

# 白炭黑填充胶料的焦烧状况研究与改善

陈超, 曹建萍, 白浩, 承齐明\*

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 研究硅烷偶联剂对白炭黑填充胶料焦烧状况的改善。结果表明: 与未添加硅烷偶联剂的胶料相比, 添加硅烷偶联剂可显著促进胶料的白炭黑分散并抑制白炭黑在硫化过程中的絮凝, 延长焦烧时间; 由于形成了白炭黑-硅烷偶联剂TESPT-橡胶网络, 硅烷偶联剂TESPT在促进白炭黑分散方面表现出更好的效果, 而硅烷偶联剂OTES可以更有效地抑制白炭黑的絮凝, 从而延长焦烧时间; 两种硅烷偶联剂同时使用可进一步抑制白炭黑的团聚。

**关键词:** 白炭黑; 硅烷偶联剂; 焦烧时间; 分散; 絮凝

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3/TQ330.6<sup>+</sup>7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2023)03-0177-04

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.03.0177



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

橡胶需要硫化才能获得许多基本性能, 而焦烧是橡胶制品的早期硫化<sup>[1]</sup>, 焦烧会使胶料粘度增大, 从而导致胶料的加工性能下降。焦烧时间是通过监测硫化过程中胶料的模量来确定的, 然而, 除了橡胶分子链的交联, 白炭黑的絮凝也会引起模量的升高, 极大地影响焦烧时间, 特别是在高白炭黑用量的情况下<sup>[2]</sup>。

配方工程师通常使用硅烷偶联剂来抑制白炭黑的絮凝<sup>[3-4]</sup>。硅烷偶联剂可以简单地分为单官能团和双官能团两种, 最常用的单官能团硅烷偶联剂是正辛基三乙氧基硅烷(OTES), 它是含有8个碳原子的长链烷烃, 可以有效地阻止白炭黑的絮凝<sup>[5]</sup>。最常用的双官能团硅烷偶联剂是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(TESPT)<sup>[6]</sup>, 它也可以促进白炭黑的分散, 硅烷偶联剂TESPT的一个官能团可以与白炭黑表面的硅羟基反应, 另一个官能团可以连接到疏水的橡胶分子上。但白炭黑与硅烷偶联剂之间的硅烷化反应需要足够高的温度和足够长的时间, 因此, 在实际混炼过程中, 无论加入何种硅烷偶联剂, 白炭黑表面的羟基都不能完全反应, 白炭黑的絮凝在所难免。

本工作对白炭黑絮凝引起的焦烧状况进行研究, 并提出一种改善方法。

**作者简介:** 陈超(1989—), 男, 浙江湖州人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎生产工艺技术研究工作。

\*通信联系人(chengqm510@sina.com)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

充油溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号2438-2HM, 苯乙烯质量分数为38%, 乙烯基质量分数为24%, 环保芳烃油(TDAE)填充量为27.3%, 法国Arlanxeo公司产品。高分散性白炭黑, 牌号Zeosil 1165MP, BET比表面积为 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品。硅烷偶联剂TESPT, 相对分子质量为528.4; 硅烷偶联剂OTES, 相对分子质量为276.5, 江西宏柏化学新材料股份有限公司产品。

### 1.2 试验配方

试验配方见表1。配方1和2为参考配方, 配方1未添加硅烷偶联剂, 配方2未添加白炭黑; 配方3使用6.4份硅烷偶联剂TESPT; 配方4和5使用6.4份硅烷偶联剂OTES等量代替硅烷偶联剂TESPT, 由

表1 试验配方

| 组 分   | 配方1  | 配方2  | 配方3  | 配方4  | 配方5  | 配方6  |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 白炭黑   | 80   | 0    | 80   | 80   | 80   | 80   |
| 硅烷偶联剂 |      |      |      |      |      |      |
| TESPT | 0    | 6.4  | 6.4  | 0    | 0    | 6.4  |
| OTES  | 0    | 0    | 0    | 6.4  | 6.4  | 6.4  |
| 硫黄    | 3.14 | 1.56 | 1.56 | 1.56 | 3.14 | 1.56 |

注: 配方其余组分及用量为SSBR(不包括填充油用量) 75, 顺丁橡胶 25, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, TDAE 32.6, 促进剂DZ 1.7, 促进剂DPG 2, 其他 41.3。

于硅烷偶联剂OTES不含硫,因此配方5中硫黄用量从1.56份增大到3.14份,以保持硫含量与配方3一致;为了研究两种不同硅烷偶联剂的组合效果,在配方6中,同时添加硅烷偶联剂TESPT(6.4份)和OTES(6.4份)。

