胶料中白炭黑硅烷化反应程度的表征方法

徐　艺,马秀菊,李　威,倪淑杰

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海　264200)

摘要:对比研究差减法、比值法、疏水程度(DOH)法和储能模量(G')变化程度法4种胶料中白炭黑硅烷化反应程度的表征方法。结果表明:差减法和比值法的计算简单便捷,适用于分析不同用量硅烷偶联剂和不同牌号白炭黑对胶料中白炭黑分散性的影响;DOH法和G'变化程度法的计算相对繁琐,应用难度高,适用于分析相同配方和密炼工艺、不同排胶时间对胶料中白炭黑分散性的影响。

关键词:白炭黑;硅烷偶联剂;储能模量;硅烷化反应程度;分散性

中图分类号:TQ330.38^{+}3/$^{+}$7　　**文章编号**:1006-8171(2023)05-0317-03

文献标志码:A　　**DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.05.0317

白炭黑在胶料中与硅烷偶联剂共同作用时,可提高轮胎的抗湿滑性能,同时降低轮胎滚动阻力[1]。白炭黑表面有大量的极性羟基,与非极性的烯烃类橡胶如顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶不相容。因此,有必要采用有机硅烷来克服两者之间的极性差异,以提高白炭黑在胶料中的分散性[2]。无硅烷偶联剂作用时,白炭黑表面为亲水性,易发生团聚,使胶料的弹性模量(G')假性增大,加入硅烷偶联剂后,硅烷偶联剂吸附到白炭黑表面,白炭黑表面的羟基与硅烷偶联剂的烷氧基发生反应,即为硅烷化反应。白炭黑与硅烷偶联剂反应后增进了白炭黑与橡胶之间的结合,抑制了其亲水性和Si—Si网络的形成。硅烷化反应越多,Si—Si网络形成越少,终炼胶中Si—Si网络的强度反映了硅烷化的程度。在硫化阶段,硅烷偶联剂中可以与橡胶反应的基团与橡胶形成橡胶-填料网络,因此影响白炭黑分散性的主要过程为混炼过程。

橡胶加工分析仪测试的Payne效应主要与聚合物基体中填料网络化或聚集形态有关。封闭于填料网络中的橡胶失去了部分弹性体特征,就应力-应变性能而言,其行为基本与填料类似。因此,在填料聚集时,其有效体积将大幅增加,而主要由填料有效体积决定的G'也随之增大。加大应变会使填料网络破坏,将封闭于其中的橡胶释放出来,填料-填料的有效体积分数及G'减小。此时由于填料间物理作用力的破坏,填充橡胶的G'随应变增大而急剧下降的现象即为Payne效应。Payne效应可以用来表征填料聚集程度,G'下降越少,Payne效应越弱,表明补强体系的分散性越好。因此可用G'对Si—Si网络的强度进行量化。

本工作通过G'的不同计算方法对白炭黑分散性进行表征,以适用不同的场合。

1　实验

1.1　主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品。BR,牌号9000,中国石化北京燕山分公司产品。溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2564S,中国石油独山子石化分公司产品。炭黑N330,山西志信化工有限公司产品。白炭黑,牌号1165MP和1115,索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品;牌号1085Gr,法国里昂Collonges工厂产品。硅烷偶联剂Si69,威海和谐硅业有限公司产品。

1.2　试验配方

各胶料配方的生胶用量均为100份(NR　22,BR　33,SSBR　45),除白炭黑、硅烷偶联剂和炭黑用量外,其他组分用量之和均为40份。

胶料A:白炭黑1165MP用量为100份,硅烷偶联剂用量为11份。

作者简介:徐艺(1987—),女,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎用材料的理化性能分析。

