硅烷偶联剂在全钢载重子午线轮胎中的应用研究

林向阳
(荣成国泰轮胎有限公司 264300)

摘要 对含硅烷偶联剂的白炭黑填充胎面胶料进行了小配合和大配合试验。大配合试验结果表明,胶料各项性能均达到全钢载重子午线轮胎胎面胶的技术指标。按大配合试验胶料配方和工艺条件试制了一批 9.00R20 轮胎,成品轮胎参加实际里程试验,平均单耗接近 1.7 万 km·mm^{-1},且胎面磨损光滑,无崩花掉块现象。

关键词 载重子午线轮胎,胎面,白炭黑,硅烷偶联剂

自 70 年代末期石油危机以来,白炭黑以其低能耗逐渐为轮胎工业(替代或部分替代炭黑)所采用,成为轮胎补强材料家族中的新成员。它虽提高了胎面胶的抗撕裂性能以及抗花纹沟裂口性能,却增大了磨耗;在使胎面花纹地面抓着性得以改善的同时,提高了生热。70 年代末期,使用用双官能团硅烷偶联剂改性的白炭黑后,不仅降低了胶料的门尼粘度,改善了加工工艺性能,而且降低了生热和滚动阻力,提高了耐磨性能。

硅烷偶联剂是伴随白炭黑在轮胎中的应用而发展起来的。其品种多种多样,其中德国德固萨公司开发的 Si69 常用于白炭黑改性。我国硅烷偶联剂的开发应用是随着子午线轮胎引进技术原材料国产化发展起来的。南京曙光化工厂与中科院合作开发的 Si69 型硅烷偶联剂 KH-845-4 及随后为适应用户需求而生产的以炭黑 N330 为载体的硅烷偶联剂 RSi-B,经鉴定均达到国外同类产品先进水平。其它一些专业生产厂也陆续开发出一批适用于轮胎生产的硅烷偶联剂,满足了市场的需求。

作者简介 林向阳,男,1968 年出生。助理工程师。1991 年毕业于大连理工大学化工学院应用化学系。主要从事全钢子午线轮胎配方设计和生产工艺管理工作。

硅烷偶联剂作为白炭黑填充胶料的一种重要助剂,只有在一定工艺条件下才能达到预期效果。另外,由于其价格昂贵,最佳用量的选择也是一个重要方面。本文对硅烷偶联剂的作用、品种、用量及其在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用进行了试验研究。

1 实验

1.1 主要原材料

白炭黑 Z175,罗地亚(青岛)白炭黑有限公司产品。硅烷偶联剂 KH-845-4 和 RSi-B,南京曙光化工厂产品;A1289,美国威克公司产品;X50S,德国德固萨公司产品;GGO-11,南昌维多利公司产品。NR,1$^{\#}$烟胶片,马来西亚进口。其它材料为轮胎常用材料。

不同硅烷偶联剂理化指标如表 1 所示。

1.2 基本配方

小配合试验胶料:NR 100;白炭黑 Z175 15;炭黑 N110 38.5;防老剂 2;氧化锌 3;硬脂酸 2;防护蜡 2;促进剂 1.5;硫黄 1;防焦剂 0.15;油 2;硅烷偶联剂 变量;其它 3。

大配合试验胶料:NR 100;炭黑 N110 40;白炭黑 Z175 15;防老剂 4.5;氧化锌 5;硬脂酸 2;油 2;促进剂 1.5;硫黄

表 1　不同硅烷偶联剂理化指标

项目	KH-845-4	A1289	RSi-B	X50S	GGO-11
组成	Si69	Si69	N330 + Si69 (各 50 %)	N330 + Si69 (各 50 %)	白炭黑 + Si69 (各 50 %)
硫质量分数	0.22～0.26	0.22～0.26	0.11～0.13	0.11～0.13	0.11～0.13
闪点/ ℃	≥100	≥120	—	—	—

注:Si69 化学组成:双-(γ-三乙氧基硅基丙基)-四硫化物。

1;硅烷偶联剂 RSi-B　3;其它　3.2。合计 177.2。

1.3　主要设备及仪器

XK-160 开炼机,大连橡胶塑料机械厂产品;Rheometer 100S 型硫化仪,孟山都公司产品;XLL-2500N 型强力试验机及 MH-74 型磨耗试验机,上海化工机械四厂产品;橡胶冲击弹性试验机,江都真武橡胶机械厂产品。

