

采用橡胶加工分析仪研究偶联剂Si747和Si75对溶聚丁苯橡胶胶料白炭黑分散性和热稳定性的影响

马建波, 黄 炜, 祝 静, 米彦青, 邹 君

(山东玲珑轮胎股份有限公司 北京玲珑技术中心, 北京 101102)

摘要:采用橡胶加工分析仪研究偶联剂Si747和Si75对溶聚丁苯橡胶胶料白炭黑分散性和热稳定性的影响。结果表明:低温混炼的偶联剂Si747胶料的白炭黑分散性优于偶联剂Si75胶料;胶料停放过程中偶联剂Si747和Si75与白炭黑发生反应,白炭黑分散性改善;偶联剂Si75胶料的热稳定性优于偶联剂Si747胶料;偶联剂Si747胶料的混炼温度宜在130℃左右,偶联剂Si75胶料的混炼温度宜在160℃(时间不超过4 min)~170℃(时间不超过2.5 min);随着胶料停放时间延长,偶联剂Si747和Si75活性发生变化,胶料热稳定性变差。

关键词:橡胶加工分析仪;硅烷偶联剂;白炭黑;溶聚丁苯橡胶;分散性;热稳定性;低温混炼

中图分类号:TQ330.38⁺3⁺7;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)06-11-05

20世纪90年代以来,随着米其林公司全白炭黑补强的绿色轮胎成功开发^[1],白炭黑在橡胶工业中得到更广泛的应用。白炭黑作为一种重要的补强填料,其制备的轮胎具有良好的抗湿滑性能、较低的滚动阻力和优异的牵引性能^[2],但白炭黑表面具有大量硅羟基,导致其与天然橡胶和丁苯橡胶等非极性橡胶的相容性很差,并且硅羟基间的氢键极易使其聚集。与炭黑相比,白炭黑在橡胶中的分散性差,分布不均匀,因此白炭黑胶料需加入偶联剂改性,使其具有更好的分散性。研究^[3]发现,与偶联剂Si75[双-(三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物]改性的白炭黑胶料相比,偶联剂Si747[γ -巯丙基乙氧基双(丙烷基-六乙氧基-硅氧烷)]改性的白炭黑胶料耐磨性能较好,滚动阻力较低。

含硫硅烷偶联剂在白炭黑胶料中起分散和助硫化的双重作用^[4]。本工作采用橡胶加工分析仪研究偶联剂Si747和Si75对溶聚丁苯橡胶(SSBR)胶料白炭黑分散性和热稳定性的影响,以在不测试硫化胶性能的情况下,评价白炭黑在胶料中的分散性以及胶料的加工安全性,为偶联剂的选择和应用提供指导。

作者简介:马建波(1987—),男,河北唐山人,山东玲珑轮胎股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事新型原材料应用及轮胎配方研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号6270M,充油量为37.5份,韩国锦湖石化公司产品;偶联剂Si747,上海麒祥化工有限公司产品;偶联剂Si75,中国台湾宏柏化工有限公司产品;白炭黑Z1165MP,比利时Solvay集团产品。

1.2 主要设备与仪器

Roll-160 L型开炼机,安徽磐石油压工业有限公司产品;D-RPA3000橡胶加工分析仪,德国MonTech公司产品。

1.3 试验配方

为排除其他配合剂的干扰,胶料组分仅为SSBR、白炭黑和偶联剂,试验配方见表1。其中,1[#]和2[#]配方分别添加偶联剂Si747和Si75,3[#]配方不添加偶联剂。

1.4 试样制备

为避免高温硅烷化反应,胶料在开炼机上低温混炼。加料顺序为:SSBR→白炭黑→偶联剂→

表1 试验配方 份

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
SSBR	137.5	137.5	137.5
白炭黑	80	80	80
偶联剂Si747	7.2	0	0
偶联剂Si75	0	7.2	0

