

新型硅烷偶联剂在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

王子琪, 王志晓, 刘立杰, 张静, 孙钲

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究新型硅烷偶联剂在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 新型硅烷偶联剂的硫含量与硅烷偶联剂Si75接近, 硫分布与硅烷偶联剂Si69接近; 与采用硅烷偶联剂Si75的胶料相比, 采用新型硅烷偶联剂的胶料的硫化效率相对较高, 但加工安全性相对较差, 胶料的物理性能相当, 滞后损失较低, 有利于降低胎面胶的滚动阻力, 提高轮胎综合性能。

关键词: 硅烷偶联剂; 轿车子午线轮胎; 胎面胶; 硫化特性; 物理性能; 动态性能

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)05-0287-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.05.0287



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

偶联剂是一种同时具有亲水性官能团和疏水性官能团的物质, 亲水性官能团一般为极性基团, 可以在无机物表面发生化学反应; 疏水性官能团多为非极性基团, 可以与有机物发生化学反应, 目前轮胎工业中使用最多的表面改性剂多为含硫硅烷偶联剂^[1-2]。近年来绿色环保成为轮胎工业的发展趋势, 所谓绿色轮胎通常是指在胎面胶中用白炭黑部分或全部替代炭黑作为补强填料, 以达到降低轮胎滚动阻力、节油降耗以及提高胎面抗湿滑等安全性能的目的^[3-5]。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变差, 因此需要与硅烷偶联剂配合使用, 以提高其在橡胶中的分散性^[6-7]。目前橡胶用硅烷偶联剂的主要种类有含硫烷基类、乙烯基类、环氧烷基类等。随着新型轮胎和橡胶制品的快速发展, 市场对硅烷偶联剂的性能和使用技术也提出了更高要求^[8-9]。传统含硫硅烷偶联剂在轮胎胶料混炼过程中存在释放挥发性乙醇的问题, 因此需要寻找新型硅烷偶联剂来解决这个问题^[10-11]。

本工作选取一种新型硅烷偶联剂, 它含有低挥发性基团, 通过化学反应部分替代传统含硫硅烷偶联剂中的乙氧基团, 可减少挥发性有机化

物排放量, 研究其在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与传统硅烷偶联剂Si69和Si75进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

改性溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号SOL5251H(干胶), SOL6361H(充37.5份环保芳烃油)和SOL6440H(充37.5份环保芳烃油), 韩国锦湖石化公司产品; 稀土顺丁橡胶(NdBR), 牌号9104, 浙江传化合成材料有限公司产品; 高分散性白炭黑1165MP, 确成硅化学股份有限公司产品; 重质环烷油(HNAP), 牌号Nytex4700, 瑞典尼纳斯公司产品; 硅烷偶联剂Si69, 国内A公司产品; 硅烷偶联剂Si75, 国内B公司产品; 新型硅烷偶联剂(以下简称硅烷偶联剂C), 由50%有效成分和50%载体组成, 国内C公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。其中配方A、B和C为基本配方; 配方B1和C1为应用配方1; 配方B2和C2为应用配方2。

1.3 主要设备和仪器

BB-1600IM型密炼机, 日本神钢株式会社产品; BL-6175-AL型开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; XLB-D 500×500×2型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; PREMIER MV型门尼粘度仪、PREMIER MDR型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法

作者简介: 王子琪(1996—), 女, 山东青岛人, 青岛双星轮胎工业有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎橡胶材料研究及配方开发工作。

E-mail: wangziqi@doublestar.com.cn

表1 试验配方 份

组 分	配方编号						
	A	B	C	B1	C1	B2	C2
SSBR							
SOL5251H	100	100	100	0	0	50	50
SOL6361H	0	0	0	41.25	41.25	41.25	41.25
SOL6440H	0	0	0	96.25	96.25	0	0
NdBR	0	0	0	0	0	20	20
白炭黑	80	80	80	100	100	80	80
炭黑N375	6.4	6.4	0	8	0	6.4	0
硅烷偶联剂Si69	6.4	0	0	0	0	0	0
硅烷偶联剂Si75	0	6.4	0	8	0	6.4	0
硅烷偶联剂C	0	0	12.8	0	16	0	12.8
HNAP	37.5	37.5	37.5	0	0	15.75	15.75
硫黄	1.5	1.5	1.5	2	2	1.95	1.95
促进剂	4	4	4	4.5	4.5	3.8	3.8
其他	8	8	8	28.5	28.5	15.5	15.5

