

# 多硫硅烷中硫的质量分数对含白炭黑的低滚动阻力胎面胶性能的影响

Cruse R W 等著 谭德征 何维永摘译 涂学忠校

**摘要** 制造低滚动阻力轮胎的最新方法是在白炭黑填充的胎面胶中使用多硫硅烷偶联剂。这类配方中偶联剂的作用主要由硅烷中硫的质量分数(即二硫、三硫、四硫和更高硫原子数硫键)的分布决定。胶料的加工、物理和动态性能均取决于试验配方中不同键合形态硫的分布情况。

配方中多硫硅烷分解时释放出硫,成为硫给予体。测定了通过向含有低硫原子数硫键的硅烷中添加适量的元素硫来保持配方中总硫量恒定的效果。胶料的加工性能和其它性能会随元素硫的加入方式变化,如在密炼机中加入还是和硫化剂一同加入。另外,还讨论了关于白炭黑水分质量分数、所用 S-SBR 类型和混炼工艺对低滚动阻力胎面胶性能影响的数据。

降低轮胎滚动阻力的新技术之一是在胎面胶中使用白炭黑。这种技术的独特之处是在降低滚动阻力的同时不会影响轮胎抗湿滑性能。由于白炭黑不像炭黑那样易与聚合物结合,因此,通过使用硅烷偶联剂使白炭黑能较容易地与聚合物结合。

胎面胶配方中最常使用的偶联剂是多硫硅烷,通常为双(3-三乙氧基硅-1-丙基)四硫化物,一般称为 TESPT。奥斯佳有机硅公司生产的硅烷偶联剂名为 Silquist A-1289;另一硅烷偶联剂 Si69 是德国萨公司生产的。这两种产品很相似,虽然称为四硫化物,但实际上是多硫化物的混合物,每个分子中平均有 3.6 个硫原子。表 1 列出 TESPT 中不同键合形态硫的分布情况。

表 1 四硫化物硅烷的硫键合形态分布

项 目	键合形态						
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>
质量分数	痕量	0.18	0.28	0.26	0.16	0.07	0.03

这类产品中还有少量的游离硫,质量分数一般低于 0.005。

本文研究了含有各种键合形态硫的硅烷及其对胶料性能的影响。混炼新型胎面胶的工艺是很特殊的,要白炭黑和 S-SBR 在密炼机里进行持续高温二段混炼后方可加入硫化剂。对配方及混炼的 3 个方面进行试验:一是白炭黑中水分的影响;二是不同品种的影响;三是不同混炼时间和温度的影响。

## 1 实验

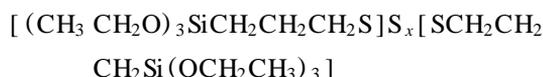
### 1.1 试验方法与仪器

利用具有甲基丁苯橡胶-100 色谱柱的 Dionex Series 600 色谱,用超临界液相色谱(SFC)测定硫的键合形态。

游离硫用凝胶渗透色谱测定。采用 Waters 590 泵和 712 WISP 自动采样机,Viscotek 200 折射仪/粘度计和美国聚合物标准柱(标准柱有两个线型的和一个 10 nm 的)。硫的总质量分数按修订的 ASTM D 129-64 测定。

### 1.2 试验配方及工艺

多硫硅烷通用结构为:



假设在混炼或硫化时硅烷通过硫键在某处断开而起反应。根据下面的键裂解能数据可知,硫原子数多的硫键比硫原子数少的更易打开。

$\text{C}-\text{S}_x-\text{C} (x > 2)$	$< 268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$	$268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}-\text{S}-\text{C}$	$285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}-\text{C}$	$352 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

为了更详细地了解各种键合形态硫的分布对胶料加工、物理和动态性能的影响,准备了 4 种硫键合形态不同于四硫化物的试验硅烷。当硅烷分解时大于 4 个硫原子的硫键会释放出游离硫,故应有目的地将高硫原子数的硫键减至最少。4 种硅烷硫原子(S<sub>1</sub> ~ S<sub>3</sub>)质量分数的分

