

3-己酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷的合成及其在 SSBR/SiO₂ 复合体系中偶联效果研究*

孙 晋^{1,2} 宋义虎^{1,2} 周 明¹ 何 力² 郑 强^{1,2**} 徐志康¹

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (²聚合物材料复合与改性国家技术工程研究中心 贵阳 550025)

摘 要 以 γ -巯丙基三乙氧基硅烷与己酰氯为单体,在 N₂ 保护与低温下合成偶联剂 3-己酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(HXT),将 HXT 与双-(3-乙氧基硅基丙基)二硫化物(TESPD)分别添加于溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)/SiO₂ 混炼胶复合体系中.采用流变学方法表征复合体系的动态粘弹行为,发现 HXT 可改善填料和基体的相互作用,有效阻止 SiO₂ 粒子在加工过程中的团聚.与 TESPD 相比较,含 HXT 体系具有较高“Payne 效应”临界应变值.

关键词 硅烷偶联剂, 溶聚丁苯橡胶, 二氧化硅, 动态粘弹性

以白炭黑(SiO₂)填充的新一代低滚动阻力、低油耗为主要技术指标的“绿色轮胎”是近年来轮胎工业发展的主流^[1].为提高 SiO₂ 填充量、改善橡胶加工性并降低胶料的滞后损失,常在橡胶中添加双官能团含硫硅烷偶联剂,如双-(3-乙氧基硅基丙基)四硫化物(TESPT)与双-(3-乙氧基硅基丙基)二硫化物(TESPD)^[2~7].然而,多硫硅烷偶联剂易引起胶料早期焦烧,并存在混炼时间长、混炼段数(3~6段)多、胶料气孔率大等缺点.目前研究主要集中在降低偶联剂中的含硫量以延长焦烧时间与储存期、减少成品中挥发物含量、提高耐老化性能等方面.为实现此目标,Crompton 公司新近开发了一种新型硅烷偶联剂 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT)^[8,9],但其种类单一,价格高昂.此类硅烷偶联剂在分子结构中用酰基封闭了巯基硅烷.在混炼阶段,硅烷和白炭黑表面的硅醇发生反应,降低了白炭黑颗粒的亲水性及表面硅醇浓度.白炭黑颗粒表面氢键数量的减少,以及偶联剂烷酰基官能团的空间位阻效应,使白炭黑颗粒重聚的可能性降低.本文以己酰氯与 γ -巯丙基三乙氧基硅烷为原料,低温合成一种新型偶联剂 3-己酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(HXT),并将产物添加到溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)/SiO₂ 混炼胶体系中,通过流变学测试表征其偶联效果.迄今,尚很少见到有关 HXT 合成与应用,特别是

采用流变学方法表征高聚物复合体系中偶联剂效果的文献报道.另外,白炭黑在胎面胶中的填充量通常高达 50 质量份(phr)以上,采用电镜等手段很难观察 SiO₂ 在橡胶体系中的分散情况.本文通过流变学测试定性分析白炭黑的分散情况,以确定 HXT 的偶联效果并与工业常用偶联剂双-(3-乙氧基硅基丙基)二硫化物(TESPD)进行对比.

1 实验部分

1.1 试料与样品制备

γ -巯丙基三乙氧基硅烷(HD113)为杭州大地化工有限公司产品;己酰氯(97%)为百灵威公司产品.吡啶与乙醚均为化学纯.以上试剂使用前均经减压蒸馏提纯.溶液聚合丁苯橡胶(SSBR, PR1205, 苯乙烯含量 25%, 顺式-1,4-结构含量 35%)为奇美实业股份有限公司产品;白炭黑(SiO₂, Ultrasil VN3 GR, pH 5.4~7.0, 比表面积 155~195 m²/g)为 Degussa 公司产品.双-(3-乙氧基硅基丙基)二硫化物(TESPD)为南京曙光化工有限公司产品.硬脂酸、石蜡、氧化锌、N-(1,3-二甲基丁基)-N'苯基对苯二胺(6PPD)为上海景惠化工有限公司产品.混炼胶组成(phr)为 SSBR 100 SiO₂ 50 偶联剂 7 氧化锌 2.5 硬脂酸 1.0 石蜡 1.5; 6PPD 2.0.采用开炼机将 SSBR、SiO₂、助剂与偶联剂于 50℃ 下初混,然后用 Haake 混炼仪(Thermo

