

硅烷偶联剂种类对胎面胶性能的影响

陈亚婷,董 康,王 君,王鹭飞,韩 丹,刘文国

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究硅烷偶联剂种类对胎面胶各项性能的影响。结果表明:与使用通用型多硫硅烷偶联剂的胶料相比,使用巯基烷氧基硅烷偶联剂的胶料滞后损失降低,耐磨性能提高,其他性能有所下降;使用高反应活性巯基硅烷偶联剂的胶料具有较低的滚动阻力,但加工困难,物理性能较差;硫代羧酸酯类硅烷偶联剂具有优异的综合性能,应用于胎面胶中在保持其他性能的情况下可降低轮胎的滚动阻力,同时具有较好的湿地制动性能。

关键词:硅烷偶联剂;胎面胶;物理性能;滚动阻力;滞后损失;制动性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)04-0236-06

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.04.0236



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着汽车工业的不断发展,尤其是电动汽车的迅速崛起,降低轮胎滚动阻力以节省燃油、增大续航里程成为汽车行业重要的研究课题。据研究,轿车轮胎胎面对滚动阻力的贡献较大,因此降低胎面胶的滚动阻力成为重要研究方向^[1-2]。目前降低胶料滚动阻力的常用方法是使用白炭黑替代炭黑,并将改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)和硅烷偶联剂分别作为主体材料和添加剂^[3]。轮胎生产中常用的硅烷偶联剂为烷氧基多硫硅烷偶联剂,但此类硅烷偶联剂需多段混炼,且对混炼温度要求苛刻,否则容易产生焦烧问题^[4]。目前所用的硅烷偶联剂已无法满足越来越低的滚动阻力要求,因此寻求性能优异的新型偶联剂具有重大意义^[5]。

本工作研究硅烷偶联剂种类对胎面胶各项性能的影响,以期找到一种可以进一步降低轮胎滚动阻力的硅烷偶联剂。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号 HPR850,日本JSR公司产品;天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;硅烷偶联剂S1,国内产品;硅烷偶联剂S2,S3,S4和S5,国外

产品;其中,硅烷偶联剂S1为通用型多硫硅烷偶联剂,S2和S3为巯基烷氧基硅烷偶联剂,S3胶料的焦烧时间比S2胶料略有改进;S4为硫代羧酸酯类硅烷偶联剂,S5为S4的低聚物,是一种高反应活性的巯基硅烷偶联剂。

1.2 试验配方

根据硅烷偶联剂厂家建议,对硅烷偶联剂用量、硫黄用量和促进剂种类进行调整,试验配方如表1所示。

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

表1 试验配方 份

组 分	配方编号				
	C1	C2	C3	C4	C5
SSBR	70	70	70	70	70
NR	30	30	30	30	30
白炭黑1165MP	60	60	60	60	60
硅烷偶联剂					
S1	4.8	0	0	0	0
S2	0	6	0	0	0
S3	0	0	6	0	0
S4	0	0	0	4.8	0
S5	0	0	0	0	4.8
硫黄	1.5	1.7	1.7	2.2	1.8
促进剂CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂DPG	1.2	0.3	0.3	1.2	0.3
促进剂TBzTD-70	0	0.5	0.5	0	0.5
其他	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3

作者简介:陈亚婷(1989—),女,山东菏泽人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎橡胶材料的研究与配方设计开发工作。

E-mail:ytchen0920@163.com

限公司产品; XLB-D500×500×2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和EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪, 德国耐驰仪器公司产品; FR-7225型摩擦试验机(RTM), 日本上岛公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 60°C , 混炼工艺为: 生胶和小料→压压砣30 s→白炭黑和硅烷偶联剂→压压砣60 s→提压砣清扫→压压砣至 150°C 后恒温混炼(自动调整转速)240 s→排胶, 于开炼机上下片、冷却。二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 循环温度为 60°C , 混炼工艺为: 一段混炼胶→压压砣20 s→硫磺和促进剂→压压砣90 s或达到 105°C →排胶, 于开炼机上打卷、打三角包后下片冷却。

胶料在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为 $161^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

1.5 测试分析

(1) RPA分析。试验条件为: 温度扫描范围 $40 \sim 120^\circ\text{C}$, 频率 1 Hz , 角度 0.1° 。

(2) DMA分析。采用拉伸模式, 温度扫描试验条件为: 温度扫描范围 $-80 \sim 80^\circ\text{C}$, 升温速率 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 静态应变 7% , 动态应变 0.25% ; 应变扫描试验条件为: 动态应变范围 $0.1\% \sim 5\%$, 温度 60°C , 静态应变 10% 。

