

硅烷偶联剂TESPT/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用

承齐明¹,李海波¹,王丹灵^{1,2},陈生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TESPT/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用。结果表明:随着硅烷偶联剂OTES用量的增大,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,Payne效应降低,白炭黑分散性提高;硫化胶的抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

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)01-0032-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.01.0032

随着绿色轮胎的发展及欧洲标签法的推进,白炭黑和硅烷偶联剂被广泛应用于轮胎胎面胶配方中,以降低轮胎的滚动阻力,提高抗湿滑性能^[1-3]。

由于白炭黑表面存在大量的硅羟基,使白炭黑的极性非常强,易聚集;而且白炭黑与橡胶之间的表面能差异大于炭黑与聚合物之间的表面能差异,导致白炭黑在橡胶中的分散很差^[4]。为改善白炭黑的分散性,目前通用的方法是使用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行化学改性^[5]。例如硅烷偶联剂TESPT,它是一种双官能团硅烷偶联剂,一个官能团(三乙氧基)与白炭黑表面的硅羟基反应,另一个官能团(四硫烷基)与橡胶链相交联。

使用单官能团硅烷偶联剂来降低白炭黑表面极性,可有效减少白炭黑的聚集,进一步改善白炭黑分散性。C. J. Lin等^[6]研究了单官能团硅烷中烷基大小的影响,结果表明,硅烷中烷基的碳原子数超过8时,白炭黑聚集水平会显著降低。因此,正辛基三乙氧基硅烷(OTES)在白炭黑胶料中的应用被广泛讨论。

本工作研究双官能团硅烷偶联剂TESPT与单官能团硅烷偶联剂OTES并用对白炭黑胶料性能

的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2438-2HM,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OTES,南京曙光硅烷化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	S1	系列1				系列2			
		S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
TESPT	7	5	3.5	1.5	0	7	7	7	7
OTES	0	2.05	3.62	5.71	7.33	2.05	3.62	5.71	7.33
硫黄	1.4	1.85	2.19	2.63	2.97	1.4	1.4	1.4	1.4

注:配方其余组分及用量为SSBR 103, BR 25, 白炭黑 80, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, 环保油 4.5, 促进剂DPG 2, 促进剂CBS 1.7。S1为对比配方,系列1中S2—S5为控制乙氧基物质的量相同,同时调整硫黄用量,使硫原子物质的量相同,系列2中S6—S9为仅增大硅烷偶联剂OTES用量。

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

作者简介:承齐明(1991—),男,安徽芜湖人,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研发工作。

E-mail:chengqm510@sina.com

市拓林轻化机械厂产品;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;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;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;热重分析(TGA)仪,梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 硅烷偶联剂改性白炭黑

将少量白炭黑加入到容积为25 mL的玻璃安瓿瓶中,然后与确定体积的乙醇混合,再将偶联剂TESPT加入混合物中。每100份白炭黑中加入12份偶联剂TESPT(TESPT过量)。使用磁力搅拌器使白炭黑和偶联剂TESPT在室温下均匀混合,同时乙醇缓慢挥发,然后将安瓿瓶放入145 ℃的油浴中。经一定时间后将安瓿瓶从油浴中取出并在冰水中冷却。最后将该浆料在真空烘箱中干燥,以获得白炭黑/TESPT粉末。为了评估白炭黑的表面改性,将一部分粉末在索氏提取器中用乙醇萃取24 h以除去未接枝的TESPT,然后在70 ℃的真空烘箱中干燥24 h。在偶联剂TESPT接枝后,按照上述方法,使用偶联剂OTES在白炭黑表面上进行反应。

1.4.2 胶料混炼

胶料混炼分三段,一段混炼在密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:橡胶、70%白炭黑、硅烷偶联剂、氧化锌、硬脂酸→升温至100 ℃,加入剩余30%白炭黑、环保油→升温至130 ℃,提压砣,清扫→升温至145 ℃,控制转速,恒温保持80 s→排胶;二段混炼在密炼机中进行,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:投入一段混炼胶→升温至120 ℃,提压砣→升温至145 ℃,提压砣,排胶;三段混炼在开炼机上加硫黄和促进剂,各打卷、三角包6次,薄通出片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂改性白炭黑