E-mail:xuyi@triangle.com.cn

胶料B：炭黑用量为3份，白炭黑1165MP用量为100份，硅烷偶联剂用量为6份。

胶料C：炭黑用量为6份，白炭黑1165MP用量为100份。

胶料D：硅烷偶联剂用量为11份，白炭黑1115用量为100份。

胶料D的参照胶：炭黑用量为6份，白炭黑1115用量为100份。

胶料E：白炭黑1085Gr用量为100份，硅烷偶联剂用量为11份。

胶料E的参照胶：炭黑用量为6份，白炭黑1085Gr用量为100份。

1.3 主要设备和仪器

GK-5E型密炼机，德国克虏伯公司产品；LRMR-S-150型开炼机，泰国Labtech Engineering有限公司产品；RPA2000橡胶加工分析（RPA）仪，美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料在密炼机中混炼，加料顺序为NR、BR、SSBR、小料、炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂、硫黄、促进剂，然后在开炼机上下片。

在混炼过程中，由于涉及到硅烷化反应，混炼参数对硅烷化程度有影响，因此应根据实际情况对混炼参数进行调整。

1.5 性能测试

采用RPA仪对混炼胶进行应变扫描，测试白炭黑的硅烷化反应程度。试样厚度为6 mm，直径为20 mm。测试条件为：温度 60 ℃，频率 1 Hz，应变范围 0.7%～40%。在RPA仪中进行两次应变扫描-硫化-两次应变扫描的测试过程。白炭黑硅烷化反应程度的表征方法如下。

（1）差减法。采用试样硫化后第1次应变扫描过程中G'的变化量（$\Delta G'$）进行表征，$\Delta G'$越小，Payne效应越弱，表明白炭黑的分散性越好。

$$\Delta G' = G_0' - G_t'$$

式中，G_0'为扫描应变初值所对应的G'；G_t'为扫描应变终值所对应的G'。

本试验中G_t'为40%应变下的G'，G_0'为0.7%应变下的G'。在大应变下填料网络完全被打破，因此G_t'不包含填料与填料的相互作用。

（2）比值法。采用试样硫化后第1次应变扫描过程中的G'，以G_t'/G_0'进行表征，其值越大，表明白炭黑的分散性越好。

（3）疏水程度（DOH）。采用试样硫化后第1次和第2次应变扫描的G'在测试范围内的积分进行计算。DOH值越大，表明白炭黑的分散性越好。

$$\mathrm{DOH} = \frac{S_1 - S_2}{S_1 - S_3} \times 100$$

式中：S_1为参照胶于硫化后第1次应变扫描曲线在0.7%～40%应变下的积分面积，表示填料-填料网络最大时的面积；S_2为试样于硫化后第1次应变扫描曲线在0.7%～40%应变下的积分面积，表示试样中硅烷化反应后填料-填料网络，即S_1-S_2为硅烷化反应所导致的变化量；S_3为试样于硫化后第2次应变扫描曲线在0.7%～40%应变下的积分面积，表示试样中填料-填料网络被完全破坏，即S_1-S_3为胶料中所有填料团聚所导致的变化量。

本方法需引入参照胶，与试验胶料的区别是配方中不含硅烷偶联剂。硅烷化反应得越彻底，Si—Si颗粒间的网络强度越小，因此橡胶中Si—Si网络的强度表征硅烷化程度，通过G'对Si—Si网络的强度进行量化。

（4）G'变化程度。采用硫化后第1次应变扫描G'的变化量（$\Delta G_r'$）进行计算，其值越大，表明白炭黑的分散性越好。

$$\Delta G_r' = \frac{\Delta G_1' - \Delta G_2'}{\Delta G_1'} \times 100$$

式中，$\Delta G_1'$为参照胶中填料完全团聚在一起时经过大应变后的G'变化量；$\Delta G_2'$为试样中硅烷化反应后剩余填料之间相互作用的G'变化量，即$\Delta G_1' - \Delta G_2'$为胶料中白炭黑硅烷化反应引起的$G'$变化量。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂用量对硅烷化反应程度的影响

硅烷偶联剂用量对硅烷化反应程度的影响如表1所示。

从表1可以看出：在3种胶料中硅烷化反应程度由大到小依次为胶料A、胶料B、胶料C；每种方法测试的胶料数值差异不同，其中差减法测试的各胶料数值差异最大，比值法测试的胶料次之，DOH法测试的胶料最小。

