

交联型白炭黑超级偶联剂SCBD 在轮胎胎面胶中的应用研究

盛柏松

(兰溪市双牛助剂化工有限公司, 浙江 兰溪 321100)

摘要: 研究交联型白炭黑超级偶联剂SCBD在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在含白炭黑的斜交轮胎胎面胶中, 偶联剂SCBD单用能降低胶料生热和滚动阻力, 偶联剂SCBD与Si69并用降低胶料生热和滚动阻力的作用加强, 且提高胶料的抗湿滑性能。在轿车子午线轮胎胎面胶中使用白炭黑/偶联剂SCBD/偶联剂1589体系, 可实现胶料生热、滚动阻力和抗湿滑性能的良好平衡。

关键词: 白炭黑; 偶联剂; 胎面胶; 生热; 滚动阻力; 抗湿滑性能

欧盟轮胎标签法规EC1222/2009实施, 轮胎的生热、滚动阻力和抗湿滑性能平衡变得至关重要。绿色轮胎必须具有较低的滚动阻力和生热及较好的抗湿滑性能, 这对轮胎行业乃至原材料行业来说都是挑战。白炭黑与硅烷偶联剂并用是降低轮胎滚动阻力和生热的主要手段, 相关研究备受重视, 在白炭黑的结构与分散以及硅烷偶联剂的结构与官能团改性方面取得了许多成果, 形成了相关理论, 为硅烷偶联剂新品开发与应用提供了理论支撑。白炭黑与硅烷偶联剂并用尽管能有效降低胶料滚动阻力, 但对提高抗湿滑性能和抓着力效果欠佳, 一直未能达到理想的效果。

我公司从20世纪90年代开始进行相关产品的开发与应用研究, 寻找出硅烷偶联剂聚合度、单分散性、配位、结构(特别是嵌入段)和其他化学性质等与胶料动态力学性能的联系, 开发出交联型白炭黑超级偶联剂SCBD(简称偶联剂SCBD)。它能有效改变胶料损耗因子($\tan\delta$)在不同温度下的变化规律, 提高低温段 $\tan\delta$ 值, 从而同时实现降低滚动阻力和生热及提高抗湿滑性能。

本工作研究偶联剂SCBD在轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR), 牌号1500, 中国石油吉林石化公司产品; 牌号1712, 中国石油兰州石化公司产品; 牌号1739(充油量27%), 南通中华化学工业有限公司产品。炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品。白炭黑, 牌号GR7000, 青岛赢创化学有限公司产品。偶联剂Si69和1589, 江西宏柏化学科技有限公司产品。环保油V700, 德国汉圣公司产品。氧化锌, 葫芦岛锌业股份有限公司产品。芳烃油, 杭州特种油品厂产品。微晶石蜡1987, 百瑞美特殊化学品(苏州)有限公司产品。增粘树脂7511H, 美国圣莱科特公司产品。偶联剂SCBD和分散剂, 兰溪市双牛助剂化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

F370型和F270型密炼机, 大连橡胶塑料机械厂产品; XK-160型开炼机, 湖州橡胶厂产品; 1.2 L切线型密炼机, 青岛测控科技有限公司产品; VSMV100B型门尼粘度仪, 上海诺甲仪器有限公司产品; GT-AI-3000型拉力机和GT-M2000A型硫化仪, 台湾高铁科技有限公司产品; MH-74型磨耗机, 上海德杰仪器设备有限公司产品; Y3000E型压缩生热试验机, 北京友深电子仪器有限公司产

品; VR7120型全自动粘弹性分析仪, 日本上岛制作所产品; Gabometer4000型动态粘弹性试验机, 德国GABO公司产品。

1.3 性能测试

粒径分布由化学工程联合国家重点实验室(浙江大学)按内部标准SOP No. SKLPRE-9601080Q-A01测试, 仪器采用LS-230型激光粒度仪($0.04\sim 2000\ \mu\text{m}$)。

采用动态粘弹性试验机以拉伸模式对胶料进行温度扫描, 测试温度 $-50\sim +100\ ^\circ\text{C}$, 频率为7 Hz和20 Hz, 升温速率为 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 静态应变为7%, 动态应变为0.25%。

胶料其余物理性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂SCBD

2.1.1 理化性能

偶联剂 SCBD 是一种新型极性分子聚合物复合体, 其外观为白色(或浅黄色)固体, pH 值为5~7, 挥发分质量分数不超过0.05; 灼烧残留物质量分数为 0.10 ± 0.03 。