硅烷偶联剂改性白炭黑的TGA曲线如图1所示。

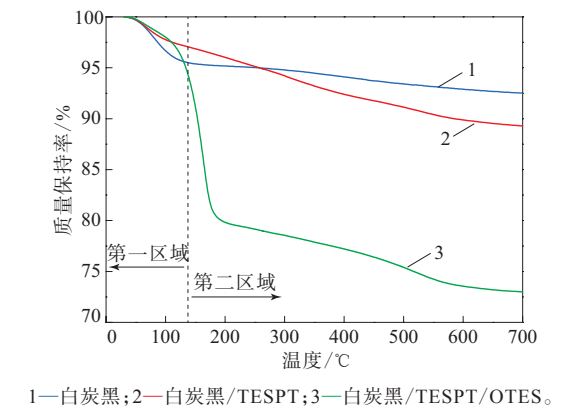


图1 硅烷偶联剂改性白炭黑的TGA曲线

从图1可以看出,纯白炭黑的曲线在50~120 ℃(第一区域)显示出明显的损失,120 ℃后(第二区域)后的质量损失较小。第一个区域的质量损失是由于吸收水和羟基的去除,第二个区域的质量损失可归因于白炭黑的氢键的脱羟化^[7]。采用偶联剂TESPT改性后,由于偶联剂TESPT已经接枝在白炭黑表面,使得第一区域的质量损失减小,第二区域的质量损失增大。偶联剂OTES与白炭黑进一步反应后,曲线与偶联剂TESPT曲线明显不同,第二区域质量损失下降更明显,推断偶联剂OTES可能与偶联剂TESPT和白炭黑反应后的残留硅羟基反应。

2.2 门尼粘度和门尼焦烧时间

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表2所示。

从表2可以看出,随着OTES用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐减小,门尼焦烧时间逐渐延长。分析认为,偶联剂OTES的相对分子质量(276.5)较偶联剂TESPT的相对分子质量(528.4)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,使白炭黑

表2 胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	S1	系列1				系列2			
		S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	73	69	68	61	59	67	61	57	55
门尼焦烧时间 t_3 (127 ℃)/min	19.7	23.2	24.7	29.4	32.3	23.6	24.6	26.7	27.4

分散更好,胶料的门尼粘度下降;而且当偶联剂TESPT用量不变、偶联剂OTES用量增大时,乙氧基总含量增大,白炭黑表面的硅羟基反应量增大,因此胶料的门尼粘度较乙氧基总含量恒定时下降得更明显。同时,偶联剂OTES抑制了白炭黑的絮

凝,使胶料的焦烧性能得到改善,延长了门尼焦烧时间。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,系列2中偶联剂TESPT用量

表3 硫化胶的物理性能

项 目	S1	系列1				系列2			
		S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
邵尔A型硬度/度	71	69	67	63	51	69	69	67	67
100%定伸应力/MPa	2.4	2.3	2.1	1.9	0.8	2.3	2.3	2.4	2.3
300%定伸应力/MPa	10.2	10.2	9.7	8.3	2.4	10.1	10.3	10.3	10.0
拉伸强度/MPa	18.4	18.2	16.4	14.2	9.9	16.8	15.5	16.8	16.2

注:硫化条件为160℃×15 min。

恒定时,添加偶联剂OTES对硫化胶的物理性能无明显影响,表明偶联剂OTES并不影响胶料的交联密度。而在系列1中,使用偶联剂OTES替代部分偶联剂TESPT,保证乙氧基总量不变,硫化胶的定伸应力和拉伸强度会随着偶联剂OTES用量的增大而逐渐减小,这可能是因为即使额外添加硫黄,使硫原子总量保持不变,但仅能形成橡胶-S-橡胶的交联网络,而不能形成白炭黑-硅烷偶联剂-橡胶的网络,导致交联密度下降,物理性能也变差。

