

http://pmse.scu.edu.cn

## 黄原酸酯基硅烷偶联剂的合成及在丁苯橡胶复合材料中的应用

王花平, 王知瀚, 崔金云, 姚彬彬, 阚泽, 孙阿彬

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 山东省教育厅生物基高分子材料重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 采用相转移催化法制备了不同烷基链长的乙基黄原酸酯基丙基三乙氧基硅烷(EXS)和辛基黄原酸酯基丙基三乙氧基硅烷(OXS), 利用2种黄原酸酯基硅烷偶联剂改性白炭黑并补强丁苯橡胶, 研究了复合材料的加工性能、硫化性能、力学性能、耐磨性能、压缩生热、动态力学性能等, 同时制备了双- $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si-69)和封端型巯基硅烷偶联剂(NXT)改性的复合材料作为对比, 探究了新型偶联剂取代NXT和Si-69在橡胶工业中应用的可行性。结果表明, 长烷基链的OXS改性的复合材料门尼黏度最低, 加工安全性高但硫化速度略慢; 新型偶联剂改性的复合材料的力学性能、硬度和耐磨性都优于NXT改性的复合材料, 同时滚动阻力较低; 采用EXS改性的白炭黑在橡胶基体中的分散性较好, 填料-橡胶间的相互作用较大。

**关键词:** 相转移催化法; 黄原酸酯基硅烷偶联剂; 丁苯橡胶; 白炭黑; 硫化性能

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A                      **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

硅烷偶联剂已经有60多年的应用历史, 已成为高分子工业、复合材料工业以及相关高技术领域中不可缺少的配套化学添加剂之一<sup>[1-5]</sup>。偶联剂是一类分子中同时包含2种化学性质不相同的官能团的物质, 被称作“分子桥”<sup>[6]</sup>。适用于橡胶体系的硅烷偶联剂几乎都是含硫硅烷偶联剂, 如Si-69, Si-75及KH-580, KH-590等。封端型巯基硅烷偶联剂(如NXT)是一类新兴的橡胶用含硫硅烷偶联剂。尽管目前采用NXT改性白炭黑制备的橡胶复合材料具有更好的综合性能, 但是由于NXT在合成过程中必须使用市场价格一直居高不下的巯丙基三乙氧基硅烷作为原料, 应用成本太高。此外, 目前NXT的合成是在有机溶剂中完成的, 条件苛刻, 工艺上的成本进一步限制了NXT在橡胶工业及绿色轮胎中的广泛应用。如果能采用其它价格低廉的原料合成出结构和功能类似NXT的新型封端巯基硅烷偶联剂, 则有助于推动硅烷偶联剂的研发以及绿色轮胎产业的发展。

黄原酸酯基硅烷偶联剂是一种新型封端型巯

基硅烷偶联剂。黄原酸酯基硅烷偶联剂分子中含有2个硫原子, 但硫原子不是以巯基的形式悬挂在硅烷偶联剂的有机端, 而是被封闭在硅烷偶联剂内部, 其结构通式如图1所示<sup>[7]</sup>。本研究计划合成2种不同烷基链长的黄原酸酯基硅烷偶联剂, 分别为乙基黄原酸酯基丙基三乙氧基硅烷(Ethyl xanthate propyl triethoxysilane, EXS)、辛基黄原酸酯基丙基三乙氧基硅烷(Octyl xanthate propyl triethoxysilane, OXS)。利用这2种黄原酸酯基硅烷偶联剂改性白炭黑并补强丁苯橡胶, 研究了丁苯橡胶/白炭黑复合材料的加工性能、硫化性能、力学性能、耐磨性能、压缩生热性能及动态力学性能等, 同时分别制备了Si-69和NXT改性的复合材料作为对比, 探究了不同烷基链长的黄原酸酯基硅烷偶联剂对复合材料性能的影响及黄原酸酯基硅烷偶联剂取代NXT和Si-69在橡胶工业中应用的可行性。

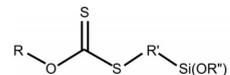


Fig. 1 Structural formula of xanthogenate-based silane coupling agent

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0036

收稿日期: 2022-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51803104); 高分子材料工程国家重点实验室开放课题(sklpme2019-4-28)

通讯联系人: 孙阿彬, 主要从事橡胶加工方面的研究, E-mail: sunabin1979@163.com;

阚泽, 主要从事聚合物加工及改性方面的研究, E-mail: zkan@qust.edu.cn

高性能子午线轮胎的特点是高抗湿滑性、低滚动阻力、高耐磨性能及长的使用寿命,“绿色轮胎”就是其中最典型的代表<sup>[8-10]</sup>。随着“绿色轮胎”概念的提出及市场的逐步扩大, Si-69 的生产规模及销售量在众多硅烷偶联剂中位居前列。目前国内报道过的 Si-69 的合成方法和工艺有许多种,概括起来主要有 3 种:直接合成法、有机溶剂法和相转移催化法(水相法)<sup>[11-16]</sup>。相转移法是先在水溶液中使硫化钠或硫化钾与硫粉反应生成多硫化钠,再将其与  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷在相转移催化体系中反应,制得 Si-69,合成原理如式(1)和式(2)所示<sup>[17]</sup>。