2.1.2 粒径分布

炭黑N234和白炭黑的粒径分布如图1和2所示, 偶联剂SCBD在烘干和破碎前后以及经加热搅拌复配后的粒径分布分别如图3~5所示。

从图1和2可以看出, 炭黑和白炭黑的粒径一般为几十微米。从图3~5可以看出, 偶联剂SCBD的粒子无法通过单纯的机械破碎减小, 但其分子间缔合力比白炭黑小得多, 可以通过物理方法与化学方法结合, 将其分散成更小的粒子。

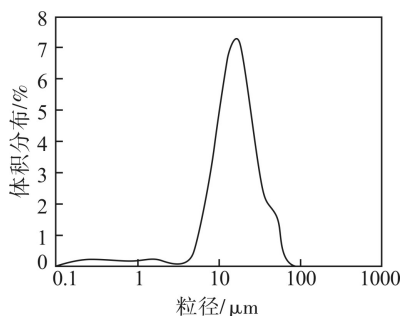


图1 炭黑N234的粒径分布

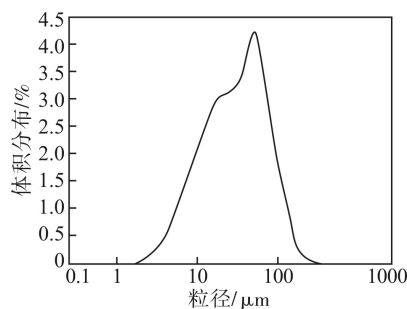


图2 某牌号超细白炭黑的粒径分布

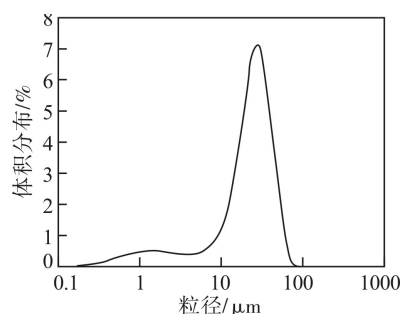


图3 偶联剂SCBD的粒径分布(烘干和破碎前)

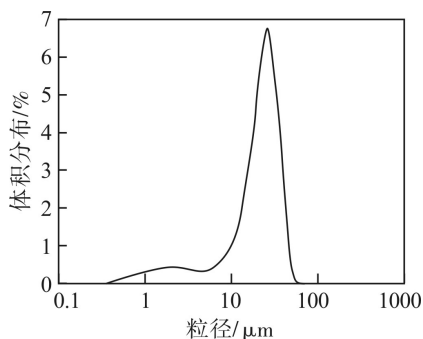


图4 偶联剂SCBD的粒径分布(烘干和破碎后)

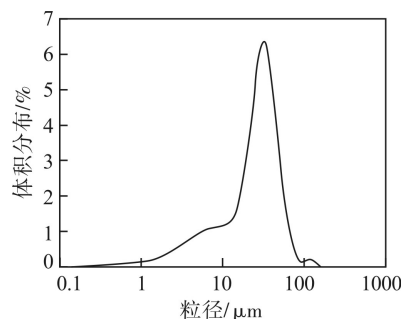


图5 偶联剂SCBD的粒径分布(经烘干、破碎、加热搅拌复配后)

2.1.3 偶联剂与白炭黑的作用机理

长期以来白炭黑的应用研究重点在其分散性, 众多研究者试图通过分散剂来促进白炭黑分散,

以利于硅烷偶联剂与白炭黑偶合,从而获得更好的使用功能。但白炭黑本身是内聚力很大的颗粒物,小分子分散剂难以使白炭黑达到满意的分散效果,需要用化学方法与物理方法结合改善分散性。如引入一些粒径在几百纳米到几千纳米的细粒子物质,将其分布在白炭黑粒子间,再通过偶联剂或小粒子本身形成氢键的偶合作用,以大幅提高配合体的偶联作用和白炭黑的使用效果。细小粒子会在橡胶分子与凝聚相之间起到“桥”的作用,有效增强各“节”点的联系,提高橡胶的应力分散能力,同时能够将应变能量通过“节”点的传递转变成动能,从而降低生热。

2.2 斜交轮胎胎面胶

2.2.1 配方

1[#]配方(对比配方): SBR1500, 73; SBR1712, 37; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 1; 防老剂, 3; 炭黑, 72; 促进剂, 1.5; 硫黄, 1.5; 芳烃油, 11; 其他, 7; 合计, 210。