### 1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2小型实验室密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;S(X)K-160型开炼机,上海市拓林轻化机械厂产品;M200E型门尼粘度计,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;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

### 1.4 混炼工艺

胶料分2段进行混炼。一段混炼在密炼机中进行,二段混炼在开炼机上进行。

一段混炼转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,转子的温控水温度为 $60^\circ\text{C}$ ,填充因数为0.65,当密炼室温度达到 $60^\circ\text{C}$ 时开始混炼,混炼工艺为:生胶(30 s)→总量2/3的填料和所有小料(60 s)→剩余填料(升温至 $110^\circ\text{C}$ )→软化油(升温至 $125^\circ\text{C}$ )→压砷升降1次,清扫(温度升至 $145^\circ\text{C}$ )→通过调节转子转速使密炼室温度保持在 $145^\circ\text{C}$ 下实施硅烷化反应120 s→排胶。

二段混炼工艺为:一段混炼胶在开炼机上混炼均匀→加入硫黄和促进剂→左右切割各3次→手动交替打卷和三角包各5次→出片,在室温下放置24 h后等待检测。

### 1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准或企业标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 门尼焦烧时间

$130^\circ\text{C}$ 下各试验配方胶料的门尼焦烧时间( $t_5$ )见图1。

由图1可见:加入硅烷偶联剂的配方3和4胶料的 $t_5$ 延长;加入硅烷偶联剂OTES的配方4胶料的 $t_5$ 比加入硅烷偶联剂TESPT的配方3胶料长;对于额外补充了硫黄的配方5胶料,即使硫含量与配方3胶料相同,其 $t_5$ 也比配方3胶料长;同时添加硅烷偶联剂TESPT和OTES的配方6胶料的 $t_5$ 进一步延

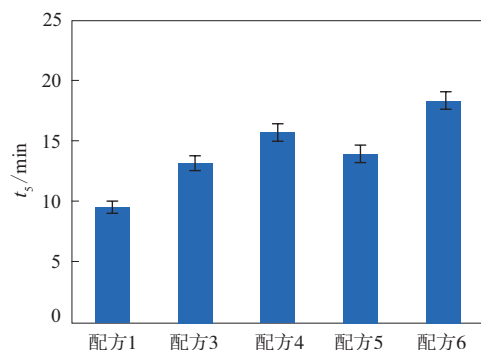


图1  $130^\circ\text{C}$ 下各试验配方胶料的 $t_5$

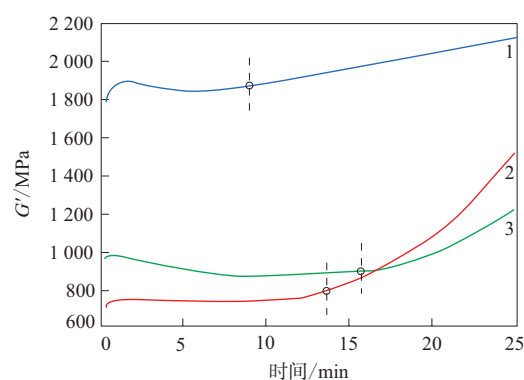
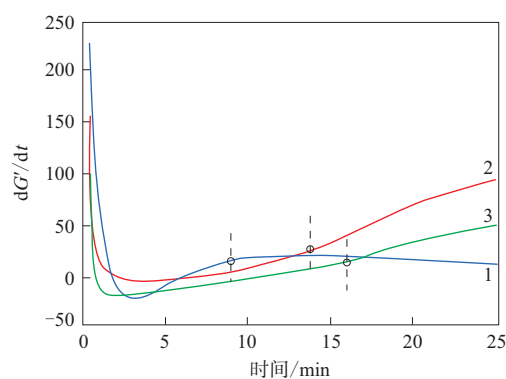
长。结果表明,硅烷偶联剂与白炭黑之间的硅烷化反应可以延长胶料的 $t_5$ 。B. T. POH等<sup>[7]</sup>研究也表明,硅烷偶联剂TESPT可以延长焦烧时间,这种现象可能归因于硅烷偶联剂TESPT长链两端庞大的三乙氧基甲硅烷基丙基,由于高空间位阻效应,可以抑制交联。分析认为硅烷偶联剂对白炭黑絮凝的抑制可能是焦烧时间延长的主要原因。

