

硅烷偶联剂KH550在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

李鹏,吕丹丹,张玉芬,董凌波*
(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

摘要:研究硅烷偶联剂KH550在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入硅烷偶联剂KH550,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快;与未加硅烷偶联剂KH550的硫化胶相比,加入0.75份硅烷偶联剂KH550的硫化胶的定伸应力和撕裂强度略有提高,其他性能相当,同时胶料的损耗因子减小12%,有利于减小轮胎滚动阻力。

关键词:硅烷偶联剂;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)12-0739-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.12.0739



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着市场竞争的日益激烈,轮胎配套客户对轮胎产品提出了越来越高的要求,不仅要求轮胎具有较高的耐磨性能,而且要降低轮胎的滚动阻力^[1]。在研发低滚动阻力轮胎的过程中,对胎面材料的研究尤为重要。通常情况下,胎面胶的滚动阻力源于动态变形过程中橡胶内部分子链段的摩擦,表现为材料动态变形产生的滞后损失,使材料生热以热能的形式耗散,因此减小胎面材料的滞后损失是降低轮胎滚动阻力的有效途径。

硅烷偶联剂KH550是一种无色透明液体,又称 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,能改善填料在聚合物中的润湿性和分散性,抑制炭黑在橡胶基体中聚集形成的填料网络结构,硫化过程中可以形成稳定的交联网络,可在保证耐磨性能的基础上,有效地降低胶料的滞后生热^[2-4]。

本工作主要研究硅烷偶联剂KH550在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;炭黑

作者简介:李鹏(1986—),男,河南商丘人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研究工作。

*通信联系人(donglingbo@triangle.com.cn)

N134,江西黑猫炭黑化工有限公司产品;硅烷偶联剂KH550,密度(25℃)为0.946 Mg·m⁻³,沸点为217℃,折光率为1.420,上海麒祥化工科技有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方:NR 100,炭黑N134 50,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 3.5,莱茵蜡 1。

硅烷偶联剂KH550用量分别为0,0.5,0.75,1和1.25份,配方编号分别记为AN-1,AN-2,AN-3,AN-4和AN-5。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L密炼机,德国克虏伯公司产品;XK-160B型开炼机和GK-400型密炼机,沈阳橡胶机械有限公司产品;MDR2000型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Instron3367型电子拉力机,美国Instron公司产品;动态力学分析仪,德国GABO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1.5 L密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→压压砣(25 s)→炭黑和小料→压压砣(30 s)→硅烷偶联剂KH550→压压砣(145℃)→提压砣→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶

(2 min) → 硫黄、促进剂 (3 min) → 薄通6次 → 下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在GK-400型密炼机中进行,混炼工艺同小配合试验胶料;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶 → 捣胶 → 1/3硫黄和促进剂 → 捣胶 → 1/3硫黄和促进剂 → 捣胶 → 1/3硫黄和促进剂 → 捣胶均匀 → 排胶。

1.5 测试分析

(1) 表观交联密度。精确称取0.200 0 g试样,放于30 mL苯溶液中室温浸泡72 h,取出试样后用滤纸将表面溶剂吸去,迅速放入带盖的称量瓶中称其质量,然后在85 °C烘箱中干燥4 h,再称其质量。

按照Parks和Blown方程计算硫化胶的溶胀值(Q),用1/Q表征硫化胶的表观交联密度。

$Q = (\text{平衡溶胀时试样质量} - \text{干燥后试样质量}) / (\text{原试样质量} \times 100 / \text{配方质量})$ 。

(2) 各项物理性能均按相应的国家标准进行测试。

(3) 动态力学性能。测试条件为:频率 10 Hz,静态应变 10%,动态应变 5%,升温速率 5 °C · min⁻¹,温度范围 30~80 °C。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表1所示。

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	AN-1	AN-2	AN-3	AN-4	AN-5
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	62	70	76	79	85
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	23.18	19.82	15.58	12.97	10.83
硫化仪数据(150 °C)					
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.47	2.66	2.91	2.99	3.08
$F_{\text{max}} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	15.00	15.00	15.34	15.47	15.61
t_{10} / min	7.50	5.56	4.43	4.02	3.54
t_{90} / min	15.60	12.10	10.30	9.65	8.72

