

硅烷偶联剂 KH-792 对白炭黑/环氧化天然橡胶复合材料性能的影响

于晓波, 吴友平*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究硅烷偶联剂 KH-792 对白炭黑/环氧化天然橡胶(ENR)复合材料性能的影响。通过硫化特性测试和红外光谱分析发现, ENR 与白炭黑和硅烷偶联剂 KH-792 之间发生了反应。试验结果表明: 硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 胶料的结合胶含量高, 硫化胶的抗切割性能和耐磨性能优异; 当硅烷偶联剂 KH-792 用量为白炭黑用量的 8% 时, 其改性效果最佳。

关键词: 环氧化天然橡胶; 白炭黑; 硅烷偶联剂; 抗切割性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ330.38⁺3/7; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)04-0202-05

白炭黑是橡胶制品的重要补强填充剂, 能提高硫化胶的物理性能, 减小胶料滞后损失, 在不影响抗湿滑性能的同时可以降低轮胎的滚动阻力。然而, 白炭黑表面存在的大量活性硅羟基使其呈现亲水性, 其粒子易于团聚, 使白炭黑在橡胶中的分散不良, 进而导致产品性能下降^[1]。为了解决这一问题, 目前最常用的方法是加入双官能团硅烷偶联剂对白炭黑表面进行改性, 以提高白炭黑与橡胶之间的亲合性。研究发现, 硅烷偶联剂、环氧化天然橡胶(ENR)和白炭黑之间能够发生反应^[2-3]。

本工作通过硫化特性测试与红外光谱分析相结合的方法, 研究白炭黑、ENR 和硅烷偶联剂 KH-792 三者之间的反应, 同时考察硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR25(环氧化程度为 25%) 和 ENR35(环氧化程度为 35%), 中国热带农业科学院农产品加工研究所提供; 白炭黑, 牌号 VN3, 德国德固赛

公司产品; 硅烷偶联剂 KH-792, 南京道宁化工有限公司产品。

1.2 试样制备

基本配方为: ENR35 100, 白炭黑 VN3 70, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硬脂酸钙 2, 防老剂 4010NA 1, 防老剂 RD 1, 环烷油 15, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 1.5, 促进剂 D 2, 硅烷偶联剂 KH-792 变量。

胶料在开炼机上进行混炼, 混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C × t_{90} 。

1.3 测试分析

(1) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析。分别称取混合物 6~7 g, 上下分别垫聚四氟乙烯膜, 放入北京环峰化工机械实验厂生产的 MR-C3 型无转子硫化仪中, 在 150 °C 下模压 20 min; 采用德国 Bruker Optik GmbH 公司生产的 Tensor 27 型 FTIR 仪对模压试样进行全反射模式的 FTIR 分析。

(2) 结合胶含量。将混炼胶在常温下停放 3 d 后, 将 1 g 左右的混炼胶试样剪碎, 装入 74 μm 的钢丝笼中, 再放入 100 mL 的甲苯中浸泡 72 h, 每隔 24 h 更换 1 次溶剂; 然后用 100 mL 的丙酮浸泡 24 h, 以萃取试样中的甲苯, 最后在 60 °C 的真空烘箱中烘干至质量恒定。结合胶质量分数的计算公式为

$$\text{结合胶质量分数} = [m_0 - (m_1 - m_2)] / m_0$$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073009); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0202)

作者简介: 于晓波(1988—), 男, 山东荣成人, 硕士, 主要从事白炭黑补强复合材料的研究。

* 通信联系人

式中, m_0 为试样中橡胶的质量; m_1 为试样的质量; m_2 为试样被溶剂抽提并干燥后的质量。

(3) 硫化特性。采用北京环峰化工机械实验厂生产的 P3555 B2 型盘式硫化仪进行测试, 测试温度为 150 °C。

(4) 橡胶加工性能分析。采用美国阿尔法科技有限公司生产的 RPA2000 型橡胶加工分析仪 (RPA) 进行应变扫描。混炼胶的测试条件为: 温度 100 °C, 频率 1 Hz, 应变范围 0.28% ~ 400%; 硫化胶的测试条件为: 温度 60 °C, 频率 10 Hz, 应变范围 0.28% ~ 40%。