析如表2所示。

在典型白炭黑胎面胶试验配方(见表3)中,评价了使用上述4种硅烷和四硫化物时的情况并与无硅烷的空白胶料进行对比。

表2 试验硅烷硫键硫原子质量分数的分析

项 目	硅烷 A	硅烷 B	硅烷 C	硅烷 D
S <sub>1</sub>	痕量	0.09	痕量	痕量
S <sub>2</sub>	0.70	0.74	0.97	>0.99
S <sub>3</sub>	0.30	0.07	—	痕量

表3 典型低滚动阻力胎面胶配方 份

组 分	用 量
S-SBR <sup>1)</sup>	75
BR <sup>2)</sup>	25
白炭黑(表面积 150~190 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	80
芳烃操作油(高粘度)	32.5
氧化锌	2.5
硬脂酸	1
防老剂 6PPD	2
微晶蜡	1.5
炭黑 N330	3
硅烷	变量
硫黄	1.4
促进剂 CBS	1.7
促进剂 DPG	2

注:1) 苯乙烯质量分数 0.12、乙烯基质量分数 0.46,  $T_g$  为 -42 °C; 2) 顺式质量分数 0.98,  $T_g$  为 -104 °C。

胶料在本伯里密炼机中混炼,混炼胶质量约 1.2 kg。含白炭黑胎面胶混炼工艺如下:

一段 转速 120 r·min<sup>-1</sup>,加足冷却水

加聚合物(S-SBR+BR),降压砣 30 s

加 1/2 白炭黑,全部硅烷,降压砣 30 s

加另一半白炭黑,全部油,降压砣 30 s

降尘,降压砣 15 s

降尘,降压砣 15 s

通过降尘、降压砣,在转速 160 r·min<sup>-1</sup>下,使胶料温度达到 160~165 °C(若需要也可以用 240 r·min<sup>-1</sup>),排胶、压片,压片机辊筒温度为 50~60 °C。胶片冷却至室温。

二段 转速 120 r·min<sup>-1</sup>,加足冷却水

加一段混炼胶,降压砣 30 s

加剩余原料,降压砣 30 s

降尘,降压砣 15 s

通过降尘、降压砣,在转速 160 r·min<sup>-1</sup>下,使胶料温度达到 160~165 °C(若需要也可用

240 r·min<sup>-1</sup>),保持此温度混炼 8 min,通过改变转速来控制温度,排胶、压片,辊筒温度为 50~60 °C。胶片冷却至室温。

终炼 开炼机辊筒规格为 150 mm×300 mm,辊筒温度为 50~60 °C。取二段母胶加硫黄、促进剂 CBS 和 DPG。所有硫化剂都加入后,两边各开 6 刀,留够 2 次开刀之间胶料混合时间,下片、冷却。

必须以白炭黑添加量为基础,调整硅烷用量,四硫化物硅烷的添加量相当于每 100 份橡胶中加入 7 份。为了更好地了解从四硫化物硅烷中析出的硫的影响及其与硅烷本身含有硫的区别,另外还制备了若干使含有低硫原子数硫键试验硅烷硫的总质量分数达到四硫化物水平的胶料。可选用以下两种方法:一种是把硅烷和额外的硫(如 Rubbermaker 硫)加入一段密炼机中;另一种是把额外的硫加到硫化剂里在压片机上加入。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫键合形态对混炼胶性能的影响

硫键合形态对混炼胶的影响见表 4。从表 4 中的数据可以看出,随着硅烷中 S<sub>2</sub> 质量分数的增大,混炼胶的门尼粘度有所下降;其抗焦烧性能有所提高;在密炼机混炼时加入额外的硫,上述性能未获得改善。这表明在混炼过程中高硫原子数硫键断裂,释放出硫,引起动态硫化发生。硫黄加入硫化剂对胶料的加工性能基本无影响;硫黄加入方式的不同并不会影响正硫化时间  $t_{90}$ 。

随着从四硫化物到二硫化物硫键原子数的减少,胶料定伸应力下降,扯断伸长率增大。无论在密炼机中还是在硫化剂中再加入一些硫,胶料的定伸应力虽会有所提高,但不会恢复到原有水平。非常纯的二硫化物硅烷其定伸应力恢复得最少;皮克磨耗指数变化没有规律性。