1.4　混炼工艺

小配合试验胶料:用 XK-160 开炼机混炼。生胶塑炼好后加小料,加料顺序为:炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂、增塑剂——油——防老剂、氧化锌、硬脂酸——促进剂、硫黄、防焦剂。

大配合试验胶料:分三段混炼。

(1) 一段混炼。采用 GK400 密炼机(转子转速为 60 r·min^{-1}),混炼工艺为:NR、白炭黑 Z175、硅烷偶联剂、防老剂、其它$\xrightarrow{0.5\ \text{min}}$4/5 炭黑$\xrightarrow{110\ ℃}$油$\xrightarrow{130\ ℃}$提压砣$\xrightarrow{0.17\ \text{min}}$加压$\xrightarrow{160\ ℃}$排胶(160 ℃)。

(2) 二段混炼。采用 GK400 密炼机(转子转速为 50 r·min^{-1}),混炼工艺为:一段混炼胶、氧化锌、硬脂酸、1/5 炭黑$\xrightarrow{110\ ℃}$提压砣$\xrightarrow{0.08\ \text{min}}$下压压砣$\xrightarrow{130\ ℃}$提压砣$\xrightarrow{0.17\ \text{min}}$下压压砣$\xrightarrow{155\ ℃}$排胶(155 ℃)。

(3) 三段混炼。采用 GK270 密炼机(转子转速为 20 r·min^{-1}),混炼工艺为:二段混炼胶$\xrightarrow{0.33\ \text{min}}$硫黄、促进剂$\xrightarrow{90\ ℃}$提压砣$\xrightarrow{0.17\ \text{min}}$下压压砣$\xrightarrow{110\ ℃}$排胶(110 ℃)。

1.5　性能测试

胶料硫化特性及物理性能测试按相应国家标准进行。

2　结果与讨论

2.1　小配合试验

2.1.1　硅烷偶联剂对白炭黑填充胶料性能的影响

采用小配合试验配方进行对比试验,硅烷偶联剂采用 RSi-B 牌号,用量为 6 份,不添加硅烷偶联剂的胶料,增加 3 份炭黑 N330。对比试验结果如表 2 所示。

表 2　胶料性能试验结果

项　目	不添加硅烷偶联剂	添加硅烷偶联剂	变化率/ %
门尼粘度[ML (1 + 4) 100 ℃]	90.3	78.2	- 13.4
门尼焦烧时间 (120 ℃)/ min	18.97	16.53	- 12.2
硫化仪数据(151 ℃)			
M_L/ (dN·m)	10.3	12.0	+ 16.5
M_H/ (dN·m)	35.0	42.0	+ 20.0
t_{10}/ min	5.90	5.25	- 11.1
t_{90}/ min	10.50	15.00	+ 42.9
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
邵尔 A 型硬度/ 度	70	76	+ 8.6
拉伸强度/ MPa	25.5	27.8	+ 9.4
扯断伸长率/ %	565	495	+ 12.4
300 %定伸应力/ MPa	10.5	16.1	+ 53.3
扯断永久变形/ %	28	25	- 10.7
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	133.3	150.4	+ 12.8
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.455	0.188	+ 53.3
回弹值/ %	40	47	+ 17.5
老化后性能(100 ℃×48 h)			
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	109.9	118.0	+ 8.3
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.717	0.335	- 53.3

从表 2 可以看出,使用硅烷偶联剂 RSi-B 对白炭黑 Z175 填充的胶料改性后,邵尔 A 型硬度、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性以及老化后性能均得到明显改善。

在通常情况下,白炭黑是以单粒子形成的二次结构组成基团存在(见图 1),而粒子表面有一层均匀的硅氧烷和硅烷醇基团,它

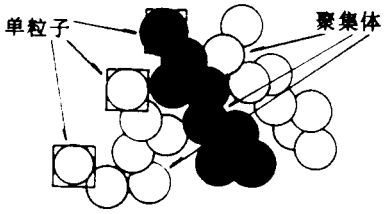

图 1 白炭黑的聚集结构

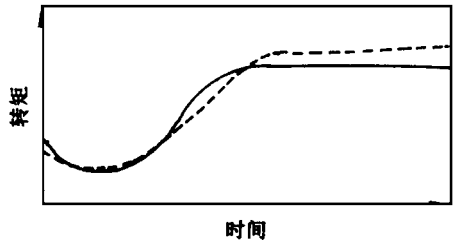

图 2 小配合试验胶料硫化仪曲线(151 ℃)
——不添加硅烷偶联剂;
- - - 添加硅烷偶联剂

们会对白炭黑填充胶料产生两个不利的影响:干扰硫黄硫化过程;削弱橡胶和填充剂之间的相互作用,从而导致胶料交联密度降低并使强力和耐磨性变差。添加硅烷偶联剂,可抑制白炭黑表面硅氧烷和硅烷醇基团的副作用,并通过化学键使白炭黑与聚合物联结在一起,增大交联密度,改善物理性能。

