

# 新型硅烷偶联剂NXT的应用研究

刘华侨<sup>1,2</sup>, 顾培霜<sup>1</sup>, 朱家顺<sup>1</sup>, 潘弋人<sup>2</sup>, 汪传生<sup>2\*</sup>

[1. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266061; 2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061]

**摘要:**以超高性能轮胎胎面胶的性能指标为基准,在大填充量、大比表面积白炭黑胶料中采用新型硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,研究新型硅烷偶联剂NXT的应用效果。结果表明,硅烷偶联剂NXT能够有效改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,相应胶料(增大硫黄用量)的Payne效应明显减小,综合物理性能提高,抗湿滑性能显著改善,滚动阻力降低,但干抓着力性能也有所降低。

**关键词:**硅烷偶联剂NXT; 硅烷偶联剂Si69; 白炭黑; 硫黄; 超高性能轮胎; 胎面胶; 物理性能; Payne效应; 动态力学性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+7</sup>

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)05-0366-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0366



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

2017年1—10月,国家累计出台32项新能源汽车相关政策(包括征求意见稿5项),其中《乘用车企业平均燃料消耗量与新能源汽车积分并行管理办法》是2017年度最重要的一项政策,其决定了中国汽车产业新格局。

在油耗积分合规的带动下,各项节能技术普及率不断升高,以降低单车油耗。在政策要求下,传统能源与新能源汽车协同发展,可实现2020年每100 km油耗5.0 L的行业目标<sup>[1]</sup>。这些政策法规由轮胎行业专业解读,简单来说就是“降低轮胎的滚动阻力”。目前,国内轮胎企业正面临市场的大洗牌,依靠产量已不能产生足够的利润,必须由“量”向“质”变革。同时,市场营销上正由“替换轮胎配套市场”向“原配轮胎配套市场”转变,原配轮胎对滚动阻力有更高的要求,尤其是新能源汽车配套项目,对轮胎滚动阻力的要求尤为显著。

绿色轮胎注重低能耗,白炭黑结合硅烷偶联剂的胶料可有效达成目标<sup>[2-6]</sup>。高效硅烷偶联剂的引入能够有效提升大比表面积、高填充量白炭黑胎面胶的物理性能,降低胎面胶的滚动阻力,提高

抗湿滑性能,从而提升轮胎标签等级。

硅烷偶联剂Si69(硫质量分数为0.246 2,官能团为硅烷偶联基团)是当前国内白炭黑胎面胶应用最为广泛的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂NXT(硫质量分数为0.087 9,官能团为有位阻的硅烷偶联基团和有机增塑基团)为新一代高性能硅烷偶联剂,其分子结构如图1所示。

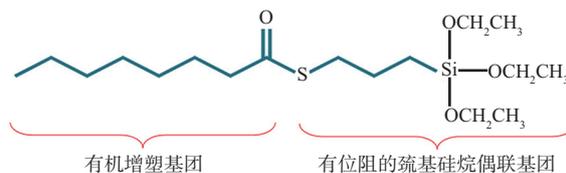


图1 硅烷偶联剂NXT的分子结构示意图

羧基化硅烷偶联剂NXT有机增塑基团可有效改善胶料的工艺性能,提高焦化安全性,改善白炭黑在胶料中的分散性。硅烷偶联剂和白炭黑在一定温度下发生硅烷化反应,偶联剂分子结构中的硫元素一部分可断链生成游离硫,参与硫化交联,一部分参与白炭黑的挂链补强,生成单链结构<sup>[7]</sup>。

本工作以超高性能轮胎胎面胶的性能指标为设计目标,对新型硅烷偶联剂NXT的应用进行研究。在使用硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69时,应尤其注意由于两者硫含量不同导致的替代过程中整体硫含量差异。

**基金项目:**山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

**作者简介:**刘华侨(1989—),男,山东青岛人,特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师,青岛科技大学在职博士研究生,主要从事轮胎配方与材料的研究工作。

\*通信联系人(wcsmta@qust.edu.cn)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),韩国锦湖石油化学有限公司产品;白炭黑,牌号165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;环保芳烃油,牌号V700,德国汉圣化工有限公司产品;硅烷偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品;硅烷偶联剂NXT,美国迈图高新材料集团产品。

