

硅烷偶联剂在橡胶工业中应用进展

梁 诚

(中石化南化公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 随着白炭黑填充橡胶应用的增加, 硅烷偶联剂作为新型橡胶加工助剂备受关注。本文介绍了硅烷偶联剂的结构和种类、作用机理及在橡胶工业中的应用, 并对硅烷偶联剂的发展提出了简要建议。

关键词: 硅烷偶联剂; 橡胶工业; 应用

随着人们对环保和节能意识日益增强, 近年来全球风靡“绿色轮胎”, 在减少轮胎滚动阻力的同时还具有较强的抗湿滑性, 成为轮胎工业发展趋势, 如何降低轮胎滚动阻力成为橡胶工业研究热点, 一方面是橡胶本身结构改变, 如溶聚丁苯橡胶开发与应用; 二是采用白炭黑填充橡胶制备轮胎具有以往炭黑所没有的良好的低滚动阻力和抗湿滑性, 白炭黑的分散性及其他性能的发挥就必须与硅烷偶联剂并用。因此可以说硅烷偶联剂是继白炭黑成为橡胶补强剂之后发展起来的一种新型助剂。硅烷偶联剂可以有效的将白炭黑填料与橡胶分子有机地结合起来, 从而提高橡胶制品的加工性能和力学性能。随着橡胶和轮胎工业的快速发展, 近 10 年来硅烷偶联剂成为发展最快的偶联剂之一, 尤其是在丁苯橡胶、天然橡胶和顺丁橡胶等轮胎主要用橡胶方面应用进展较快。

1 橡胶用硅烷偶联剂种类及使用技术

橡胶用硅烷偶联剂的常见分子式为 $RSiX_n$, 其中 R 为不能水解的反应性有机官能基, 如环氧基、乙烯基和甲基丙烯酸酯基等; X 为可水解基团, 如卤素、烷氧基、酰氧基等。因此硅烷偶联既能与无机填料中的羟基又能与橡胶成分分子链相互作用, 使两种不同性质的材料“偶联”, 从而改善填充后橡胶的各种性能。橡胶最常用的硅烷偶联剂是双[(三乙氧基硅烷基)-丙基] 四硫化物 ($Si69$)、双[(三乙氧基硅烷基)-丙基] 二硫化物 ($Si75$)、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷 ($A-189$) 等。近年来, 美国康普顿公司开发的新一代硅烷偶联剂 (3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷) NXT 是一种硫代羧基

硅烷, 是为了高填充白炭黑胶料而开发的, 具有非常优异的性能, 将成为今后硅烷偶联剂的发展方向。

一般选用硅烷偶联剂的原则是聚烯烃橡胶多选用乙烯基硅烷; 硫黄硫化胶多选用含硫硅烷偶联剂, 如 $Si69$ 和 $Si75$ 等。

偶联剂使用的方法目前主要有直接混合法和预处理法。直接混合法是将硅烷偶联剂、无机填充料、橡胶按一定比例均匀混合, 然后再加入其他助剂, 以免阻碍偶联剂聚合的作用, 该法优点是可调节用量, 但是分散效果不是很理想。预处理法是先对硅烷偶联剂对无机填料进行表面处理, 然后再加入橡胶中, 根据处理方式不同又可分为干式处理法和湿式处理法。干式处理是在高速搅拌机中首先加入无机填料, 进行搅拌, 同时将预先配制好的偶联剂溶液慢慢加入, 并均匀分散在填料表面进行处理; 湿式处理则是在填料的制作过程中, 用偶联剂处理液进行浸渍或将偶联剂添加到填料的浆液中, 然后进行干燥。

2 硅烷偶联剂作用机理

硅烷偶联剂提高填充料与橡胶复合材料性能的机理比较复杂, 人们对其进行大量的研究, 目前还没有一种理论能解释所有的事实, 所以尚没有一个完整统一的认识, 常用的理论主要有以下几种:

1. 化学键理论。在硅烷偶联剂的偶联机理中, 化学键理论是最主要理论。该理论认为, 硅烷偶联剂含有反应性基团, 它的一端能与无机材料表面的羟基或者金属表面氧化物生成共价键或形成氢键, 另一端与有机材料形成共键价, 从而将无