2[#]配方: 除添加3份偶联剂SCBD外, 其余同1[#]配方。

3[#]配方: 除添加10份白炭黑外, 其余同1[#]配方。

4[#]配方: 除添加10份白炭黑和2份偶联剂Si69外, 其余同1[#]配方。

5[#]配方: 除添加10份白炭黑和3份偶联剂SCBD外, 其余同1[#]配方。

6[#]配方: 除添加10份白炭黑、3份偶联剂SCBD和2份偶联剂Si69外, 其余同1[#]配方。

2.2.2 混炼工艺

胶料分2段进行混炼。一段混炼在F370型密炼机中进行, 转子转速 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 生胶、炭黑、白炭黑和小料 $\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 压压砵 $\rightarrow$ 偶联剂Si69、偶联剂SCBD和芳烃油 $\xrightarrow{145^\circ\text{C}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 压压砵 $\rightarrow$ 排胶。

二段混炼在F270型密炼机中进行, 转子转速 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 一段混炼胶 $\xrightarrow{2\text{min}}$ 硫黄和促进剂 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 排胶。

2.2.3 物理性能

偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶物理性能的影响见表 1 和 2。

表 1 偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶(无白炭黑)

物理性能的影响				
项 目	1#配方		2#配方	
硫化仪数据（143 ℃）				
$M_L/（dN \cdot m）$	1.97		2.13	
$M_H/（dN \cdot m）$	13.77		13.77	
t_{10}/min	9.23		9.67	
t_{90}/min	28.18		27.07	
硫化时间（143 ℃）/min	30	45	30	45
邵尔A型硬度/度	63	65	64	65
300%定伸应力/MPa	9.70	10.45	9.47	10.48
拉伸强度/MPa	20.64	19.62	20.80	21.07
拉断伸长率/%	626	536	613	568
拉断永久变形/%	24	20	20	18
阿克隆磨耗量/cm ³	0.1365	0.1190	0.0675	0.1148
100 ℃×48 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	70	71	71	70
300%定伸应力/MPa	15.09	14.49	14.92	14.20
拉伸强度/MPa	19.27	19.78	19.62	19.51
拉断伸长率/%	395	425	405	421
拉断永久变形/%	9	10	9	9
阿克隆磨耗量/cm ³	0.1052	0.1343	0.1244	0.1540

从表1可以看出, 在无白炭黑的胎面胶中, 添加偶联剂SCBD的胶料物理性能变化不大, 老化后耐磨性能下降。

从表2可以看出, 在含白炭黑的胎面胶中, 添加偶联剂Si69和SCBD的胶料物理性能改善。

2.2.4 动态粘弹性能

以损耗因子($\tan\delta$)-温度(T)曲线表征动态粘弹性能, 0℃下的 $\tan\delta$ 表征轮胎抗湿滑性能, $\tan\delta$ 值越大, 抗湿滑性能越好; 60℃下的 $\tan\delta$ 表征生热和轮胎滚动阻力, $\tan\delta$ 值越小, 生热和滚动阻力越低。

偶联剂SCBD对斜交轮胎胎面胶(无白炭黑)动态粘弹性能的影响如图6所示。

从图6可以看出, 在无白炭黑的胎面胶中添加偶联剂SCBD, 胶料60℃下的 $\tan\delta$ 变化不大, 不能起到降低生热作用, 说明偶联剂SCBD对纯炭黑体系配方胶料生热无改善作用。

偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶(有白炭黑)

表2 偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶 (有白炭黑) 物理性能的影响

项 目	3 [#] 配方		4 [#] 配方		5 [#] 配方		6 [#] 配方	
硫化仪数据（143 ℃）								
$M_L/（\text{dN} \cdot \text{m}）$	1.81		2.07		1.84		1.94	
$M_H/（\text{dN} \cdot \text{m}）$	13.02		14.90		12.18		15.23	
t_{10}/min	8.62		9.07		10.33		9.64	
t_{30}/min	12.28		12.68		13.38		13.17	
t_{50}/min	15.47		15.97		16.17		16.53	
t_{60}/min	17.47		18.07		17.90		18.80	
t_{90}/min	29.97		31.98		29.13		33.67	
硫化时间（143 ℃）/min	30	45	30	45	30	45	30	45
邵尔A型硬度/度	66	66	67	68	65	66	68	69
100%定伸应力/MPa	1.82	2.07	2.19	2.53	1.92	2.12	2.11	2.52
300%定伸应力/MPa	7.21	9.20	8.97	10.93	7.85	9.05	8.93	10.85
拉伸强度/MPa	17.03	18.20	17.91	19.22	17.27	18.23	17.99	19.73
拉断伸长率/%	645	574	587	524	621	582	549	543
拉断永久变形/%	32	22	24	25	27	24	24	24
撕裂强度/（ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ）	81		82		82		82	

