

偶联剂 Si69 原位改性 对 SBR/白炭黑复合材料填料网络的影响

赵青松

(中国石化北京化工研究院燕山分院,北京 102500)

摘要:研究偶联剂 Si69 原位改性对丁苯橡胶(SBR)/白炭黑复合材料填料网络的影响。通过结合胶测定和 RPA2000 橡胶加工分析仪分析,讨论 Si69 原位改性及其热处理、剪切和停放等因素对胶料填料网络的影响。结果表明,白炭黑在高温下易聚集,而 Si69 的原位改性及延长热处理时间、增大剪切强度都可以有效减少胶料填料网络的聚集,提高白炭黑的分散性能。

关键词:白炭黑;丁苯橡胶;原位改性;偶联剂 Si69;热处理;填料网络

近年来,随着石油资源的日益短缺和温室效应的加剧,世界各国对节能和环保越来越重视。为了减少汽油的消耗和温室气体的排放,汽车工业正向着节能和环保的方向发展,绿色轮胎应运而生,旨在保证耐磨性和牵引性的基础上进一步降低油耗。丁苯橡胶(SBR)/白炭黑复合材料以优异的抗湿滑性和耐磨性成为未来新型绿色轮胎胎面胶的首选材料之一;但由于白炭黑在胶料中易自聚集,影响其在橡胶中补强作用的发挥,同时会使胶料生热加剧,因此近年来对白炭黑改性的研究越来越引起科研工作者的关注。

本工作用偶联剂 Si69 对 SBR/白炭黑复合材料进行原位改性,考察各种处理条件对白炭黑填料网络的影响,研究减轻白炭黑自聚集的方法。

1 实验

1.1 原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号 2305,中国石化北京燕山分公司合成橡胶厂产品;白炭黑,牌号 TOKUSIL255,南吉化学工业有限公司产品;偶联剂 Si69,南京曙光化工集团有限公司产品;其他均为工业生产常用原材料。

1.2 仪器与设备

RPA2000 橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;门尼黏度仪,北京环峰化工机械实验厂产品;哈克流变仪,美国热电集团公司产品。

1.3 配方

1# 配方:SBR,100;白炭黑,50;其他,适量。

2# 配方:SBR,100;白炭黑,50;Si69,3;其他,适量。

1.4 试样制备

在开炼机上混炼,经洗辊、塑炼,再加入白炭黑和 Si69,混炼均匀后薄通、下片。

1.5 性能测试

1.5.1 结合胶

将混炼胶剪成边长约 1 mm 的立方体装入 200 目的钢丝笼内,放入甲苯中浸泡 72 h,每隔 24 h 更换 1 次溶剂。再用丙酮浸泡 24 h,萃取剩余的甲苯,然后在 50 ℃ 的真空干燥箱中将样品烘干至恒质量。结合胶含量计算公式如下:

$$\text{结合胶含量} = \frac{W_0 - (W_1 - W_2)}{W_0} \times 100\%$$

式中, W_0 为样品中纯胶的质量, W_1 为样品浸泡前的质量, W_2 为样品浸泡后的质量。

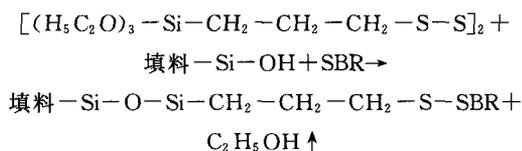
1.5.2 其他

用门尼黏度仪研究小幅度剪切和热处理(温度 150 °C, 时间 5 或 10 min)对胶料的影响,用流变仪研究热和剪切场作用对胶料的影响。处理完的胶料测定结合胶含量并用 RPA2000 橡胶加工分析仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 处理对胶料的影响

Si69 的化学名称为双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物,结构式为 $(H_5C_2O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-S-S-S-S-CH_2-CH_2-CH_2-S-(OC_2H_5)_3$ 。原位改性(145~150 °C, 剪切)时,发生如下化学反应:

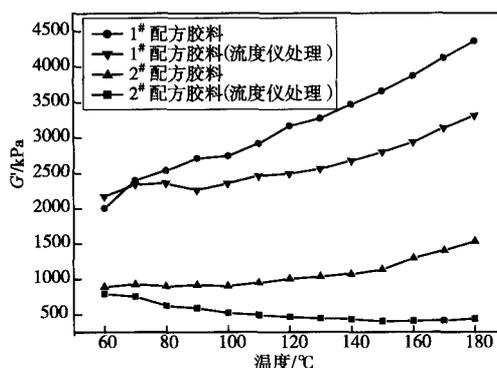


用流变仪在热和剪切场作用下对胶料进行处理。用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 4 种胶料进行温度扫描(频率 1 Hz, 应变 0.28%), 结果如图 1 所示。

