

原材料·配方

新型硅烷偶联剂IMLV在绿色轮胎胎面胶中的应用

韩冬礼¹, 杨嘉顺^{1,2}, 刘毅³, 郑骏驰⁴, 先波^{1,2}, 张立群^{1,2*}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029; 3. 嘉兴北化高分子助剂有限公司, 浙江 嘉兴 314100; 4. 北京航天试验技术研究所, 北京 100176)

摘要: 研究新型硅烷偶联剂IMLV在绿色轮胎胎面胶中的应用, 并与传统硅烷偶联剂Si69进行对比。结果表明: 在胎面胶中以偶联剂IMLV等量替代偶联剂Si69, 胶料的门尼焦烧时间延长, 加工安全性和稳定性提高; 硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和拉伸永久变形相当, 拉伸伸长率增大, 耐磨性能提高; 可明显改善白炭黑在橡胶基体中的分散性, 减小硫化胶的损耗因子, 降低硫化胶的滚动阻力。

关键词: 硅烷偶联剂; 绿色轮胎; 胎面胶; 门尼焦烧时间; 物理性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)10-0764-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0764



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着汽车行业的快速发展, 对石油资源的消耗日益增加。为应对能源危机及减少环境污染, 20世纪90年代, 米其林公司率先采用白炭黑作为补强填料, 制造出第1条绿色轮胎, 其滚动阻力较普通轮胎降低约30%, 在降低燃油消耗的同时减少了汽车废气的排放^[1-2]。2009年欧盟制定了轮胎标签法规, 要求在欧盟销售的轿车轮胎、轻型载重轮胎、载重轮胎及公共汽车轮胎必须加贴标签, 标示轮胎的燃油效率、滚动噪声和湿抓着力等级, 禁止不符合标准的轮胎进入市场销售。其他国家也相继出台了各自的轮胎标签法, 对轮胎的燃油消耗、滚动噪声和抗湿滑性能提出要求, 这进一步促进了低能耗、低滚动阻力绿色轮胎的发展。

近年来随着电动汽车的迅速崛起, 续航成为限制电动汽车发展的瓶颈问题, 配备低滚动阻力绿色轮胎是提升电动汽车续航能力的重要突破点之一。为响应国家大力发展电动汽车及2030年前实现碳排放达峰的政策, 降低轮胎滚动阻力再次成为轮胎行业的研究焦点, 使用白炭黑替代炭

黑作为补强填料是目前制备绿色轮胎最常用的方法^[3]。而白炭黑表面含有大量的羟基、硅氧烷基, 其吸附性强, 极易形成聚集体^[4], 因此改善白炭黑在橡胶基体中的分散性、提高白炭黑与橡胶基体的界面作用是制备绿色轮胎的关键技术^[5-6]。

目前, 采用白炭黑制备绿色轮胎常伴随着硅烷偶联剂的使用。硅烷偶联剂具有特殊的双官能团分子结构, 其既可以与白炭黑表面的硅羟基进行缩合反应而接枝在白炭黑表面, 使白炭黑由亲水性变为亲有机性, 也可以与橡胶分子链作用而改善白炭黑与橡胶基体的相容性, 提高白炭黑的分散性。目前轮胎行业常用的硅烷偶联剂主要是Si69和Si75, 它们价格便宜, 改性效果较好, 但是这两种硅烷偶联剂的两端共含有6个乙氧基, 在硅烷化反应过程中会释放出大量的挥发性有机化合物(VOC)气体, 严重污染环境和影响安全生产^[7-11]。

为降低传统硅烷偶联剂使用时VOC气体的排放, 进一步提高白炭黑的硅烷化反应及其分散性, 增强白炭黑与橡胶的界面作用, 降低轮胎的滚

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(51790501)

作者简介: 韩冬礼(1986—), 男, 吉林扶余人, 北京化工大学副高级工程师, 硕士, 主要从事橡胶纳米复合材料的研究。

***通信联系人** (zhanglq@mail.buct.edu.cn)

引用本文: 韩冬礼, 杨嘉顺, 刘毅, 等. 新型硅烷偶联剂IMLV在绿色轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2022, 69(10): 764-768.

Citation: HAN Dongli, YANG Jiashun, LIU Yi, et al. Application of new silane coupling agent IMLV in green tire tread compound[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 764-768.