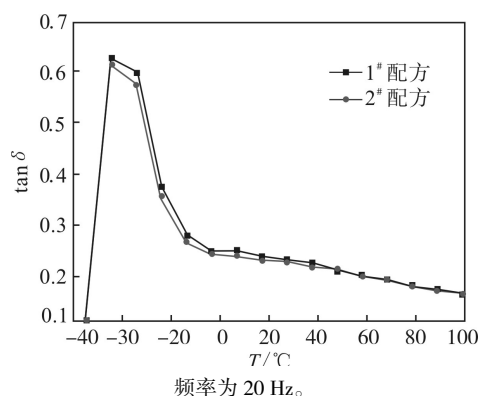


图6 偶联剂SCBD对斜交轮胎胎面胶 (无白炭黑)

动态粘弹性能的影响

动态粘弹性能的影响见表3和4。

从表3和4可以看出,在低频(7 Hz)下:①与3[#]配方胶料相比,4[#]配方胶料从低温到高温的 $\tan\delta$ 均较小,即使用偶联剂Si69降低了胶料生热和滚动阻力,但也降低了抗湿滑性能;②与3[#]配方胶料相比,含偶联剂SCBD的5[#]配方胶料的低温段 $\tan\delta$ 呈较快减小趋势,即从-50 ℃升至-10 ℃,5[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 从较大值降至与3[#]配方胶料相当,从-10 ℃升至+100 ℃,5[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 减小较快,高温段 $\tan\delta$ 小于3[#]配方胶料,说明偶联剂SCBD能降低生热

表3 偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶 (有白炭黑) 动态粘弹性能的影响 (频率 7 Hz)

温度 /℃	$\tan \delta$			
	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
-49.8	0.110	0.109	0.120	0.112
-37.8	0.636	0.607	0.650	0.636
-21.7	0.380	0.366	0.368	0.373
-9.9	0.290	0.280	0.280	0.283
2.3	0.278	0.266	0.263	0.266
10.1	0.276	0.266	0.262	0.265
22.0	0.271	0.261	0.261	0.263
30.2	0.270	0.256	0.257	0.258
41.9	0.260	0.250	0.252	0.248
50.2	0.263	0.244	0.247	0.244
62.0	0.250	0.232	0.236	0.236
70.3	0.248	0.225	0.233	0.228
82.3	0.233	0.213	0.219	0.215
90.3	0.227	0.207	0.212	0.209
98.3	0.223	0.202	0.209	0.200

和滚动阻力;③与4[#]配方胶料相比,5[#]配方胶料的低温段 $\tan\delta$ 较大,并随温度升高呈较快减小趋势,

表 4 偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶 (有白炭黑)
动态粘弹性能的影响 (频率 20 Hz)

温度 /℃	tan δ			
	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
-49.8	0.088	0.082	0.090	0.087
-37.8	0.579	0.553	0.593	0.572
-21.7	0.424	0.416	0.425	0.411
-9.9	0.298	0.292	0.296	0.288
2.3	0.256	0.250	0.252	0.245
10.1	0.247	0.241	0.241	0.238
22.0	0.244	0.237	0.238	0.232
30.2	0.247	0.238	0.238	0.233
41.9	0.241	0.235	0.234	0.233
50.2	0.240	0.228	0.235	0.221
62.0	0.233	0.219	0.224	0.213
70.3	0.221	0.220	0.215	0.208
82.3	0.216	0.209	0.208	0.208
90.3	0.213	0.202	0.203	0.195
98.3	0.207	0.198	0.196	0.187

从-50℃升至-10℃, tan δ 从较大值下降至与4[#]配方胶料相当, 高温段tan δ 大于4[#]配方胶料; ④6[#]配方胶料低温段tan δ 大于4[#]配方胶料和5[#]配方胶料, 40℃以后tan δ 小于5[#]配方胶料, 说明偶联剂SCBD与Si69并用后降低生热和滚动阻力的作用比单用偶联剂SCBD有所加强, 且能提高抗湿滑性能。在高频(20 Hz)下, 6[#]配方胶料低温段tan δ 小于5[#]配方胶料, 5[#]配方胶料高温段tan δ 减小速度较快, 6[#]配方胶料tan δ 小于5[#]配方胶料和4[#]配方胶料, 说明偶联