科技有限公司产品; Instron 5965型万能材料试验机, 美国Instron公司产品; WAH17A型邵氏硬度计, 英国Wallace仪器公司产品; Precisa XB220A型自动比重计和GT-7012-D型DIN磨耗试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; Digi test II型回弹试验机, 德国博锐仪器公司产品; GABOMETER 4000型动态压缩生热试验机、EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪, 德国耐驰仪器公司产品; 1260 II型高效液相色谱仪, 安捷伦科技有限公司产品; vario MACRO cube全自动元素分析仪, 德国元素公司产品。

1.4 试样制备

(1) 基本配方胶料采用两段混炼工艺, 一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: 生胶和小料→压压砣20 s或温度达到 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →加白炭黑、硅烷偶联剂和HNAP→压压砣60 s或温度达到 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣, 清扫→压压砣90 s或温度达到 $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣, $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼(自动调整转速)240 s→排胶, 开炼机下片冷却; 二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: 一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣40 s→提压砣→压压砣50 s→提压砣→压压砣35 s或温度达到 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 排胶→开炼机打卷、打三角包后下片冷却。

(2) 应用配方胶料采用3段混炼工艺, 一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: 生胶和小料→压压砣25 s→加白炭黑、

硅烷偶联剂和HNAP→压压砣35 s或温度达到 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣, 清扫→压压砣20 s或温度达到 $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣20 s或温度达到 $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣, $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼(自动调整转速)180 s→排胶, 开炼机下片冷却; 二段混炼转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: 一段混炼胶→压压砣30 s→提压砣→压压砣40 s或温度达到 $115 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣30 s或温度达到 $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣, $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼(自动调整转速)120 s→排胶, 开炼机下片冷却; 三段混炼转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: 二段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣25 s或温度达到 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣30 s或温度达到 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣35 s或温度达到 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压压砣20 s或温度达到 $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶→开炼机打卷、打三角包后下片冷却。

(3) 混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化温度为 $161 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力为12 MPa, 2 mm试片和DIN磨耗试样的硫化时间为20 min, 其他试样的硫化时间均为30 min。

1.5 测试分析

(1) 压缩疲劳温升。测试条件为: 载荷 25 kg, 冲程 4.45 mm, 恒温箱温度 $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试时间 25 min。

(2) DMA分析。采用温度扫描, 测试条件为: 温度范围 $-40 \sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 应变 $7\% \pm 0.25\%$ 。

(3) RPA分析。采用应变扫描, 测试条件为: 温度 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 频率 1 Hz, 应变范围 $0.7\% \sim 42\%$ 。

(4) 胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂的理化分析

3种硅烷偶联剂的理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出, 硅烷偶联剂C折算成有效成分后硫含量与硅烷偶联剂Si75接近, 硫分布与硅烷偶联剂Si69接近, 多硫化物占比相对较大, 平均硫链长, 因此推测其反应活性高于硅烷偶联剂Si75。

表2 3种硅烷偶联剂的理化分析结果 %

项 目	硅烷偶联剂 Si69	硅烷偶联剂 Si75	硅烷偶联剂 C
硫质量分数	22.9	14.6	7.4
S ₂ 占比	16.9	79.1	3.1
S ₃ 占比	32.7	18.6	21.6
S ₄ 占比	25.4	2.1	29.8
S ₅ 占比	15.3	0.2	28.2
≥S ₆ 占比	9.7	0	17.3

2.2 基本配方胶料性能

2.2.1 硫化特性

基本配方胶料的硫化特性如表3所示。

表3 基本配方胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	A	B	C
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	80	76	79
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	33.6	47.3	28.9
硫化仪数据(161 °C)			
F_L /(dN·m)	2.7	2.4	3.0
F_{max} /(dN·m)	17.0	15.3	18.7
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	14.3	12.9	15.7
t_{s2} /min	3.6	5.0	2.8
t_{10} /min	3.1	4.5	2.4
t_{40} /min	5.2	6.0	5.0
t_{90} /min	18.5	18.0	20.4