混炼均匀→薄通6次→下片。

1.5 性能测试

用D-RPA3000橡胶加工分析仪进行测试。考察胶料白炭黑分散性时,试验温度为100℃,频率为0.5 Hz;考察白炭黑胶料热稳定性时,试验频率为1.667 Hz,应变(ϵ)为7%。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑分散性

不同停放时间的SSBR胶料弹性模量(G')与 $\lg\epsilon$ 的关系见图1,停放时间对SSBR胶料 $\Delta G'$ 的影响见图2。 $\Delta G'$ 为在测试区域内最小 $\lg\epsilon$ 对应的 G' 与最大 $\lg\epsilon$ 对应的 G' 之差。

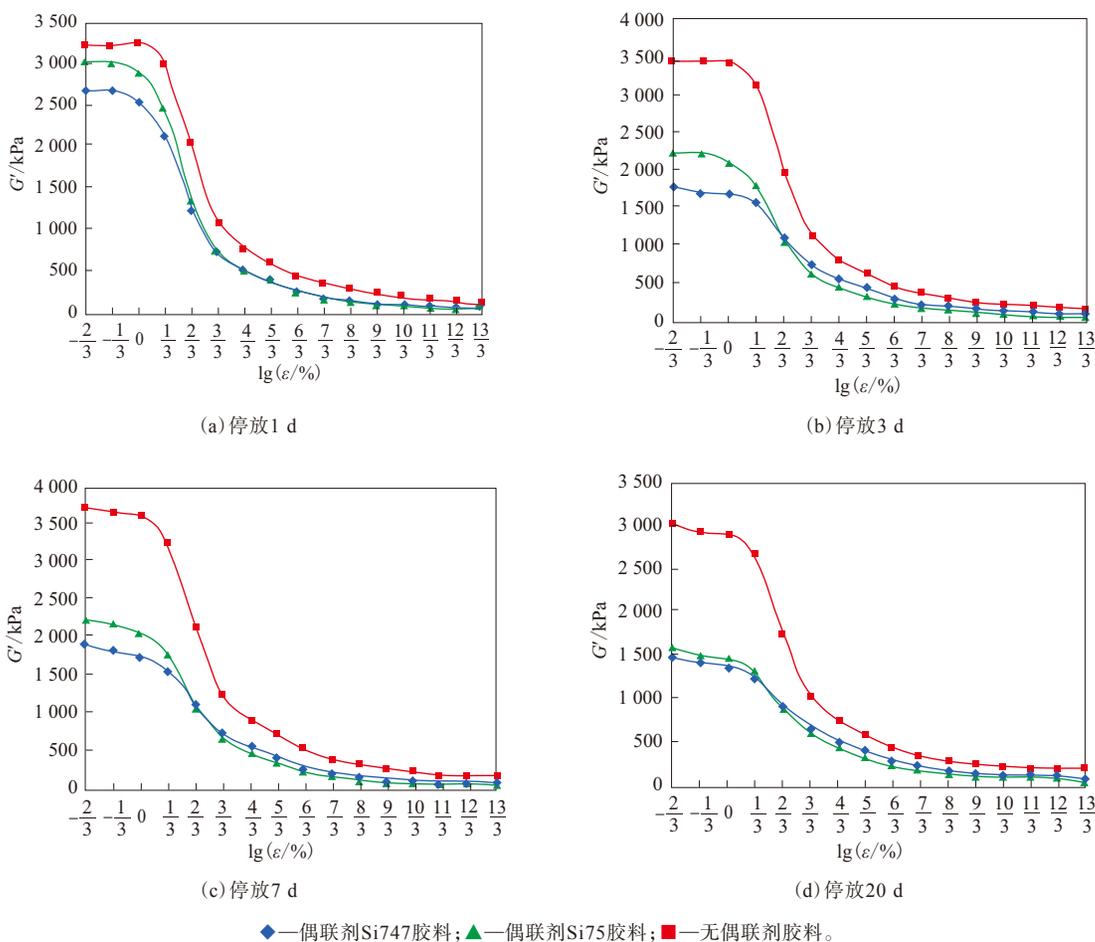


图1 不同停放时间的胶料 G' 与 $\lg\epsilon$ 的关系

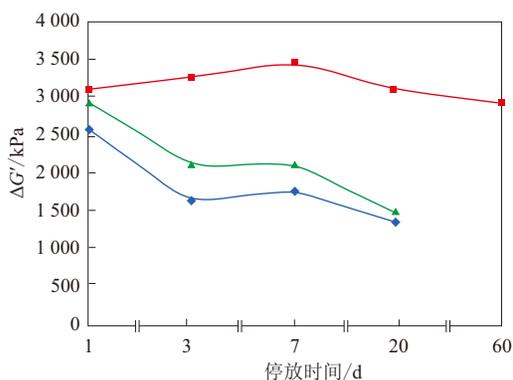


图2 停放时间对SSBR胶料 $\Delta G'$ 的影响

从图1(a)~(d)可以看出:随着 $\lg\epsilon$ 增大,在不同停放时间下,各胶料的 G' 均降低;当 $\lg\epsilon$ 较小时, G' 降幅不大; $\lg\epsilon$ 在0~2范围内, G' 急剧降低,说明填料结构破坏严重; $\lg\epsilon$ 大于2后, G' 趋于稳定。另外,在 $\lg\epsilon$ 较小时,偶联剂Si747胶料的 G' 低于偶联剂Si75胶料。

胶料 $\Delta G'$ 可以表征Payne效应的强弱, $\Delta G'$ 越小,Payne效应越弱,胶料中填料的网络结构越弱,填料与橡胶的相互作用越强,白炭黑分散性越好。从图2可以看出,不同停放时间下,偶联剂Si747胶料 $\Delta G'$ 均低于偶联剂Si75胶料,说明低温混炼的偶

