

硅烷偶联剂对白炭黑胶料性能的影响

John Vander Kooi

(Struktol 公司, 美国)

中图分类号: TQ330.38⁺3/⁺7

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2006)08-0491-04

数十年来,当配合矿物类填料时,采用烷氧基硅烷双(三乙氧基硅丙基)四硫化物(TESPT)和双(三乙氧基硅丙基)二硫化物(TESPD)改进胶料性能获得了重大的商业利益。目前这一领域的研究仍然十分活跃。2004 年美国专利局公布了 66 个有关 TESPT 和 22 个有关 TESPd 的专利申请。Rauline 成功研究出的采用溶聚聚合物的三段混炼胶现已成为制造高动态性能轿车轮胎胎面胶的经典。有人开发了在白炭黑与硅烷初始反应期内氧化锌之类的碱性氧化物被抑制住的混炼程序。据认为,锌元素与白炭黑表面反应,降低了硅烷醇的疏水作用。这些工作的重点是硅烷和硅烷醇的反应途径。显然,许多研究工作的结论认为,混炼过程中水的存在局限性地减缓了这些反应。当硅烷醇凝结到白炭黑表面后,可以想像硅烷中的硫可与硫化体系反应使填料与橡胶结合(见图 1)。

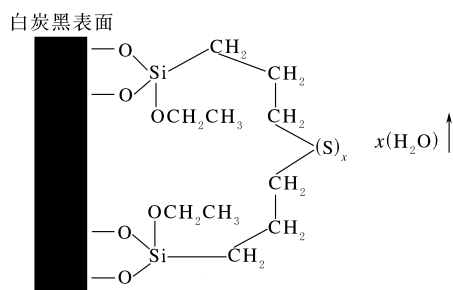


图 1 反应中间体

锌的组成和化学性质以及所用脂肪酸的浓度和结构是硫化过程的重要变量,用于扩大锌配合物 d 轨道的机理已被用于解释锌的这种作用。TESPT 多硫化物链的硫原子个数约为 3.8, TESPd 的硫原子名义个数稍大于 2。从硫化来看,多硫化物应该很容易混入反应性偶联中间

体,它将使硫能够用于交联和偶联。但是要将二硫化物很容易地混入偶联中间体就比较成问题了。在二硫化物中,几乎没有硫变成游离硫而加入硫池。事实上,用 TESPd 替代 TESPT 要求配炼进行重大的改变。当把锌和白炭黑/硅烷醇的相互作用以及硫化与混炼的复杂性一起考虑时,发现这个体系的物理和化学作用是极其复杂的。本研究以炭黑和二段混炼时用 TESPd 处理的白炭黑为填料制成 NR 胶料,并用锌皂类化合物 ZB 加以处理。ZB 是一种不同脂肪酸衍生物的专利混合物,锌质量分数为 0.10。如果所有添加剂都在一段混炼时加入,则有可能带来非生产性相互作用的问题。

1 实验

试验配方如表 1 所示。试验变化包括不含硅烷偶联剂 TESPd 或添加 ZB 的对比配方, TESPd 用量为白炭黑用量的 5%, ZB 用量为 2.5 或 5 份。

炭黑 N220 来自 Harwick 标准公司,白炭黑 VN₃ 为德固萨公司产品, Struktol A86 是一种塑解剂, 40MS 是一种树脂, Struktol SCA 985PL 为 50% 造粒 TESPd, 其它配合剂均为普通橡胶添加剂。

胶料在法雷尔 BR1600 实验室密炼机中采用两段法混炼, 转子转速为 77 r · min⁻¹, 填充因数为 0.70。一段混炼时向 NR 中加入塑解剂混炼 40 s, 然后加入其它配合剂; 90 s 后进行两次清扫中的第 1 次清扫, 混炼总时间为 240 s。二段混炼 80 s 时加入硫化剂。

对胶料进行的常规性能测试包括门尼粘度

表 1 试验配方							份
项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
NR(SMR5)	100	100	100	100	100	100	
塑解剂 A86	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
炭黑 N220	40	40	40	40	40	40	
白炭黑 VN ₃	20	20	20	20	20	20	
偶联剂 TESPD	0	1	0	0	1	1	
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
氧化锌	4	4	4	4	4	4	
防老剂 6PPD	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
防老剂 TMQ	1	1	1	1	1	1	
Struktol 40MS	6	6	6	6	6	6	
SCA 985PL	0	2	0	0	2	2	
ZB47	0	0	2.5	5	2.5	5	
促进剂 TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
总计	179.25	182.25	181.75	184.25	184.75	187.25	