本研究中关于黄原酸酯基硅烷偶联剂的合成方法从中得到启发,尝试以烷基黄原酸钾和  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷为原料,在相转移催化剂的协助下制备不同烷基链长的黄原酸酯基硅烷偶联剂。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

二硫化碳(分析纯)、乙基黄原酸钾(分析纯,  $\geq 95\%$ )、氢氧化钾(优级纯,  $\geq 85\%$ )、碳酸钠(无水,分析纯,  $\geq 99.8\%$ )、相转移催化剂(分析纯,  $\geq 99.0\%$ )、活性炭粉(分析纯):沪试;  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷:98%,沃凯,国药集团化学试剂有限公司; SBR1502:中石化齐鲁石化公司产品;白炭黑, Z1165MP:罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si-69):工业级,青岛德固赛化学有限公司;3-辛酰硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT):工业级,迈图(上海)贸易有限公司;

氧化锌:  $\geq 99.7\%$ ,淄博海顺锌业有限公司;硬脂酸、硫磺、促进剂 DPG、CZ:均为市售工业级。

### 1.2 黄原酸酯基硅烷偶联剂的合成

**1.2.1 烷基黄原酸钾的合成:**分别称取 0.28 mol 不同链长的烷基醇(正丁醇、正辛醇)加入到带有磁子的圆底烧瓶中,在 50 °C 油浴条件下加热 10 min,再称取 0.24 mol KOH 粉末(务必磨成粉末状,并快速称重),在磁子搅拌下逐渐加入磨好的 KOH 粉末,反应 6 h,然后改用冰水浴,搅拌加入 0.28 mol 二硫化碳,生成的淡黄色沉淀即为烷基黄原酸钾,再加入 80 mL 石油醚搅拌 10 min,过滤,自然晾干后继续用石油醚洗涤,反复洗涤 3 次,得到较纯净的烷基黄原酸钾<sup>[18]</sup>。合成路线如 Fig.2 所示。由于制得的烷基黄原酸钾纯度较低,故需采用丙酮-石油醚重结晶的方法进行提纯。由于烷基黄原酸钾性质不稳定,因此提纯完毕后应尽快干燥,密封保存。

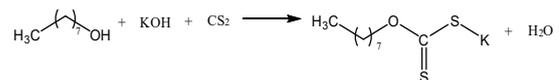


Fig.2 Synthetic route of potassium octyl xanthate

**1.2.2 水相法合成乙基黄原酸酯基硅烷偶联剂:**称取乙基黄原酸钾 6 g,加入 0.25 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,加入 14 mL 蒸馏水,在 50 °C 搅拌 10 min,再加入相转移催化剂 0.5 g,搅拌 10 min,再逐滴加入  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷 20 g,同时升温至 80 °C,待滴加完毕后继续反应 30 min 停止,自然冷却 30 min,分液,取上层有机相,向其中加入少量活性炭并在 50 °C 搅拌 30 min 后过滤,对滤液进行减压蒸馏后得到目标产物。合成路线如 Fig.3 所示。

**1.2.3 水相法合成辛基黄原酸酯基硅烷偶联剂:**称取 4.6 g 辛基黄原酸钾,加入 0.23 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,加入去

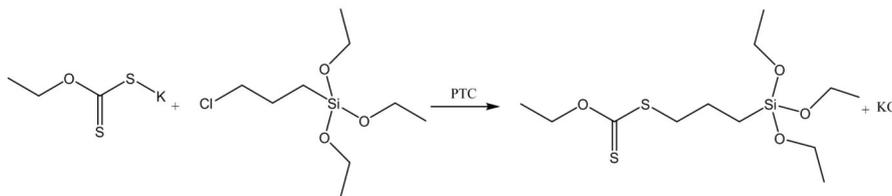


Fig.3 Synthesis route of ethyl xanthate-based silane coupling agent

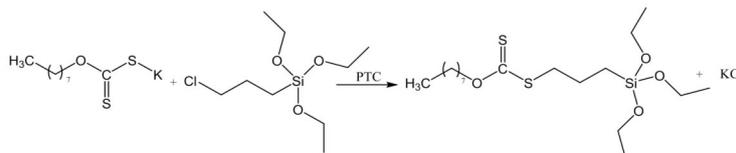


Fig. 4 Synthesis route of octyl xanthate silane coupling agent

Tab. 1 Formulation for the preparation of SBR/silica composites

Material	Sample			
	Si-69	NXT	EXS	OXS
SBR1502	100	100	100	100
Silica	50	50	50	50
Zinc oxide	3	3	3	3
SA	1	1	1	1
CZ	1	1	1	1
DPG	1.5	1.5	1.5	1.5
S	1.75	1.75	1.75	1.75
Si-69	2	0	0	0
NXT	0	2	0	0
EXS	0	0	2	0
OXS	0	0	0	2

离子水 10.7 mL, 在 50 °C 搅拌 10 min, 再加入相转移催化剂 0.48 g, 继续在 50 °C 搅拌 10 min, 再逐滴滴加  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷 9.62 g, 同时升温至 80 °C, 待滴加完毕后继续反应 20 min 后停止, 放入冰水浴中冷却 10 min, 静置分液, 取上层有机层, 加入少量活性炭并在 50 °C 搅拌 30 min 后过滤, 对得到的溶液减压蒸馏, 最终得到目标产物。合成路线如图 4 所示。