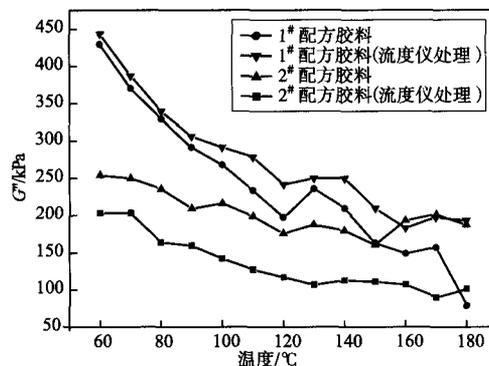
由图 1 可以看出,1# 配方胶料、1# 配方胶料(流变仪处理)、2# 配方胶料、2# 配方胶料(流变仪处理)的 G' 和 G'' 逐渐减小,而 $\tan\delta$ 逐渐增大。这说明在小应变下,流变仪处理和 Si69 改性会使 SBR/白炭黑复合材料的力学损耗加剧,随着温度的升高其损耗也在增大。

从图 1(a)可以看出,随着温度的升高,1# 配方胶料、1# 配方胶料(流变仪处理)和 2# 配方胶料的 G' 升高,这是由于白炭黑的聚集引起的。只有 2# 配方胶料(流变仪处理)随着温度的升高 G' 反而降低,这说明胶料经 Si69 原位改性后可减小白炭黑的聚集。此外,1# 配方胶料、1# 配方胶料(流变仪处理)、2# 配方胶料的 G' 增大幅度依次减小,说明热处理、剪切和 Si69 改性都可以有效降低填料的聚集,其中 Si69 改性的作用最突出。

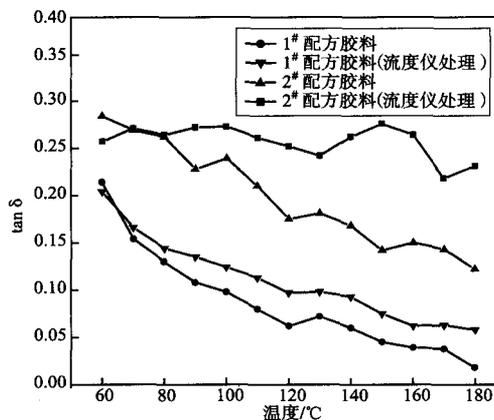
下面分别讨论 Si69 改性及其热处理、剪切、停放对胶料填料网络的影响。



(a) 弹性模量 (G') 响应曲线



(b) 黏性模量 (G'') 响应曲线



(c) 损耗因子 ($\tan\delta$) 响应曲线

图 1 胶料对温度扫描的响应曲线

2.2 Si69 原位改性对胶料的影响

2.2.1 Si69 原位改性

采用门尼黏度仪在 150 °C 和轻微的剪切作用下对混炼胶进行热处理。门尼黏度计大转子直径 38.1 mm, 转速 $2 r \cdot \min^{-1}$ 。4 种胶料的结合胶含量见表 1。

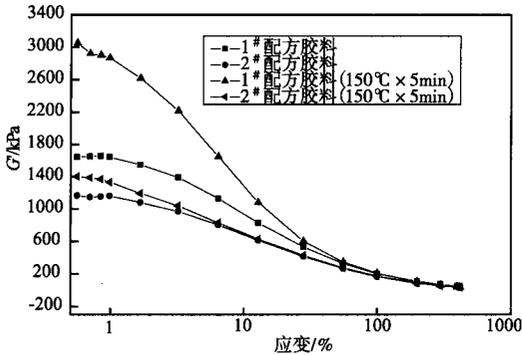
由表 1 可以看出,添加 Si69 的 2# 配方胶料和经热处理后的胶料结合胶含量显著增大。这是由于 Si69 原位改性是在填料与橡胶之间引入化

