

功能化硅烷偶联剂的制备与性能研究

徐世传, 邵志良, 许仁昌

[中策橡胶(建德)有限公司, 浙江 建德 311607]

摘要:研究功能化硅烷偶联剂的制备及其对轮胎胎面基部胶性能的影响。结果表明:与偶联剂 Si69 和抗硫化返原剂 PK900 相比,加入功能化硅烷偶联剂的硫化胶拉伸强度增大,老化后 300%定伸应力和拉伸强度增大,抗硫化返原性能提高,压缩生热降低。

关键词:硅烷偶联剂;轮胎;胎面基部胶;物理性能;抗硫化返原性能;压缩生热

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)09-0551-03

为适应现代科学技术的发展,很多橡胶制品被要求赋予特殊的性能,如高导电、高导热、低滞后、高抗硫化返原、隔音消声和热辐射屏蔽等。但在现实生活中,由于材料开发与应用的脱节,一些橡胶配方设计人员感觉很难找到与配方性能相匹配的特种原材料。因此,为使复合材料或产品的性能跟上科技发展的步伐,越来越多的橡胶材料应用专家已将目光投入到功能化橡胶原材料的研发上。

为了提高产品质量,我公司联合相关科研院所研制出功能化硅烷偶联剂,期望新产品与白炭黑的偶联效果能达到偶联剂 Si75 或 Si69 的水平,对任何硫化体系胶料的抗硫化返原性能都能达到甚至超过抗硫化返原剂 PK900 的水平,且绿色环保,在与白炭黑的反应过程中不会产生对环境有害的乙醇分子,使用过程无污染。新产品的制备及其对轮胎胎面基部胶性能的影响简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,海南农垦总公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号 1500,中国石油吉林石化分公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石化上海高桥分公司产品;炭黑 N330,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,确成硅化学股份有

限公司产品;抗硫化返原剂 PK900,美国富莱克斯公司产品;偶联剂 Si69,常熟橡胶助剂厂产品;防老剂 4020 和 RD,南京化工总厂产品;功能化硅烷偶联剂,实验室自制。

1.2 基本配方

NR/SBR/BR 100,炭黑 N330 和白炭黑 48,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 4020 和 RD 3,硫黄和促进剂 3.5,其他 5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机和 50 t 平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;F370 型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;MDR2000 型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WGJ-2500B II 型电子拉力机,桂林奥峰电器制造有限公司产品;GT-7017 型老化箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;T5525A 型定负荷压缩生热试验机,北京橡研院机电技术开发有限公司产品。

1.4 功能化硅烷偶联剂的制备

先在三口烧瓶中加入无水乙醇,再加入无水多硫化钠,待其完全溶解后,通入氮气,加入三乙氧基氯丙基硅烷和功能性单体 M,于 80~90 ℃ 下搅拌反应 3 h,得到反应第 1 阶段产物甲;然后在氮气保护下,在甲产物中加入乙醇置换剂 A,继续搅拌反应 3 h,得到浅棕红色最终产品。反应结束后过滤,利用蛇形冷凝管回收副产品乙醇。

功能化硅烷偶联剂的制备过程如图 1 所示。

1.5 试样制备

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼

作者简介:徐世传(1962—),男,浙江上虞人,中策橡胶(建德)有限公司教授级高级工程师,硕士,长期从事橡胶配方设计与橡胶材料功能化改性技术工作。

联, 弥补硫化过程中多硫键不可逆的分解和重排而造成的交联密度下降, 而分子链中的“—S—S—S—”键, 与偶联剂 Si69 一样, 在硫化时能释放出 2 个硫原子参与硫化交联, 以弥补硫化过程中因过硫造成的交联密度下降; 同时, 功能化硅烷偶联剂分子中 2 个硅原子上的 6 个功能性基团“—A”在混炼与硫化过程中不会释放乙醇分子, 从而可以解决因乙醇分子的低沸点而造成的原始微孔缺陷, 这也是功能化硅烷偶联剂硫化胶在老化前后的拉伸强度均高于偶联剂 Si69 的原因。

2.2.2 抗硫化返原性能

对于同一配方体系, 且材料产地与品质完全一致、工艺条件相同的前提下, 通常采用硫化过程中的 R_{97} 来表征胶料的抗硫化返原性能, 其值越大, 胶料的抗硫化返原性能越好。从表 1 可以看出, 1[#] 配方胶料的 R_{97} 最大, 说明功能化硅烷偶联剂的抗硫化返原性能最好。

从表 1 还可以看出, 当硫化时间从 45 min 延长至 60 min 时, 加入偶联剂或抗硫化返原剂 PK900 的硫化胶拉伸强度保持率从低到高依次为偶联剂 Si69、抗硫化返原剂 PK900、功能化硅

烷偶联剂, 可见功能化硅烷偶联剂的抗硫化返原性能最好。

2.3 对硫化胶压缩生热的影响

硫化胶的滞后损失和压缩生热与交联网络密度有关。交联网络密度保持率越高, 硫化胶的滞后损失和压缩生热越低。从表 1 可以看出, 加入偶联剂或抗硫化返原剂 PK900 的硫化胶压缩生热从低到高依次为: 功能化硅烷偶联剂、偶联剂 Si69、PK900。可见, 硫化胶抗硫化返原性能的优劣也影响到其压缩生热性能。

3 结论

通过对硅烷偶联剂的功能化改性, 在获得偶联作用的同时, 还可以提高硫化胶的物理性能和抗硫化返原性能。功能化硅烷偶联剂的各项物理性能均优于或等效于抗硫化返原剂 PK900, 优于偶联剂 Si69。对橡胶助剂进行功能化改性, 不仅提高了偶联剂产品在生产和使用过程中的绿色环保性, 还可预先防范欧盟环保法规对出口中国橡胶产品和橡胶助剂的扼颈影响。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Preparation and Properties of Functional Silane Coupling Agent

XU Shi-chuan, SHAO Zhi-liang, XU Ren-chang

[Zhongce Rubber (Jiande) Co., Ltd, Jiande 311607, China]

Abstract: The preparation of functional silane coupling agent and its effects on the properties of tire tread base compound were investigated. The results showed that, compared to coupling agent Si69 and anti-reversion agent PK900, by using the functional silane coupling agent, the tensile strength of the vulcanizates increased, the tensile stress at 300% strain and tensile strength after aging increased, the anti-reversion property was better, and the compression heat build-up was reduced.

Key words: silane coupling agent; tire; tread base compound; physical property; anti-reversion characteristic; compression heat build-up

一种非充气轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

由军民融合(北京)科技有限公司申请的专利(公开号 CN 202641265U, 公开日期 2013-01-02)“一种非充气轮胎”, 涉及的非充气轮胎的外层和内层中间设置有由内角为 111.8° 的第 1 六边

形、内角为 110.4° 的第 2 六边形、内角为 119.8° 的第 3 六边形和正六边形组成的蜂窝层。该轮胎为非充气轮胎, 不存在爆胎问题, 提高了汽车的安全性, 此外该轮胎能够承受较大变形, 抗震性能和耐磨性能好。

(本刊编辑部 马 晓)