

硅烷偶联剂Si747/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用

陈生¹, 邢伟运¹, 王丹灵^{1,2}, 承齐明¹, 任福君¹

(1. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究硅烷偶联剂Si747/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用。结果表明, 通过适当调整硅烷偶联剂Si747/OTES并用比, 可以进一步改善白炭黑的分散性, 同时抑制白炭黑的絮凝, 延长胶料的门尼焦烧时间, 弥补硅烷偶联剂Si747高活性硫基带来的加工性能差的弊端, 而硅烷偶联剂OTES的引入仅对硫化胶的物理性能产生轻微负面影响。

关键词: 硅烷偶联剂; 白炭黑; 分散性; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺3/⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2019)04-0218-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.04.0218

随着绿色轮胎概念的提出, 轮胎的滚动阻力和抗湿滑性能越来越受到关注^[1]。与传统炭黑相比, 白炭黑以其特有的低滚动阻力和高抗湿滑性能而在轮胎领域得到广泛应用^[2-5]。但是由于白炭黑的化学结构上没有可与橡胶进行化学反应的交联点, 因此需要引入桥接物对白炭黑与橡胶进行桥接交联。

在橡胶工业中应用最广泛的桥接物是双末端硅烷偶联剂^[6]。该偶联剂的分子两端都有可以进行化学反应的官能基团, 一端基团(如三乙氧基、甲硅烷基等)与白炭黑表面的硅羟基在混炼阶段发生化学反应, 脱去乙醇; 另一端基团(如四硫烷基、氰硫基等)与橡胶在硫化阶段发生反应, 形成橡胶-填料网络, 将橡胶与白炭黑桥接在一起, 从而达到降低滚动阻力和提高抗湿滑性能的目的。

双官能团硅烷偶联剂Si747是一种巯基烷氧基硅烷, 与传统的多硫硅烷偶联剂Si69相比, 可以提高白炭黑的分散性, 减少挥发性有机化合物的排放, 但巯基硅烷普遍存在早期焦烧问题, 从而限制了其使用^[7]。正辛基三乙氧基硅烷(OTES)是一种单官能团硅烷偶联剂, 仅能与白炭黑反应, 并且能

抑制白炭黑的聚集。

本工作研究硅烷偶联剂Si747/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号4526-2HM, 德国朗盛公司产品; 普通镍系顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石油大庆石化分公司产品; 白炭黑, 牌号1165MP, 索尔维公司产品; 环保油TDAE, 宁波汉圣化工有限公司产品; 硅烷偶联剂Si747, 上海麒麟祥化工有限公司产品; 硅烷偶联剂OTES, 南京曙光化工集团有限公司产品; 充油(质量分数为0.1)硫黄, 潍坊嘉鸿化工科技有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方: SSBR 103, BR 25, 白炭黑 80, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, TDAE 4.5, 促进剂DPG 2, 促进剂CZ 1.7。

基本配方参照米其林的“绿色轮胎”配方, 在确定乙氧基总含量不变的情况下调整两种硅烷偶联剂的比例; 同时由于硅烷偶联剂Si747分子中含有硫原子, 对硫黄用量进行调整, 以确保配方体系中的硫原子总含量不变^[8], 具体配方见表1。

采用相同配方, 固定硅烷偶联剂Si747用量不变, 逐渐增大硅烷偶联剂OTES用量, 至有效含量

作者简介: 陈生(1990—), 男, 浙江杭州人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 学士, 主要从事半钢子午线轮胎配方设计及新材料的研发工作。

E-mail: zhejunsheng@126.com

与硅烷偶联剂Si747相等(以有效官能团乙氧基含量衡量,即OTES的乙氧基含量与Si747的乙氧基含量相等),具体配方见表2。

表1 试验配方1 份

组 分	配方编号								
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Si747	12.98	9.74	9.74	6.49	6.49	3.25	3.25	0	0
OTES	0	1.83	1.83	3.66	3.66	5.49	5.49	7.32	7.32
硫黄	2.55	2.65	2.55	2.76	2.55	2.86	2.55	2.97	2.55

