

封端型巯基硅烷偶联剂对白炭黑补强 NR 性能的影响

颜和祥, 孙康, 张勇

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要: 研究自制封端型巯基硅烷偶联剂 Silane N 对白炭黑补强 NR 性能的影响, 并与硅烷偶联剂 Si69 和 Si75 进行比较。试验结果表明, 与使用硅烷偶联剂 Si69 的 NR 相比, 使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 混炼胶中的白炭黑分散性稍差, NR 硫化胶的生热稍低, 在玻璃化温度时的损耗因子稍大, 其余各项性能相差不多。

关键词: 硅烷偶联剂; NR; 白炭黑; Payne 效应; 动态性能; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺1⁺2; TQ332.1⁺2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2005)02-0079-03

20 世纪 90 年代以来, 随着米其林公司全填充白炭黑“绿色轮胎”的成功开发^[1], 白炭黑在橡胶工业中得到更为广泛的应用。研究表明, 双(三乙氧基丙基硅烷)四硫化物(即美国康普顿公司的 TESPT、德国德国萨公司的 Si69)在橡胶中起到分散和助硫化双重作用。传统含硫硅烷偶联剂 Si69 在使用中需要混炼温度高, 易引起胶料焦烧, 并存在胶料气孔率较高的弊端, 因此需严格控制排胶温度不高于 160 ℃, 采用 3~6 段混炼。为了解决上述问题, 美国康普顿公司开发了新一代硅烷偶联剂 NXT[结构式: (C₂H₅O)₃SiC₃H₆S(C=O)C₇H₁₅], 改善了焦烧性能。本工作研究使用与硅烷偶联剂 NXT 结构类似的自制封端型巯基硅烷偶联剂 Silane N [结构式: (CH₃O)₃SiC₃H₆S(C=O)C₇H₁₅]对白炭黑补强 NR 性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#] 烟胶片, 泰国产品; 白炭黑, 牌号 A-175, 法国罗地亚公司产品; 双(三乙氧基丙基硅烷)四硫化物(硅烷偶联剂 Si69)和双(三乙氧基丙基硅烷)二硫化物(硅烷偶联剂 Si75), 广东天河科技公司提供; 封端型巯基硅烷偶联剂(硅烷偶联剂

Silane N), 自制; 促进剂 DPG、促进剂 CZ、硫黄和氧化锌, 德国拜耳公司莱茵化学品公司产品; 防老剂 4020, 铜陵化工集团有机化工有限责任公司产品。

1.2 基本配方

NR 100, 白炭黑 30, 氧化锌 3.2, 促进剂 DPG 1.6, 促进剂 CZ 1.6, 硫黄 1.6, 防老剂 4020 2, 硬脂酸 2, 硅烷偶联剂 变品种、变量(官能团数量基本相等)。

1.3 试样制备

胶料参照 ASTM D 3182—1987 标准在 152.4 mm 开炼机上混炼, 混炼温度 50~60 ℃, 混炼胶在 25 t 平板硫化机上硫化, 硫化条件为 160 ℃ × t₉₀。

1.4 性能测试

NR 混炼胶的 Payne 效应采用高级流变扩展系统 ARES 测定, 频率 10 Hz, 温度 60 ℃, 应变范围 0.1%~100%; NR 硫化胶动态力学性能采用 Rheometric ScientificTM DMTA 型动态力学分析仪测定, 选择多波动态应力控制的拉伸模式, 试样尺寸 20 mm × 4 mm × 0.8 mm, 测试频率 10 Hz, 温度范围 -80~+90 ℃, 应力为 126 kPa; NR 硫化胶的物理性能按相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 Payne 效应

研究硅烷偶联剂与白炭黑的相互作用常采用橡胶加工分析仪测定混炼胶在不同应变下的性

作者简介: 颜和祥(1976-), 男, 江苏海安人, 上海交通大学在读博士研究生, 主要从事橡胶改性及加工性能的研究工作。

能^[2~5]。在 NR 中的白炭黑用量达到临界值后,白炭黑聚集体间发生相互作用,形成网络结构,即发生 Payne 效应。混炼胶在低应变和高应变时动态剪切模量(G)的差值可以反映 Payne 效应的大小,通常来说,Payne 效应越大,混炼胶中填料的分散性越差。NR 的 G 与应变的关系曲线如图 1 所示。

