

硅烷偶联剂在填充白炭黑斜交轮胎胎面胶中的应用

程 锐

(杭州中策橡胶有限公司 新安江分厂, 浙江 建德 311607)

摘要:研究了硅烷偶联剂在填充白炭黑斜交轮胎胎面胶中的应用。试验结果表明,在填充白炭黑的胎面胶中加入偶联剂 Si69,可以降低胶料的粘度,缩短焦烧时间和正硫化时间,增大硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300% 定伸应力;采用三段混炼可以改善胶料的挤出工艺性能和胎面挤出尺寸稳定性。

关键词:硅烷偶联剂;白炭黑;斜交轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)10-0609-04

随着汽车工业和交通运输业的发展,用户对轮胎性能提出了更多、更新的要求。例如,要求轮胎生产厂提供不损害牵引性能的低滚动阻力轮胎。滚动阻力与燃料经济性直接相关,一般轮胎滚动阻力降低 5%~7%,可节省燃料 1%,因而低滚动阻力轮胎又称“绿色轮胎”。为了降低轮胎滚动阻力,国内外各轮胎生产厂对轮胎配方中的生胶、骨架材料、填料等进行了大量的研究,本工作对硅烷偶联剂在填充白炭黑斜交轮胎胎面胶中的应用进行了试验。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 泰国德美行有限公司产品;BR, 中国石化北京燕山石化公司产品;白炭黑, 牌号 HiSil 233N, 南吉化学工业公司产品;偶联剂 Si69, 江苏武进市武南橡塑添加剂厂产品。

1.2 试验配方

(1) 室内小配合试验

NR 100;硫黄 2.5;促进剂 1.2;氧化锌 4;硬脂酸 2;白炭黑 15;炭黑 25;软化剂 4;偶联剂 Si69 变量。

(2) 车间大配合试验

冠部胶配方:NR 70;BR 30;白炭黑 15;偶联剂 Si69 1.5;其它 51.3, 合计 167.8。

基部胶配方:NR 80;BR 20;白炭黑 15;偶联剂 Si69 1.5;其它 50.25, 合计 166.75。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机, 50 t 油压平板硫化机, R100E 型橡胶硫化仪, XLL-250 型拉力试验机, F270 型密炼机, M140/20 型密炼机, XJ-150 型螺杆挤出机, 1 612.9 mm 双模定型硫化机。

1.4 试样制备

室内小配合试验胶料采用 X(S)K-160 型开炼机进行混炼, 加料顺序如下:生胶→白炭黑、偶联剂 Si69→防老剂、氧化锌、硬脂酸、促进剂→炭黑→油→硫黄→薄通 3 次后放宽辊距下片备用。

车间大配合试验胶料采用三段混炼, 第 1 段混炼采用 M140/20 型密炼机, 转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 白炭黑、偶联剂 Si69、填料 $\xrightarrow{7 \text{ min}}$ 排胶。第 2 段混炼采用 F270 型密炼机, 转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{1 \text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 油 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 排胶。

作者简介:程锐(1949-), 男, 浙江建德人, 杭州中策橡胶有限公司新安江分厂高级工程师, 主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

第3段混炼采用 M140/20 型密炼机, 转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 二段混炼胶 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 硫化剂、促进剂 $\xrightarrow{6\text{ min}}$ 排胶。

1.5 性能测试

胶料的性能按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑和偶联剂 Si69 的性能分析

白炭黑的理化性能分析结果见表 1, 偶联剂 Si69 的理化特性分析结果见表 2。

表 1 白炭黑的理化性能分析结果

项 目	实测	指标*
灼烧减量/%	5.2	≤ 7.0
筛余物(150 μm)质量分数	0	≤ 0.5
二氧化硅质量分数	0.96	≥ 0.90
水分质量分数	0.49	0.40~0.80
500% 定伸应力/MPa	8.6	≥ 6.3
拉伸强度/MPa	24.5	≥ 17.0
扯断伸长率/%	685	≥ 675
邵尔 A 型硬度/度	68	—

注: * 参照标准 GB 1017—89。检验配方为: SBR(牌号 SBR1500) 100; 硫黄 0.4; 促进剂 TMTD 2; 促进剂 NS 2; 氧化锌 3; 硬脂酸 1.5; 白炭黑 40, 合计 148.9。硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 。

表 2 偶联剂 Si69 的理化特性分析结果

项 目	实测	指标*
外观	淡黄色液体	淡黄色液体
密度(20 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.075	1.070~1.120
pH 值	6.8	—

注: * 参照标准 Q/32042/WNT 001—1998。

2.2 室内小配合试验

轮胎胎面胶中适当加入部分白炭黑替代炭黑, 可以改善轮胎的动态生热, 有效地降低轮胎的滚动阻力和滞后损失^[1]。但是, 白炭黑与炭黑相比, 表面积更大、粒子更小、粒子之间互相聚集的趋势更大。另外, 白炭黑表面的硅氧烷或硅烷醇基团不但会干扰硫黄的硫化过程, 而且还会削弱橡胶与填料之间的相互作用, 导致白炭黑粒子周围胶料的交联密度减小, 并降低应力传递效率^[2]。为了提高白炭黑与橡胶的相容性, 一般采用硅烷偶联剂接枝方法改性。偶联剂 Si69 用量对胶料性能的影响见表 3。

