

溶聚丁苯橡胶乙烯基含量对其与硅烷偶联剂相互作用的影响

张小飞,王丹灵,黄大业,任福君
(中策橡胶集团有限公司,浙江 杭州 310018)

摘要:研究溶聚丁苯橡胶(SSBR)的乙烯基含量对其与普通硅烷偶联剂TESPT和巯基硅烷偶联剂Si747相互作用以及白炭黑分散性的影响。结果表明:采用硅烷偶联剂TESPT时,SSBR中乙烯基含量不是影响其与硅烷交联及白炭黑分散性的主要因素;采用硅烷偶联剂Si747时,SSBR中乙烯基含量越大,SSBR与硅烷的交联程度越大,白炭黑的分散性越好。

关键词:溶聚丁苯橡胶;乙烯基含量;硅烷偶联剂;交联;白炭黑;分散

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺7

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)10-0596-06

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.10.0596

由于白炭黑的表面具有大量强极性的硅羟基,使得白炭黑与非极性的橡胶之间相容性极差。为了克服极性差异,更好地利用白炭黑,通常需要引入双官能团硅烷偶联剂,以提高白炭黑在橡胶中的分散水平^[1-6]。

双官能团硅烷偶联剂的一端具有可水解基团,能与白炭黑表面的硅氧基发生反应。其中三乙氧基硅烷的使用较多,因为其反应释放出的乙醇是无毒性的。硅烷偶联剂的另一端具有有机官能团,这些有机官能团能够提供与聚合物反应的化学键,使得硅烷与橡胶之间发生偶联反应。通过以上两个反应,白炭黑与橡胶之间产生了化学架桥,能够显著提高白炭黑的补强效果。目前,普通乙氧基硅烷偶联剂TESPT是轮胎工业中常用的双官能团硅烷偶联剂之一。随着市场对轮胎耐磨性能、抗湿滑性能和滚动阻力性能要求的提升,能够获得高白炭黑分散性的巯基硅烷偶联剂越发受到重视。

本工作研究硅烷偶联剂TESPT和巯基硅烷偶联剂Si747与不同乙烯基含量丁苯橡胶的相互作用以及对白炭黑分散性的影响。

作者简介:张小飞(1975—),男,湖北十堰人,中策橡胶集团有限公司工程师,学士,主要从事轮胎技术管理工作。

E-mail:zxf321@hotmail.com

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号NS560,日本瑞翁集团产品;牌号SL553和HPR850,日本JSR株式会社产品;牌号2466,台橡股份有限公司产品。白炭黑1165MP,索尔维公司产品。硅烷偶联剂TESPT,浙江金茂橡胶助剂有限公司产品。硅烷偶联剂Si747,上海麒祥化工科技有限公司产品。环保芳烃油(TDAE),宁波汉圣化工有限公司产品。

4种SSBR的乙烯基含量、苯乙烯含量、玻璃化温度、门尼粘度及充油量见表1,其中充油量是相对于纯胶为100份计算。

表1 4种SSBR基本性能参数

项 目	SSBR牌号			
	NS560	SL553	HPR850	2466
乙烯基质量分数 ¹⁾ ×10 ²	30	40	58	68
苯乙烯质量分数×10 ²	42	10	28	21
玻璃化温度/℃	-23	-64	-28	-21
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	56	73	65	75
充油量/份	25	0	0	0

注:1)在丁二烯中的占比。

1.2 主要设备和仪器

S(X)K-160型开炼机,上海市拓林轻化机械厂产品;PHM-2.2型小型密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪

(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 试验配方

SSBR中乙烯基含量对SSBR与硅烷相互作用的影响的试验配方如下:SSBR 100(以纯胶计),硅烷偶联剂 10。其中1[#]—4[#]配方的硅烷偶联剂品种为TESPT,SSBR牌号分别为NS560,SL553,HPR850,2466;5[#]—8[#]配方的硅烷偶联剂品种为Si747,SSBR牌号分别为NS560,SL553,HPR850,2466。