注:配方A1,A3,A5,A7和A9定义为系列1,即乙氧基含量恒定,不调整硫黄用量;配方A1,A2,A4,A6和A8定义为系列2,即乙氧基含量恒定,调整硫黄用量。

表2 试验配方2 份

组 分	配方编号				
	B1	B2	B3	B4	B5
Si747	12.98	12.98	12.98	12.98	12.98
OTES	0	1.83	3.66	5.49	7.32
硫黄	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55

注:配方B1,B2,B3,B4和B5定义为系列3,即Si747用量不变,增大OTES用量。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8 L密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;SK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;M200E型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;GT-2000A型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析仪,日本UESHIMA公司产品;JEOL1230透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分三段,一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,初始温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,填充因数为0.7,混炼工艺为:橡胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 1/2白炭黑和所有小料 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 剩余白炭黑 \rightarrow 升温至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 时加入环保油 \rightarrow 升温至 $130 \text{ }^\circ\text{C}$,升降压砣,清扫 \rightarrow 升温至 $145 \text{ }^\circ\text{C}$,调节转子转速,使温度保持在 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下进行硅烷化反应,恒温保持 80 s \rightarrow 排胶;二段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,初始温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,填充因数为0.7,混炼工艺为:投入一段混炼胶 \rightarrow 降压砣 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 升降压砣 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 排胶;三段混炼在开炼机上进行,加入硫黄和促进剂,左右各切割

3次,手动交替打卷和三角包各5次,薄通出片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

系列1—3配方胶料的门尼粘度[ML(1+4) $100 \text{ }^\circ\text{C}$]和门尼焦烧时间 t_5 ($127 \text{ }^\circ\text{C}$)分别如图1和2所示。

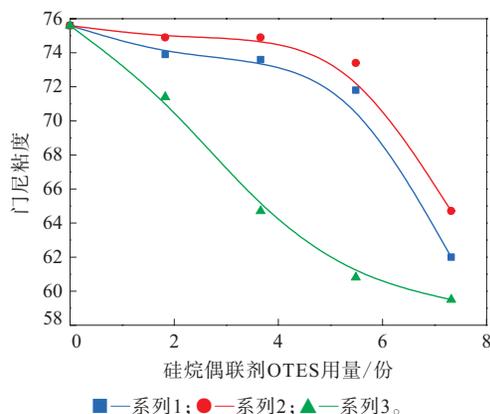


图1 系列1—3配方胶料的门尼粘度

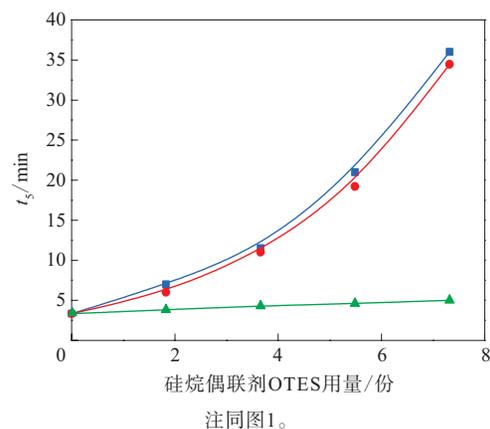


图2 系列1—3配方胶料的门尼焦烧时间

从图1可以看出:在系列1和2配方中有效官能团乙氧基含量恒定的情况下,随着硅烷偶联剂OTES用量的增大,胶料的门尼粘度缓慢下降,当全部使用硅烷偶联剂OTES时,胶料的门尼粘度大幅下降,配方中硫黄用量的调整对胶料门尼粘度的下降没有明显影响。分析认为,硅烷偶联剂OTES的相对分子质量(276.5)很小,空间位阻较小,其末端的有效官能团乙氧基可以更好地与白

