

硅烷偶联剂对白炭黑填充溴化丁基橡胶/天然橡胶并用胶性能的影响

于晓波^{1,2}, 刘峰^{1,2}, 王小莉^{1,2}, 刘震^{1,2}, 李龙^{1,2}, 赵国^{1,2}

(1. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045; 2. 青岛市轮胎新材料重点实验室, 山东 青岛 266045)

摘要: 试验研究硅烷偶联剂Si69, Si75和KH560对白炭黑填充溴化丁基橡胶(BIIR)/天然橡胶(NR)并用胶性能的影响。结果表明: 随着硅烷偶联剂Si75或KH560用量的增大, 胶料的挤出膨胀率呈增大趋势, 门尼粘度和 $F_{\max}$ 减小, Payne效应减弱, 定伸应力和拉伸强度呈增大趋势, 拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势, 加工性能和老化后耐屈挠性能改善; 硅烷偶联剂Si75和KH560能够明显改善白炭黑填充BIIR/NR并用胶的加工性能和老化后的耐屈挠性能。

关键词: 硅烷偶联剂; 溴化丁基橡胶; 天然橡胶; 白炭黑; Payne效应; 物理性能; 耐屈挠性能

中图分类号: TQ333.6; TQ330.38⁺⁷

文章编号: 2095-5448(2022)03-0131-06

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.03.0131



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑和白炭黑是橡胶工业重要的补强填料^[1-3], 其中白炭黑是优良的白色补强剂, 能赋予胶料较高的拉伸强度、拉断伸长率、弹性、耐热性能和撕裂强度, 在橡胶制品中广泛应用。轮胎工业中对以溴化丁基橡胶(BIIR)为主体材料的轮胎气密层胶的基本要求是具有良好的耐疲劳性能、易加工性、气密性和粘合性能等^[4]。在国内轮胎工业中, BIIR主要采用炭黑作为补强剂。与白炭黑补强胶料相比, 炭黑补强胶料表现出生热大和耐疲劳性能差等缺点; 白炭黑补强BIIR胶料具有良好的工艺性能、力学性能和耐热老化性能^[5]。

白炭黑表面含有亲水性硅醇基团, 这些基团会导致白炭黑粒子聚集, 不易在橡胶中分散, 难以混炼均匀; 同时硅醇基团对促进剂有强烈的吸附作用, 会延迟硫化^[6]。通常在使用白炭黑作补强剂时要加入硅烷偶联剂或多元醇类化合物等, 以改善白炭黑对橡胶的补强效果^[7-8]。

本工作主要研究硅烷偶联剂对白炭黑填充

BIIR/天然橡胶(NR)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR, 牌号2030, 溴质量分数为0.02, 门尼粘度[ML(1+8)125℃]为32, 德国朗盛公司产品; 白炭黑, 牌号1115MP, 确成硅化学股份有限公司产品; 硅烷偶联剂Si69, Si75和KH560, 南京曙光化工集团有限公司产品。

1.2 配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10~120型橡塑密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; ACR2020型毛细管流变仪、MDR-2000无转子硫化仪、MV2000门尼粘度仪和RPA2000加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLB-D 600×600型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; AI-3000型橡胶拉伸试验机、GT-7042-RE型冲击回弹性试验机和GT-7011-D型疲劳试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限

作者简介: 于晓波(1988—), 男, 山东荣成人, 怡维怡橡胶研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事新材料及新工艺的研发工作。

E-mail: yuxb@everi.com.cn

表1 配方

份

组 分	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
BIIR	90	90	90	90	90	90	90	90	90
NR	10	10	10	10	10	10	10	10	10
白炭黑	60	60	60	60	60	60	60	60	60
硅烷偶联剂Si69	3.6	0	0	0	0	0	0	0	0
硅烷偶联剂Si75	0	1	2	3	4	0	0	0	0
硅烷偶联剂KH560	0	0	0	0	0	1	2	3	4
轻质碳酸钙	8	8	8	8	8	8	8	8	8
环烷油	8	8	8	8	8	8	8	8	8
硫黄	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5

