

硅烷协效剂DOFLOW DST-100H在白炭黑填充胶中的应用

邵玉龙¹, 李根新¹, 倪宝^{1,2}, 谷倩倩², 章冰莹^{1,2}, 黄大业^{1,2*}

(1. 杭州海潮橡胶有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究硅烷协效剂DOFLOW DST-100H(简称DST-100H)在白炭黑填充胶中的应用。结果表明:在硅烷偶联剂Si75体系下,加入DST-100H可以改善胶料的加工性能,提高硫化胶的拉伸伸长率和撕裂强度,同时对于提高抗湿滑性能和降低滚动阻力具有积极作用;在硅烷偶联剂Si747体系下,加入DST-100H可以有效改善胶料的加工性能和焦烧安全性,提高硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度,降低胶料的Payne效应,改善白炭黑分散性。

关键词: 白炭黑; 硅烷偶联剂; 硅烷协效剂; 白炭黑分散性; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2024)02-0082-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2024.02.0082



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在轮胎胎面胶中应用白炭黑进行补强,可使胶料获得优异的抗湿滑性能和低滚动阻力^[1-2],因此,在1992年米其林公司开创绿色轮胎技术之后,白炭黑的应用日益广泛。随着人们对轮胎性能要求的不断提高,轮胎对于抗湿滑性能和滚动阻力的要求更加严苛。

近年来,随着高比例白炭黑填充胶的配方不断被开发应用,高填充白炭黑胶料的混炼难度大、门尼粘度高、升温速度快、白炭黑分散困难且易二次团聚、表观质量差等问题愈发突出^[3],因此,轮胎配方研究人员不断寻求新的方法和材料,以进一步提高白炭黑的分散性。有研究表明^[4],添加一定量的分散剂,可以与硅烷偶联剂产生叠加效果,从而使胶料的性能更加优异。

硅烷协效剂DOFLOW DST-100H(简称DST-100H)是针对高比例白炭黑填充胶配方而开发的,具有显著提高白炭黑分散性、减少白炭黑絮凝、改善胶料加工性能和动态力学性能等优点。本工作研究DST-100H在不同硅烷偶联剂体系下白炭黑填充胶中的应用。

作者简介: 邵玉龙(1981—),男,浙江杭州人,杭州海潮橡胶有限公司工程师,学士,主要从事半钢子午线轮胎胶料的生产工作。

*通信联系人(wkhuangdaye@163.com)

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号3824,充油量为37.5份,韩国LG化学有限公司产品;镍系丁二烯橡胶(BR),牌号9000,中国石油大庆石化分公司产品;白炭黑,牌号ZC-165MP,确成硅化学股份有限公司产品;硅烷偶联剂Si75,牌号HP1589,江西宏柏新材料股份有限公司产品;硅烷偶联剂Si747,江苏麒祥高新材料有限公司产品;DST-100H,无锡市东材科技有限公司产品;环保芳烃油,牌号V700,宁波汉圣化工有限公司产品。

1.2 试验配方

配方A和B分别如表1和2所示。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型小密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;S(X)K-160型开炼机,上海市拓林轻化机械厂产品;M200E型门尼粘度计,北京友深电子仪器有限公司产品;GT-2000A型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪,日本UESHIMA公司产品;MFP-3D

表1 配方A

份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硅烷偶联剂Si75	8	8	7.2	7.2
DST-100H	0	3.5	0	3.5

