

硅烷化反应率对白炭黑填充胶料硫化过程中模量持续上升的影响

白浩¹, 王丹灵^{1,2*}, 承齐明¹

(1. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江大学 高分子科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究硅烷化反应率对白炭黑填充胶料硫化过程中模量持续上升的影响。结果表明: 延长混炼过程中的硅烷化反应恒温时间, 可以提高硅烷化反应率, 降低白炭黑的絮凝, 减缓胶料模量持续上升; 硅烷偶联剂种类对胶料模量持续上升有较大影响, 在配方中硫原子数相同的前提下, 对胶料模量持续上升现象改善效果从优到劣的硅烷偶联剂排列顺序为 Si747, TESPT, TESP, OTES。

关键词: 白炭黑; 硅烷化反应率; 模量; 混炼工艺; 硫化工艺; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ330.6⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)01-0051-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.01.0051



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着绿色轮胎的发展, 轮胎的滚动阻力^[1]和湿地抓着力^[2]越来越受到关注。一般认为随着胎面胶中白炭黑用量的增大, 轮胎的滚动阻力会降低、湿地抓着力提高^[3]。不同于炭黑补强胶料, 白炭黑补强胶料在硫化后期会出现模量持续上升的现象^[4], 该现象会导致胶料的正硫化时间无法确定, 并影响硫化胶的物理性能和动态性能^[5-6]。

本工作研究硅烷化反应率对白炭黑絮凝以及胶料模量持续上升的影响, 同时研究硅烷偶联剂种类的影响^[7-8]。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SVR10, 越南产品; 溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号 Taipol SBR2466 (苯乙烯质量分数为21%, 乙烯基质量分数为56%, 玻璃化温度为-21℃), 台橡股份有限公司产品; 炭黑 N375, 龙星化工股份有限公司产品; 白炭黑, 牌号 1165MP, 青岛索尔维化工有限公司产品; 环保油 V700, 宁波汉圣化工有限公司产品; 液体硅烷偶联剂

剂 TESPT 和液体硅烷偶联剂 TESP, 景德镇宏柏化学科技有限公司产品; 液体硅烷偶联剂 Si747, 上海麒祥化工科技有限公司产品; 液体硅烷偶联剂 OTES, 南京曙光偶联剂有限公司产品; 充油硫黄, 潍坊嘉鸿化工有限公司产品; 促进剂 DPG, 科迈化工股份有限公司产品; 氧化锌, 石家庄志亿锌业有限公司产品; 硬脂酸, 杭州油脂化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1[#]和2[#]配方使用的是常用的含硫硅烷偶联剂 TESPT 和 TESP, 由于硅烷偶联剂 TESP 为二硫

表1 试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NR	21.5	21.5	21.5	21.5
SSBR2466	78.5	78.5	78.5	78.8
白炭黑	85	85	85	85
硅烷偶联剂 TESPT	7	0	0	0
硅烷偶联剂 TESP	0	6.2	0	0
硅烷偶联剂 OTES	0	0	7.18	0
硅烷偶联剂 Si747	0	0	0	12.73
硫黄	2	2	2	2
补充硫黄	0	0.92	1.84	1.14
促进剂 DPG	1.68	1.68	1.68	1.68
促进剂 CBS	2.24	2.24	2.24	2.24
其他	39.7	39.7	39.7	39.7

作者简介: 白浩(1989—), 男, 山东泰安人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 学士, 主要从事半钢子午线轮胎配方设计及新材料研发工作。

通信联系人(yogidan@163.com)

化物,分子中硫原子较硅烷偶联剂TESPT少,因此在2[#]配方中额外添加了部分硫黄,以保证配方中硫黄总量相当。3[#]配方使用的正辛基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂OTES),研究^[9]表明,其相对分子质量较小(276.5),且空间位阻小,末端的乙氧基可以更好地与白炭黑反应,提高分散性,更好地改善白炭黑絮凝现象;同时由于硅烷偶联剂OTES的分子中不含硫,因此在终炼中也额外补充了硫黄。4[#]配方使用的是巯基硅烷偶联剂Si747,研究^[10]表明,巯基硅烷的活性比传统硅烷偶联剂TESPT更好,更能提高白炭黑的分散性。

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;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