从表1可以看出:加入硅烷偶联剂KH550后,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,转矩呈略增大趋势,正硫化时间缩短;随着硅烷偶联剂KH550用量的增大,胶料的门尼焦烧时间逐渐缩短,硫化速度加快。

2.1.2 表观交联密度

小配合试验硫化胶的表观交联密度如表2所示。

表2 小配合试验硫化胶的表观交联密度

项 目	配方编号				
	AN-1	AN-2	AN-3	AN-4	AN-5
老化前	0.298	0.295	0.299	0.293	0.297
老化后	0.255	0.263	0.275	0.268	0.271

注:老化条件为100 °C × 48 h。

从表2可以看出:老化后胶料的交联网络增大,自由基间位阻增大,发生橡胶分子链断裂的几率增大,表观交联密度减小;加入硅烷偶联剂KH550对老化前胶料的表观交联密度影响不大,胶料处于稳定的交联网络状态,但使老化后胶料的表观交联密度增大。分析认为,加入硅烷偶联剂KH550后,减弱了老化过程中硫化胶交联密度的下降趋势,可能是由于其中含有有机官能团RNH₂,在硫化过程中与橡胶分子作用生成R—NH—R',热氧老化过程中释放的氢终止了引发大分子链破坏的自由基ROO·,同时由于释放氢而产生了较为稳定的自由基R—N·—R',形成了稳定的交联密度网络,这对胶料老化后的定伸应力和撕裂强度极为有利。

2.1.3 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:当硫化时间为30 min时,随着硅烷偶联剂KH550用量的增大,硫化胶的100%定伸应力变化不大,300%定伸应力呈略增大趋势,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度减小;老化后硫化胶的定伸应力和撕裂强度先增大后减小,当硅烷偶联剂KH550用量为0.75份时,硫化胶的撕裂强度最大;DIN磨耗量相差不大。

综合硫化胶的物理性能,硅烷偶联剂KH550用量不宜太大,控制在0.5~0.75份比较合适。

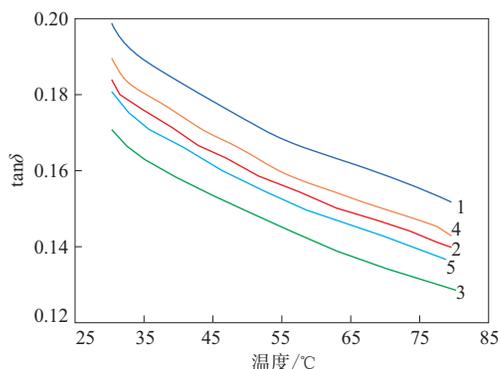
2.1.4 动态力学性能

小配合试验硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图1所示。

从图1可以看出:随着硅烷偶联剂KH550用量的增大,胶料的tanδ先减小后增大,但均小于未加硅烷偶联剂KH550的AN-1胶料;当硅烷偶联剂KH550用量为0.75份时,胶料的tanδ最小,比AN-1

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号									
	AN-1		AN-2		AN-3		AN-4		AN-5	
硫化时间(150 °C)/min	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60
邵尔A型硬度/度	64	64	63	63	64	64	65	64	64	64
100%定伸应力/MPa	2.3	2.2	2.2	2.4	2.3	2.3	2.5	2.4	2.6	2.5
300%定伸应力/MPa	12.2	12.2	11.9	13.1	13.2	13.2	13.7	13.7	13.8	13.8
拉伸强度/MPa	26.6	26.9	26.4	25.8	26.2	25.9	25.8	24.9	25.4	26.1
拉断伸长率/%	544	542	523	508	509	501	491	454	483	491
拉断永久变形/%	16	14	14	12	14	12	16	12	16	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	116		115		110		75		68	
回弹值/%	47		48		50		49		49	
DIN磨耗量/cm ³	0.163		0.166		0.164		0.162		0.155	
100 °C×48 h老化后										
邵尔A型硬度/度	66		66		67		67		68	
100%定伸应力/MPa	3.1		3.0		3.3		3.6		3.2	
300%定伸应力/MPa	15.3		15.4		16.9		17.4		16.8	
拉伸强度/MPa	23.5		22.8		22.3		21.5		22.3	
拉断伸长率/%	477		479		396		381		395	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	60		63		72		57		67	
DIN磨耗量/cm ³	0.168		0.158		0.160		0.156		0.153	



