

硅烷偶联剂在高填充白炭黑轮胎胶料中的应用

Ansarifar M A ,Nijhawan R
(Institute of Polymer Technology and Materials Engineering ,Loughborough University ,英国)

中图分类号:TQ330. 38 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2001)06-0357-04

制备沉淀法白炭黑的工艺有多种,例如水溶性硅酸盐沉淀和硅酸钠溶液与硫酸反应。白炭黑表面有硅烷和硅醇化学官能团,硅醇或羟基基团是酸性的。此外,由于这种填料表面是极性和亲水的,因此有强烈的吸潮性。

当白炭黑用于轮胎,乃至任何橡胶制品时,上述独特的性能带来了无数的问题。例如,当添加大量白炭黑时,胶料粘度大幅度升高,给胶料加工性能造成了不良影响,而且还会造成加工设备过度磨损。有关研究表明,向 NR 胶料中添加大量的炭黑时,胶料粘度上升可能主要归因于白炭黑与白炭黑之间强烈的相互作用。此外,酸性的白炭黑延迟了硫黄硫化体系的硫化反应速度,延长了硫化时间,降低了交联密度。

为了促进白炭黑在橡胶制品中更广泛的应用,必须排除这些加工问题。双官能有机硅烷是为用于硫黄硫化体系而设计的。这类材料加入配方中,有助于通过减弱白炭黑与白炭黑之间的相互作用,降低胶料粘度,通过防止酸性白炭黑干扰硫黄硫化体系反应机理改善硫化性能。双(3-三-乙氧基硅丙基)四硫烷(TESPT),也称作 Si69 偶联剂,是适用于硫黄硫化体系的硅烷。

本研究的目的是考察逐渐加大配方中 TESPT 硅烷用量对某些含高填充量白炭黑 NR 胶料门尼粘度和硫化性能的影响。

1 原材料

试验了 5 种普通促进剂/硫黄硫化胶料(见

表 1)。这些胶料中均含有 60 份沉淀法白炭黑 Ultrasil VN3,分别含 0,3,5,7 和 10 份 TESPT。使用前白炭黑在 18 °C和相对湿度为 76 %的条件下停放 8 个星期,含水率为 5.7 %,pH 值为 5.9,平均粒径约为 19 nm。白炭黑在加入胶料中之前,先在环境温度(23 °C)下玻璃容器中喷涂硅烷。使用的橡胶为 L 级标准马来西亚 NR。除生胶和填料外,还添加了一些配合剂(见表 1)。

表 1 胶料配方

组 分	配方编号				
	1	2	3	4	5
NR(SMRL)	100	100	100	100	100
硬脂酸	2	2	2	2	2
防老剂 Santoflex 13	1	1	1	1	1
硅烷(TESPT)	0	3	5	7	10
白炭黑(Ultrasil VN3)	60	60	60	60	60
促进剂 Santocure(CBS)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
氧化锌	5	5	5	5	5

2 混炼

混炼采用具有对转啮合式转子的肖氏 Mark 4 型 K₁ 密炼机。在本研究试验中,使用水冷却系统将转子和混炼室的温度保持在 40 °C。使用 Chronos Richardson SOW 1000 软件控制混炼条件和贮存数据。混炼室容积为 5.5 L,制备试验胶料的填充因数为 0.5。每种胶料的混炼条件见表 2,混炼过程中的温度与时间关系如图 1 所示。

表 2 胶料混炼条件

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
一段混炼					
升压砵时间/s	30	31	42	61	19
加生胶、防老剂和硬脂酸					
降压砵					
胶料温度(混炼开					
始时)/℃	50	48	40	40	53
混炼时间/s	60	60	60	60	60
胶料温度(混炼结					
束时)/℃	62	61	69	80	66
二段混炼					
升压砵时间/s	79	45	129	103	99
加用硅烷处理的白炭黑					
降压砵					
胶料温度(混炼开					
始时)/℃	60	53	51	55	61
混炼时间/s	140	—	140	140	140
胶料温度(混炼结					
束时)/℃	140	—	135	132	134
三段混炼					
升压砵时间/s	47	—	25	19	26
加氧化锌、促进剂和硫黄					
降压砵					
胶料温度(混炼开					
始时)/℃	110	—	113	114	125
混炼时间/s	40	—	40	40	40
胶料温度(混炼结					
束时)/℃	148	—	131	130	134

注:压砵压力为 0.3 MPa,转子转速为 45 r·min⁻¹。

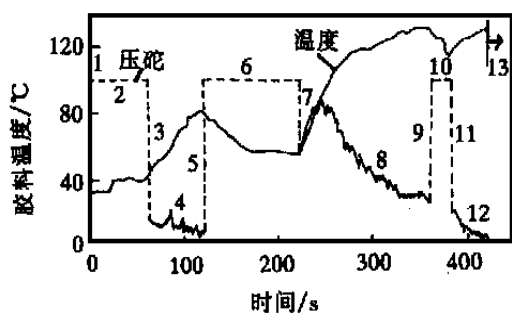


图 1 混炼过程中胶料温度与时间的关系
—温度;—压砵位置。

胶料中添加 60 份白炭黑和 7 份硅烷。

- 1—升压砵;2—加生胶、防老剂和硬脂酸;3—降压砵;
4—混炼;5—升压砵;6—添加用硅烷处理的白炭
黑;7—降压砵;8—混炼;9—升压砵;10—加
氧化锌、促进剂和硫黄;11—降
压砵;12—混炼;13—排胶