联剂Si747胶料的白炭黑分散性好于偶联剂Si75胶料;随着停放时间延长,无偶联剂胶料 $\Delta G'$ 降幅不大,说明停放过程中其白炭黑分散性无明显改善;两种偶联剂胶料 $\Delta G'$ 随停放时间延长而下降,说明偶联剂在低温混炼后未完全反应,在停放过程中会迁移到白炭黑之间,与白炭黑继续反应,使胶料 $\Delta G'$ 下降,白炭黑分散性改善。

2.2 热稳定性

在胶料混炼过程中,当混炼温度较高时,含硫硅烷偶联剂Si747和Si75分子断裂而分离出的硫与橡胶发生交联反应^[5],使胶料的转矩(S')升高。

2.2.1 停放1 d

停放1 d后不同温度下胶料 S' 与时间的关系见图3。

从图3(a)可以看出:停放1 d后,120℃(含)以下偶联剂Si747胶料的 S' 随时间延长升高到一定值后趋于稳定;130℃(含)以上偶联剂Si747胶料的 S' 随时间延长不断升高,说明偶联剂Si747胶料从130℃开始发生反应;随着温度升高, S' 提高幅度明显增大。因此,偶联剂Si747胶料的混炼温度在130℃左右为宜。

从图3(b)可以看出:停放1 d后,140℃(含)以下偶联剂Si75胶料的 S' 随时间延长升高到一定值后逐渐下降;150℃时偶联剂Si75胶料的 S' 随时间延长升高到一定值后变化不大;160℃(含)以上偶联剂Si75胶料的 S' 随时间延长先升高后下降再升高,且随着温度升高, S' 第2次升高的时间缩短,160℃时 S' 第2次升高从4 min开始,170℃时 S' 第2次升高从2.5 min开始,说明此时偶联剂Si75胶料开始发生明显反应。偶联剂Si75胶料的热稳定性优于偶联剂Si747胶料。为提高混炼效率,偶联剂Si75胶料的混炼温度在160℃(时间不超过4 min)~170℃(时间不超过2.5 min)为宜。