另外,从硫化仪曲线(见图 2)观察,硅烷偶联剂还是一种硫化剂,它可与硫黄和次磺酰胺类促进剂 NOBS 并用组成一种硫化平坦性好的硫化体系,这种硫化体系抗硫化返原作用良好,可用作高温硫化体系。但是,添加硅烷偶联剂也可导致硫化速度减慢,焦烧时间稍有缩短。

2.1.2 硅烷偶联剂 KH-845-4 和 A1289 用量对胶料物理性能的影响

选用 3,2,1.5 和 1 份硅烷偶联剂 KH-845-4 和 A1289 进行对比试验,结果如表 3 和图 3～8 所示。

从表 3 可以看出,硅烷偶联剂用量减小,胶料硫化速度加快,但加工安全性不受影响,加工工艺性能稍受影响。

从图 3～8 可以看出,硅烷偶联剂 KH-845-4 和 A1289 用量对胶料物理性能也有一定影响。硅烷偶联剂用量减小,胶料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、300 %定伸应力和撕裂强度降低,扯断伸长率增大,耐磨性能降低。这是因为硅烷偶联剂用量减小,白炭黑多余的硅烷醇基团进入橡胶链,降低了白炭黑的补强作用,使硫化胶交联密度降低。硅烷偶联剂用量为 1.5～3 份时,对胶料物理性能影响较小。另外,硅烷偶联剂 KH-845-4 和 A1289 用量相同,对胶料物理性能的影响基本相同,而使用 A1289 的胶料耐老化性能比使用 KH-845-4 稍好。

2.1.3 用炭黑和白炭黑作硅烷偶联剂载体对胶料物理性能的影响

选用硅烷偶联剂 KH-845-4,X50S 和

表 3 不同用量的硅烷偶联剂 KH-845-4 和 A1289 胶料试验结果

项 目	KH-845-4 用量/份				A1289 用量/份			
	3	2	1.5	1	3	2	1.5	1
门尼粘度								
[ML(1+4)100 ℃]	46.9	42.5	46.0	44.0	47.2	43.7	40.8	41.4
门尼焦烧时间								
(120 ℃)/min	27.58	28.07	26.47	27.57	27.58	26.35	26.58	26.42
硫化仪数据(151 ℃)								
M_L/(dN·m)	5.3	4.3	5.1	5.2	5.3	4.0	4.6	4.4
M_H/(dN·m)	38.2	34.0	35.1	33.9	37.1	34.0	33.1	32.0
t_{10}/min	10.27	9.25	9.10	7.10	9.75	8.00	8.50	8.90
t_{90}/min	22.50	19.00	18.00	16.50	23.00	18.50	17.70	15.70

