

硅烷偶联剂对白炭黑/炭黑并用体系补强天然橡胶性能的影响

刘涛,陈亚薇,杜爱华*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究偶联剂Si747和Si69对白炭黑/炭黑并用体系补强天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:与偶联剂Si69混炼胶相比,偶联剂Si747混炼胶的硫化速率较大;随着一段密炼排胶温度升高,两种偶联剂混炼胶小应变储能模量(G_1')与大应变储能模量(G_2')的差值($G_1' - G_2'$)呈下降趋势;排胶温度适当提高有利于改善偶联剂Si747硫化胶的物理性能;偶联剂Si69硫化胶的滚动阻力较小,偶联剂Si747硫化胶的抗湿滑性较好。

关键词:天然橡胶;硅烷偶联剂;白炭黑;炭黑;动态力学性能

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺⁷ **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)02-15-05

炭黑和白炭黑是最常用的两种补强填料。炭黑补强橡胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和耐磨性能等优于白炭黑补强橡胶^[1],而白炭黑补强橡胶的生热和滚动阻力较低^[2],二者并用可大幅提高轮胎胎面胶的性能。

白炭黑由于表面存在大量极性羟基,形成的氢键使其在橡胶中难以润湿和分散,产生较强的Payne效应^[3]。此外,白炭黑易吸附极性促进剂,有延迟硫化作用^[4]。在橡胶工业中,通常采用化学(偶联剂)改性的方法改善白炭黑在橡胶基体中的分散性。

目前,对硅烷偶联剂(如偶联剂Si69,NXT,Si75,Si363和Si747)改性白炭黑补强丁苯橡胶(SBR)的报道居多^[5-6],而对硅烷偶联剂改性白炭黑补强天然橡胶(NR)的报道较少。本工作用白炭黑部分替代炭黑,研究偶联剂Si747和Si69对白炭黑/炭黑并用体系补强NR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号SMR10,马来西亚产品;炭黑N234,

基金项目:Solway公司资助项目

作者简介:刘涛(1989—),男,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶补强及高性能化的研究工作。

*通信联系人

江西黑猫炭黑股份有限公司产品;高分散性白炭黑Z1165MP,青岛索维尔白炭黑有限公司产品;偶联剂Si69,赢创德固赛公司产品;偶联剂Si747,上海麒祥化工有限公司产品。

1.2 主要仪器与设备

GT-M2000-A型硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MR-CDS 3500型核磁共振交联密度仪,德国IIC公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Eplexor 500N型动态力学分析仪,德国GABO公司产品。

1.3 配方

1[#]配方:NR 100,白炭黑Z1165MP 25,炭黑N234 35,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,偶联剂Si69 2.5,加工助剂HTX 2,防老剂6PPD 1,防老剂TMQ 0.5,微晶蜡 2,硫黄 1.2,促进剂TBBS 1.8,促进剂DPG 0.4,防焦剂CTP 0.5。

2[#]配方:除偶联剂Si69改为偶联剂Si747外,其余同1[#]配方。

3[#]配方:除炭黑N234用量为60份、无白炭黑Z1165MP和偶联剂外,其余同1[#]配方。

1.4 试样制备

胶料混炼分为两段,一段混炼在实验室500 mL密炼机中进行,密炼室初始温度为85℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:NR塑炼 $\xrightarrow{30s}$ 白炭

黑、偶联剂、氧化锌、硬脂酸、加工助剂HTX和防老剂 $\xrightarrow{35s}$ 混炼 $\xrightarrow{115s}$ 炭黑 $\xrightarrow{20s}$ 排胶 (温度分别为145, 150和155 °C)。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶 \rightarrow 硫黄和促进剂 \rightarrow 下片。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性

采用硫化仪测定,测试温度为151 °C,硫化速率(V_c)的计算公式如下:

$$V_c = \frac{100}{t_{c90} - t_{s1}}$$

(2) 应变扫描

采用RPA2000橡胶加工分析仪测定,测试温度为100 °C,频率为0.5 Hz,应变振幅为0.56%~100%。

(3) 交联密度

采用核磁共振交联密度仪测定。

(4) 物理性能

邵尔A型硬度、拉伸性能、撕裂强度和阿克隆磨耗量分别按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》、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》、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)》和GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗试验机)》进行测试。