表1　硅烷偶联剂用量对硅烷化反应程度的影响

项　　目	胶料编号		
	A	B	C
$\Delta G'$/MPa	0.88	1.65	5.43
$G_t'/G_0' \times 100$	22	15	7
DOH值	60.54	56.27	
$\Delta G_r'$/MPa	15.2	13.9	

2.2　白炭黑牌号对硅烷化反应程度的影响

不同牌号白炭黑对硅烷化反应程度的影响如表2所示。

表2　白炭黑牌号对硅烷化反应程度的影响

项　　目	胶料编号		
	A	D	E
$\Delta G'$/MPa	0.88	0.37	0.17
$G_t'/G_0' \times 100$	22.0	37.6	50.7
DOH值	60.54	69.75	86.18
$\Delta G_r'$/MPa	15.2	26.8	54.0

从表2可以看出：不同牌号白炭黑胶料硅烷化反应程度由大到小依次为胶料E、胶料D、胶料A；每种方法测试的胶料数值差异不同，其中差减法测试的各胶料数值差异最大，比值法测试的胶料次之，DOH法测试的胶料最小。

从计算方面考虑，差减法和比值法不涉及参照胶，便于计算，DOH法和G'变化程度法涉及参照胶，制样复杂，计算相对繁琐，尤其是G'变化程度法的计算涉及积分，增大了在生产过程中的应用难度。

2.3　排胶时间对硅烷化反应程度的影响

选取胶料A，研究排胶时间对硅烷化反应程度的影响，结果如表3所示。

表3　排胶时间对硅烷化反应程度的影响

项　　目	胶料编号			
	A-1	A-2	A-3	A-4
$\Delta G'$/MPa	1.62	1.56	1.49	1.38
$G_t'/G_0' \times 100$	36.00	37.09	38.23	40.34
DOH值	48.5	50.4	52.7	56.2
$\Delta G_r'$/MPa	64.97	66.45	69.55	72.83

注：A-1至A-4排料时间相差约0.5 h。

从表3可以看出，不同排胶时间胶料的硅烷化反应程度有差异，差异最大的是DOH法和G'变化程度法，最小的是差减法。在分析相同配方和密炼工艺、不同排胶时间对硅烷化反应程度的影响时，DOH法和G'变化程度法比较灵敏。

3　结论

（1）硅烷偶联剂用量、白炭黑种类和排胶时间对胶料中白炭黑硅烷化反应程度均有影响。

（2）4种白炭黑分散性表征方法的灵敏度不同。差减法和比值法的计算简单便捷，尤其适用于分析不同用量硅烷偶联剂和不同牌号白炭黑对白炭黑分散性的影响；DOH法和G'变化程度法的计算相对繁琐，应用难度高，但在分析相同配方和密炼工艺、不同排胶时间对白炭黑分散性的影响时比较灵敏。

参考文献：

[1] 王检，刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2019，66（2）：106-110.
[2] 王丹灵，宋义虎，冯杰，等. 白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J]. 轮胎工业，2020，40（9）：515-525.

收稿日期：2022-12-20

Characterization of Silanization Degree of Silica in Compound

XU Yi，MA Xiuju，LI Wei，NI Shujie
（Triangle Tire Co.，Ltd，Weihai　264200，China）

Abstract：The characterization methods of the silanization reaction degree of silica in compounds including the subtraction method，ratio method，hydrophobicity degree（DOH）method and the method based on the change degree of storage modulus（G'），were compared and studied.The results showed that the subtraction method and ratio method were simple and convenient，which were suitable for analyzing the influence of different amounts of silane coupling agent and different brands of silica on the dispersion of silica in the compound.The DOH method and G' method were relatively complicated and difficult to apply.They were suitable for analyzing the influence of the mixing process and different discharge time on the silica dispersion in the compound with the same formula.

Key words：silica；silane coupling agent；storage modulus；silanization reaction degree；dispersion