注:配方其余组分和用量为SSBR 96.25,BR 30,白炭黑 100,环保芳烃油 18,其他 13.33。

表2 配方B

份

组 分	配方编号	
	5 [#]	6 [#]
硅烷偶联剂Si747	8	8
DST-100H	0	3

注:配方其余组分和用量为SSBR 96.25,BR 30,白炭黑 80,环保芳烃油 10,其他 11.33。

型原子力显微镜(AFM),牛津仪器公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 配方A胶料

胶料采用3段混炼工艺,均在PHM-2.2型小密炼机中进行。一段混炼工艺为:加入SSBR和BR,塑炼30 s(转子转速为50 r·min⁻¹)→加入白炭黑、硅烷偶联剂Si75、DST-100H、环保芳烃油、氧化锌、硬脂酸、防老剂等小料→压压砣混炼60 s(转子转速为45 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至127 ℃(转子转速为45 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至145~150 ℃,恒温120 s(变转速、变压砣位置),排胶→开炼机过辊4次出片。二段混炼工艺为:加入一段混炼胶,混炼至120 ℃(转子转速为50 r·min⁻¹)→提压砣→压压砣混炼至142 ℃(转子转速为50 r·min⁻¹),排胶→开炼机过辊4次出片。三段混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣混炼至75 ℃(转子转速为35 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至95 ℃,排胶→开炼机过辊4次出片。

1.4.2 配方B胶料

胶料采用3段混炼工艺,均在PHM-2.2型小密炼机中进行。一段混炼工艺为:加入SSBR和BR,塑炼30 s(转子转速为50 r·min⁻¹)→加入白炭黑、硅烷偶联剂Si747、DST-100H、环保芳烃油、氧化锌、硬脂酸、防老剂等小料→压压砣混炼60 s(转子转速为45 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至115 ℃(转子转速为45 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至135~140 ℃,恒温120 s(变转速、变压砣位置),排胶→开炼机过辊4次出片。二

段混炼工艺为:加入一段混炼胶,混炼至115 ℃(转子转速为50 r·min⁻¹)→提压砣→压压砣混炼至135 ℃(转子转速为50 r·min⁻¹),排胶→开炼机过辊4次出片。三段混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣混炼至75 ℃(转子转速为35 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至95 ℃,排胶→开炼机过辊4次出片。

1.5 测试分析

(1)Payne效应。采用RPA仪测试混炼胶的Payne效应,测试条件为:温度 60 ℃,频率 30 Hz,应变范围 0.28%~42%。

(2)动态力学性能。采用DMA仪进行测试,测试条件为:频率 12 Hz,应变 7%(预应变)/±0.25%(动应变),温度范围 -50~80 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹。

(3)AFM分析。在轻敲模式(斥力)下测量切割平整面的硫化胶试样,通过相图分析白炭黑在硫化胶中的分散性。

(4)胶料其他性能均按照相应的国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 配方A胶料

2.1.1 硫化特性

配方A胶料的硫化特性如表3所示。

表3 配方A胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]				
初始值	92	74	96	79
停放1 d	94	75	99	81
停放3 d	96	77	102	83
停放7 d	100	79	106	85
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	20.75	34.98	19.44	28.01
硫化仪数据(160 ℃)				
F_L /(dN·m)	6.39	5.98	6.44	6.11
F_{max} /(dN·m)	24.25	23.75	24.51	23.81
t_{10} /min	0.14	0.18	0.12	0.14
t_{90} /min	6.31	7.20	6.04	6.92

从表3可以看出:减小硅烷偶联剂Si75用量后胶料的门尼粘度增大;加入DST-100H后,胶料的门尼粘度明显减小,且停放一定时间后胶料门尼粘度的增大趋势减缓,表明DST-100H可显著改善

白炭黑的分散性,同时减少因停放带来的白炭黑絮凝、团聚现象。

从表3还可以看出,加入DST-100H后,胶料的 F_L 和 F_{max} 略有减小, t_5 和 t_{90} 延长,表明DST-100H对白炭黑具有一定的润滑作用,可带来少量增塑效果,并能显著提高胶料的焦烧安全性。

2.1.2 物理性能

配方A硫化胶的物理性能如表4所示。

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.225	1.220	1.222	1.220
邵尔A型硬度/度	76	74	75	74
100%定伸应力/MPa	3.68	2.65	3.34	3.08
300%定伸应力/MPa	10.58	8.26	9.98	9.09
拉伸强度/MPa	18.47	18.42	17.66	18.54
拉断伸长率/%	475	580	505	562
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	76	72	76
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	83	81	82	81
100%定伸应力/MPa	4.89	3.55	4.91	3.94
300%定伸应力/MPa	15.65	13.49	12.69	11.73
拉伸强度/MPa	16.81	17.47	14.28	17.11
拉断伸长率/%	322	379	291	442
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55	63	52	62