炭黑表面的硅羟基进行反应,白炭黑的分散性提高,从而导致胶料的门尼粘度下降。但是硅烷偶联剂Si747两端的长链具有屏蔽效应,阻碍了硅烷偶联剂OTES与白炭黑的反应,因此当配方中存在硅烷偶联剂Si747时,硅烷偶联剂OTES的改善效果被削弱。在系列3配方中硅烷偶联剂Si747用量不变,增大硅烷偶联剂OTES用量,乙氧基含量增大,白炭黑表面的硅羟基反应量增大,因此胶料的门尼粘度比系列1和2配方胶料下降得更明显。

从图2可以看出,在系列1和2配方中有效官能团乙氧基含量恒定的情况下,随着硅烷偶联剂OTES用量的增大,胶料的门尼焦烧时间明显延长,配方中硫黄用量的调整对胶料门尼焦烧时间的延长没有明显影响。分析认为,由于硅烷偶联剂OTES能更好地抑制白炭黑的絮凝,使焦烧问题得到改善,因此延长了胶料的门尼焦烧时间。在系列3配方中单独使用硅烷偶联剂Si747的胶料的门尼焦烧时间仅约为4 min,这表明硅烷偶联剂Si747中的高活性未封端巯基确实不利于胶料加工,易与橡胶链交联形成早期焦烧。且由于硅烷偶联剂Si747两端的长链具有屏蔽效应,阻碍了硅烷偶联剂OTES与白炭黑的反应,因此当配方中硅烷偶联剂Si747用量不变,增大硅烷偶联剂OTES用量时,胶料的门尼焦烧时间略有延长。

2.2 物理性能

系列1—3配方硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力分别如图3和4所示,试样硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$ 。

从图3和4可以看出,在系列1和2配方中有效

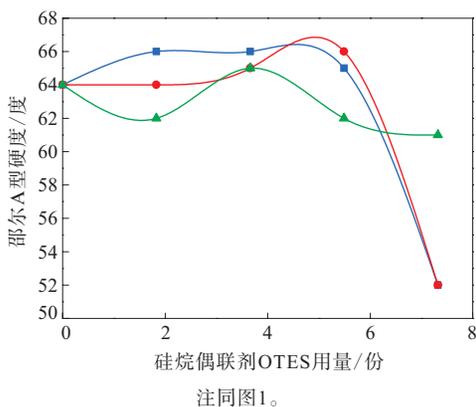


图3 系列1—3配方硫化胶的邵尔A型硬度

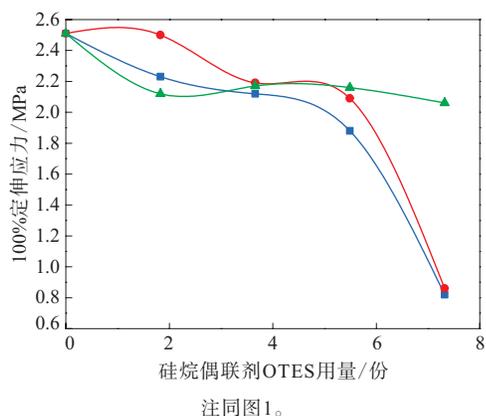


图4 系列1—3配方硫化胶的100%定伸应力

官能团乙氧基含量恒定的情况下,随着硅烷偶联剂OTES用量的增大,硫化胶的硬度和100%定伸应力无明显变化,仅当全部使用硅烷偶联剂OTES时,硫化胶的硬度和100%定伸应力明显减小。分析认为,聚合物的模量主要是由橡胶交联和白炭黑聚集所形成的复合模量,而硅烷偶联剂Si747减少了白炭黑的聚集,降低了复合模量,且硅烷偶联剂Si747的长链会阻碍硅烷偶联剂OTES进一步改善白炭黑分散性的效果,因此只要配方中存在硅烷偶联剂Si747,其聚合物模量变化就很小。而仅使用硅烷偶联剂OTES时,其可以更好地与白炭黑表面的硅羟基进行反应,且OTES为单末端硅烷偶联剂,只能与白炭黑发生反应,却不能与橡胶发生交联反应,交联密度减小,从而导致聚合物模量大幅下降,物理性能变差。

