

产品应用

硅烷偶联剂在浅色填料中的应用

聂素青, 王 懿

(中橡集团炭黑工业研究设计院, 四川 自贡 643000)

摘要: 综述硅烷偶联剂在浅色填料中的作用机理、适应性、使用方法以及各种偶联剂在不同橡胶制品中的应用。

关键词: 硅烷偶联剂; 浅色填料; 表面改性; 橡胶制品

1 前言

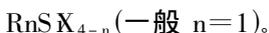
随着橡胶工业的发展以及各种不同生产工艺、加工助剂的开发, 浅色填料的使用愈来愈广泛, 性能也逐步提高, 在某些方面甚至已达到或超过了炭黑的性能。浅色填料以其原料丰富, 来源广泛, 价格低廉, 某些方面有着炭黑不可替代的作用而日益受到人们的重视, 并已发展成为一个品种极其多样的门类, 成为橡胶工业中具有重要地位的基础原材料。

浅色填料的品种很多, 人们熟知的有白炭黑、陶土、碳酸钙、滑石粉等。这些原材料大量应用于胶管、胶带, 轮胎、鞋类, 橡胶杂质之中。浅色填料大都由硅酸盐构成, 没有炭黑那样复杂的结构, 且粒子表面覆盖有相当活泼的硅醇基 ($-\text{Si}-\text{OH}-$)。与炭黑相比, 浅色填料与通用聚合物极不相容, 它们之间的结合力非常弱, 微粒之间也趋于相互聚集, 因此它们对橡胶的补强作用是很弱的, 大多数情况下只起填充作用。浅色填料的这些固有缺点决定了它们不能应用于高性能制品中。随着技术水平的提高, 人们采用多种手段对浅色填料进行改性, 如提高浅色填料的细度, 用脂肪酸进行改性, 增强与橡胶的结合力等, 也有以硅烷偶联剂对填料进行改性的。其中, 后者已工业化应用, 是一种重要且有效的改性手段。

2 硅烷偶联剂在浅色填料中的作用机理

2.1 有机硅烷偶联剂的结构

有机硅烷是一类品种很多、效果也很显著的化学改性剂, 其分子结构的通式可表示为:



偶联剂分子中一般都含有 3 个可水解基团 X 及一个反应性基团 R, 可水解基团能与填料表面的羟基发生水解缩合, 而反应性基团 R 则与橡胶及其它高聚物发生化学反应而结合, 起着一种“桥梁”的作用, 把填料与高分子材料结合起来, 从而大大提高高分子对浅色填料的“湿润性”, 增强浅色填料的补强性。

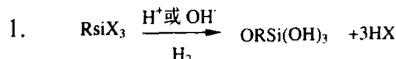
R 基团及 X 基团的种类依偶联剂品种不同而不同, 有机反应基团的种类有如下几种:

1 R 基团的种类: 氨基 $-\text{NH}_2$, 乙烯基 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 巯基 $-\text{SH}$ 。

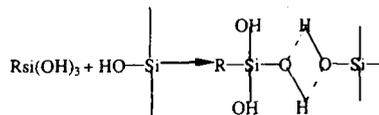
2 可水解的极性基团 X 的种类: 卤素原子 $-\text{Cl}$ 甲氧基 $-\text{OCH}_3$, 乙氧基 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 。

2.2 有机硅烷偶联剂的作用机理

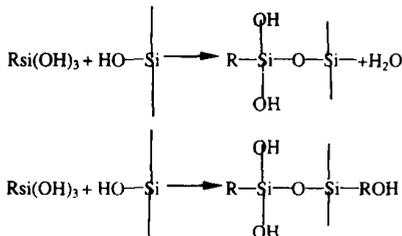
2.2.1 可水解基团 X 与填料表面的作用机理



2 以氢键形式和固体表面键合



3 缩合作用



偶联剂并不是以单分子层与填料表面结合,

而是形成了明显不同的3层:最外层为物理吸附的偶联剂水解层,次外层为化学吸附的硅烷偶联剂水解物最内层是单分子覆盖层,与填料表面的化学结合最牢固。最外层的硅烷虽不溶于苯,但经冷水冲洗便可除去。化学吸附的次外层硅烷需在沸水中萃取3~4h方能基本解吸,而内层硅烷结合最为牢固,即使在沸水中经3~4h萃取处理后,仍结合十分牢固。化学吸附层和内层偶联剂是填料与橡胶之间结合的至关重要的过渡层。