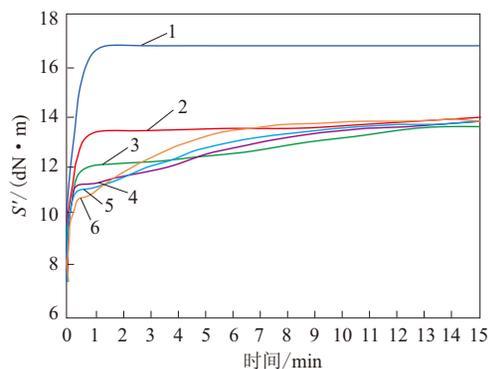
从图3(c)可以看出,停放1 d后,在不同温度下无偶联剂胶料的 S' 在升高到一定值后均趋于稳定,这是因为胶料中无偶联剂所致。

2.2.2 停放7 d

停放7 d后,不同温度下胶料 S' 与时间的关系见图4。

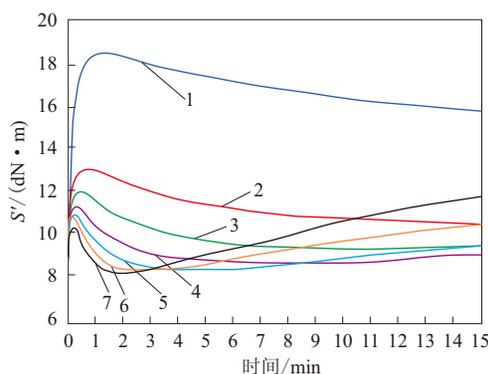
从图4(a)可以看出:停放7 d后,偶联剂Si747

胶料的 S' 随着时间延长明显提高;与停放1 d相比,停放7 d后的偶联剂Si747胶料的 S' 急剧升高时间缩短,说明在停放过程中偶联剂Si747的活性发生变化,胶料的热稳定性降低。



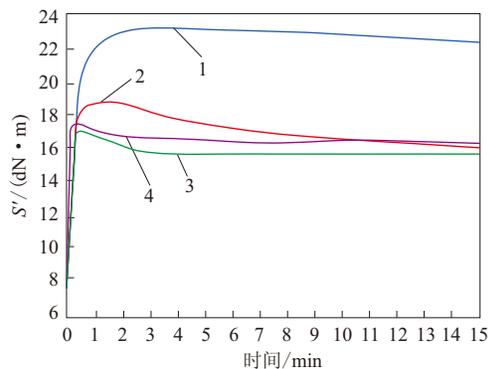
1—100℃; 2—120℃; 3—130℃; 4—140℃;
5—150℃; 6—160℃。

