

硅烷偶联剂Si747在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

高冬兰, 崔玉叶

(江苏通用科技股份有限公司, 江苏 无锡 214199)

摘要:研究硅烷偶联剂Si747在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与添加偶联剂Si69的胶料相比,添加硅烷偶联剂Si747胶料的焦烧时间延长,硫化时间缩短,硫化胶的硬度和定伸应力减小,拉断伸长率增大,其他性能相当;随着硅烷偶联剂Si747用量的增大,硫化胶的耐磨性能总体提高;当硅烷偶联剂Si747用量为2份、硫黄用量为1.2份时,胶料的综合性能最好,成品轮胎的耐久性能提高。

关键词:硅烷偶联剂;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-04

硅烷偶联剂是一类在分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物,可以在无机材料和有机材料的界面之间架起“分子桥”,把两种性质悬殊的材料连接在一起^[1];改善填料网络,提高填料与橡胶间的偶联作用。含硫硅烷偶联剂有二硫硅烷偶联剂(Si75)、四硫硅烷偶联剂(Si69)、巯基烷氧基硅烷(Si363)、硫代羧酸酯类硅烷(NXT)。多硫键存在容易断链、参与硫化反应、容易焦烧、混炼温度不宜太高等缺点^[2]。

Si747为长链烷基改性的巯基硅烷(—SH),可以改善加工性能,不易发生凝胶,母胶储存稳定,还可改善分散Payne效应^[3]。由于巯基硅烷一端有长链取代基结构,具有良好的屏蔽效应,使白炭黑表面具有疏水性,能较好地解决白炭黑团聚问题,达到良好的分散。

本工作研究硅烷偶联剂Si747在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用,并与传统偶联剂Si69进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),RSS3,泰国产品;炭黑N234,卡博特化工有限公司产品;白炭黑,牌号

Newsil175FFG,确成硅化学股份有限公司产品;硅烷偶联剂Si747,上海麒麟化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N234 40.5,白炭黑 15,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 3.5,促进剂 1.35,防焦剂 0.1,其他 3,硅烷偶联剂和硫黄用量见表1。

组 分	表1 硅烷偶联剂和硫黄用量 份					
	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
偶联剂Si69	3	0	0	0	0	0
偶联剂Si747	0	0	1.5	2	2	3
硫黄	1	1	1	1	1.2	1

注:1[#]配方为生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XSK-150型开炼机,庄河橡胶机械有限公司产品;KD-1-5型密炼机,利拿机械工业股份有限公司产品;BB430型密炼机,日本神户制钢有限公司产品;GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型硫化仪和RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XLB-Q型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;JGL-100型橡胶屈挠龟裂试验机,江都市精艺试验机械有限公司产品;AI-2000M型拉力试验机,高铁检测仪器有限公司产品;401A型热空气老化箱,江都

作者简介:高冬兰(1988—),女,江苏盐城人,江苏通用科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计及新材料开发工作。

E-mail:dlgao5566@163.com

市真威试验机械有限责任公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在KD-1-5型密炼机中进行,初始温度为100℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 塑炼 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 氧化锌、硬脂酸 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 防老剂等小料 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 炭黑、白炭黑和偶联剂 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 混炼 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 提压砑,清扫 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 压压砑,混炼 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 提压砑,混炼 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 排胶[(150±5)℃];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4 mm→包辊 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 促进剂、硫黄和防焦剂→混炼 $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 左右各割刀3次→打三角包6次(最小辊距)→下片。

大配合试验胶料采用3段混炼工艺。一段和二段混炼均在BB430型密炼机中进行,转子转速为55 r·min⁻¹,压砑压力为0.55 MPa。一段混炼工艺为:生胶、3/5炭黑和部分小料→压压砑 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 提压砑→压压砑 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 排胶[(155±5)℃]→停放8 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶、2/5炭黑和剩余小料→压压砑 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 提压砑→压压砑 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砑→压压砑 $\xrightarrow{140\text{ s}}$ 排胶[(155±5)℃]→停放8 h。终炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为25 r·min⁻¹,压砑压力为0.55 MPa。终炼工艺为:二

段混炼胶、促进剂、硫黄和防焦剂→压压砑 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砑→压压砑 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砑→压压砑 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 排胶[(90±5)℃]→停放8 h。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

硅烷偶联剂Si747的理化分析结果见表2。

表2 硅烷偶联剂Si747的理化性能

项 目	实测值	指标
外观	淡黄色至棕红色 液体	淡黄色至棕红色 液体
加热减量(100℃)/%	2.1	≤3.5
粘度(25℃)/(mPa·s)	65	40~100
折光率(25℃)	1.465	1.450~1.480
炭黑质量分数	0.655	0.667±0.04

从表2可以看出,硅烷偶联剂Si747的各项理化性能均符合企业指标要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性和物理性能