由表 3 可见, 胶料的粘度随偶联剂 Si69 用量的增大而减小, 焦烧时间 t_{50} 和正硫化时间 t_{90} 也随偶联剂 Si69 用量的增大而有所缩短。由于硅烷偶联剂抑制了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, 增大了橡胶的交联密度, 改善了白炭黑与橡胶的相容性, 从而使硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300% 定伸应力明显增大, 且随偶联剂 Si69 用量的增大而增大。

2.3 车间大配合试验

胎面胶是影响轮胎滚动阻力的关键部件, 其产生的滞后损失占轮胎总滚动损失的 25%~50%^[3], 因此车间大配合试验主要对轮胎冠部胶和基部胶配方进行了调整。

如前所述, 由于白炭黑粒子间互相聚集的趋势较大, 而且其表面硅羟基间的作用很强, 虽

表 3 偶联剂 Si69 用量对胶料性能的影响

项 目	偶联剂 Si69 用量/份									
	0		0.5		0.75		1.5		3.0	
硫化仪数据(143 ℃)										
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.030		0.700		0.730		0.570		0.630	
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	3.000		2.730		2.810		2.660		2.710	
t_{50}/min	7.62		7.18		7.17		7.12		7.30	
t_{90}/min	12.82		12.25		12.23		12.18		12.03	
硫化时间(143 ℃)/min	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	55	55	56	56	56	57	57	58	59	59
300% 定伸应力/MPa	8.9	8.5	9.3	9.3	9.9	9.5	10.5	10.8	11.1	11.3
拉伸强度/MPa	27.1	25.7	27.8	26.4	27.0	26.6	25.6	28.7	28.9	27.9
扯断伸长率/%	560	565	570	550	550	550	560	555	570	540
扯断永久变形/%	35	33	35	33	32	32	32	30	35	33

然加入硅烷偶联剂有利于白炭黑的分散,能够降低胶料的粘度,但还不够,一般实际生产中二段混炼的胶料塑性值偏小,胎面挤出时胶料升温高,易出现锯齿形破边,挤出的胎面表面粗糙,胶料易焦烧。因此车间大配合试验采用密炼机三段混炼,第 1 段混炼由于混炼温度高使偶联剂与白炭黑表面的硅羟基发生脱醇反应以及偶联剂与橡胶大分子之间的交联反应,从而改善了白炭黑在混炼胶中的分散,降低了胶料的粘度。在胶料热炼过程中,操作人员反映混炼胶韧性很好,胶条不易断,胎面挤出时表面光滑不破边,挤出尺寸稳定性好,成型工艺正常,胎坯挺性好。混炼胶快检结果见表 4,混炼胶抽试硫化特性和物理性能见表 5。

表 4 混炼胶快检结果

项 目	冠部胶	基部胶
塑性值	0.26±0.03	0.31±0.03
邵尔 A 型硬度/度	64±2	60±2
相对密度	1.11±0.01	1.12±0.01

表 5 混炼胶抽试硫化特性和物理性能

项 目	冠部胶		基部胶	
硫化仪数据(143 ℃)				
$M_L/(N\cdot m)$	1.91		1.99	
$M_H/(N\cdot m)$	3.83		3.84	
t_{92}/min	8.75		6.35	
t_{90}/min	21.98		14.18	
硫化时间(143 ℃)/min	30	45	30	45
邵尔 A 型硬度/度	62	62	58	58
300%定伸应力/MPa	11.6	11.7	10.2	10.5
拉伸强度/MPa	25.6	25.2	27.4	28.3
扯断伸长率/%	591	562	585	578
扯断永久变形/%	20	20	21	20
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	80	82	89	74
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.18	—	—	—
100 ℃×24 h 热老化后				
邵尔 A 型硬度/度	67	67	62	63
300%定伸应力/MPa	16.7	15.2	12.3	14.1
拉伸强度/MPa	23.9	21.6	26.6	24.7
扯断伸长率/%	459	428	501	466
扯断永久变形/%	13	14	19	15

2.4 成品试验

采用车间大配合试验配方试制了一批 10.00-20 16PR 轮胎(胎面花纹为水浪花),分别发往广州、深圳、浙江金华等地。虽然广州、

深圳的年平均气温较高,车辆行驶速度较快,金华等地路况较差,但经过 1 年的实际使用尚未发现胎面崩花掉块、花纹沟裂开等异常反映。成品轮胎解剖的物理性能见表 6,机床耐久性试验结果见表 7。高速性能试验测试条件见表 8,试验结束时试验速度为 55~100 km·h⁻¹,累计行驶时间为 12 h,累计行驶里程为 910 km。