3 胶料性能

使用单速旋转式门尼粘度计测量了 100 °C 下胶料的门尼粘度 [ML (1 + 4)]。根据下式计算了焦烧时间 t_{S2} (转矩升至超过最低转矩 2 个单位所需的时间) 和正硫化时间 t_{95} (达到 95 % 最大转矩的时间), 见图 2。

$$M_n = 0.95 (M_H - M_L) + M_L$$

式中, M_n 为与根据硫化曲线 [图 3 (a) ~ (d)] 测定的胶料硫化 95 % 时对应的新转矩读数, 而硫化曲线是用振荡圆盘硫化仪在 (140 ± 2) °C, ± 3 摆角和 1.7 Hz 条件下获得的。硫化速度指数与硫化曲线陡区硫化速度的平均斜率成正比, 采用公式 $100 / (t_{95} - t_{\text{S2}})$ 计算。

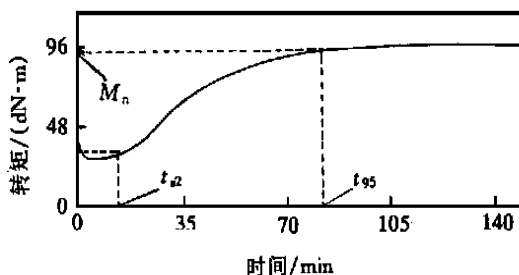


图 2 添加 60 份白炭黑和 7 份硅烷的胶料在 140 °C 时振荡圆盘硫化仪转矩与时间的关系

门尼粘度测量值和硫化仪试验所得的结果如表 3 所示。

4 试验结果

4.1 门尼粘度

图 4 示出了门尼粘度与硅烷用量的关系。当硅烷用量增大到 7 份时, 胶料粘度从 234 个门尼单位降至 121 个门尼单位。有趣的是当硅烷用量进一步增大到 10 份时, 对粘度几乎不再有影响, 粘度基本上保持在 120 个门尼单位左右。

4.2 焦烧和正硫化时间

图 5 和 6 示出了焦烧时间 t_{S2} 和正硫化时间 t_{95} 与硅烷用量的关系。

当胶料中加入 3 份硅烷时, 胶料的焦烧时间从 34 min 大幅度降至 7.5 min (见图 5)。但是从图中可以看出, 当硅烷用量逐步增大到 10

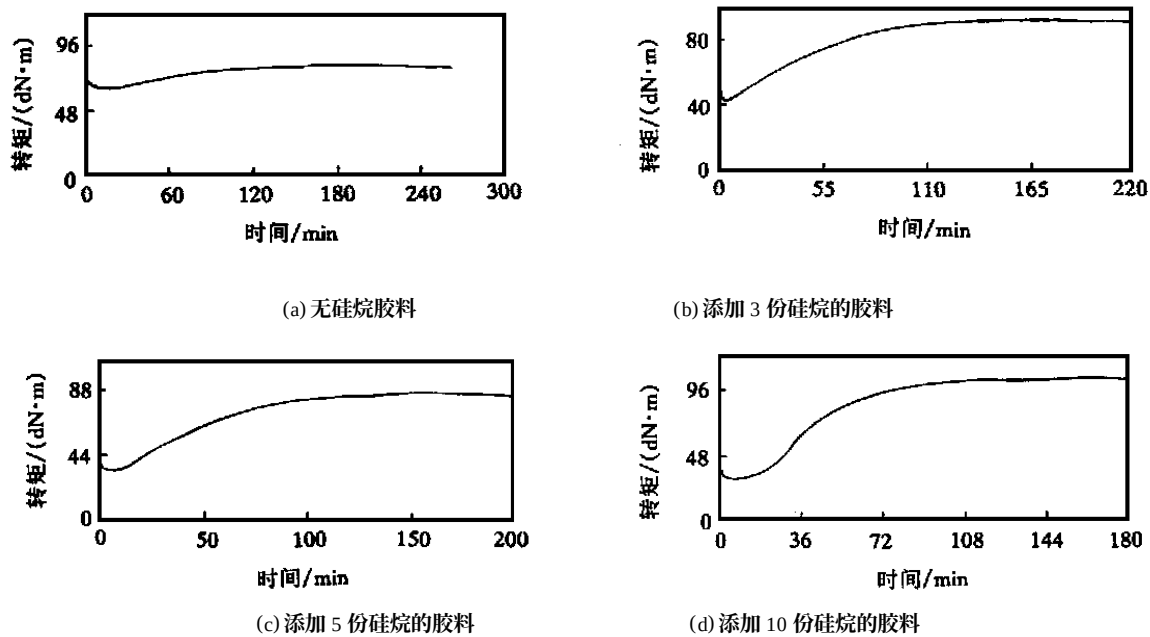


图 3 添加 60 份白炭黑和不同硅烷用量的胶料转矩与时间的关系

表 3 100 °C 下门尼粘度测量值及 140 °C 下硫化仪试验的结果

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
门尼粘度					
[ML(1+4) 100 °C]	234	175	146	121	119
硫化仪数据					
$M_L/(dN \cdot m)$	64	43	34	30	31
$M_H/(dN \cdot m)$	81	92	86	99	102
t_{92}/min	34.0	7.5	10.2	12.3	14.4
t_{95}/min	178	115	105	82	95
硫化速度指数/ min^{-1}	0.69	0.93	1.05	1.43	1.24