剂SCBD有利于降低胶料生热, 偶联剂SCBD与Si69并用降低胶料生热的效果更加明显, 且胶料的滚动阻力较低。

2.2.5 压缩生热

偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶压缩生热性能的影响见表 5 和 6。

从表5和6可以看出, 胶料的压缩生热试验结果验证了动态粘弹性试验结果。

2.3 轿车子午线轮胎胎面胶

2.3.1 配方

生产配方: SBR1500, 45; SBR1739, 75.63; 炭黑N234, 34; 白炭黑GR7000, 40; 氧化锌, 2.5; 硬脂酸, 2; 微晶石蜡1987, 1.5; 防老剂4020, 1.2; 偶联剂1589, 4; 增粘树脂7511H, 4; 促进剂NS, 2.1; 硫黄(充油10%), 2.3; 分散剂, 2; 其它, 1.5。

试验配方: 除增粘树脂7511H用量减为2份、不加分散剂、添加4份偶联剂SCBD外, 其余与生产配方相同。

2.3.2 物理性能

偶联剂 SCBD 对轿车子午线轮胎胎面胶物理性能的影响见表 7。

从表7可以看出, 偶联剂SCBD与1589并用能够延长胶料的焦烧时间, 提高转矩和硫化平坦性, 改善胶料加工安全性, 提高定伸应力。

2.3.3 动态粘弹性能

偶联剂 SCBD 对轿车子午线轮胎胎面胶动态粘弹性能的影响见表 8。

表 5 偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶压缩生热性能的影响 (温度 55℃)

配方编号	静压变形 /%	初动变形 /%	终动变形 /%	压缩温升 /℃	永久变形 /%	温度 /℃
3 [#]	-29.6	-24.3	-43.8	99.1	-42.9	155.5
3 [#]	-28.7	-23.4	-43.4	94.5	-41.9	152.8
4 [#]	-25.3	-20.3	-36.9	83.1	-34.1	155.6
4 [#]	-25.0	-19.8	-37.7	82.7	-33.9	156.8
5 [#]	-27.5	-22.3	-41.5	95.1	-39.3	158.9
5 [#]	-28.6	-23.3	-42.4	95.9	-39.7	158.7
6 [#]	-25.0	-19.4	-34.8	76.1	-31.1	150.5
6 [#]	-25.1	-19.4	-32.8	72.1	-31.7	148.0

表6 偶联剂 SCBD 对斜交轮胎胎面胶压缩生热性能的影响 (温度 100 °C)

配方编号	静压变形/%	初动变形/%	终动变形/%	压缩温升/°C	永久变形/%	温度/°C
3 [#]	-26.7	-19.8	-44.7	72.9	-43.6	160.5
3 [#]	-27.3	-20.5	-45.0	72.8	-45.8	163.7
4 [#]	-23.6	-17.3	-42.7	76.9	-44.5	167.1
4 [#]	-23.4	-16.7	-39.6	60.1	-37.1	168.1
5 [#]	-27.0	-20.8	-44.4	70.6	-42.9	125.5
5 [#]	-26.2	-19.5	-42.6	62.5	-39.9	128.1
6 [#]	-20.0	-14.3	-38.8	57.7	-31.4	159.3
6 [#]	-21.0	-14.7	-36.2	54.9	-30.6	160.0