(3) 压缩生热。试验条件为: 载荷 25 kg , 冲程 4.45 mm , 恒温箱温度 55°C , 测试时间 25 min 。

(4) RTM分析。试验条件为: 转盘速度 $30 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, 砂纸规格 120 目 , 预磨(载荷为 30 N)次数 2 , 试验(载荷为 70 N)次数 1 , 滑移率 $0 \sim 40\%$ 。

(5) 其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

表2 胶料的门尼粘度和硫化特性

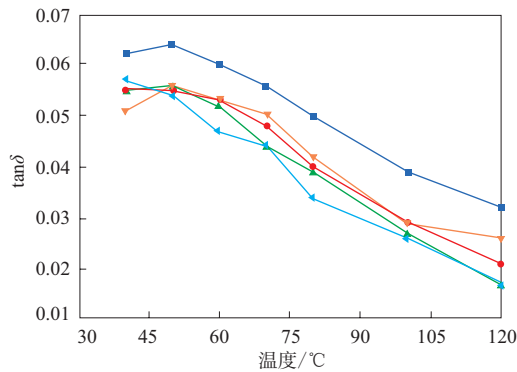
项 目	配方编号				
	C1	C2	C3	C4	C5
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^\circ\text{C}$]	87	91	97	94	100
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^\circ\text{C}$)/min	24.12	17.54	24.72	25.82	17.00
硫化仪数据 (161 $^\circ\text{C}$)					
F_L /(dN·m)	2.25	2.49	2.54	2.27	3.20
$F_{\max}$ /(dN·m)	18.83	17.52	17.59	19.20	21.41
$F_{\max} - F_L$ /(dN·m)	16.58	15.03	15.05	16.93	18.21
t_{s2} /min	3.61	2.74	3.55	3.46	2.51
t_{40} /min	4.71	3.21	4.10	4.24	2.89
t_{90} /min	11.54	4.98	6.38	9.28	5.23
硫化速率指数/ min^{-1}	12.61	44.64	35.34	17.18	36.76

从表2可以看出: 胶料的门尼粘度由大到小的配方编号为C5, C3, C4, C2, C1, F_L 由大到小的配方编号为C5, C3, C2, C4, C1, 说明C5配方胶料的加工性能最差, C3配方胶料次之, C2和C4配方胶料相差不多, C1配方胶料最好; 门尼焦烧时间由长到短的配方编号为C4, C3, C1, C2, C5, 说明C4配方胶料的加工安全性最好, C1和C3配方胶料相当, C2和C5配方胶料较差且易产生焦烧; $F_{\max}$ 由大到小的配方编号为C5, C4, C1, C3, C2, $F_{\max} - F_L$ 由大到小的配方编号为C5, C4, C1, C3, C2, 说明C5配方胶料的交联密度最大, C4和C1配方胶料次之, C2和C3配方胶料最小, 可预估硫化胶的硬度由大到小的顺序相同; t_{90} 由长到短的配方编号为C1, C4, C3, C5, C2, 说明C2和C5配方胶料的硫化速度过快, C3配方胶料居中, C1和C4配方胶料最慢, 这可能是促进剂种类和巯基有较高的反应活性共同导致的。

2.2 RPA分析

胶料的RPA温度扫描曲线如图1所示。

从图1可以看出, 温度不同, 胶料的损耗因子($\tan\delta$)波动趋势略有差异。整体来看, C1配方胶料的 $\tan\delta$ 远大于其他配方胶料, 其中C5配方胶料的 $\tan\delta$ 最小, C3配方胶料次之, C2配方胶料居中, C4配方胶料稍大, 说明巯基型硅烷偶联剂和硫代羧酸酯类硅烷偶联剂有助于降低胶料的滞后损失, 这是因为这两类硅烷偶联剂偶联效率较大, 减少了白炭黑的团聚, 提高了白炭黑的分散性。