滚动阻力, 本工作从分子结构设计出发, 合成了两端部分结构为大分子链的新型硅烷偶联剂IMLV。它能有效提高白炭黑在橡胶基体中的分散性, 降低硫化胶的Payne效应, 减小硫化胶的损耗因子($\tan\delta$), 从而降低硫化胶的滚动阻力和生热。

本工作主要研究新型硅烷偶联剂IMLV在绿色轮胎胎面胶中的应用, 并传统硅烷偶联剂Si69进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号2557, 中国石油独山子石化公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 北京燕山石化橡塑化工有限责任公司产品; 白炭黑, 牌号1165MP, 索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品; 偶联剂Si69, 牌号CG-Si69, 江苏晨光偶联剂有限公司产品; 偶联剂IMLV, 自制。

1.2 试验配方

SSBR 70, BR 30, 白炭黑 80, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 偶联剂(变品种) 6.4, 防老剂4020 2, 环保芳烃油 15, 硫黄 1.4, 促进剂CBS 2.2。

1[#], 2[#], 3[#]和4[#]配方中偶联剂分别为Si69, IMLV-1, IMLV-2和IMLV-3, 其中偶联剂IMLV-1, IMLV-2和IMLV-3分子结构两端的大分子链含量不同。

1.3 主要设备和仪器

MIX-300C型密炼机, 中国哈普电气技术有限公司产品; S(X)K-160A型两辊开炼机, 湛江橡塑机械厂产品; MV-3000ASU型门尼粘度仪、M-3000U型硫化仪、AI-7000S型电子拉力机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; VA3000型动态力学分析(DMA)仪, 法国01dB-Mettravib公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼, 一段混炼在密炼机中进行, 加料顺序为: SSBR和BR→氧化锌、硬脂酸、防老剂、1/2白炭黑和硅烷偶联剂→剩余白炭黑和环保芳烃油→排胶; 二段混炼在开炼机上进行,

加料顺序为: 一段混炼胶→促进剂→硫黄→薄通6次→出片。混炼胶停放24 h后硫化, 硫化条件为150℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) Payne效应。采用RPA仪测试硫化胶的剪切储能模量(G')—应变曲线, 测试条件为: 温度60℃, 频率1 Hz, 应变范围0.28%~40%。

(2) RPA仪应变扫描。采用RPA仪对硫化胶进行应变扫描, 测试条件为: 温度60℃, 频率1 Hz, 应变范围0.28%~40%。

(3) DMA仪温度扫描。采用DMA仪对硫化胶进行温度扫描, 测试条件为: 频率10 Hz, 温度范围-50~80℃, 升温速率3℃·min⁻¹。

(4) 其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼焦烧时间

门尼焦烧时间是表征混炼胶加工安全性非常重要的指标。在轮胎生产过程中, 混炼胶出片后都会停放一段时间再进行硫化, 在停放过程中胶料会发生缓慢的交联反应, 造成胶料的门尼粘度增大, 胶料的性能也会发生变化。门尼焦烧时间越长, 胶料的加工安全性越高, 稳定性越好。不同偶联剂胶料的门尼焦烧曲线如图1所示, 门尼焦烧时间如表1所示。

从图1和表1可以看出, 与偶联剂Si69胶料相比, 偶联剂IMLV胶料的 t_5 , t_{10} 和 t_{35} 均延长, 说明加入偶联剂IMLV可以延长胶料的门尼焦烧时间, 提高

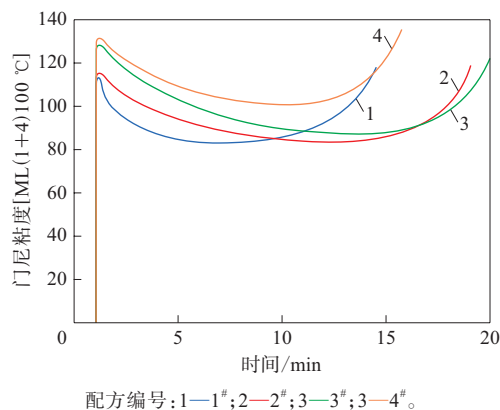


图1 不同偶联剂胶料的门尼焦烧曲线

Fig. 1 Mooney scorch curves of compounds with different coupling agents

表1 不同偶联剂胶料的门尼焦烧时间
Tab.1 Mooney scorch time of compounds with different coupling agents min

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
t_5	11.9	16.1	17.1	13.0
t_{10}	12.1	17.2	18.1	13.8
t_{35}	14.6	19.1	20.1	15.8