(5) 物理性能。拉伸性能和撕裂强度采用深圳新三思材料检测有限公司生产的 CMT4104 型万能拉力试验机分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定 (裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 撕裂强度测试采用直角形试样。

(6) 耐磨性能。采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 MZ-4061 型磨损试验机按 GB/T 1689—1998《硫化胶耐磨性能的测定 (用阿克隆磨耗机)》进行测试。

(7) 抗切割性能。采用北京万汇一方科技发展有限公司生产的 RCC-I 型橡胶动态切割试验机进行测试, 试样转速为 720 r · min⁻¹, 切割频率为 120 次 · min⁻¹, 切割时间为 20 min。

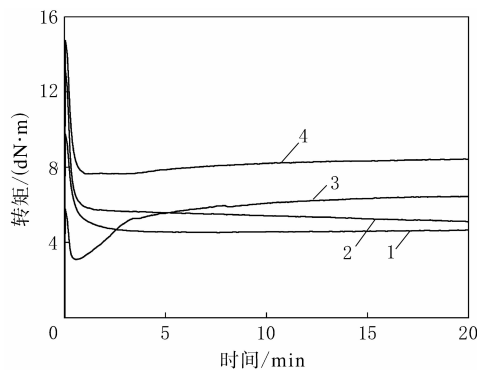
2 结果与讨论

2.1 ENR 与白炭黑及硅烷偶联剂 KH-792 之间的反应

2.1.1 无转子硫化仪测试分析

ENR 及其混合物的硫化曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出: ENR/硅烷偶联剂 KH-792 胶料在 150 °C 下有明显的起硫现象, 说明硅烷偶联剂 KH-792 与 ENR 之间发生了反应; 而 ENR/白炭黑/硅烷偶联剂 KH-792 胶料也有起硫现象, 但较 ENR/硅烷偶联剂 KH-792 胶料弱。因此, 为了进一步确定 ENR 与白炭黑及硅烷偶联剂 KH-792 之间的反应, 将胶料的模压试样进行 FTIR 分析。

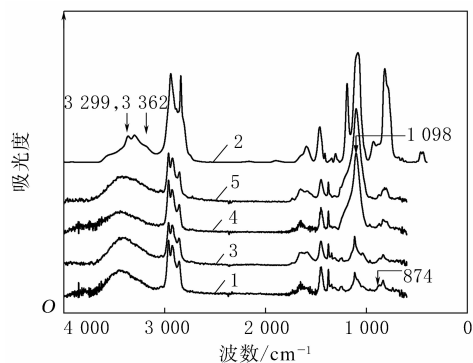


1—ENR25; 2—ENR25/白炭黑(用量比 100/30); 3—ENR25/硅烷偶联剂 KH-792(用量比 100/10); 4—ENR25/白炭黑/硅烷偶联剂 KH-792(用量比 100/30/10)。

图 1 ENR 及其混合物的硫化曲线

2.1.2 FTIR 分析

硅烷偶联剂 KH-792、ENR 及其复合材料的 FTIR 谱如图 2 所示。



1—ENR25; 2—硅烷偶联剂 KH-792; 3—ENR25/硅烷偶联剂 KH-792(用量比 100/10); 4—ENR25/白炭黑(用量比 100/30); 5—ENR25/白炭黑/硅烷偶联剂 KH-792(用量比 100/30/10)。

图 2 硅烷偶联剂 KH-792、ENR 及其复合材料的 FTIR 谱

从图 2 可以看出: 与 ENR 相比, ENR/硅烷偶联剂 KH-792 胶料在 874 cm⁻¹ 处环氧基团的特征峰减弱, 表明 ENR 发生了开环反应; 与硅烷偶联剂 KH-792 相比, ENR/硅烷偶联剂 KH-792 胶料在 3 299 和 3 362 cm⁻¹ 处伯胺的两个尖峰没有出现, 表明硅烷偶联剂 KH-792 中 —NH₂ 发生了反应; 与 ENR/白炭黑相比, ENR/白炭黑/硅烷偶联剂 KH-792 胶料在 1 098 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 特征峰增强, 表明硅烷偶联剂 KH-792 中的 Si—OCH₃ 与白炭黑表面的 Si—OH 发生了反应。