SSBR中乙烯基含量对白炭黑在SSBR中分散性的影响的试验配方如下:SSBR 100(以纯胶计),白炭黑 80,TDAE 32.6,硅烷偶联剂 6.4,其他 10.1。其中9[#]—12[#]配方的硅烷偶联剂品种为TESPT,SSBR牌号分别为NS560,SL553,HPR850,2466;13[#]—16[#]配方的硅烷偶联剂品种为Si747,SSBR牌号分别为NS560,SL553,HPR850,2466。

1.4 混炼工艺

1.4.1 1[#]—8[#]配方胶料

胶料混炼在开炼机上完成,先加入全部SSBR,完全过辊3次后包辊,用滴管缓慢滴加硅烷偶联剂,滴加过程中要对SSBR进行开半刀操作,滴加过程在2 min内完成,然后胶料打三角包4次后出片。

1.4.2 9[#]—16[#]配方胶料

胶料混炼采用两段法在小型密炼机中进行,填充因数为0.65,加硫黄在开炼机上进行,一段混炼工艺如下:加入SSBR塑炼20 s(转子转速为50 r·min⁻¹)→加入白炭黑、硅烷偶联剂、TDAE及小料后压压砣混炼60 s(转子转速为50 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至125℃→提压砣保持8 s(转子转速为45 r·min⁻¹)→压压砣混炼至147℃,恒温90 s后排胶(变转子转速)→开炼机过辊4次后出片。

一段混炼胶冷却至室温,开炼机过辊3次后包辊,加入促进剂和硫黄,分散均匀后出片。

1.5 测试分析

1.5.1 RPA分析

采用RPA对胶料的剪切模量(G')进行扫描分析,具体条件如下。

温度扫描:预热后,在频率为0.5 Hz和应变为

50%的条件下进行,扫描温度范围为110~200℃。

大应变时间扫描:预热后,在温度为160℃、频率为1.67 Hz和应变为42%的条件下进行,扫描时间范围为0~30 min。

小应变时间扫描:预热后,在温度为160℃、频率为1.67 Hz和应变为0.28%的条件下进行,扫描时间范围为0~30 min。

白炭黑絮凝表征:在温度为160℃、频率为0 Hz和无应变的条件下处理15 min后,在温度为160℃、频率为1.67 Hz和应变为0.28%的条件下进行扫描,扫描时间范围为0~30 min。

1.5.2 结合橡胶测试

将混炼后的不加硫黄胶料在实验室条件下放置(24±1) h,裁剪成约1 mm³的小碎块,称取0.5 g左右,将碎胶块用清洁镍网封包,浸于100 mL环己烷中,室温下浸泡48 h,取出镍网真空干燥至质量恒定,称量镍网和橡胶的总质量。总结合橡胶含量(W)计算公式如下:

$$W = \frac{m_3 - m_2 - m_1 a}{m_1 b} \times 100\%$$

式中, m_1 为碎胶块的质量, m_2 为镍网的质量, m_3 为浸泡后镍网与碎胶块的总质量, a 为混炼胶中填料的质量分数, b 为混炼胶中橡胶的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 SSBR中乙烯基含量对其与硅烷偶联剂相互作用的影响

使用RPA对1[#]—8[#]配方SSBR进行温度扫描,其 G' 的变化可以用来表征SSBR与硅烷偶联剂间交联网络的变化,结果如图1所示。

从图1(a)可以看出,采用硅烷偶联剂TESPT的4种SSBR的 G' 变化趋势大致相同,先随温度升高而减小,在160℃左右达到极小值后迅速增大。分析原因为,当温度不足以使SSBR与硅烷偶联剂TESPT发生交联时,温度的升高会带来橡胶大分子链柔顺性的提高,导致 G' 的减小;当温度达到一定值后,SSBR与硅烷偶联剂TESPT发生交联, G' 迅速增大。从图1(a)还可以看出,4种SSBR均可以与硅烷偶联剂TESPT发生交联,且SSBR与硅烷偶联剂TESPT的交联程度与SSBR中乙烯基含量并无明显的相关性。