2.2.2 反应性基团 R 与高分子的作用

偶联剂中 R 基团的反应活性影响对填料与橡胶的偶联作用。一般来说活性越大,与橡胶的反应程度也就越大,偶联效果也就越好。如甲基丙烯酰基的活性比乙烯基的大,因而含有前者的偶联效果就大于含有后者的。另外, R 基团对聚合物的反应是有选择的,如氨基与环氧基易与聚氨酯橡胶反应,乙烯和甲基丙烯酰氧基易与过氧化物、金属氧化物体系的橡胶反应,而巯基对大多数硫黄硫化体系的橡胶偶联效果最好。

3 使用硅烷偶联剂的作用

3.1 增强浅色填料与橡胶的相容性,提高浅色填料对橡胶的补强作用

如前所述,由于浅色填料表面的化学组成使其与大多数橡胶不相容,即使采用超细粉碎,提高填料与橡胶的接触面积的效果也是有限的。而硅烷偶联剂由于其独特的结构而成为橡胶与填料间的“桥梁”,提高了填料对橡胶的相容性和分散性,从而表现为橡胶模量的提高、强力的增加和耐磨性的提高。

3.2 调整硫化速度,消除浅色填料对硫化体系的影响

白炭黑和硅酸盐(包括陶土、滑石粉等浅色填料)表面的硅醇基含活泼氢原子,能与各种化学基起反应,影响橡胶的硫化反应,尤其是硫黄硫化体系。用于硫黄硫化体系的很多促进剂都含有胺基,而浅色填料的吸附作用或与粒子表面的反应都会减少促进剂及硫化剂的量,降低硫化速率和硫化程度。在加入硅烷偶联剂后,由于它对填料的改性作用,与填料表面的硅反应基生成牢固的键,另一端与橡胶分子结合,减少了束缚硫化体系中的组分的倾向,提高了硫化速率和硫化程度。

3.3 消除浅色填料在橡胶中的结构化倾向,降低门尼粘度

浅色填料表面易通过氢键吸附水分,并能促进填料间网络的形成,使胶料在加入浅色填料后粘度迅速增大,生热大,机器过载而无法加工,或是胶料在停放过程中变得坚硬,为后续加工带来困难。而经硅烷改性处理后,减弱了相邻粒子的亲和力,减弱了胶料结构化的倾向,这对改善某些填充量大的胶料的加工工艺性和安全性是非常重要的。例如某胶辊配方填充白炭黑达90份以上,工艺性差,炼胶负荷大,生热大,易破碎,自粘性差,成型困难,加 Si 69 后,门尼粘度下降 50%,从而使加工得以顺利进行,并且提高了成型性和自粘性。

3.4 其它

某些硅烷偶联剂,如 Si 69 本身含有硫原子,可直接参与硫化反应,弥补高温长时间硫化对胶料物性的影响,提高胶料的抗硫化返原性,如所谓的平衡硫化体系即是,已用于工程轮胎等大型硫化制品,可克服制品经长时间硫化造成的交联密度下降,物性降低的缺点。选择适当的硅烷偶联剂还可提高制品的介电性,绝缘性和耐低温性。一些偶联剂还可用作增粘剂和粘合剂,如 A-151、KH-559、KH-560 等都含有 3 个水解基团,反应中水解成硅醇,硅醇不稳定,极易与玻纤或金属表面羟基缩合脱水而偶联,从而将胶料与被粘材料粘接起来。

4 硅烷偶联剂的适应性

硅烷偶联剂由于其结构的差异而对不同的橡胶或交联体系具有选择性。如 A-151、A-174、KH-550、KH-580、KH-590 各一份,加入含 50 份沉淀法白炭黑的天然橡胶中,性能无明显变化。在丁腈橡胶中,采用硫黄硫化体系,以含硫偶联剂如 KH-580、KH-590、A-1893 改性效果较好。含硫偶联剂对过氧化物硫化体系有较好效果,特别对降低压缩永久变形和提高耐老化性有效。含不饱和烯烃或丙烯酰胺基团的偶联剂,如 KH-570、Y-4302、A-151、A-172 等对过氧化物体系效果较好。有的偶联剂对饱和型或无官能团聚合物缺乏足够的反应性,改性效果差。有的硅烷偶联剂会缩短胶料的焦烧时间,影响加工安全性,在配方设计时应加以考虑。此外,硅烷偶联剂对干燥填料的偶

联效果差,对炭黑无明显改性作用,这些也是在使用时应注意的。

5 硅烷偶联剂的使用方法

一是用偶联剂事先对填料粒子进行表面化学改性处理,制备表面活化的填料,再混于胶料中;二是将偶联剂与填料同时混于橡胶中,在硫化过程中将填料和橡胶结合起来,提高补强性。