注:硫化条件为160℃×15 min。

从表4可以看出:加入DST-100H后,硫化胶的硬度减小,表明DST-100H具有一定的润滑和增塑作用;硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度增大,这主要是由于DST-100H改善了白炭黑的分散性;同时硫化胶的定伸应力减小。

2.1.3 Payne效应

配方A胶料的RPA测试结果如表5所示, G' 为剪切储能模量, $G'_{0.28\%}$ 和 $G'_{42\%}$ 分别为应变0.28%和42%的 G' , $\Delta G'$ 为 $G'_{0.28\%}$ 与 $G'_{42\%}$ 之差。

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$G'_{0.28\%}$ /kPa	5 588.18	4 686.21	5 847.79	4 762.32
$G'_{42\%}$ /kPa	1 180.35	903.21	1 177.03	912.21
$\Delta G'$ /kPa	4 407.83	3 783.00	4 670.76	3 850.11

橡胶中填料-填料和聚合物-填料网络结构随着应变的增大而逐渐受到破坏,填料之间的相互作用减弱,导致 G' 随着应变增大而减小的现象称为Payne效应。轮胎行业多用Payne效应表征填料

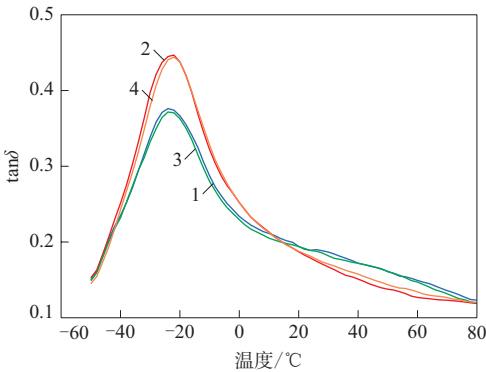
的分散性, $\Delta G'$ 越大,表明填料的分散性越差。

从表5可以看出:加入DST-100H可以明显降低胶料的Payne效应,减少白炭黑的絮凝,改善填料的分散性;同时,减小硅烷偶联剂Si75用量后胶料的Payne效应增大,加入DST-100H可以弥补硅烷偶联剂减量带来的白炭黑分散性变差的损失。

2.1.4 动态力学性能

配方A硫化胶的DMA测试结果如表6和图1所示,tan δ 为损耗因子。

温度/℃	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	0.234	0.252	0.229	0.252
60	0.149	0.127	0.147	0.134



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。

图1 配方A硫化胶的tan δ -温度关系曲线

从表6和图1可以看出,加入DST-100H后,硫化胶的tan δ 峰值明显增大,0℃时的tan δ 增大,60℃时的tan δ 减小,表明白炭黑在胶料中的分散性提高。减小硅烷偶联剂Si75用量后,硫化胶0℃时的tan δ 略有减小,但通过添加DST-100H带来的性能改善远大于硅烷偶联剂减量带来的性能损失。

2.1.5 AFM分析

配方A胶料的AFM照片如图2所示,不同颜色说明了模量的差异,根据白炭黑、橡胶和结合胶的模量差异,可以判定白炭黑的分散性。

从图2可以看出:硅烷偶联剂减量带来了大量的白炭黑团聚,导致白炭黑分散性下降;加入DST-100H可以显著减少白炭黑的团聚,使其分散程度与硅烷偶联剂减量前相近。同时,在不改变硅烷偶联剂Si75用量的情况下,加入DST-100H可以有效改善白炭黑的分散性。