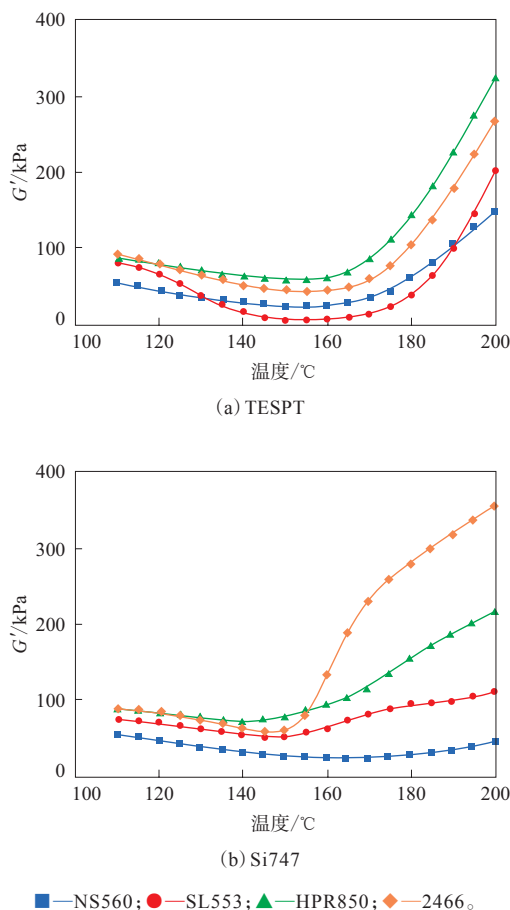
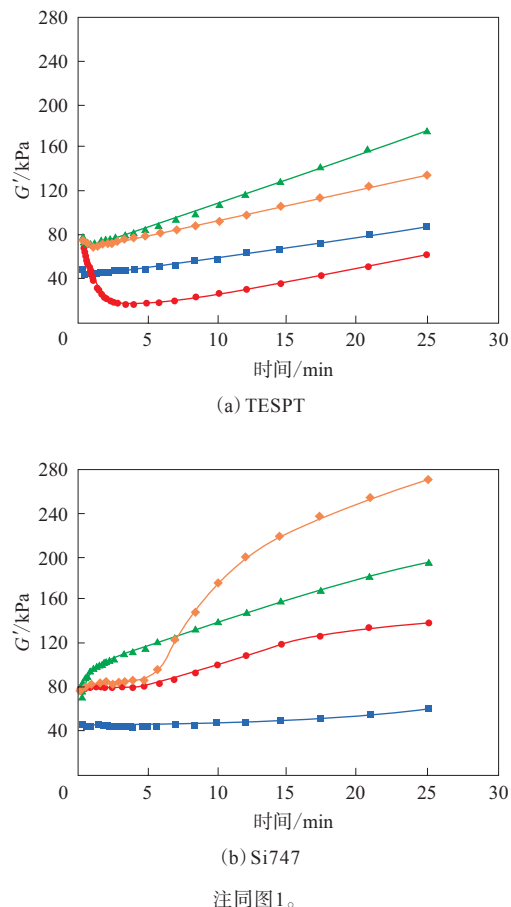


图1 RPA温度扫描曲线

从图1(b)可以看出,采用硅烷偶联剂Si747的4种SSBR的模量变化并不相同。升温前期,同样出现了 G' 减小的情况,原因也为温度升高带来的橡胶大分子变软,但温度升高的后期开始出现差别,乙烯基含量最小的NS560的 G' 趋于稳定,乙烯基含量次小的SL553的 G' 小幅增大,乙烯基含量再小的HPR850的 G' 较大幅度增大,乙烯基含量最大的2466的 G' 增大幅度最大。由此可以推断,采用硅烷偶联剂Si747时,SSBR中乙烯基含量可以影响SSBR与硅烷的交联,乙烯基含量越大,交联程度越大,当乙烯基含量过小时,交联基本不发生。