小配合试验结果如表3所示。

表3 小配合试验结果

项 目	配方编号											
	1 [#]		2 [#]		3 [#]		4 [#]		5 [#]		6 [#]	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	78		73		73		75		74		74	
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	14.1		24.6		20.1		18.0		17.0		15.5	
硫化仪数据(150℃)												
F_L /(dN·m)	2.8		2.5		2.5		2.6		2.6		2.6	
F_{max} /(dN·m)	17.3		15.5		15.5		14.6		15.6		15.0	
t_{10} /min	4.38		6.38		5.59		5.17		5.08		4.89	
t_{30} /min	5.87		7.93		6.95		6.49		6.29		6.19	
t_{60} /min	7.43		9.35		8.16		7.61		7.40		7.31	
t_{90} /min	11.57		12.83		11.09		10.14		9.94		9.84	
t_{100} /min	25.27		21.79		18.65		17.61		17.29		16.78	
硫化时间(150℃)/min	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔A型硬度/度	68	68	65	64	64	64	64	63	64	63	63	63
100%定伸应力/MPa	3.4	3.5	2.4	2.6	2.5	2.5	2.6	2.5	2.7	2.6	2.6	2.7
200%定伸应力/MPa	8.5	8.9	6.2	6.5	6.2	6.2	6.5	6.3	6.7	6.6	6.6	6.8
300%定伸应力/MPa	14.5	15.2	11.6	11.8	11.4	11.3	11.8	11.4	12.1	11.9	11.9	12.1
拉伸强度/MPa	25.9	26.4	25.8	24.8	24.2	25.4	26.4	25.8	26.3	26.6	25.7	25.8
拉伸伸长率/%	501	485	528	525	520	556	537	533	520	544	529	547
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	105	104	98	94	104	99	102	99	100	102	99	98
回弹值/%	47		47		47		46		46		46	
DIN磨耗量/mm ³	92		131		105		93		97		96	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.264		0.300		0.321		0.292		0.292		0.292	

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
60 ℃ 的损耗因子 (tanδ)	0.286	0.420	0.422	0.406	0.339	0.414
100 ℃ × 48 h 老化后						
邵尔A型硬度/度	72	68	68	68	69	68
100%定伸应力/MPa	5.0	3.6	3.5	3.5	3.4	3.4
200%定伸应力/MPa	12.1	8.7	8.6	8.5	8.5	8.2
300%定伸应力/MPa	18.9	14.9	14.7	14.4	14.5	14.0
拉伸强度/MPa	23.1	21.0	21.4	21.5	22.1	20.8
拉断伸长率/%	364	404	421	443	428	437
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	55	45	45	88	49	91
DIN磨耗量/mm ³	109	128	112	110	118	112
阿克隆磨耗量/cm ³	0.440	0.519	0.498	0.550	0.472	0.536

从表3可以看出:与添加偶联剂Si69的胶料相比,添加硅烷偶联剂Si747胶料的门尼粘度减小,焦烧时间延长, $F_{\max}$ 减小, t_{90} 缩短;随着硅烷偶联剂Si747用量的增大,胶料的焦烧时间和 t_{90} 逐渐缩短,硫化速度略有加快;添加硅烷偶联剂Si747硫化胶的硬度和定伸应力减小,拉断伸长率和阿克隆磨耗量略有增大,其他性能相当;随着硅烷偶联剂Si747用量的增大,硫化胶的DIN磨耗量和阿克隆磨耗量均呈减小趋势。

2.2.2 动态力学性能

1[#]—6[#]配方胶料的应变扫描曲线如图1所示,其中 G' 为剪切储能模量。应变扫描条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.5%~8%。

轮胎胎面胶的性能一般用4%应变下的tanδ值来表征。从图1(a)可以看出,在4%应变下5[#]配方胶料tanδ值最小,说明滚动阻力最小,生热最低。5[#]配方为调整硫黄用量的配方,说明添加硅烷偶联剂Si747后硫黄用量对胶料的生热有影响。从图1(b)可以看出,与添加偶联剂Si69的胶料相比,添加硅烷偶联剂Si747胶料的 $\Delta G'$ 减小,即Payne效应减弱,其中5[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 最小,比1[#]配方胶料减小了约30%。

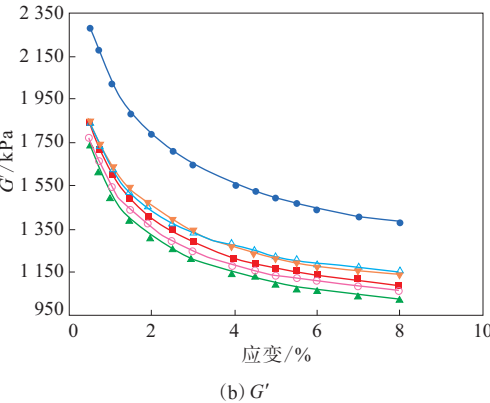
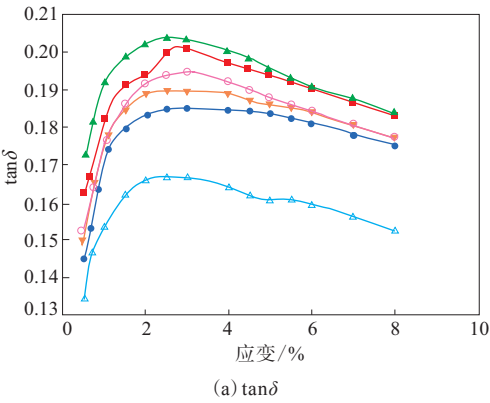
2.3 大配合试验