在系列3配方中当硅烷偶联剂Si747用量不变,增大硅烷偶联剂OTES用量时,硫化胶的硬度和100%定伸应力也无明显变化。

2.3 动态力学性能

通常采用 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的损耗因子($\tan\delta$)表征轮胎的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好; $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低; $\tan\delta$ 峰值表征胶料的分散性,其值越大,分散性越好^[2,9-10]。系列1—3配方硫化胶的动态力学性能见表3和4,其中 T_g 为玻璃化温度。

从表3和4可以看出:与硫化胶的物理性能类似,一旦配方中存在硅烷偶联剂Si747,硅烷偶联剂OTES的使用对胶料性能的影响很小;仅当单独使用硅烷偶联剂OTES时,胶料性能才会出现较大变

表3 系列1和2配方硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号								
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
$\tan\delta$									
0 °C	0.260	0.257	0.242	0.243	0.261	0.243	0.270	0.365	0.353
60 °C	0.076	0.084	0.076	0.078	0.103	0.074	0.113	0.170	0.165
$\tan\delta$ 峰值	0.739	0.732	0.704	0.676	0.703	0.766	0.723	0.805	0.811
$T_g/^\circ\text{C}$	-24	-24	-24	-24	-24	-26	-24	-20	-22

表4 系列3配方硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号				
	B1	B2	B3	B4	B5
$\tan\delta$					
0 °C	0.260	0.255	0.228	0.242	0.258
60 °C	0.076	0.086	0.055	0.077	0.076
$\tan\delta$ 峰值	0.739	0.759	0.736	0.777	0.821
$T_g/^\circ\text{C}$	-24	-26	-26	-26	-26

化。配方A8和A9仅使用硅烷偶联剂OTES时表现出较高的 $\tan\delta$ 峰值,但其0和60 °C时的 $\tan\delta$ 都较大,这无法从填料的分散角度解释。这是因为影响胶料滞后的因素除填料-填料作用外,还有填料-聚合物作用以及聚合物分子链末端摩擦导致的生热。虽然硅烷偶联剂OTES改善了白炭黑的分散性,但因不能与橡胶进行交联反应,其一端的正辛基链在聚合物中仍可自由活动,反而提高了聚合物的生热,从而使胶料0和60 °C时的 $\tan\delta$ 增大。

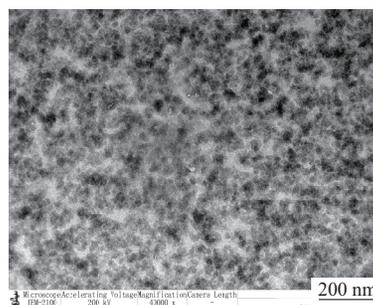
2.4 TEM分析

为了验证硅烷偶联剂Si747的存在是否会抑制硅烷偶联剂OTES进一步改善白炭黑分散性的能力,选择B1和B2配方硫化胶进行TEM分析,结果如图5所示。

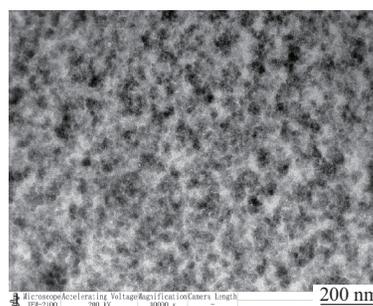
从图5可以看出,B1和B2配方硫化胶均出现较少的白炭黑聚集体,且差距并不大。这可能是硅烷偶联剂Si747已经大幅提高了白炭黑的分散性,且因其长链的屏蔽作用,使硅烷偶联剂OTES进一步改善白炭黑分散性的能力被削弱。

3 结论

在硅烷偶联剂Si747/OTES并用体系中,当硅烷偶联剂Si747用量不变,额外加入的硅烷偶联剂OTES对胶料性能的改善较小,这是因为硅烷偶联剂Si747的长链具有屏蔽效应,阻碍了硅烷偶联剂OTES进一步与白炭黑的反应。而当保持乙氧基