* 2006-04-17 收稿,2006-06-13 修稿.贵州省材料技术创新基地资助课题和国家自然科学基金(基金号 50373037)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

Haake PolyLab System) 在 150℃ 下混炼 10 min, 将混炼胶于 100℃、10 MPa 下压成直径 25 mm、厚度 1.5 mm 的样品。

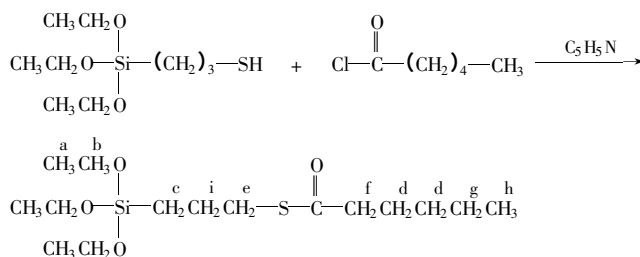
1.2 测试与表征

红外光谱分析 (FT-IR) 采用 Bruker 公司 Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪, 用 KBr 片涂膜法制样。核磁共振分析 (¹H-NMR) 采用 Bruker 公司 AVANCE DMX 500 型核磁共振仪 (Bruker), 以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标, 浓度约为 10 mg/mL; 元素含量分析采用 CE 公司 Flash EA1112 型元素分析仪; 结构分析采用 ThermoQuest 公司 TRACE MS 型色谱质谱联用仪, 石英毛细管柱 HP-5 (25 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为 He, 溶剂为 CH₂Cl₂, EI 离子源电子能量 70 eV, 质量扫描范围为 5 ~ 500 amu, 离子源温度 200℃, 扫描速度为

1000 amu/s。动态力学测试采用 TA 公司先进流变扩展系统, 在 100℃、1 rad/s 下进行动态应变 (γ) 扫描, 在 100℃、0.1% 应变下进行动态频率 (ω) 扫描。

1.3 偶联剂 HXT 的合成

将 0.1 mol (23.80 g) γ-巯丙基三乙氧基硅烷与 100 mL 乙醚置于圆底三口烧瓶中, 加入 0.15 mol (11.85 g) 吡啶, 冷却至 0℃, 磁力搅拌, 三口烧瓶一侧口连续通 N₂, 另一侧口连接气体副产物接收器。从三口烧瓶中间口缓慢滴加 0.15 mol (20.18 g) 己酰氯, 滴加完毕后继续在 N₂ 保护下搅拌 1 h。过滤并将滤液进行减压蒸馏除去低沸点馏分, 获得淡黄色液体产物 HXT, 收率 66.8%。反应式为



2 结果与讨论

2.1 HXT 的表征

图 1 为己酰氯和所合成硅烷偶联剂 HXT 的 IR 谱图。可见在 1800 cm⁻¹ 处出现己酰氯中与 Cl 相连的 C=O 键的特征吸收峰, 而 HXT 在 1692 cm⁻¹ 处出现与 S 相连的 C=O 键的特征吸收峰, α-碳上吸电子基的改变导致 C=O 吸收峰向低频偏移。同时, HXT 在 1081 cm⁻¹ 与 675 cm⁻¹ 处分别出现 Si-O 与 C-S 键的特征吸收峰, 且在 2560 cm⁻¹ 附近未出现 S-H 的吸收峰, 说明 γ-巯丙基三乙氧基硅烷确实与己酰氯发生反应。

图 2 为所合成硅烷偶联剂的 ¹H-NMR 谱图。图中 δ 0.70 (t, H_c) ; δ 0.90 (t, H_h) ; δ 1.21 (t, H_a) ; δ 1.31 (m, H_d) ; δ 1.68 (m, H_g 与 H_i) , 2.53 (t, H_e) ; δ 2.90 (t, H_f) ; δ 3.81 (m, H_b) 。各组峰面积比值为 1 : 1.80 : 4.38 : 2.37 : 2.23 : 1.06 : 1.05 : 2.65, 与理论比值符合得较好。