注:配方其余组分和用量为氧化锌 4,硬脂酸 1,氧化镁 0.15,烃类树脂混合物 7,C₃石油树脂 4,辛基酚醛增粘树脂 2,促进剂DM 1.3,促进剂DPG 0.6。

公司产品;邵尔A型硬度计,英国华莱士公司产品;WPD-100型屈挠龟裂试验机,江苏新真威试验机械有限公司产品;401A型老化试验箱,江都精艺橡胶机械有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼,一段和二段混炼均采用密炼机。

一段混炼工艺(初始温度为90℃,转子转速为80 r·min⁻¹):生胶→30 s→小料→70 s→2/3白炭黑及硅烷偶联剂→130 s→剩余1/3白炭黑、硅烷偶联剂和油→170 s→提压砣、清扫→190 s→排胶。胶料在开炼机上过辊3次,室温下停放8 h以上。

二段混炼工艺(初始温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹):一段混炼胶→30 s→硫化剂→80 s→提压砣、清扫→110 s→提压砣、清扫→130 s→排胶→在开炼机上打三角包3次,过辊4次,下片。

拉伸、撕裂和疲劳试验试样的硫化条件为170℃×10 min,弹性、硬度和屈挠等试验试样的硫化条件为170℃×15 min。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按相应国家标准进行测试。其中,动态力学性能试验剪切应变扫描条件为:频率 10 Hz,测试温度 60℃,应变

0.1%~60%;毛细管流变仪测试采用直径为2.032 mm、长径比为16的毛细管口型,剪切速率为3.08~615.16 s⁻¹;直观的挤出胶料表面光滑程度按照经验分A,B和C三级,如图1所示;胶料的挤出膨胀率为橡胶挤出制品尺寸相对于口型尺寸的偏离程度,常用下式计算^[9]。



A级 B级 C级

图1 挤出胶料表面光滑程度分级

$$b = \frac{D_0 - D}{D} \times 100\%$$

式中 b ——挤出膨胀率;

D ——口型尺寸;

D_0 ——挤出制品尺寸。

2 结果与讨论

2.1 加工性能及硫化特性

胶料的挤出行为可以采用毛细管流变仪研究,胶料在料筒内经加热变为熔体,在柱塞高压下被强迫从毛细管挤出,由此测量胶料的粘弹性,评价胶料的加工性能,为胶料的混炼、挤出、成型提供指导意义。毛细管挤出试验结果如图2—5和表2所示。

从图2和3可以看出:随着剪切速率的增大,采用不同硅烷偶联剂的胶料剪切粘度均呈降低趋势,属于剪切变稀现象;挤出膨胀率均呈增大趋势,这是因为混炼胶在口型流动中受到剪切场作用,产生剪切变形,弹性形变在离开口型前来不及完全松弛,挤出的胶料在流动方向产生更大的弹性恢复,横断面膨胀率增大。