胶料的加工安全性和稳定性。

2.2 硫化特性

不同偶联剂胶料的硫化特性(151 °C)如表2所示。

表2 不同偶联剂胶料的硫化特性
Tab.2 Vulcanization characteristics of compounds with different coupling agents

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
t_{10}/min	1.8	2.7	2.9	2.5
t_{90}/min	12.9	7.9	13.6	13.6
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.32	18.82	20.82	23.51
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	52.46	50.89	55.04	57.88
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	36.14	32.07	34.22	34.37

从表2可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]配方胶料的 t_{10} 均延长,说明2[#]—4[#]配方胶料在硫化时的安全性更高,与此同时,2[#]—4[#]配方胶料的 t_{90} 并没有明显的延长,其中2[#]配方胶料的 t_{90} 还明显缩短,说明使用偶联剂IMLV替代偶联剂Si69既可以提高胶料的硫化安全性,又不会影响胶料的硫化效率。

2.3 物理性能

不同偶联剂硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]—4[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和拉断永久变形基本相当,拉断伸长率

表3 不同偶联剂硫化胶的物理性能
Tab.3 Physical properties of vulcanizates with different coupling agents

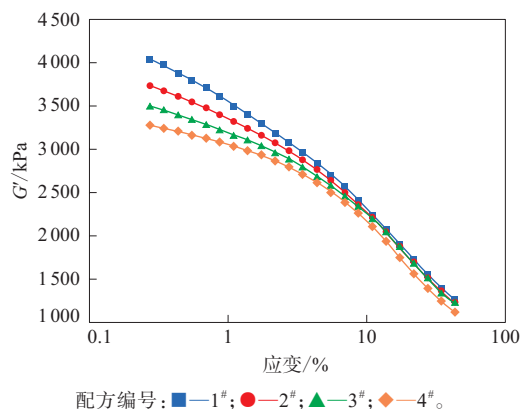
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	71	69	71	71
100%定伸应力/MPa	3.1	2.9	3.3	2.9
300%定伸应力/MPa	13.4	12.7	13.6	12.1
拉伸强度/MPa	21.6	21.3	22.3	20.2
拉断伸长率/%	441	450	464	470
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	39	42	33	39
拉断永久变形/%	20	20	20	20
DIN磨耗指数/%	63	74	72	71

略有增大,耐磨性能有所提高。

2.4 Payne效应

Payne效应主要是表征胶料中填料-填料网络结构的强弱,从而表征填料的分散程度,填料分散性越好,胶料的Payne效应越低^[12-15]。

不同偶联剂硫化胶的 G' -应变曲线如图2所示。



配方编号: ■—1[#]; ●—2[#]; ▲—3[#]; ◆—4[#]。

图2 不同偶联剂硫化胶的 G' -应变曲线

Fig.2 The G' -strain curves of vulcanizates with different coupling agents

从图2可以看出,偶联剂IMLV硫化胶的 $\Delta G'$ 均比偶联剂Si69硫化胶小,说明采用偶联剂IMLV可降低硫化胶的Payne效应,改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,降低填料网络结构。

2.5 动态力学性能

2.5.1 RPA应变扫描

$\tan\delta$ 可以表征填料与橡胶分子链间界面作用的强弱及滞后现象, $\tan\delta$ 越小说明填料与橡胶的界面作用越强,硫化胶的滞后效应越低,生热也越低^[16-18],其中7%左右应变对应的 $\tan\delta$ 可以更好反映硫化胶的生热情况。不同偶联剂硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线如图3所示。

从图3可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]—4[#]配方硫化胶的 $\tan\delta$ 明显减小,说明采用偶联剂IMLV替换偶联剂Si69可明显增强白炭黑与橡胶的界面作用,降低白炭黑与橡胶的滞后效应,减小白炭黑与橡胶的摩擦,降低硫化胶的生热。

2.5.2 DMA温度扫描

轮胎工业中常用0 °C时的 $\tan\delta$ 表征硫化胶的抗湿滑性能,其值越大,硫化胶的抗湿滑性能越好;60 °C时的 $\tan\delta$ 表征硫化胶的滚动阻力,其值越

