

不同类型硅烷偶联剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

姚翔¹, 严诚², 吴欣欣¹, 陈焱¹

[1. 江苏麒祥高新材料有限公司, 江苏淮安 223100; 2. 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司, 安徽芜湖 241000]

摘要:研究3种不同类型硅烷偶联剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与硅烷偶联剂Si69相比,硅烷偶联剂Si747可提高胶料的耐磨性能和抗湿滑性能,降低滚动阻力,减少挥发性有机化合物的排放量;硅烷偶联剂Si777可提高白炭黑分散性,降低胶料的滚动阻力,对胶料的加工性能和物理性能无不利影响;与国外同类竞品相比,硅烷偶联剂Si777的应用性能十分接近,可以相互替代。

关键词:硅烷偶联剂;半钢子午线轮胎;胎面胶;耐磨性能;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)01-0030-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.01.0030



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

以白炭黑填充的低滚动阻力、低油耗绿色轮胎是近年来轮胎工业发展的主流,但白炭黑与橡胶的相容性较差,为此需要对白炭黑进行表面改性,以提高白炭黑在橡胶中的分散性。改性方法包括表面活性剂改性、机械力学性能改性和硅烷偶联剂改性等^[1-2],目前采用较多的是硅烷偶联剂改性。

采用多硫烷类硅烷偶联剂(如Si69和Si75)对高分散性白炭黑进行表面改性,可提供构筑低滞后白炭黑-硅烷偶联剂胶料微观结构的新途径,并赋予白炭黑良好的补强性能。补强效果取决于多硫烷类硅烷偶联剂中的平均硫原子数和胶料混炼温度,在较高的混炼温度下,多硫烷类硅烷偶联剂可以释放出硫,从而产生某种程度的交联,导致胶料粘度增大^[3]。因此,多硫烷类硅烷偶联剂必须采用一段以上的辅助混炼,而且在每段混炼之间都要冷却胶料,如果混炼温度高于160℃,则胶料会出现早期硫化。另外,硅烷偶联剂Si69和Si75分子中含有6个烷氧基,在与白炭黑进行硅烷化反应时释放出有机挥发物,增大了挥发性有机化合物(VOCs)的排放量^[4-6]。

作者简介:姚翔(1977—),男,浙江湖州人,江苏麒祥高新材料有限公司工程师,博士,主要从事轮胎和橡胶制品配方的应用研究工作。

E-mail:yaoliang@cheeshine.com

与多硫烷类硅烷偶联剂相比,巯基类硅烷偶联剂(如Si747)中的烷氧基被非挥发性的长链取代基屏蔽,使白炭黑具有极好的疏水性,在硅烷偶联剂Si747改性胶料中,白炭黑具有更优的分散性;且硅烷偶联剂Si747分子中的聚合取代基不具有挥发性,与硅烷偶联剂Si69相比,VOCs排放量减小了80%,同时也降低了胶料的气孔率,提高了胶料的性能^[7-9]。

巯基类硅烷偶联剂中的巯基非常活泼,在混炼过程中容易与橡胶发生反应,引起早期假性焦烧,虽然不会影响胶料的后期加工,但密炼机的排胶胶料较散,胶片有轻微的麻面现象。因此,巯基类硅烷偶联剂对密炼机的要求较高,最好采用具有温控系统的啮合型密炼机。

为了解决巯基类硅烷偶联剂存在的加工问题,封端的巯基类硅烷偶联剂3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷偶联剂(Si777)封闭了巯基类硅烷偶联剂中活性较高的巯基,使得在加工过程中,硅烷偶联剂与橡胶的反应活性降低,有利于高温混炼,提高了白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应活性,改善了加工性能^[10]。

不同类型硅烷偶联剂与白炭黑和橡胶的反应活性不同,对白炭黑分散性的影响也不同。本工作主要研究3种不同类型硅烷偶联剂在半钢子午

线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号HP755, 充油率为27%, 日本JSR集团产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 北京燕山石化橡塑化工有限公司产品; 白炭黑HCSIL833, 无锡恒诚硅业有限公司产品; 硅烷偶联剂Si747和Si777(以下简称偶联剂Si747和Si777), 江苏麒祥高新材料有限公司产品; 硅烷偶联剂Si69(以下简称偶联剂Si69), 江西晨光新材料有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