对比图1(a)与(b)可以发现,两种硅烷偶联剂胶料的 G' 最小值对应的温度并不相同。采用硅烷偶联剂TESPT时, G' 在160 °C左右开始增大,即在此温度下SSBR与硅烷之间开始交联;采用硅烷偶联剂Si747时, G' 在150 °C左右开始增大。由此说明,与硅烷偶联剂TESPT相比,硅烷偶联剂Si747与SSBR之间的反应性更高,反应温度更低。

为了进一步确认,用RPA对1[#]—8[#]配方SSBR进行大应变时间扫描,结果如图2所示。



注同图1。

图2 RPA大应变时间扫描曲线

由图2(a)可见,4种SSBR的 G' 基本上随时间的延长而增大,但 G' 增大的程度与SSBR中乙烯基含量并无明显相关性。由图2(b)可以看出,SSBR中乙烯基含量较小时,随着时间的延长, G' 基本不变,随着乙烯基含量的增大, G' 增大程度相应提高。这再次验证了采用硅烷偶联剂TESPT时,不同乙烯基含量的SSBR均会发生交联,但交联程度与乙烯基含量无明显相关性;采用硅烷偶联剂Si747时,乙烯基含量过小的SSBR几乎不发生交联,随着SSBR中乙烯基含量的增大,交联程度逐渐增大。

2.2 SSBR中乙烯基含量对白炭黑分散性的影响

为了分析SSBR中乙烯基含量对不同硅烷偶联剂的SSBR与白炭黑相互作用的影响,分别对9[#]—16[#]配方SSBR的一段混炼胶进行结合橡胶含量测定,结果如图3所示。

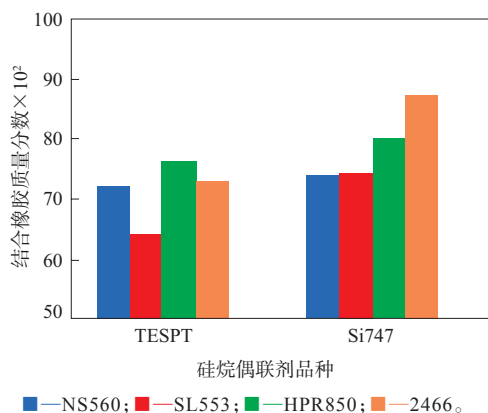


图3 一段混炼胶结合橡胶含量

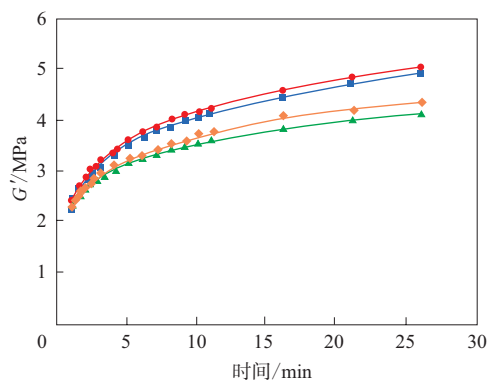
由图3可以看出,采用硅烷偶联剂TESPT时,乙烯基含量最大的2466和乙烯基含量最小的NS560结合橡胶含量相近,乙烯基含量居中的SL553和HPR850结合橡胶含量分别最小和最大。分析认为,采用硅烷偶联剂TESPT时,SSBR中乙烯基含量并不是影响结合橡胶含量的主要因素,而SSBR的合成方式和改性更加直接地影响白炭黑-硅烷-SSBR的结合,由此,NS560,HPR850和2466作为末端改性SSBR,自身更易于结合白炭黑,配合硅烷偶联剂的作用时,产生较大比例的结合橡胶,而SL553为锡偶联SSBR,与白炭黑的结合较差,导致结合橡胶含量较小。

