

硅烷偶联剂对 SSBR/SiO₂ 混炼胶体系动态流变行为的影响*

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

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (²国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550025)

摘 要 研究了高填充白炭黑(SiO₂)补强溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)混炼胶体系的动态流变特性,分别考察了在2个混炼温度(120℃、160℃)下添加3种不同偶联剂(TESPT、TESPD、NXT)对其体系中SiO₂粒子表面改性的效果.结果表明,在较低混炼温度下添加偶联剂,不利于SiO₂粒子表面改性.在较高混炼温度下,偶联剂TESPT、TESPD、NXT均对SiO₂粒子表面有改性效果,但同时引起混炼胶不同程度的焦烧,其中以TESPT最明显.随SiO₂粒子表面改性程度的提高,出现‘Payne效应’的临界应变(γ_c)值以及低频率(ω)区域 $\lg G' - \lg \omega$ 曲线的斜率值均增大,反映出偶联剂对SiO₂与SSBR相互作用的促进以及SiO₂粒子分散的改善.

关键词 溶液聚合丁苯橡胶, 白炭黑, 硅烷偶联剂, 表面改性, 动态流变行为

白炭黑(SiO₂)补强溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)广泛应用于低滚动阻力、高湿路面高抓着力和低磨损等优异性能的胎面胶^[1].在工业胎面胶中, SiO₂填充量高达50质量份(phr)以上,其分散状态对胎面胶的综合性能有着决定性影响.除混炼工艺外,偶联剂的应用被认为是改善SiO₂分散状态的重要手段^[2~4].然而,采用电镜等手段很难观察SiO₂在高填充橡胶体系中的分散情况.由于小应变下高分子复杂体系的动态流变行为可敏感反映其结构形态的生成与变化,动态流变学测定成为研究粒子填充体系的优先选择的方法之一^[5~8].高填充聚合物体系具有典型的非线性粘弹行为,动态流变学研究有助于探明填料粒子在橡胶中分散以及粒子-橡胶相互作用^[9~14].迄今,无论是SSBR/SiO₂体系流变特性本身,还是采用流变学方法研究偶联剂对粒子填充体系形态影响的报道均不多见.本文通过对含硅烷偶联剂的SSBR/SiO₂体系进行动态流变学测定,探讨硅烷偶联剂对高填充体系中SiO₂粒子的分散以及SiO₂-SSBR相互作用的影响.

1 实验部分

1.1 原料与样品制备

溶聚丁苯橡胶(SSBR, 牌号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, 平均粒径20 nm,

比表面积280 m²/g)为杭州亚东新材料厂产品;双-(3-三乙氧基硅烷基丙基)-四硫化物(TESPT)与双-(3-三乙氧基硅烷基丙基)-二硫化物(TESPD)为南京曙光化工有限公司产品;3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT)为GE东芝有机硅公司产品;橡胶助剂硬脂酸、石蜡、氧化锌、N-(1,3-二甲基丁基)-N'苯基对苯二胺(6PPD)均为上海景惠化工有限公司产品.混炼胶组成(phr), 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、助剂与偶联剂在50℃进行初混,然后采用Haake混炼仪(Thermo Haake PolyLab System, 德国Haake公司)分别在120℃与160℃混炼10 min.在100℃、10 MPa下将混炼胶压成 $\phi = 25$ mm、 $d = 1.5$ mm的圆片状样品.

1.2 流变学测定

采用先进流变扩展系统(ARES, 美国Rheometrics公司)进行流变测试.应变(γ)扫描在100℃、频率 $\omega = 1$ rad/s、 $\gamma = 0.1\% \sim 100\%$ 下进行;温度扫描在 $\omega = 1$ rad/s、 $\gamma = 0.1\%$ 、100~180℃下进行; ω 扫描在100℃、 $\gamma = 0.1\%$ 、 $\omega = 10^{-2} \sim 10^2$ rad/s下进行.