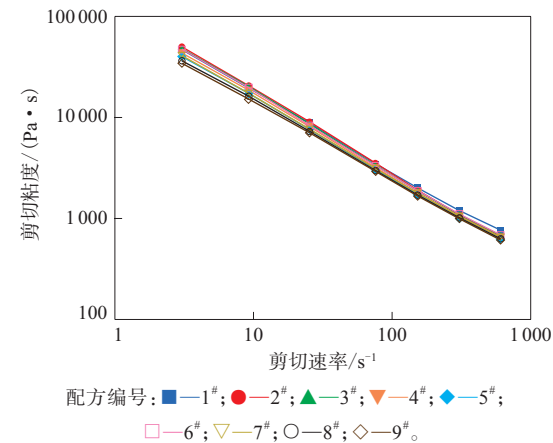


图2 胶料剪切粘度-剪切速率关系曲线

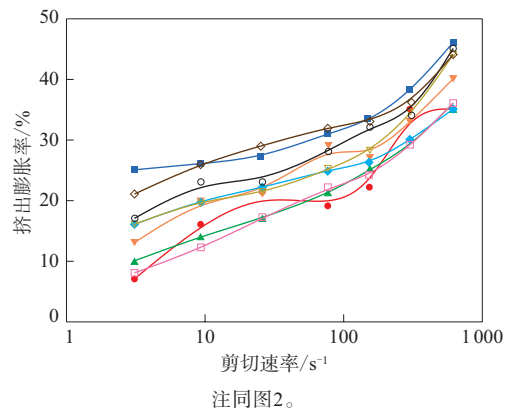


图3 胶料挤出膨胀率-剪切速率关系曲线

从图4可以看出,随着硅烷偶联剂Si75用量的增大,胶料的挤出膨胀率呈增大趋势。原因可能是预交联增多,胶料回弹大;白炭黑聚集减少,参与弹性形变的橡胶增多。

从图5可以看出,随着硅烷偶联剂KH560用量的增大,胶料的挤出膨胀率呈增大趋势。原因可能是白炭黑聚集减少,参与弹性形变的橡胶增多。

此外,采用硅烷偶联剂Si75的胶料挤出膨胀率

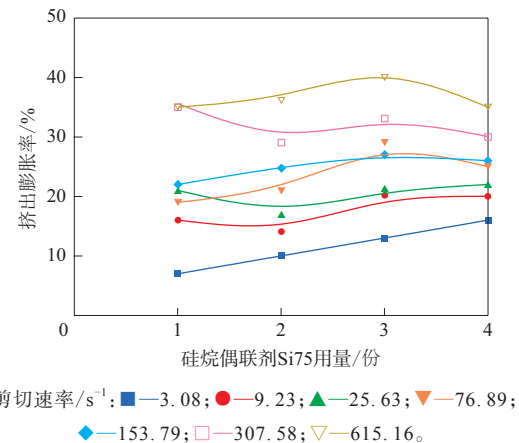


图4 胶料挤出膨胀率-硅烷偶联剂Si75用量关系曲线

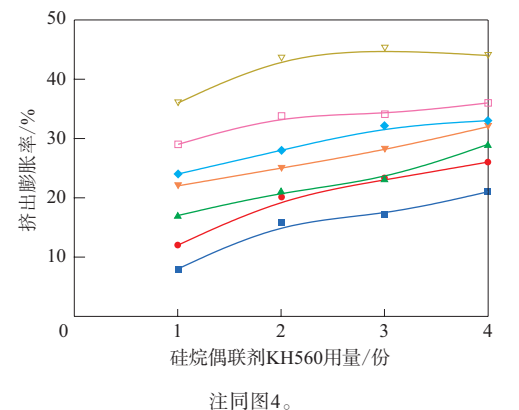


图5 胶料挤出膨胀率-硅烷偶联剂KH560用量关系曲线
比采用硅烷偶联剂Si69的胶料小,采用硅烷偶联剂KH560的胶料挤出膨胀率与采用硅烷偶联剂Si69的胶料接近。

从表2可以看出,采用硅烷偶联剂Si75或KH560的胶料挤出表面光滑程度较采用硅烷偶联剂Si69的胶料有明显改善。当硅烷偶联剂Si75用量为4份时,胶料的挤出表面光滑程度在剪切速率变大后变差,这是由于硅烷偶联剂Si75用量增大,参与交联反应的硫原子增多,橡胶分子间的链缠

表2 毛细管挤出胶料表面光滑程度等级

剪切速率/s ⁻¹	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
3.08	B	A	A	A	A	A	A	A	A
9.23	B	A	A	A	A	A	A	A	A
25.63	C	A	A	A	A	A	A	A	A
76.89	C	A	A	A	A	A	A	A	A
153.79	C	A	A	A	A	A	A	A	A
307.58	C	A	A	A	B	A	A	A	A
615.16	C	A	A	A	B	A	A	A	A

结增多的缘故;采用硅烷偶联剂Si69的胶料挤出表面光滑程度随着剪切速率的增大而变差也是相同原因;采用硅烷偶联剂KH560的胶料挤出表面光滑程度最佳,这是因为硅烷偶联剂KH560不含能参与交联反应的硫原子。

