, KIM J K, SARAWADE P B, et al. Synthesis of mesoporous silica with superior properties suitable for green tire [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18: 1841–1844.
- [16] QUANG D V, KIM J K, PARK J K, et al. Effect of the gelation on the properties of precipitated silica powder produced by acidizing sodium silicate solution at the pilot scale [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 209: 531–536.
- [17] GUO B C, LEI Y D, CHEN F, et al. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255: 2715–2722.
- [18] 李岩. 白炭黑的表面改性及其填充 SSBR 复合材料的制备和性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
LI Y. Surface modification of silica and preparation and properties of modified silica filled SSBR composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014. (in Chinese)
- [19] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I [J]. *J Appl Polym Sci*, 1962, 6(19): 57–63.
- [20] ROBERTSON C G, LIN C J, RACKAITIS M, et al. Influence of particle size and polymer-filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 2727–2731.
- [21] TAKINO H, NAKAYAMA R, YAMADA Y, et al. Viscoelastic properties of elastomers and tire wet skid resistance [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, 70: 584–594.
- [22] MEDALIA A. Heat generation in elastomer compounds: causes and effects [J]. *Rubber Chem Technol*, 1991, 64: 481–492.

Preparation of precipitated silica and its use as a filler with SSBR/BR

MIAO Ye KONG LingHan HUANG XiDai WANG ZhongYing ZHU Hong*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Faculty of Science,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Silica for use in green tire rubber has been prepared from water glass using sulfuric acid and citric acid solutions. Ethanol was added before the precipitation and aging stage. The structure and morphology of the silica sample were characterized by TEM, BET, and DLS. The resulting silica had a DBP oil absorption value of 2.1 mL/g, a specific surface area of 239 m²/g and average pore size of 34.7 nm. The primary particle diameter had a normal distribution and ranged from 10 to 19 nm, with an average primary particle diameter of 15 nm. The only primary aggregate size was 150 nm. Compared with commercially available silica Zeosil[®]1165MP, the optimum curing time (t_{90}) of SSBR/BR filled with the prepared silica (silica-SSBR/BR) was significantly shorter and the curing rate was faster. The tensile strength and reinforcing index (RI) of silica-SSBR/BR composites were higher, and the silica-SSBR/BR composites exhibited better wet skid resistance and lower rolling resistance than Zeosil[®]1165MP-SSBR/BR. The values of the heat build-up of silica-SSBR/BR and Zeosil[®]1165MP-SSBR/BR were nearly equal.

Key words: silica; water glass; composites; rubber; dynamic mechanical property

(责任编辑: 吴万玲)