### 1.2 配方

试验配方如表1所示。

组 分	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
炭黑N330	0	9.6	9.6	9.6
环保芳烃油	53	44	30	53
硅烷偶联剂Si69 <sup>1)</sup>	19.2	0	0	0
硅烷偶联剂NXT	0	9.6	9.6	9.6
硫黄	1	2.5	1	1

注:配方其余组分及用量分别为SSBR 100,白炭黑 120,白炭黑分散剂DPG 2.5,氧化锌 1.5,硬脂酸 4,树脂 25,微晶蜡 1.5,防老剂4020 2,促进剂CBS 2.2。1)与9.6份炭黑N330复配。

新型硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69时,因配方体系总硫浓度差异,需要额外补充硫量,各配方体系总硫量统计如表2所示。

组 分	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
硅烷偶联剂Si69中硫量	2.33	0	0	0
硅烷偶联剂NXT中硫量	0	0.84	0.84	0.84
终炼加硫量(硫黄)	1	2.5	1	1
总硫量 <sup>1)</sup>	3.3	3.3	1.8	1.8
总硫量+促进剂量 <sup>1)</sup>	5.5	5.5	4.0	4.0

注:1)保留1位小数。

结合表1和2可以看出:2<sup>#</sup>配方在1<sup>#</sup>配方基础上采用硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,并增大硫黄用量,通过减油调节胶料硬度;3<sup>#</sup>配方在1<sup>#</sup>配方基础上采用硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,并通过减油调节胶料硬度,但没有额外补硫;4<sup>#</sup>配方仅在1<sup>#</sup>配方基础上采用硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,其他不作调节。

### 1.3 主要设备和仪器

0.6 L哈克密炼机,青岛科技大学产品;XK160

型两辊开炼机和XLD-400×400×2型硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;UT-2060型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;EPLEXOR<sup>®</sup>150N型动态力学分析仪,德国GABO公司产品。

### 1.4 试样制备

为保证白炭黑充分分散和反应,胶料采用3段混炼工艺。一段和二段混炼在0.6 L哈克密炼机中进行,转子转速设定为80 r·min<sup>-1</sup>,填充因数为0.75。一段混炼加入生胶、小料、1/3白炭黑(少量炭黑混入白炭黑中)、1/2油,40 s后加入1/3白炭黑,1.5 min后加入1/3白炭黑、1/2油,之后每隔1 min提压砣排气,140 °C时加入氧化锌,155 °C时排胶;二段混炼加入一段混炼胶,每隔2 min提压砣排气,150 °C时排胶。三段混炼在XK160型两辊开炼机上加硫黄和促进剂CBS,打卷过辊7次后下片。

混炼胶在XLD-400×400×2型硫化机上硫化,硫化条件为150 °C/10 MPa×40 min。

### 1.5 测试分析

(1) Payne效应。采用RPA2000橡胶加工分析仪先对混炼胶进行变温处理,设置时间为0 min→2.5 min→5 min,对应温度为60 °C→160 °C→60 °C,然后延时5 min进行温度调节,随后进行应变扫描。

(2) 硫化特性。采用M-2000-AN型无转子硫化仪进行硫化特性测试,测试温度为150 °C。

(3) 物理性能。按照相应国家标准进行物理性能测试。

(4) 动态力学性能。采用EPLEXOR<sup>®</sup>150N型动态力学分析仪进行动态力学性能测定,温度扫描,采用拉伸模式,温度范围 -65~65 °C,频率 10 Hz,升温速率 2 °C·min<sup>-1</sup>,7%静态形变+0.25%动态形变。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Payne效应

Payne效应表征胶料中填料-填料网络结构的相互作用效果,在循环应力或形变扫描作用下,填料网络的破坏方式及填料与外部反应程度直接表

征填料的分散程度,在扫描过程中打破填料间的相互作用,胶料的剪切模量降低,即其产生Payne效应<sup>[8]</sup>。填料分散越好,胶料的Payne效应越低。本研究将混炼胶置于RPA2000橡胶加工分析仪中,在温度为60℃、频率为1 Hz下进行应变扫描,应变范围为0.28%~40%,所得剪切储能模量( $G'$ )-应变曲线如图2所示,Payne效应重要参数如表3所示。