元素分析结果表明, 所合成的硅烷中 C 与 H 质量含量分别为 54.77% 与 10.05%, 接近于理论值 53.57% 与 9.52%。图 3 为硅烷偶联剂的 GC/MS 谱

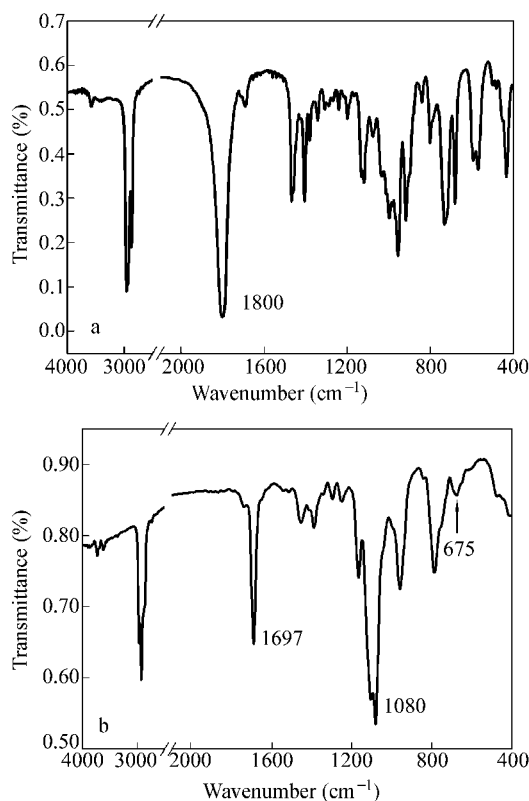


Fig. 1 IR spectra of hexanoyl chloride (a) and 3-hexanoylthio-1-propyltriethoxysilane (b)

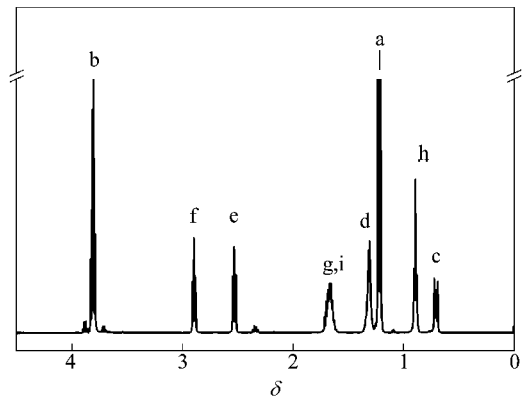


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of 3-hexanoylthio-1-propyltriethoxysilane

图,可计算出所制备偶联剂中 HXT 含量约为 95.1%.根据质谱裂解规律,质谱峰(m/z) 43、71、99 与 201 分别为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\cdot$;质谱峰(m/z) 119、163、192 与 290 分别对应 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}^+\text{H}\cdot$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}\cdot$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\cdot$ 与 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}^+(\text{CH}_2)_3\text{SCOC}_5\text{H}_{11}]\text{H}\cdot$.