2 结果与讨论

2.1 粘弹行为的温度依赖性

图1给出了120℃或160℃混炼胶料在 $\gamma =$

* 2005-12-31 收稿, 2006-03-07 修稿. 贵州省材料技术创新基金(基金号GY-2005-3036)和国家基础研究专项经费(项目号2005CB623800)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

0.1% 下的储能模量 (G') 与损耗模量 (G'') 随温度的变化. 可见, 混炼温度对动态流变特性有显著影响, 而动态流变特性反映了 SiO_2 粒子在 SSBR 中的分散以及 SSBR 的焦烧情况. 研究结果表明, 混炼时, TESPT、TESPD 与 NXT 分子中的乙氧基可与 SiO_2 粒子表面硅羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 发生反应, 而偶联剂分子断裂后可与橡胶反应, 引起焦烧^[2,15]. 由图 1 可见, 在相同混炼温度下, SiO_2 粒子在含偶联剂 TESPT、TESPD 与 NXT 混炼胶中的团聚依次减弱, G' 依次降低. 在混炼过程中, 偶联剂分子与 SiO_2 粒子表面硅羟基反应, 使 SiO_2 粒子表面亲油性增大, 在 SSBR 中分散更趋均匀, 从而使混炼胶 G' 与

G'' 降低. 另一方面, 含硫硅烷偶联剂的分解可引起胶料焦烧, 产生 SSBR 分子间交联, 使 G' 与 G'' 增大. 图 1 表明, 含 NXT 与 TESPD 胶料在 160°C 混炼时, 偶联剂主要对 SiO_2 粒子起表面改性作用, 促使 SiO_2 粒子均匀分散, 而几乎不引起 SSBR 分子间交联. 当混炼温度为 120°C 时, SiO_2 粒子表面改性程度低. 与 160°C 相比较, 120°C 混炼时粒子间团聚使 G' 与 G'' 明显增高. 当偶联剂为 TESPT 时, 160°C 混炼促进胶料焦烧, 其贡献超过 SiO_2 粒子的表面改性, 故与 120°C 的混炼胶相比较, 低温区域 G' 与 G'' 均较高.

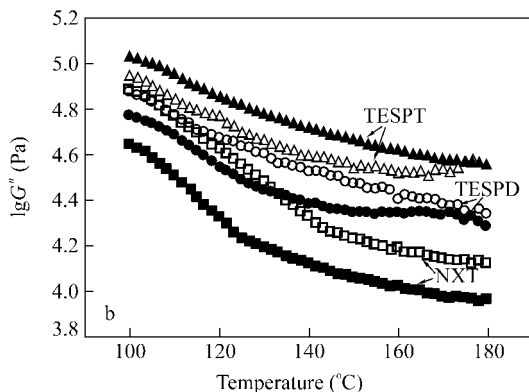
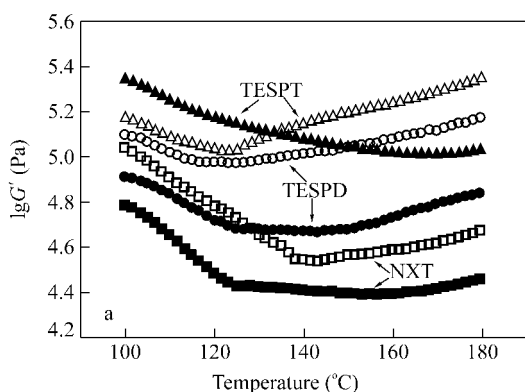


Fig. 1 Temperature dependences of storage modulus G' (a) and loss modulus G'' (b) at frequency 1 rad/s and strain 0.1% for 120°C (hollow symbol) and 160°C processed (solid symbol) SSBR/silica compounds containing different silane coupling agents

此外, 偶联剂分子结构对混炼胶 G' 与 G'' 及其温度依赖性有显著影响. 在 160°C 混炼胶中, 大部分 TESPT 分子分解并引发 SSBR 交联. 在动态流变测试过程中, G' 与 G'' 随温度升高而单调下降. 我们认为, G' 在 170°C 以上轻微升高, 有可能与残余 TESPT 分解所导致的 SSBR 分子间交联有关. 在动态流变测试过程中, 120°C 混炼胶中大部分残留下来的 TESPT 分子随温度升高而分解, 引起 SSBR 分子间交联, 致使 G' 在 123°C 以上随温度升高而显著增大. 需要指出的是, TESPD 的化学活性比 TESPT 低, 160°C 混炼可使其 SiO_2 粒子表面充分反应, 这一方面有助于提高分散性, 但同时 TESPD 分子部分参与了 SSBR 的硫化. 在升温过程中, TESPD 与 SSBR 分子间反应使 G' 在 $125 \sim 150^\circ\text{C}$ 保持恒定, 而高于此温度区间后 G' 升高. 经 120°C 混炼后, TESPD 随温度升高从 128°C 开始分解并参与橡胶交联. 而 NXT 分子内含有辛酰基团, 化学活性远低于 TESPT 与 TESPD, 故在动态流变测试中仅引起 SSBR 轻微的交联.