从表3可以看出:3种胶料的门尼粘度由大到小依次为配方A,C,B胶料, F_L 由大到小依次为配方C,A,B胶料,说明使用硅烷偶联剂C和Si69的胶料加工流动性接近,使用硅烷偶联剂Si75的胶料加工流动性最好;3种胶料的 t_5 由长到短依次为配方B,A,C胶料,说明使用硅烷偶联剂C的胶料加工安全性相对较差;3种胶料的 F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 由大到小依次为配方C,A,B胶料,说明使用硅烷偶联剂C和Si69的胶料交联密度较大;3种胶料的 t_{10} 和 t_{40} 由长到短依次为配方B,A,C胶料,说明使用硅烷偶联剂C的胶料硫化效率最高,这可能与其平均硫链长、反应活性高有关。

2.2.2 物理性能

基本配方硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:配方C和A胶料的硬度较高,配方B胶料的硬度较低,这与胶料的 F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 规律一致;配方C胶料的拉伸强度和拉断伸长率较高,定伸应力和撕裂强度介于配方A与B胶料之间,这可能是由于硅烷偶联剂C的有效硫含量比硅烷偶联剂Si69低,多硫化物含量和反应活性比硅烷

表4 基本配方硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	A	B	C
密度/(Mg·m ⁻³)	1.188	1.188	1.192
邵尔A型硬度/度	59	57	59
100%定伸应力/MPa	3.2	2.5	2.8
300%定伸应力/MPa	16.6	12.9	14.7
拉伸强度/MPa	19.1	17.8	20.7
拉断伸长率/%	334	379	391
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	36	34
DIN磨损指数	135	139	133

偶联剂Si75高,因此使用硅烷偶联剂C的胶料定伸应力和撕裂强度介于使用硅烷偶联剂Si69与Si75的胶料之间;3种胶料的耐磨性能差异不大。

2.2.3 动态性能

基本配方胶料的动态性能如表5所示, T_g 为玻璃化温度, $\tan\delta$ 为损耗因子。

表5 基本配方胶料的动态性能

项 目	配方编号		
	A	B	C
DMA数据			
T_g /°C	-16.9	-17.6	-17.1
0 °C时的 $\tan\delta$	0.536	0.501	0.533
60 °C时的 $\tan\delta$	0.098	0.114	0.107
回弹值(25 °C)/%	40.6	40.0	41.1
压缩疲劳温升/°C	19.6	22.2	18.4
应变7%时的 $\tan\delta$	0.125	0.155	0.118

从表5可以看出:硅烷偶联剂对胶料 T_g 的影响不大,3种胶料60 °C时的 $\tan\delta$ 由大到小依次为配方B,C,A胶料;回弹值由大到小依次为配方C,A,B胶料;压缩疲劳温升由高到低依次为配方B,A,C胶料;应变7%时的 $\tan\delta$ 由大到小依次为配方B,A,C胶料,说明使用硅烷偶联剂C和Si69胶料的滞后损失小于使用硅烷偶联剂Si75的胶料。

2.3 应用配方胶料性能

硅烷偶联剂Si69在大配合生产中易产生早期焦烧的加工工艺问题,结合基本配方胶料试验结果及工厂生产实际情况,选取硅烷偶联剂C和Si75在两个应用配方胶料中进行试验,以进一步验证硅烷偶联剂对胶料性能的影响。

2.3.1 硫化特性

应用配方胶料的硫化特性如表6所示。

从表6可以看出:配方B1和C1胶料的门尼粘度和 F_L 接近,说明两种胶料的加工流动性接近;配方

表6 应用配方胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	B1	C1	B2	C2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	61	60	75	67
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	33.9	22.4	36.1	26.7
硫化仪数据(161℃)				
F_L /(dN·m)	2.0	2.1	2.3	2.3
F_{max} /(dN·m)	14.6	16.1	20.1	22.8
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	12.6	14.0	17.8	20.5
t_{s2} /min	4.2	3.3	3.6	2.0
t_{10} /min	3.3	2.4	3.2	2.0
t_{40} /min	5.4	5.5	5.4	4.9
t_{90} /min	14.9	15.7	13.7	15.8