选取综合性能最好的5[#]配方进行大配合试验,试验结果如表4所示。

从表4可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 成品试验

采用5[#]试验配方胶料试制一批赤兔马牌



配方编号: ●—1[#]; ■—2[#]; ▲—3[#]; ▼—4[#]; △—5[#]; ○—6[#]。

图1 胶料的应变扫描曲线

12R22.5 18PR XR231 轮胎,按照 GB/T 4501—2016《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行耐久性试验,并与生产轮胎(1[#]配方)进行对比,试验结果如表5所示。

从表5可以看出,试验轮胎的耐久性能略优于生产轮胎,使用寿命有所延长。

表4 大配合试验结果

项 目	配方编号	
	1 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	76	73
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	14.9	16.5
硫化仪数据(150℃)		
F_L /(dN·m)	2.8	2.6
F_{max} /(dN·m)	17.1	15.5
t_{10} /min	4.21	4.95
t_{30} /min	5.68	6.19
t_{60} /min	7.34	7.23
t_{90} /min	11.35	9.28
t_{100} /min	25.82	16.96
硫化时间(150℃)/min	30	40
邵尔A型硬度/度	68	65
100%定伸应力/MPa	3.3	2.8
200%定伸应力/MPa	8.4	6.9
300%定伸应力/MPa	14.5	12.8
拉伸强度/MPa	26.5	27.2
拉伸伸长率/%	535	546
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	99	102
回弹值/%	47	48
DIN磨耗量/mm ³	93	92
阿克隆磨耗量/cm ³	0.254	0.295
60℃的tanδ	0.183	0.164
100℃×48h老化后		
邵尔A型硬度/度	71	70
100%定伸应力/MPa	4.9	3.8
200%定伸应力/MPa	12.2	8.7
300%定伸应力/MPa	18.8	15.1
拉伸强度/MPa	23.2	22.5
拉伸伸长率/%	359	419
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	46
DIN磨耗量/mm ³	103	111
阿克隆磨耗量/cm ³	0.410	0.418

表5 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
行驶速度/(km·h ⁻¹)	65	65
累计行驶时间/h	90.92	88.70
试验结束时轮胎状况	冠空	冠空

3 结论

(1)与添加偶联剂Si69的胶料相比,添加硅烷偶联剂Si747胶料的门尼粘度减小,焦烧时间延长, F_{max} 减小, t_{90} 缩短;硫化胶的硬度和定伸应力减小,拉断伸长率和阿克隆磨耗量略有增大。

(2)随着硅烷偶联剂Si747用量的增大,胶料的焦烧时间和 t_{90} 逐渐缩短,硫化速度加快,硫化胶的DIN磨耗量和阿克隆磨耗量均呈减小趋势。

(3)当硅烷偶联剂Si747用量为2份、硫黄用量为1.2份时,胶料的硫化特性和物理性能较好,滚动阻力最小,生热最低,Payne效应减弱,成品轮胎的耐久性能提高。

参考文献:

- [1] 王灿,阮少阳,尹超.我国含硫硅烷偶联剂的生产与应用[J].橡胶科技,2011,9(10):8-12.
- [2] 于立东,胡铀,肖建斌.几种硅烷偶联剂在轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2017,37(10):45-48.
- [3] 马建波,黄炜,祝静,等.采用橡胶加工分析仪研究偶联剂Si747和Si75对溶聚丁苯橡胶胶料白炭黑分散性和热稳定性的影响[J].橡胶科技,2016,14(6):11-15.

收稿日期:2017-08-09

Application of Silane Coupling Agent Si747 in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

GAO Donglan, CUI Yuye

(Jiangsu General Science Technology Co., Ltd, Wuxi 214199, China)

Abstract: The application of silane coupling agent Si747 in the tread compound of all-steel truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, compared with the compound added coupling agent Si69, the scorch time of the compound added silane coupling agent Si747 extended, curing time shortened, the hardness and modulus of the vulcanizate decreased, the elongation at break increased, and the other properties were the same. As the addition level of silane coupling agent Si747 increased, the wear resistance of the vulcanizate overall improved. When the addition level of silane coupling agent Si747 and sulfur was 2 and 1.2 phr respectively, the comprehensive property of the compound was the best and the endurance performance of the finished tire improved.

Key words: silane coupling agent; all-steel truck and bus radial tire; tread compound; wear resistance