### 1.3 黄原酸酯基硅烷偶联剂改性白炭黑制备丁苯橡胶/白炭黑复合材料

实验的具体配方如图 1 所示。胶料制备分为 2 段: 一段混炼在密炼机中进行, 设置初始温度为 80 °C, 转速为 70 r/min, 先加入丁苯橡胶, 密炼 2 min 后将混有硅烷偶联剂的白炭黑加入, 密炼 4 min, 最后加入除硫黄和促进剂 DPG 之外的小料, 密炼 3 min 后排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 设置辊距为 1 mm, 辊温为 40 °C, 辊速为 20 r/min, 将密炼后的胶料冷却后加入到开炼机上进行包辊, 包辊后依次加入促进剂 DPG 和硫黄, 采用“左右三刀”法将其混炼均匀, 将辊距调至 0.2 mm 后薄通打三角包 6 次, 再将辊距调至 1.6 mm 排气下片, 下片时间约为 1 min。混炼胶停放过夜后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 160 °C/10 MPa $\times$ t<sub>90+2</sub>。

### 1.4 性能测试及表征

**1.4.1 红外光谱 (FT-IR) 分析:** 红外光谱由日本分光公司的 Jasco 傅里叶变换红外光谱仪进行分析。测

试范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>, 扫描 32 次, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 试样采用 KBr 片旋涂法制备。

**1.4.2 核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR) 分析:** 采用瑞士布鲁克公司的 AV 400 超导核磁共振仪, 溶剂为氘代氯仿, 四甲基硅烷为内标。

**1.4.3 门尼黏度和硫化特性测试:** 门尼黏度按 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计第 1 部分: 门尼黏度的测定》进行测试; 硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

**1.4.4 力学性能测试:** 拉伸强度采用哑铃型试样, 按 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》在电子拉力机上测试; 撕裂强度采用直角形试样, 按 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)》在电子拉力机上测试。

**1.4.5 动态力学热分析 (DMA):** 硫化胶的动态力学性能分析在 Q800 上进行。实验采用拉伸模式, 频率 10 Hz, 温度范围 -60~80 °C, 升温速率 3 °C/min。

**1.4.6 耐磨性能测试:** DIN 磨耗按 GB/T 9867—2008《旋转辊筒式磨耗机法》在 GT-7012-D 型磨耗机上测试。

**1.4.7 压缩生热性能分析:** 压缩生热按 GB/T 1687—93 在压缩生热试验机上进行测试。测试条件为冲程 4.45 mm、负荷 1.0 MPa、压缩频率 30 Hz、温度 55 °C。

**1.4.8 扫描电子显微镜(SEM)分析:**用日本电子株式会社生产的场发射扫描电镜JSM-7500F对样品的断面形貌进行表征。必须注意的是,在样品制备时,需要使用金喷涂仪JFC-1600 Auto Fine Coater对拉伸试样表面进行喷金,加速电压20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄原酸酯基硅烷偶联剂的结构表征

**2.1.1 黄原酸酯基硅烷偶联剂的红外光谱分析:**乙基黄原酸酯基硅烷偶联剂和辛基黄原酸酯基硅烷偶联剂的红外光谱分别如图5和图6所示,波数在2850~2975  $\text{cm}^{-1}$  范围内为 $\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰,黄原酸酯基硅烷偶联剂在波数为1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  范围内都有宽而强的吸收峰,其中有3个原因:首先, $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动会在此波数范围内有强吸收,常见的是有2个强吸收峰,分别如图所示;其次,黄原酸酯的特征官能团 $\text{C}=\text{S}$ 在波数为1100  $\text{cm}^{-1}$  附近也有吸收峰;最后, $\text{C}-\text{O}$ 键的振动吸收峰也在波数1100  $\text{cm}^{-1}$  左右。波数在1389~1646  $\text{cm}^{-1}$  处尖而强的吸收峰对应于黄原酸酯基硅烷偶联剂与 $\text{C}=\text{S}$ 相连的 $\text{C}-\text{O}$ 的振动吸收,波数在787  $\text{cm}^{-1}$  附近归属于 $\text{Si}-\text{C}$ 键的强吸收峰。

