

硅烷偶联剂Si747在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

王 强,董继学,罗建刚,李 冬,王廷华,刘晓庆,刘 超,刘先梅

(四川海大橡胶集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要:研究硅烷偶联剂Si747在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶配方中以硅烷偶联剂Si747等量替代硅烷偶联剂Si69,并相应调整硫化体系,胶料的门尼焦烧时间和 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, F_L 和 F_{max} 均降低;硫化胶的物理性能稍有降低;胶料中白炭黑的分散性和动态力学性能明显改善;胶料混炼过程中挥发性有机物排放明显减少。

关键词:半钢子午线轮胎;胎面胶;硅烷偶联剂;白炭黑;分散性;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)0?-0001-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.0?..0001



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎生产技术更新步伐的加快,市场竞争日益激烈,整车厂对轮胎抗湿滑性能和滚动阻力性能的要求不断提高。由于白炭黑的补强性能仅次于炭黑,且其对改善胶料动态性能有显著效果,高含量白炭黑胎面胶配方在绿色轮胎中的应用成为主流趋势。白炭黑表面带有大量极性硅羟基,呈亲水性,粒子间因氢键作用易聚集而形成网络结构,使其与非极性橡胶之间的相容性差,需要与硅烷偶联剂配合使用,以提高其在橡胶中的分散性。硅烷偶联剂拥有双官能团,一方面乙氧基与白炭黑完成偶联化反应,另一方面烷基与橡胶相互结合。轮胎行业常用的硅烷偶联剂有二硫硅烷偶联剂TESPD(代表产品Si75)、四硫硅烷偶联剂TESPT(代表产品Si69)和新型巯基烷氧基硅烷偶联剂(代表产品Si363和Si747)。

高白炭黑用量配方胶料一般存在焦烧风险和产生挥发性有机物(VOCs)问题。硅烷偶联剂Si747能够在一定程度上抑制胶料焦烧,在白炭黑表面快速键合和反应^[1]。

本工作研究硅烷偶联剂Si747在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与传统硅烷偶联剂Si69进行对比。

作者简介:王强(1985—),男,四川资中县人,四川海大橡胶集团有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

E-mail:wanggs08@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

改性溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号F3438A,充油量为37.5份,乙烯基质量分数为0.38,LG化学有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油四川石化有限公司产品;白炭黑,牌号Zeosil 1165MP,比利时solvay集团产品;分散剂RF-70,连云港锐巴化工有限公司产品;硅烷偶联剂Si747,上海麒祥化工有限公司产品;硅烷偶联剂Si69,国内某公司产品。

1.2 配方

由于硅烷偶联剂Si747的反应活性高、硫含量小,为保证胶料适宜的硫化速率和焦烧时间,需要适当调整配方的硫化体系。

对比配方:改性SSBR 110, BR 20,白炭黑 80,分散剂RF-70 3,硅烷偶联剂Si69 8,防焦剂CTP 0.2,不溶性硫黄IS-6005 2,促进剂CBS 2,促进剂TBzTD 0.4,其他 22.5。

试验配方:硅烷偶联剂Si747 8,不溶性硫黄IS-6005 2.4,促进剂CBS 1.8,促进剂TBzTD 0.25,配方其他组分及用量同对比配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;1.5L型密炼机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;0.5MN平板硫化机,上海第一机械厂有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MVR2000型门尼

粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;UT2060型电子拉力试验机,中国台湾优肯仪器有限公司产品;N6/120-2Y-A型轮胎耐久性转鼓试验机,沈阳橡胶机械厂产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼采用1.5L型密炼机,填充因数为0.75~0.80,初始转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶(30 s)→2/3白炭黑、炭黑、分散剂、硅烷偶联剂、TDAE环保油、防老剂(60 s)→剩余1/3白炭黑,活性剂(60 s)→温度升至 $145 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ →转子转速降为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ →恒温保持180 s→提压砣→排胶。胶料在XK-160型开炼机上过辊4次后下片,停放4 h备用。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→辊距调至2 mm、包辊(90 s)→硫黄和促进剂→左右3/4割刀各6次→辊距调至 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ →过辊4次→辊距调至2 mm→过辊4次→下片。

胶料采用平板硫化机硫化,硫化条件为 $160 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

胶料各项性能按相应国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表1。

从表1可以看出,与对比配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,表明胶料的加工安全性提高,硫化速率增大。通过调整硫化体系,试验配方胶料的焦烧时间和硫化速率处于半钢子午线轮胎胎面胶控制的正常水平内。分析认为:硅烷偶联剂Si747分子中的Si— OC_2H_5 水解后与白炭黑表面的Si—OH发生化学接枝作用;同时其分子结构具有两条“长臂”状醚链和烷基链,其中醚链由于氢键作用包覆在白炭黑表面,烷基链具有疏水性,与白炭黑表面发生物理吸附作用,对白炭黑表面的羟基有屏蔽作用,减弱了白炭黑表面对促进剂的吸附^[2];其—SH巯基结构在硫化过程中参与交联,故试验配方胶料的硫化反应更快。

从表1还可以看出,与对比配方胶料相比,试

表1 胶料的硫化特性

项 目	试验配方	对比配方
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]	67	67
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^\circ\text{C}$)/min	21.57	19.08
硫化仪数据(160 $^\circ\text{C}$)		
F_L /(dN·m)	1.72	2.09
F_{\max} /(dN·m)	11.15	13.45
t_{10} /min	2.62	1.47
t_{50} /min	3.72	3.38
t_{90} /min	7.07	9.42
$t_{90}-t_{10}$ /min	4.45	7.95