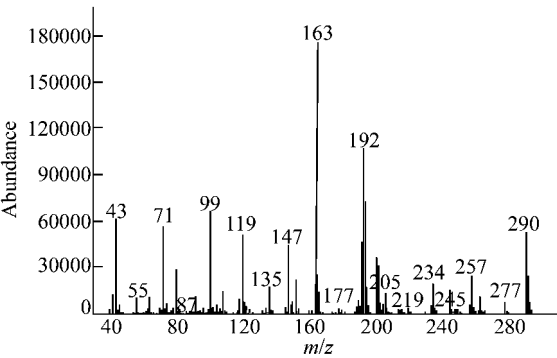


Fig. 3 Mass spectrum of 3-hexanoylthio-1-propyltriethoxysilane

2.2 硅烷偶联剂对 SSBR/SiO₂ 复合材料流变特性的影响

图 4 给出了 SSBR/SiO₂ 复合体系在 100℃、1 rad/s 下动态粘弹行为的 γ 依赖性.可见在未添加偶联剂的混炼胶体系中,填料的团聚比较严重,在所研究的 γ 范围内动态储能模量(G')呈现非线性流变特性.而在添加偶联剂的混炼胶体系中, G' 在低 γ 区域保持恒定;当 γ 高于临界值(γ_c)后, G' 随 γ 增加而下降,呈现典型的 Payne 效应^[10].在混炼阶段,硅烷偶联剂与 SiO₂ 粒子表面羟基反应^[6, 8, 9],使粒子亲水性下降,抑制了粒子间聚集,增强填料-基体间相互作用增强,使填料与基体间所形成的网络结构更加稳定,导致 Payne 效应减弱,并使 γ_c 值显著增高^[11, 12].由于 SiO₂ 粒

子团聚作用受到抑制,填料团聚体内“吸留橡胶”含量降低^[13],致使填料有效体积分数减少,混炼胶在低 γ 区域的 G' 降低.就添加 HXT 和 TESPD 的混炼胶体系而言,前者 γ_c 较高,而 G' 较低,说明 HXT 在混炼过程中对 SiO₂ 粒子的表面处理效果优于 TESPD.与 TESPD 分子中的多硫键相比,HXT 分子中的硫酯键或碳-硫键较稳定,混炼胶焦烧程度低.

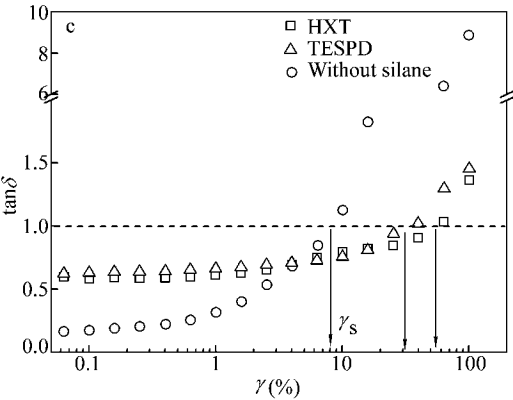
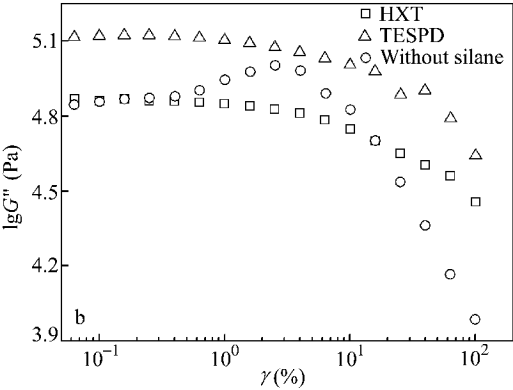
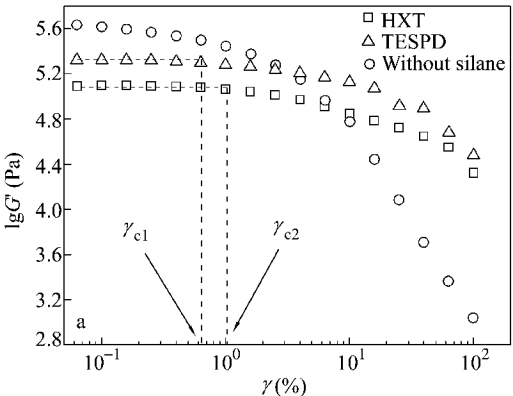


Fig. 4 Strain dependence of dynamic viscoelastic behavior at frequency 1 rad/s and temperature 100℃ for SSBR/silica compounds containing different silane coupling agents
a) Storage modulus ; b) Loss modulus ; c) Loss factor

