

硅烷偶联剂在填充橡胶中的应用

张兴刚,张用兵

(洛阳船舶材料研究所,河南 洛阳 471039)

摘要:介绍了硅烷偶联剂对填充橡胶性能的影响。硅烷偶联剂与填料发生反应,使其由亲水性变为疏水性,改善填料的分散性,从而增大与橡胶的相互作用,提高填充硫化胶的物理性能和动态力学性能。

关键词:硅烷偶联剂;填充橡胶;力学性能

中图分类号:TQ 330 **文献标识码:**B

有机硅烷偶联剂是目前品种最多、用量最大的偶联剂,也是橡胶工业目前最常用的助剂之一。它的分子中含有两种不同性质的基团,一种能与填料(炭黑、白炭黑和其他填充剂)的表面起作用,另一种基团能与橡胶分子起作用。因而能在填料与橡胶的界面上起“分子桥”的作用,提高填料与橡胶之间的相容性,增加填料—橡胶界面之间的相互作用,把填料和橡胶更紧密地结合起来。使用偶联剂可以降低胶料的门尼粘度、生热和滚动阻力,改善胶料的加工性能,提高硫化胶的耐磨性。硅烷偶联剂的引入还使得白炭黑在橡胶工业中的应用突飞猛进,上世纪 90 年代初出现了全白炭黑填充的“绿色轮胎”^[1]。

1 硅烷偶联剂概述

硅烷偶联剂的通式为 $Y-R-Si-X_3$, 式中 R 是脂肪族碳链 $(CH_2)_n$, n 一般为 2~3, 把 Y 和 Si 连接起来。Y 是和有机基体进行反应的有机基团,如乙烯基、环氧基、氨基、甲基丙烯酰氧基、巯基等,它能与树脂反应形成牢固的化学结合。X 是在硅原子上结合的特性基团。若 X 为能够水解的有机基团,如甲氧基、乙氧基、卤基等,其水解副产物在低温下可以挥发,称为水解硅烷;若 X 是过氧化基 $-O-O-R-$, 则是过氧化硅烷;当 X 是含多硫原子基团 $-S-S-R$ 时,则是多硫化硅烷。还有异丙基、异丁基硅烷等,但它们需要的反

应时间较长,且反应副产物也难以从处理的无机填料中去除。X 基团能与白炭黑表面的活性羟基缩合形成硅氧烷键。

在橡胶工业中使用较多的是含硫硅烷偶联剂,如 Si69(也叫做 TESPT)、双-[三乙氧基硅烷基]-丙基]二硫化物(TESPD 或 Si75)、-巯基丙基三甲氧基硅烷(A-189)等,而在轮胎工业中使用最多的是硅烷偶联剂 Si69。

在选择使用硅烷偶联剂时,一般的原则是:硫磺硫化胶多选用含硫硅烷偶联剂,如 Si69 和 Si75 等;聚烯烃橡胶多选用乙烯基硅烷;不饱和聚酯多用乙烯基、环氧基硅烷;环氧树脂一般选用端基是环氧基或氨基的硅烷。使用时除需考虑硅烷偶联剂有机基团的反应性之外,还应考虑硅烷偶联剂与有机材料的相容性以及胶料贮存稳定性的影响。有时,采用复合硅烷偶联剂或硅烷偶联剂与多种化合物的反应产物效果会更好。

2 硅烷偶联剂对填充橡胶性能的影响

上世纪 70 年代,双官能团硅烷偶联剂 Si69 出现后,人们开始研究偶联剂对填充橡胶性能的影响。由于偶联剂改性后的填充橡胶性能优异,填料/硅烷偶联剂体系在橡胶工业特别是轮胎工业中得到广泛应用。

填料在橡胶基质中的分散性直接影响填充橡

收稿日期:2006-07-19

作者简介:张兴刚,男,1981 年生,洛阳船舶材料研究所读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料研究。