由图3还可以看出,采用硅烷偶联剂Si747时,随着SSBR中乙烯基含量的增大,结合橡胶含量增大,但SL553与NS560相比,结合橡胶含量增大程度极小。硅烷偶联剂在白炭黑补强的SSBR配方中起到“桥”的作用,硅烷的一端与白炭黑结合,另一端与SSBR结合,而13[#]—16[#]配方的白炭黑用量和硅烷偶联剂用量均相同,在此假设相同的胶料加工工艺会产生相同的白炭黑-硅烷键合,那么结合橡胶含量就由SSBR-白炭黑、SSBR-硅烷的结合而决定。根据前面的试验结论,采用硅烷偶联剂Si747时,随着SSBR中乙烯基含量的增大,交联程度逐渐增大,SL553为锡偶联SSBR,NS560,HPR850和2466为末端改性SSBR,虽然SL553较NS560乙烯基含量大很多,但NS560的硅烷偶联及末端改性带来了更高的SSBR-白炭黑键合,使得二者的结合橡胶含量接近。由此得出,对于白炭黑补强SSBR,采用硅烷偶联剂Si747时,随着SSBR中乙烯基含量的增大,结合橡胶含量增大,即白炭

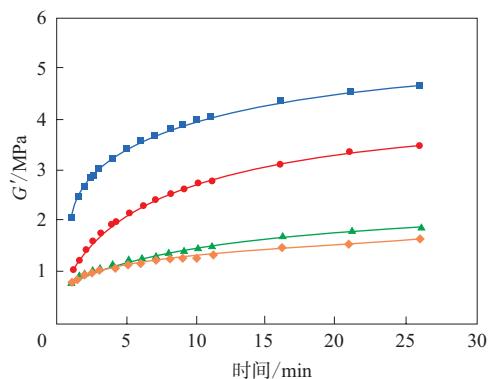
黑的分散更佳。

对于相同牌号SSBR,采用硅烷偶联剂Si747的胶料具有更大的结合橡胶含量。这是由于硅烷偶联剂Si747与SSBR的反应温度更低、活性更高,与白炭黑的结合也就更佳,使得结合橡胶含量更大。

为了进一步验证所得结论,对9[#]—16[#]配方SSBR的二段不加硫黄混炼胶进行RPA小应变时间扫描,结果如图4所示。



(a) TESPT



(b) Si747

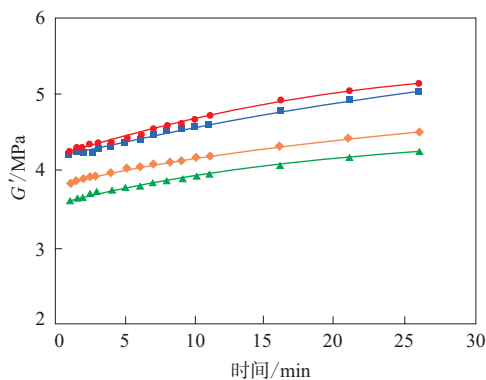
注同图1。

图4 二段不加硫黄混炼胶的RPA小应变时间扫描曲线

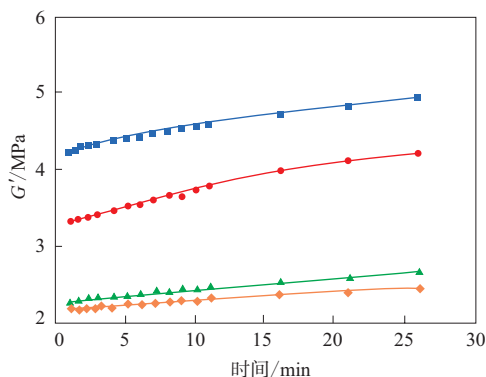
研究表明,小应变时间扫描的 G' 可以用来表征填料间的相互作用, G' 越小表示填料间相互作用越小,填料分散性越佳^[7]。从图4(a)可以看出:采用硅烷偶联剂TESPT时,HPR850的 G' 最小,表明其白炭黑间相互作用力最小,即HPR850具有最佳的白炭黑分散性,2466白炭黑分散性居中,NS560和SL553白炭黑分散性最差。从图4(b)可以看出,采用硅烷偶联剂Si747时,随着SSBR中乙