组 分	配方编号			
	A1	A2	A3	A4
偶联剂Si747	8	0	0	0
偶联剂Si69	0	6.4	0	0
偶联剂Si777	0	0	6.4	0
偶联剂Si777国外竞品	0	0	0	6.4
硫黄	2	1.8	2.7	2.7
促进剂DPG	0.3	2	2	2
促进剂TBzTD	0.4	0	0	0

注: 配方其余组分及用量为SSBR 103, BR 25, 白炭黑 80, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4020 2, 防老剂RD 1.5, 防护蜡9332F 1, 环烷油E370 10, 促进剂TBBS 1.8。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 无锡市晨光橡塑机械厂产品; KOMK4型试验密炼机, 美国法雷尔公司产品; MZ-4016B型门尼粘度仪和MZ4060型DIN磨耗试验机, 江苏明珠试验机械有限公司产品; M3000A型无转子硫化仪和TCS-2000型拉力试验机, 高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品; XLB-D 350×350×2型电加热平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; VR-7130型动态热机械分析仪, 日本上岛株式会社产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺, 均在密炼机中进行, 转子转速均为60 r·min⁻¹。一段混炼初始温度为60℃, 混炼时间为4 min, 加料顺序为: 生胶→1/2白炭黑、硅烷偶联剂→另1/2白炭黑和环烷油→氧化锌、硬脂酸和防老剂等→清扫→排胶; 二段混炼

初始温度为70℃, 加料顺序为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶。混炼胶在开炼机上打三角包下片, 停放24 h后进行硫化, 硫化条件为160℃×20 min。

1.5 性能测试

(1) 动态力学性能按照GB/T 9870.1—2006测试, 拉伸温度扫描, 测试条件为: 频率 10 Hz, 温度范围 -80~80℃, 升温速率 3℃·min⁻¹。

(2) 其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂的结构

不同类型硅烷偶联剂的硫含量如表2所示。

表2 不同类型硅烷偶联剂的硫含量

项 目	硅烷偶联剂牌号			
	Si747	Si69	Si777	Si777国外竞品
硅烷偶联剂类型	巯基类	四硫化物	辛酰基封端的巯基类	辛酰基封端的巯基类
硫含量/%	3.5	22.5	8.8	8.8

从表2可以看出, Si747属于巯基类硅烷偶联剂, 硅原子上的两个烷氧基被长链烷基聚醚链取代, 长链烷基聚醚取代基有较多的醚键可与白炭黑表面的硅羟基形成氢键, 包覆在白炭黑表面, 屏蔽白炭黑表面的羟基, 同时可促使乙氧基与白炭黑表面的羟基发生硅烷化反应, 提高白炭黑的分散性, 还可以降低VOCs排放量。偶联剂Si747的硫含量只有3.5%, 比偶联剂Si69低很多, 因此用偶联剂Si747替代偶联剂Si69时需适当增大硫黄用量。

偶联剂Si777是对三乙氧基巯基硅烷进行辛酰基封端改性的, 它封闭了活性较高的巯基, 使得在加工过程中硅烷偶联剂与橡胶的反应活性降低, 有利于高温混炼, 提高白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应, 降低门尼粘度, 改善加工性能; 硫化时偶联剂Si777中的辛酰基在解封剂的作用下解封端, 产生可以与橡胶快速反应的巯基, 使偶联剂Si777与橡胶具有较高的偶联效率。偶联剂Si777的硫含量比偶联剂Si69低, 因此, 用偶联剂Si777替代偶联剂Si69时需适当增大硫黄用量。

2.2 硫化特性

不同类型硅烷偶联剂对胶料硫化特性的影响如表3所示。

表3 不同类型硅烷偶联剂对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	A1	A2	A3	A4
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	88	75	68	68
门尼焦烧时间(125℃)/min				
t_5	13.52	18.72	17.53	17.38
t_{35}	18.38	27.47	25.53	25.40
硫化仪数据(170℃)				
F_L /(dN·m)	3.05	3.10	2.09	2.05
F_{max} /(dN·m)	20.33	21.05	20.04	19.69
t_{10} /min	0.57	0.99	1.32	1.36
t_{50} /min	1.61	2.57	2.43	2.45
t_{90} /min	4.55	8.03	8.78	8.37

