

子午线轮胎专用有机硅烷偶联剂

(南京曙光化工总厂)

近年来,随着我国公路建设的稳步推进和汽车制造的升级换代,人们对轮胎的性能提出了更多、更新的要求,一种具有高速行驶、节油、耐磨、舒适、安全等特点的子午线轮胎便应运而生。众所周知,轮胎的滚动阻力与汽车的燃油消耗是直接相关的,一般情况下,普通轮胎的滚动阻力降低 5%~7%,就可以节省燃油 1%。子午线轮胎满足了节省油耗的需求,降低了汽车排出的气体对大气造成的污染。子午线轮胎专用有机硅烷偶联剂为轮胎走向环保、走向绿色化起到了举足轻重的作用。

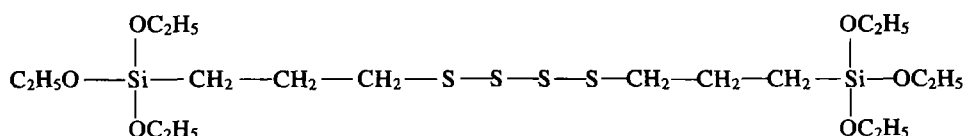
我国硅烷偶联剂的开发是随着子午线轮胎引进技术原材料国产化发展起来的。南京曙光化工总厂自 1989 年就承担了“八五”科技攻关项目;研制和生产 KH-845-4 产品,2000 年又承担了国家项目“年产 6000t 子午线轮胎专用有机硅烷偶联剂”。生产能力为年产 6000t KH-845-4, 4000t SG-SI996, 及 5000t RSI-B。该项目已于 2001 年 10 月全面竣工,并于 2001 年获国家石油和化学工业科技进步一等奖,2002 年荣获国家科技进步二等奖。目前我厂生产的硅烷偶联剂在生产规模、产品质量和生产工艺上均达到国际先进水平,产品行销世界各地(如:法国米其林轮胎公司等全球著名的企业)。

子午线轮胎胎面胶中加入适当的白炭黑代替炭黑,可以改善子午线轮胎的动态生热性能,降低轮胎的滚动阻力和滞后损失。但是,由于白炭黑

比炭黑粒子小、表面积大,所以粒子之间相互聚集的趋势就更大。其次,白炭黑表面的硅醇基间的作用很强,会干扰硫黄的硫化过程,削弱橡胶与填料之间的相互作用,而使白炭黑粒子周围胶料的交联密度变小。

硅烷偶联剂是改进白炭黑和其它非黑色填料表面化学特性的有效活性剂。它与填充剂表面的硅醇基反应生成强键,并且它含有能在硫化过程中与橡胶连接的官能团,使硅烷分子一端的白炭黑与另一端的聚合物产生化学“偶联”,最终产生较多的填充剂聚合物键,提高胶料的定伸应力和拉伸强度,改善耐磨性。对填充剂表面进行改性,也改善了填充剂的浸润性和分散性,减弱了其获取硫化体系配合剂的趋势。同时,改性白炭黑使填充剂网络引力减小,因而降低了胶料粘度并改善了胶料加工性能。使用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行改性,也可降低相邻白炭黑颗粒的亲合力,若使用足量的硅烷偶联剂对白炭黑进行改性,几乎可以完全消除白炭黑网络的形成趋势。

从硅烷偶联剂 KH-845-4 结构式中可以看到,较长且具有柔性的硫键能改善胶料的动态性能,但是,含有这些硫键的偶联剂分子大,在混炼过程中需要较长的时间和较高的温度才能与白炭黑填料进行充分的反应,而混炼温度超过 170℃ 会导致四硫化物基团早期分解,产生不利反应。在既有炭黑又有白炭黑的胶料中,一般采用 KH-845-4 质量分数为 0.50 的 RSI-B (以炭黑为