由表 4 还可看出,加入四硫化物硅烷胶料的动态性能与没有加硅烷的空白胶料相比,有明显的不同。而使用试验用硅烷胶料的动态性能与用四硫化物的相比则没有明显的不同。

### 2.2 白炭黑中水分对混炼胶性能的影响

众所周知,白炭黑中水分的质量分数对常

表4 硫键合形态对混炼胶性能的影响

项 目	试 验 编 号													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
硅烷	空白	四硫化物	A	A	A	B	B	B	C	C	C	D	D	D
用量/份	0	7	6.5	6.5	6.5	6.2	6.2	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
在密炼机中加入	否	否	否	否	是	否	否	是	否	否	是	否	否	是
与硫化剂一起加入	否	否	否	是	否	否	是	否	否	是	否	否	是	否
门尼粘度														
[ML(1+4)100]	124	94	83	—	92	82	—	87	83	—	88	81	—	82
门尼焦烧(135 )														
$M_V$	59	46	37	38	44	35	35	40	36	36	45	35	34	38
$t_5(MS1+)$ /min	8.7	8.2	9.9	9.6	7.8	11.5	11.1	8.1	10.8	10.2	7.3	10.9	10.1	8.0
硫化仪数据(149 ,30 min,摆角1 弧)														
$M_L$ /(dN·m)	24.2	9.7	9.0	9.7	10.7	9.7	9.8	11.1	9.2	9.9	10.6	9.0	9.5	9.7
$M_H$ /(dN·m)	44.4	30.5	29.8	33.3	32.2	29.9	32.7	32.5	28.0	32.2	30.7	27.7	31.6	32.8
$t_{s1}$ /min	5.0	5.3	5.3	5.5	4.8	6.2	5.7	4.7	5.7	5.5	4.5	6.5	5.7	5.0
$t_{90}$ /min	12.5	19.0	18.5	18.5	17.7	17.2	18.0	17.5	17.7	17.7	17.0	18.2	17.8	17.0
胶料物理性能(硫化至 $t_{90}, 149$ )														
邵尔 A 型硬度/度	63	55	57	58	57	58	60	59	57	58	57	53	56	56
扯断伸长率/%	810	430	530	470	470	570	490	480	580	510	490	580	510	540
100%定伸应力/MPa	1.10	1.72	1.59	1.86	1.72	1.52	1.72	1.79	1.38	1.72	1.72	1.31	1.65	1.45
200%定伸应力/MPa	1.86	4.69	3.65	4.55	4.34	3.31	4.21	4.34	3.03	4.07	4.07	3.03	3.93	3.38
300%定伸应力/MPa	3.24	10.27	7.52	9.52	9.31	6.69	8.96	9.17	6.21	8.55	8.69	6.41	8.34	7.17
拉伸强度/MPa	14.69	18.75	19.65	19.51	19.44	19.17	20.00	19.79	19.03	20.41	19.79	19.92	20.20	19.65
皮克磨耗指数	78	119	96	—	116	101	105	99	99	—	95	101	—	108
动态性能(10 Hz, 0.15 %应变, 直角屈挠)														
tan														
0	0.112	0.232	0.194	0.228	0.205	0.198	0.202	0.198	0.204	0.220	0.208	0.198	0.220	0.199
60	0.109	0.100	0.101	0.096	0.103	0.125	0.105	0.109	0.129	0.109	0.112	0.114	0.093	0.110
比率(0 /60 )	1.12	2.32	1.92	2.38	1.99	1.58	1.92	1.82	1.58	2.02	1.86	1.74	2.37	1.81
$G \times 10^{-7}(0)$	20.8	5.57	7.95	8.75	7.42	10.7	10.7	10.6	9.92	9.97	15.0	7.20	8.96	8.19
$G \times 10^{-7}(60)$	9.17	2.44	3.34	3.31	3.04	3.82	4.00	3.67	3.56	3.48	5.28	2.90	3.37	3.16
$G \times 10^{-7}(0)$	2.54	1.29	1.54	1.99	1.52	2.12	2.16	2.09	2.02	2.20	3.12	1.43	1.97	1.63
$G \times 10^{-6}(60)$	9.97	2.43	3.36	3.18	3.12	4.79	4.21	4.00	4.60	3.80	5.95	3.29	3.14	3.47

