

硅烷偶联剂及其对白炭黑的改性研究进展

颜和祥¹,张勇¹,张隐西¹,孙康²

(1. 上海交通大学 高分子材料研究所,上海 200240;2. 上海交通大学 复合材料研究所,上海 200030)

摘要:介绍硅烷偶联剂的作用机理及其对白炭黑的改性效果。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,改善白炭黑的分散性,提高填充硫化胶的物理性能和动态力学性能。应用白炭黑存在混炼时间长、混炼段数多、易产生焦烧等问题。新一代硅烷偶联剂 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,是硅烷偶联剂今后的发展方向。

关键词:硅烷偶联剂;白炭黑;改性;作用机理

中图分类号:TQ330.38⁺³;TQ330.38⁺⁷ **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)06-0376-04

与炭黑相比,白炭黑的粒径小、比表面积大,填充硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性均较高;但它与烃类橡胶的相容性较差,大量填充胶料的粘度较大,加工性能随贮存时间的延长而变差,贮存后胶料存在硬化、挤出困难以及成型粘性差等问题^[1,2],填充胶料还易产生静电积累^[3]。

20世纪70年代,人们发现双官能团硅烷偶联剂双-(三乙氧基硅烷基)-丙基四硫化物(美国康普顿公司的商品名为 TESPT,德国德固萨公司的商品名为 Si69)对白炭黑有改性作用,它可提高白炭黑与橡胶之间的相容性,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。硅烷偶联剂的引入使白炭黑在橡胶工业中的应用突飞猛进。20世纪90年代初,全白炭黑填充的“绿色轮胎”的出现使白炭黑的应用更为广泛。

1 硅烷偶联剂概述

硅烷偶联剂的通式为 $RSiX_3$,式中 R 为有机基团,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 为能够水解的有机基团,如甲氧基、乙氧基、氯等,其水解副产物在低温下可以挥发,而异丙基、异丁基则需要较长的反应时间,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^[4,5]。

在橡胶工业中使用较多的是含硫硅烷偶联剂,如 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 TESPT。

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;环氧树脂一般选用端基是环氧基或氨基的硅烷;不饱和聚酯多用乙烯基、环氧基硅烷。

2 硅烷偶联剂的作用机理

目前,人们对硅烷偶联剂的作用机理研究得较多,已有多种解释,如化学键理论、可平衡理论和物理吸附理论等。一般而言,化学键理论能够较好地解释硅烷偶联剂与白炭黑之间的作用。

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。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。

硅烷偶联剂 Si69 具有助分散和助硫化^[6,7]两种功效。这不仅使高极性基团硅醇基数量减小,而且因在白炭黑表面形成 Si69 层而使剩余硅醇基不易接近橡胶链,硅烷接枝的能量和极性都较

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。

低^[8]。

3 硅烷偶联剂改性白炭黑的研究进展

1971年双官能团硅烷偶联剂 TESPT 出现后,人们开始研究硅烷偶联剂对白炭黑的改性效果。白炭黑/硅烷偶联剂体系在橡胶制品特别是轮胎中的应用也逐渐增多。

用含硫硅烷偶联剂改性白炭黑填充 BR、NR、环氧化天然橡胶 (ENR) 等,可获得良好的分散性和综合性能^[9~23]。Ismail H 等^[14]研究了硅烷偶联剂 Si69 对竹纤维填充 NR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响。结果表明,加入硅烷偶联剂 Si69,胶料的焦烧时间和正硫化时间均随填料用量的增大而缩短,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、硬度和定伸应力均提高。加入其它硅烷偶联剂也会出现类似结果,如用硅烷偶联剂 A-189 改性白炭黑,可提高硫化胶的物理性能^[24]。

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大。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^[17]。

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,促进硫化反应。Valeporn Thammathanukul^[12]等研究了用硅烷偶联剂 A-189 改性白炭黑填充 NR 胶料的性能,结果如表 1 所示。

由表 1 可见,用硅烷偶联剂 A-189 改性白炭黑,可缩短胶料的正硫化时间,提高硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力、撕裂强度及耐磨性。这是由于硅烷偶联剂与白炭黑表面的硅醇基团发生化学反应,可降低白炭黑之间的亲和力,减少白

表 1 硅烷偶联剂 A-189 改性白炭黑填充 NR 胶料的性能

| 项 目 | 未改性 | 改性 ¹⁾ |
|----------------------------|-------|------------------|
| t_{90} (150)/min | 18.63 | 13.78 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 51.4 | 52.3 |
| 100%定伸应力/MPa | 0.77 | 1.09 |
| 拉伸伸长率/% | 749.5 | 648.3 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 30.3 | 62.1 |
| 阿克隆磨耗量/cm ³ | 0.96 | 0.76 |