综合图 2 中的各种表现可以看出, 在模压过程

中,ENR 能与硅烷偶联剂 KH-792 发生反应,并且白炭黑与硅烷偶联剂 KH-792 之间也发生了反应,因此 ENR 与白炭黑及硅烷偶联剂 KH-792 之间发生了反应。

2.2 硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 复合材料性能的影响

2.2.1 结合胶含量

结合胶是指混炼胶中与填料粒子结合比较紧密且不易被橡胶的良溶剂抽出的橡胶分子。

分别采用 2.8,4.2,5.6,7 和 8.4 份硅烷偶联剂 KH-792 改性的白炭黑/ENR35(用量比为 70/100)胶料的结合胶质量分数分别为 0.508,0.552,0.604,0.587 和 0.578。可以看出:5 种胶料的结合胶含量都很高,这可能是由于在混炼过程中,ENR 与硅烷偶联剂 KH-792 发生了反应而形成预交联的缘故;随着硅烷偶联剂 KH-792 用量的增大,胶料的结合胶质量分数先增大后趋于稳定;当硅烷偶联剂 KH-792 用量为白炭黑用量的 8%~12%时,结合胶含量变化不大。

2.2.2 硫化特性

硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 胶料硫化曲线和硫化特性参数的影响分别如图 3 和表 1 所示。从图 3 和表 1 可以看出,随着硅烷偶联剂 KH-792 用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势, M_H-M_L 先减小后增大。

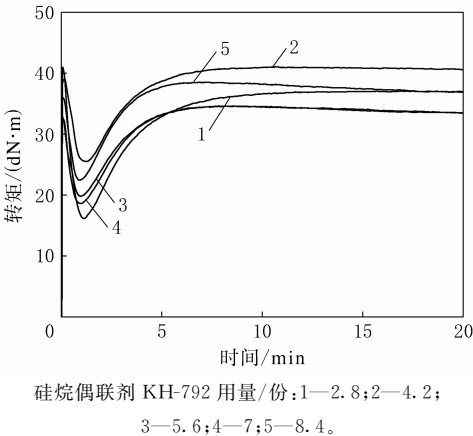


图3 硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 胶料的硫化曲线

2.2.3 RPA 分析

2.2.3.1 混炼胶

在填料填充的橡胶中,橡胶被隔离或封闭于

表1 硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 胶料硫化特性参数的影响

项 目	硅烷偶联剂 KH-792 用量/份				
	2.8	4.2	5.6	7	8.4
t_{10}/min	1.62	1.70	1.45	1.45	1.37
t_{90}/min	6.48	5.70	4.95	4.85	4.32
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.17	25.51	19.82	18.64	22.46
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	37.06	41.06	34.63	34.59	38.53
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.89	15.55	14.81	15.95	16.07

填料网络中,橡胶分子链的运动受到限制。随着应变(ϵ)的增大,填料网络将发生破坏和重组,释放出封闭于其中的橡胶,并且在破坏过程中保持的填料网络越强,则剪切储能模量(G')越大^[4]。

硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 混炼胶的 $G'-\lg\epsilon$ 曲线如图 4 所示。

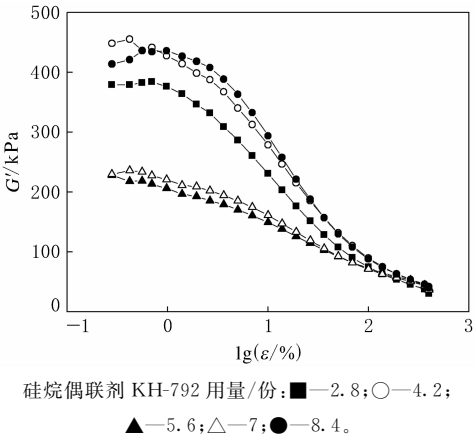


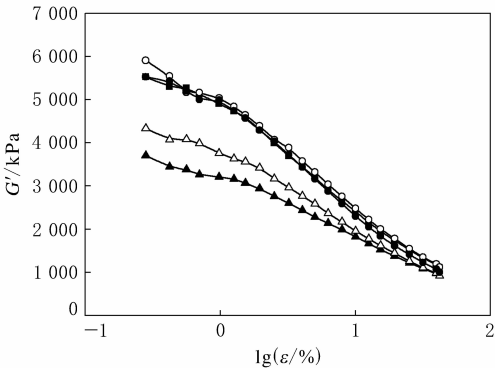
图4 硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 混炼胶的 $G'-\lg\epsilon$ 曲线