注:测定动态性能采用 Rheometric ARES 仪器。

用混炼胶的工艺性能和物理性能有很大影响,硅烷偶联剂起反应必须要有水分。低滚动阻力胎面胶中硅烷用量较大,因此了解白炭黑中水分质量分数对胶料性能的影响是必要的。制备了3种不同湿度下存放的同一种白炭黑的3个样品:一种是在相对湿度为50%的环境中保存1天,使其水分质量分数达到0.062;第2种干燥至水分质量分数为0.038;第3种是在相对湿度为100%的条件下使其水分质量分数达到0.088。水分质量分数的测定采用 Ohaus 水分测量天平,一直干燥至质量恒定。对白炭黑样品的试验采用和前面硫键合形态试验同样的配方和工艺。白炭黑水分质量分数对胶料性能的影响见表5。

由表5可见,水分质量分数低的白炭黑的胶料门尼粘度最高,门尼焦烧时间最短。水分质量分数低的白炭黑能提供较高的硬度和稍高

的定伸应力,这与一般的混炼胶是一致的。出乎意料的是,水分质量分数较高的白炭黑在其性能方面却很像普通白炭黑。这可能是由于在二段混炼机中长时间高温使多余水分蒸发掉所致。确实是在二段混炼结束时密炼机进口处有明显的冷凝水。而皮克磨耗指数和动态性能的变化没有规律性。

在水分质量分数不同的3种白炭黑混炼胶中,很显然有足够的水分促进硅烷水解。

### 2.3 密炼机混炼工艺对胶料性能的影响

密炼机混炼工艺采用表3的典型配方,其它工艺变量如下:

一段排胶温度 140,160和175 ;

二段混炼温度 140,160和175 ;

二段混炼时间 3,6,8和12 min(160 )。

若在一段或二段时达到175 ,则胶料的定伸应力较大(见表6),此时胶料的门尼粘度

表 5 白炭黑水分质量分数对混炼胶性能的影响

项 目	试 验 编 号		
	1	2	3
白炭黑水分质量分数	0.038	0.062	0.088
门尼粘度 [ML(1+4)100 ]	91	83	86
门尼焦烧 $t_5$ [MS(1+),135 ] / min	7.6	7.7	8.4
硫化仪数据 (149 ,30 min,摆角 1 弧)			
$M_L$ / (dN ·m)	11.9	10.6	10.8
$M_H$ / (dN ·m)	35.4	33.7	33.4
$t_{sl}$ / min	4.5	4.7	5.0
$t_{90}$ / min	18.5	18.5	18.5
胶料物理性能 (149 × $t_{90}$ )			
邵尔 A 型硬度/ 度	60	55	55
扯断伸长率/ %	410	430	430
100 %定伸应力/ MPa	2.07	1.86	1.79
200 %定伸应力/ MPa	5.52	4.83	4.69
300 %定伸应力/ MPa	11.51	10.41	10.34
拉伸强度/ MPa	19.10	19.51	19.44
皮克磨耗指数	124	102	114
动态性能 (10 Hz,0.15 %应变)			
tan			
0	0.212	0.214	0.205
60	0.093	0.093	0.080
比率 (0 / 60 )	2.28	2.30	2.56
$G \times 10^{-7}$ (0 )	8.71	8.04	6.07
$G \times 10^{-7}$ (60 )	3.40	3.23	2.81
$G \times 10^{-7}$ (0 )	1.84	1.72	1.24
$G \times 10^{-6}$ (60 )	3.16	2.99	2.25

高于其它胶料;二段混炼温度为 175 的胶料具有较低的门尼焦烧。通常情况下,混炼时间越长,胶料硬度就越低。除二段混炼温度为 140 胶料的 tan 值较低以外,其它所有的混炼胶的动态性能相差不大。

2.4 不同 S-SBR 对胶料性能的影响

采用典型配方评价了两个公司生产的 3 种不同 S-SBR 对胶料性能的影响,结果如表 7 所示。表 7 数据表明,S-SBR 具有如下性能:

