

新型硼烷偶联剂B-69在商用车轮胎低滚动阻力胎面胶中的应用研究

陈建军¹, 薛彬彬¹, 孙保泉², 李培生¹, 倪海超¹, 张 鸣¹

[1. 山东华盛橡胶有限公司, 山东 东营 257300; 2. 启润轮胎(德州)有限公司, 山东 德州 253699]

摘要: 研究新型硼烷偶联剂B-69在商用车轮胎低滚动阻力胎面胶中的应用。结果表明: 与硅烷偶联剂TESPT胶料相比, 用硼烷偶联剂B-69替代50%硅烷偶联剂TESPT且配方微调后的胶料加工性能和物理性能改善, 抗切割性能、耐磨性能、耐热老化性能和耐臭氧老化性能提高, 生热和滚动阻力降低; 成品轮胎耐久性能满足国家标准要求, 滚动阻力更低, 且生产成本降低。

关键词: 硼烷偶联剂; 硅烷偶联剂; 胎面胶; 抗切割性能; 耐磨性能; 滚动阻力; 成本

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.1

文章编号: 2095-5448(2023)06-0277-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.06.0277



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

20世纪90年代初, 由米其林公司率先提出“绿色轮胎”概念到全填充白炭黑“绿色轮胎”的成功研制, 白炭黑作为橡胶工业有效的环保材料逐渐应用推广^[1-4]。白炭黑用于胎面胶中可以有效降低滚动阻力, 但白炭黑表面含有大量羟基, 易团聚、不易分散。为改善该问题, 轮胎企业采用硅烷偶联剂对白炭黑表面改性, 以提高白炭黑的分散性, 改善白炭黑胶料的加工性能和物理性能^[5-7]。

硅烷偶联剂TESPT是一种由双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物与炭黑混合的有机硅化合物, 含4个硫键。为保证在胶料混炼过程中硅烷偶联剂TESPT的乙氧基与白炭黑的硅醇基发生有效的硅烷化反应, 混炼温度一般应控制在不低于150℃。混炼温度较高, 容易使胶料焦烧和气孔率增多, 同时硅烷化反应会散发大量乙醇, 存在环保问题。

新型硼烷偶联剂B-69是一种环保材料, 其不含硫, 因此不存在胶料早期焦烧与环保问题。

本工作研究新型硼烷偶联剂B-69在商用车轮胎低滚动阻力胎面胶中的应用, 验证其替代硅烷偶联剂TESPT的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 炭黑N134和N234, 山东华炭环保科技有限公司产品; 白炭黑LKHD165MP, 山东联科科技股份有限公司产品; 硅烷偶联剂TESPT, 江西宏柏化学科技有限公司产品; 硼烷偶联剂B-69, 青岛金四维化工有限公司产品; 硫黄, 美原(深圳)化学有限公司产品; 促进剂TBBS和防焦剂CTP, 山东戴瑞克新材料有限公司产品。

1.2 配方

采用商用车轮胎低滚动阻力胎面胶配方, 如表1所示。1[#]配方为生产配方, 2[#]和3[#]配方为试验配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-3型实验专用密炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备公司产品; XK-160型两辊开炼机, 广东湛江机械制造集团公司产品; GK255型和

基金项目: 山东省重点研发计划/重大科技创新工程项目(2020CXGC010312)

作者简介: 陈建军(1977—), 男, 重庆人, 山东华盛橡胶有限公司高级工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计与研发管理工作。

E-mail: 19468815@qq.com

表1 配方

份

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
NR	100	100	100
炭黑N134	20	0	0
炭黑N234	26	46	46
白炭黑	10	10	10
硅烷偶联剂TESPT	2	0	1
硼烷偶联剂B-69	0	2	1
硫黄	1.2	1.2	1.2
促进剂TBBS	1.3	1.3	1.3
防焦剂CTP	0.3	0.3	0.3
其他 ¹⁾	14.8	14.8	14.8

注:1)活性剂、防老剂与树脂类材料。

GK400型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;电加热式平板硫化机,青岛光越橡胶机械制造有限公司产品;MV-300U型门尼粘度试验机、GT-505-CBD型标准型炭黑分析仪和GT-7005-RO3型耐臭氧试验机,高特威尔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;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;TD-6009型阿克隆磨耗试验机,江都市腾达试验仪器厂产品;轮胎转鼓式耐久试验机,软控股份有限公司产品;轮胎滚动阻力试验机,青岛高测科技股份有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料混炼分2段进行。

一段混炼在X(S)M-3型实验专用密炼机中进行,转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为20 MPa。混炼工艺为:生胶、炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂或硼烷偶联剂等小料→混炼均匀→ $130\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶,停放时间不小于4 h。

终炼在XK-160型两辊开炼机上进行。混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂和防焦剂CTP→混炼均匀→薄通→下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料混炼分3段进行。