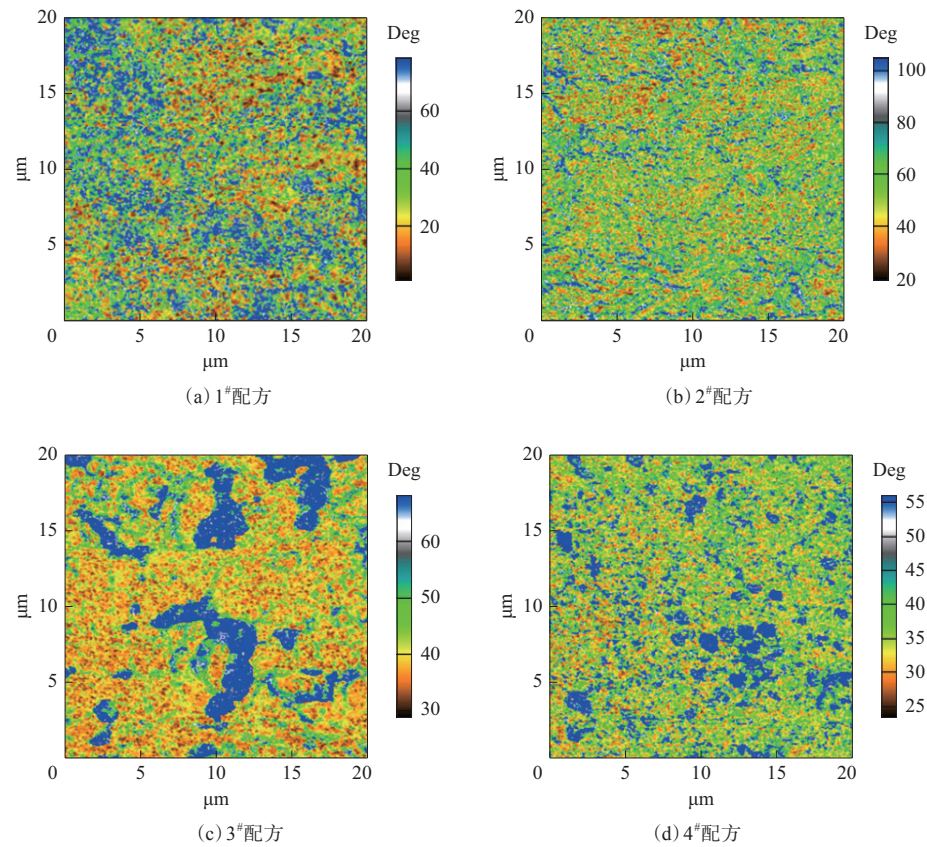


图2 配方A胶料的AFM照片

2.2 配方B胶料

2.2.1 硫化特性

配方B胶料的硫化特性如表7所示。

表7 配方B胶料的硫化特性		
项 目	配方编号	
	5 [#]	6 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	98	86
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	14. 57	20. 52
硫化仪数据 (160 ℃)		
F_L /(dN · m)	5. 49	4. 05
F_{max} /(dN · m)	25. 53	23. 44
t_{10} /min	0. 13	0. 21
t_{90} /min	7. 97	7. 86

从表7可以看出,在硅烷偶联剂Si747体系下,胶料的加工性能和焦烧安全性较差,而加入DST-100H后,胶料的门尼粘度减小, t_5 延长,表明胶料的加工性能和焦烧安全性得到改善。

2.2.2 物理性能

配方B硫化胶的物理性能如表8所示。

从表8可以看出,加入DST-100H后,硫化胶的硬度和定伸应力减小,拉伸强度、拉断伸长率和撕

表8 配方B硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	5 [#]	6 [#]
密度/(Mg · m ⁻³)	1. 170	1. 162
邵尔A型硬度/度	69	65
100%定伸应力/MPa	1. 66	1. 39
300%定伸应力/MPa	4. 64	4. 32
拉伸强度/MPa	16. 62	18. 95
拉断伸长率/%	624	663
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	60	65
100 ℃ × 48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	73	69
100%定伸应力/MPa	2. 92	2. 47
300%定伸应力/MPa	9. 37	8. 13
拉伸强度/MPa	16. 11	18. 51
拉断伸长率/%	594	634
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	55	77