C2胶料的门尼粘度比配方B2胶料减小11%，使用硅烷偶联剂C的胶料表现出更好的加工流动性；在两个应用配方中胶料的 t_5 , F_{max} , $F_{max} - F_L$, t_{10} 和 t_{40} 均表现出与基本配方胶料一致的结果，说明与使用硅烷偶联剂Si75的胶料相比，使用硅烷偶联剂C的胶料加工安全性较差，交联密度较大，硫化效率较高。

2.3.2 物理性能

应用配方硫化胶的物理性能如表7所示。

表7 应用配方硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	B1	C1	B2	C2
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.224	1.223	1.196	1.194
邵尔A型硬度/度	59	58	65	63
100%定伸应力/MPa	2.1	2.2	2.4	2.5
300%定伸应力/MPa	11.0	10.9	10.6	12.0
拉伸强度/MPa	16.9	16.3	16.3	17.2
拉伸伸长率/%	420	428	406	398
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	42	43	38	37
DIN磨耗指数	102	107	143	141

从表7可以看出：配方B1与C1胶料的物理性能处于同一水平；配方C2胶料的300%定伸应力略高于配方B2胶料，其他性能相当，这与基本配方胶料的结果一致。

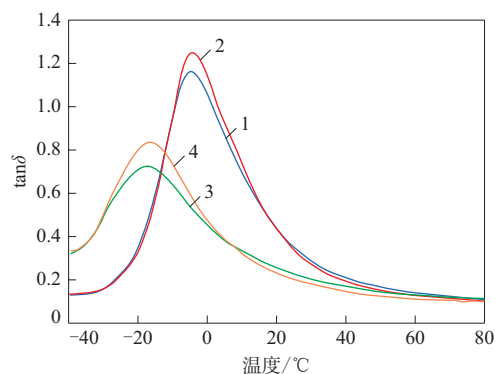
2.3.3 动态性能

应用配方胶料的动态性能如表8所示，DMA温度扫描曲线如图1所示。

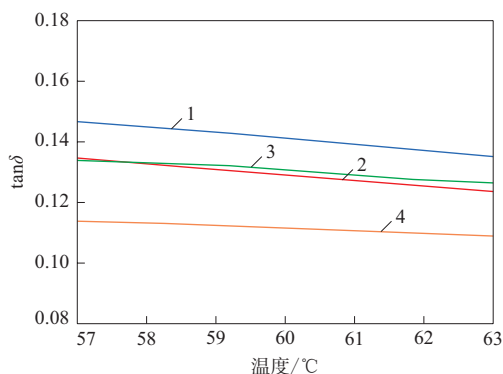
从表8和图1可以看出：与B1配方胶料相比，C1配方胶料60℃时的 $\tan\delta$ 减小8.5%，回弹值增大8%，压缩疲劳温升降低8%，应变7%时的 $\tan\delta$ 减小27%；与配方B2胶料相比，配方C2胶料60℃时的 $\tan\delta$ 减小15%，回弹值增大3%，压缩疲劳温升降低7%，应变7%时的 $\tan\delta$ 减小15%。说明在两个应用

表8 应用配方胶料的动态性能

项 目	配方编号			
	B1	C1	B2	C2
DMA数据				
T_g /℃	-4.7	-4.3	-17.4	-16.6
0℃时的 $\tan\delta$	1.055	1.141	0.451	0.472
60℃时的 $\tan\delta$	0.141	0.129	0.131	0.111
回弹值(25℃)/%	12.2	13.2	31.4	32.4
压缩疲劳温升/℃	23.7	21.8	23.3	21.7
应变7%时的 $\tan\delta$	0.225	0.164	0.156	0.132