从图 4 可以看出:随着硅烷偶联剂 KH-792 用量的增大,混炼胶的 Payne 效应先减弱后增强;其中 5.6 和 7 份硅烷偶联剂 KH-792 改性的白炭黑/ENR 混炼胶的 Payne 效应最弱,这是由于 ENR 与硅烷偶联剂 KH-792 发生反应而形成预交联以及白炭黑在橡胶基体中的分散作用共同所致。

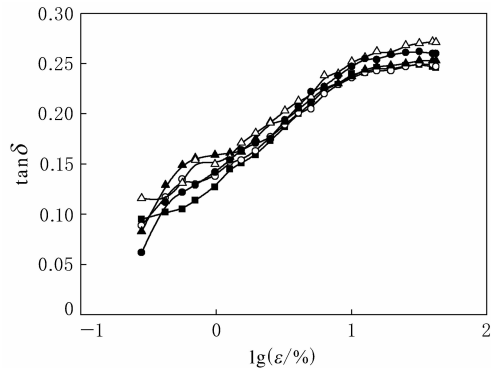
2.2.3.2 硫化胶

硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 硫化胶的应变扫描曲线如图 5 所示,图中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 5 可以看出,随着硅烷偶联剂 KH-792 用量的增大,硫化胶的 Payne 效应先减弱后增强, $\tan\delta$ 相差不大。硫化胶的 RPA 分析结果与混炼胶一致,也与结合胶含量测试结果相一致。当硅



(a) G' - $\lg \epsilon$ 曲线



(b) $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线

注同图 4。

图 5 硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 硫化胶的
应变扫描曲线

烷偶联剂 KH-792 用量为白炭黑用量的 8% 时, 硅烷偶联剂 KH-792 对白炭黑的改性效果最佳。

2.2.4 物理性能

硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 复合材料物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出, 随着硅烷偶联剂 KH-792 用量的增大, 复合材料的 100% 和 300% 定伸应力、拉断永久变形和撕裂强度均先减小后增大, 而邵尔 A 型硬度和拉断伸长率基本不变。

2.2.5 抗切割性能和耐磨性能

硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 复合材料抗切割性能和耐磨性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出: 5 种硫化胶的切割量均很小, 说明复合材料具有很好的抗切割性能; 当硅烷偶联剂 KH-792 用量为白炭黑用量的 8%~10% 时, 切割量有所增大; 5 种硫化胶的阿克隆磨耗量均很小, 表明复合材料具有很好的耐磨性能。

表 2 硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 复合材料
物理性能的影响

项 目	硅烷偶联剂 KH-792 用量/份				
	2.8	4.2	5.6	7	8.4
邵尔 A 型硬度/度	68	68	69	67	70
100%定伸应力/MPa	2.5	2.4	2.0	2.0	2.5
300%定伸应力/MPa	13.5	13.3	10.5	10.5	11.7
拉伸强度/MPa	19.5	21.3	16.9	16.7	19.1
拉断伸长率/%	409	393	416	410	413
拉断永久变形/%	14	12	12	12	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	34	32	36	38

表 3 硅烷偶联剂 KH-792 用量对白炭黑/ENR 复合材料
抗切割性能和耐磨性能的影响

项 目	硅烷偶联剂 KH-792 用量/份				
	2.8	4.2	5.6	7	8.4
切割量/g	1.26	1.26	1.59	1.48	1.26
阿克隆磨耗量/cm ³	0.08	0.06	0.09	0.07	0.06

3 结论

(1) 在 150 ℃ 下, ENR 中的环氧基团与硅烷偶联剂 KH-792 中的氨基发生了反应; 而白炭黑表面的硅羟基与硅烷偶联剂 KH-792 中的 Si—O—CH₃ 发生了反应。