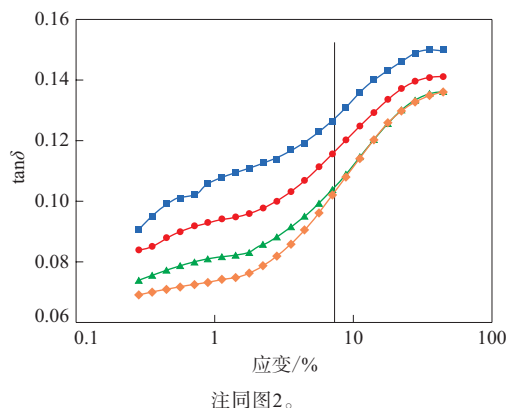
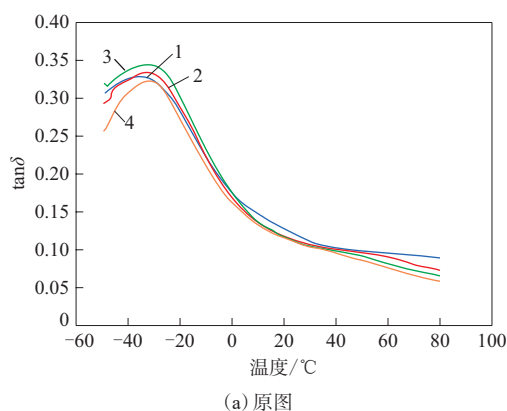


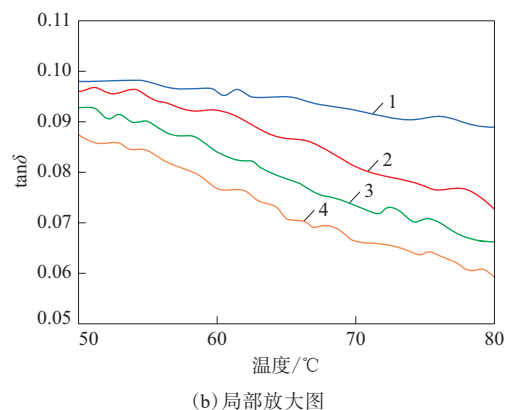
图3 不同偶联剂硫化胶的 $\tan \delta$ -应变曲线
Fig. 3 The $\tan \delta$ -strain curves of vulcanizates with different coupling agents

小,硫化胶的滚动阻力和能耗越低。不同偶联剂硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线如图4所示。

从图4可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]-4[#]配方硫化胶0℃时的 $\tan \delta$ 接近,说明两种偶联剂硫



(a) 原图



(b) 局部放大图

图4 不同偶联剂硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线
Fig. 4 The $\tan \delta$ -temperature curves of vulcanizates with different coupling agents

化胶的抗湿滑性能基本相当;60℃时的 $\tan \delta$ 明显减小,说明采用偶联剂IMLV替代偶联剂Si69可明显降低硫化胶的滚动阻力和能耗。

3 结论

(1) 在绿色轮胎胎面胶中,与添加偶联剂Si69的胶料相比,添加偶联剂IMLV胶料的门尼焦烧时间延长,交联程度略有下降;硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和拉断永久变形基本相当,拉断伸长率增大,耐磨性能提高。

(2) 与偶联剂Si69相比,偶联剂IMLV能够明显提高白炭黑在橡胶基体中的分散性,降低硫化胶的Payne效应;增强白炭黑与橡胶的界面作用,减小白炭黑-橡胶间的摩擦,降低硫化胶的生热。

(3) 与偶联剂Si69相比,偶联剂IMLV明显减小硫化胶60℃时的 $\tan \delta$,最大降幅达20%左右,可大幅降低硫化胶的滚动阻力。

(4) 偶联剂IMLV的相对分子质量比偶联剂Si69大,当其等量替代偶联剂Si69时,胶料的总含硫量小于偶联剂Si69胶料;若采取额外补充硫黄的方法使其胶料的总含硫量与偶联剂Si69胶料相同时,偶联剂IMLV硫化胶将表现出更好的物理性能和动态力学性能。

参考文献:

- [1] XU T W, JIA Z X, LUO Y F, et al. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 306-313.
- [2] 李花婷, 陈名行, 蔡尚脉. 绿色轮胎用橡胶材料功能化的研究概况[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 483-488.
LI H T, CHEN M X, CAI S M. Research situation of functionalization of rubber material for green tire[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(7): 483-488.
- [3] 王检, 刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 106-110.
WANG J, LIU L. Effects of silica with different structure on properties of green tire tread compound[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(2): 106-110.
- [4] 王越, 张锡熙, 黄义钢, 等. 混炼工艺对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2021, 41(1): 40-43.
WANG Y, ZHANG X X, HUANG Y G, et al. Effect of mixing process on the properties of green tire tread compound[J]. Tire Industry, 2021, 41(1): 40-43.
- [5] HILONG A, KIM J K, SARAWADE P B, et al. Synthesis of