验配方胶料的 F_L 和 F_{\max} 均减小。分析认为,硅烷偶联剂Si747含有巯基单硫键,而硅烷偶联剂Si69含有四硫键,因此尽管在试验配方中略微增大了硫黄用量,但试验配方胶料的 F_L 和 F_{\max} 仍低于对比配方胶料。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表2。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	对比配方
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.18	1.18
邵尔A型硬度/度	63	66
100%定伸应力/MPa	2.40	2.72
300%定伸应力/MPa	11.85	11.68
拉伸强度/MPa	15.18	16.96
拉伸伸长率/%	373	414
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	42	47
回弹值(常温)/%	14	16
DIN磨耗量/ mm^3	3.072	2.542

从表2可以看出,与对比配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和常温回弹值均降低,DIN磨耗量有所增大,但变化量均不是很大。

2.3 动态力学性能

表3示出了胶料的动态力学性能。Payne效应是由混炼胶的微观结构变化引起的,以应变开始前后对应的储能模量(G')之差($\Delta G'$)表征。 $\Delta G'$ 越小,Payne效应越低,表明填料在基体中的分散越好。 $\tan\delta$ 为损耗因子,胶料0 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 表征湿地抓着性能,其值越大,湿地抓着性能越好;20或30 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 表征干地抓着性能,其值越大,干地抓着性能越好;60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低^[3-5]。

从表3可以看出:与对比配方胶料相比,试验配方胶料的 $\Delta G'$ 减小了32%,Payne效应减弱,表明

表3 胶料的动态力学性能

项 目	试验配方	对比配方
$\Delta G'$	0.63	0.92
$\tan\delta$		
0 °C	0.718	0.535
20 °C	0.258	0.222
30 °C	0.227	0.205
60 °C	0.096	0.126
玻璃化温度/°C	-7.7	-8.8

白炭黑在胶料中的分散性得到大幅提高,这对胶料的动态力学性能产生重要影响;0 °C时的 $\tan\delta$ 增大了34%,20或30 °C时的 $\tan\delta$ 也有一定的增大,60 °C时的 $\tan\delta$ 减小了24%,可提高胶料的干湿地抓着性能和滚动阻力性能。试验配方胶料的动态力学性能明显改善与硅烷偶联剂Si747的分子结构密切相关,独特的巯基—SH基团可能与改性SSBR的乙烯基发生了特定的化学反应,使硅烷化反应更充分。

2.4 VOCs排放

在胶料混炼过程中,可以明显感觉到试验配方胶料释放的气体比对比配方胶料少,而硅烷化反应过程中主要排放的VOCs是乙醇气体。硅烷偶联剂Si69具有双三乙氧基,硅烷偶联剂Si747与白炭黑的硅羟基反应的只有单乙氧基,因而反应产生的乙醇减少,这更有利于环保,同时有助于提

高生产效率。这是因为乙醇如果不能有效排出可能会引起胶料打滑;且乙醇在胶料中的浓度过高,有可能延迟硅烷化反应,降低生产效率。

3 结论

与使用硅烷偶联剂Si69的胶料相比,使用硅烷偶联剂Si747且调整了硫化体系的胶料门尼焦烧时间和 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, F_L 和 F_{max} 均降低;硫化胶的物理性能稍有降低;胶料中白炭黑的分散性提高,动态力学性能明显改善;胶料混炼过程中VOCs排放明显减少,有利于环保,且提高了生产效率。

参考文献:

- [1] OLIVER KLOCKMAMN. 满足未来需求的新型硅烷——低滚动阻力,低VOCs[J]. 耿朝阳,译. 橡塑资源利用,2007(2):8-10.
- [2] ZHENG J C, HAN D L, YE X, et al. Chemical and physical interaction between silane coupling agent with long arms and silica and its effect on silica/nature rubber composites[J]. Polymer,2018, 135:200-210.
- [3] 刘俊杰,陈亚婷,周磊,等. 轿车轮胎滚动阻力的研究[J]. 轮胎工业,2020,40(2):39-44.
- [4] 李再琴,刘强,单振,等. 湿法混炼白炭黑母胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2020,67(1):84-87.
- [5] 包崇美. 绿色轮胎滚动阻力性能分析及影响因素研究[D]. 吉林:吉林大学,2020.

收稿日期:2019-07-?

Application of Silane Coupling Agent Si747 in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

WANG Qiang, DONG Jixue, LUO Jiangang, LI Dong, WANG Tinghua, LIU Xiaoqing, LIU Chao, LIU Xianmei

(Sichuan Haida Rubber Group Co., Ltd., Jianyang 641402, China)

Abstract: The application of silane coupling agent Si747 in tread compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that, by using silane coupling agent Si747 to replace equivalently silane coupling agent Si69 in the formula of tread compound, and adjusting the curing system accordingly, the Mooney scorch time and t_{10} of the compound were prolonged, t_{90} was shortened, F_L and F_{max} were decreased, the physical properties of the vulcanizate were slightly decreased. The dispersion of silica in the compound and the dynamic mechanical properties of the compound were improved. The emission of volatile organic compounds in the mixing process was significantly reduced.

Key words: steel-belted radial tire; tread compound; silane coupling agent; silica; dispersibility; physical property; dynamic mechanical property