通常门尼应力松弛性能与挤出工艺等加工性能相关,门尼应力松弛率越大,表示胶料应力松弛越快,胶料的加工性能越好。表3示出了胶料的门尼粘度和硫化特性。

从表3可以看出,随着硅烷偶联剂Si75或

表3 胶料的门尼粘度及硫化特性

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	82	70	61	55	73	58	52	49
门尼应力松弛率	0.312	0.324	0.400	0.444	0.463	0.391	0.489	0.528	0.523
$F_L/(dN \cdot m)$	2.57	4.79	4.65	3.96	3.79	3.96	2.68	1.46	1.25
$F_{max}/(dN \cdot m)$	13.21	19.68	17.33	15.10	13.84	18.06	13.10	8.81	8.00
t_{10}/min	0.67	0.31	0.34	0.39	0.45	0.44	0.88	0.97	0.92
t_{90}/min	6.84	5.98	6.09	6.15	6.67	5.37	6.38	6.43	6.08

KH560用量的增大,胶料的门尼粘度和 F_{max} 减小, t_{90} 呈延长趋势,胶料的加工性能变好。与采用硅烷偶联剂Si69的胶料相比,采用硅烷偶联剂Si75的胶料 F_{max} 大,当硅烷偶联剂Si75用量大于3份时胶料的门尼粘度较低,加工性能好;采用硅烷偶联剂KH560的胶料加工性能最好,当硅烷偶联剂KH560用量较大时,胶料的门尼粘度和 F_{max} 低于采用硅烷偶联剂Si69的胶料。分析认为,硅烷偶联剂Si75或KH560用量增大时,对白炭黑的改性作用增强,白炭黑聚集减少,同时,硅烷偶联剂用量大时会起到增塑剂的作用^[10],使胶料的门尼粘度降低。

2.2 动态性能

胶料的储能模量-应变曲线见图6。

从图6可以看出,随着硅烷偶联剂Si75或KH560用量的增大,胶料的Payne效应减弱,这是由于硅烷偶联剂Si75或KH560用量增大,对白炭黑

的改性作用增强,白炭黑聚集减少。当硅烷偶联剂KH560用量较大(≥ 3 份)时,胶料的Payne效应低于采用硅烷偶联剂Si69的胶料。

2.3 物理性能

表4示出了硫化胶的物理性能。

从表4可以看出:随着硅烷偶联剂Si75用量的增大,硫化胶的硬度变化不大,定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势;随着硅烷偶联剂KH560用量的增大,胶料的定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,硬度、拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势。与采用硅烷偶联剂Si69的胶料相比,采用硅烷偶联剂Si75的胶料硬度和拉断伸长率较高,定伸应力较低;采用硅烷偶联剂KH560的胶料硬度和定伸应力较低,拉断伸长率和撕裂强度较高,但老化后撕裂强度明显降低。

通常要获得优良的耐疲劳性能,胶料的100%定伸应力是重要因素,因此,胶料配方设计要求100%定伸应力较低,并应避免其因氧化作用而升高。虽然采用硅烷偶联剂KH560的胶料老化前有较低的100%定伸应力,但是老化后的100%定伸应力与采用硅烷偶联剂Si69和Si75的胶料相当。

从表4还可以看出:随着硅烷偶联剂Si75用量的增大,胶料的回弹值变化不大,老化后耐屈挠性能提高;随着硅烷偶联剂KH560用量的增大,胶料的回弹值略有降低,老化后耐屈挠性能提高。与采用硅烷偶联剂Si69的胶料相比,采用硅烷偶联剂Si75和KH560的胶料弹性相差不大,老化后的耐屈