6 硅烷偶联剂的应用

6.1 胶鞋

浅色填料广泛应于制鞋行业,主要起填充和改善胶料加工性能的作用。但在高档鞋类生产中,如浅色、彩色和透明鞋底,由于大量使用无自补强性的 SBR、BR 等合成橡胶,则必须对所使用的沉淀法白炭黑、碳酸钙、超细滑石粉等进行改性,以提高胶料的耐磨性、硬度、拉断强度和撕裂强度等性能(配方实例见下表)。

表 偶联剂在鞋底配方中的应用

原材料	耐磨配方	耐磨止滑配方	一般鞋底配方	透明鞋底
BR	60	60	60	60
NR	15	15	0	10
NBR	25	0	0	0
SBR	0	10	40	30
BIR	0	15	0	0
白炭黑 Z175Gr	42	35	60	45
石蜡油	2.5	3.0	15	8
聚乙醇 4000	1.0	1.0	3	2.5
活性氧化锌	3	3	4	3
硬脂酸	1.5	1.0	2	1
偶联剂 Si69	2	0	1	0
偶联剂 A-189	0	0.8	0	0.5
防老剂 BHT	1.0	1.0	1.5	1
加工助剂	3	2	4	0
促进剂 DM、M、TMTD	1.8	1.5	2	2
不溶性硫黄	2.2	1.8	2	2.2
色母胶	3	3	5	0

6.2 轮胎

偶联剂在轮胎行业中的应用主要是对所使用的白炭黑进行改性。白炭黑因其独特的结构和表面化学特性,在轮胎工业中有广泛的应用,其范围包括载重轮胎、轿车轮胎、农用轮胎等。

传统上,白炭黑多用于载重轮胎的胎面和钢丝带束层胶料中,以提高胎面的抗撕裂性能和橡胶与帘线的粘合性能。白炭黑如不经偶联剂处

理,与橡胶的结合性较差,物性不佳,工艺性不好;加入偶联剂后与炭黑并用,在基本不改变配方的硫化特性和加工性能的情况下,胶料的拉断伸长率、撕裂强度、抗崩花掉块性、压缩生热和回弹性均有所改善;随着白炭黑用量的增大,动态性能明显改善,但耐磨性有所降低,可通过调整炭黑品种和用量来解决。典型的载重轮胎胎面胶配方为:生胶 10Q 炭黑 N234 3Q 炭黑 N110 15 白炭黑 Z175Gr 15 芳烃油 5 硬脂酸 3.3 偶联剂 X50S 2.6 防老剂 6PPD 1.5 防老剂 TQ 1.5 防焦剂 PVI 0.15 促进剂 CBS 1.5 氧化锌 3 硫黄 1.4。

白炭黑在高速子午线轮胎方面的用量有快速增长的势头。当前由于能源短缺和石油价格上涨,能源问题日益严峻,各国都把能源问题上升到国家战略的高度来抓,而汽车的环保节能是一个重要的议题。随着轮胎向节能环保、舒适安全、高速化、子午化的发展,白炭黑在轮胎行业中的地位日益重要。研究发现,炭黑通过并用白炭黑后,在降低滚动阻力,提高抗湿滑和抓着性方面表现出优异的性能,这对于汽车的节能和安全是至关重要的。因此,大量使用白炭黑,全部或部分取代炭黑的所谓“绿色轮胎”就成了当前研究的热门,代表了轮胎工业的发展方向。米其林、普利司通等世界知名企业目前已有产品问世。据统计,欧洲和美国 1998 年仅“绿色轮胎”白炭黑的用量就达 6 万吨之多。而要解决白炭黑与橡胶的结合性和在胶料中的分散性,硅烷偶联剂是不可缺少的重要配合剂。典型的“绿色轮胎”配方为:SSBR 75 5 BR 25 高分散白炭黑 Z1165MP 8Q 偶联剂 TESPT 6 芳烃油 3Q 活性氧化锌 3 硬脂酸 1; 微晶蜡 1; 不溶性硫黄 1.7; 促进剂 CBS 1.7; 促进剂 DPG 2 防老剂 6PPD 2。