### 2.2 硫化特性

胶料的流变曲线如图2所示, $G'$ 为弹性模量, $dG'/dt$ 为 $G'$ 的一阶导数。

从图2(a)可以看出:不含硅烷偶联剂的配方1胶料的 $G'$ 最高,表明白炭黑的分散性最差;随着硫化时间的延长, $G'$ 在最初的2 min内急剧上升,短时间的 $G'$ 上升可能是由于硫化反应仍处于诱导期。另外,添加硅烷偶联剂TESPT的配方3胶料的 $G'$ 先比添加硅烷偶联剂OTES的配方4胶料低,这可能是因为添加硅烷偶联剂TESPT的胶料可以形成更完美的白炭黑-硅烷偶联剂TESPT-橡胶网络,从而使白炭黑更好地分散。然而,在焦烧点之后,添加硅烷偶联剂TESPT的配方3胶料的 $G'$ 变得高于添加硅烷偶联剂OTES的配方4胶料,原因可能是超过焦烧点后,硅烷偶联剂TESPT中的硫被释放出来参与硫化反应,导致模量迅速增大。

从图2(b)可以看出,由于白炭黑的絮凝, $dG'/dt$ 开始时非常高,并在前2 min内迅速下降。此外,添加硅烷偶联剂的胶料 $dG'/dt$ 的初始值低于无硅烷偶联剂的胶料,表明加入硅烷偶联剂可以抑制白炭黑的絮凝。值得注意的是,虽然添加硅烷偶联剂TESPT的配方3胶料的 $G'$ 先低于添加硅烷偶联剂OTES的配方4胶料,但其 $dG'/dt$ 始终高于后者,表明硅烷偶联剂OTES对白炭黑絮凝表现

(a)  $G'$ (b)  $dG'/dt$ 

1—配方1; 2—配方3; 3—配方4。图中黑线对应于焦烧时间, 硫化温度为130℃。

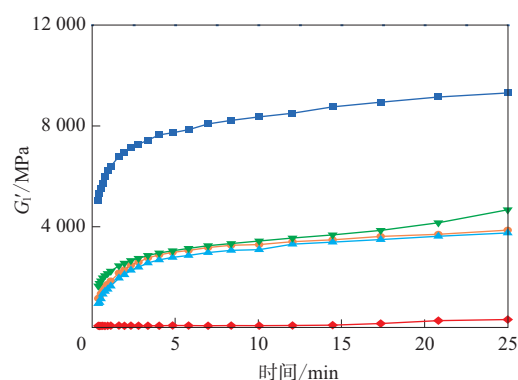
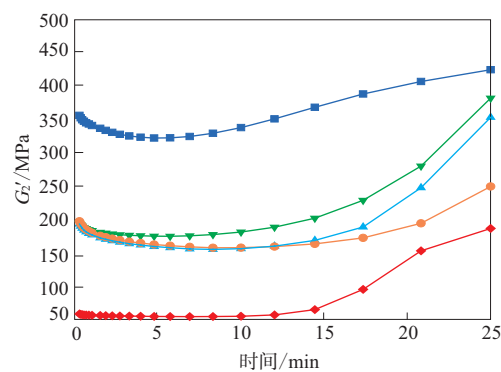
图2 胶料的流变曲线

出更好的抑制作用。在最初的2 min后, 由于橡胶交联网络的逐渐形成, 曲线缓慢上升。

### 2.3 RPA分析

上述结果表明, 通过加入硅烷偶联剂, 可以延长白炭黑填充胶料的“表现焦烧时间”。然而, 很难区分“表现焦烧时间”是来自橡胶网络交联还是白炭黑絮凝。为了解决此问题, 进行了RPA测试。

众所周知, 填充胶料的 $G'$ 会随着应变的增大而降低, 直到由于填料-填料网络的破坏而达到恒定值, 这就是所谓的Payne效应<sup>[8]</sup>。因此, 小应变下的 $G'$ 与大应变下的 $G'$ 的差可用于表征填料网络强度, 而大应变下的 $G'$ 可用于表征橡胶网络强度。考虑到小应变时的 $G'$ 远高于大应变下的 $G'$ , 在本研究中, 使用0.28%应变下的 $G'$  ( $G'_1$ ) 代替其与42%应变下 $G'$  ( $G'_2$ ) 的差 ( $\Delta G'$ ) 来监测白炭黑的絮凝。同样,  $G'_2$ 用于监测硫化过程中橡胶网络的形成, 结果如图3所示。