胶的性能,而硅烷偶联剂恰好具有助分散作用^[2,3]。硅烷偶联剂与白炭黑表面的羟基发生反应,使白炭黑由亲水性变为疏水性,从而增大其与橡胶的相容性^[4]。如果是双官能团硅烷偶联剂,它还可与橡胶发生反应,增大白炭黑与橡胶的结合力,使白炭黑分散得更加均匀,减少白炭黑的附聚现象,从而得到良好的分散^[5]。硅烷偶联剂可与炭黑表面含氧基团形成一定的化学连接,同时部分偶联剂可能物理扩散进入炭黑表面空隙活性点中,形成物理吸附,从而使改性后的炭黑更容易在橡胶中分散,提高了橡胶和炭黑的界面作用^[6]。通过扫描电镜观察发现,其他填料如煤矸石、粉煤灰、竹纤维、蒙脱土等,经过硅烷偶联剂处理在橡胶基体中也都有良好的分散性^[7~10]。

肖建斌^[11]等研究了硅烷偶联剂 Si69 对白炭黑补强 NR 硫化胶性能的影响,并和钛酸酯偶联剂作了比较。发现在胶料中加入偶联剂能够改善胶料的物理性能,其中硅烷偶联剂 Si69 对白炭黑的改性效果优于钛酸酯偶联剂的;加入硅烷偶联剂 Si69 可明显提高胶料的撕裂强度,降低胶料的压缩生热。贾红兵^[12]等研究了不同硅烷偶联剂对硫化胶物理性能的影响。结果显示,不同的硅烷偶联剂都可以使硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力及拉伸强度增大,扯断永久变形、扯断伸长率及滞后损失下降,虽然程度有所不同。杨丹^[13]等研究了硅烷偶联剂 Si69 在粘土胶中的抗热氧化作用,发现 Si69 不仅有明显的抗热氧化效果,而且与防老剂有很好的协同作用。Ismail H^[14]发现新型偶联剂 EDD 具有比 Si69 更好的防老化效果。Choi^[15]研究了用炭黑和白炭黑补强天然橡胶的回复性能,发现使用偶联剂的硫化胶的回复比未使用的明显加快,并且随着偶联剂用量的增大,这种趋势更明显。

偶联剂 Si69 与硫磺可以组成平衡硫化体系,使正硫化后多硫交联键的断键速率和通过 Si69 再次生成交联键的速率相平衡,保持交联密度的恒定,较好地避免或减少返原作用的产生。与半有效和传统硫化体系相比,平衡硫化体系 NR 硫化胶拉伸强度、撕裂强度、300% 定伸应力高,生热低,耐磨性和耐屈挠性好。平衡硫化体系 NR 硫化胶的耐热氧化性能优于半有效硫化体系的,更优于传统硫化体系的^[16,17]。

Sae-Oui P^[18]等人对传统、半有效、有效硫化体系下硅烷偶联剂的增强效率进行了研究,发现 3 种硫化体系下硅烷偶联剂都能改善加工性能,而且改善硫化胶的物理性能。不同硅烷对加工性能的影响与硫化体系无关,仅受偶联剂本身的限制。然而偶联剂对硫化胶性能的影响却很大程度上取决于硫化体系。对于传统和半有效硫化体系,偶联剂 Si264 的增强作用大于 Si69 的;但在有效硫化体系下,增强效果却相反。

然而,橡胶制品大多是在动态条件下使用,此时橡胶的动态刚度就显得很重要,如里用于减震制品,对胶料的力学损耗和生热等性能要求较高。因此,人们在研究硅烷偶联剂改性白炭黑填充硫化胶静态性能的同时,也在研究其动态性能^[19~21]。罗权焜^[22]研究了硅烷偶联剂 KH-550 对 IIR/CIIR 共混胶的储能模量、损耗模量、损耗因子的影响,发现添加硅烷偶联剂提高了共混胶的损耗模量和储能模量,降低了损耗因子,但对共混胶的玻璃化转变温度影响不大。John^[23]研究了 Si69 对炭黑和白炭黑填充硫化胶动态力学性能的影响,发现无论是炭黑 N110 还是白炭黑在橡胶基体中都形成了填充剂-填充剂网络,只是炭黑网络不如白炭黑网络牢固,数量上也不及白炭黑。在低应变变形过程中,炭黑网络的解体和重组也会造成能量损耗。白炭黑网络较为牢固,只有施加较大应变时才会解体。对于硅烷偶联剂改性的白炭黑胶料,其解体或重组的填充剂网络数量较少,因此其消耗的能量低于炭黑填充胶料的。