机材料和有机材料的界面有机的连接起来,提高了复合材料的各项性能。有的研究者认为,硅烷偶联剂在有机材料和无机材料之间作用,除了化学键和氢键之外,还存在色散力。

2. 表面浸润理论。硅烷偶联剂的表面能较低,润湿能力较高,能均匀分布在被处理表面,从而提高异种材料的相容性和分散性,实际上硅烷偶联剂在不同材料界面的偶联过程是一个复杂的液固表面物理化学过程。首先,硅烷偶联剂的粘度及表面张力低,润湿能力较高,对于陶瓷、金属等表面的接触角很小,可在其表面迅速铺展开,使无机材料表面被硅烷偶联剂湿润;其次,一旦硅烷偶联剂在其表面铺展开,材料表面被浸润,硅烷偶联剂分子中的两种基团便分别向极性的表面扩散,由于大气中的材料表面总吸附着薄薄的水层,一端的烷氧基便水解生成硅羟基,取向于无机材料表面,同时与材料表面的羟基发生水解缩聚反应;有机基团则取向于有机材料表面,在交联固化中,二者发生化学反应,从而完成了异种材料间的偶联过程。

3. 形态理论。无机填料上的硅烷偶联剂会以某种方式改变邻近有机聚合物的形态,从而改进粘结效果,可变形层理论认为,可以产生一个挠性树脂层以缓和界面应力;而约束层理论则认为,硅烷可以将聚合物结构“紧束”在相间区域中。

3 硅烷偶联剂应用进展

由于硅烷偶联剂在橡胶工业中主要应用于白炭黑填充补强的胶料中,因此硅烷偶联剂的应用进展准确的说是其改性白炭黑的应用进展。目前在橡胶中尤其是在丁苯橡胶中研究和应用最多的硅烷偶联剂是 Si69,国内南京曙光化工总厂已经建成了年产 5000t 子午线轮胎专用的 Si69 生产装置。

硅烷偶联剂 Si69 与填充剂之间的反应发生在胶料的混炼阶段,为了达到理想效果,偶联剂和白炭黑等填充剂应在其他配合剂之间加入,防止其他配合剂占据填充剂表面而影响偶联剂的活性;加入硅烷偶联剂时,混炼温度不宜超过热交联反应温度,否则会产生干扰作用;在用硅烷偶联剂改性白炭黑的同时,一般也会加入醇类活性剂或胍类促进剂,以缩短硫化时间等。

青岛科技大学高分子材料与工程学院对 γ -

胺基三乙氧基硅烷(KH-550)、 γ -缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、Si69 和乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)等 4 种硅烷偶联剂改性白炭黑在丁苯橡胶中应用进行研究表明,4 种偶联剂随着用量增加,胶料门尼系数大幅度下降;硫化时间随着偶联剂增加而缩短,其中 Si69 硫化时间缩短幅度最大,主要因为 Si69 是一种双功能偶联剂,一方面起到偶联作用,另一方面为胶料硫化提供硫;300%定伸应力都有所增加,其中 KH-560 和 Si69 增加明显;随着偶联剂加入量增加,胶料拉伸强度先增加后降低;另外撕裂强度、磨耗性能、回弹性能都有明显改善,其中 Si69 改变效果较为明显。

硅烷偶联剂 Si69 作为应用最早、用量最大、性能优异的偶联剂,其分子结构中含有 4 个硫的硫键,因为硫键过多,随着胶料加工温度不断升高的趋势,在高温下会析出硫黄,导致橡胶硫化不均匀。作为 Si69 的改进产品 Si75,是一种新型双官能团二硫有机硅烷,其特定的硫链分布特征,使其具有较好的高温稳定性,避免了高温混合过程中多硫硅烷脱硫产生游离硫,使胶料提前硫化。Si75 在橡胶中可以均匀分散,改善了橡胶加工性能,使橡胶产品获得极好的低生热性和低磨损阻力等性能。美国 Struktol 公司研究表明, Si75 和锌皂类化合物并用于改性白炭黑胶料,具有提高胶料加工性能和物理性能,明显优于 Si69 改性白炭黑胶料的性能优化和改变,增加了硫键在加工过程及使用中的稳定性能,弥补了析硫的缺点。

无论是 Si69 还是其改进型产品 Si75,采用其改性的白炭黑胶料需要一段以上的辅助混炼,在各段混炼之间,必须使胶料冷却,以获得所要求的性能,采用该工艺存在着混炼时间长、混炼段数多、胶料气孔率较大、需要投资新的混炼设备等缺陷,使最终的产品制造成本大幅度增加,而且采用 Si69 还存在一定质量缺陷。针对上述问题,美国康普顿公司开发出新一代硅烷偶联剂 NXT,是专为高填充白炭黑胶料而开发的。NTX 硅烷偶联剂用于填充白炭黑胶料可提供许多加工性能和使用性能方面的优点,减少了辅助的混炼段数,降低门尼粘度,延长胶料贮存时间,减少了成品轮胎中挥发性有机物含量,其混炼温度可以达到 180℃,改善了胶料的焦烧安全性。(下转第 29 页)