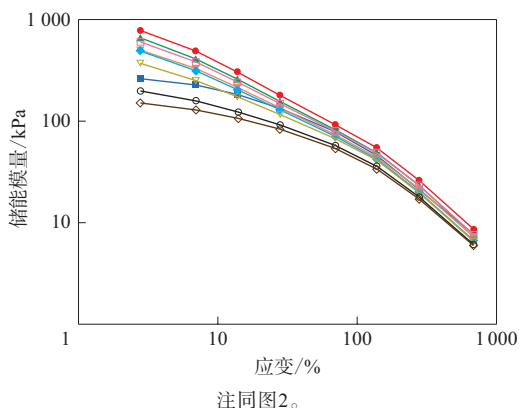


图6 胶料的储能模量-应变关系曲线

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
密度/(Mg · m ⁻³)	1.187	1.186	1.186	1.186	1.185	1.186	1.186	1.186	1.188
邵尔A型硬度/度									
23 ℃	56	61	60	60	60	58	55	53	54
60 ℃	52	56	54	54	54	51	49	47	47
100%定伸应力/MPa	1.5	1.2	1.3	1.4	1.5	1.1	1.1	1.2	1.3
200%定伸应力/MPa	3.7	2.2	2.5	2.9	3.1	2.1	2.3	2.5	2.7
300%定伸应力/MPa	7.0	3.7	4.3	5.2	5.6	3.6	4.2	4.9	5.2
拉伸强度/MPa	14.7	11.0	11.9	13.4	13.3	12.3	13.7	13.1	13.2
拉伸伸长率/%	559	700	661	616	585	709	691	606	593
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	37	40	41	38	36	48	48	42	39
回弹值/%									
23 ℃	11	11	12	11	11	11	10	10	9
60 ℃	34	33	34	34	34	32	32	29	30
30万次屈挠等级	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100 ℃×72 h热空气老化后									
100%定伸应力/MPa	2.0	1.7	1.9	2.0	2.0	1.8	1.8	2.0	1.9
200%定伸应力/MPa	4.8	3.8	3.9	4.2	4.2	3.5	4.0	4.6	4.3
300%定伸应力/MPa	8.7	6.7	6.6	7.2	7.2	6.0	7.3	8.3	7.8
拉伸强度/MPa	14.8	13.3	13.3	13.8	13.7	13.3	14.0	13.3	11.6
拉伸伸长率/%	503	582	553	538	530	609	516	433	393
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	35	38	40	36	35	37	34	33	32
屈挠等级									
16 875次	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25 312次	1	0	0	0	0	0	0	0	0
37 968次	3	0	0	0	0	0	0	0	0
56 952次	6	0	0	0	0	0	0	0	0
85 428次		0	0	0	0	0	0	0	0
128 142次		0	0	0	0	0	1	0	0
192 213次		1	0	0	0	0	4	0	0
288 320次		3	0	0	0	6	6	0	0
300 000次		4	0	0	0			0	0
10万次疲劳后									
100%定伸应力/MPa	1.2	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	1.2
200%定伸应力/MPa	3.8	2.4	2.6	3.4	3.3	2.0	2.4	2.9	3.2
300%定伸应力/MPa	7.0	4.5	4.6	6.2	6.1	4.1	4.7	5.7	6.1
拉伸强度/MPa	14.7	11.9	11.5	13.5	13.0	12.6	13.5	13.2	13.7
拉伸伸长率/%	554	653	629	577	572	673	640	552	540

挠性能得到明显改善。

3 结论

(1) 随着硅烷偶联剂Si75或KH560用量的增大,胶料挤出膨胀率呈增大趋势,门尼粘度和 F_{max} 减小,Payne效应减弱,硫化胶的定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势,胶料的加工性能和老化后耐屈挠性能提高。

(2) 与采用硅烷偶联剂Si69相比,采用硅烷偶

联剂Si75和KH560能够明显改善白炭黑填充BIIR/NR并用胶的加工性能和老化后的耐屈挠性能。

参考文献:

[1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997:154-222.

[2] 陈耀庭. 橡胶加工工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1995:111-115.

[3] 胡正勇,徐鹏,牛芝雅. 聚氯乙烯/炭黑电力屏蔽材料的制备及性能分析[J]. 塑料科技,2021,49(6):28-31.

[4] COCHET P. 使用沉淀白炭黑提高BIIR气密层的性能第2部分:氧化镁和偶联剂的影响[J]. 曾泽新,译. 轮胎工业,1996,16(12):732-739.