(ASTM D 1646)、硫化特性(ASTM D 2084)、拉伸性能(ASTM D 412)、弹性(ASTM D 2632)和动态性能(ASTM D 623)。采用 Instrumentors 公司制造的机械能求解器(MER-1100B)进行硫化胶压缩粘弹性试验。

2 结果与讨论

TESPD/ZB 并用具有提高胶料加工性能和物理性能的协同效应。混炼曲线表明,胶料加工性能的改善主要来自于添加的 ZB,胶料吃粉快,混炼转矩明显降低。图 2~5 示出了不同配合剂对混炼曲线的影响。结果表明,添加 ZB 可以明显缩短混炼时间,减小输入功率。在本研究中,不能确定这种添加剂对哪种填料的影响最大。混炼曲线形状和较快的吃粉峰表明,使用TESPD/ZB

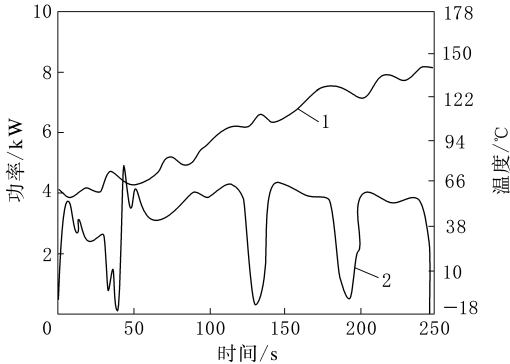


图 2 1# 配方胶料的混炼曲线
1—温度;2—功率。

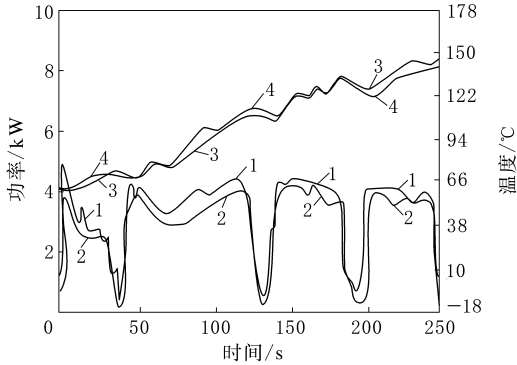


图 3 2# 配方与 1# 配方胶料的混炼曲线对比
1—功率(1# 配方);2—功率(2# 配方);3—温度(1# 配方);
4—温度(2# 配方)。

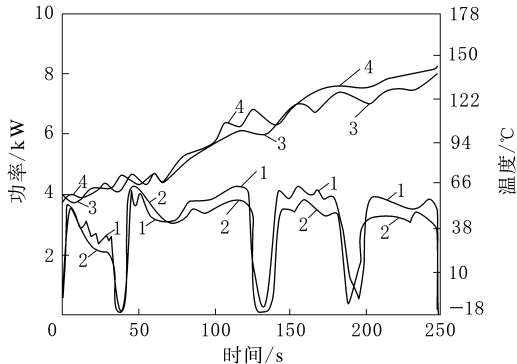


图 4 3# 配方与 1# 配方胶料的混炼曲线对比
1—功率(1# 配方);2—功率(3# 配方);3—温度(1# 配方);
4—温度(3# 配方)。

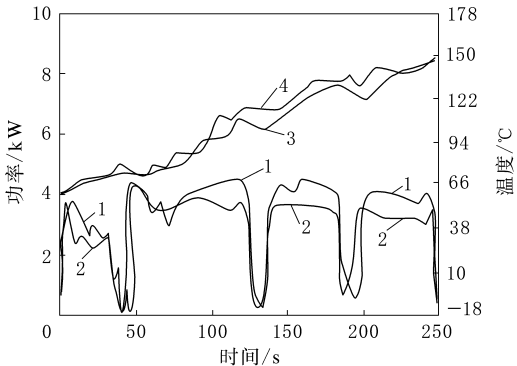


图 5 5# 配方与 1# 配方胶料的混炼曲线对比
1—功率(1# 配方);2—功率(5# 配方);3—温度(1# 配方);
4—温度(5# 配方)。

并用体系胶料的均匀性和分散性较好。下降后的温度还足以实现较好水平的硅烷化。

ZB 对二段混炼的影响也较大。NR 胶料的门尼粘度测定结果(见图 6)表明,胶料的初始粘度变化很大。1# 和 2# 配方胶料的初始粘度都达

到 120 个门尼单位以上,长期储存粘度显示出储存效应,而含 ZB 的胶料仅高 5 个门尼单位(原文如此,疑为低 5 个门尼单位——译注)。尽管只进行了有限的挤出试验(冷喂料),但仍可以看出,加 TESPД 的胶料老化后转矩下降了 20%,TESPD/ZB 并用体系的胶料下降了 25%。在固定转速下,压力降类似,产量没有变化。TESPD/ZB 并用体系胶料表面和边的等级从 B₆ 变为 A₉。这些结果表明,含有 ZB 的胶料中没有发生填料絮凝,而仅含 TESPД 的胶料中则发生了填料絮凝。