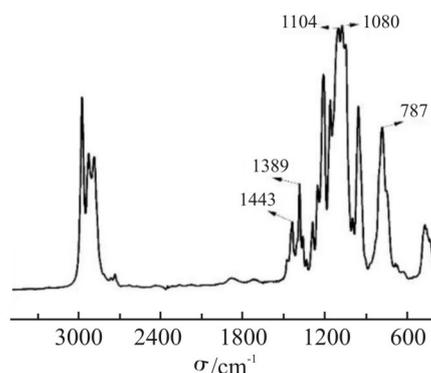


Fig.5 FT-IR spectrum of ethyl xanthate-based silane coupling agent

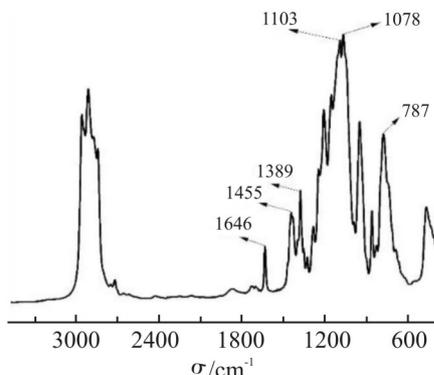


Fig.6 FT-IR spectrum of octyl xanthate-based silane coupling agent

**2.1.2 黄原酸酯基硅烷偶联剂核磁共振氢谱分析:**乙基黄原酸酯基硅烷偶联剂和辛基黄原酸酯基硅烷偶联剂的核磁共振氢谱分别如图7和图8所示。分别对比图3和图4中分子结构式的各种氢原子的位置和数目,可以推出不同化学位移值( $\delta$ )对应的氢原子个数和对应的位置归属。乙基黄原酸酯基硅烷偶联剂: $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (TMS, ppm) 0.690 (2H,  $\text{CH}_2-\text{Si}$ ), 1.742 (2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ ), 3.067 (2H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ), 4.573 (2H,  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}$ ), 1.339 (3H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 3.729 (6H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.141 (9H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 辛基黄原酸酯基硅烷偶联剂: $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (TMS, ppm) 0.657 (2H,  $\text{CH}_2-\text{Si}$ ), 0.816 (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.136 (9H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.326 (6H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 1.721 (4H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 4.501 (2H,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 3.071 (2H,  $\text{S}-\text{CH}_2$ ), 3.756 (6H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ )。黄原酸酯基硅烷偶联剂结构中的各种氢原子的个数与核磁共振氢谱上的化学位移峰的积分面积相差不大,各分裂峰数也和黄原酸酯基硅烷偶联剂中氢原子之间的耦合关系相吻合,进一步证实了所合产物的结构为对应链长的黄原酸酯基硅烷偶联剂。

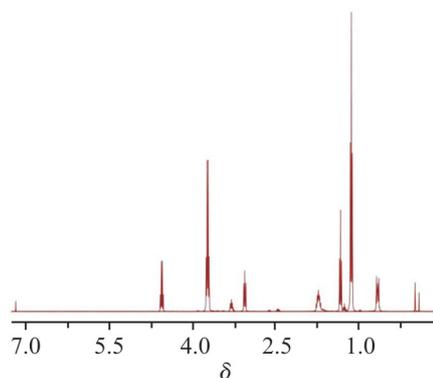


Fig.7  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of ethyl xanthate-based silane coupling agent

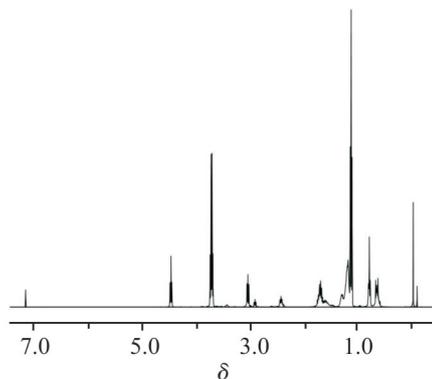


Fig.8  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of octyl xanthate-based silane coupling agent

## 2.2 黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复合材料门尼黏度的影响

黄原酸酯基硅烷偶联剂对复合材料门尼黏度的影响如 Fig.9 所示。NXT 改性的复合材料的门尼黏度比 Si-69 改性的复合材料的门尼黏度低,这说明 NXT 改性的胶料流动性更好,加工性能提高。EXS 改性的复合材料的门尼黏度有所提高,说明 EXS 改性的胶料加工性能变差。而 OXS 改性的复合材料的门尼黏度大幅度下降,甚至小于 NXT 改性的复合材料的门尼黏度,说明 OXS 改性的胶料加工性能提高。分析认为,相比于 EXS, OXS 有着更长的烷基链,可能对白炭黑表面的硅羟基有更好的屏蔽作用,抑制填料的聚集,因此胶料的门尼黏度更低、流动性更好。

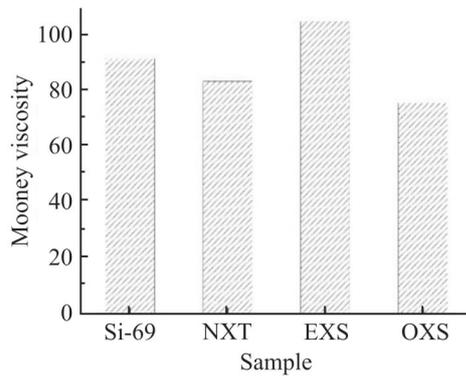


Fig.9 Effect of xanthogenate-based silane coupling agent on Mooney viscosity of SBR/silica composites

## 2.3 黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复合材料硫化性能的影响

黄原酸酯基硅烷偶联剂改性胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如 Fig.10 和 Tab.2 所示,4 种硅烷偶联剂改性的胶料的硫化速度都很快,具有很长的