一段和二段混炼均在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为12 MPa。一段混炼工艺为:生胶、2/3炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂或硼烷偶联剂等小料→混炼均匀→ (170 ± 5)

$^{\circ}\text{C}$ 排胶。二段混炼工艺为:一段混炼胶、1/3炭黑→混炼均匀→ $(165\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。

终炼在GK255型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为10 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄、促进剂TBBS、防焦剂CTP→混炼均匀→ $(105\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。各段混炼胶按现场工艺标准进行停放。

1.5 性能测试

胶料性能和成品轮胎性能均按照相应国家标准或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

表2 小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)125 $^{\circ}\text{C}$]	43	46	42
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^{\circ}\text{C}$)/min	43.3	39.3	42.8
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)			
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.80	2.14	1.78
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.27	13.31	13.47
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.47	11.17	11.69
t_{10}/min	2.70	3.70	2.59
t_{90}/min	13.20	11.24	12.87
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	10.50	7.54	10.28

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性相当,2[#]配方胶料的门尼焦烧时间较短,加工安全性降低,硫化速度较快;与3[#]配方胶料相比,硼烷偶联剂B-69用量较大的2[#]配方胶料的门尼焦烧时间和硫化时间都较短。

2.1.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,与1[#]配方胶料相比,添加硼烷偶联剂B-69的2[#]和3[#]配方胶料的定伸应力、撕裂强度、耐磨性能、抗切割性能和耐热老化性能总体提高,压缩疲劳温升和压缩永久变形降低,其他物理性能基本相当;与3[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的综合性能略低。

表3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	1#配方	2#配方	3#配方
硫化胶性能 (151 ℃×30 min)			
密度/(Mg·m ⁻³)	1.124	1.123	1.123
邵尔A型硬度/度	72	72	73
100%定伸应力/MPa	3.2	3.5	3.5
300%定伸应力/MPa	14.4	14.7	15.7
拉伸强度/MPa	25.8	25.6	25.1
拉断伸长率/%	503	497	492
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	71	78	75
回弹值/%	43	44	45
压缩疲劳性能 ¹⁾			
温升/℃	41.2	35.4	36.3
永久变形/%	23.2	20.0	18.2
炭黑分散等级	8.0	9.1	9.1
DIN磨耗量/cm ³	0.080	0.077	0.071
磨耗指数/%	266	277	300
阿克隆磨耗量/cm ³	0.211	0.208	0.197
动态切割减量/g	0.037	0.025	0.026
100 ℃×48 h热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	73	74	74
100%定伸应力/MPa	4.4	4.7	4.8
300%定伸应力/MPa	16.5	17.2	17.5
拉伸强度/MPa	22.8	21.9	22.1
拉断伸长率/%	423	391	421
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	66	67	66
DIN磨耗量/cm ³	0.112	0.107	0.111
磨耗指数/%	190	199	192
阿克隆磨耗量/cm ³	0.247	0.234	0.231
48 h动态臭氧老化裂口等级 ²⁾	4c	4c	3c

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz,温度 55 ℃;2)按照GB/T 11206—2009测试,龟裂宽度从大到小等级顺序为4,3,2,1,龟裂密度从大到小等级顺序为c,b,a。

2.1.3 加工性能

小配合试验混炼胶的RPA应变扫描曲线(温度为100 ℃,频率为0.1 Hz)如图1和2所示, G' 为弹性模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图1和2可以看出:胶料 G' 由大到小的顺序为1#配方,2#配方,3#配方; $\tan\delta$ 基本相当,这表明在相同应变下硼烷偶联剂B-69混炼胶的尺寸稳定性优于硅烷偶联剂TESPT混炼胶,同时炭黑和白炭黑分散性改善,相同条件下硼烷偶联剂B-69胶料的加工性能较好。