(5) 动态力学性能

采用动态力学分析仪测定,扫描方式为拉伸模式,测试频率为10 Hz,振幅为7%、温度范围为-100~+100 °C,升温速率为3 °C·min⁻¹。

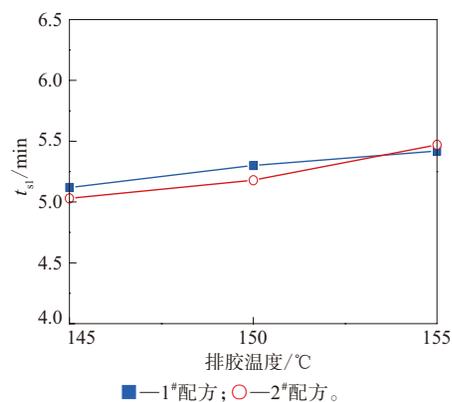
2 结果与讨论

2.1 硫化特性

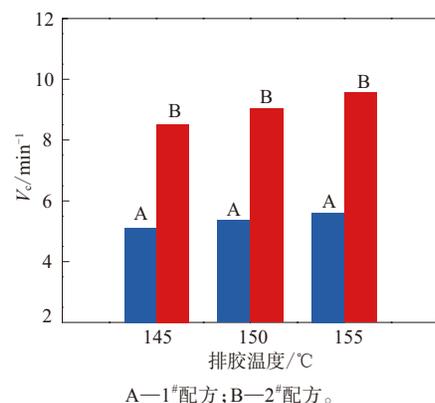
混炼胶的硫化特性如图1所示。从图1(a)可以看出,随着一段密炼排胶温度(以下简称排胶温度)升高,偶联剂Si69与Si747混炼胶的焦烧时间均延长,当排胶温度接近155 °C时,两者的焦烧时间接近。总体而言,偶联剂Si69与Si747混炼胶的焦烧性能相当。

从图1(b)可以看出,偶联剂Si747混炼胶的硫化速率大于偶联剂Si69混炼胶,这可能是由于偶联

剂Si747分子中大取代基团与白炭黑具有较好亲和性,且其巯基基团的反应活性较高;随着排胶温度升高,两种偶联剂混炼胶的硫化速率均增大,这表明排胶温度升高有利于白炭黑与偶联剂之间的硅烷化反应,减少白炭黑表面极性羟基对极性促进剂的吸附。



(a) 焦烧时间



(b) 硫化速率

图1 混炼胶的硫化特性

2.2 应变扫描

混炼胶的储能模量(G')-应变曲线如图2所示,小应变储能模量(G'_1)与大应变储能模量(G'_2)的差值($G'_1 - G'_2$)与排胶温度的关系如图3所示。

从图2可以看出,随着应变增大,两种混炼胶的储能模量均呈下降趋势。

从图3可以看出:相同排胶温度下,偶联剂Si747混炼胶的 $G'_1 - G'_2$ 略大于偶联剂Si69混炼胶,即偶联剂Si747混炼胶的Payne效应较强;随着排胶温度升高,两种混炼胶的 $G'_1 - G'_2$ 均呈下降趋势,即Payne效应减弱。

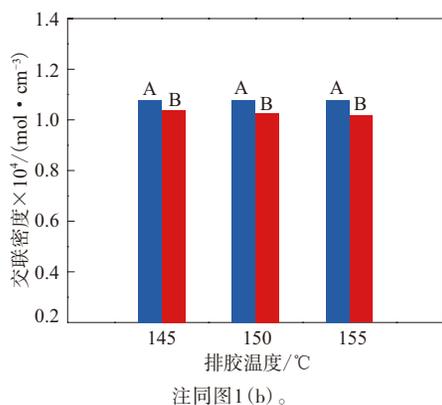


图5 硫化胶的交联密度

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表1所示。从表1可以看出,随着排胶温度的升高,两种偶联剂硫化胶的硬度、拉伸强度和回弹值变化不大,偶联剂Si69硫化胶的定伸应力、撕裂强度和耐磨性能呈下降趋势,而偶联剂Si747硫化胶的这几项性能呈提高趋势。因此,从排胶温度来看,偶联剂Si69混炼胶适合的排胶温度为145~150 °C,而偶联剂Si747混炼胶适合的排胶温度为150~155 °C。

从表1还可以看出,偶联剂Si747硫化胶的定伸应力明显小于偶联剂Si69硫化胶,而其拉伸伸长率

表1 硫化胶的物理性能

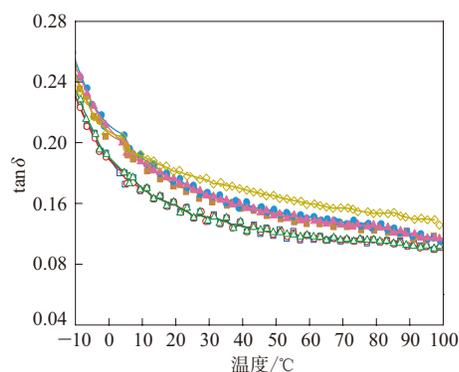
项 目	1 [#] 配方			2 [#] 配方		
	排胶温度145 °C	排胶温度150 °C	排胶温度155 °C	排胶温度145 °C	排胶温度150 °C	排胶温度155 °C
邵尔A型硬度/度	72	72	73	69	68	68
100%定伸应力/MPa	3.70	3.50	3.54	2.75	2.68	2.85
300%定伸应力/MPa	16.38	15.31	15.26	11.95	12.37	12.83
拉伸强度/MPa	25.70	25.55	25.37	24.85	25.23	24.80
拉伸伸长率/%	492	498	504	578	562	561
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	81	80	66	86	91	103
回弹值/%	42	43	43	42	42	43
阿克隆磨耗量/cm ³	0.302	0.305	0.306	0.292	0.292	0.282