注:1)白炭黑经质量分数 0.03 的硅烷偶联剂 A-189 预处理。基本配方为 NR(TIR 5L) 100,白炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,石蜡油 5,防老剂 4020 1,促进剂 DM 1.8,促进剂 D 0.25,硫黄 3;硫化条件为 150 × t_{90} 。

炭黑之间的团聚现象,从而提高白炭黑填充胶的物理性能。

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。如用于减震制品时,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胶静态性能的同时,也在研究其动态性能^[20,25,26]。

王迪珍等^[9]研究了白炭黑对 ENR 胶料性能的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可见,随着白炭黑用量的增大,胶料的弹性减小,模量增大。这是由于填料妨碍了橡胶分子的变形,填料与橡胶分子的化学结合增大了分子链运动的阻力,而填充胶分子的实际变形大于纯胶,因此填充胶的滞后和模量均增大。

表 2 白炭黑用量对 ENR 胶料性能的影响

| 项 目 | 白炭黑用量/份 | | | | |
|--------------|---------|------|------|------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 杨子尼弹性/% | 74.1 | 71.7 | 63.4 | 59.6 | 48.6 |
| 杨子尼滞后/% | 25.9 | 28.3 | 36.6 | 40.1 | 53.4 |
| 点模量/MPa | — | 0.44 | 0.64 | 1.01 | 1.03 |
| 有效动态剪切模量/MPa | — | 3.65 | 5.12 | 9.71 | 11.57 |
| 静态剪切模量/MPa | 2.5 | 3.7 | 4.2 | 6.1 | 7.0 |

注:基本配方为 ENR-40 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂 TMD 1.6,促进剂 NOBS 2.4,硫黄 0.3,防老剂 D 0.8,偶联剂 Si69 1;硫化条件为 143 × t_{90} 。

人们在研究硅烷偶联剂改性白炭黑胶料性能的同时,也研究填料与橡胶之间的相互作用以及结合胶的含量。由于白炭黑表面含有大量的硅醇基团,使填料之间的相互作用增强,导致白炭黑在橡胶中的分散性不如炭黑。一般加入硅烷偶联剂能提高白炭黑的分散性。人们可以利用电子显微

镜和原子力显微镜观察或采用发射测量法等研究白炭黑在橡胶中的分散情况。

人们对橡胶-填料间的相互作用研究得较多^[27]。结合胶反映了填料与聚合物的相互作用,包括物理吸附、化学吸附以及力学作用。硅烷偶联剂能提高白炭黑填充胶的结合胶含量。Choi S S^[27]研究了白炭黑填充 SBR 胶料中加入硅烷偶联剂的结合胶含量,结果表明,在贮存初期,结合胶的含量急剧增大,且随着贮存时间的延长和硅烷偶联剂用量的增大,结合胶的含量逐渐增大。通过对比填充炭黑的结合胶的增长趋势,可以认为在贮存期间填充白炭黑胶料的结合胶含量增大是由于填料和橡胶通过硅烷偶联剂发生了化学反应的缘故。

目前研究和应用最多的硅烷偶联剂是 TESPT,虽然它们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 TESPT 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^[6,24,28]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),其混炼温度可达 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,减少混炼段数,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^[29]。

4 结语

含硫双官能团硅烷偶联剂的出现使白炭黑在橡胶工业中,尤其是在轮胎工业中得到了更为广泛的应用。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,美国康普顿公司开发出新一代硅烷偶联剂 NXT,它代表了硅烷偶联剂今后的发展方向。

参考文献:

- [1] Stone C R, Menting K H, Hensel M. 采用特殊加工助剂改善绿色轮胎胎面胶性能[J]. 涂学忠译. 轮胎工业, 2001, 21(4): 220-229.
- [2] White L. 白炭黑在轮胎中的扩大应用[J]. 涂学忠摘译. 轮胎工业, 1999, 19(10): 623-624.
- [3] Detrano, Mario N. Silica containing tire compositions for suppression of static charge accumulation[P]. USA: USP 6 191 206, 2001-02-20.
- [4] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 154, 222.
- [5] Sadler E J, Vecere A C. Silane treatment of mineral filler-practical aspects[J]. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1995, 24(5): 271-275.
- [6] 佚名. 白炭黑填充轮胎用硅烷偶联剂[J]. 黄汉生译. 化工新型材料, 1998, 26(9): 31-32.
- [7] 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.
- [8] Wang M J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions dynamic properties of filled vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71(3): 520-589.
- [9] 王迪珍, 徐筱丹, 李航. 白炭黑填充的环氧化天然橡胶性能研究[J]. 橡胶工业, 1995, 42(6): 323-326.
- [10] Choi S S, Kim I S. Filler-polymer interactions in filled polybutadiene compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(6): 1 265-1 269.
- [11] Poh B T, 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.
- [12] Valeeporn Thammathanakul, John H O'Haver, Jeffrey H Harwell, et al. Comparison of rubber reinforcement using various surface-modified precipitated silica[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59(11): 1 741-1 750.
- [13] Ismail H, Abdul Khalil H P S. The effects of partial replacement of oil palm wood flour by silica and silane coupling agent on properties of natural rubber compounds[J]. *Polymer Testing*, 2001, 20(1): 33-

