

我国含硫硅烷偶联剂的生产与应用

王 灿, 阮少阳, 尹 超

(荆州江汉精细化工有限公司, 湖北 荆州 434005)

摘要: 阐述含硫硅烷偶联剂 Si69 和 Si75 的化学结构和作用机理, 分析固体含硫硅烷偶联剂和液体含硫硅烷偶联剂在生产和使用中的特点, 介绍 2 种具有技术优势的新型硅烷偶联剂 NXT 和 VP-Si-363。

关键词: 含硫硅烷偶联剂; 偶联剂 Si69; 偶联剂 Si75; 偶联剂 NXT; 偶联剂 VP-Si-363

在橡胶工业中, 为提高复合材料的性能通常需要填充大量无机填料进行补强, 炭黑和白炭黑是常用的补强剂, 其中白炭黑具有粒径小、比表面积大的优点, 在降低轮胎滚动阻力和提高抗湿滑性能等方面比炭黑更具优势。但白炭黑也存在一些不足: 首先, 白炭黑与烃类橡胶在化学性质上存在显著差异, 相容性很差; 其次, 白炭黑表面含有大量极性的羟基基团, 在氢键的作用下很容易发生团聚, 使得其在胶料中的分散性很差, 严重影响胶料的加工性能和力学性能。为了提高白炭黑在胶料中的分散性, 常用的方法是在胶料中加入硅烷偶联剂对其进行表面改性。

硅烷偶联剂是一种含有性质不同的双官能团的有机化合物, 分子中既含有亲无机材料的官能团, 也含有亲有机材料的官能团, 因此硅烷偶联剂可在无机物质和有机物质的界面之间架起分子桥, 把 2 种性质悬殊的材料连接在一起, 增加材料之间的黏合强度, 提高复合材料的性能。硅烷偶联剂已成为现代有机高分子工业、复合材料工业及相关高技术领域中不可缺少的配套化学添加剂。橡胶工业中主要使用的是含硫硅烷偶联剂, 因其可以有效提高白炭黑与橡胶之间的相容性, 改善胶料的加工性能, 降低胶料的门尼黏度、生热和滚动阻力, 提高硫化胶的耐磨性, 目前白炭黑-含硫硅烷偶联剂补强体系在橡胶工业中得到了广泛应用, 特别是随着绿色轮胎概念的不断推行, 白

炭黑的用量越来越大, 含硫硅烷偶联剂的需求量也随之不断增大。

过去 10 年, 我国硅烷偶联剂, 特别是含硫硅烷偶联剂生产企业发展迅速, 生产规模、技术水平、产品质量都得到了迅速提高。目前我国已经成为世界重要的含硫硅烷偶联剂生产基地, 形成了江西宏柏化学科技有限公司、荆州江汉精细化工有限公司、南京曙光化工集团有限公司 3 家规模较大的生产企业, 年生产能力达到 4.0 万 t (以液体产品计), 2010 年销售量超过 3.0 万 t, 产品覆盖各主要轮胎市场, 占全球市场的份额估计已超过 30%。

1 化学结构和作用机理

目前常用的含硫硅烷偶联剂主要有双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(Si69)和双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-二硫化物(Si75) 2 种, 其分子结构式如图 1 所示。

在橡胶混炼的过程中, 含硫硅烷偶联剂两端的乙氧基与白炭黑表面的硅羟基产生化学键合, 硅烷偶联剂分子在白炭黑表面富集成膜, 使白炭黑的表面由极性向非极性转化, 从而提高了白炭黑与橡胶的相容性, 促进了白炭黑分散, 如图 2 所示。