从表3可以看出,在4种胶料中,偶联剂Si747胶料的 t_5 、 t_{10} 和 t_{90} 都最短,这主要是因为偶联剂Si747中的巯基反应活性高,因此胶料的焦烧时间和硫化时间都相对较短,但偶联剂Si747的焦烧是一种假性焦烧,因为偶联剂Si747中不含多硫键,不能释放出硫黄,不会引起橡胶之间的交联,只是橡胶与偶联剂发生了反应,不会影响加工性能。与偶联剂Si747胶料相比,偶联剂Si777胶料的焦烧时间和硫化时间延长,因为偶联剂Si777中的辛酰基对巯基进行了封端改性,封闭了活性较高的巯基,降低了反应活性,延长了焦烧时间,在硫化期间,偶联剂Si777中的巯基解封闭,产生可与橡胶快速反应的巯基,使偶联剂Si777与橡胶具有较高的偶联效率。与国外同类竞品胶料相比,偶联剂Si777胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性基本相同。

2.3 物理性能

不同类型硅烷偶联剂对硫化胶物理性能的影响如表4所示。

从表4可以看出,在4种胶料中,偶联剂Si747胶料的硬度和定伸应力最低,这主要是因为偶联剂Si747的两个烷氧基被聚醚长链取代,聚醚长链

表4 不同类型硅烷偶联剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	A1	A2	A3	A4
邵尔A型硬度/度	65	69	69	69
50%定伸应力/MPa	1.43	1.84	1.81	1.77
100%定伸应力/MPa	2.59	3.58	3.47	3.42
300%定伸应力/MPa	12.87	14.63	14.71	14.73
拉伸强度/MPa	17.2	17.4	17.1	16.5
拉断伸长率/%	372	345	340	329
DIN磨耗量/cm ³	0.068	0.084	0.087	0.087

包覆在白炭黑表面,既促进了乙氧基与白炭黑的硅烷化反应,又提高了白炭黑的疏水性;且巯基与橡胶的反应效率高,白炭黑与橡胶的相互作用更优,因此偶联剂Si747胶料的白炭黑具有更优的分散性,白炭黑填料网络结构所贡献的模量低,因此偶联剂Si747胶料的硬度和定伸应力比其他偶联剂胶料略低,且因白炭黑的分散性好,偶联剂Si747胶料的耐磨性能也优于其他偶联剂胶料。

偶联剂Si777胶料的物理性能和耐磨性能均与偶联剂Si69及国外同类竞品胶料非常接近。

2.4 动态力学性能

不同类型硅烷偶联剂对胶料动态力学性能的影响如表5所示, $\tan\delta$ 为损耗因子, E' 为储能模量。

表5 不同类型硅烷偶联剂对胶料动态力学性能的影响

项 目	配方编号			
	A1	A2	A3	A4
$\tan\delta$				
0℃	0.368	0.329	0.357	0.349
60℃	0.080	0.113	0.094	0.093
E' /MPa				
-20℃	180.3	339.8	282.0	277.5
0℃	21.4	53.0	38.1	38.5
20℃	13.0	29.2	22.7	22.2

通常情况下,0℃时的 $\tan\delta$ 用以表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,胶料的抗湿滑性能越好;60℃时的 $\tan\delta$ 用以表征胶料的滚动阻力,其值越小,胶料的滚动阻力越低^[11]。

从表5可以看出:偶联剂Si747胶料60℃时的 $\tan\delta$ 最小,比偶联剂Si69胶料减小了29%,滚动阻力最低;偶联剂Si777及其国外同类竞品胶料次之,60℃时的 $\tan\delta$ 比偶联剂Si69胶料减小了17%;偶联剂Si69胶料的滚动阻力最大。滚动阻力的大小与白炭黑的分散性相对应,这也进一步证实偶联剂Si747胶料的白炭黑分散性最佳。偶联剂Si777与白炭黑作用端基团与偶联剂Si69相同,均为3个乙氧基,但含硫官能团端解封后是巯基,巯基比多硫烷官能团与橡胶的反应效率更高,相互作用更强,白炭黑的分散性更优,因此偶联剂Si777胶料的滚动阻力性能比偶联剂Si69胶料优异。