硫化平坦期。

在胶料的硫化特性参数中,最小扭矩( $M_L$ )表示体系的黏度,最大扭矩( $M_H$ )反映硫化胶的模量, $M_H$ 和 $M_L$ 的差值( $M_H - M_L$ )通常表示胶料的最大交联度。从 Tab.2 可以看出,NXT 改性胶料的 $M_L$ 和 $M_H$ 最小,说明其黏度和模量较低。NXT 和 EXS 改性的白炭黑补强的丁苯橡胶胶料的最大交联度较小。NXT 或 OXS 改性胶料的焦烧时间( $t_{10}$ )和正硫化时间( $t_{90}$ )较长,说明加工安全性高,硫化速度稍慢;而 EXS 改性的丁苯橡胶/白炭黑胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 较短,说明加工安全性低,硫化速度较快。这可能是因为 EXS 烷基链长较短,仍然具有“黄药”促进橡胶硫化的特性,而 NXT 和 OXS 具有更长的烷基链,对白炭黑表面的硅羟基屏蔽效果更好,因此使胶料具有更长的焦烧时间和略慢的硫化速率。

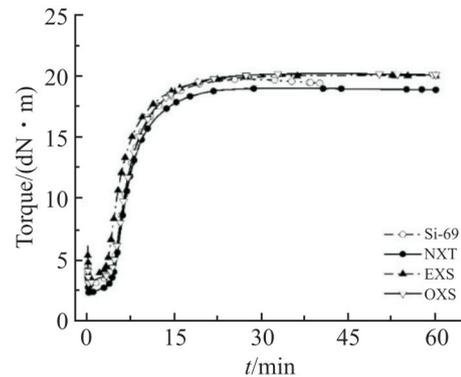


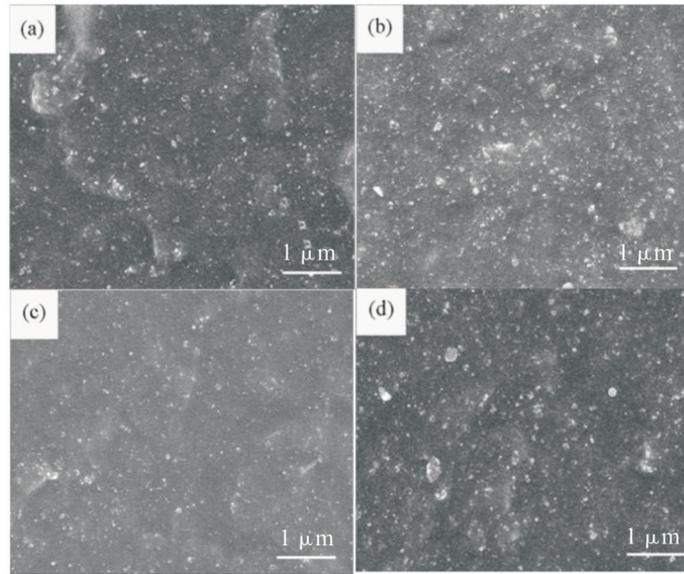
Fig.10 Vulcanization curves of the SBR/silica compounds modified with xanthogenate-based silane coupling agents

## 2.4 黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的丁苯橡胶/白炭黑复合材料硫化胶的拉伸断面形貌

黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料的硫化胶的拉伸断面形貌如 Fig.11 所示。

Tab.2 Vulcanization characteristic parameters of SBR/silica compounds modified with xanthogenate-based silane coupling agent

Parameter	Sample			
	Si-69	NXT	EXS	OXS
$M_L/(dN \cdot m)$	2.72	2.32	3.38	3.12
$M_H/(dN \cdot m)$	19.80	19.08	20.14	20.27
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	17.08	16.76	16.76	17.15
$t_{10}/min$	4.16	4.45	3.46	4.50
$t_{90}/min$	13.40	13.56	13.18	14.27
$t_{90} - t_{10}/min$	9.24	9.11	9.72	9.77
$K/min^{-1}$	10.82	10.98	10.29	10.24



**Fig.11 SEM of the tensile section of SBR/silica composite vulcanizate modified with silane coupling agents**  
 (a): Si-69 modified SBR/silica composites; (b): NXT modified SBR/silica composites; (c): EXS modified SBR/silica composites; (d): OXS modified SBR/silica composites

从 Fig.11 (a) 和 Fig.11 (b) 可以看出, 相比于 NXT, Si-69 改性的白炭黑粒子在橡胶基体中的粒径更小一些; 从 Fig.11 (c) 和 Fig.11 (d) 可以看出, EXS 改性的白炭黑在橡胶基体中的分散性最好, 随着烷基链长的增加, 黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的白炭黑的分散性逐渐变差, 这可能是由于随着链长增加, 相对分子量变大, 相同添加份数下的黄原酸酯基硅烷偶联剂的物质的量逐渐减少, 导致实际能改性白炭黑表面硅羟基的乙氧基的量下降, 因此填料的聚集程度增加。结果表明采用 EXS 改性的白炭黑粒子的粒径最小, 说明其改性效果最好。

## 2.5 黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复

## 合材料力学性能的影响

黄原酸酯基硅烷偶联剂对复合材料力学性能的影响如 Tab.3 所示。300%定伸应力通常可以作为判定橡胶-填料相互作用大小的依据。从 Tab.3 可以看出, 4 种硅烷偶联剂改性的复合材料的 300%定伸应力从大到小依次为 EXS > Si-69 > NXT ≈ OXS, 表明 EXS 改性的丁苯橡胶/白炭黑复合材料中橡胶-填料的相互作用更强。拉伸强度和撕裂强度方面, NXT 改性的复合材料硫化胶的拉伸强度比 Si-69 改性的复合材料硫化胶的拉伸强度高 10.8%、撕裂强度高 11.9%, 而黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料硫化胶的拉伸强度与 NXT 改性的复合材料硫化胶