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,因此,应认真考虑偶联剂与其它配合剂的加料顺序。为了达到理想效果,偶联剂和炭黑等填充剂应在其它配合剂之前加入,以防止其它配合剂分子占据填充剂表面,而使其活性受到影响,以及被其它配合剂吸收或终止填充剂与偶联剂的反应。而偶联剂一定要在填充剂之后加入,以使生胶与填充剂之间的相互作用达到最充分。当混炼温度急剧上升至二者反应所需的温度时,加入硅烷偶联剂可使改性效果达到理想状态;在填充剂已混合均匀并达到一定的温度(160)后,再加入油和其它配合剂。值得注意的是,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,如温度超过

170 就会导致四硫化物基团早期分解^[24]。

目前研究和应用最多的硅烷偶联剂是 Si69, 虽然它能有效地与白炭黑发生偶联作用, 改善白炭黑在橡胶中的分散性, 增大结合胶的含量, 提高白炭黑填充胶的物理性能和动态力学性能, 但在现场改性白炭黑填充胶时, 含硫键的偶联剂相对分子质量较大, 在混炼过程中需要较长的时间和较高的温度才能与白炭黑充分反应, 因此要严格控制排胶温度。由于硅烷偶联剂 Si69 结构的特殊性, 其多硫键在混炼温度高于 160 时将发生断裂而参与硫化反应, 导致产生焦烧。这就意味着混炼必须返炼, 混炼温度一般不能高于 160。另外, 用含硫硅烷偶联剂改性白炭黑还存在混炼时间长、混炼段数多(需用 3~6 段)、胶料气孔率较大、需要投资新的混炼设备、胶料因焦烧而产生次品等缺陷。

针对以上问题, 美国康普顿公司成功地开发出新一代硅烷偶联剂 NXT(化学名称为 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷), 使混炼温度可达 180。硅烷偶联剂 NXT 是现有偶联剂的换代产品, 用于填充白炭黑的胎面胶中可以降低胶料的粘度, 减混炼段数, 改善胶料的加工性能和分散性, 提高硫化胶的耐老化性能和动态力学性能, 延长胶料的贮存时间, 减小成品轮胎中挥发性有机物的含量。而加工白炭黑轮胎胎面胶的主要缺点是需要几段混炼过程中反复冷却胶料, 导致轮胎生产总成本增大。美国康普顿公司开发的硅烷偶联剂 NXT 可采用一段混炼工艺制备胎面胶, 并能改善胶料的动态力学性能。

3 结语

含硫官能团硅烷偶联剂在橡胶工业, 尤其是在轮胎工业中得到了广泛的应用。使用含硫硅烷偶联剂不但能改善胶料的加工性能, 促进填料在橡胶中的分散, 还可以改善硫化胶的力学性能、动态力学性能和老化性能。针对含硫硅烷偶联剂改性白炭黑易产生焦烧、混炼温度不好控制、混炼段数多等缺点, 开发易于加工控制的硅烷偶联剂是今后的发展方向。

参考文献:

[1] 刘力, 张力群, 冯予星, 等. 绿色轮胎研究的发展

[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 245~248.

- [2] 黄汉生译. 白炭黑填充轮胎用硅烷偶联剂[J]. 化工新型材料, 1998, 26(9): 31~32.
- [3] Hashim A S, Azahari B, Ikeda Y, *et al.* The effect of bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(2): 289~299.
- [4] 方嘉, 颜和祥, 孙康, 等. 偶联剂 NXT 对白炭黑补强 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 25(1): 9~13.
- [5] 颜和祥, 孙康, 张勇. 硅烷偶联剂对白炭黑增强天然橡胶性能的影响[C]. 见: 2004 国际橡胶会议论文集, 169~173.
- [6] 姜其斌, 贾德民, 宁凯军, 等. 炭黑和白炭黑与偶联剂 Si69 的相互作用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(6): 362~364.
- [7] Ismail H, Shuhelmy S, Edyham M M. The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites [J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 39~47.
- [8] 赵明. 煤矸石的基本性质及作为橡胶补强填充剂的基础性研究[D]: [学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2004.
- [9] Alkadasi NAN, Hundiwale D G, Kapadi U R. Effect of coupling agent on the mechanical properties of fly ash-filled polybutadiene rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 1322~1328.
- [10] Alkadasi NAN, Hundiwale D G, Kapadi U R, *et al.* Effect of silane coupling agent on the mechanical properties of clay filled styrene butadiene rubber [J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2005, 44(6): 1159~1171.
- [11] 肖建斌, 刘锦春, 张峰, 等. 白炭黑/偶联剂补强橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(2): 71~74.
- [12] 贾红兵, 金志刚, 吉庆敏, 等. 不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑填充胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(10): 590~593.
- [13] 杨丹, 杨世柱, 敖宁建. 硅烷偶联剂在粘土胶中的抗热氧化作用[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(6): 17~20.
- [14] Ismail H, Suryadiansyah, Azhari B. The effect of ethylene diamine dilaurate and silane coupling agent on cure characteristics, mechanical, and thermal properties of silica-filled natural rubber composites [J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2005,