配方编号: ■—C1; ●—C2; ▲—C3; ▼—C4; ▲—C5。

图1 胶料的RPA温度扫描曲线

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

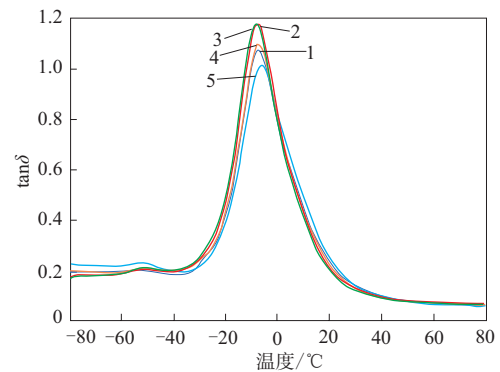
项 目	配方编号				
	C1	C2	C3	C4	C5
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.181	1.174	1.178	1.180	1.180
邵尔A型硬度/度	64	62	63	64	67
100%定伸应力/MPa	3.25	3.11	3.02	3.34	4.21
300%定伸应力/MPa	16.20	17.20	16.96	16.67	—
拉伸强度/MPa	20.93	19.45	19.62	19.39	15.48
拉断伸长率/%	360	328	333	336	222
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	38	35	38	37	28
回弹值/%	38.3	41.1	41.1	38.6	35.0
DIN耐磨指数	130	162	172	135	137

从表3可以看出:由于硅烷偶联剂、硫黄、促进剂的用量不同,硫化胶的密度略有差异;硫化胶的邵尔A型硬度由大到小的配方编号顺序与预估变化趋势基本一致;由于C5配方胶料的拉断伸长率太低,300%定伸应力未检出,拉断伸长率大小变化趋势与拉伸强度一致;C5配方硫化胶的撕裂强度最小。整体来看,与通用型多硫硅烷的C1配方硫化胶相比,使用高反应活性的巯基硅烷偶联剂的C5配方硫化胶硬度增大,除100%定伸应力和耐磨性能略有提升外,其余各项性能均降低;使用硫代羧酸酯类硅烷偶联剂的C4配方硫化胶除拉断伸长率有所减小外,其余各项性能相差不大;使用巯基硅烷偶联剂的C2和C3配方硫化胶耐磨性能优异,回弹值有所增大,其余各项性能略有降低。

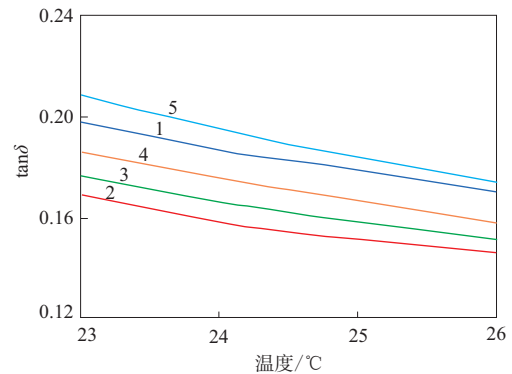
2.4 动态力学性能

硫化胶的DMA温度扫描曲线如图2所示,动态力学性能如表4所示。

从图2可以看出,5个配方硫化胶的DMA温度



(a) 整体



(b) 局部放大

配方编号: 1—C1; 2—C2; 3—C3; 4—C4; 5—C5。

图2 硫化胶的DMA温度扫描曲线

扫描曲线相近,玻璃化温度(T_g)差别不大, $\tan\delta$ 峰值不同。结合表4可以看出:除C5配方硫化胶的 T_g 略高外,其余配方硫化胶的 T_g 相近; -20和0 °C时的弹性模量(E')由大到小的配方编号为C5, C1, C4, C3, C2, 其值越小表示雪地性能越好;结合 T_g 可粗略预估,与通用型多硫硅烷相比,使用巯基硅烷偶联剂和硫代羧酸酯类硅烷偶联剂的硫化胶雪