**Tab.3 Effect of xanthogenate- based silane coupling agent on mechanical properties of SBR/silica composites**

Performance	Sample			
	Si-69	NXT	EXS	OXS
Tensile strength/MPa	20.3±1.86	22.5±3.31	22.3±1.57	22.6±2.04
Stress at 300% /MPa	4.20±0.27	4.08±0.27	4.67±0.20	4.06±0.35
Stress at 100% /MPa	1.50±0.05	1.39±0.05	1.50±0.07	1.36±0.04
Elongation at break /%	722.5±35.5	705.7±56	705.4±41.8	821.6±28.3
Tear strength /(kN·m <sup>-1</sup> )	45.5±3.65	50.9±5.14	56.8±6.87	58.1±3.68
Hardness /Shore A	64	61	62	62
Resilience /%	56.6±0.3	54.7±0.62	57.9±0.17	54.7±0.17

的拉伸强度基本一致,撕裂强度优于NXT改性的复合材料。

硬度方面, Si-69改性的复合材料硫化胶的硬度大于NXT改性的复合材料硫化胶的硬度,而黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料硫化胶的硬度都大于NXT改性的复合材料。4种硅烷偶联剂改性的丁苯橡胶/白炭黑复合材料的回弹性相差不大。

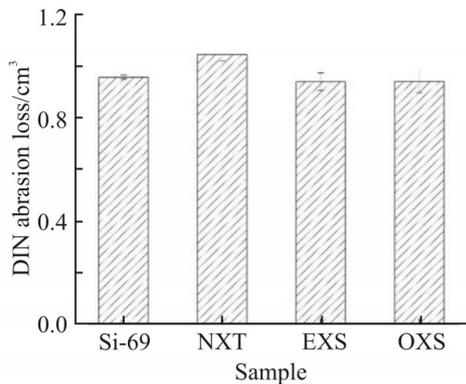


Fig.12 Effect of xanthogenate-based silane coupling agent on the abrasion resistance of SBR/silica composites

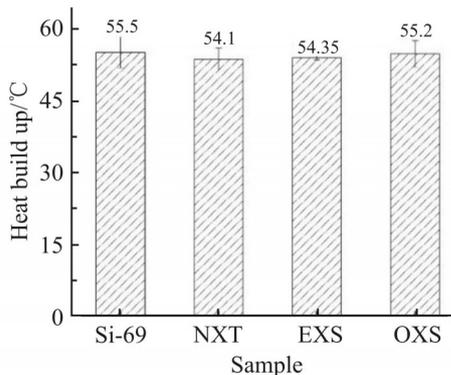


Fig.13 Effect of xanthogenate-based silane coupling agent on the heat buildup of SBR/silica composites

## 2.6 黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复合材料耐磨性能的影响

黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料硫化胶的耐磨性能如 Fig.12 所示。从 Fig.12 可以看出, NXT 改性的复合材料硫化胶的 DIN 磨耗体积最大,说明 NXT 改性的复合材料硫化胶的耐磨性最差。EXS 或者 OXS 改性的复合材料硫化胶的 DIN 磨耗体积最小,说明硫化胶的耐磨性最好。

## 2.7 黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复合材料动态压缩生热性能的影响

黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料的动态压缩生热性能如 Fig.13 所示。从 Fig.13 可以看出,分别用这 4 种硅烷偶联剂改性的复合材料的硫

化胶的压缩生热量基本相同。在动态条件下,填料网络反复被破坏和重建,导致填料-橡胶摩擦而使能量损耗,并以热量的形式放出。这说明黄原酸酯基硅烷偶联剂具有与 NXT 和 Si-69 相似的改善白炭黑粒子在橡胶基体中分散和增强填料-橡胶相互作用的能力。

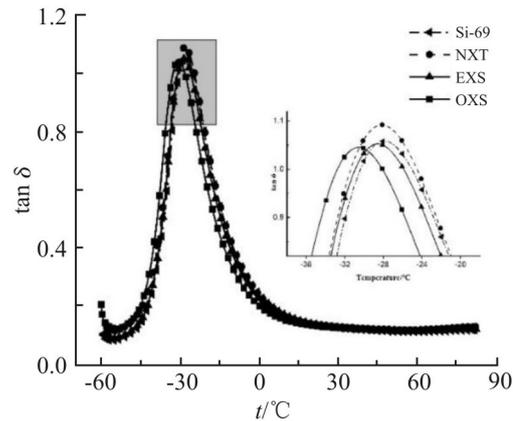


Fig.14 Dynamic mechanical properties of SBR/silica composites modified with xanthate-based silane coupling agents

## 2.8 黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复合材料动态力学性能的影响

黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料的动态力学性能如 Fig.14 所示,复合材料硫化胶的力学损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 随温度的升高先增加后降低,并且在玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 处达到最大值。Si-69 改性的复合材料的  $T_g$  为  $-27.96\text{ }^\circ\text{C}$ ,而 NXT, EXS 及 OXS 改性的复合材料的  $T_g$  依次降低,分别为  $-28.23\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-28.88\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-30.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。