S-SBR1 苯乙烯质量分数 0.12,乙烯基质量分数 0.46 (未公布顺、反式质量分数);  $T_g$  为 - 42 。

S-SBR2 苯乙烯质量分数 0.25,乙烯基质量分数 0.73,顺式质量分数 0.10,反式质量分数 0.17;  $T_g$  为 - 20 。

S-SBR3 苯乙烯质量分数 0.25,乙烯基质量分数 0.33,顺式质量分数 0.25,反式质量分数 0.42;  $T_g$  为 - 50 。

S-SBR2 和另外两种胶相比,乙烯基的质量

表 6 混炼条件对胶料性能的影响

项 目	试 验 编 号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
一段排胶温度/	140	160	175	160	160	160	160	160	160
二段混炼温度/	160	160	160	140	175	160	160	160	160
二段混炼时间/ min	8	8	8	8	8	3	6	12	8
门尼粘度 [ML(1+4)100 ]	74	76	85	76	85	78	75	74	76
门尼焦烧 $t_5$ [MS(1+),135 ] / min	7.8	7.8	7.5	8.4	7.2	7.3	7.6	6.9	8.6
硫化仪数据 (150 ,30 min,摆角 1 弧)									
$M_L$ / (dN ·m)	9.7	10.1	11.2	10.1	10.7	10.8	9.9	9.9	10.3
$M_H$ / (dN ·m)	33.9	33.2	32.4	38.0	30.8	39.3	34.6	32.1	34.6
$t_{sl}$ / min	4.3	4.4	4.8	4.0	4.3	3.9	4.3	4.1	4.9
$t_{90}$ / min	17.8	18.0	17.8	18.3	18.3	18.3	18.4	18.3	16.5
胶料物理性能 (150 × $t_{90}$ )									
邵尔 A 型硬度/ 度	61	59	57	65	55	65	62	58	61
扯断伸长率/ %	460	450	410	460	390	430	450	410	430
100 %定伸应力/ MPa	1.86	1.79	1.86	2.00	1.93	2.07	2.00	1.79	2.00
200 %定伸应力/ MPa	4.83	4.76	5.24	4.96	5.45	5.17	4.96	4.76	5.10
300 %定伸应力/ MPa	10.20	10.27	11.65	10.27	12.07	10.62	10.34	10.48	10.89
拉伸强度/ MPa	21.10	20.55	19.93	20.69	18.96	18.96	20.55	18.06	19.37
动态性能 (10 Hz,0.15 %应变)									
tan									
0	0.196	0.211	0.208	0.174	0.219	0.177	0.197	0.212	0.198
60	0.100	0.097	0.099	0.092	0.093	0.099	0.104	0.109	0.097
比率 (0 / 60 )	1.96	2.18	2.10	1.89	2.35	1.79	1.89	1.94	2.04
$G \times 10^{-7}$ (0 )	9.15	8.48	5.95	1.58	5.46	15.2	12.2	5.92	8.21
$G \times 10^{-7}$ (60 )	3.50	3.50	2.74	6.33	2.64	5.97	4.60	2.59	3.34
$G \times 10^{-7}$ (0 )	1.80	1.79	1.24	2.76	1.19	2.68	2.39	1.26	1.62
$G \times 10^{-6}$ (60 )	3.51	3.40	2.73	5.83	2.45	5.99	4.97	2.83	3.25