固定一段混炼的硅烷化反应时间为240 s,研究硅烷偶联剂种类对胶料模量上升指数的影响。混炼分两段进行。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55 r·min⁻¹,转子温控水温度为60 ℃,填充因数为0.65。当密炼室温度达到60 ℃时开始混炼,工艺如下:加入所有橡胶→30 s时加入总量2/3的填料和所有小料→60 s时加入剩余的填料→密炼室温度上升到110 ℃时加入环保油→密炼室温度上升到125 ℃时升降压砣1次→清扫→密炼室温度上升到145 ℃时通过调节转子转速保持温度而实施硅烷化反应240 s→排胶。

二段混炼工艺:加入一段混炼胶→混炼均匀后加入硫黄和促进剂→左右割刀各3次→手动交替打卷和三角包各5次后出片,在室温下放置24 h后等待检测。

1.5 性能测试

1.5.1 混炼胶硅烷化反应率

使用RPA进行胶料硅烷化反应率测定^[11]。当

白炭黑补强胶料中不存在硅烷偶联剂时,填料的Payne效应最强,胶料的弹性模量(G')最大;当白炭黑补强胶料中加入硅烷偶联剂,若两者反应完全,则填料之间的Payne效应完全消失,胶料的 G' 大幅下降;而在一般情况下,硅烷偶联剂与白炭黑部分反应,胶料的 G' 在以上 G' 之间。因此,通过对比胶料 G' 的变化,可以定量测定白炭黑与硅烷偶联剂的反应程度。

RPA的应变扫描条件如下:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~40%,扫描次数 2。在相同条件下对同一胶料进行2次扫描,得到2条应变-模量曲线,第1次扫描所得的曲线为 $f(G'_1)$,第2次扫描所得的曲线为 $f(G'_2)$,RPA测试结果按照以下公式计算处理:

$$S(G'_1) = \int_{0.28\%}^{20\%} f(G'_1) \quad (1)$$

$$S(G'_2) = \int_{0.28\%}^{20\%} f(G'_2) \quad (2)$$

$$\omega = \frac{S_1(G'_1) - S_2(G'_1)}{S_1(G'_2) - S_2(G'_2)} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $S(G'_1)$ 表征胶料第1次扫描下的 G' 积分之和, $S(G'_2)$ 表征胶料第2次扫描下的 G' 积分之和, ω 为硅烷化反应率, $S_1(G'_1)$ 和 $S_1(G'_2)$ 对应的是没有添加硅烷偶联剂的参比配方胶料, $S_2(G'_1)$ 和 $S_2(G'_2)$ 对应的是加入硅烷偶联剂的试验配方胶料。白炭黑与硅烷偶联剂的反应越彻底, ω 越大。

1.5.2 模量持续上升指数

根据一种转矩上升指数定义,定义了一种白炭黑补强胶料模量持续上升指数(Modulus Marching Index, MMI)的计算方法,其通过RPA模拟流变仪测试过程(RPA中的7%应变相当于无转子流变仪中0.5°应变),用模量代替转矩进行计算,主要步骤如下。

(1)将未硫化胶放入RPA中,设定频率为1.67 Hz、应变为7%、温度为180 ℃,进行时间扫描15 min。

(2)按式下计算MMI:

$$MMI = \frac{G'_{10} - G'_6}{10 - 6} \quad (4)$$

式中, G'_{10} 和 G'_6 分别为在10和6 min时胶料的 G' 。

1.5.3 其他性能

其他各项性能均按相应国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺对模量持续上升的影响

ω 主要受硅烷偶联剂种类和硅烷化反应时间的影响。采用传统的硅烷偶联剂TESPT,通过调整混炼工艺获得不同胶料的 ω ,探讨 ω 及白炭黑絮凝对模量持续上升的影响。

在硅烷化反应时间为145℃下分别恒温保持90,180,240和300 s,胶料分别记为T1-90,T1-180,T1-240和T1-300,测定各胶料的 G' 。混炼工艺对胶料模量上升的影响如图1所示。

由图1可见,同一配方胶料,在不同的混炼工艺下,胶料的模量上升情况不同。硅烷化反应恒温保持时间长的胶料的模量持续上升现象减弱明显。这是因为对于白炭黑补强胶料,混炼过程中的硅烷化反应尤为重要,延长反应时间时, ω 增大,白炭黑通过硅烷化反应由亲水性变为亲油性,与橡胶的相容性变好,同时硅烷偶联剂的长链会屏蔽白炭黑表面的氢键,使其在后续过程的絮凝减缓^[12]。