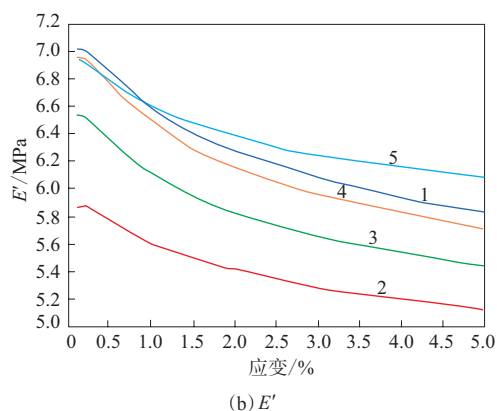
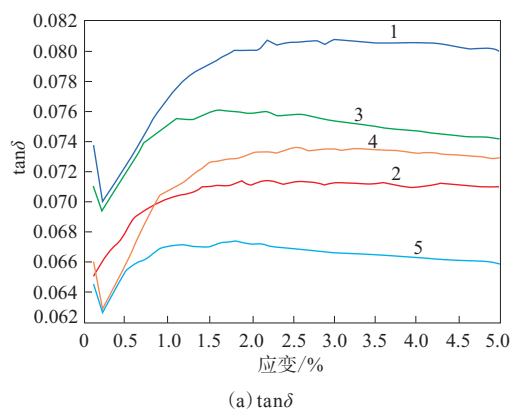
表4 硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号				
	C1	C2	C3	C4	C5
$T_g/^\circ\text{C}$	-7.5	-8.0	-7.6	-7.6	-6.2
E'/MPa					
-20 °C	701.32	592.41	614.94	644.99	746.40
0 °C	22.79	15.69	16.42	20.83	26.70
25 °C	8.88	7.17	7.14	8.42	9.02
70 °C	6.59	5.54	5.69	6.39	6.31
$\tan\delta$					
-20 °C	0.422	0.489	0.469	0.433	0.390
0 °C	0.776	0.768	0.780	0.793	0.817
25 °C	0.178	0.152	0.158	0.166	0.184
$\tan\delta_{\max}$	1.07	1.18	1.18	1.10	1.02

地牵引和制动性能提高;0℃时的 $\tan\delta$ 由大到小的配方编号为C5,C4,C3,C1,C2,表明C5和C4配方硫化胶具有较优的湿地抓着性能;由25℃时的 $\tan\delta$ 可知,C5配方硫化胶的干地制动性能最好,由25℃时的 E' 可知,C5配方硫化胶的模量最大;70℃时的 E' 由大到小的配方编号为C1,C4,C5,C3,C2,表明使用巯基烷氧基硅烷偶联剂的硫化胶无法提供与使用通用型多硫硅烷偶联剂硫化胶同等水平的操控性能,而使用硫代羧酸酯类硅烷偶联剂或其低聚物的硫化胶操控性能与使用通用型多硫硅烷偶联剂的硫化胶相当。

为研究硅烷偶联剂对硫化胶滚动阻力的影响,对硫化胶进行60℃下的DMA应变扫描,结果如图3和表5所示。

从图3和表5可以看出:随着应变的增大,各配方硫化胶的DMA应变扫描曲线变化趋势大致相同,整体来看,硫化胶的 $\tan\delta$ 由大到小的配方编号



注同图2。

图3 硫化胶的DMA应变扫描曲线

表5 硫化胶的压缩生热和DMA应变扫描数据

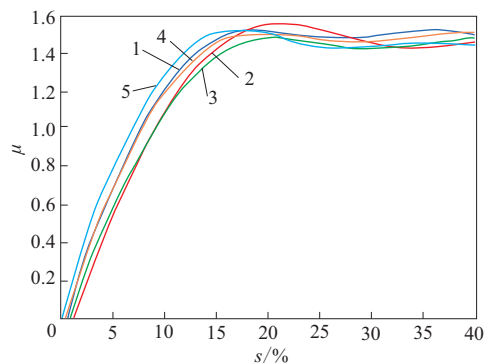
项 目	配方编号				
	C1	C2	C3	C4	C5
压缩生热/℃	19.6	17.1	17.3	17.4	15.9
E' /MPa					
0.6%应变	6.794	5.732	6.297	6.703	6.745
1.1%应变	6.547	5.583	6.074	6.446	6.573
5%应变	5.831	5.131	5.440	5.721	6.079
$\tan\delta$					
0.6%应变	0.073	0.069	0.073	0.067	0.066
1.1%应变	0.078	0.070	0.075	0.071	0.067
5%应变	0.080	0.071	0.074	0.073	0.066

为C1,C3,C4,C2,C5,变化趋势与硫化胶的压缩生热变化趋势相近,说明巯基烷氧基硅烷偶联剂和硫代羧酸酯类硅烷偶联剂均可降低轮胎的滚动阻力;不同应变下硫化胶的模量变化趋势有所波动,整体来看变化趋势与DMA温度扫描结果一致。