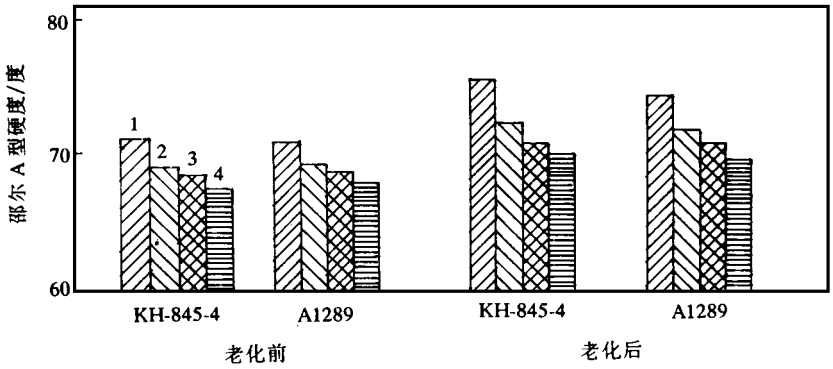

图 3　硅烷偶联剂用量对硫化胶老化前后硬度的影响

1 —3 份;2 —2 份;3 —1. 5 份;4 —1 份。 *老化条件:100 ℃×48 h

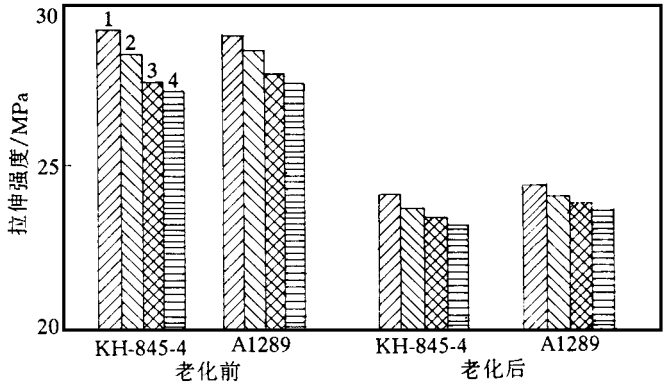

图 4　硅烷偶联剂用量对硫化胶老化前后拉伸强度的影响

注同图 3

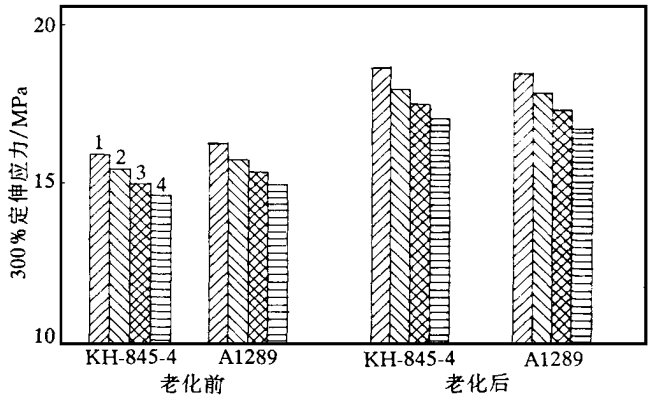

图 5　硅烷偶联剂用量对硫化胶老化前后 300 %定伸应力的影响

注同图 3

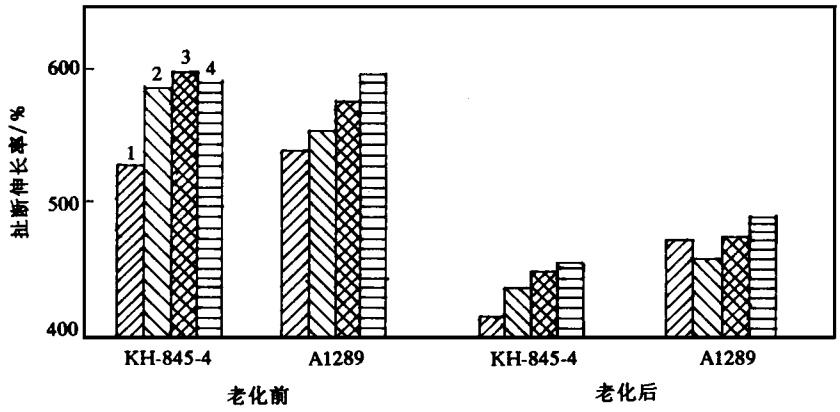

图 6 硅烷偶联剂用量对硫化胶老化前后扯断伸长率的影响

注同图 3

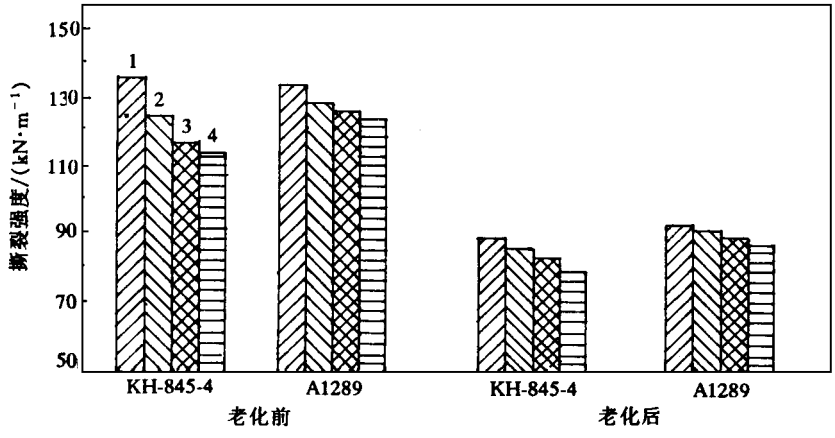

图 7 硅烷偶联剂用量对硫化胶老化前后撕裂强度的影响

注同图 3

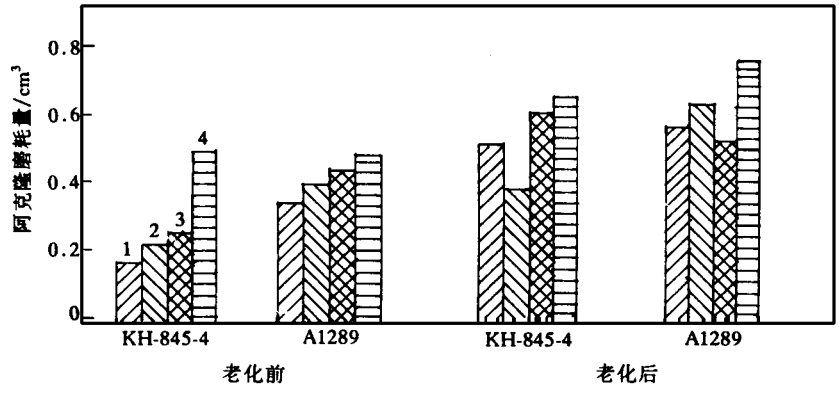

图 8 硅烷偶联剂用量对硫化胶老化前后耐磨性能的影响

注同图 3

GGO-11 进行对比试验。根据 X50S 和 GGO-11 中 Si69 的含量选定二者用量为 KH-845-4 的 2 倍,并在添加 KH-845-4 的胶料中相应增大炭黑 N330 的用量,在添加 GGO-11 的胶料中相应减小白炭黑 Z175 的用量。试验结果如表 4 所示。

表 4　不同牌号硅烷偶联剂的试验结果

项　　目	KH-845-4	X50S	GGO-11
门尼粘度[ML (1 + 4) 100 ℃]	54.9	48.6	49.2
门尼焦烧时间(120 ℃)/ min	36.75	35.35	34.58
硫化仪数据(151 ℃)			
M_L/ (dN·m)	6.2	5.1	5.8
M_H/ (dN·m)	33.0	33.2	35.1
t_{10}/ min	7.75	7.13	7.25
t_{90}/ min	17.75	16.75	17.25