抗湿滑性能与滚动阻力性能的变化规律一致,偶联剂Si747胶料0℃时的 $\tan\delta$ 最大,抗湿滑性能最优,偶联剂Si777胶料的抗湿滑性能次之,偶联

剂Si69胶料的抗湿滑性能最差。

与白炭黑的分散性变化规律一致,白炭黑的分散性越好,胶料的 E' 越小。偶联剂Si747胶料的 E' 最小,其次是偶联剂Si777及其国外同类竞品胶料,偶联剂Si69胶料的 E' 最大。

偶联剂Si777胶料的抗湿滑性能、滚动阻力和 E' 均与国外同类竞品胶料非常接近,可以相互替代。

3 结论

(1)与偶联剂Si69相比,偶联剂Si747可提高胶料的耐磨性能和抗湿滑性能,降低滚动阻力;且偶联剂Si747分子中的两个烷氧基被聚醚链所取代,可降低VOCs排放量。

(2)与偶联剂Si69相比,偶联剂Si777可提高胶料的白炭黑分散性,降低滚动阻力,且对胶料的加工性能和物理性能无不利影响。

(3)与偶联剂Si747相比,偶联剂Si777封闭了活性较高的巯基,降低了硅烷偶联剂与橡胶的反应活性,解决了巯基类硅烷偶联剂的加工问题;在硫化期间,偶联剂Si777中的巯基解封闭,产生了可与橡胶快速反应的巯基,使偶联剂Si777与橡胶具有较高的偶联效率。

(4)偶联剂Si777具有与国外同类竞品非常接

近的应用性能,可以相互替代。

参考文献:

- [1] 王奎,李乾波,王冲,等. 纳米二氧化硅阻燃环氧树脂研究[J]. 塑料科技,2021,49(8):43-46.
- [2] 赵菲,黄琪伟,高洪娜,等. 绿色轮胎原材料研究进展[J]. 科学通报,2016,61(31):3348-3358.
- [3] 方传杰,樊云峰,赵燕超. 硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶科技,2019,17(3):125-131.
- [4] 夏立建. 单分散纳米二氧化硅的合成及其补强橡胶复合材料的性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.
- [5] 李汉堂. 用炭黑-白炭黑双相填充剂提高轮胎滚动阻力和耐磨性与湿路面防滑性能的综合平衡性[J]. 橡塑资源利用,2005(1):32-41.
- [6] 杜海峰. 硅烷偶联剂掺杂炭黑制备抗静电硅橡胶及其性能研究[D]. 西安:西安科技大学,2020.
- [7] 王强,董继学,罗建刚,等. 硅烷偶联剂Si747在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(5):303-305.
- [8] 陶燕春. 偶联剂Si747原位改性白炭黑增强溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2016.
- [9] 夏立建,阚泽. 偶联剂Si747原位改性单分散 SiO_2 /天然橡胶复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报,2019,36(11):2699-2709.
- [10] 刘华侨,顾培霜,朱家顺,等. 新型硅烷偶联剂NXT的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(5):366-370.
- [11] 王永刚,李超芹. 炭黑填充丁基橡胶动态力学性能研究[J]. 世界橡胶工业,2010,37(10):10-14.

收稿日期:2022-09-16

Application of Different Types of Silane Coupling Agents in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

YAO Xiang¹, YAN Cheng², WU Xinxin¹, CHEN Chi¹

[1. Jiangsu Cheeshine Performance Materials Co., Ltd, Huai'an 223100, China; 2. Double Coin Group (Anhui) Warrior Tire Co., Ltd, Wuhu 241000, China]

Abstract: The application of three different types of silane coupling agents in the tread compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that, compared with silane coupling agent Si69, silane coupling agent Si747 could improve the wear resistance and wet skid resistance of the compound, reduce the rolling resistance and decrease the emission of volatile organic compounds; meanwhile, silane coupling agent Si777 could improve the dispersion of silica, reduce the rolling resistance of the compound, and had no adverse effect on the processability and physical properties of the compound. Compared with similar foreign products, the application performance of silane coupling agent Si777 was equivalent and could be used to replace the imported products.

Key words: silane coupling agent; steel-belted radial tire; tread compound; wear resistance; rolling resistance; wet skid resistance