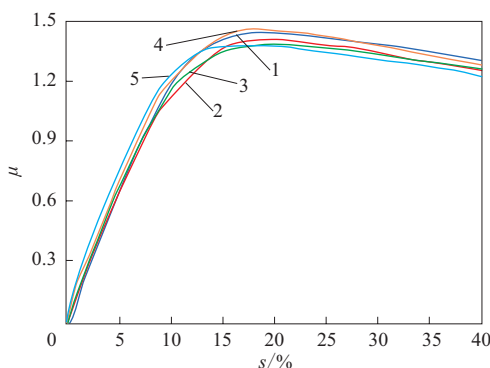
2.5 干湿地制动性能

为进一步探究硅烷偶联剂对硫化胶干湿地制动性能的影响,对硫化胶进行RTM分析,结果如图4和表6所示。 μ 表示摩擦因数; s 表示滑移率; μ_p 表示最大摩擦因数,此值越大代表制动性能越好; μ_l 表示峰值过后的最小摩擦因数,一般来说越大越好; C_{S1} 和 C_{S5} 表示滑移率为1和5时曲线的斜率,通常越大越好; μ_{ps} 表示最大摩擦因数对应的滑移率,一般越小越好; μ_{sl} 表示 μ_{ps} 增加5时对应的摩擦因数较最大摩擦因数的下降值的斜率,越小表示摩擦因数下降越慢; S 表示曲线下的面积,一般来说越大越好。由于现在汽车一般采用防抱死制动系统,比较胶料制动性能时,一般看 μ_p ,其他作为参考。

从图4和表6可以看出:C1与C4配方胶料的干地 $\mu-s$ 曲线变化趋势接近,C2与C3配方接近,C2配方胶料的干地制动性能略优于C3配方胶料,结合干地 μ_p 可粗略预估,C2配方胶料的干地制动性能最好,C3配方胶料最差,其他差别不大;C4与C1配方胶料的湿地 $\mu-s$ 曲线变化趋势接近,C2与C3配方接近,结合湿地 μ_p 可粗略预估,胶料的湿地制动性能由优到劣的配方编号为C4,C1,C2,C5,C3,由此可知,硫代羧酸酯类硅烷偶联剂可以提高轮胎的湿地制动性能,其胶料干地制动性能与使用通用型多硫硅烷偶联剂的胶料相当。由于RTM分析结果与实车测试结果的相关性待进一步探究,以上预判仅作参考。



(a) 干地



(b) 湿地

注同图2。

图4 胶料的 $\mu-s$ 曲线

3 结论

研究5种硅烷偶联剂对轮胎胎面胶硫化特性、物理性能、动态力学性能和干湿地制动性能的影响,试验得出以下结论:与使用通用型多硫硅烷偶联剂的胶料相比,使用巯基烷氧基硅烷偶联剂的胶料滞后损失降低,耐磨性能提高,其他性能有所下降,改进后门尼焦烧时间得到改善,但硫化速度过快,需优化硫化体系;使用高反应活性巯基硅烷偶联剂的胶料具有较低的滚动阻力,但加工困难,物理性能较差;硫代羧酸酯类硅烷偶联剂具有优异的综合性能,应用于胎面胶中在保持其他性能

表6 胶料的RTM分析数据

项 目	配方编号				
	C1	C2	C3	C4	C5
干地					
μ_p	1.540	1.574	1.492	1.531	1.542
μ_i	1.253	1.375	1.352	1.333	1.298
C_{S1}	0.160	0.031	0.082	0.130	0.153
C_{S5}	0.133	0.110	0.115	0.124	0.137
$\mu_{ps}/\%$	18.810	20.780	20.040	19.270	17.370
μ_{sl}	0.006	0.009	0.006	0.008	0.012
S	5 827	5 896	5 903	5 884	5 806
湿地					
μ_p	1.441	1.400	1.383	1.458	1.394
μ_i	1.220	1.171	1.175	1.202	1.164
C_{S1}	0.116	0.110	0.121	0.121	0.162
C_{S5}	0.129	0.124	0.124	0.132	0.143
$\mu_{ps}/\%$	18.200	20.650	18.640	18.730	16.550
μ_{sl}	0.003	0.006	0.003	0.006	0.004
S	5 316	5 410	5 409	5 317	5 202

的情况下可降低胶料的滞后损失,从而降低轮胎的滚动阻力,同时具有较好的湿地制动性能。

胶料性能受配方和混炼工艺多方面因素影响,本试验配方胶料均采用通用型硅烷偶联剂的混炼工艺,可能会限制其他种类硅烷偶联剂的作用,根据不同硅烷偶联剂的特性对配方和混炼工艺进行调整是下一步需要研究的课题。

参考文献:

- [1] BONHOMME J, MOLLÓN V. A method to determine the rolling resistance coefficient by means of uniaxial testing machines[J]. Experimental Techniques, 2015, 39(3): 37-41.
- [2] 王国林,陈晨,周海超,等. 胎面与胎体间接触特性对轮胎滚动阻力影响的研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(6): 403-409.
- [3] 郭云亮. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(11): 692-696.
- [4] 李鹏,吕丹丹,张玉芬,等. 硅烷偶联剂KH550在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(12): 739-742.
- [5] 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.