- 44:1657~1669.
- [15] Choi S S. Influence of polymer-filler interactions on retraction behaviors of natural rubber vulcanizates reinforced with silica and carbon black[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006,99(3):691~696.
- [16] 孟宪德,王明东,纪奎江,等. 平衡硫化体系硫化天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,1995,42(9):521~525.
- [17] 孟宪德,王明东. 平衡硫化体系中的 Si₆₉ 对白炭黑补强 NR 的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1996,12(3):99~103.
- [18] Sae-Oui P, Thepsuwan U, Hatthapanit K. Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent[J]. Polymer Testing, 2004,23(4):397~403.
- [19] Mukhopadhyay K, Tripathy D K, De S K. Dynamic mechanical properties of silica-filled ethylene vinyl acetate rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993,48(6):1089~1103.
- [20] Okel T A, Patkar S D, Bice J A E. Advances in precipitated silicas for passenger and truck tyre treads[J]. Progress in Rubber and Plastics Technology, 1999,15(1):1~27.
- [21] Patkar S D, Bice J A E, Okel T A. Effect of silica on the viscoelastic properties of a model tread compound[J]. Rubber World, 1998,218(3):21~28.
- [22] 罗权焜,朱龙晖. KH-550 对 IIR/CIIR 共混胶动态力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2003,26(5):312.
- [23] John T B, Ng C C. Effect of silane coupling agents on the Mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound[J]. European Polymer Journal, 1998,34(7):975~979.
- [24] Reuvekamp LAEM, 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.

Research Progress of Silane Coupling Agent in Filled Rubber

ZHANG Xing-gang, ZHANG Yong-bing

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, China)

Abstract: In this paper, the effects of silane coupling agents on mechanical properties of silica filled rubber are introduced. Through treatment with silane coupling agent, the silica become hydrophobic and the dispersion of the silica, the silica-rubber interaction and the mechanical properties and dynamic mechanical properties of filled-rubber vulcanizates are improved.

Keywords: Silane coupling agent; Filled-rubber; Mechanical properties

✧✧消息报道✧✧

美国研究金属氧化物催化剂取得新进展

近日,美国能源部的太平洋西北国家实验室(PNNL)、德州大学、华盛顿州立大学的科学家们共同研究,制成了一个金属氧化物催化剂的新典型体系。

这个体系中,三氧化钨循环的团簇分子挨分子地在二氧化钛基底上排列着。每个团簇都有一个钨原子略有突起,提供催化反应的作用。这个发现为金属氧化物在碳氢化合物转化为燃料及副产品反应中起催化剂作用的理论研究,建立了一个基础平台。

据德州大学教授、PNNL 界面催化研究所所长 Mike White 介绍,这个典型体系与商用催化剂有很大的不同。商用催化剂由于成分和体积的可变性,使其很难在分子尺度精确地理解和描述所发生的反应。商用催化剂像砂砾堆,有各种大小的石头,一些石头是紫色的,而一些是蓝色的,一些起这种作用,一些起那种作用。但是,该新典型体系中的所有石头都是大小相同的。在该新体系中,制造出了最小尺度的大小统一的纳米簇,而且钨为正常的氧化态。在理论上,你会拥有所有建立化学键和破坏化学键所需要的东西,这在科学上是个很大突破。尽管看起来简单,但是这个典型体系的制造是很有挑战性的。他的合作者们使用 PNNL 的许多特殊仪器来制备基底和团簇,他们使用特殊的方法把氧化钨由固体直接变成气态,然后再把三氧化钨的分子环固定在氧化钛的基底上,制成后使用扫描电镜对体系表面成像,并使用 X 射线谱仪分析了钨的氧化状态。

White 最后说,这个基础科学的发现将使我们能够在未来更好地控制能源的化学转换。