表 6 成品轮胎解剖物理性能

项 目	上层	中层	下层	平均
邵尔 A 型硬度/度	62	62	62	62
300%定伸应力/MPa	12.0	12.3	12.3	12.2
拉伸强度/MPa	25.8	26.3	25.6	25.9
扯断伸长率/%	542	523	518	522
扯断永久变形/%	21	20	19	20
密度/(Mg·m ⁻³)	1.14	1.14	—	1.14
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22	0.21	—	0.22
回弹值/%	41	—	—	—
100℃×24h热老化后				
邵尔 A 型硬度/度	63	63	63	63
300%定伸应力/MPa	12.8	13.0	13.2	13.0
拉伸强度/MPa	25.6	25.7	25.1	25.1
扯断伸长率/%	504	514	498	505
扯断永久变形/%	16	16	16	16

表 7 机床耐久性试验结果

试验阶段	负荷率/%	负荷/N	时间/h
1	65	19 110	7
2	85	24 990	16
3	100	29 400	24
4	110	32 340	10
5	120	35 280	10
6	130	38 220	10
7	140	41 160	10
8	140	41 160	0.25

注:轮胎规格为 10.00-20 16PR;胎面花纹为水浪花;轮胎规格为 190.5 mm;气压为 810 kPa。

表 8 高速性能试验测试条件

项 目	试验阶段					
	1	2	3	4	5	6
试验速度/(km·h ⁻¹)	55	60	70	80	90	100
行驶时间/min	120	120	120	120	120	120(肩空)

注:标准负荷为 29 400 N,试验负荷为 29 400 N;其余注同表 7。

3 结论

在填充白炭黑的斜交轮胎胎面胶配方中加

入部分硅烷偶联剂,可以降低胶料的粘度,缩短焦烧时间和正硫化时间,增大硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300% 定伸应力;选用三段混炼可改善胶料的挤出工艺性能。虽然胶料的各项性能已经达到设计要求,但高速性能试验结果仍然不理想,说明轮胎整体配方的各项性能还需重新调整,以取得合理的物理性能平衡。

参考文献:

- [1] White L. 白炭黑在轮胎中应用的现状[J]. 宋凤珠摘译. 轮胎工业, 1997, 17(10): 605-607.
- [2] 卢咏来, 张立群, 刘力, 等. EPDM 胶料的性能研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 195-200.
- [3] 王登祥. 轮胎滚动阻力文献述评[J]. 轮胎工业, 1997, 17(12): 707-711.

第 11 届全国轮胎技术研讨会论文

Application of silane coupling agent to silica-filled bias tire tread compound

CHENG Rui

(Xinjiang Factory, Hangzhou China Strategy Rubber Co. Ltd., Jiande 311607, China)

Abstract: The application of the silane coupling agent to the silica-filled tread compound of bias tire was investigated. The results showed that the viscosity of compound decreased, the scorch time and optimum cure time reduced, and the Shore A hardness and 300% modulus of vulcanizate increased as the coupling agent Si69 was added to the silica-filled tread rubber compound; the extrudability and the dimensional stability of extruded tread improved with 3 steps mixing technology.

Keywords: silane coupling agent; silica; bias tire; tread compound

全国汽车工业企业营销战略和消费市场 研究论坛在长春举行

中图分类号: F407.471 文献标识码: D

全国汽车工业企业营销战略和消费市场研究论坛于 2001 年 8 月 25~27 日在长春举行。此次论坛由全国市场研究行业协会《市场研究》杂志社和一汽集团《汽车工业研究》杂志社联合主办, 北京环亚市场研究社、北京新华信市场研究公司、中国汽车工业咨询公司、国家信息中心经济咨询中心、易车网、吉林广深(雅昌)市场调查研究公司等单位支持赞助。来自全国各地的的主要汽车厂商、专业研究公司、高等院校、专业媒体和杂志社的有关专家和学者参加了会议。会议共收到论文 36 篇。与会代表就当前我国汽车工业面临的问题、中国加入 WTO 所带来的机遇和挑战、未来汽车工业的发展趋势和潜在的市场、汽车工业未来应采取的生产和营销战略、互联网和新闻媒体应发挥的作用等进行了广泛的交流和研讨, 并一致认为, 中国汽车工业的发展前景是广阔的, 虽然目前整

个行业仍在探索学习中前进, 但随着时间的推移、发展大环境的影响以及企业自身的不断努力, 中国汽车工业一定会在未来的全球经济一体化格局中占有一席之地, 并将处于举足轻重的地位。

(本刊编辑部 黄丽萍供稿)

车轮应急行驶器

中图分类号: U463.345 文献标识码: D

由白铁山申请的专利(专利号 99209920, 公布日期 2000-03-29)“车轮应急行驶器”, 其前、后轮分别装于本体前、后部下侧, 两滚轮在前轮与后轮之间前、后设置, 与地面相离。滚轮间的距离小于故障轮胎直径。后滚轮轴与后轮轴上分别装有传动齿轮, 两者相啮合。当发生爆胎等故障时, 将该应急行驶器放置故障车轮下部, 车辆向行驶, 轮胎在滚轮上转动, 在摩擦力作用下, 两滚轮同时转动并通过后滚轮轴带动传动齿轮转动, 从而驱动后轮转动, 使之与车辆一同向前行驶。