- 41.
- [14] Ismail H, Shuhelmy S, Edyham M R. 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(1): 39-47.
- [15] 孙淑红, 王学军, 孙伟军. 白炭黑和偶联剂 Si69 在载重斜交轮胎胎肩胶中的应用[J]. *轮胎工业*, 2002, 22(7): 416-418.
- [16] Kar K K, Bhowmick A K. Medium strain hysteresis loss of natural rubber and styrene-butadiene rubber vulcanizates: a predictive model[J]. *Polymer*, 1999, 40(3): 683-694.
- [17] Reuvekamp L A E M, 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.
- [18] Mizuno Yoichi, Uchida Mamoru. Rubber composition for tire tread [P]. USA: USP 6 369 151, 2002-04-09.
- [19] Datta R N, Hondeveld M G J. The effect of 1,3-bis(citraconimido methyl) benzene in silica containing compounds[J]. *Kautschuk Gummi and Kunststoffe*, 2001, 54(6): 308-314.
- [20] 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): 1 089-1 103.
- [21] Choi S S. Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds using acrylonitrile-butadiene rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(6): 1 127-1 133.
- [22] Varughese S, Tripathy D K. Chemical interaction between epoxidized natural rubber and silica. Studies on cure characteristics and low-temperature dynamic mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(10): 1 847-1 852.
- [23] Patrice Me 'le ', Sandrine Marceau, David Brown, et al. Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber[J]. *Polymer*, 2002, 43(20): 5 577-5 586.
- [24] Joshi P G, Pickwell R J, Weller K J, et al. Next-generation silane coupling agent for silica/silane reinforcement tire tread compounds[J]. *Tire Technology International*, 2002: 80-84.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Choi S S. Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene-butadiene rubber[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13(6): 466-474.
- [28] Byers, John T. Silane coupling agents for enhanced silica performance[J]. *Rubber World*, 1998, 218(6): 38-44.
- [29] 佚名. 新型硅烷偶联剂 NXT[J]. 涂学忠译. *轮胎工业*, 2003, 23(2): 112.

收稿日期: 2003-12-19

第 11 次国(境)外轮胎剖析总结 讨论会在南昌举行

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

由北京橡胶工业研究设计院主办的第 11 次国(境)外轮胎剖析总结讨论会于 2004 年 4 月 25 ~ 27 日在南昌举行。

国(境)外轮胎剖析工作由北京橡胶工业研究设计院组织实施, 每年进行一次, 轮胎企业自愿参加。北京橡胶工业研究设计院负责剖析试验, 并提出完整的剖析报告。本报告类似于美国 Smithers 公司的轮胎剖析报告。

本次剖析轮胎包括: 载重子午线轮胎 11R24.5, 11.00R20; 轻型载重子午线轮胎 265/70R19.5 (全钢丝结构); 轿车子午线轮胎 225/45ZR17 (含 4 个国外大公司产品); 载重斜交轮胎 11.00-20 18PR (2 个公司加强型产品)。这些产品是目前广泛使

用的, 剖析这些轮胎可为发展新品种规格提供参考。

第 11 次会议应于 2003 年举行, 受“非典”影响, 推迟至今年召开。参加本次剖析工作的 13 家轮胎企业中既有子午线轮胎生产企业, 也有斜交轮胎生产企业; 既有国营、民营企业, 也有外资企业。由于此次剖析工作采用了先进技术, 因此报告数据丰富, 内容翔实。报告既有具体数据, 又有分析结果。这是与 Smithers 轮胎剖析报告最大的区别。与会者受到很大启发, 普遍认为剖析报告对拓宽开发者思路、加快产品开发速度、提高企业产品质量水平很有帮助, 并一致认为这项工作有必要继续开展下去, 希望更多的企业参与这项工作, 也希望北京橡胶工业研究设计院进一步提高剖析试验工作水平, 争取以最小的投入更及时地获得更多的信息。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏供稿)