注:同表4。
裂强度明显增大。

2.2.3 Payne效应

配方B胶料的RPA测试结果如表9所示。

从表9可以看出,加入DST-100H可以明显地降低胶料的Payne效应,减少白炭黑的絮凝,改善

表9 配方B胶料的RPA测试结果

项 目	配方编号	
	5 [#]	6 [#]
$G'_{0.28\%}/\text{kPa}$	4 594.10	3 946.51
$G'_{42\%}/\text{kPa}$	1 019.08	914.80
$\Delta G'/\text{kPa}$	3 575.02	3 031.71

白炭黑的分散性。

2.2.4 动态力学性能

配方B硫化胶的DMA测试结果如表10和图3所示。

表10 配方B硫化胶的tan δ

温度/℃	配方编号	
	5 [#]	6 [#]
0	0.237	0.237
60	0.089	0.084

从表10和图3可以看出,加入DST-100H后,硫化胶的DMA曲线基本一致,仅生热有所下降,这主要是由于硅烷偶联剂Si747可以带来优异的白炭黑分散性,导致DST-100H对硫化胶动态力学性能的改善效果不明显。

3 结论

在硅烷偶联剂Si75体系下,加入DST-100H可以改善胶料的加工性能,减少白炭黑的絮凝和团聚现象,提高硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度,同时对于提高抗湿滑性能和降低滚动阻力具有积极

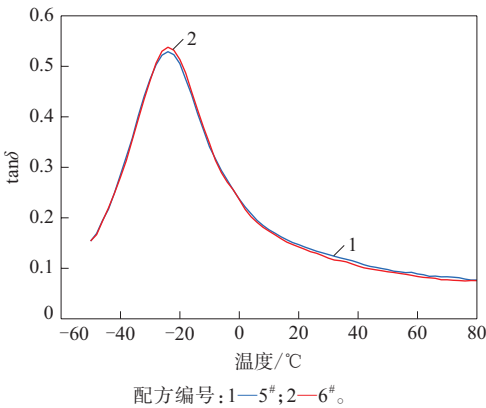


图3 配方B硫化胶的tan δ-温度关系曲线

作用。在硅烷偶联剂Si747体系下,加入DST-100H可以有效改善胶料的加工性能和焦烧安全性,提高硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度,降低胶料的Payne效应,改善白炭黑分散性。

参考文献:

[1] 王银竹,王传铸,赵君,等. 白炭黑湿法混炼母胶在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2022,69(5):342-346.
[2] 刘晓庆,张俊伟,唐德全,等. 高分散性白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2022,42(4):219-222.
[3] YATSUYANAGI F, SUZUKI N, ITO M, et al. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems[J]. Polymer,2001,42(23):9523-9529.
[4] WOLFF S, GORL H U, WANG M J, et al. Silica based tread compounds[J]. European Rubber Journal,1994,176(1):16-17.

收稿日期:2023-10-17

Application of Silane Synergist DOFLOW DST-100H in Silica Filled Compound

SHAO Yulong¹, LI Genxin¹, NI Bao^{1,2}, GU Qianqian², ZHANG Bingying^{1,2}, HUANG Daye^{1,2}

(1. Hangzhou Haichao Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China; 2. Zhongce Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of silane synergist DOFLOW DST-100H (referred to as DST-100H) in silica filled compounds was studied. The results showed that, in the silane coupling agent Si75 system, the addition of DST-100H could improve the processability of the compound, increase the elongation at break and tear strength of the vulcanizate, and had a positive effect on improving wet-skid resistance and reducing rolling resistance. In the silane coupling agent Si747 system, the addition of DST-100H could effectively improve the processability and scorch safety of the compound, increase the tensile strength, elongation at break and tear strength of the vulcanizate, reduce the Payne effect of the compound, and improve the dispersion of silica.

Key words: silica; silane coupling agent; silane synergist; dispersion of silica; dynamic mechanical property