通常用  $0\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\tan\delta$  值来表征胎面胶的抗湿滑性,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\tan\delta$  值越大,抗湿滑性越强;用  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的损耗因子  $\tan\delta$  值来表征胎面胶的滚动阻力,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\tan\delta$  值越低,滚动阻力越低。黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料在不同温度时的  $\tan\delta$  如 Fig.15 所示。

从 Fig.15 可以看出,相比于 Si-69 和 NXT, EXS 和 OXS 改性的复合材料在  $0\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\tan\delta$  值明显下降,说明抗湿滑性下降。Si-69 改性的复合材料在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\tan\delta$  最小,说明硫化胶具有最小的滚动阻力; NXT 改性的复合材料在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\tan\delta$  最大,硫化胶的滚动阻力最大。相比于 NXT 来说,黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时的  $\tan\delta$  都有所下降,在 EXS 和 OXS 两者中, EXS 改性的复合材料在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  具有相对较小的  $\tan\delta$  值,硫化胶的滚动阻力较低。

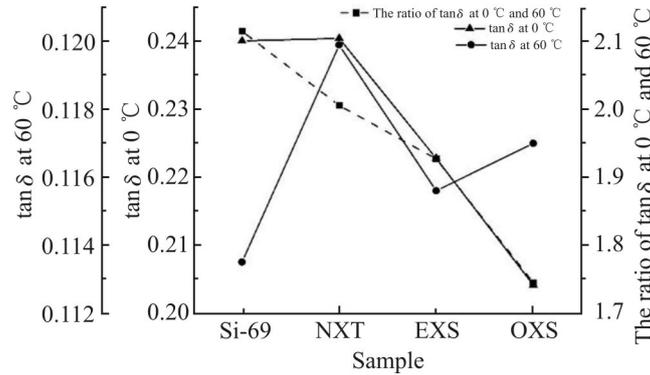


Fig.15 Loss factor( $\tan \delta$ ) of SBR/silica composites modified with xanthate-based silane coupling agents at different temperatures

### 3 结论

本文采用相转移催化法,以乙基黄原酸钾、辛基黄原酸钾为原料,分别与 $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷反应,成功制备了不同烷基链长的乙基黄原酸酯基硅烷偶联剂(EXS)、辛基黄原酸酯基硅烷偶联剂(OXS),并通过红外光谱、核磁共振氢谱表征了其分子结构。分别用这2种黄原酸酯基硅烷偶联剂改性白炭黑并补强丁苯橡胶,研究了2种黄原酸酯基硅烷偶联剂对丁苯橡胶/白炭黑复合材料性能的影响。相对于Si-69,NXT改性的胶料的门尼黏度降低,EXS改性的胶料的门尼黏度升高,OXS改性的胶料的门尼黏度最低。NXT或OXS改性的胶料加工安全性高但硫化速度较慢,EXS改性的胶料加工安全性低但硫化速度较快。黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料的定伸应力、断裂伸长率、拉伸和撕裂强度和硬度都大于NXT改性的复合材料。黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料的耐磨性能好于NXT改性的复合材料。SEM结果表明,Si-69或EXS改性的白炭黑在橡胶基体中的分散性较好,填料-橡胶间的相互作用较大。DMA结果表明,黄原酸酯基硅烷偶联剂改性的复合材料比NXT改性的复合材料具有更低的滚动阻力。综上所述,黄原酸酯基硅烷偶联剂在取代NXT和Si-69在橡胶工业中应用具有一定的可行性。

#### 参考文献:

[1] 彭华龙,刘岚,罗远芳,等.含硫硅烷偶联剂对天然橡胶/白炭黑复合材料力学性能及动态力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2009,25(6):88-91.  
Peng H L, Liu L, Luo Y F, *et al.* Effects of sulfur-containing silane coupling agent on mechanical properties and dynamic mechanical properties of natural rubber/silica composites[J].

Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(6): 88-91.  
[2] 吉祥波,鲜晓斌,唐贤臣,等.硅烷偶联剂KH550对Parylene C膜与金属铝基体结合强度的影响[J].高分子材料科学与工程,2012,28(3):57-59.  
Ji X B, Xian X B, Tang X C, *et al.* Effect of silane coupling agent KH550 on the bonding strength of parylene C film and metal aluminum matrix[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(3): 57-59.  
[3] Arase H, Taniguchi K, Kai T, *et al.* Hydrophobic modification of SiO<sub>2</sub> surface by aminosilane derivatives[J]. Composite Interfaces, 2018, 26(1): 15-25.  
[4] 姚彬彬,夏立建,阚泽.天然虾青素辅助Si-69改性白炭黑/天然橡胶复合材料的性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(3):66-72.  
Yao B B, Xia L J, Kan Z. Properties of Si-69 modified silica/natural rubber composites assisted by natural astaxanthin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3): 66-72.  
[5] 杨琳强,金立维.聚乳酸接枝硅烷偶联剂的制备及对聚乳酸/木粉复合材料的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(7):126-130.  
Yang L Q, Jin L W. Preparation of polylactic acid grafted silane coupling agent and its effect on polylactic acid/wood flour composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(7): 125-130.  
[6] Izmitli A, Ngunjiri J, Lan T, *et al.* Impact of silicone additives on slip/mar performance and surface characteristics of waterborne acrylic coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 145-151.  
[7] 李瑞隽.封端型巯基硅烷偶联剂的合成及其在白炭黑补强丁苯橡胶中的性能研究[D].杭州:浙江大学,2007.  
Li R J. Synthesis of end-capped mercaptosilane coupling agent and its performance in silica reinforced styrene-butadiene rubber [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.  
[8] Zhang Y X, Zhang Z, Wemyss A M, *et al.* Effective thermal-oxidative reclamation of waste tire rubbers for producing high-performance rubber composites [J]. ACS Sustainable Chemistry