在接下来的硫化过程中, 含硫硅烷偶联剂分子中的四硫键或二硫键先与硫黄反应形成多硫键, 多硫键断裂后参与橡胶的硫化交联。这样, 含

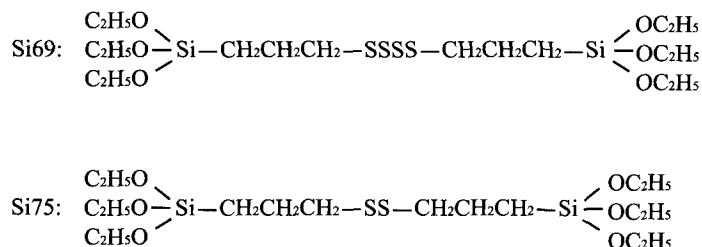
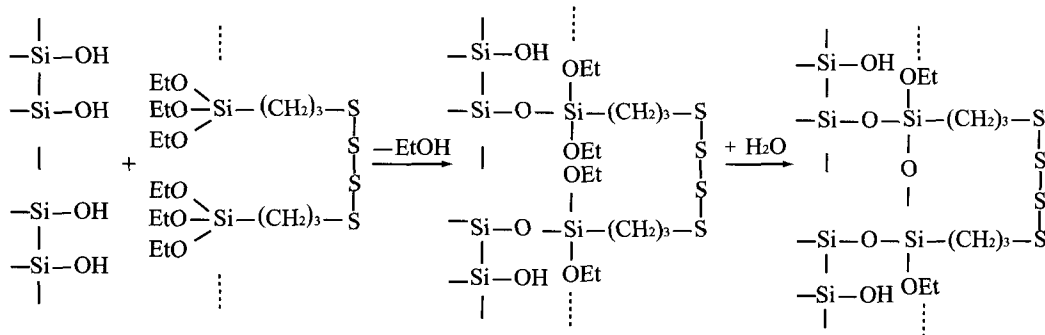


图1 Si69和Si75的化学结构式



Et为乙基。

图2 白炭黑与含硫硅烷偶联剂的作用示例

硫硅烷偶联剂通过化学键将白炭黑与橡胶连接在一起,最终结果是白炭黑与橡胶的结合力大大加强,随之胶料的模量、耐磨性和拉伸强度都得到提高。因此,含硫硅烷偶联剂在橡胶中起到分散剂、硫化剂、润湿剂等多重作用。

从化学结构看, Si69与Si75的区别在于硫原子数量不同,这决定了二者在使用方法与性能上的差异。Si69是应用最早、用量最大的硅烷偶联剂,分子中含有4个硫原子,在橡胶硫化过程中,分子中四硫烷基团的交联速度与硫黄的还原速度大体相同,这使胶料具有抗硫化返原性。Si69在白炭黑填充胶料中具有助分散和助硫化2种功效,可以显著提高胶料的硬度、拉伸强度、定伸应力和撕裂强度。1973年德固赛(Degussa)公司首次将Si69用作增黏剂,随后又发现将它应用在雪地轮胎中可以明显提高轮胎的抓着力,该产品迅速在轮胎工业中大量使用。但正是由于Si69分子结构中含硫键过多,因此其胶料存在高温下易焦烧、析出硫黄、橡胶硫化不均匀的缺点。为了提高硅烷偶联剂在高温混炼时的稳定性,减少多硫

键的断裂重排,又开发出双官能团二硫有机硅烷Si75,其特定的硫链分布使其具有较好的高温稳定性,避免了高温混炼过程中多硫硅烷产生游离硫(使胶料提前硫化)。Si75在橡胶中还可以均匀分散,改善胶料的加工性能,使胶料获得极好的低生热和低滚动阻力等性能。

2 传统产品的生产与应用

2.1 固体含硫硅烷偶联剂

固体含硫硅烷偶联剂俗称含硫硅烷偶联剂颗粒料,按产品形态分为柱状和粒状2种。柱状颗粒料是将液体硅烷偶联剂与干法造粒炭黑按一定比例在密炼机中混合均匀后,通过螺杆挤出机挤出切粒,螺杆挤出机的出口直径和挤出速度控制柱状颗粒料的直径与长度;由于含硫硅烷偶联剂对炭黑的黏合能力有限,通常还需要在配方中加入一定量的黏合剂或聚合物,以维持产品外形结构的稳定性。粒状颗粒料是将液体硅烷偶联剂与湿法造粒炭黑在双螺旋混合机中混合,液体被炭黑颗粒吸附而聚集造粒,再分筛得到一定粒径范

围的颗粒产品,粒径过大或过小的产品循环返回混合机重新造粒。

目前,国内轮胎市场主要使用固体含硫硅烷偶联剂,这可能与20世纪80—90年代引进意大利倍耐力Zero Gradi子午线轮胎技术和设备有关。固体含硫硅烷偶联剂主要优点在于:固体产品称量和投料更方便;分散在炭黑颗粒中,可以有效的防止硅烷偶联剂在密炼初期发生水解自缩合现象,有利于硅烷偶联剂均匀分散;可以一次性投入密炼机中,不需要缓慢投料。但固体含硫硅烷偶联剂的生产与使用也存在如下一些缺点。