表7 偶联剂 SCBD 对轿车子午线轮胎胎面胶物理性能的影响

项 目		试验配方			生产配方	
门尼粘度[ML（1+4）100 ℃]		60.5			63.0	
门尼焦烧时间（127 ℃）/min		18.10			16.90	
硫化特性（160 ℃）						
$F_L/（dN \cdot m）$		3.22			2.86	
$F_{max}/（dN \cdot m）$		33.09			27.75	
t_{s1}/min		2.35			2.20	
t_{s2}/min		3.13			2.80	
t_{10}/min		3.40			2.87	
t_{90}/min		10.75			8.43	
硫化时间（160 ℃）/min	15	25	40	15	25	40
邵尔A型硬度/度	74	76	75	71	71	72
100%定伸应力/MPa	2.94	3.47	3.42	2.73	2.75	3.00
200%定伸应力/MPa	7.74	8.94	9.04	6.94	7.23	7.47
300%定伸应力/MPa	13.44	15.07	15.43	12.27	12.83	13.34
拉伸强度/MPa	20.53	20.38	20.87	20.78	20.91	22.59
拉断伸长率/%	447	404	392	493	443	483
拉断永久变形/%	15	13	12	15	12	12
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）	62			70		
阿克隆磨耗量/cm ³			0.0972			0.0851
100 ℃×48 h热空气老化后						
邵尔A型硬度/度		78			74	
50%定伸应力/MPa		2.32			2.03	
100%定伸应力/MPa		12.27			10.36	
300%定伸应力/MPa		18.67			16.76	
拉伸强度/MPa		18.89			19.72	
拉断伸长率/%		311			256	
拉断永久变形/%		15			15	

表8 偶联剂 SCBD 对轿车子午线轮胎胎面胶动态粘弹性能的影响

项 目	试验配方					生产配方				
温度 /℃	-30	-20	0	20	60	-30	-20	0	20	60
弹性杨氏模量 (E')	194.00	139.40	51.16	28.78	16.00	154.80	114.30	54.38	32.39	18.60
损耗杨氏模量 (E'')	142.50	100.50	22.21	8.17	3.63	106.80	72.25	22.01	9.13	4.09
复数杨氏模量 (E^*)	240.70	171.90	55.77	30.00	16.41	188.10	135.20	58.66	33.66	19.04
$\tan\delta$	0.7347	0.7208	0.4342	0.2942	0.2268	0.6900	0.6300	0.4047	0.2800	0.2268

从表8可以看出,在高白炭黑体系中,偶联剂 SCBD 与 1589 并用能够明显增大低温段的 E' , E'' , E^* 以及 $\tan\delta$ 。

2.3.4 白炭黑分散性能

白炭黑分散试验结果见表9。

从表9可以看出,试验配方胶料的白炭黑最大粒径大幅减小,说明偶联剂 SCBD 具有解散白炭黑粒子的能力,增大白炭黑粒子总数,但胶料分散等级反而下降的原因不明,这与白炭黑粒子增多是否有关尚有待进一步研究。

3 结论

(1) 在含白炭黑的斜交轮胎胎面胶中,添加偶联剂 SCBD 和 Si69 的胶料物理性能改善;偶联剂 SCBD 和 Si69 单用均能降低胶料生热和滚动阻力,偶联剂 SCBD 与 Si69 并用降低胶料生热的效果更加明显。

(2) 斜交轮胎胎面胶中添加10份白炭黑、3份偶联剂 SCBD 和 2 份偶联剂 Si69,胶料生热明显降低。

表9 白炭黑分散性能

项 目	试验配方	生产配方
分散等级	5.832	7.052
γ 值	9.658	9.954
最大粒径 / μm	64.3	86.9
白面积 /%	2.566	1.19

(3) 在轿车子午线轮胎胎面胶中,偶联剂 SCBD 与 1589 并用,胶料的加工性能改善,胶料低温段的 E'' 和 $\tan\delta$ 增大,从而同时实现降低胶料滚动阻力和生热以及提高抗湿滑性能,这对轿车轮胎有重要意义。

(4) 在轿车子午线轮胎胎面胶中添加40份白炭黑、4份偶联剂 SCBD 和 4 份偶联剂 1589,胶料的生热、滚动阻力较低,抗湿滑性能较好。

致谢: 感谢中策橡胶集团有限公司、双钱集团股份有限公司、桦林佳通轮胎有限公司等单位技术人员长期以来对本项目的大力支持!

Application of Crosslinked Silica Coupling Agent SCBD in Tire Tread

Sheng Baisong

(Lanxi Shuangniu Chemical Co., Ltd., Lanxi 321100, China)

Abstract: The application of crosslinked silica coupling agent SCBD in tire tread compounds was investigated. The results showed that when coupling agent SCBD was used in bias tire tread containing silica, the heat build-up and rolling resistance of compound were decreased. When coupling agent SCBD combined with Si69, heat build-up and rolling resistance of compound was decreased further, wet skid resistance was improved. Using silica/coupling agent SCBD/coupling agent 1589 system in PCR tire tread, the heat build-up, rolling resistance and wet skid resistance of compounds reached good balance.

Keywords: silica; coupling agent; tread; heat build-up; rolling resistance; wet skid resistance