2.1.4 动态力学性能

小配合试验硫化胶的RPA应变扫描曲线(温度为60 ℃,频率为20 Hz)如图3和4所示, G'' 为粘性模量。

从图3可以看出:胶料 G'' 由大到小顺序为1#配

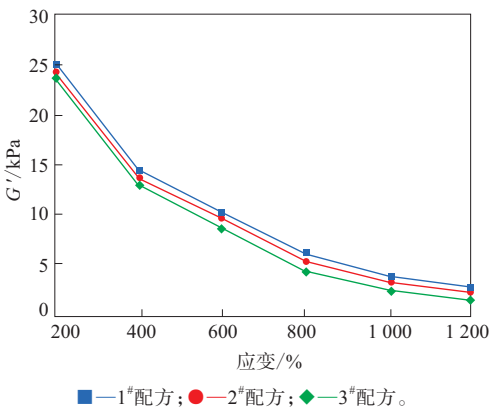


图1 混炼胶的 G' -应变曲线

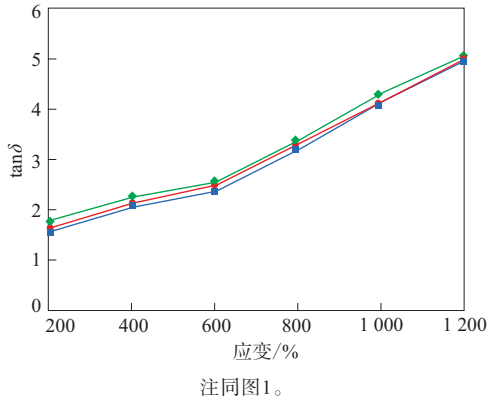


图2 混炼胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

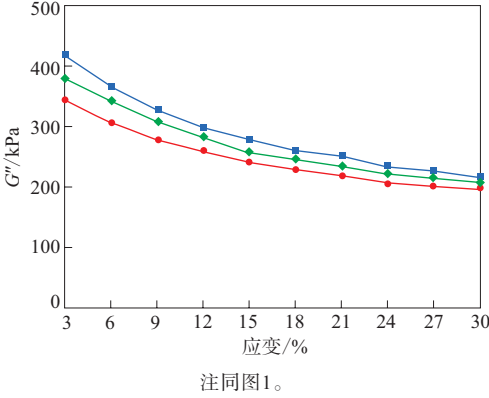
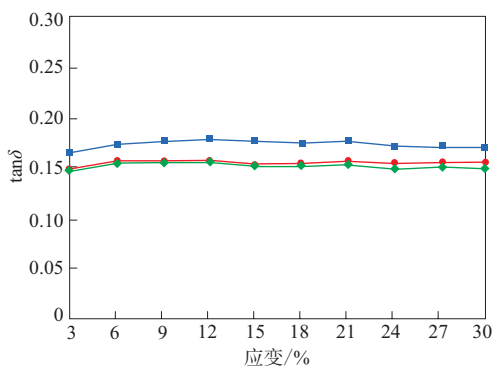


图3 硫化胶的 G'' -应变曲线

方,3#配方,2#配方;与1#配方胶料相比,2#和3#配方胶料的 G'' 较低,说明硅烷偶联剂TESPT胶料的生热大于硼烷偶联剂B-69胶料;与3#配方胶料相比,硼烷偶联剂B-69用量较大的2#配方胶料的 G'' 较低,说明其生热较低。

从图4可以看出:与1#配方胶料相比,2#和3#配



注同图1。

图4 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

方硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 较小;2[#]和3[#]配方胶料60℃时的 $\tan\delta$ 相差不大。说明硼烷偶联剂B-69胶料的滚动阻力比硅烷偶联剂TESPT胶料低,燃油消耗也较低,硼烷偶联剂B-69用量的影响不大。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,选用3[#]配方进行大配合试验,试验结果如表4所示。

从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的耐磨性能、抗切割性能和耐热空气老化性能提高,炭黑分散性改善,压缩永久变形、生热和60℃时的 $\tan\delta$ 降低,老化前后其他物理性能相当,大配合与小配合试验结果基本一致。

2.3 成品性能

采用3[#]配方胶料试制12.00R20 18PR商用车轮胎,按照GB/T 4501—2016和GB/T 29042—2020要求,在实验室标准环境温度下进行耐久性能和轮胎滚动阻力测试,并与正常轮胎对比,测试结果如表5所示。

从表5可以看出,试验轮胎通过室内耐久性能试验,且滚动阻力系数降低0.6 N·kN⁻¹,能耗等级提升1个级别。

2.4 成本分析

近年来,资源与环境对行业的约束日益加大,受煤焦油涨价和环保压力影响,炭黑和硅烷偶联剂TESPT价格上涨,配方成本提高;硼烷偶联剂B-69价格相对较低,因此在商用车轮胎胎面胶中添加硼烷偶联剂B-69后,通过调整硅烷偶联剂TESPT和炭黑品种可实现成本降低,依据目前材料价格计算,每千克胶料成本可降低13元。按照我公司年产500万条轮胎计算,每年至少节省256