(a) B1配方



(b) B2配方

图5 B1和B2配方硫化胶的TEM照片(放大4万倍)

含量恒定,调整硅烷偶联剂Si747/OTES并用比,虽然硅烷偶联剂Si747的存在还是会抑制硅烷偶联剂OTES与白炭黑的进一步反应,且只能对胶料的门尼粘度和物理性能等略有改善,但胶料的门尼焦烧时间明显延长,这为硅烷偶联剂Si747在配方中的使用提供了一个非常好的方案。

参考文献:

- [1] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105-112.
- [2] Zhang P, Morris M, Doshi D. Materials Development for Lowering Rolling Resistance of Tires[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2016, 89(1): 79-116.
- [3] Wang M J, Kutsovsky Y. Effect of Fillers on Wet Skid Resistance of Tires. Part I: Water Lubrication vs. Filler-Elastomer Interactions[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81(4): 552-575.
- [4] Wang M J, Kutsovsky Y. Effect of Fillers on Wet Skid Resistance

- of Tires. Part II: Experimental Observations on Effect of Filler-Elastomer Interactions on Water Lubrication[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81 (4) : 576-599.
- [5] Wang Y X, Wu Y P, Zhang L Q, et al. Influence of Filler Type on Wet Skid Resistance of SBR/BR Composites: Effects from Roughness and Micro-hardness of Rubber Surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (6) : 2058-2065.
- [6] 赵志正. 白炭黑-硅烷填充剂体系的化学性质及其对橡胶的补强性能[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34 (10) : 11-17.
- [7] 吉欣宇, 刘震, 王茂英. 新型偶联剂Si747对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能及动态性能的影响[J]. 橡胶科技, 2016, 14 (7) : 17-21.
- [8] Ten Brinke J W, Debnath S C, Reuvekamp L A E M, et al. The Influence of Silane Sulfur and Carbon Black on Process of a Silica Reinforced Tire Tread Compound[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76 (1) : 12-35.
- [9] 刘大晨, 吴新亮, 汤琦, 等. 稻壳源白炭黑/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (8) : 458-463.
- [10] Futamura S. Deformation Index—Concept for Hysteretic Energy-Loss Process[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71 (3) : 520-589.

收稿日期: 2018-11-27

Application of Silane Coupling Agent Si747/OTES Blend System in Silica Compound

CHEN Sheng¹, XING Weiyun¹, WANG Danling^{1,2}, CHENG Qiming¹, REN Fujun¹

(1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of silane coupling agent Si747/OTES blend system in the silica compound was studied. The results showed that, by adjusting the blending ratio of silane coupling agent Si747/OTES, the dispersion of silica could be improved and the aggregation of silica could be inhibited, the Mooney scorch time was extended, and the processability of the compound which could be deteriorated due to the high activity of the sulfhydryl groups of silane coupling agent Si747 was improved. In addition, the introduction of silane coupling agent OTES only had slight influence on the physical properties of the vulcanizate.

Key words: silane coupling agent; silica; dispersion; dynamic mechanical property

Petlas推出新PT-Trac农业轮胎

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年1月31日报道:

Petlas轮胎公司称其新PT-Trac轮胎(见图1)满足该品牌农业轮胎客户的需求和新要求。

采用公司的CupWheel技术, 该轮胎具有如下特点。

- 均匀压力分布。轮胎以极宽的接地印痕轻柔接地, 减轻土壤压实, 免伤土中作物的根。

- 减小滑移, 增大牵引力。轮胎可“完全传递车辆动力至地面, 减小滑移, 增大牵引力”, 进而大幅改善性能和燃油经济性。

- 平滑行驶。轮胎平滑行驶不仅可提高舒适性, 还可确保平稳牵引, 这对田间精确耕作至为



图1 PT-Trac轮胎

关键。

- 耐久性能。轮胎采用卓越的胎侧设计和特殊的胎面胶料, 具有优异的耐磨和耐久性能。

(吴秀兰摘译 赵敏校)