

偶联剂改性炭黑对橡胶性能的影响

谢富霞 李拥军 李吉宏 段益坤 田本德

(兵器工业部五三研究所 250031)

摘要 研究了偶联剂 BNAH[N,N'-双(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-二氨基己烷]和偶联剂 TESPT〔双(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物〕改性炭黑对橡胶性能的影响。试验结果表明,偶联剂 BNAH 可以明显改善橡胶的动态性能,偶联剂 TESPT 次之,两者均可保持或提高橡胶的力学性能。

关键词 偶联剂,改性,炭黑,橡胶

坦克车辆在高速度、高载荷下运行,往往因高应变加在坦克车辆的负重轮、销耳、履带板挂胶上而引起橡胶产生大量的热,造成早期老化破坏。通过提高橡胶动态性能,降低因滞后损失而引起的生热,可使坦克车辆负重轮等即使在高负荷、高速下反复屈挠,也能保持负重轮等在较低的温度下正常运行,有利于橡胶在其寿命期内保持原来的性能。为此我们在用改性炭黑提高橡胶动态性能方面进行了研究。

关于炭黑改性已有许多报道。以前我们曾用二异氰酸酯对炭黑进行过改性研究。在本研究中,我们利用偶联剂 BNAH[N,N'-双(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-二氨基己烷]和偶联剂 TESPT〔双(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物〕与炭黑表面的羟基、羧基反应^[1],对炭黑表面进行改性,并考察改性炭黑对橡胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

炭黑,天津炭黑厂生产;偶联剂 TESPT,南京曙光化工厂生产;偶联剂 BNAH,自制,由 2-硝基丙烷、甲醛和 1,6-己二胺合成而得。

1.2 预改性炭黑的制备

将偶联剂与催化剂溶于甲苯中,在 110℃下偶联剂与炭黑进行反应。

1.3 性能测试

为了考察偶联剂改性的效果,采用了表 1 所示的橡胶配方。橡胶基本力学性能分别按相应的国家标准进行测定。

表 1 橡胶基本配方 份

原材料	配方编号		
	1	2	3
NR	50	50	50
SBR	40	50	50
BR	10	0	0
喷雾炭黑	20	0	0
炭黑 N220	20	0	0
炭黑 N339	0	80	55
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	6	3	3
古马隆树脂	3	3	3
防老剂 D	1	1	1
防老剂 4010	1	1	1
促进剂 CZ	2.2	0.6	0.6
促进剂 DM	0.6	0.6	0.6
硫化剂 DTDM	2.5	2.5	2.5
硫黄	1.5	1.5	1.5

2 结果与讨论

2.1 偶联剂 BNAH 改性炭黑对橡胶性能的影响

据文献报道^[2],以 1,6-己二胺、2-硝基丙烷和甲醛为原料可以合成 BNAH。我们利用这三种化合物进行合成反应,并对合成产物进行结构分析。产物的红外光谱见图 1。在 3350cm⁻¹处的单峰是由仲胺的伸展振动吸

收所致;在 $1397\text{--}1367\text{cm}^{-1}$ 处的分裂峰是由叔丁基的甲基对称变形振动所致。此外, 2931cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基, 1531cm^{-1} 处的峰为硝基, 1127cm^{-1} 处的峰为 C—N 键。质

谱测试表明合成产物分子量为 318。以上分析说明,合成过程中甲醛已将 1,6-己二胺与 2-硝基丙烷联结起来,生成了 BNAH。BNAH 结构式如下:

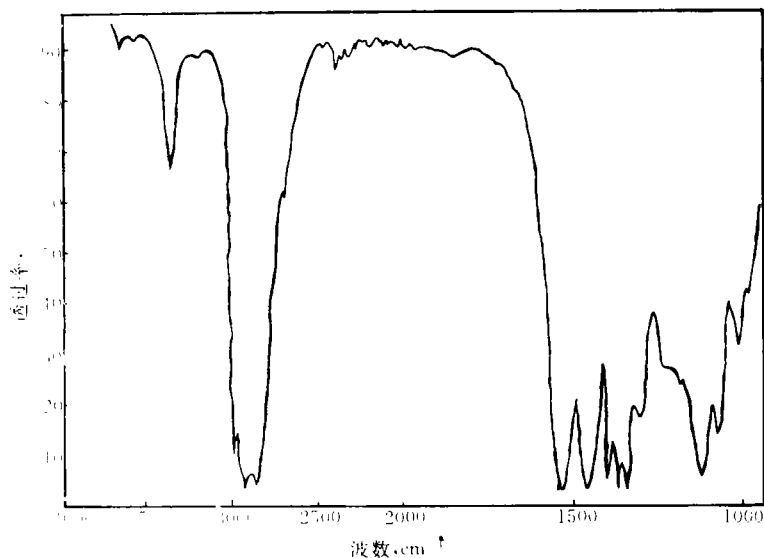
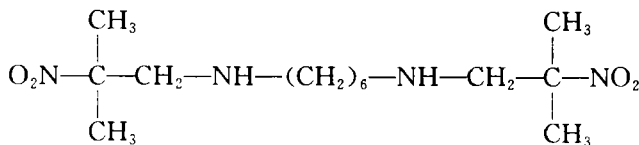


图1 BNAH 的红外光谱图

BNAH 对炭黑与橡胶的可能的偶联机理如下: BNAH 经过加热分解成双自由基, 该自由基的一端与炭黑反应(与羟基形成共价键, 与羧基形成离子键); 另一端与橡胶反应, 从而起到偶联炭黑与橡胶的作用。

由于预改性炭黑工艺复杂, 能耗高, 因此我们进行了预改性与高、低温就地改性的工艺对比试验。鉴于炭黑表面活性差, 我们试图首先对其进行氧化, 以提高炭黑表面活性, 然后再对其进行改性。因而又进行了氧化与不氧化炭黑的改性对比试验。

为了检验不同工艺的改性炭黑 N339 对橡胶性能的影响, 我们用 5% (占炭黑质量百分数) BNAH 改性炭黑, 并采用配方 3 进行试验, 性能测试结果见表 2。由表 2 可见, 高

温就地改性炭黑的胶料明显地降低了 $\text{tg}\delta$ 与生热, 即改善了橡胶的动态性能, 而预改性炭黑的胶料效果稍差。胶料力学性能基本保持不变或略有提高。低温就地改性炭黑的胶料动态性能基本没有改善。除此之外, 高温就地改性氧化炭黑 N339 与高温就地改性炭黑 N339 相比, 氧化效果并不明显。

空白 N339 与 BNAH 改性 N339 胶料的 $\text{tg}\delta$ -温度谱图见图 2。由图 2 可见, 在常温至高温条件下, 改性 N339 胶料的 $\text{tg}\delta$ 值低于空白 N339 胶料。这说明炭黑改性后提高了橡胶的动态性能。在低温条件下, 改性 N339 胶料的 $\text{tg}\delta$ 值高于空白 N339 胶料, 这表明改性炭黑提高了橡胶的冰湿路面抓着力。由图 2 还可以看出, 用 BNAH 改性后, 表示玻

表 2 不同工艺的 BNAH 改性炭黑 N339 对橡胶性能的影响

性 能	N339	预改性 N339	高温就地改性氧化 N339	高温就地改性 N339	低温就地改性 N339
拉伸强度,MPa	18.2	18.2	20.5	20.1	22.3
100%定伸应力,MPa	5.42	5.04	5.31	4.64	5.03
扯断伸长率,%	236	284	312	264	320
邵尔 A 型硬度,度	76	77	76	76	76
扯断永久变形,%	8	8	12	8	14
回弹值,%	33	30	33	36	31
撕裂强度,kN·m ⁻¹	39.3	43.0	40.3	40.2	44.4
压缩屈挠生热,℃	26	26	23.5	24	26
tgδ(60℃)	0.088	0.077	0.078	0.073	0.083

注:高温或低温就地改性:除硫化体系之外的配合剂及 BNAH 与橡胶混炼均匀后,在高温(170℃)或低温(60℃)下包辊 10min,冷却至 60℃以下再加硫化体系配合剂。