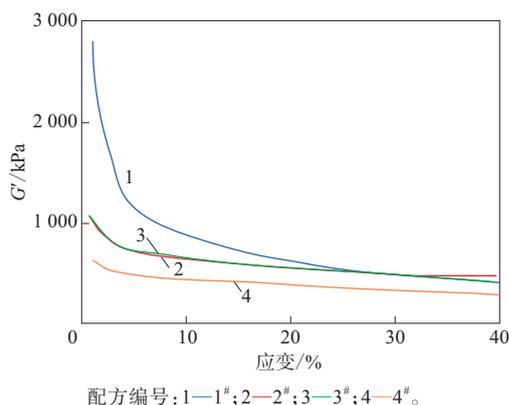


图2 混炼胶的  $G'$ -应变曲线

表3 混炼胶的Payne效应重要参数

项 目	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
$G'_{0.28\%}$	2 793.45	1 073.83	1 066.14	623.32
$G'_{40\%}$	405.58	448.78	426.26	291.35
$G'_{0.28\%} - G'_{40\%}$	2 387.87	625.05	639.88	331.97

注:  $G'_{0.28\%}$ 和 $G'_{40\%}$ 分别表示应变为0.28%和40%时的 $G'$ 。

从图2和表3可以看出:使用硅烷偶联剂Si69的1<sup>#</sup>配方胶料Payne效应最为明显, $G'_{0.28\%}$ 最大, $G'_{40\%} - G'_{0.28\%}$ 也最大;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的Payne效应相差不大;4<sup>#</sup>配方胶料的Payne效应最低。这是因为相对于2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料,4<sup>#</sup>配方胶料油含量较大, $G'_{0.28\%}$ 减小,且 $G'_{40\%}$ 也最小。整体来看,新型硅烷偶联剂NXT能够显著改善白炭黑在橡胶基体中的分散,降低胶料的Payne效应。

## 2.2 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表4所示。

通常情况下, $F_{\max} - F_L$ 用以表征胶料的硫化交联程度, $F_{\max} - F_L$ 越大,胶料的交联程度越高<sup>[9]</sup>。从表4可以看出:1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方的总硫量+促进剂量相同且较大,两配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 较大且差别较小;3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方的总硫量+促进剂量较小,但4<sup>#</sup>

表4 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.57	1.51	1.98	1.39
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	13.28	12.85	11.03	7.49
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	11.71	11.34	9.05	6.10
$t_{10} / \text{min}$	2.25	5.75	6.28	7.70
$t_{50} / \text{min}$	11.60	8.85	10.50	11.85
$t_{90} / \text{min}$	33.90	28.92	30.33	30.47

配方中油用量较大,导致该配方胶料的总硫量小, $F_{\max} - F_L$ 最小。

从表4还可以看出,1<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{10}$ 最短,同其他配方胶料相比缩短60%~70%,间接证明了硅烷偶联剂Si69在硅烷化反应时已释放出具有活性的游离硫,在硫化温度下迅速参与交联反应,起始硫化速度较快。而采用新型硅烷偶联剂NXT的胶料 $t_{10}$ 均较长,具有较好的硫化安全性。1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方的总硫量+促进剂量相同,2<sup>#</sup>配方胶料相对于1<sup>#</sup>配方胶料而言 $t_{10}$ 较长和 $t_{90}$ 较短,说明新型硅烷偶联剂NXT对高白炭黑用量胶料的硫化特性具有改善作用。3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{90}$ 介于1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方胶料之间,这是因为3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方的总硫量+促进剂量较小,胶料的总硫量较小。

## 2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表5所示。

表5 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	59	59	60	50
10%定伸应力/MPa	0.38	0.35	0.4	0.25
50%定伸应力/MPa	1.02	1.21	1.23	0.80
100%定伸应力/MPa	1.66	2.47	1.98	1.32
200%定伸应力/MPa	4.22	7.98	4.66	3.26
300%定伸应力/MPa	8.89	14.82	9.37	6.73
拉伸强度/MPa	16.47	19.25	18.62	15.39
拉伸伸长率/%	470	376	519	561

1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方胶料处于同一硬度水平,4<sup>#</sup>配方仅在1<sup>#</sup>配方的基础上进行了硅烷偶联剂的替换。从表5可以看出,与1<sup>#</sup>配方胶料相比,2<sup>#</sup>配方胶料采用新型硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,终炼时增大硫黄用量以提高胶料的总硫量,胶料的拉伸性能显著提高,100%定伸应力提高近49%,300%定伸应力提高近67%,拉伸强度提高2.78 MPa。3<sup>#</sup>配方相对于1<sup>#</sup>配方采用新型硅烷偶联剂

NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,终炼时不额外补充硫黄,依靠减油的方式调节胶料硬度,3<sup>#</sup>配方胶料的拉伸性能提高,100%定伸应力提高近20%,300%定伸应力提高超过5%,拉伸强度提高2.15 MPa。相对于1<sup>#</sup>配方,4<sup>#</sup>配方使用新型硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69,配方其他组分及用量不变,胶料的硬度大幅减小,拉伸性能下降明显,100%定伸应力降幅超过20%,300%定伸应力降低近25%,拉伸强度降低1.08 MPa。综上所述,2<sup>#</sup>配方胶料具有较好的物理性能。

#### 2.4 动态力学性能

动态力学性能表征胶料在特定形变下的能量损耗。但在胶料物理性能,尤其是硬度存在较大差异的情况下,无法精准表征轮胎胎面胶的能量损耗,因此在进行轮胎胎面胶滚动阻力评价时,需要先将硬度调节在同一水平下,再进行动态力学性能表征。

硬度相当的1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ )-温度曲线如图3所示,主要动态力学性能参数如表6所示。

$\tan\delta$ 用以预测胶料的滚动阻力及抓着性能,通常情况下0℃时的 $\tan\delta$ 可用以表征胶料的抗湿滑

性能, $\tan\delta$ 越大抗湿滑性越好;30℃时的 $\tan\delta$ 可用以表征胶料的干抓着性能, $\tan\delta$ 越大干抓着性能越好;60℃时的 $\tan\delta$ 可用以表征滚动阻力, $\tan\delta$ 越小滚动阻力越小<sup>[10]</sup>。

从表6可以看出:在同等硬度水平下,1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方胶料的 $T_g$ 水平相当;2<sup>#</sup>配方胶料0℃时的 $\tan\delta$ 最大,60℃时的 $\tan\delta$ 最小,具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力;1<sup>#</sup>配方胶料30℃时的 $\tan\delta$ 最大,干抓着性能较为优异,抗湿滑性能较差,滚动阻力较大;3<sup>#</sup>配方胶料的各项性能均处于1<sup>#</sup>配方胶料与2<sup>#</sup>配方胶料的中间水平。

### 3 结论

(1)与传统硅烷偶联剂Si69相比,新型硅烷偶联剂NXT能够显著提高胶料的综合物理性能。

(2)采用新型硅烷偶联剂NXT等量替代硅烷偶联剂Si69时需额外补充硫黄,使得胶料的总硫量与硅烷偶联剂Si69配方胶料相同,才能表现出更好的物理性能和动态力学性能。

(3)与传统硅烷偶联剂Si69相比,新型硅烷偶联剂NXT能够显著提高胶料的抗湿滑性能,同时降低滚动阻力,但导致干抓着性能有所下降。

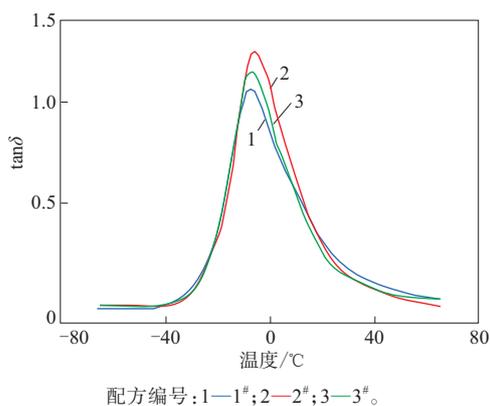


图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表6 硫化胶的主要动态力学性能参数

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
玻璃化温度( $T_g$ )/℃	-6.65	-4.67	-6.63
$\tan\delta$			
0℃	0.98	1.19	1.05
30℃	0.28	0.24	0.23
60℃	0.135	0.100	0.127