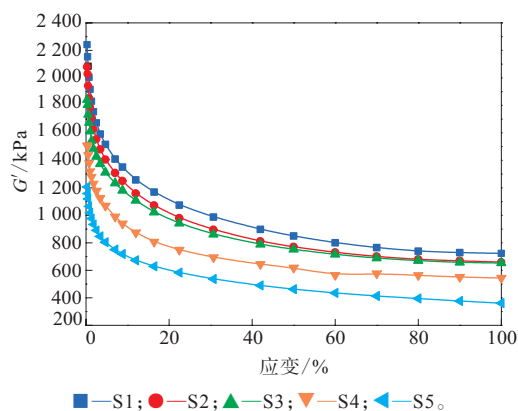
2.4 分散性

Payne效应常用来表征填料在橡胶中的分散效果^[8],其填料与填料相互作用在低应变范围内与应变有关,随着应变的增大,胶料的储能模量(G')大幅下降;当应变达到100%时,主要为填料与橡胶的相互作用。

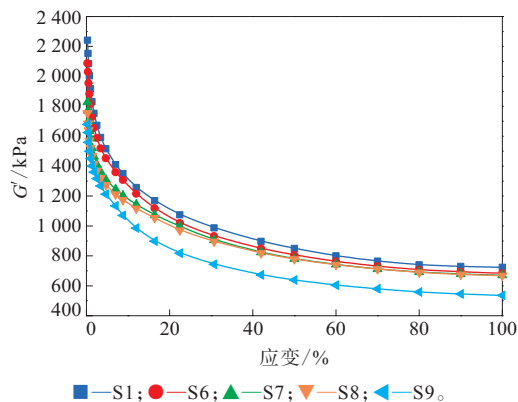
采用RPA2000橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变扫描,应变范围为0.28%~100%,用 $\Delta G'$ 来表征Payne效应,硫化胶的 G' -应变曲线如图2所示。

S1—S9配方硫化胶的 $\Delta G'$ 分别为2 564, 2 215, 1 415, 1 160, 910, 2 074, 1 758, 1 663和1 676 kPa。 $\Delta G'$ 越小,则Payne效应越小,表明填料分散性越好。从图表数据可以看出:在系列1中,随着偶联剂OTES用量的增大,Payne效应明显降低;而在系列2中,也能看出Payne效应略有改善。表明偶联剂OTES也能进一步改善白炭黑的分散性。

选择S1和S7两个配方硫化胶进行透射电镜扫描,结果如图3所示。从图3可以看出,透射电镜扫



(a) S1和系列1



(b) S1和系列2

图2 硫化胶的 G' -应变曲线

描分析结果与Payne效应分析结果相吻合。在S1配方硫化胶中明显可以观察到白炭黑聚集体,表明仅采用偶联剂TESPT,白炭黑的分散性较差;而在S7配方硫化胶中,虽然还能看到少量白炭黑聚集体,但白炭黑的分散性明显改善。

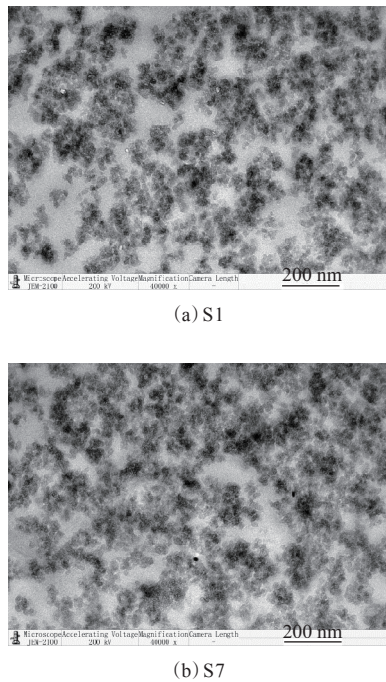


图3 硫化胶的透射电镜扫描照片(放大4万倍)

2.5 动态力学性能

通常采用0和60 ℃时的损耗因子($\tan\delta$)分别表征轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力。0 ℃时的 $\tan\delta$ 越大,硫化胶的抗湿滑性能越好;60 ℃时的 $\tan\delta$ 越小,硫化胶的滚动阻力越低。硫化胶的动态力学性能如表4所示,其中 T_g 为玻璃化温度。