和撕裂强度大于偶联剂Si69硫化胶。这主要是因为偶联剂Si69硫化胶具有较大的交联密度,这与图5的试验结果一致;偶联剂Si747硫化胶的耐磨性能好于偶联剂Si69硫化胶。

2.5 动态力学性能

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图6所示。从图6可以看出,排胶温度对硫化胶的 $\tan\delta$ 影响不明显,Si747硫化胶的 $\tan\delta$ 大于偶联剂Si69,可以推断偶联剂Si69硫化胶的滚动阻力较小,偶联剂Si747硫化胶的抗湿滑性能较好。偶联剂Si69和Si747的白炭黑/炭黑并用体系补强硫化胶的 $\tan\delta$ 小于纯炭黑补强硫化胶,这是因为白炭黑减小了硫化胶的滚动阻力;偶联剂Si747的白炭黑/炭黑并用体系补强硫化胶在0 °C下的 $\tan\delta$ 与纯炭黑补强硫化胶相当,而60 °C下的 $\tan\delta$ 相对较小,即偶联剂Si747的白炭黑/炭黑并用体系补强硫化胶既保持了较好抗湿滑性,又降低了滚动阻力。

偶联剂Si69和Si747硫化胶的 $\tan\delta$ 存在差异的原因可能是:一方面,偶联剂Si747分子含有两个较长的侧链基团,体积较大,位阻效应明显,其与橡

图6 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

胶分子链间易发生缠结;另一方面,偶联剂Si69硫化胶中填料-填料相互作用较弱。

3 结论

(1) 偶联剂Si69混炼胶与Si747混炼胶的焦化安全性相当,而偶联剂Si747混炼胶的硫化速率较大。

(2) 在相同排胶温度下,偶联剂Si747混炼胶的 $G'_1-G'_2$ 稍大于偶联剂Si69混炼胶,即Payne效应较强;随着排胶温度升高,两种偶联剂混炼胶的 $G'_1-G'_2$ 均呈下降趋势,即Payne效应减弱。

(3) 与偶联剂Si69硫化胶相比,偶联剂Si747硫化胶的交联密度较小。

(4) 偶联剂Si747硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度大于、耐磨性能好于偶联剂Si69硫化胶。偶联剂Si69混炼胶适合的排胶温度为145~150℃,偶联剂Si747混炼胶适合的排胶温度为150~155℃。排胶温度适当提高有利于改善偶联剂Si747硫化胶的物理性能。

(5) 偶联剂Si69硫化胶的滚动阻力较小,而偶联剂Si747硫化胶的抗湿滑性能较好。

参考文献:

[1] Ooi Z X, Ismail H, Bakar A A. Optimisation of Oil Palm Ash as

Reinforcement in Natural Rubber Vulcanisation: A Comparison between Silica and Carbon Black Fillers[J]. Polymer Testing, 2013, 32(4): 625-630.

[2] 吴淑华,涂学忠.白炭黑在橡胶工业中的应用[J].橡胶工业,2002, 49(7): 428-433.

[3] Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(4): 449-460.

[4] 方嘉,颜和祥,孙康,等.偶联剂NXT对白炭黑补强NR性能的影响[J].橡胶工业,2005,52(1): 9-13.

[5] 沈梅,赵树高.硅烷偶联剂对白炭黑Z1165MP填充SSBR/BR性能的影响[J].特种橡胶制品,2012,33(6): 13-18.

[6] 吴荣懿,施利毅,朱惟德,等.偶联剂/白炭黑补强体系对天然橡胶硫化及力学性能的影响[J].上海大学学报:自然科学版,2010,16(4): 423-428.

[7] Ramier J, Gauthier C, Chazeau L, et al. Payne Effect in Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, 45(3): 286-298.

收稿日期:2015-10-09

Influence of Silane Coupling Agent on the Properties of Silica/Carbon black Reinforced NR

LIU Tao, CHEN Yawei, DU Aihua

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, the influence of silane coupling agents Si747 and Si69, on the properties of silica/carbon black reinforced NR compound was investigated. It was found that comparing with the Si69 modified compound, the curing speed of the compound with Si747 was higher. As the discharging temperature of first mixing stage increased, the difference between the storage modulus at small strain (G'_1) and the storage modulus at large strain (G'_2), $G'_1-G'_2$ decreased. The physical properties of the vulcanizates with Si747 were improved with a proper increase of the discharging temperature. It was also found that the rolling resistance of the vulcanizates with Si69 was lower, and the wet skid resistance of the vulcanizates with Si747 was better.

Key words: NR; silane coupling agent; silica; carbon black; dynamic mechanical properties

普利司通推出翻新拖车轮胎新产品

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

普利司通(美洲)轮胎公司推出Bandag TR4.1翻新拖车轮胎。该款轮胎耐磨性能较好,适用于中小型货车,产品规格齐全,性价比较高。

该款轮胎的特点为:胎肩平滑延伸设计提

高了胎面磨损均匀性;周向花纹沟槽有利于排水,提高了轮胎在湿滑路面条件下的牵引性;对角胎面花纹块有利于提高轮胎在干/湿路面的牵引性;Bandag专用胶料赋予轮胎较高的耐磨性能。

(朱永康)