通常填充橡胶在动态应变 γ 作用下发生能量损耗,其损耗模量(G'')的 γ 依赖性取决于填料

网络的破坏与重建速率^[14],而填料网络的破坏与重建与 γ 相关.由图 4(b)可见,未添加偶联剂体系的 G'' 在 $\gamma \approx 2.5\%$ 处出现峰值,随后随 γ 增大而迅速降低. γ 较低时,粒子网络破坏速率低于重建速率, G'' 几乎保持不变,而 G' 稍微降低.而随 γ 增大,粒子网络破坏速率加快,重建速率减缓.在特定 γ 下,两过程的速率基本相当, G'' 呈极大值,同时 G' 开始迅速降低.在含偶联剂的体系中, SiO_2 粒子间团聚程度显著降低,粒子网络对 G'' 的贡献也随之降低, G'' - γ 关系曲线上未呈现峰值.在高 γ 区域,当粒子网络破坏速率大于重建速率时, G'' 随 γ 增大而稍微降低.

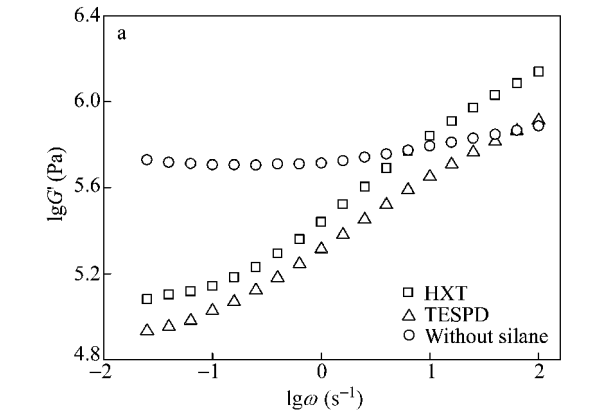
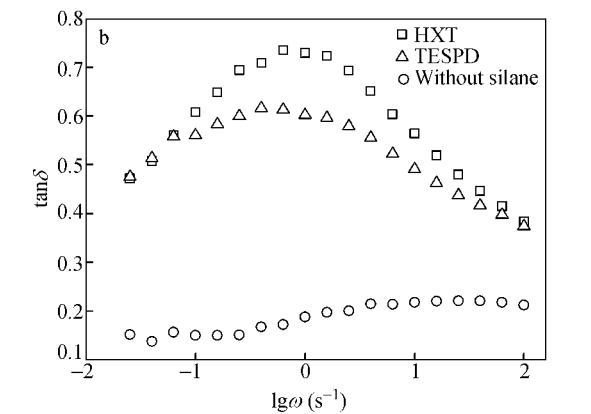


Fig. 5 Frequency dependence of dynamic viscoelastic behavior at strain 0.1% and temperature 100℃ for SSBR/silica compounds containing different silane coupling agents
a) Storage modulus ;b) Loss factor

图 5 给出了混炼胶体系在 100℃、0.1% 应变下动态粘弹行为的 ω 依赖性.由(a)图可见,3 个样品在低 ω 区域 $\lg G' - \lg \omega$ 关系曲线的斜率均明显偏离线性粘弹理论给出的斜率值 ($= 2$)^[15],呈现显著的‘第二平台’特征,表明体系内部出现诸如团聚、骨架、网络等高序结构^[16~19].而不含偶联剂的体系的‘第二平台’所对应的 ω 范围较宽.添

图 4(c)给出混炼胶损耗因子($\tan\delta$)随 γ 的变化.当(较低时,粒子网络结构的存在使 SSBR 分子链的运动能力受限,混炼胶呈现一定程度的弹性($\tan\delta < 1$).当 γ 高于临界应变 γ_s 时,剪切应变促使粒子网络结构破坏,致使混炼胶呈现占优势的粘性特征.偶联剂的加入使混炼胶 γ_s 显著增大,且使 $\gamma \leq \gamma_s$ 时的 $\tan\delta$ 值明显增大.换言之,偶联剂的加入使粒子网络结构更稳定.在 $\gamma \leq \gamma_s$ 时,含 HXT 和 TESPD 混炼胶的 $\tan\delta$ - γ 关系不存在显著差别.根据 γ_s 值可以断定,HXT 对粒子网络结构的稳定作用优于 TESPD.