表4 大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	1 [#] 配方	3 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 125℃]	47	48
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	32.8	32.0
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2.40	2.36
F_{max} /(dN·m)	15.30	14.77
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	12.90	12.41
t_{10} /min	3.50	3.48
t_{90} /min	12.51	12.30
$t_{90}-t_{10}$ /min	9.01	8.82
硫化胶性能(151℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.124	1.121
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1
300%定伸应力/MPa	11.8	11.2
拉伸强度/MPa	26.6	26.8
拉断伸长率/%	563	578
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	72	71
回弹值/%	46.4	46.6
压缩疲劳性能 ¹⁾		
温升/℃	41.7	40.4
永久变形/%	25.5	24.6
炭黑分散等级	8.0	9.0
DIN磨耗量/cm ³	0.091	0.087
阿克隆磨耗量/cm ³	0.211	0.209
动态切割减量/g	0.112	0.110
0℃时的 $\tan\delta$	0.110	0.109
60℃时的 $\tan\delta$	0.092	0.085
100℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	69	69
100%定伸应力/MPa	3.0	2.7
300%定伸应力/MPa	14.2	13.7
拉伸强度/MPa	21.6	22.2
拉断伸长率/%	451	470
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	64
DIN磨耗量/cm ³	0.199	0.189
阿克隆磨耗量/cm ³	0.338	0.341
48 h动态臭氧裂口等级 ²⁾	3c	3b

注:同表3。

表5 成品轮胎性能

项 目	生产轮胎	试验轮胎
累计行驶时间/h	47	47
试验结束时损坏形式	未损坏	未损坏
耐久性能判定结果	合格	合格
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	5.3	4.7
能耗等级	C	B

万元。

3 结论

与硅烷偶联剂TESPT胶料相比,用硼烷偶联

剂B-69替代50%硅烷偶联剂TESPT且配方微调后的胶料加工性能和物理性能改善,抗切割性能、耐磨性能、耐热空气老化性能和耐臭氧老化性能提高,生热和滚动阻力降低;成品轮胎耐久性能满足国家标准要求,滚动阻力更低,有利于降低燃油消耗,且生产成本降低。

参考文献:

- [1] 陈亚婷,董康,王君,等. 硅烷偶联剂种类对胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2021,41(4):236-241.
- [2] 王伟. 低滚阻轮胎橡胶材料的制备与性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.
- [3] 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.
- [4] 翟小波. 面向绿色轮胎用低VOC偶联剂的结构设计与制备[D]. 北京:北京化工大学,2022.
- [5] 王强,董继学,罗建刚,等. 硅烷偶联剂Si747在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(5):303-305.
- [6] 边慧光,张萌,韩德上,等. 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性棕榈纤维对天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业,2021,68(2):109-113.
- [7] 李祥婷,宋学超,孙阿超. 偶联剂改性补强填充剂及其在橡胶中的应用研究[J]. 轮胎工业,2020,40(8):458-464.

收稿日期:2023-03-13

Application of a New Borane Coupling Agent B-69 in Low Rolling Resistance Tread Compound of Commercial Vehicle Tire

CHEN Jianjun¹, XUE Binbin¹, SUN Baoquan², LI Peisheng¹, NI Haichao¹, ZHANG Ming¹

[1. Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd, Dongying 257300, China; 2. Keerun Tire (Dezhou) Co., Ltd, Dezhou 253699, China]

Abstract: The application of a new borane coupling agent B-69 in the tread compound of commercial vehicle tires with low rolling resistance was studied. The results showed that compared to the compound with silane coupling agent TESPT, the processability and physical properties of the compound with borane coupling agent B-69 replacing 50% of silane coupling agent TESPT and slightly adjusted formula were improved, the cutting resistance, wear resistance, heat aging resistance and ozone aging resistance were also improved, the heat build-up and rolling resistance were reduced. The durability of the finished tires met the requirements of national standards, and the rolling resistance and production costs were reduced.

Key words: borane coupling agent; silane coupling agent; tread compound; cutting resistance; wear resistance; rolling resistance; cost

青科大短纤维橡胶复合材料项目签约

近日,青岛科技大学与山东山科产研人才价值股权投资基金合伙企业(有限合伙)签约短纤维定向取向增强橡胶复合材料挤出成型技术项目。轮胎先进装备与关键材料国家工程研究中心汪传生教授团队18项高价值专利转化价值940万元,标志着青岛科技大学在高价值专利培育方面取得新突破。

交通运输等领域对高性能橡胶制品的需求越来越迫切,而短纤维增强橡胶复合材料作为高性能橡胶制品制造的关键复合材料之一,已在许多领域引起了重视并得到应用。这种复合材料将短纤维的刚性和橡胶的柔性结合在一起,使材料不

但保持了橡胶独特的高弹性,而且赋予了橡胶制品高模量、高硬度、耐刺穿、抗切割、耐撕裂、耐疲劳、低生热、低压缩变形、抗溶胀和抗蠕变等性能。研究发现,如果短纤维在橡胶基体中适当取向,能进一步提升橡胶制品的性能。

该团队经过多年技术攻关,掌握了短纤维定向取向增强橡胶复合材料挤出成型技术,解决了复合材料在挤出过程中短纤维在橡胶基体中不同方向取向的技术难题。

该技术主要应用于轮胎及橡胶制品产业链,可提高生产效率,降低生产成本和能源消耗,产品使用寿命延长30%左右。

(摘自《中国化工报》,2023-05-04)