#### 参考文献:

- [1] 李艳娇. 一文看懂2017年国家出台的32项新能源汽车政策[EB/OL]. <https://www.d1ev.com/news/zhengce/58521>.
- [2] 郭鹏, 赵文权, 吴刚. 我国绿色轮胎的发展现状[J]. 化工环保, 2014, 34(4): 332-335.
- [3] 于立东, 胡铀, 肖建斌. 几种硅烷偶联剂在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2017, 37(10): 606-608.
- [4] 彭迁迁, 丁乃秀. 白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(3): 184-188.
- [5] 张小飞, 王丹灵, 黄大业, 等. 溶聚丁苯橡胶乙烯基含量对其与硅烷偶联剂相互作用的影响[J]. 轮胎工业, 2019, 39(10): 596-601.
- [6] 陈生, 邢伟运, 王丹灵, 等. 硅烷偶联剂Si747/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(4): 218-222.
- [7] 梁诚. 硅烷偶联剂在橡胶工业中应用进展[J]. 橡胶科技市场, 2007(19): 14-15, 29.
- [8] 刘涛, 陈亚薇, 刘东, 等. 填充橡胶的Payne效应[J]. 特种橡胶制品, 2015, 36(6): 76-81.
- [9] 王允泉. 防焦剂在橡胶配方中的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [10] 赵菲, 黄琪伟, 高洪娜, 等. 绿色轮胎原材料研究进展[J]. 科学通报, 2016, 61(31): 3348-3358.

## Study on Application of New Silane Coupling Agent NXT

LIU Huaqiao<sup>1,2</sup>, GU Peishuang<sup>1</sup>, ZHU Jiashun<sup>1</sup>, PAN Yiren<sup>2</sup>, WANG Chuansheng<sup>2</sup>

(1. Tire Technology Alliance, Qingdao 266061, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** The application of new silane coupling agent NXT instead of silane coupling agent Si69 was studied in the tread compound filled with large amount of silica having high specific surface area for the ultra-high performance tire. The results showed that, with silane coupling agent NXT, the dispersion of silica in the rubber matrix was effectively improved, the Payne effect of the rubber compound was significantly reduced with increased amount of sulfur, the comprehensive physical properties were improved, the wet skid resistance was significantly improved, the rolling resistance was decreased, and the dry grip performance was reduced.

**Key words:** silane coupling agent NXT; silane coupling agent Si69; silica; sulfur; ultra-high performance tire; tread compound; physical property; Payne effect; dynamic mechanical property

“四月充电周——橡胶知识有奖问答”线上活动圆满成功 明媚四月,春暖花开,在全国疫情防控取得阶段性胜利但仍不能放松警惕的关键时刻,《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部携手中国化工学会橡胶专业委员会和全国橡胶工业信息中心,通过官方微信公众号“橡胶工业传媒”于2020年4月6—12日开展了“四月充电周——橡胶知识有奖问答”线上活动。

本次线上问答活动分为天然橡胶、合成橡胶、填料和助剂、骨架材料、轮胎、橡胶制品、橡胶机械7个模块,每日1个模块,每个模块含10道单选题,每人每天一次答题机会。题目精炼、图文并茂、覆盖面广,参赛者答完题目即可看正确答案,查漏补缺。

本次线上问答活动共吸引6 000多人参与,成绩在60分及以上的有效答卷约占65%,其中约78%抽中了微信红包,获得鼓励奖。所有参与者均获得普奖——50元参会抵扣券。

经过7天的激烈角逐,累计总分排列前10名的参赛者获得优秀奖,其中一等奖1名,二等奖3名,三等奖6名。三角轮胎股份有限公司刘娟荣获一等奖,浦林成山(山东)轮胎有限公司邱海强、四川海大橡胶集团有限公司徐晓翠、中策橡

胶集团有限公司徐贺荣获二等奖,青岛科技大学翟天剑、山东丰源轮胎制造股份有限公司姜雪娜、固铂(昆山)轮胎有限公司刘虎、某校学生郭虹吕、四川海大橡胶集团有限公司赵新辉、某校教师程训谦荣获三等奖。

本次参赛者所在单位中,中策橡胶集团有限公司、三角轮胎股份有限公司、浦林成山(山东)轮胎有限公司、四川海大橡胶集团有限公司、山东丰源轮胎制造股份有限公司、八亿橡胶有限责任公司、固铂(昆山)轮胎有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、彤程集团有限公司、北京橡胶工业研究设计院有限公司、山西省化工研究所(有限公司)、机械科学研究总院、青岛科技大学、北京化工大学、沈阳化工大学、徐州工业职业技术学院等企业、院所和高校均展现出了不俗实力。

在全球战“疫”期间,“四月充电周——橡胶知识有奖问答”线上活动以知识竞赛的方式丰富了广大橡胶行业同仁的专业知识,每天通过微信公众号发布前日参赛情况和满分榜单的快报,充分提高了行业同仁的学习兴趣,营造了愉悦的学习和交流氛围,放松了疫情期间紧绷的身心。本次线上问答活动取得圆满成功。

(本刊编辑部 胡 浩)