- mesoporous silica with superior properties suitable for green tire[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(5): 1841–1844.
- [6] 张立群. 天然橡胶及生物基弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 226–246.
- [7] ZHENG J C, HAN D L, YE X, et al. Chemical and physical interaction between silane coupling agent with long arms and silica and its effect on silica/natural rubber composites[J]. Polymer, 2018, 135: 200–210.
- [8] OU J M, ZHENG J Y, LI R R, et al. Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region[J]. Science of the Total Environment, 2015, 530–531: 393–402.
- [9] HERGENROTHER W L, LIN C J, HILTON A S, et al. Reduction of volatile organic compound emission. I. Synthesis and characterization of alkoxy-modified silsesquioxane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(1): 79–90.
- [10] 王茂英, 刘震, 吉欣宇. 偶联剂Si69用量对白炭黑胶料性能的影响[J]. 轮胎工业, 2019, 39(11): 678–685.
- WANG M Y, LIU Z, JI X Y. Effect of addition level of coupling agent Si69 on property of silica filled compound[J]. Tire Industry, 2019, 39(11): 678–685.
- [11] 郭震, 孙钦超, 郭香, 等. 新型硅烷偶联剂对溶聚丁苯橡胶力学性能的影响[J]. 有机硅材料, 2018, 32(2): 104–108.
- GUO Z, SUN Q C, GUO X, et al. Effect of new silane coupling agent on mechanical properties of SSBR[J]. Silicone Material, 2018, 32(2): 104–108.
- [12] 张立群. 橡胶纳米复合材料基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 365–382.
- [13] TIAN Q F, TANG Y, DING T, et al. Effect of nano-silica surface-capped by bis [3- (triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/butadiene rubber nanocomposites[J]. Composites Communications, 2018(10): 190–193.
- [14] LUGINSLAND H D, ROSEN C. The development of sulphur-functional silanes as coupling agents in silica-reinforced rubber compounds. Their historical development over several decades[J]. International Polymer Science and Technology, 2016, 43(4): 1–6.
- [15] YANG R Q, SONG Y H, ZHENG Q. Payne effect of silica-filled styrene-butadiene rubber[J]. Polymer, 2017, 116: 304–313.
- [16] AHN B, KIM D, KIM K, et al. Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites[J]. Composite Interfaces, 2018, 26(7): 585–596.
- [17] ZHENG J C, HAN D L, ZHAO S H, et al. Constructing a multiple covalent interface and isolating a dispersed structure in silica/rubber nanocomposites with excellent dynamic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19922–19931.
- [18] 孙鲁, 张宏杨, 徐文龙, 等. 动态热机械分析仪测试条件对轮胎胎面胶动态力学性能分析的影响[J]. 橡胶科技, 2019, 17(11): 645–648.
- SUN L, ZHANG H Y, XU W L, et al. Effect of test conditions of dynamic thermomechanical analyser on dynamic mechanical properties of tread compound[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(11): 645–648.

收稿日期: 2022-05-12

Application of New Silane Coupling Agent IMLV in Green Tire Tread Compound

HAN Dongli¹, YANG Jiashun^{1,2}, LIU Yi³, ZHENG Junchi⁴, XIAN Bo^{1,2}, ZHANG Liquan^{1,2}

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Advanced Elastomer Engineering Technology Research Center, Beijing 100029, China; 3. Jiaying Beihua Polymer Additives Co., Ltd, Jiaying 314100, China; 4. Beijing Institute of Aerospace Experimental Technology, Beijing 100176, China)

Abstract: The application of a new silane coupling agent IMLV in the green tire tread compound was studied and compared with the traditional coupling agent Si69. The results showed that when coupling agent IMLV was used to replace coupling agent Si69, the Mooney scorch time of the compound was prolonged, and the processing safety and stability were improved. Meanwhile, the hardness, modulus, tensile strength, tear strength and tensile set of the vulcanizate were equivalent, the elongation at break increased, the wear resistance was improved, the dispersion at break of silica in rubber matrix was better, the loss factor of the vulcanizate decreased, and the rolling resistance was reduced.

Key words: silane coupling agent; green tire; tread compound; Mooney scorch time; physical property; rolling resistance