(1)生产成本低。固体含硫硅烷偶联剂的成本比液体含硫硅烷偶联剂更高。固体硅烷偶联剂的载体是炭黑,其在生产和应用过程中与硅烷偶联剂之间并不发生化学反应,在胶料中的用量和作用也远不及在配方中单独添加的炭黑填料。对于生产厂家而言,固体硅烷偶联剂的混合过程增大了工作量;为保证炭黑的清洁使用需要较大的厂房与更多的设备;国内市场的炭黑通常含一定量的水分,容易导致含硫硅烷偶联剂水解缩合,影响使用效果,所以在生产过程中还需要增加炭黑烘干工艺,以保证固体硅烷偶联剂的储存稳定性;在炭黑采购价格、产品运输费用等方面,固体含硫硅烷偶联剂的成本比液体含硫硅烷偶联剂更高。

(2)质量控制困难。固体硅烷偶联剂精确的质量检测需要用溶剂将液体成分从颗粒料中完全抽提出来,按除去溶剂后硅烷偶联剂实际质量进行配合检测。轮胎厂家通常在固体硅烷偶联剂的质量检测方面相对粗略,主要通过配方试验对产品质量进行验证和跟踪,但配方试验存在一定波动性。一些厂家利用这点将硅烷偶联剂在颗粒料中的混合比例减小,不严格控制液体硅烷偶联剂合成工艺,或者在粒状颗粒料生产中略去湿法造粒炭黑的烘干工艺,这些都使颗粒料非常容易出现问题。另外,在柱状颗粒料生产过程中,在配方控制不好的情况下容易导致挤出颗粒成型困难,一些厂家在粒料挤出之后增加晾干或者烘干工艺以得到外形稳定的颗粒,这个过程实际上是利用颗粒料表面的硅烷水解自缩合反应,结果形成很多在胶料中分散困难的硅氧烷

聚合物,使固体硅烷偶联剂的使用效果受到很大影响。

2.2 液体含硫硅烷偶联剂

因为上述存在的问题以及绿色轮胎胶料配方中炭黑用量的减小,固体硅烷偶联剂在世界主要轮胎厂家中的使用比例不断降低,目前估计已经不超过20%。过去固体硅烷偶联剂用量较大的意大利倍耐力公司也已经从6年前开始逐步淘汰固体硅烷偶联剂,转而使用液体硅烷偶联剂,其在我国山东兖州的工厂添购新密炼机后,液体硅烷偶联剂的使用比例已经超过50%。

国内液体含硫硅烷偶联剂的生产经历了从无水体系到水相体系的转变,质量不断提高且成本不断下降。无水体系的生产工艺是先生成无水多硫化钠,将多硫化钠与3-氯丙基三乙氧基硅烷在乙醇中通过缩合反应得到含硫硅烷、氯化钠与乙醇的混合物,再经氯化钠过滤、活性炭脱色和乙醇蒸馏得到产品。此工艺中,无水多硫化钠的质量优劣是影响产品质量的关键因素,其生产方法主要有金属钠与硫黄反应法、硫化氢经乙醇钠吸收后与硫黄反应法、硫化钠与硫黄高温烧制法。考虑到生产成本和安全控制技术的因素,国内厂家常用的是硫化钠与硫黄高温烧制法。此工艺的缺点在于生产过程污染严重,安全性不高,产品收率低,成本高。特别是无水多硫化钠容易吸潮,整个反应体系强碱性的环境会导致Si69在生产过程中发生水解,严重影响产品质量。另外,高温烧制多硫化钠过程中硫黄的挥发量难以控制,导致产品中硫链分布的波动特别大。

水相体系的生产工艺是将硫黄与硫化钠在水溶液中反应制得多硫化钠,然后在溶液中加入相转移催化剂和缓冲剂,再滴加3-氯丙基三乙氧基硅烷直接反应得到硅烷粗品,通过相分离、干燥、过滤得到合格产品。水相法生产工艺因为不需要预先烧制多硫化钠,不需要使用有机溶剂,在安全环保和成本控制上极具优势,目前已成为国内厂家的主要生产方法。但此工艺在条件控制上相对无水体系要复杂得多,首先硅烷偶联剂遇水容易发生水解自聚,水相体系条件控制不好的情况下产品会发生严重的水解,甚至得不到产品。其次,

水相工艺引入了更多的反应物,包括相转移催化剂、缓冲溶液、干燥剂等,在相分离过程中,油相中容易残存过多杂质,导致最终产品因杂质过多发生变色、沉淀等质量问题。最后,减少多硫化物遇缓冲溶剂生成的硫化氢残留也是工艺控制中的难点。