此外,随着应变的增大,不同硅烷化反应时间下的胶料的 G' 差值减小,0.28%应变下各胶料的 G' 差值较大,而42%应变下 ω 对胶料 G' 的影响不大。

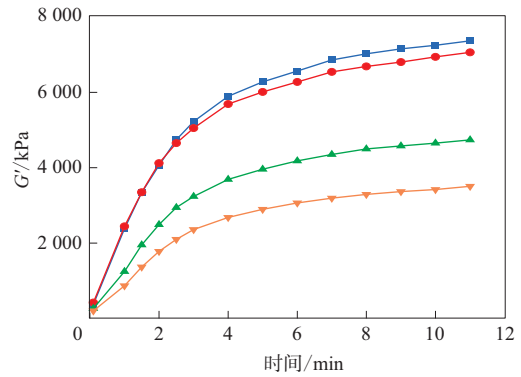
不同硅烷化反应时间胶料的 ω 和MMI如表2所示。

由表2可见,随着硅烷化反应时间的延长, ω 增大,MMI减小。此外,硅烷化反应时间超过240 s以后,继续延长硅烷化反应时间, ω 的增大和MMI的减小不再明显,这提供了一个生产效率与性能优化的良好时间平衡点。

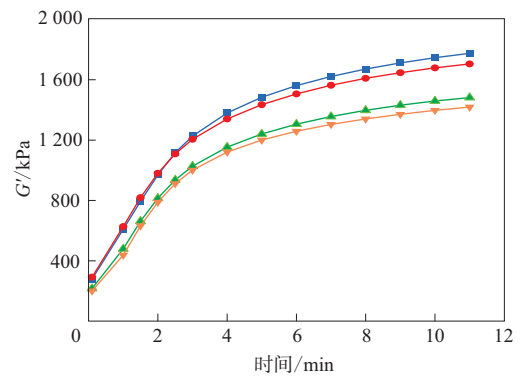
2.2 硅烷偶联剂种类对模量持续上升的影响

固定一段混炼的硅烷化反应时间为240 s,研究硅烷偶联剂种类对胶料模量上升的影响。硅烷偶联剂TESPT, TESP, OTES和Si747胶料在不同应变下对模量持续上升的影响如图2所示, ω 和MMI计算结果如表3所示。

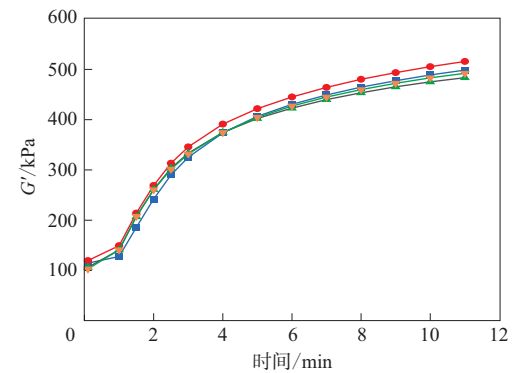
结合图2和表3可见:加入硅烷偶联剂OTES的3[#]配方胶料的 ω 虽然达到88%,但其模量持续上升却是最明显的,推测是因为终炼段额外补充了硫黄,使得橡胶交联密度大幅提高,导致 G' 的急剧上升;加入同为三乙氧基含硫硅烷的硅烷偶联剂