(a) 偶联剂Si747胶料



1—100℃; 2—120℃; 3—130℃; 4—140℃; 5—150℃;
6—160℃; 7—170℃。

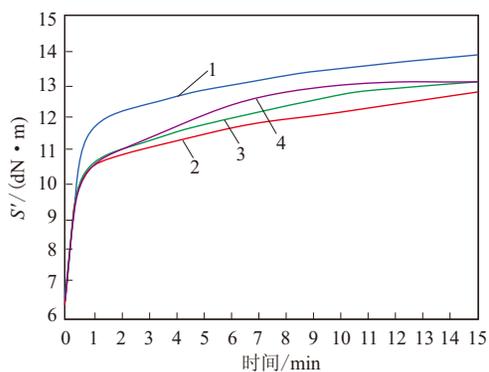
(b) 偶联剂Si75胶料



1—100℃; 2—120℃; 3—140℃; 4—160℃。

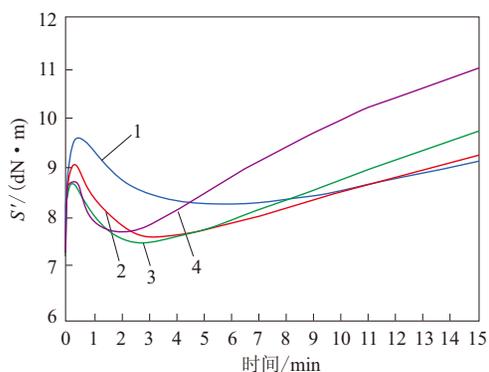
(c) 无偶联剂胶料

图3 停放1 d后不同温度下胶料 S' 与时间的关系



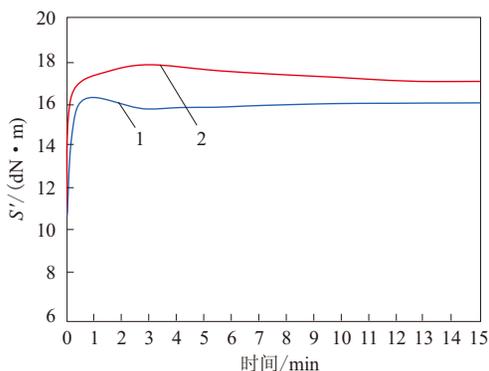
1—120 °C; 2—130 °C; 3—140 °C; 4—150 °C。

(a) 偶联剂Si747胶料



1—140 °C; 2—150 °C; 3—160 °C; 4—170 °C。

(b) 偶联剂Si75胶料



1—140 °C; 2—160 °C。

(c) 无偶联剂胶料

图4 停放7 d后不同温度下胶料 S' 与时间的关系

从图4(b)可以看出:停放7 d后,偶联剂Si75胶料的 S' 第2次升高的时间缩短;与偶联剂Si747胶料相同,停放7 d后的偶联剂Si75胶料的热稳定性比停放1 d后的胶料差。

从图4(c)可以看出:停放7 d的无偶联剂胶料的 S' 变化趋势与停放1 d的胶料相同,说明无偶联剂的胶料的热稳定性受停放时间的影响不大。

3 结论

(1) 低温混炼的偶联剂Si747胶料的白炭黑分散性优于偶联剂Si75胶料。

(2) 偶联剂Si75胶料的热稳定性优于偶联剂Si747胶料,偶联剂Si747胶料的混炼温度在130 °C左右为宜,偶联剂Si75胶料的混炼温度在160 °C(时间不超过4 min)~170 °C(时间不超过2.5 min)为宜。

(3) 随着停放时间延长,偶联剂Si747和Si75的活性发生变化,胶料的热稳定性变差。

参考文献:

- [1] 刘力,张立群,冯子星,等.绿色轮胎研究的发展[J].橡胶工业,1999,46(4):245-248.
- [2] Okel T A, Patkar S D, Bice J E. Advances in Precipitated Silicas for Passenger and Truck Tyre Treads[J]. Progress in Rubber and Plastics Technology, 1999, 15(1):1-27.
- [3] 沈梅,赵树高.硅烷偶联剂对白炭黑Z1165MP填充SSBR/BR性能的影响[J].特种橡胶制品,2012,33(6):13-18.
- [4] 颜和祥,孙康,张勇.封端型巯基硅烷偶联剂对白炭黑补强NR性能的影响[J].橡胶工业,2005,52(2):79-81.
- [5] Reuvekamp L A E M, Ten Brinke J W, Van Swaaij P J, et al. Effects of Time Temperature on the Reaction of TESPT Silane Coupling Agent During Mixing with Silica Filler and Tire Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(2):187-198.

收稿日期:2015-12-17

Study on Influence of Coupling Agent Si747 and Si75 on Silica Dispersion and Thermal Stability of Silica Filled SSBR Compound by RPA

MA Jianbo, HUANG Wei, ZHU Jing, MI Yanqing, ZOU Jun
(Beijing Technology Center, Shandong Linglong Tyre Co., Ltd., Beijing 101102, China)

Abstract: In this study, the influence of coupling agent Si747 and Si75 on the silica dispersion and

thermal stability of silica filled SSBR was investigated by using rubber process analyzer(RPA). The results showed that the silica dispersion with Si747 was better than that with Si75 when the compound was processed by low temperature mixing. Coupling agents reacted with silica during the storage of rubber compound which further improved silica dispersion. The thermal stability of the compound containing Si75 was better than that containing Si747. The mixing temperature of the compound containing Si747 was 130 °C, and the mixing temperature of the compound containing Si75 was from 160 °C (no more than 4 min) to 170 °C (no more than 2.5 min). It was also found that when the storage time of the compound was too long, the activity of coupling agents changed and the thermal stability of the compound deteriorated.