从表4可以看出,在系列1中,随着偶联剂OTES用量的增大,胶料0 ℃时的 $\tan\delta$ 大幅增大,60 ℃时的 $\tan\delta$ 大幅减小,而在系列2中 $\tan\delta$ 也有所改善。这与上述RPA分析结果相吻合,说明偶联剂OTES可以进一步改善白炭黑的分散性。

3 结论

(1)随着偶联剂OTES的加入,进一步改善了白炭黑的分散性,胶料的门尼粘度下降,加工性能更优,门尼焦烧时间延长,加工安全性提高;胶料0 ℃时的 $\tan\delta$ 增大,60 ℃时的 $\tan\delta$ 减小,表现出较好

表4 硫化胶的动态力学性能

项 目	S1	系列1				系列2			
		S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
$\tan\delta$									
0 ℃	0.237	0.246	0.256	0.286	0.332	0.242	0.246	0.249	0.255
60 ℃	0.095	0.091	0.088	0.083	0.073	0.092	0.089	0.087	0.084
$\tan\delta$ 峰值	0.590	0.611	0.628	0.707	0.780	0.558	0.562	0.587	0.592
$T_g/^\circ\text{C}$	-24	-24	-22	-22	-20	-24	-24	-24	-24

的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。

(2)在保证乙氧基总量不变的前提下,随着偶联剂OTES用量的增大,虽然白炭黑分散性明显改善,Payne效应降低,动态性能提高,但交联密度降低,白炭黑-硅烷偶联剂-橡胶的网络结构减少,导致物理性能变差。因此建议偶联剂OTES最好在偶联剂TESPT用量恒定时额外加入使用。

综合以上研究结果,在白炭黑胶料中加入双官能团硅烷偶联剂TESPT与单官能团硅烷偶联剂OTES的混合硅烷体系,胶料的加工性能和动态力学性能都有较大幅度的提升,仅对物理性能略有负面影响,这为绿色轮胎的发展提供了一个方向。同时,目前很多轮胎企业都在研究巯基硅烷的使用,其比偶联剂TESPT有更好的白炭黑分散效果,但焦烧问题一直无法解决。而本工作对偶联剂OTES的研究,为巯基硅烷的使用提供了一种

新的思路。

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] 于立东,胡铀,肖建斌. 几种硅烷偶联剂在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2017, 37(10): 609-611.

[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] 周阳,邹华,冯予星,等. 硅烷偶联剂原位改性白炭黑填充氢化丁腈橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(7): 389-393.

[6] 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 Chemistry and Technology, 2002, 75 (5) : 865-890.
- [7] Maitra P, Ding J, Huang H T, et al. Polyethylene Oxide Silanated Nanosize Fumed Silica: DSC and TGA Characterization of the Surface[J]. Langmuir, 2003, 19: 8994-9004.
- [8] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 61 (9) : 57-63.

收稿日期: 2018-07-21

Application of Silane Coupling Agent TESPT/OTES Blend System in Silica Filled Rubber Compound

CHENG Qiming¹, LI Haibo¹, WANG Danling^{1,2}, CHEN Sheng¹, 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 TESPT/OTES blend system in the silica filled rubber compound was studied. The results showed that, as the addition level of silane coupling agent OTES increased, the Mooney viscosity of the compound decreased, the Mooney scorch time was extended, the Payne effect decreased, the dispersion of silica was improved, the wet skid resistance of the vulcanizates was improved, and the rolling resistance decreased.

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

Point S升级Winterstar轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2018年10月16日报道:

Point S开发公司已升级其私有品牌冬季轮胎。Winterstar 4轮胎(见图1)现已由Point S在欧洲零售。



图1 Winterstar 4轮胎

Winterstar 4轮胎在欧洲生产, 具有高抓着性有向胎面花纹, 适用于轿车和SUV, 共有39个规

格, 最大轮辋直径为432 mm (17英寸)。

另外, 还推出一款专用于厢式货车的Winterstar 4 Van轮胎(见图2)。该轮胎具有无向花纹, 适应多用途车辆的需要, 共有13个规格。



图2 Winterstar 4 Van轮胎

升级的冬季轮胎继2018年早些时候Summerstar 3+轮胎发布之后推出。Point S正以2个特性品牌——SummerHero和WinterHero推销其夏季和冬季轮胎。

(吴秀兰摘译 赵敏校)