- & Engineering, 2020, 8: 79-87.
- [9] Kim S J, Kim K S, Yoon Y S. Development of a tire model based on an analysis of tire strain obtained by an intelligent tire system [J]. *International Journal of Automotive Technology*, 2015, 16: 865-875.
- [10] Ghosh S, Sengupta R A, Kaliske M. Prediction of rolling resistance for truck bus radial tires with nanocomposite based tread compounds using finite element simulation [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2014, 87: 276-290.
- [11] 姚彬彬, 孙阿彬, 王滨, 等. 水相法合成双-( $\gamma$ -三乙氧基硅丙基)四硫化物及其成分分析[J]. *有机硅材料*, 2018, 32(5):350-354.  
Yao B B Sun A B, Wang B, *et al.* Synthesis of bis- ( $\gamma$ -triethoxysilylpropyl) tetrasulfide by aqueous method and analysis of its components [J]. *Organosilicon Materials*, 2018, 32 (5): 350- 354.
- [12] Iismail H, Mahir N A, Ahmad Z. The effect of bis- (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphide (Si-69) as a coupling agent on properties of natural rubber/kenaf fibre composites [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50: 893-700.
- [13] Saikat, Das, Santanu, *et al.* Reactive grafting of 3-octanoylthio-1-propyltriethoxysilane in styrene butadiene rubber: characterization and its effect on silica reinforced tire composites [J]. *Polymer*, 2019,179:121693.
- [14] Wu W, Cong S. Silica and diatomite fillers modified fluorine rubber composites treated by silane-coupling agents [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2020, 26:55-61.
- [15] Xing C, Xue P, Gu X, *et al.* Communication—organic silane coupling agent Si-69: a new organosulfur cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165: A3782.
- [16] Zhang X J, Shi P X, Deng H Z, *et al.* Biosynthesis of chiral epichlorohydrin using an immobilized halohydrin dehalogenase in aqueous and non-aqueous phase [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 483-490.
- [17] 刘军, 于海蔚, 刘凤丽, 等. 双-( $\gamma$ -三乙氧基硅丙基)四硫化物的合成研究进展[J]. *天津化工*, 2006, 20(2):6-8.  
Liu J, Yu H W, Liu F L, *et al.* Research progress on the synthesis of bis- ( $\gamma$ -triethoxysilylpropyl) tetrasulfide [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2006, 20(2): 6-8.
- [18] 苏大伟, 孙中溪, 刘园园, 等. 不同链长黄原酸钾的制备和提纯 [J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2009, 23(1):22-25.  
Su D W, Sun Z X, Liu Y Y, *et al.* Preparation and purification of potassium xanthate with different chain lengths [J]. *Journal of Jinan University (Natural Science Edition)*, 2009, 23(1): 22-25.

## Synthesis of Xanthate-based Silane Coupling Agent and Its Application in Styrene-butadiene Rubber/Silica Composites

Huaping Wang, Zhihan Wang, Jinyun Cui, Binbin Yao, Ze Kan, Abin Sun

(Key Laboratory of Biobased Polymer Materials, Shandong Provincial Education Department, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**ABSTRACT:** Xanthate silane coupling agents ethyl xanthate propyl triethoxysilane (EXS) and octyl xanthate propyl triethoxysilane (OXS) with different alkyl chain lengths were prepared by phase transfer catalysis. Two xanthate-based silane coupling agents were used to modify silica and reinforce styrene-butadiene rubber, the processing properties, vulcanization properties, mechanical properties, wear resistance, compression properties, dynamic mechanical properties of styrene-butadiene rubber/silica composites were studied. At the same time, the composites modified with bis- [ $\gamma$ - (triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (Si- 69) and end- capped mercaptosilane coupling agent (NXT) were prepared as comparison to explore the feasibility of the new coupling agents to replace NXT and Si-69 in rubber industry. The results show that the OXS-modified composites with long alkyl chains have the lowest Mooney viscosity, high processing safety but a slightly slower vulcanization speed, and the composites modified with EXS have a low processing safety but the vulcanization speed is faster; the mechanical properties, hardness and wear resistance of the composite modified with the new coupling agents are higher than those of the NXT modified composites, and the rolling resistance is lower; the silica modified with EXS has better dispersion in rubber matrix, and the higher interaction between filler and rubber.

**Keywords:** phase transfer catalysis; xanthate-based silane coupling agent; styrene-butadiene rubber; silica; vulcanization performance