表 1 Si69 原位改性对结合胶含量的影响

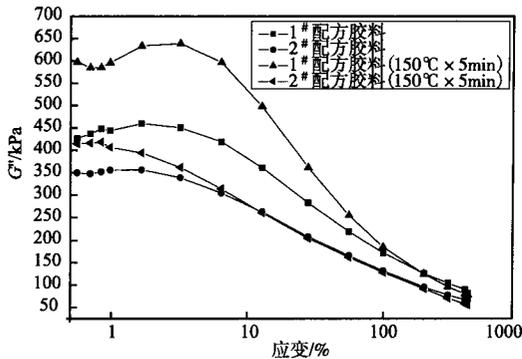
样 品	结合胶含量/%
1# 配方	16.1
1# 配方(150 °C×5 min)	21.1
2# 配方	23.8
2# 配方(150 °C×5 min)	26.5

学键,增强了白炭黑表面与橡胶基体的结合,促进了白炭黑的分散,因此结合胶的含量更大。

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 4 种胶料进行应变扫描(频率 1 Hz,温度 60 °C),如图 2 所示。



(a) G' 响应曲线



(b) G'' 响应曲线

图 2 胶料对应变扫描的响应曲线

可以看出,对于 1# 配方胶料和 2# 配方胶料,热处理使其 G' 和 G'' 均明显增大,这是由于白炭黑在高温下聚集所致;而添加 Si69 的 2# 配方胶料与 1# 配方胶料相比,以及经热处理的 2# 配方胶料与经热处理的 1# 配方胶料相比, G' 和 G'' 均明显减小,这是由于 Si69 促进了白炭黑的分散,增强了白炭黑与橡胶基体的界面结合。

2.2.2 热处理

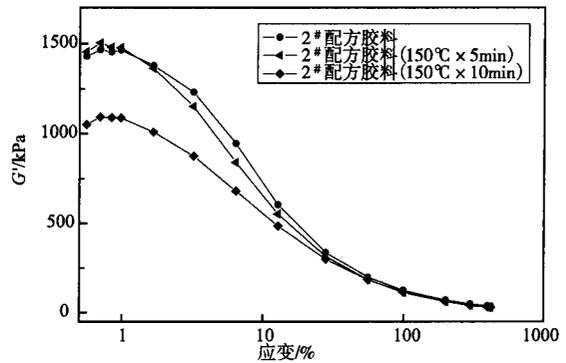
热处理时间对 2# 配方胶料结合胶含量的影响见表 2。

表 2 热处理时间对结合胶含量的影响

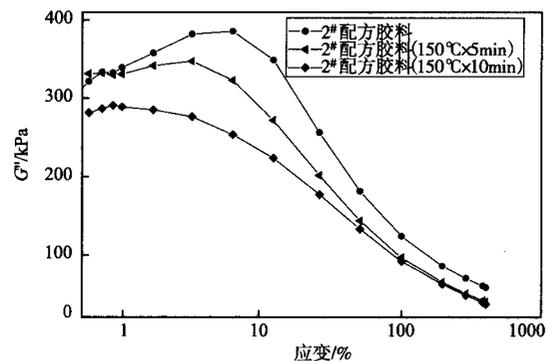
样 品	结合胶含量/%
2# 配方	23.8
2# 配方(150 °C×5 min)	26.5
2# 配方(150 °C×10 min)	28.4

由表 2 可以看出,添加 Si69 的 2# 配方胶料,热处理时间越长,结合胶含量越大。

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 3 种胶料进行应变扫描(频率 1 Hz,温度 100 °C),结果如图 3 所示。可以看出,对于添加 Si69 的 2# 配方胶料,热处理可以显著降低其 G' 和 G'' ,热处理时间 10 min 的胶料 G' 和 G'' 的降低程度比热处理时间 5 min 的胶料更大,说明适当延长热处理时间可以使 Si69 与白炭黑表面的硅羟基反应更充分,从而增加原位改性的效果。



(a) G' 响应曲线



(b) G'' 响应曲线

图 3 热处理胶料对应变扫描的响应曲线

2.2.3 剪切

通过门尼黏度仪对胶料进行热处理,通过流变仪在热和剪切场作用下对胶料进行处理。3 种胶料的结合胶含量见表 3。

表3 剪切对结合胶含量的影响

样 品	结合胶含量/%
2# 配方	25.0
2# 配方(150 °C×10 min)	32.8
2# 配方(40 r·min ⁻¹ , 145 °C×10 min)	36.3