(2) 随着硅烷偶联剂 KH-792 用量的增大, 白炭黑/ENR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势, Payne 效应先减弱后增强, 硫化胶的定伸应力、拉断永久变形和撕裂强度先减小后增大。

(3) 硅烷偶联剂 KH-792 改性白炭黑/ENR 胶料的结合胶含量高, 硫化胶的抗切割性能和耐磨性能优异。

参考文献:

[1] 汪多仁. 沉淀法白炭黑的开发与应用进展[J]. 橡塑资源利用, 2010(6): 10-17.

[2] Manna A, De P P, Tripathy D K, et al. Bonding between Precipitated Silica and Epoxidized Natural Rubber in the Presence of Silane Coupling Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(2): 389-398.

[3] 王敏莲, 于晓波, 吴友平. 环氧化天然橡胶与白炭黑及 Si69 之间的反应及其对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(4): 285-290.

[4] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(10): 579-584.

Effect of Silane Coupling Agent KH-792 on Properties of Silica/ENR Composite

YU Xiao-bo, WU You-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, the effect of silane coupling agent KH-792 on the properties of silica/ENR composite was investigated. It was found that ENR could react with silica and silane coupling agent KH-792 by the curing behavior test and infrared spectrum analysis. The results showed that, the content of bound rubber of ENR compound filled with silica modified by silane coupling agent KH-792 was high, and the cut resistance and wear resistance of the vulcanizates were good. When the mass ratio of silane coupling agent KH-792 and silica was 8%, the best modification effect was obtained.

Key words: ENR; silica; silane coupling agent; cut resistance; wear resistance

固特异 Fuel Max 系列新增 LHS 轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年1月27日报道:

在美国德克萨斯州 Grapevine 举办的 2015 年固特异经销商大会上,固特异轮胎和橡胶公司向北美地区推出了长途高效节能的转向轮胎产品——Fuel Max LHS,如图 1 所示。



图 1 固特异 Fuel Max LHS 轮胎

该轮胎与 2014 年 10 月推出的 Fuel Max LHD G505D 驱动轮胎相互辉映。两款轮胎均通过 SmartWay 认证。

“众所周知,油耗是长途行驶的第一大花销。”固特异商业轮胎系统营销主管 Gary Medalis 说,“对于一个车队,降低运营成本最快捷的方法就是节省油耗,这正是我们 Fuel Max LHD G505D 和 Fuel Max LHS 轮胎组合的设计初衷之所在,同时也能车队带来其他好处。”

除燃油效率外, Fuel Max LHS 轮胎还具有以下特点:特有的多层胎面胶配方可促进胎面均

匀磨损,保证翻新前足够长的行驶里程;穿透保护可防止碎石刺穿(提高胎体可翻新性);钢丝帘布层和胎体组合可提高强度和耐久性。

该 LHS 轮胎不会取代同样采用 Fuel Max 技术的固特异 399A 转向轮胎。商业产品营销总经理 Brian Buckham 称, LHS 轮胎在其他方面也具有与 399A 相同的性能,包括胎面耐磨损性能。

2015 年第 4 季度固特异将通过推出 Fuel Max LHT 挂车和 Fuel Max RSA 区域全轮位轮胎完成整个产品系列。它们同样将获得 SmartWay 认证。

固特异将提供配套的 Fuel Max LHT 翻新胎面,目前已有一款可供 LHD 轮胎使用。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

一种硅基导电橡胶

中图分类号 TQ336.4⁺3 文献标志码 D

由青岛承天伟业机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN 103436022A,公开日期 2013-12-11)“一种硅基导电橡胶”,涉及的硅基导电橡胶配方为:硅橡胶 10~15,炭黑 15~30,氧化锌 5~10,硬脂酸 2~5,莱茵散 10~20,导电石墨 5~10,松香 1~5,硫黄 3~8。该硅基导电橡胶可以增加产品的光洁度,同时提高产品的耐热氧老化、耐臭氧老化、耐酸碱及耐油性能,克服了弹性差、变形大的缺点,且无毒无味。

(本刊编辑部 赵敏)