2.2 粘弹行为的应变依赖性

小 γ 下的动态流变响应可敏感反映填料粒子间相互作用^[3]. 图 2(a) 与 (b) 分别给出了 160°C 混炼胶在 100°C 时 G' 与 G'' 随 γ 的变化. 在不含偶联剂的混炼胶中, SiO_2 粒子与 SSBR 间相互作用较弱, SiO_2 粒子具有强烈的团聚倾向, 极易形成连续的粒子网络. 部分 SSBR 分子链被固定在 SiO_2 粒子网络中, 使混炼胶在低 γ 下的模量较高. 随 γ 增大, G' 非线性降低, 呈现典型的“Payne 效应”^[11]. 在 $\gamma = 4\%$ 时, G'' 出现峰值. 有研究表明, 动态模量峰值的出现与粒子聚集体在临界应变 (γ_c) 附近发生明显的局部破坏及重组现象有关^[4]. 当 $\gamma > 10\%$ 时, SiO_2 粒子聚集体的局部破坏使 G'' 显著降低. 在含偶联剂的混炼胶中, 粒子表面改性增强了 SiO_2 -SSBR 相互作用, 削弱了 SiO_2 粒子间聚集行为. γ 较低时, 混炼胶的动态流变行为处于线性粘弹区域 (linear viscoelastic range, LVR), G' 与 G'' 不具有明显的 γ 依赖性, 此时 SiO_2 粒子网络结构相对稳定. 当 γ 超过 γ_c 时, G' 与 G''

随 γ 增大而骤然下降,表明体系中形成的 SiO₂ 粒子网络结构随 γ 增大而逐渐受到破坏^[3]. 在含 TESPT 的混炼胶中, TESPT 既与 SiO₂ 粒子表面反应,又引发 SSBR 分子交联,而橡胶交联网络对 SiO₂ 粒子网络起束缚、固定作用,致使其 LVR 最长, γ_c 值最大. 在含 TESP 与 NXT 的混炼胶中, SiO₂ 粒子之间团聚程度较低,粒子网络结构在较低 γ 下即开始受到破坏,其 γ_c 值较低. 另外,根据 $\gamma_c(\text{TESPD}) < \gamma_c(\text{NXT})$ 及 $G'(\text{TESPD}) > G'(\text{NXT})$ 可以判定,与含 TESP 混炼胶体系相比较,

SiO₂ 粒子在含 NXT 混炼胶中的分散程度较高.

图 3(a)与(b)分别为 120℃混炼胶在 100℃下 G' 与 G'' 随应变 γ 的变化. 可以看出,120℃混炼胶在所测试 γ 范围内不存在 LVR,且 G' 随 γ 增大而非线性降低,而且偶联剂分子结构对 $G'-\gamma$ 关系的影响较小. 这表明混炼温度低时,偶联剂对 SiO₂ 粒子表面改性程度低,粒子在混炼过程中发生明显的团聚. 与含 TESP 与 TESPT 的混炼胶相比,含 NXT 的混炼胶在大 γ 下 G' 与 G'' 的降低幅度较低,表明含 NXT 混炼胶中 SiO₂ 粒子网络结构较稳定.

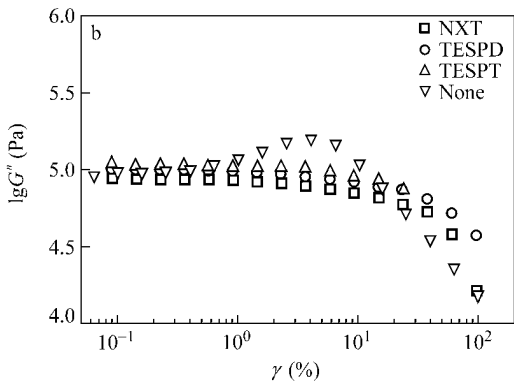
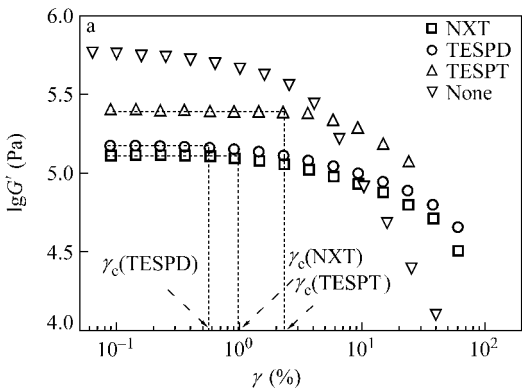