由表3可以看出,对于添加 Si69 的 2# 配方胶料,在流变仪中经剪切处理后白炭黑分散得到改善,胶料结合胶含量显著增大。

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 3 种胶料进行应变扫描(频率 1 Hz,温度 100 °C),结果如图 4 所示。

相对于门尼黏度计的轻微剪切,流变仪转子转速为 40 r·min⁻¹,2 个转子的转动使胶料剪切较大。由图 4 可以看出,经剪切处理过的胶料,G' 明显低于未处理的胶料,说明剪切可以有效地降低填料网络的聚集,提高白炭黑的分散性。

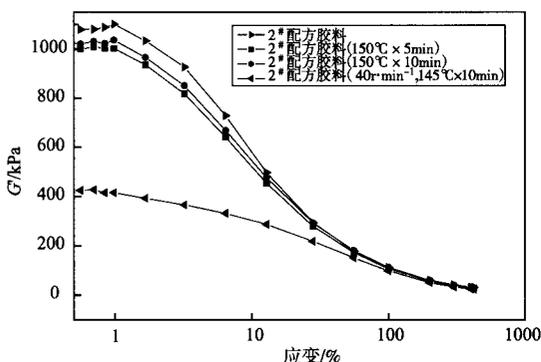


图 4 剪切胶料对应变扫描的 G' 响应曲线

2.2.4 停放

在 SBR/白炭黑复合材料中,白炭黑表面为亲水性的硅羟基,橡胶基体为疏水性的有机物,由于热力学的不稳定性填料会随着停放时间的延长而发生自聚集。停放时间对结合胶含量的影响见表 4。

表 4 停放时间对结合胶含量的影响

样 品	停放时间/d	结合胶含量/%
2# 配方	1	23.8
2# 配方	8	25.0
2# 配方(150 °C×5 min)	1	26.5
2# 配方(150 °C×5 min)	8	29.5
2# 配方(150 °C×10 min)	1	28.4
2# 配方(150 °C×10 min)	8	32.8
2# 配方(40 r·min ⁻¹ , 145 °C×10 min)	8	36.3

由表 4 可以看出,对于添加 Si69 的 2# 配方胶料,随着停放时间的延长,结合胶的含量增大。在相同停放时间下,经剪切处理的胶料结合胶含量更大。

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 4 种胶料进行应变扫描(频率 1 Hz,温度 60 °C),如图 5 所示。

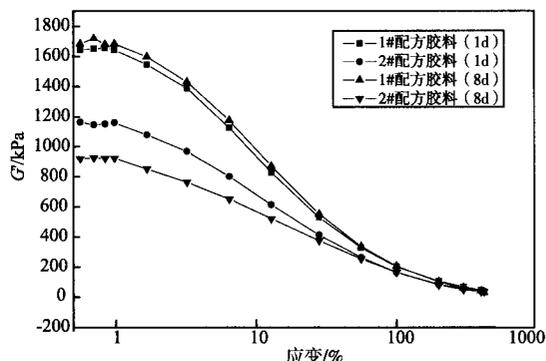


图 5 停放胶料对应变扫描的 G' 响应曲线

由图 5 可以看出,未添加 Si69 的 1# 配方胶料停放 8 d 后 G' 变化不大,而添加 Si69 的 2# 配方胶料停放 8 d 后 G' 略有降低,说明在停放过程中添加 Si69 的 2# 配方胶料白炭黑不易聚集。

3 结论

(1) Si69 原位改性及其热处理、剪切和停放等因素都会促进白炭黑的分散及其与橡胶基体的结合,从而影响胶料的填料网络结构。

(2) 结合胶含量与填料网络有密切的联系,白炭黑与橡胶的结合加强,结合胶含量会增大。

(3) 在 SBR/白炭黑复合材料中,白炭黑表面的硅羟基为极性,橡胶基体为非极性,白炭黑会在高温下聚集。Si69 的原位改性会使白炭黑与橡胶基体之间产生化学键的结合,从而促进填料的分散。

(4) 适当延长热处理时间可以使 Si69 与白炭黑表面的硅羟基反应更充分,增加原位改性的效果。

(5) 剪切可以有效地减少填料网络的聚集,提高白炭黑分散性能。

(6) 随着停放时间的延长白炭黑更容易聚集,胶料结合胶含量增大,而 Si69 原位改性会抑制这种聚集的发生。