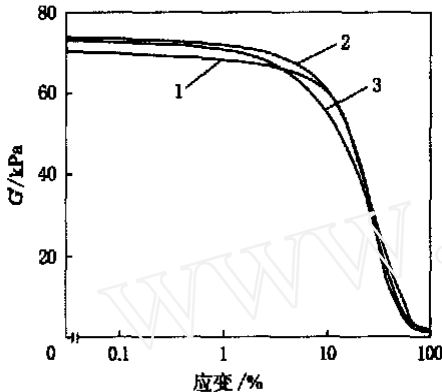


图 1 含不同硅烷偶联剂的 NR 混炼胶的 G 与应变关系曲线

1—Si69 用量 3 份;2—Si75 用量 2.6 份;
3—Silane N 用量 3.6 份。

从图 1 可以看出,在低应变时,使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 混炼胶的 G 与使用硅烷偶联剂 Si75 的 NR 混炼胶接近,稍高于使用硅烷偶联剂 Si69 的 NR 混炼胶;在高应变时,使用 3 种硅烷偶联剂的 NR 混炼胶的 G 相差不多。说明使用硅烷偶联剂 Si69 的 NR 中白炭黑的分散性稍好。

2.2 硫化特性

硅烷偶联剂品种对 NR 硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 硅烷偶联剂品种对 NR 硫化特性(160)的影响

项 目	硅烷偶联剂品种		
	Si75	Si69	Silane N
硅烷偶联剂用量/份	2.6	3	3.6
t_{10}/min	1.7	1.7	1.5
t_{90}/min	2.8	2.7	2.1
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.7	0.8	0.7
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	4.2	4.1	4.1

从表 1 可以看出,使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 胶料焦烧时间和正硫化时间稍短, M_L 和 M_H 与使用硅烷偶联剂 Si69 和 Si75 的 NR 胶料

相差不多。

2.3 物理性能

硅烷偶联剂品种对 NR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 硅烷偶联剂品种对 NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	硅烷偶联剂品种		
	Si75	Si69	Silane N
硅烷偶联剂用量/份	2.6	3	3.6
邵尔 A 型硬度/度	62	61	57
100%定伸应力/MPa	1.95	2.05	1.86
200%定伸应力/MPa	4.07	4.57	4.17
300%定伸应力/MPa	7.61	9.03	7.99
$M_{300}/M_{100}^{(1)}$	3.9	4.4	4.3
拉伸强度/MPa	29.4	29.1	28.7
拉断伸长率/%	619	563	582
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	83	69	77

注:1)300%定伸应力/100%定伸应力。

从表 2 可以看出,总体来说,使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 硫化胶物理性能与使用硅烷偶联剂 Si75 和 Si69 的 NR 硫化胶相差不多。 M_{300}/M_{100} 可以用来衡量硅烷偶联剂与白炭黑之间的偶联效应^[6],比值越大,偶联效应越强。硅烷偶联剂 Silane N 的偶联效应介于硅烷偶联剂 Si69 和 Si75 之间。

硅烷偶联剂品种对 NR 硫化胶应力-应变曲线的影响如图 2 所示。

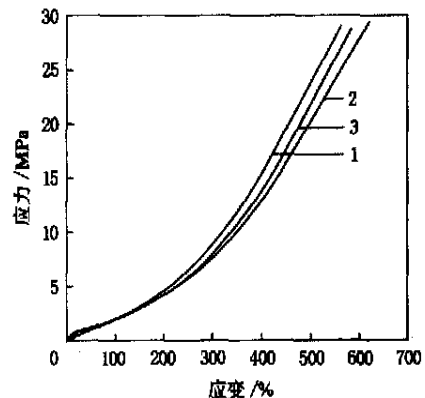


图 2 含不同硅烷偶联剂的 NR 硫化胶应力-应变曲线

注同图 1。

从图 2 可以看出,使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 硫化胶的应力-应变曲线介于使用硅烷偶联剂 Si69 和 Si75 的 NR 硫化胶之间。通过调节促进剂的用量可以使使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 硫化胶的应力-应变行为更接近使用硅烷偶联剂 Si69 的 NR 硫化胶。