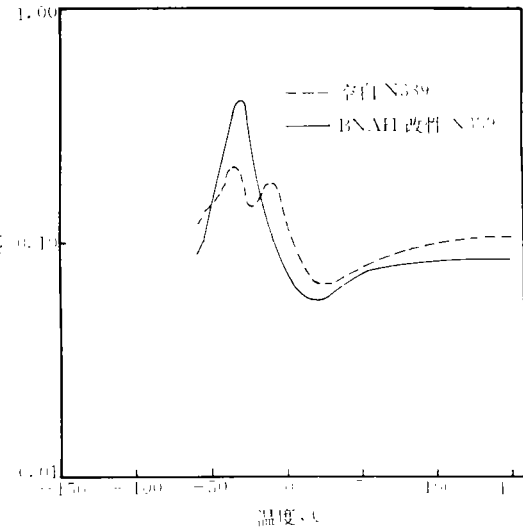


图 2 BNAH 改性 N339 对胶料 tgδ-温度谱图的影响

璃化转变温度的峰由两个变成了一个,这可能是 BNAH 改进了 NR 与 SBR 相容性的结果。

2.2 偶联剂 TESPT 改性炭黑对橡胶性能的影响

众所周知,对于含硅类白色填充剂来说, TESPT 是一种有效的硅烷类偶联剂,偶联机理是填充剂表面的硅醇基与硅烷的烷氧基发生了缩合反应。

为了检验 TESPT 改性炭黑 N220 和 N339 对橡胶性能的影响,分别用配方 1 和 2 进行了试验,结果列于表 3。由表 3 可见,炭

黑用 TESPT 改性后,胶料的动态性能得到了改善,表现在生热降低,回弹值提高,而力学性能基本保持不变或略有提高。

表 3 TESPT 改性炭黑对橡胶性能的影响

性 能	N339	改性 N339	N220	改性 N220
拉伸强度,MPa	18.8	20.5	9.6	10.5
100%定伸应力,MPa	9.6	9.7	5.2	5.4
扯断伸长率,%	172	200	192	208
邵尔 A 型硬度,度	83	83	75	76
扯断永久变形,%	6	8	4	4
回弹值,%	24	26	—	—
撕裂强度,kN·m ⁻¹	34	35	—	—
压缩屈挠生热,℃	26	24	13	11

此外,空白 N339 与 TESPT 改性 N339 胶料的 tgδ-温度谱(图略)对比表明,改性 N339 胶料的 tgδ 在常温至高温下均低于空白 N339 胶料。这说明炭黑经过 TESPT 改性后,改善了橡胶的动态性能。

3 结语

通过加入偶联剂 BNAH 可明显改善橡胶的动态性能,同时可保持橡胶的力学性能基本不变,从而提高橡胶制品的使用寿命。加入偶联剂 TESPT 也可改善橡胶的动态性能,并保持橡胶的力学性能基本不变,但效果不如偶联剂 BNAH 明显。

偶联剂 BNAH 就地改性炭黑与橡胶,可达到或超过预改性偶联效果。该偶联剂应用

工艺简单,为进一步研究它在不同炭黑与橡胶中的应用提供了方便。

修订版,北京:化学工业出版社,1989:495

- 2 Yamaguchi T *et al.* Coupling agent improves properties. Rubber World, 1989; 199(5): 30—33

收稿日期 1995-08-07

参考文献

- 1 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第二分册.

Influence of Modification of Carbon Black with Coupling Agent on Properties of Rubber

Xie Fuxia, Li Yongjun, Li Jihong, Duan Yikun and Tian Bende

(Institute 53 250031)

Abstract The influence of the modification of carbon black with coupling agent BNAH or TESPT on the properties of rubber was investigated. The test results showed that the dynamic properties of rubber could be significantly improved by using BNAH and TESPT had less effect than BNAH; and the mechanical properties of rubber could be maintained or improved when BNAH or TESPT was used.

Keywords coupling agent, modification, carbon black, rubber

尼龙水布带——胶管的好伙伴

尼龙水布带具有强力高、不缩水、硫化不变形、寿命长、胶管表面没有纤维附着物等特点,包缠出来的胶管黑亮、光滑,水布带可反复使用 25 次以上,是棉水布使用次数的 5 倍,现已成为棉水布带更新换代产品。

辽宁省铁法市尼龙包布厂

厂址:铁法市施荒地街 1 号 邮 编:112700

电 话:(0410)6864457 6867471 6865358

联 系 人:王晓敏 潘英胜

开户银行:工商银行城市信用社 帐 号:22201003-028

税 号:211281200300212