收稿日期: 2020-10-16

Effect of Silane Coupling Agent Type on Properties of Tread Compound

CHEN Yating, DONG Kang, WANG Jun, WANG Lufei, HAN Dan, LIU Wenguo

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

Abstract: The effect of silane coupling agent type on the properties of tread compound was studied.

The results showed that, compared with the compound using general-purpose polysulfide silane coupling agent, the hysteresis loss of the compound using mercapto alkoxy silane coupling agent was reduced, the wear resistance was improved, but other properties were reduced. The compound using highly reactive mercaptosilane coupling agent had lower rolling resistance, but it was difficult to process and had poor physical properties. The thiocarboxylate silane coupling agent had excellent comprehensive properties, and when it was used in tread compound, the rolling resistance of the tire was reduced and the wet braking performance was better while the other properties were maintained.

Key words: silane coupling agent; tread compound; physical property; rolling resistance; hysteresis loss; braking performance

通用股份泰国项目有序推进

日前,江苏通用科技股份有限公司(简称通用股份)称其泰国生产基地已具备一阶段50万套全钢子午线轮胎和300万套半钢子午线轮胎产能规模。目前,二阶段项目正在建设中,预计2021年全面达产。

通用股份表示,2021年1月11日,公司定增发行通过了证监会发审委审核。本次发行拟募资不超过8.85亿元,全部用于泰国工厂高性能子午线轮胎项目建设及补充流动资金。泰国工厂的建设将为通用股份带来更多利润,完全达产后将新增销售收入(不含税)22亿多元,新增利润总额约3.3亿元。

与泰国公司相呼应,在国内市场,通用股份2021年1月订单充足,销售势头持续上扬,处于满负荷生产状态。这主要得益于通用股份抓住我国汽车保有量稳步增长、轮胎涨价潮的机遇,携手经销商和直发客户,在国内各省开展“超级品牌狂欢月”活动。通过产品、渠道、营销等全方位抢抓2021年“开门红”,有力助推公司全年销售目标的实现。

(摘自《中国化工报》,2021-02-01)

轮胎炼胶生产能源管理系统

由杭州朝阳橡胶有限公司申请的专利(公布号 CN 111766842A,公布日期 2020-10-13)“轮胎炼胶生产能源管理系统”,涉及的轮胎生产能源管理系统包括云服务平台和客户端。云服务平台包括:站点管理单元,用于接入站点以及对接入的站点进行管理,站点为需要进行能耗监控的轮胎

炼胶生产线上的系统或设备;数据采集单元,用于从接入的站点获取被监控的能耗数据;数据分析单元,用于基于数据采集单元获取的能耗数据进行数据分析。客户端包括数据展示单元,用于提供用户交互界面,响应于用户的请求从云服务平台获取相应的数据分析结果,并通过用户交互界面进行展示。本发明能够对接入的站点进行集中运行监测,采集能耗信息,并对能耗信息进行统计和分析,基于能耗信息制定生产优化方案、能耗预测、异常分析等,实现对企业生产过程的自动化管理。

(本刊编辑部 马 晓)

一种智能橡胶轮胎输送装置

由山东伯乐智能科技有限公司申请的专利(公布号 CN 111731751A,公布日期 2020-10-02)“一种智能橡胶轮胎输送装置”,涉及的智能橡胶轮胎输送装置包括横向底板、纵向架、输送框、输送辊、从动齿轮、输送电动机、主动齿轮和传动链条。其中,纵向架螺栓安装在横向底板的上部;输送框螺栓安装在纵向架的上侧;输送辊分别轴接在输送框的内侧;从动齿轮设置在输送框的前侧,同时与输送辊的前侧螺钉连接。本发明矩形连接座螺栓安装在旋转链板的外侧,有利于使用时利用提升电动机通过旋转齿轮带动旋转链板旋转,从而方便带动轮胎夹装架结构内夹装的轮胎本体旋转,同时根据需求控制提升电动机通过旋转齿轮带动旋转链板旋转位置,从而方便控制从轮胎本体在轮胎夹装架结构内向右侧输出高度。

(本刊编辑部 马 晓)