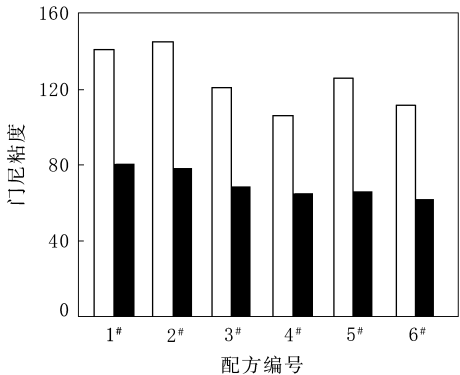


图 6 NR 胶料的门尼粘度

空白—初始粘度;黑色—ML(1+4)。

TESPД 和 ZB 都影响 NR 胶料的焦烧性能。6# 配方胶料的抗焦烧性能最好,硫化时间稍有延长(见图 7)。这些胶料的抗硫化返原性能部分来自 TESPД,部分来自 ZB,但并用体系效果最好(见表 2)。

用 100% 定伸应力测量的交联效率表明,TESPД 的贡献大于 ZB。但是,TESPД/ZB 并用体系胶料的硫化程度最高(见表 3)。热氧老化试

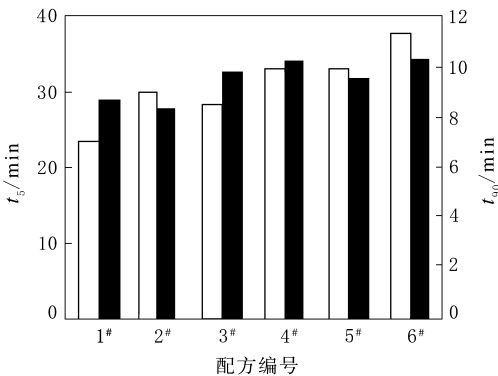


图 7 NR 胶料的门尼焦烧 (t_5) 和 t_{90}

空白— t_5 ;黑色— t_{90} 。

表 2 NR 胶料的硫化返原性

配方编号	$t-2$ 返原性	配方编号	$t-2$ 返原性
1#	13.29	4#	18.00
2#	13.71	5#	18.00
3#	15.29	6#	25.92

表 3 NR 硫化胶的定伸应力

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
100%定伸应力/MPa	1.6	2.0	1.8	1.7	2.1	2.3
300%定伸应力/MPa	8.1	9.8	8.3	7.6	9.8	10.2
300%定伸应力/ 100%定伸应力	5.1	4.9	4.6	4.5	4.7	4.4

验结果(见表 4)表明,TESPД/ZB 并用体系胶料的定伸应力变化率较小。抗撕裂性能基本保持不变(见图 8)。

通过弹性测量的动态性能(见表 5)、剪切(见表 6)和压缩性能(见表 7)结果均表明,TESPД 和 ZB 之间存在显著的协同效应。在屈挠试验机上

表 4 100℃×70 h 老化后 NR 硫化胶的

定伸应力变化率 %

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
100%定伸应力变化率	106	90	117	100	90	78
300%定伸应力变化率	69	55	82	72	54	47

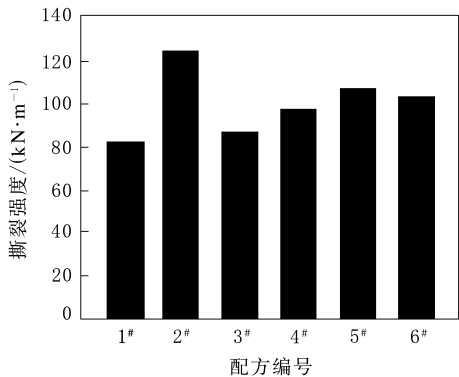


图 8 NR 硫化胶的撕裂强度

表 5 NR 胶料的回弹值 %

温度/℃	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
0	18	16	16	15	17	15
室温	35	34	33	33	34	32
100	50	53	51	52	54	55