轮胎厂家在液体含硫硅烷偶联剂的质量检测中,最好配置高效液相色谱仪以检测产品的硫链分布和水解物含量,增加简单的烘烤试验,以检测产品的耐变色性能(催化剂残留量控制),同时增加醋酸铅试纸以检测产品的硫化氢含量。国内厂家通过对水相法生产工艺的研发和改进取得了非常好的成绩,目前我国 Si69 与 Si75 的产品质量已经达到了国际先进水平。

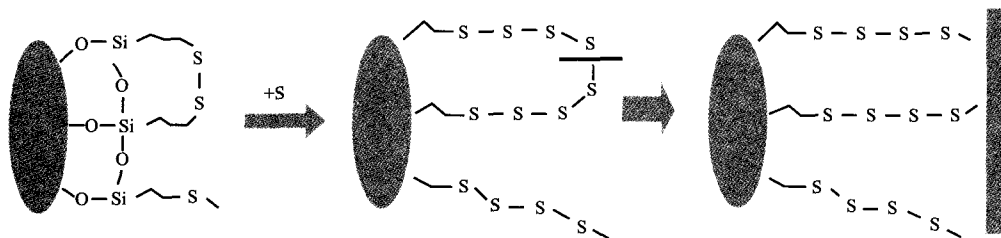


图3 硅烷偶联剂胶料硫化过程示意

在混炼工艺上, Si69 和 Si75 存在一定差别。因为 Si75 的含硫量低, 高温混炼时焦烧温度更高, 焦烧时间更长, 故使用 Si75 可以提高混炼温度, 延长混炼时间。在市场上, Si69 和 Si75 的选择更多在于轮胎厂家对生产成本的平衡考虑。因为 Si75 比 Si69 少 2 个硫原子, 所以 Si75 的合成收率较低, 产品成本比 Si69 高大约 12%, 但因为 Si75 可以使用更高的密炼温度, 在密炼过程中的能耗和时间成本又相对较低。Si69 和 Si75 胶料性能在配方设计合理的情况下区别不大, 世界五大轮胎企业中, 米其林和倍耐力主要使用 Si69, 固特异、普利司通和大陆公司主要使用 Si75, 这些企业都能生产出高质量高性能的轮胎产品就是一个例证。

3 新产品

虽然 Si69 和 Si75 可以为混炼胶提供优异的补强性能, 但同时也都存在明显的缺点, 在混炼温度较高时, Si69 和 Si75 分子中的多硫键可能发生

虽然液体含硫硅烷偶联剂在质量控制和生产成本上相对固体产品更具优势, 但其在使用上要复杂一些, 因为硅烷偶联剂加入胶料后除了与白炭黑表面的羟基反应之外, 还容易发生水解自聚合反应, 所以液体硅烷偶联剂不能一次性加入密炼机中, 需要在混合过程开始后通过进料泵缓慢进料。

在液体硅烷偶联剂的使用上, Si69 和 Si75 的选择应视生产条件而定。从分子结构上看, Si69 与 Si75 的结构基本一致, 区别是 Si75 的硫链短。在橡胶硫化的过程中, 无论 Si69 还是 Si75, 首先是硫链断开与硫黄反应使硫链增长, 增长的硫链再参与橡胶的硫化(如图 3 所示), 二者在硫化中的区别只是硫链加硫的速度不同, 最终的偶联效果是基本一致的。

断裂, 参与硫化反应, 导致胶料焦烧。因此, 存在胶料混炼时间长、混炼段数多、胶料因焦烧而产生次品等缺陷。另外, Si69 和 Si75 在使用时会水解脱去乙醇, 高温混炼时乙醇会快速气化导致橡胶气孔率增大。要解决上述问题, 必须开发新型含硫硅烷偶联剂, 在改善胎面胶的加工性能的同时又能提高胎面胶的物理性能。理想的硅烷偶联剂应该具有高效能、低挥发性、高分散性、低成本的特点。

目前, 世界上已经出现的新型含硫硅烷偶联剂产品有 GE 公司推出的 3-(辛酰硫基)丙基三乙氧基硅烷(NXT)和德固赛公司开发的硅烷 VP-Si-363。

3.1 NXT

NXT 的化学名称为 3-(辛酰硫基)丙基三乙氧基硅烷, 其分子结构式如图 4 所示。

NXT 是一种封端型巯基硅烷偶联剂。众所周知, 巯基硅烷偶联剂具有优良的补强性能, 可以使白炭黑与橡胶理想的结合, 但是其分子中的巯基具有很强的反应活性, 会引起混炼胶的早期焦