(a) 全图



(b) 局部放大

配方编号：1—B1；2—C1；3—B2；4—C2。

图1 应用配方胶料的DMA温度扫描曲线

配方中使用硅烷偶联剂C的胶料均表现出较低的滞后损失，与硅烷偶联剂Si75相比更有利于降低滚动阻力，提高轮胎综合性能。

3 结论

(1) 硅烷偶联剂C的硫含量与硅烷偶联剂Si75接近，硫分布与硅烷偶联剂Si69接近。

(2) 与使用硅烷偶联剂Si75的胶料相比，使用硅烷偶联剂C的胶料硫化效率相对较高，但加工安全性相对较差，胶料的物理性能相当，滞后损失较

低,有利于降低胎面胶的滚动阻力,提高轮胎综合性能。

参考文献:

- [1] 卢昌利,欧阳春平,郭志龙,等. 硅烷偶联剂的合成、发展与应用[J]. 广东化工,2020,47(12):105-107.
- [2] 徐溢,滕毅,徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J]. 表面技术,2001,30(3):48-51.
- [3] 潘广丽,董彩丽,于国鸿,等. 加工助剂在白炭黑胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2004,24(9):535-538.
- [4] 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.
- [5] 郭鹏,赵文权,吴刚. 我国绿色轮胎的发展现状[J]. 化工环保,2014,34(4):332-335.
- [6] 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.
- [7] 张皓文,肖建芳,周垒,等. 硅烷偶联剂KH570和CTAB协同改性白炭黑及其应用[J]. 现代化工,2020(3):88-91.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 刘继,金培玉,朱晓英. 含硫硅烷偶联剂的研究进展[J]. 杭州化工,2019,49(3):1-3,26.
- [11] 王新颖,徐拓,陈海群,等. 聚氨酯/硅烷偶联剂改性氧化石墨烯软泡复合材料性能研究[J]. 塑料科技,2022,50(9):25-29.

收稿日期:2022-12-08

Application of New Silane Coupling Agent in Tread Compound of Passenger Car Radial Tire

WANG Ziqi, WANG Zhixiao, LIU Lijie, ZHANG Jing, SUN Zheng

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of a new silane coupling agent in the tread compound of passenger car radial tires was studied. The results showed that the sulfur content of the new silane coupling agent was close to that of silane coupling agent Si75, and the sulfur distribution was close to that of silane coupling agent Si69. Compared with the compound using silane coupling agent Si75, the compound using new silane coupling agent had higher curing efficiency, but its processing safety was relatively poor, the physical properties were equivalent, and the hysteresis loss was lower, which was conducive to reducing the rolling resistance of tread compound and improving the comprehensive performance of the tire.

Key words: silane coupling agent; passenger car radial tire; tread compound; curing characteristic; physical property; dynamic property

2023年日本炭黑总需求或增长3.4%

日前,日本炭黑协会公布了2023年日本国内炭黑需求预测,2023年日本炭黑总需求(包括进出口)将达72.7万t,同比增长3.4%。

该协会表示,这一预测已考虑到新冠疫情的缓和、消费者购买意愿的回升、企业设备投资意愿的增大、出口增加等经济逐步复苏的因素。但市场仍然存在一些难以预测的因素。对炭黑需求预测的前提是,预计2023年日本国内汽车产量将达850.7万辆,同比增长6.7%。日本汽车轮胎协会预计日本国内轮胎需求将同比增长2.5%。此外,日本橡胶工业协会预测,整个橡胶工业的新胶消费

量预计为129.9万t,同比增长3.8%。其中,汽车轮胎和胶管预计为104.1万t,同比增长3.1%;普通橡胶预计为25.8万t,同比增长6.8%。

2023年日本炭黑总需求中,橡胶用炭黑预计为64.175万t,同比增长3.8%,其中轮胎用炭黑47.884万t,同比增长2.9%;普通橡胶用炭黑14.691万t,同比增长6.8%。非橡胶用炭黑预计为4.45万t,同比增长0.6%。国内炭黑需求总计67.025万t,同比增长3.6%。出口炭黑预计为5.7万t,同比增长1.1%,其中橡胶用炭黑1.6万t,同比增长5.6%。进口炭黑预计为13.85万t,同比增长3.4%。

(摘自《中国化工报》,2023-03-27)