2.4 动态力学性能

硅烷偶联剂品种对 NR 硫化胶动态力学性能的影响如图 3 和 4 所示。

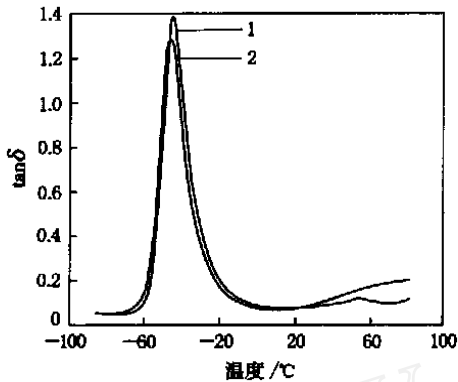


图 3 含不同硅烷偶联剂的 NR 硫化胶的 $\tan \delta$ 与温度的关系曲线
1—Silane N 用量 3.6 份; 2—Si69 用量 3 份。

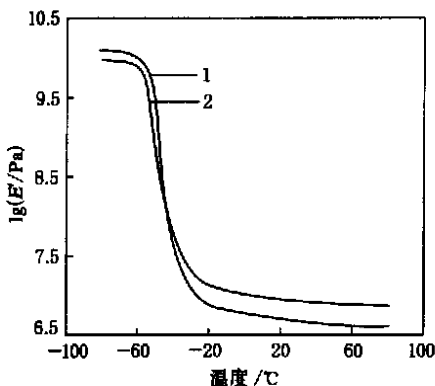


图 4 含不同硅烷偶联剂的 NR 硫化胶的储能模量 E' 与温度的关系曲线
注同图 3。

从图 3 和 4 可以看出,使用硅烷偶联剂 Silane N 和 Si69 的 NR 硫化胶的玻璃化温度 T_g 相差不大;与使用硅烷偶联剂 Si69 的 NR 硫化胶相比,使用硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 硫化胶生热稍低,在 T_g 时的损耗因子稍大。

3 结语

与使用硅烷偶联剂 Si69 的 NR 相比,使用自制封端型巯基硅烷偶联剂 Silane N 的 NR 混炼胶中的白炭黑分散性稍差, NR 硫化胶的生热稍低,在 T_g 时的损耗因子稍大,其余各项性能相差不大。

参考文献:

- [1] 刘力, 张立群, 冯予星, 等. 绿色轮胎研究的发展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 245-248.
- [2] Lame Reuvekamp, Ten Brinke J W, Van Swaaij P J, *et al.* Effects of time and 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): 187-199.
- [3] John S D, Henry A P. 橡胶加工分析仪的应用(下)[J]. 姚琳译. 橡塑技术与装备, 2001, 27(2): 38-47.
- [4] John S D, Henry A P. 橡胶加工分析仪的应用(上)[J]. 姚琳译. 橡塑技术与装备, 2001, 27(1): 43-47.
- [5] Ten Brinke J W, Van Swaaij P J, Lame Reuvekamp, *et al.* The influence of silane sulfur and carbon rank on processing of a silica reinforcement tire tread compound[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(1): 12-35.
- [6] Ten Brinke J W, Van Swaaij P J, Lame Reuvekamp, *et al.* The influence of silane sulphur rank on processing of a silica reinforced tyre tread compound[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55(5): 244-254.

收稿日期: 2004-08-16

剑麻纤维刹车片环保高效

中图分类号: TQ330.38+9 文献标识码: D

西安交通大学研制的环保型剑麻纤维增强汽车刹车片日前通过鉴定。专家认为,这种以剑麻作为增强纤维的环保型汽车刹车片产品属国内首创,在摩擦补强纤维研究领域也是一个创新,同时开创了我国汽车刹车片的新时代。

自 20 世纪 70 年代以来,世界各国的研究者和汽车制造商都在寻找石棉纤维的代用品。目前刹车片的主流补强纤维以钢纤维、碳纤维、玻璃纤维、

芳纶纤维以及其它有机合成纤维等为主。但使用单一纤维作为补强材料都存在一些弱点,因此目前往往采用几种纤维并用补强摩擦材料。剑麻纤维是可再生资源,并且能自然降解,摩擦性能优良。

经过多年技术攻关研制成功的单纯以剑麻纤维补强的汽车用刹车材料,其摩擦系数、磨损率、硬度、冲击韧性等各项性能均达到国家标准,具有摩擦平稳、热恢复性能好、刹车噪声低、使用寿命长、成本低等优点。

(摘自《中国化工报》,2004-12-27)