Fig. 2 Strain dependence of storage modulus G' (a) and loss modulus G'' (b) at frequency 1 rad/s and temperature 100℃ for 160℃ processed SSBR/silica compounds containing different silane coupling agents

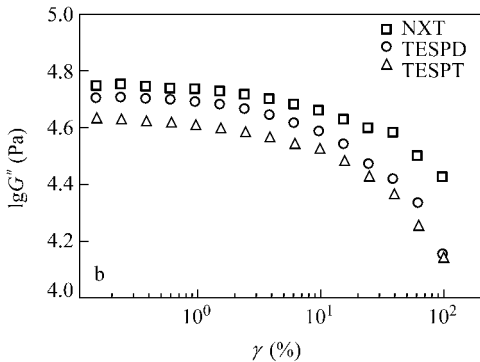
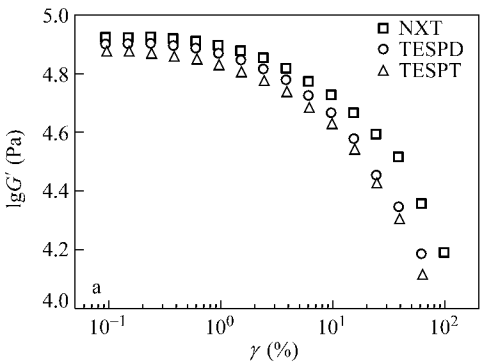


Fig. 3 Strain dependence of storage modulus G' (a) and loss modulus G'' (b) at frequency 1 rad/s and temperature 100℃ for 120℃ processed SSBR/silica compounds containing different silane coupling agents

2.3 粘弹行为的频率依赖性

多相/多组分高聚物体系流变学研究结果表明,低 ω 区域 $\lg G'-\lg \omega$ 关系的斜率值通常偏离线性粘弹理论 $\lg G' \propto 2 \lg \omega$ 所给出的斜率值 2,其偏离程度可敏感地反映多组分高分子体系的非均相程度^[16-18]. 图 4 给出 100℃下混炼胶 G' 的 ω 依赖性. 在不含偶联剂的混炼胶中, SiO₂ 粒子间高度团聚, G' 在低 ω 区几乎与 ω 无关. 相反,在含偶联剂的混炼胶中, G' 随 ω 增大而增大,但低 ω 区域曲线斜率明显偏离线性粘弹理论值. 对低 ω 区域

$\lg G'-\lg \omega$ 曲线进行线性拟合,得到含 TESPT、TESPD 与 NXT 的 160℃混炼胶所对应的斜率分别为 0.14、0.17、0.20,表明含偶联剂 NXT 的体系的均相程度最高,含 TESPD 的次之,含 TESPT 的最低. 另一方面,在 120℃混炼胶中, SiO₂ 表面改性程度较低,易发生团聚,使得低 ω 区出现明显的 G' 平台.

综上所述, SiO₂ 粒子在 SSBR 中的分散状态既与混炼温度有关,又与添加的硅烷偶联剂分子结构有关. 在较低混炼温度下添加偶联剂,不利于

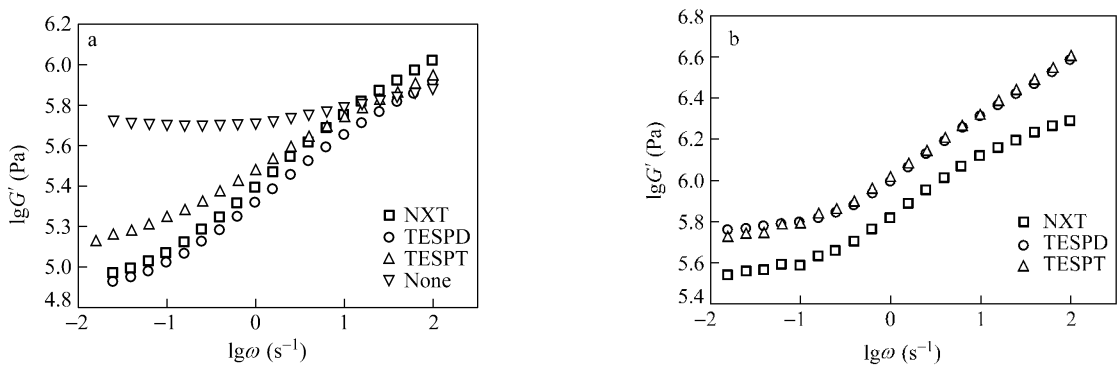


Fig. 4 Frequency dependence of storage modulus G' at strain 0.1%, 100°C for 160°C (a) and 120°C processed (b) SSBR/silica compounds containing different silane coupling agents