(a)  $G'_1$ (b)  $G'_2$ 

■—配方1; ◆—配方2; ▼—配方3; ●—配方4; ▲—配方5。

图3 胶料 $G'$ 随时间的变化曲线

由图3(a)可见: 未添加硅烷偶联剂的胶料表现出最高的 $G'_1$ 和最快的初始 $G'_1$ 增长率, 表明白炭黑絮凝最强; 相比之下, 初始 $G'_1$ 及其增长率在未填充白炭黑胶料中最低, 表明白炭黑填充胶料的填料间相互作用对小应变下 $G'$ 起着决定性作用; 与未添加硅烷偶联剂的胶料相比, 添加硅烷偶联剂的胶料的 $G'_1$ 较低,  $G'_1$ 升高速度较慢, 这意味着硅烷偶联剂的加入会导致填料-填料相互作用的减弱和白炭黑絮凝速度的降低; 对于添加硅烷偶联剂OTES的配方4和5胶料, 硫磺用量变化对 $G'_1$ 曲线没有显著影响, 这表明橡胶交联对小应变下 $G'_1$ 的影响可以忽略不计, 因此 $G'_1$ 是跟踪填料絮凝的有效指标; 此外, 添加硅烷偶联剂OTES的配方4胶料的 $G'_1$ 的升高率略小于添加硅烷偶联剂TESPT的配方3胶料, 说明硅烷偶联剂OTES对白炭黑絮凝具有较好的抑制作用。

由图3(b)可见: 各配方胶料的 $G'_2$ 在初始阶段

不升高,而是随着时间的延长而下降,原因可能是橡胶分子链在交联之前的高温(130℃)下变软;随着时间的延长,经过一段时间的硫化诱导,逐渐形成胶料网络,模量升高;比较两种添加硅烷偶联剂OTES的胶料,硫含量较大的配方5胶料具有更大的交联速率;对于未填充白炭黑的配方2胶料, $G_2'$ 也在15 min后显著升高,清楚地表明 $G_2'$ 也是检测胶料交联网络演变的有效参数。

通过RPA分析发现,硅烷偶联剂OTES在抑制硫化初期白炭黑絮凝方面比硅烷偶联剂TESPT更有效。

### 3 结论

高温下白炭黑的絮凝会引起白炭黑填充胶料的模量快速上升,使焦烧时间缩短,本工作研究硅烷偶联剂对白炭黑填充胶料加工性能的改善机理,得出如下结论。

(1)与未添加硅烷偶联剂的胶料相比,添加硅烷偶联剂可显著促进白炭黑的分散并抑制白炭黑在硫化过程中的絮凝,延长焦烧时间。

(2)由于形成了白炭黑-硅烷偶联剂TESPT-橡胶网络,硅烷偶联剂TESPT在促进白炭黑分散方面表现出更好的效果,而硅烷偶联剂OTES可以更有效地抑制白炭黑的絮凝,从而延长焦烧时间。同时因为硅烷偶联剂OTES具有长链疏水性

烷基,将两种硅烷偶联剂同时加入可进一步抑制白炭黑的团聚。

本工作对硅烷偶联剂、白炭黑絮凝与焦烧状况之间的关系进行了较为深入的研究,为橡胶复合材料的加工提供了重要参考。

### 参考文献:

- [1] LEE C H, POH B T. Temperature dependence of Mooney scorch time of rubber compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30(1): 71-81.
- [2] 李清江,冯文颖,谭晓东,等. 聚丙烯/纳米二氧化硅复合材料性能的研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(1): 90-93.
- [3] 王宝金,杨旭,王磊,等. 应用橡胶加工分析仪研究白炭黑胶料的硅烷化反应和填料聚集[J]. 橡胶工业, 2022, 69(1): 11-16.
- [4] 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.
- [5] 承齐明,李海波,王丹灵,等. 硅烷偶联剂TESPT/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(1): 32-35.
- [6] CHOI S, KIM I, WOO C. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2753-2758.
- [7] POH B T, NG C C. Effect of silane coupling agents on the Mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound[J]. European Polymer Journal, 1998, 34(7): 975-979.
- [8] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6: 57-63.

收稿日期:2022-11-08

## Research and Improvement of Scorch State of Silica Filled Compound

CHEN Chao, CAO Jianping, BAI Hao, CHENG Qiming

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The improvement of the scorch state of silica filled compounds by silane coupling agent was studied. The results showed that compared with the compound without silane coupling agent, the addition of silane coupling agent could significantly promote the silica dispersion in the compound, inhibit the flocculation of silica during the vulcanization process, and prolong the scorch time. Due to the formation of the silica-silane coupling agent TESPT-rubber network, the silane coupling agent TESPT showed a better effect in promoting the dispersion of silica, while silane coupling agent OTES could more effectively inhibit the flocculation of silica, thereby prolonging the scorch time. The combination use of these two silane coupling agents could further inhibit the agglomeration of silica.

**Key words:** silica; silane coupling agent; scorch time; dispersion; flocculation