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
邵尔 A 型硬度/ 度	70	70	72
拉伸强度/ MPa	29.4	29.3	29.6
扯断伸长率/ %	520	524	532
300 %定伸应力/ MPa	12.7	12.3	12.7
扯断永久变形/ %	27	27	29
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	123.6	127.8	125.9
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.411	0.430	0.396
回弹值/ %	34	34	31
老化后性能(100 ℃×48 h)			
邵尔 A 型硬度/ 度	71	71	74
拉伸强度/ MPa	24.0	22.6	23.8
300 %定伸应力/ MPa	14.1	14.4	15.9
扯断伸长率/ %	468	456	448

从表 4 可以看出,不论采用白炭黑作载体,还是采用炭黑作载体,都可以充分发挥硅烷偶联剂的作用。由于硅烷偶联剂是伴随白炭黑在轮胎中的应用发展起来的,白炭黑即成为载体的首选材料,只需调整原胶料配方中白炭黑的用量,就可以使胶料配方得以改进。因此,以白炭黑作载体的硅烷偶联剂在问世后得到了很快的发展。然而在以后的应用中又发现这种硅烷偶联剂的保质时间相对较短,只有 6 个月。为解决这一矛盾,德固萨公司又开发出以炭黑 N330 作载体的硅烷偶联剂,经用户使用证明达到了预期效果,且其保质期延长到 1 年。从表 4 还可以看出,采用何种载体的硅烷偶联剂,视实际情况而定。

2.2　大配合试验

根据小配合试验结果及全钢载重子午线轮胎胎面胶的性能要求,设计了 1.2 节的大配合试验胶料配方并进行了试验,结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出,胶料工艺性能良好,拉伸强度、定伸应力、耐磨性能较高,硫化速度较快,符合配方设计要求。胶料各项性能达到了全钢载重子午线轮胎胎面胶的技术指标,证明大配合试验胶料配方和工艺条件的可行性。