加偶联剂时,填料团聚较弱,‘第二平台’仅在极低下出现.由(b)图可以看出,混炼胶体系的 $\tan\delta$ 在特定下出现峰值.偶联剂的添加使混炼胶 $\tan\delta$ 值明显增大,表明 SiO_2 粒子对 SSBR 分子运动的束缚作用减弱.在所研究 ω 范围内,含 HXT 混炼胶的 $\tan\delta$ 值高于含 TESPD 混炼胶,说明 HXT 对 SiO_2 粒子表面改性效果优于 TESPD.

REFERENCES

1 Schuring D J,Futamura S. Rubber Chem Techn,1990,63 315 ~ 367

2 Hashim A S,Azahari B,Ikeda Y,Kohjiya S. Rubber Chem Techn,1998,71 289 ~ 299

3 Choi S S,Kim I S. Eur Polym J,2002,38 1265 ~ 1269

4 Poh B T,Ng C C. Eur Polym J,1998,34 975 ~ 979

5 Kar K K,Bhowmick A K. Polymer,1999,40 683 ~ 694

6 Reuvekamp L A E M,Ten Brinke J W,van Swaaij P J,Noordermeer J W M. Rubber Chem Techn,2002,75 187 ~ 199

7 Mukhopadhyay K,Tripathy D K,De S K. J Appl Polym Sci,1993,48 1089 ~ 1103

8 Joshi P G,Pickwell R J,Weller K J,Hofstetter M H,Pohl E R,Stout M F,Osterholtz F D. Tire Techn Intern,2002,12 80 ~ 84

9 Yan H,Sun K,Zhang Y,Zhang Y,Fan Y. J Appl Polym Sci,2004,94 1511 ~ 1518

10 Payne A,Whittaker R. Rubber Chem Techn,1971,44 440 ~ 478

11 Maier P G,Goritz D. Kautsch Gummi Kunsts,1996,49 18 ~ 21

12 Kraus G.J Appl Polymer Sci,1984,39 520 ~ 589
13 Medalia A I.J Colloid Interface Sci,1970,32 115 ~ 131
14 Payne A.J Polym Sci,1962,6 57 ~ 63
15 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York :Wiley,1980. 366 ~ 394
16 Zheng Qiang(郑强), Yang Bibo(杨碧波), Wu Gang(吴刚). Chem J Chinese Universitie(高等学校化学学报),1999,20 :1483 ~ 1390
17 Cao Yanxia(曹艳霞), Zheng Qiang(郑强), Du Miao(杜淼). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) 408 ~ 412
18 Lakadawala K, Salovey R. Polym Eng Sci,1987,27 :1043 ~ 1049
19 Romani F, Corrieri R, Braga V, Ciardelli F. Polymer,2002,43 1115 ~ 1131

SYNTHESIS OF 3-HEXANOYLTHIO-1-PROPYLTRIETHOXYSILANE
AND ITS COUPLING EFFECT ON SOLUTION POLYMERIZED
STYRENE-BUTADIENE RUBBER/SILICA COMPOUNDS

SUN Jin^{1,2}, SONG Yihu^{1,2}, ZHOU Ming¹, He Li², ZHENG Qiang^{1,2}, XU Zhikang¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550025)

Abstract A novel coupling agent, 3-hexanoylthio-1-propyltriethoxysilane (HXT), was synthesized through the reaction of 3-triethoxysilyl-1-propanethiol and hexanoyl chloride. HXT or bis-(triethoxysilylpropyl) disulfide (TESPD) as coupling agent were incorporated into solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR)/silica (SiO₂) compounds. Dynamic rheological properties of the compounds were investigated by using an advanced rheometric expended system (ARES). It is found incorporation of silane coupling agent into SSBR/SiO₂ compounds improved the elastic properties and wakened the Payne effect due to the surface modification of SiO₂ particles and the improved dispersion of the particles in the SSBR matrix. Compared with TESPD, HXT provides rubber compounds with higher critical strain value of Payne effect and lower storage modulus. In this aspect, HXT performs better than TESPD. This might be attributed to the combined effects of better rubber-filler interaction and better filler dispersion which are obtained when TESPD is replaced with HXT.

Key words Silane coupling agent, Solution-polymerized styrene butadiene rubber, Silica, Dynamic viscoelastic behavior