配方编号: 1—AN-1; 2—AN-2; 3—AN-3; 4—AN-4; 5—AN-5。

图1 小配合试验硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

胶料减小约15%。

根据小配合试验结果,选择AN-1和AN-3胶料进行大配合试验。

2.2 大配合试验

2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

从表4可以看出,与未加硅烷偶联剂KH550的胶料相比,加入0.75份硅烷偶联剂KH550的胶料的门尼粘度增大,焦烧时间缩短,转矩略有增大,交联密度变化不大, t_{90} 缩短,硫化速度加快。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出:与未加硅烷偶联剂KH550的

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	AN-1	AN-3
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	68	80
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	27.33	22.37
硫化仪数据(150 °C)		
F_L /(dN·m)	2.93	3.36
F_{max} /(dN·m)	16.05	16.33
t_{10} /min	6.68	5.41
t_{90} /min	16.10	13.10

硫化胶相比,加入0.75份硅烷偶联剂KH550的硫化胶的100%和300%定伸应力稍有增大,拉伸强度略低,拉断伸长率和耐磨性能相当;老化后胶料性能与老化前胶料性能趋势相近。

2.2.3 动态力学性能

大配合试验硫化胶的动态力学性能如表6所示,其中 E' 为储能模量。

从表6可以看出,与未加硅烷偶联剂KH550的胶料相比,加入0.75份硅烷偶联剂KH550的胶料 E' 增大, $\tan \delta$ 减小12%。

3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入硅烷偶联剂KH550,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快。

(2)与未加硅烷偶联剂KH550的硫化胶相比,

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	AN-1			AN-3		
硫化时间(150 °C)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	64	64	64	63	64	63
100%定伸应力/MPa	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4	2.5
300%定伸应力/MPa	11.0	10.9	11.0	12.5	12.5	12.7
拉伸强度/MPa	27.8	28.1	28.3	28.1	27.7	27.4
拉断伸长率/%	591	595	571	597	578	562
拉断永久变形/%	32	24	20	32	24	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		105			107	
回弹值/%		45			48	
DIN磨耗量/cm ³		0.103			0.105	
100 °C×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度		68			68	
100%定伸应力/MPa		3.3			3.6	
300%定伸应力/MPa		14.4			15.5	
拉伸强度/MPa		23.3			23.1	
拉伸强度变化率/%		-17.08			-16.61	
拉断伸长率/%		459			440	
拉断伸长率变化率/%		-22.86			-23.87	
DIN磨耗量/cm ³		0.132			0.134	

表6 大配合试验硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号	
	AN-1	AN-3
E'	4.73	4.95
$\tan\delta$	0.198	0.175

加入0.75份硅烷偶联剂KH550,可得到更佳的网络,硫化胶的定伸应力和撕裂强度略有提高,其他性能相当,同时胶料的 $\tan\delta$ 减小12%,有利于减小轮胎滚动阻力。

参考文献:

- [1] 宋成芝,张志广,车永兴,等. 偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对炭黑增强[J]. 合成橡胶工业,2010,33(6):459-463.
- [2] 刘权,谭莲影,陈晓艳. 硅烷偶联剂KH550对炭黑填充天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(1):51-55.
- [3] 吴新民,吴凡,王松,等. 硅烷偶联剂KH550改性氯化聚乙烯橡胶及其水浴交联反应的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(5):518-523.
- [4] 熊磊,马宏毅,王汝敏,等. KH550修饰碳纳米管增韧环氧树脂的研究[J]. 航空材料学报,2009,8(4):63-66.

收稿日期:2019-06-04

Application of Silane Coupling Agent KH550 in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

LI Peng, LYU Dandan, ZHANG Yufen, DONG Lingbo

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, china)

Abstract: The application of silane coupling agent KH550 in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding KH550 in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound increased, the scorch time was shortened and curing speed was accelerated. Compared with the vulcanizate without KH550, the modulus and tear strength of the vulcanizate with 0.75 phr KH550 increased slightly, and the loss factor of the compound was decreased by 12%, which was beneficial to reducing the rolling resistance of the tire.

Key words: silane coupling agent; truck and bus radial tire; tread compound; dynamic mechanical property