烯基含量的增大, G' 减小, 填料间相互作用力减小, 白炭黑的分散性提高。对比图4(a)与(b)可以发现, 4种SSBR采用硅烷偶联剂Si747时均具有更小的 G' , 即更小的白炭黑间相互作用力、更佳白炭黑的分散性。此测试结果与结合橡胶含量测试结果具有良好的一致性。

对9[#]—16[#]配方SSBR的一段混炼胶进行絮凝测试, 即对一段混炼胶退火处理后进行RPA小应变时间扫描, 结果如图5所示。



(a) TESPT



(b) Si747

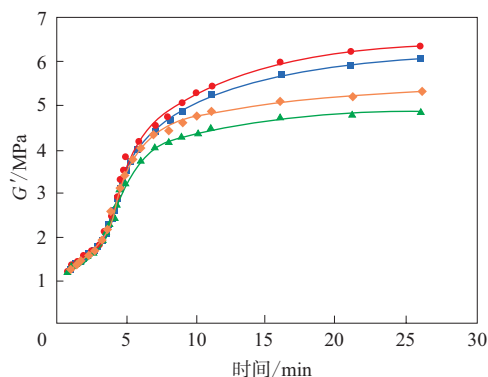
注同图1。

图5 一段混炼胶白炭黑絮凝测试结果

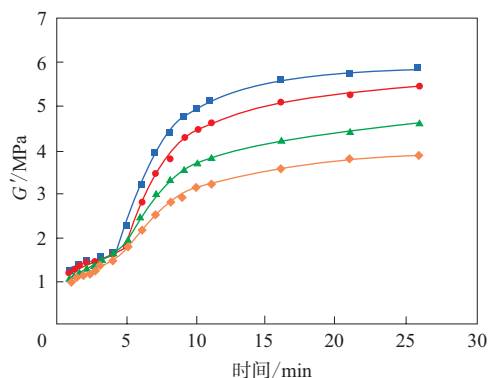
在高温的作用下, 混炼胶中白炭黑表面的氢键变得更为活跃, 导致白炭黑粒子更加趋于团聚。白炭黑粒子团聚的过程即为絮凝, 此过程可以导致胶料 G' 上升。由此可以认为, 白炭黑补强胶料的抗絮凝能力越佳, 橡胶与白炭黑的结合越好。从图5可以看出, 经过退火处理后的一段混炼胶 G' 变化趋势与二段不加硫黄混炼胶基本相同。

为了确保试验的准确性, 对9[#]—16[#]配方SSBR

的加硫黄混炼胶进行RPA小应变时间扫描, 结果如图6所示。



(a) TESPT



(b) Si747

注同图1。

图6 加硫黄混炼胶的RPA小应变时间扫描曲线

对比图4与6可以看出, 就RPA小应变时间扫描而言, 采用两种硅烷偶联剂的4种SSBR不加硫黄混炼胶与加硫黄混炼胶的 G' 变化趋势相同。再次说明采用硅烷偶联剂TESPT时, SSBR中乙烯基含量并不是影响白炭黑分散性的主要因素; 采用硅烷偶联剂Si747时, SSBR中乙烯基含量增大可以提高白炭黑的分散性。

3 结论

与普通乙氧基硅烷偶联剂TESPT相比, 巯基硅烷偶联剂Si747与SSBR之间的反应性更高, 所需要的反应温度更低。采用硅烷偶联剂TESPT时, SSBR中乙烯基含量不是影响SSBR与硅烷交联及白炭黑分散性的主要因素; 采用硅烷偶联剂Si747时, 乙烯基含量过小的SSBR基本不会与硅烷发生