硅烷偶联剂 KH-845-4

表 硅烷偶联剂 KH-845-4 用量对胶料性能的影响

项 目	硅烷偶联剂 KH-845-4 用量/份									
	0		0.5		0.75		1.5		3.0	
硫化仪数据(143℃)	1.030		0.700		0.730		0.370		0.610	
硫化时间 143℃/min	20	30	20	30	20	10	20	10	20	10
邵尔 A 型硬度/度	55	55	56	56	57	57	58	58	59	59
300%定伸应力/Mpa	8.9	8.5	9.3	9.3	9.9	9.5	10.5	10.8	11.1	11.3
拉伸强度/Mpa	27.1	25.7	27.8	26.4	27.0	26.6	25.6	28.7	28.9	27.9
扯断伸长率/%	56.0	56.5	57.0	55.0	55.0	55.0	56.0	55.5	57.0	54.0
扯断永久变形/%	35	33	35	32	32	32	32	30	35	33

载体)做偶联剂。目前有一种新型二硫硅烷偶联剂 SG-SI996,有替代四硫硅烷偶联剂 KH-845-4 的趋势。在较高密炼温度下,其稳定性要比 KH-845-4 更佳,并可以在较高温度、较短时间内完成偶联剂——白炭黑之间的反应。而过去的多硫化合物在高于 150℃ 的高温混合过程中,容易脱硫形成游离硫,游离硫的出现使得该高温混合过程产生硫化效果,导致橡胶混合体系凝胶化,降低了体系的流变性,导致加工性能的严重下降;但若混合温度过低,又会导致白炭黑表面的硅醇基团和硅烷偶联剂反应不完全,致使补强效果不足,白炭黑在橡胶中的分散性也不好,而且白炭黑表面的硅醇基团与硅烷偶联剂反应生成乙醇不能被完全蒸发,残余的乙醇在挤出过程中会形成气泡。因此,过去在使用硅烷偶联剂与白炭黑补强时,必须在 150℃ 下多步混合,这样势必造成了生产效率的下降。

因此,硅烷偶联剂 KH-845-4 和 SG-SI996 产品优异的物化性能和加工性能,不仅提高了橡胶产品的物理性能,而且降低了橡胶产品的生产成本,目前已受到众多轮胎公司广泛关注。

硅烷偶联剂的用量对胶料的物理性能有一定

的影响(见表)。如果硅烷偶联剂用量小,胶料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、300%定伸应力和撕裂强度下降,扯断伸长率增大,耐磨性降低,白炭黑中多余的硅醇基团进入橡胶链,降低了白炭黑的补强功能,使硫化胶交联密度减低;硅烷偶联剂的用量为白炭黑用量的 20%,性能改进为最佳;硅烷偶联剂的用量为白炭黑用量的 10%时,硫化胶的耐疲劳性能最好;抗热老化性能受硅烷偶联剂用量的影响很小。

虽然加入硅烷偶联剂有利于白炭黑的分散,但降低了胶料的粘度,在实际生产中第一段混炼的胶料塑性值偏小,胎面挤出时胶料升温高,容易出现锯齿形破边,挤出的胎面表面粗糙,胶料容易焦烧。因此进行大试的时候宜使用密炼机进行三段混炼,第一段混炼由于混炼温度高,使偶联剂与白炭黑表面的硅醇发生脱醇反应,偶联剂与橡胶中的大分子之间发生交联反应,从而改善了白炭黑在混炼胶中的分散,降低了胶料的粘度。在胶料混炼中加入硅烷偶联剂,可以降低胶料粘度,缩短焦烧时间和正硫化时间,增大硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力,选用三段混炼可改善胶料的挤出工艺性能。

(上接第 2 页)

从以上分析预测中可以看出,单台炉生产能力在 2 万 t 以上的湿法造粒炭黑生产线是近几年中国炭黑工业的发展方向,如果按照国外软、硬炭黑 4:6 的要求,我国软质炭黑生产线装置和软质炭黑产品仍是薄弱环节,目前我国软质炭黑生产能力只有 16.7 万 t,预计 2002 年 48 万 t 湿法

炭黑产量中应需求软质湿法炭黑 19.2 万 t,可见单炉能力在 2 万 t 以上的软质湿法炭黑生产装置是我国近几年发展方向。软质湿法炭黑产品质量在国内一些企业中仍存在问题,应加强技术改造能力,使之产品达到用户的要求。而单台炉低于 1 万 t 以下的干法造粒炭黑生产线将是国家近几年逐步淘汰的落后装置。