表 5　大配合试验结果

项　　目	结果
门尼粘度[ML (1 + 4) 100 ℃]	61.4
门尼焦烧时间(120 ℃)/ min	35.63
硫化仪数据(151 ℃)	
M_L/ (dN·m)	5.5
M_H/ (dN·m)	34.0
t_{10}/ min	8.75
t_{90}/ min	17.50
硫化胶性能(151 ℃×30 min)	
邵尔 A 型硬度/ 度	65
拉伸强度/ MPa	28.5
300 %定伸应力/ MPa	14.9
扯断伸长率/ %	562
扯断永久变形/ %	22
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.281
老化后性能(100 ℃×48 h)	
邵尔 A 型硬度/ 度	68
拉伸强度/ MPa	27.5
300 %定伸应力/ MPa	18.2
扯断伸长率/ %	452
扯断永久变形/ %	14
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.446

2.3　成品试验

按大配合试验胶料配方和工艺条件试制了一批 9.00R20 全钢载重子午线轮胎。试制轮胎参加了 1995 年在南京里程点进行的里程实验,平均单耗接近 1.7 万 km·mm^{-1},取得了优异的成绩。从反馈信息看,胎面磨损光滑,无崩花掉块现象。

3 结论

(1)在用白炭黑部分替代炭黑的全钢载重子午线轮胎胎面胶配方中添加硅烷偶联剂,可以改善物理性能,使白炭黑的优点得到充分发挥。

(2)硅烷偶联剂的用量以白炭黑用量的 10 %～20 %为宜。

(3)无论用白炭黑还是用炭黑作硅烷偶联剂的载体,都可以改善硅烷偶联剂的可操作性和保持胶料的物理性能。

致谢 在本工作试验及撰写论文过程中得到北京橡胶工业研究设计院谢遂志和王海灵高级工程师、李大伟工程师及荣成国泰轮胎有限公司鞠衍明、徐鹏辉工程师的大力帮助和支持,在此一并表示感谢。

收稿日期 1998-06-09

Application of Silane Coupling Agent to All-steel Radial Truck Tire

Lin Xiangyang

(Rongcheng Guotai Tire Co., Ltd. 264300)

Abstract The laboratory and production compounding tests on silane coupling agent-containing silica-filled tread compound were carried out. The results of the production compounding test showed that the properties of the test compound were in accordance with the specification of all-steel radial truck tire tread. A batch of 9.00R20 tires were made in pilot production by using the formula and processing technology for the production test compound. The unit wear of the finished tire reacked 17 000 km·mm^{-1} in the road test, and the tire was worn with an even and smooth surface without chipping-chunking.

Keywords radial truck tire, tread, silica, silane coupling agent

上海轮胎公司一拖集团跨行业握手

1998 年 9 月 18 日,上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司在对洛阳轮胎厂实施先购并后重组的基础上,与中国一拖集团有限公司共同出资组建的洛阳海虹轮胎有限公司在洛阳市正式成立。这是上海轮胎公司继 1997 年收购破产后的海口轮胎厂和今年年初以股权置换方式购并江苏轮胎厂后,在异地通过购并重组设立的第 3 家控股子公司。

洛阳海虹轮胎有限公司注册资本为 6 250 万元。公司成立后,将依托当地农机制造业的产业优势和一拖集团的市场资源优势,发挥上海轮胎公司在技术、管理、人才、资金等方面的优势,在原有 60 万套农业轮胎生产能力的基础上,通过挖潜改造、填平补齐,新增 30 万套农业轮胎生产能力。在 2000 年前,形成 90 万套农业轮胎的生产能力,实现销售收入 2.2 亿元,利税 2 500 万元,使洛阳海虹轮胎有限公司成为上海轮胎公司在中西部地区主要的农业轮胎生产销售基地和一拖集团稳固可靠的拖拉机配套基地。

(摘自《中国化工报》,1998-09-21)

子午线轮胎在日本汽车轮胎产量中的比例

%

项 目	1995 年	1996 年	1997 年
载重轮胎	84.5	83.9	86.3
轻型载重轮胎	76.3	79.2	81.9
轿车轮胎	93.7	93.9	94.6
合计	89.1	90.0	91.3

相泰摘自日本“月刊 タイヤ”,30[7],56(1998)