Key words: rubber process analyzer; silane coupling agent; silica; SSBR; dispersion; thermal stability; low temperature mixing

IRSG发布世界橡胶市场最新研究报告

中图分类号:TQ333 文献标志码:D

国际橡胶研究组织(IRSG)发布世界橡胶市场最新研究报告,2015年世界橡胶总消费量同比微增长0.6%,预计2016年世界橡胶消费量将强劲增长,增幅为2.8%~3.6%。

2015年世界天然橡胶(NR)消费量同比增长1.8%,达到1 230万t,预计2016年世界NR消费量为1 250万~1 260万t。IRSG表示,中国和美洲各国橡胶消费量减缓对世界橡胶消费量增长放缓均有影响,但世界橡胶消费量增长减速的主要原因是巴西和中国经济疲软。中国作为世界最大NR消费国,2015年第四季度商用车轮胎出口额同比下降0.5%,2015年全年同比下降0.7%。2015年第四季度中国橡胶消费量同比下降1.1%。2015年中国乘用车产量同比增长5.8%,而商用车产量同比下降10%。

虽然2015年第四季度美国NR消费疲软,但2015年全年美国NR消费量同比仍微增长0.5%,这得益于2015年美国中型和重型车辆轮胎产量同比增长0.7%。

2015年第四季度世界NR产量同比增长1.5%,2015年全年同比增长1.3%。2015年第四季度NR产量增长环比有所减速,这与主要产胶国的生产旺季很不协调。泰国作为最大的NR生产国,对NR产量增长减速起着重大作用。

2015年第四季度世界合成橡胶(SR)消费量增长加速,同比增幅达3.3%,但是SR需求量同比降低0.3%,降至1 420万t。预计2016年世界SR需求量回升,全年增幅有望达到4%以上。

2015年世界SR产量同比仅增长1.8%。2015

年第四季度中国SR生产转强,但受宏观经济影响,2015年中国SR产量同比仍下降3.2%。

2015年第四季度世界天然胶乳消费量增长加速,同比增长3.5%。中国天然胶乳消费量则略有下降。除中国外,亚洲其他国家天然胶乳消费量增长对世界天然胶乳消费量增长有所贡献。马来西亚、泰国、印度和印度尼西亚天然胶乳消费增长拉动2015年亚洲(不包括中国)天然胶乳消费量强劲增长6.9%,这主要是因为原材料价格持续走低以及美元走势坚挺对亚洲乳胶手套行业起到了刺激作用。

2015年美国天然胶乳消费量略有增长,而欧洲成熟市场天然胶乳消费量下降。尽管欧盟28国2015年第四季度消费量增长有所加速,但2015年全年欧盟天然胶乳消费量同比下降6.0%。

2015年泰国天然胶乳产量大幅增长,而亚洲其他主要天然胶乳生产国如印度、马来西亚、斯里兰卡以及危地马拉天然胶乳产量均有所下降。

(朱永康)

卡博特对炭黑市场谨慎乐观

中图分类号:TQ127.1⁺1 文献标志码:D

美国卡博特公司总裁Sean D Keohane表示,2016年世界炭黑需求量将以2%~3%的速度温和增长,炭黑需求量增长会受轻型汽车销售强劲推动,但又会被客货车轮胎需求疲软拖累。随着环保法规日趋严格,节能措施愈发完善,性能要求不断提高,专用炭黑产品具有良好的发展机遇。

(清 风)