6.3 胶辊、胶带、胶管等制品

白炭黑、碳酸钙、滑石粉等浅色填料大量用于印刷胶辊、碾米胶辊、纺织胶辊、造纸胶辊、输送带、传动带、胶管等,起着填充和改善胶料物理性能,改善加工工艺的作用。浅色填料经硅烷偶联剂处理后,可增强与橡胶的结合,提高分散性,增强补强性,提高物理机械性能,降低门尼粘度,改善加工性能,这对胶辊胶料的挤出缠绕和胶管、胶管的挤出压出是非常重要的。(下转第 17 页)

表 2 小配合试验结果

项目	生产配方		试验配方	
硫化条件 (143°C×min)	10	12	10	12
拉伸强度 MPa	10	10.1	10.8	10.2
拉断伸长率 %	485	500	495	445
300%定伸应力 MPa	5.3	5.3	5.6	6.1
拉断变形 %	30	30	32	28
邵氏 A 型硬度 度	65	66	68	68
回弹率 %	29	28	29	30
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	51.2	62.8	71.2	72
100°C×24h热空气老化后				
拉伸强度 MPa	8.4		8.9	
拉断伸长率 %	315		270	
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	46.9		39	
老化系数	0.55		0.45	

表 3 大配合试验结果

项目	生产配方		试验配方	
硫化条件 (143°C×min)	10	12	10	12
拉伸强度 MPa	7.8	7.9	7.4	6.9
拉断伸长率 %	365	365	360	370
300%定伸应力 MPa	6	6	5.9	5.4
拉断变形 %	18	19	18	19
邵尔 A 型硬度 度	64	66	67	68
弹回率 %	32	33	34	35
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	40.6	41.3	41.1	34.2
100°C×24h热空气老化后				
拉伸强度 MPa	6.6		6.1	
拉断伸长率 %	205		210	
撕裂强度 (kN·m ⁻¹)	33.3		31.5	
老化系数	0.48		0.48	

从大配合试验结果来看, 试验配方与生产配方相比较, 拉伸强度、拉断伸长率和 300%定伸应力性能基本相当, 硬度稍高, 老化性能略差, 但其性能可以满足产品性能要求。与小配合试验结果基本保持一致。

2.4 经济效益分析

按照目前的价格, 复合活性氧化锌比间接法氧化锌每吨约便宜 8000 元, 经济效益显著。

3 结论

1. 在垫带胶配方中以复合活性氧化锌等量代替间接法氧化锌, 可以满足产品性能要求。
2. 可以降低胶料成本, 具有显著的经济效益。

▲米其林航空轮胎公司近日获得一项价格至少为 3.684 亿美元的巨额合同, 向美国军队、空军和海军提供其品牌轮胎。 苏 博

固特异出售其轮胎帘子布业务

固特异轮胎橡胶公司近日宣布, 在今年一季度公司将完成其轮胎帘子布业务的转让, 将其转让给韩国晓星公司。这次转让包括固特异下属的 4 家轮胎帘子布厂, 分别位于巴西、美国和卢森堡, 雇员 1000 名。4 家轮胎帘子布厂的转让金额为 8000 万美元, 作为转让协议的一部分, 晓星公司将在未来 5~10 年里供给固特异公司价值 32 亿美元的轮胎帘子布。 梁金兰

锦湖飞机轮胎获美国 FAA 批准

韩国锦湖轮胎公司生产的民用飞机轮胎已经通过美国联邦航空管理局 (FAA) 的各项安全标准。这为该公司的飞机轮胎大量出口美国市场铺平了道路。

为其喷气式飞机用轮胎获得国际正式批准, 该公司自 2005 年 3 月起一直与韩国的建设和交通部共同工作, 磋商轮胎的设计和生问题。该公司的民用飞机轮胎的质量在没有获得国际认可之前是很难出口的。过去, 该公司仅有军用飞机轮胎获准在国际市场上销售。 郭 贻

(上接第 13 页)

7 结语

硅烷偶联剂改性浅色无机填料是一种行之有效的改性方法, 它不仅能大大提高浅色填料补强胶料的力学性能, 而且可以显著改善胶料的加工性能, 消除浅色填料对硫化速度、交联程度的影响, 防止硫化返原, 还可以提高胶料的介电性能和低温性能, 提高与金属的粘合能力, 甚至单独作为粘合剂使用, 是一种用途广泛、性能优良的改性材料。但是也应当注意到, 硅烷偶联剂价格较为昂贵, 且对橡胶种类和硫化体系具有选择性, 对胶料的焦烧性能有一定的影响, 对干燥浅色填料、灰黑及饱和、无官能团聚合物缺乏足够的反应性。只有掌握了这些特点, 才能充分发挥硅烷偶联剂的改性作用。

参考文献: 略