表7 S-SBR品种对胶料性能的影响

项 目	试 验 编 号			
	1	2	3	4
用量/份				
S-SBR1	75	0	75	0
S-SBR2	0	103	0	0
S-SBR3	0	0	0	75
门尼粘度[ML(1+4)100 ]	83	81	87	80
门尼焦烧 $t_5$ [MS(1+),135 ]/				
min	7.7	8.1	8.5	8.0
硫化仪数据(149 ,30 min,摆角1°)				
$M_L$ /(dN·m)	10.6	10.2	10.4	10.8
$M_H$ /(dN·m)	33.7	33.4	31.1	33.0
$t_{sl}$ /min	4.7	4.9	5.0	4.7
$t_{90}$ /min	18.5	20.0	18.5	18.0
胶料物理性能(149 × $t_{90}$ )				
邵尔 A 型硬度/度	55	60	60	58
扯断伸长率/%	430	400	450	490
100%定伸应力/MPa	1.86	2.14	1.86	1.79
200%定伸应力/MPa	4.83	5.93	4.69	4.34
300%定伸应力/MPa	10.41	12.48	10.00	8.96
拉伸强度/MPa	19.51	19.65	19.65	18.82
皮克磨耗指数	102	108	102	105
动态性能(10 Hz,0.15%应变,直角屈挠)				
tan				
0	0.214	0.407	0.199	0.194
60	0.093	0.111	0.096	0.129
比率(0 /60 )	2.30	3.67	2.07	1.50
$G \times 10^{-7}$ (0 )	8.04	18.5	7.88	10.1
$G \times 10^{-7}$ (60 )	3.23	3.93	3.37	3.78
$G \times 10^{-7}$ (0 )	1.72	7.5	1.57	1.96
$G \times 10^{-6}$ (60 )	2.99	4.36	3.24	4.86

分数较大,可提供高的定伸应力和高的 0 下的 tan 值。S-SBR3 在 60 时具有较低的 tan 值。很显然,胎面胶中的 S-SBR 的品种选

择在动态性能方面起着非常重要的作用。

### 3 结论

(1) 较低粘度和较高焦烧值表明,将多硫化物硅烷中硫键的平均硫原子数从 3.6 降至 2,可提高低滚动阻力胎面胶的工艺性能,但其物理性能和 60 时的 tan 值却有所下降。例如在低硫原子数硫键混炼胶中加入硫,使总硫质量分数达到四硫化物的水平,则其大部分物理性能和动态性能就不会下降。若把额外的硫加到硫化剂中,则可保持其优异的工艺性能,但把硫加到密炼机中一同混炼,其工艺性能会变差。

(2) 混炼条件很重要。为了获得工艺、物理和动态性能良好的平衡,在二段混炼不低于 160 的条件下至少混炼 6 min。高温会使胶料粘度和定伸应力增大,而对动态性能的影响却较小,二段混炼温度过高会使焦烧时间缩短。

(3) 水分质量分数在 0.06 以上的白炭黑胶料的性能基本相同,而水分质量分数较低的白炭黑会对胶料的性能有不利影响。

(4) 在混炼中 S-SBR 的品种对动态性能起着重要的作用。乙烯基质量分数大的聚合物会使胶料的定伸应力和 0 或 60 下的 tan 值增大。

译自美国“ACS RDM”,150th,1996-10-8~

11, No. 75

## 山东成山橡胶集团被评为威海市 质量管理先进单位

最近,威海市人事局、威海市技术监督局联合对全市各企业就经营情况、产品进入市场后用户的反映以及各配套生产厂家反馈的信息进行了综合评比,旨在鼓励企业真正坚持“质量第一,信誉第一”的双第一方针。在这次评比活动中,山东成山橡胶集团以其较高的市场信誉、良好的产品质量和优质的售后服务受到了高度评价,并获得“威海市质量管理先进单位”称号。

几年来,山东成山橡胶集团始终坚持把“抓管理、上规模、提质量、增效益”当成企业生产经营的大事来抓。在产品设计上大胆创新,突出优势。坚持研制一代、储存一代、生产一代、打响一代的原则,以用户需求为己任,始终围绕市

场转。

采用国际先进的 PDEP 和 RCOT 设计理论指导轮胎产品设计,使产品性能逐步改进,最终成为名牌产品。在九大系列 400 多种规格的轮胎产品当中,就有八大系列 50 多种规格的产品先后获得山东省及国家级科技成果二三等奖。30 万套半钢子午线轮胎开发项目获山东省科技开发一等奖,同时又引进和配置设备 40 多台(套),使生产能力已达到 300 万套。全钢子午线轮胎也已达到年生产能力 30 万套,并通过负载里程实验平均达到 5 万 km 无事故的检验,产品质量合格率达到 93% 以上,投放市场以后深受用户的欢迎和好评。

(山东成山橡胶集团《成山报》社  
王茂生供稿)