(a) 0.28%应变



(b) 7%应变



(c) 42%应变

■—T1-90; ●—T1-180; ▲—T1-240; ▼—T1-300。

图1 混炼工艺对胶料模量上升的影响

表2 混炼工艺对模量持续上升的影响

项 目	T1-90	T1-180	T1-240	T1-300
$\omega/\%$	76	80	88	89
MMI	47.0	43.0	38.3	34.6

TESPD的2[#]配方胶料与加入硅烷偶联剂TESPT的1[#]配方胶料有近似的 ω ,但其模量持续上升现象要明显小于1[#]配方胶料;加入巯基硅烷偶联剂

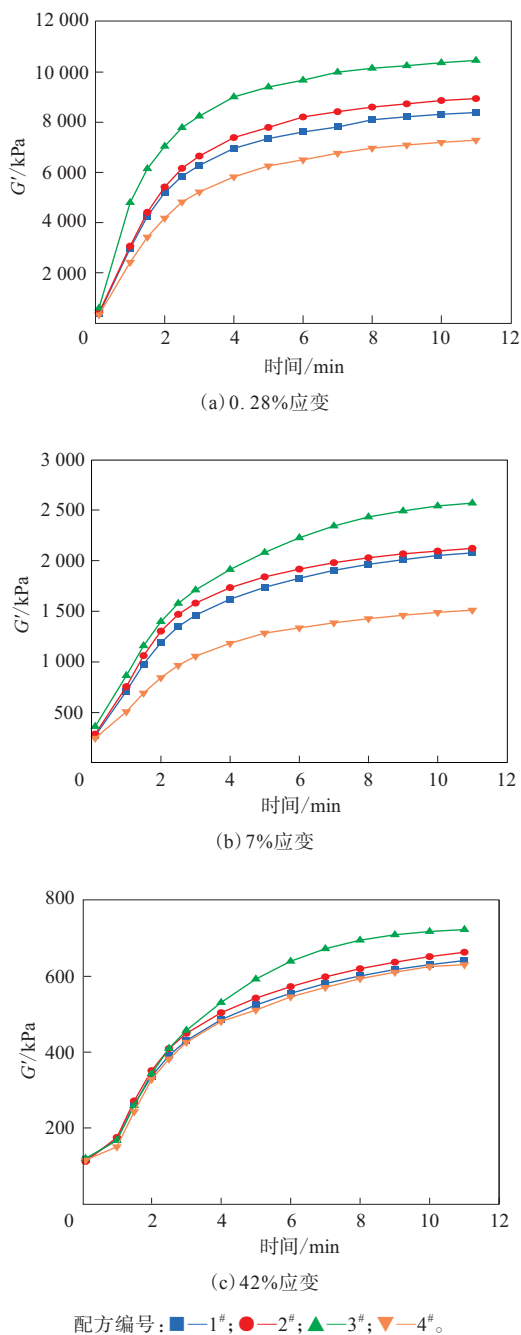


图2 硅烷偶联剂种类对胶料模量上升的影响

表3 硅烷偶联剂种类对模量持续上升的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
ω /%	85	84	88	93
MMI	56.3	44.6	78.7	38.3

Si747的4[#]配方胶料的 ω 高达93%，更好地促进了白炭黑的分散，抑制白炭黑的絮凝作用，因此MMI最小。

由此可以得出，在配方中硫原子数相同的前提下，胶料MMI从小到大排序的胶料中硅烷偶联剂为Si747, TESPT, TESP, OTES。

3 结论

硅烷偶联剂的种类和混炼工艺都会影响白炭黑补强胶料的硅烷化反应率，进而对模量持续上升现象产生显著影响。

研究表明：在胶料配方相同的情况下，混炼过程中硅烷化反应恒温时间的延长，可以有效提高硅烷化反应率，降低白炭黑的絮凝，从而减缓胶料模量持续上升；硅烷偶联剂种类也会对胶料模量持续上升产生明显影响，在配方中硫原子数相同的前提下，对胶料模量持续上升现象改善效果从优到劣的硅烷偶联剂排列顺序为Si747, TESPT, TESP, OTES。