SiO₂ 粒子表面改性. 在较高混炼温度下,偶联剂 TESPT、PESPD、NXT 均对 SiO₂ 粒子表面有改性效果,但同时引起混炼胶不同程度的焦烧,其中以 TESPT 最明显. 随 SiO₂ 粒子表面改性程度的提高,

“Payne 效应”的临界应变 (γ_c) 值以及低 ω 区域 $\lg G' - \lg \omega$ 曲线的斜率值均增大,反映出偶联剂对 SiO₂ 与 SSBR 相互作用的促进以及 SiO₂ 粒子分散的改善.

REFERENCES

1 Fsumi F,Sakakiba M,Ohishima N. Rubber Chem Technol,1990,63(1) 8 ~ 12
2 Reuvekamp L A E M,Ten Brinke J W. Rubber Chem Technol,2002,75(2) 187 ~ 192
3 Wang M J. Rubber Chem Technol,1998,71 520 ~ 589
4 Kraus G. J Appl Polym Sci,1984,39 75 ~ 82
5 Du M,Gong J H,Zheng Q. Polymer,2004,45(19) 6735 ~ 6740
6 Zheng Q,Cao Y X,Du M. J Master Sci Lett,2004,39 1813 ~ 1814
7 Du M,Zheng Q,Yang H. J Society Rheology,Japan,2003,31(5) 305 ~ 311
8 Solomon M J,Almusallam A S. Macromolecules,2001,34 1864 ~ 1872
9 Cao Yanxiao(曹艳霞),Zheng Qiang(郑强),Du Miao(杜淼). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) 408 ~ 412
10 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymer. New York Wiley,1980. 56 ~ 63
11 Payne A,Whittaker R. Rubb Chem Technol,1971,44 440 ~ 478
12 Medalia A I. Rubber Chem Technol,1978,51 437 ~ 523
13 Zheng Qiang(郑强),Yang Bibo(杨碧波),Wu Gang(吴刚). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报),1999,20 1483 ~ 1390
14 Zheng Qiang(郑强),Osamu A,Masuda T. Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),1998,19 1339 ~ 1342
15 Yan H X,Sun K,Zhang Y,Zhang Y X. J Appl Polym Sci,2004,94 2295 ~ 2301
16 Zheng Q,Zhang X,Pan Y. J Appl Polym Sci,2002,86 3166 ~ 3172
17 Zheng Q,Du M,Yang B. Polymer,2001,42(13) 5743 ~ 5747
18 Zheng Q,Cao Y,Du M. Chinese J Polym Sci,2004,22(4) 363 ~ 367

EFFECT OF SILANE COUPLING AGENTS ON DYNAMIC RHEOLOGICAL PROPERTIES FOR UNVULCANIZED SSBR/SILICA COMPOUNDS

ZHOU Ming^{1,2}, SONG Yihu^{1,2}, SUN Jin¹, He Li², TAN Hong², ZHENG Qiang^{1,2}

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

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

Abstract Effects of silane coupling agent on the dynamic properties for unvulcanized solution-polymerized styrene butadiene rubber (SSBR)/silica (SiO₂) compounds were investigated on an advanced rheometric expansion system (ARES). It is found that the molecular structure of silane coupling agent significantly influences the dynamic storage modulus (G') in the temperature range from 100°C to 180°C and also the strain (γ) and frequency (ω) dependence of G' at 100°C. The highest G' appears for the compound containing bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide (TESPT), and the lowest for the compound containing 3-octanoylthio-1-propyltriethoxysilane (NXT), indicating different reaction degrees of silane with SiO₂ and SSBR during mixing at 160°C. The molecular structure of silane coupling agents also influences the γ and ω dependence of G' at 100°C. The critical strains (γ_c) for the onset of nonlinear viscoelasticity are 1.00%, 0.36% and 0.57%, and the slopes of plotting $\lg G'$ versus $\lg \omega$ in the low ω_s range (terminal range) are 0.14, 0.17 and 0.20, for the compounds containing TESPT, TESP and NXT, respectively. It is suggested that the increase of both γ_c value and the slopes of those plots are responsible for surface-modification of SiO₂ particles and enhancement of interaction between the particle and SSBR.

Key words Solution-polymerized styrene butadiene rubber (SSBR), Silica (SiO₂), Silane coupling agent, Surface-modification, Dynamic rheological behavior