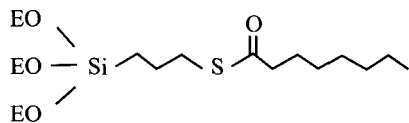


图4 NXT的分子结构式

烧,不能用传统加工方法加工,因此限制了巯基硅烷偶联剂的应用范围。NXT的辛酰基封闭了分子中活性较强的巯基,这使得在加工过程中硅烷与橡胶的反应活性较低,有利于高温混炼,可以避免胶料黏度增大或发生早期硫化。混炼开始阶段,NXT与白炭黑表面的羟基结合,白炭黑粒子亲水性下降,长链的辛酰基通过位阻效应可以防止白炭黑粒子附聚,使其可以均匀的分散到橡胶中。混炼结束阶段和硫化期间,通过加入助剂脱去分子中的辛酰基产生可以迅速与橡胶结合的巯基硅烷。因此与Si69和Si75相比,NXT既表现了优异的补强性能,又避免了高温混炼过程中早期硫化的问题。

3.2 VP-Si-363

VP-Si-363分子中有1个与橡胶反应的自由巯基,1个与白炭黑表面羟基反应的乙氧基,以及2个聚合的两亲性取代基,聚合取代基由极性的聚醚和非极性的烷基组成。

VP-Si-363的分子结构式如图5所示。

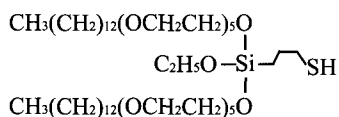


图5 VP-Si-363的分子结构式

混炼过程中乙氧基水解使硅烷以共价键结合到白炭黑表面,由于体积庞大的聚合取代基的立体位阻效应,反应速率可能降低;但另一方面,聚合取代基中的极性聚醚会促进乙氧基与白炭黑的快速反应。白炭黑表面的硅羟基被非挥发性的长链取代基屏蔽,使白炭黑具有极好的疏水性。巯基主要对硅烷和聚合物链的有效偶合发挥作用,以提高胶料性能。Si69对硅烷-聚合物偶合的促进效率为50%,但自由的巯基可对硅烷-聚合物偶合的促进效率为100%,因此相对于Si69,只需

要一半用量的VP-Si-363就可以达到相同的效果。由于长链特性的屏蔽效应,含自由巯基的硅烷偶联剂胶料焦烧现象会受硫化体系和硅原子上的聚合取代基的影响,如图6所示。另外,VP-Si-363分子中的聚合取代基不具有挥发性,与Si69相比挥发性有机化合物(VOC)排放量减小了60%,同时也降低了胶料的气孔率,提高了胶料性能。

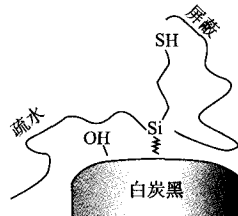


图6 硅烷偶联剂VP-Si-363屏蔽作用示意

从分子结构看,NXT是对硅烷的有机端基团进行改性的产品,VP-Si-363是对硅烷的无机端基团进行改性的产品,这2种新型硅烷偶联剂在性能上比Si69和Si75都有所提高。虽然NXT和VP-Si-363这2种产品很早就问世,但是目前还没有大规模应用,原因主要有2点:一是生产成本高,这2种产品在合成过程中必须使用市场价格一直居高不下的3-巯丙基三乙氧基硅烷作为原料,导致NXT和VP-Si-363的生产成本较高;二是轮胎企业在使用NXT和VP-Si-363时需要对照有密炼工艺和设备重新设计或改造,大大增加了企业的使用成本。因此,这2种新产品虽然具有明显的技术优势,短期内却难以形成较大的市场规模。

4 结语

含硫硅烷偶联剂是橡胶工业中不可或缺的功能性助剂,世界橡胶工业的飞速发展对橡胶助剂也提出了更高的要求。目前国内企业在传统含硫硅烷偶联剂合成技术、产品质量和生产规模等方面已经达到一定的水平,初步具备了与国外企业抗衡的能力,但在新产品研发及应用技术开发方面与国外相比依然存在不小的差距。建议在今后的发展过程中,重点对应用技术进行研究,在此基础上进行自主创新,开发使用效果好、生产成本低、环保节能的新型含硫硅烷偶联剂产品。