3.3.2 生化处理法的组合工艺

生化法处理废水具有经济、高效等特点倍受科技工作者和生产企业的青睐。为了提高废水的可生化性,它常与物化法相结合。传统的生化法处理方法主要着眼于对 BOD、COD、SS 的去除,而对氮、磷等营养物质的去除率极低,为此,人们又研究开发出了好氧法与厌氧法的组合工艺。废水经过组合工艺处理后的出水水质可达到三级处理出水标准。近年来,生化处理法的组合工艺成为研究和开发的热点,已有许多的新工艺得到了研究开发和应用,如前面曾提到过的山东阳谷华泰化工有限公司采用物化法与生化法(压力生化+缺氧水解酸化+生物接触氧化)的组合工艺处理该公司的废水取得了良好的效果。生化组合工艺处理法正朝着快速、高效、低耗等多功能方向发展,其应用范围也越来越广。

4 结束语

橡胶助剂废水治理难是世界公认的一大难题,尽管目前已经研究开发了一些处理工艺和方法,有的已经工业化运行,但仍然需要进一步改进、完善和提高。

橡胶助剂废水治理是一项系统工程,就目前国内橡胶助剂行业存在的状况而言,橡胶助剂废水治理应该从以下三个方面着手:一是橡胶助剂生产企业和相关科研机构不断的学习和借鉴国内外先进的工艺、方法及其它有机废水的处理技术成果,加强产、学、研结合,形成优势互补,将最先进和最经济的废水处理工艺技术和方法及时应用到生产当中去,最大限度地发挥科研成果的经济和社会效益;二是政府应积极发挥宏观调控的职能,清理整顿国内橡胶助剂行业,淘汰污染严重的小装置、小企业,加快资产重组和兼并的步伐,实行强强联合集团化和规模化的集约经营模式;三是加快清洁绿色工艺技术的研究开发及推广,提高原料的利用率,减少不必要的污染危害。

参考资料:略

(上接第 15)

含有 NXT 硅烷偶联剂的胶料可以改善滚动

条件下轮胎胎面胶的滞后性能,同时可以大大改善胶料在湿、雪路面上的抗湿滑性能。NXT、Si69、Si75 特性比较见表 1。表 1 中研究的胶料其他配方为:溶聚丁苯橡胶 103.2 份(重量,下同)、顺丁橡胶 25 份、白炭黑 80 份、油 5 份、氧化锌 2.5 份、硬脂酸 1 份、蜡 2 份、硫黄 1.7 份、促进剂 CBS1.7 份、促进剂 DPG2 份。

表 1 几种偶联剂的特性对比

硅烷偶联剂	Si69	Si75	NXT
重量份数	7	6.2	9.7
混炼段数	2	2	1
混炼温度/℃	160	160	170
门尼焦烧(135℃)			
Mv(门尼粘度)	33.9	28.6	23.5
MS(1+3)t ₅ /min	8.3	11.3	13
MS(1+18)t ₁₈ /min	11.2	14.6	17.2
粘弹特性(60℃)			
模量/MPa	2.3	2.7	1.46
tanδ	0.126	0.159	0.099
物理性能			
邵尔 A 型硬度/度	59	59	53
100% 定伸应力/MPa	2.23	1.72	1.69
300% 定伸应力/MPa	14.38	9.64	10.2
M300/M100	6.45	5.60	6.04
拉伸强度/MPa	22.84	23.94	24.08
拉断伸长率/%	415	531	536
磨耗量(DIN)/mm ³	108	116	112

从表 1 中可以看出, NXT 与 Si69、Si75 相比,混炼时粘度低、生热少、不需要二次混炼,与白炭黑的反应性能高,粘弹性和耐磨性优良。

4 结束语

硅烷偶联剂的使用大大提高了橡胶和轮胎制品的综合性能,随着新型轮胎和橡胶制品的快速发展,市场对偶联剂的性能和使用技术也提出更高要求,尤其是轮胎绿色化进程的加快,对硅烷偶联剂需求快速增加,新型硅烷偶联剂 NTX 代表着未来偶联剂的开发方向,另外低阻力轮胎的主要使用材料为溶聚丁苯橡胶,今后国内有关单位应借鉴国外研究与应用经验,借助现代化分析测试手段,开发新型硅烷偶联剂并提高其应用效果,尤其是要重视研究新型硅烷偶联剂改性白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的应用。