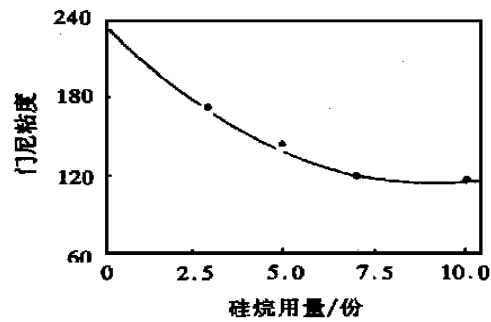


图 4 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]与硅烷用量的关系

份时,焦烧时间显著延长了 7 min,达到 14.4 min。

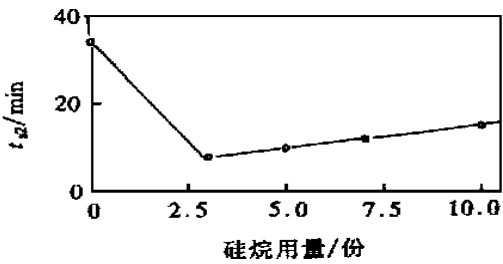


图 5 焦烧时间 t_{92} 与硅烷用量的关系

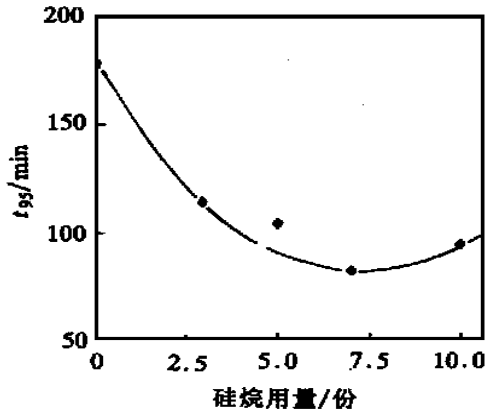


图 6 正硫化时间 t_{95} 与硅烷用量的关系

添加和逐渐加大硅烷用量对正硫化时间产生了不同影响。当硅烷用量增大到 7 份时,硫化时间从 178 min 大幅度下降到 82 min(见图 6)。值得注意的是,硅烷用量进一步增大到 10 份,硫化时间延长了 13 min,达到 95 min。

4.3 硫化速度

添加和加大硅烷用量对胶料硫化速度有类似影响。不加硅烷的胶料硫化速度最慢,硫化速度指数为 0.69 min^{-1} (见图 7)。但是,当硅烷用量增大到 7 份时,硫化速度指数从 0.69 min^{-1} 提高到 1.43 min^{-1} 。值得注意的是,当硅烷用量再增大 3 份达到 10 份时,胶料的硫化速度会稍稍放慢,从 1.43 min^{-1} 降至 1.24 min^{-1} 。

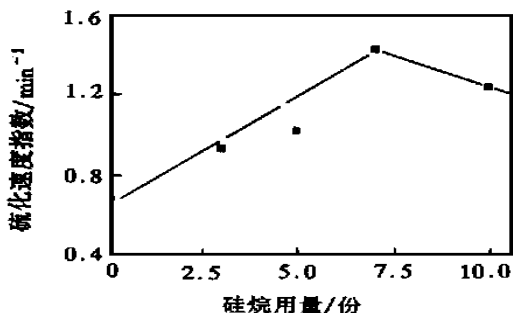


图 7 硫化速度指数与硅烷用量的关系

5 结论

本研究试验结果表明,当在含有 60 份沉淀法白炭黑 Ultrasil VN3 的普通促进剂/硫黄硫化体系 NR 胶料中添加 10 份以下 TESPT 时,对胶料的粘度和硫化性能有显著影响。

® 当 60 份白炭黑胶料中添加 7 份硅烷时, 门尼粘度下降;

® 当 60 份白炭黑胶料中添加 3 份硅烷时, 焦烧时间缩短, 当添加 7 份硅烷时, 正硫化时间也缩短;

® 当 60 份白炭黑胶料中添加 7 份硅烷时, 硫化速度加快。

在 60 份白炭黑胶料中仅添加 7 份优选硅烷可获得上述主要优点, 而再增大硅烷用量不会有任何益处。值得注意的是, 在 60 份白炭黑胶料中使用 3 份硅烷对焦烧时间影响最大。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International”,

Mar 2000, P47~50