- [5] 谭志海,任文坛,张勇,等.白炭黑补强溴化丁基橡胶的性能及特点[J].特种橡胶制品,2006,27(1):10-13.
- [6] ROLAND C M. Cured rubber composition of high modulus[P]. USA:USP 4 720 526,1988-01-19.
- [7] 王作龄.白炭黑和炭黑与橡胶的配合[J].世界橡胶工业,2002,49(2):83-86.
- [8] 朱东林,边慧光,汪传生,等.湿法混炼雾化干燥技术增大全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量的研究[J].橡胶工业,2021,68(3):208-211.
- [9] 王茂英,刘震,吉欣宇.偶联剂Si69用量对白炭黑胶料性能的影响[J].轮胎工业,2019,39(11):678-685.
- [10] 刘建波.偶联剂用量对白炭黑补强BIIR力学性能和结构的影响[J].河南化工,2017,34(1):28-31.

收稿日期:2021-09-18

Effect of Silane Coupling Agent on Properties of BIIR/NR Blends Filled with Silica

YU Xiaobo^{1,2}, LIU Feng^{1,2}, WANG Xiaojun^{1,2}, LIU Zhen^{1,2}, LI Long^{1,2}, ZHAO Guo^{1,2}

(1. EVE Rubber Institute Co., Ltd., Qingdao 266045, China; 2. Qingdao Key Laboratory for Advanced Tire Materials, Qingdao 266045, China)

Abstract: The effects of silane coupling agents Si69, Si75 and KH560 on the properties of brominated butyl rubber (BIIR) / natural rubber (NR) blend filled with silica were studied. The results showed that with the increase of the amount of silane coupling agent Si75 or KH560, the extrusion expansion rate of the compound increased, the Mooney viscosity, $F_{\max}$ and the Payne effect decreased, the modulus and tensile strength increased, the elongation at break and tear strength decreased, and the processability and flex resistance after aging were improved. Silane coupling agents Si75 and KH560 could significantly improve the processability and flex resistance after aging of BIIR/NR blend filled with silica.

Key words: silane coupling agent; BIIR; NR; silica; Payne effect; physical property; flex resistance

IRSG称2022年天然橡胶需求增长将放缓

据国际橡胶研究组织(IRSG)新发布的《世界橡胶工业展望》,预计2021年世界橡胶总需求量同比增长9.4%,达到2 957万t,超过新冠肺炎疫情流行前的水平。

IRSG表示,该预测基于国际货币基金组织对基线GDP的预测及经济下行的判断。新冠肺炎疫情在中短期内将继续存在,发达经济体受疫情的负面影响比新兴市场经济体大,到2026年才能逐步恢复到正常水平。

受到轮胎和非轮胎橡胶制品行业之前被压抑的需求支撑,2021年尤其是上半年橡胶市场强劲反弹。2021年世界轮胎行业的橡胶需求量同比增长8.6%,而2020年同比降低8.1%。鉴于医疗行业对橡胶产品的需求持续激增,加上汽车用橡胶制品行业强劲复苏,2021年非轮胎橡胶制品市场的反弹更加强劲,同比增长10.5%。

预计2022年世界橡胶总需求量增长率将回落至3.6%,2023—2030年年均增长率为2.3%,略低于2021年7月的预测值。

2021年,世界天然橡胶需求量同比增长9.4%至1 388万t;合成橡胶需求量同比增长9.5%,达到1 569万t。受美国、中国、俄罗斯和印度对合成橡胶需求稳健增长的支撑,预计2022年世界合成橡胶需求量将同比增长4.2%。

2021年世界天然橡胶产量同比增长5.7%至1 379万t,依然低于2018年的峰值。新冠病毒变异品种在主要产胶国的传播导致对橡胶供应链的限制措施升级及劳动力短缺,造成天然橡胶生产恢复缓慢。IRSG预测,2022年世界天然橡胶产量将同比增长3.5%至1 427万t,高于2019年的水平;2023年世界天然橡胶产量将同比增长3.7%。

(朱永康)