参考文献：

- [1] ZHANG P, MORRIS M, DOSHI D. Materials development for lowering rolling resistance of tires[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2016, 89(1): 79-116.
- [2] 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.
- [3] 于博全, 林广义, 王宏, 等. 混炼工艺及白炭黑/炭黑并用比对NR胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(11): 847-853.
- [4] 三原論. シリカ充顔ゴムの加工における化学反応とシリカ分散[J]. 日本ゴム協会誌, 2015, 88(10): 425-431.
- [5] LIN C J, HERGENROTHER W L, ALEXANIAN E, et al. On the filler flocculation in silica-filled rubbers: Part I. Quantifying and tracking the filler flocculation and polymer-filler interactions in the unvulcanized rubber compounds[J]. Rubber Chemical Technology, 2002, 75(5): 865-890.
- [6] LIN C J, HOGAN T E, HERGENROTHER W L. On the filler flocculation in silica and carbon black filled rubbers: Part II. Filler flocculation and polymer-filler interaction[J]. Rubber Chemical Technology, 2004, 77(1): 90-114.
- [7] BLUME A. Analytical properties of silica—A key for understanding silica reinforcement[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2000, 53(6): 338-344.
- [8] JIN J, DIERKES W, BLUME A, et al. The origin of marching modulus of silica filled tire tread compounds[C]. 192th Technical Meeting In Rubber Division, American Chemical Society. Louisville: 2018.
- [9] 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): 32-36.
- [10] 陈生, 邢伟运, 王丹灵, 等. 硅烷偶联剂Si747/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(4): 218-221.
- [11] 王丹灵, 陈生, 任福君, 等. 一种白炭黑和硅烷偶联剂硅烷化反应程度的检测方法[P]. 中国: CN 201710828265. 4. 2017-12-15.

- [12] WANG D L, REN F J, CHENG Q M, et al. Using rubber processing analyzer to study scorch behavior of silica-filled compound[C]. RubberCon 2019暨第15届橡胶基础研究研讨会. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 2019.

收稿日期: 2022-10-21

Effect of Silanization Rate on Continuous Increase of Modulus of Silica Filled Compound during Vulcanization

BAI Hao¹, WANG Danling^{1,2}, CHENG Qiming¹

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

Abstract: The effect of silanization rate on the continuous increase of the modulus of silica filler compounds during vulcanization was studied. The results showed that prolonging the silanization reaction time under fixed temperature in the mixing process could increase the silanization rate, reduce the agglomeration of silica, and slow down the modulus increase of the compounds. It was found that the type of silane coupling agent had a great influence on the continuous modulus increase. When the number of sulfur atoms in the formula was the same, the order of silane coupling agents to moderate the continuous modulus increase of the compounds from good to poor was Si747, TESPT, ETSPD and OTES.

Key words: silica; silanization rate; modulus; mixing process; vulcanization process; silane coupling agent

提升轮胎行业国际竞争力

由青岛科技大学、中策橡胶集团股份有限公司(简称中策橡胶)联合完成的“高性能子午线轮胎耐脱层关键技术及应用”项目攻克了子午线轮胎“二端点”脱层的核心技术难题,并实现了产业化应用,提升了我国轮胎行业的国际竞争力。该项成果于日前获得“山东省科学技术进步一等奖”。

轮胎运行是以柔性胎侧为纽带连接胎肩和趾口两个支点高频循环形变的过程,致使胎肩和趾口成为应力和热的聚集点。子午线轮胎固有的制造特点,带束层、胎体反包及趾口包布等端点又很难避开胎肩和趾口这两个部位,因此导致胎肩带束层端点及趾口胎体反包端点的脱层,也就是俗称的“二端点”脱层。为此,青岛科技大学与中策橡胶联合从理论研究、产品结构设计到配方及相关工艺装备研发,逐步形成了一套系统有效的解决方案,攻克了3项关键技术难题。

在高性能子午线轮胎耐脱层关键技术的长期研发工作中,团队成员不断提出新模型、发明新结

构、探索新配方、研制新装备,取得了高性能子午线轮胎产业技术创新的重大突破。他们分析了轮胎脱层机理及相关理论,建立了轮胎耐脱层设计准则和综合优化原则,揭示了轮胎趾口和胎肩损伤的热力学耦合机理。研发过程中,团队成员探明了胎肩和趾口脱层的机理,定向研发出轮胎耐脱层系列新配方,延长了轮胎使用寿命,且轮胎滚动阻力降低10%以上。

他们还发明了混炼新工艺装备及测试技术,解决了钢丝端点的孔穴及橡胶复合材料炭黑聚集、助剂颗粒、杂质等微缺陷诱发裂纹萌生造成轮胎脱层的难题,实现炭黑、助剂等在橡胶中的纳米级分散和胶料性能均质化,提升胶料/钢丝复合材料的粘合强度和耐老化性能。

该项目成果已在青岛科技大学和中策橡胶集团实现了产业化应用,为我国全钢子午线轮胎形成高承载、高安全性的特色优势,牢牢把控中国轮胎主流和竞争国际市场作出了贡献。

(摘自《中国化工报》, 2022-11-02)