交联,随着乙烯基含量的增大,SSBR与硅烷之间的交联程度增大,白炭黑在SSBR中的分散性提高。

参考文献:

- [1] Lin C J, York W M, Cody R J. Silanization Characterization and Compound Properties of Silica-filled Rubber Containing a Blocked Mercapto Silane[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2017, 90 (1): 126-145.
- [2] Hunsche A, Görl U, Müller A, et al. Investigation Concerning the Reaction Silica-organosilane and Organosilane-polymer. Part I [J]. Kautsch Gummi Kunstst, 1997, 51 (7): 881-889.
- [3] Hunsche A, Görl U, Koban H G, et al. Investigation on the Reaction Silica-organosilane and Organosilane-polymer. Part II [J]. Kautsch Gummi Kunstst, 1997, 51 (5): 525-533.
- [4] Hayichelaeh C, Reuvekamp L A E M, Dierkes W K, et al. Enhancing the Silanization Reaction of the Silica-silane System by Different Amines in Model and Practical Silica-filled Natural Rubber Compounds[J]. Polymers, 2018, 10 (6): 584-600.
- [5] 时金凤, 李建, 孙翀, 等. 乳聚丁苯橡胶/白炭黑/偶联剂体系挤出流变特性的研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (7): 731-736.
- [6] 付文, 苏绍昌, 王丽. 偶联剂Si69改性白炭黑补强天然橡胶/反式聚异戊二烯并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (4): 436-440.
- [7] Wang D L, Chen S, Chen L, et al. Investigation and Improvement of the Scorch Behavior of Silica-filled Solution Styrene-butadiene Rubber Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136 (35): 47918-47926.

收稿日期: 2019-05-21

Effect of Vinyl Content of Solution-polymerized Styrene-butadiene Rubber on Its Interaction with Silane Coupling Agents

ZHANG Xiaofei, WANG Danling, HUANG Daye, REN Fujun

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

Abstract: The effects of vinyl content of solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) on its interaction with ordinary silane coupling agent TESPT and mercaptosilane coupling agent Si747 and the dispersion of silica were investigated. The results showed that using silane coupling agent TESPT, vinyl content of SSBR was not the main factor affecting the cross-linking between SSBR and silane and the dispersion of silica. However, with silane coupling agent Si747, the cross-linking degree between SSBR and silane increased as the vinyl content of SSBR increased, and the dispersion of silica was improved.

Key words: solution-polymerized styrene-butadiene rubber; vinyl content; silane coupling agent; cross-linking; silica; dispersion

东洋继续扩大在Georgia的生产

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年7月15日报道:

东洋轮胎公司计划将其位于Bartow County的北美制造厂(TNA)年产量扩大100多万条。

东洋表示,其目标是提高产品实力、优化产品结构以反映市场趋势,提高开发和技术能力,以提供“令人惊喜的产品”,增强品牌实力,建设高效供给体系。

在北美市场,皮卡和大型SUV的销售目前都很稳定,而东洋装配于此类车辆上的极具创意的大直径轮胎具有竞争优势。预计这种轮胎的需求和供应能力将持续稳步增长,直到2020年甚至更久。

东洋将在剩余的一半空间安装生产设备,作

为工厂第5阶段开发的一部分。该工厂将于2021年7月竣工,年生产能力将达到1 390万条轮胎,是2011年8月第3阶段扩建后产能的两倍多。

TNA主要为北美市场生产和销售轻型载重轮胎和其他大直径皮卡和SUV轮胎。整个工厂使用高度自动化和专有的生产系统、先进的轮胎操作模块(A. T. O. M.)。

为了满足北美市场对轻型载重轮胎需求的急剧增长,TNA已在4个阶段内分多个步骤提高了生产能力。2016年秋季,TNA成为东洋最大的轮胎制造厂,年生产能力为1 150万条轮胎(按乘用车轮胎计算)。TNA于2019年1月制造了第5 000万条轮胎。

(张 钊摘译 赵 敏校)