表 6 NR 胶料的生热和爆破性能

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
生热/℃	164	129	141	139	133	127
爆破时间/min	65	680	230	882	>6 180	>8 631

注:采用费尔斯通屈挠试验机测定,负荷 113.40 kg;冲程 8 255 mm;时间 45 min,至试验机近程开关启动发生爆破。

表 7 NR 胶料的 tanδ 值

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
室温						
1 Hz	0.163	0.135	0.167	0.149	0.145	0.131
10 Hz	0.165	0.132	0.164	0.147	0.147	0.141
100 ℃						
1 Hz	0.131	0.112	0.152	0.119	0.102	0.095
10 Hz	0.134	0.113	0.143	0.121	0.108	0.103

看到 TESPD/ZB 并用体系胶料的长期动态变形的变化最大,在未破坏时便终止了试验。所有试验结果是一致的,与较好的填料分散效果和偶联效率也是一致的。

3 结论

这种硅烷偶联白炭黑填充 NR 胶料的加工性能和物理性能可以通过利用锌化合物同时得到显著改善。尽管本研究未能回答硅烷中的硫参与硫化历程提高硫化效率是否增强了白炭黑与橡胶的偶合作用,但是它提出这种作用确实发生了。它还提出需要进行进一步研究,以了解为何富锌体系的粘度未显示出显著的储存硬化效应。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber World”,232[1],21~23(2005)

双星轮胎通过印尼专家认证

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

日前,印度尼西亚 SNI 认证机构一行 4 人来到青岛双星轮胎工业有限公司,对该公司的质量管理和质量控制体系进行了审核,并对出口印度尼西亚市场的轮胎进行了测试。经过实地考察,双星轮胎顺利通过了专家组的认证。

为提高轮胎质量,保证安全,自 2006 年年初开始,印度尼西亚推出了轮胎 SNI 强制性国家标准,要求出口到该国的轮胎企业必须持有带 SNI 标志的产品证书。作为双星轮胎出口东南亚的重要市场,青岛双星轮胎工业有限公司对印度尼西亚推行新的质量标准非常重视。他们严格抓管理,积极做好各项认证筹备工作,进一步完善了质量控制体系,达到并超过了 SNI 认证标准。

(双星集团 张艾丽供稿)

阿隆索赢得摩纳哥大奖赛

中图分类号:F27 文献标识码:D

米其林合作车队雷诺车队车手阿隆索在摩纳哥大奖赛决赛中以绝对的优势夺冠。由阿隆索领衔的米其林合作车队车手包揽了前 4 名,迈凯轮车队车手蒙托亚获得亚军,红牛车队车手库塔则获得第 3 名,这也是红牛车队第 1 次登上领奖台,本田车队车手巴里切罗获得第 4 名。

阿隆索在排位赛中取得第 1 名的位置是在排位赛结束 7 h 后公布的。赛会裁定原本获得杆位的法拉利车队车手舒马赫将车故意停在赛道上以阻挡其他车手创造更快成绩,因此判罚他从最后一位发车。

(本刊编辑部 吴秀兰供稿)

印度轮胎公司进口 2.5 万 t NR

中图分类号:TQ332 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2006 年 4 期 85 页报道:在 2006 年 4~9 月的 6 个月内,印度轮胎公司将必须进口 2.5 万 t NR。

轮胎公司进口 NR 的主要原因是生胶供应预计将出现短缺。合同早已签署,4 月份开始交货。

割胶高峰季度即将结束,而轮胎公司的生产高峰季度即将开始。

轮胎工业消耗了印度 NR 总产量的 54%。2005 年印度 NR 产量为 75.5 万 t,2006 年估计将达到 78.6 万 t。2005 年印度 NR 进口量为 6.871 8 万 t,但是轮胎公司感到产量增长 5%可能赶不上消耗量增长 5.5%的需要。

根据为出口轮胎开的总许可证,轮胎公司进口 NR 是免税的。轮胎公司每出口 10 万条轮胎,可以进口 44 t NR。

(涂学忠摘译)