

# 使用SureMixS6提高高硅轮胎胎面胶的工艺稳定性

20世纪50年代，二氧化硅首次作为填料进入弹性体，当时它被用于鞋底。到了20世纪70年代，随着二氧化硅开始在重型卡车轮胎、乘用车轮胎、发动机悬置、垫片和其他橡胶制品中进行测试，其用途迅速扩大。这种扩大是由于越来越多的信息证明二氧化硅具有增加黏附性、降低热积聚和增加抗撕裂性的能力。直到20世纪90年代初，米其林公司才以商业上可行的方式证明，沉淀二氧化硅和硅烷在轮胎胎面胶中的组合可以降低滚动阻力，提高湿牵引力。通过提高湿牵引力来提高燃油经济性的目标越来越高，这使得轮胎胶料中需要非常高水平的二氧化硅，也带来了新的工艺挑战。除了二氧化硅负载量更高和二氧化硅-硅烷体系所需的反应性混炼带来的加工性挑战外，优化胶料性能的需求也引发了围绕高负载二氧化硅胶料的大量研究。克服加工挑战并提高储存稳定性同时优化胶料性能的有效方法是使用增强性能和加工性的添加剂，如SureMixS6。

SureMixS6是总部位于俄亥俄州克利夫兰市的PolymerSolutionsGroup的注册商标。PolymerSolutions集团生产专有聚合物添加剂、分散剂和脱模剂，用于橡胶、塑料和工程木材行业。公司致力于开发可降低成本、减少浪费和温室气体排放，同时具有卓越性能的产品。SureMixS6是一种专有的功能性加工助剂，设计时考虑到了可持续性和性能，专为轮胎行业开发。通过减少废料和废弃物来提高可持续性，是SureMixS6开发过程中不可或缺的一部分。正如之前所证实的那样，SureMixS6可以减少轮胎生产过程中的能耗，产生更少的废料和挥发性有机物，提高车辆燃油效率并延长使用寿命。本文介绍了SureMixS6如何帮助减轻混炼过程中的延迟所带来的不利影响，以及如何通过高温硅烷化提高胶料性能。

## 1 材料

除非另有说明，所用材料均从供应商处获得，供实验室使用。合成橡胶BunaVSL-4526-2HM和BunaCB24（高顺式-BR）来自Arlanxeo。使用的二氧化硅为Zeosil1165MP，来自苏威公司。VstearinSA10（硬脂酸）购自Vantage。硅烷Si-69从赢创订购。Extensoil1996（TDAE）购自Repsol。本研究使用的炭黑是来自BirlaCarbon的N234。Duslo公司生产的Dusantox6PPD（N-[4-甲基戊烷-2-基]N-苯基苯-1,4-二胺）被用作抗氮剂/抗氧化剂。氧化锌从Zochem公司获得。WestcoCBS（N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺）购自WesternReserveChemical公司。硫磺购自S.F.Sulfur。Akrochem的Akrowax5050、SureMixS6和FlowsperseRD-5045（DPG75%）（二苯基胍）均为PolymerSolutionsGroup生产的产品。

混料在FarrelTecnolabBR1600班伯里密炼机上进行，密炼机有一个1.6L的混炼室。研磨在Farrel双辊开炼机上进行，并配有水冷装置。使用AlphaTechnologiesRPA2000橡胶工艺分析仪，利用黏度、弹性和二氧化硅分散性（佩恩效应）对胶料的加工性和二氧化硅分散性（未硫化G'和未硫化 $\tan\delta$ ）进行表征。在100℃、15%应变和0.8Hz的条件下进行了可操作性测试。佩恩效应是在70℃、应变从0.28%到25%的范围内诱导絮凝后测量的。使用TechProtensiTech+获得拉伸数据。动态机械分析（DMA）是在TA仪器公司的RSA-G2上进行的，数据采集采用的是应变扫描方式，应变范围从0.01%到32%，扫描频率为10Hz，保持温度恒定为60℃。

## 2 方法

这些高硅（100份）胶料共混炼了四次。在最后一次混炼中加入了硫化剂（表1）。除硅烷化温度外，所有混炼均在班伯里密炼机中以相同的程序进行：普通混炼程序温度为150℃，高温硅烷化混炼程序温度

表1 针对四道工序、含二氧化硅100份的轮胎胎面配方所编写的模型配方

模型配方	对照组	对照组-HT	2S6	2S6-HT	6S6	6S6-HT
第一次硅烷化			2min, 温度为150°C或170°C (高温)			
丁纳橡胶VSL-4526-2HM	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25
丁腈橡胶CB24高顺式-BR	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
二氧化硅1165MP	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
SureMixS6	-	-	2.00	2.00	6.00	6.00
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硅烷 (Si-69)	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
TDAE油	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
5050蜡	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
二次硅烷化			2min, 温度为150°C或170°C (高温)			
二氧化硅1165MP	30	30	30	30	30	30
硅烷 (Si-69)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
TDAE油	5	5	5	5	5	5
第三道工序						
N234	5	5	5	5	5	5
6PPD	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
最后一道工序						
硫磺	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
75%DPG (FlowSpurseRD-5045)	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67

为170°C。第一道工序(P1)颠倒装料,以90r/min的速度混炼。在达到硅烷化温度之前进行两次扫描。然后,通过调节搅拌器的转速来控制剪切加热,使批次在硅烷化温度下在搅拌器中保持2min。然后将混炼物从密炼机中取出,使用双辊开炼机进行冷却和压片。第二道工序(P2)与第一道工序相同,但混炼速度较低,为每分钟70转。在硅烷化温度下搅拌两分钟后,将胶料从搅拌器中取出并进行研磨。第三道工序(P3)也是颠倒混炼;密炼机设定为70r/min。混炼过程进行到一半时进行一次扫频,所有胶料在150°C时落下并立即进行研磨。在最后一道工序(FP)中,将硫化物夹在P3的浆料之间,以60r/min的速度混炼。在混炼的半途进行一次扫频,所有胶料在110°C下下料,然后立即进行研磨。

### 3 开炼过程

混炼后,直接在水冷双辊开炼机上研磨约两分钟。开始时将胶料碾磨得较薄,以均匀并冷却该批次胶片,在将其移出开炼机之前,对开炼机进行调整,以便在从开炼机移出胶片时制备较厚的薄片。

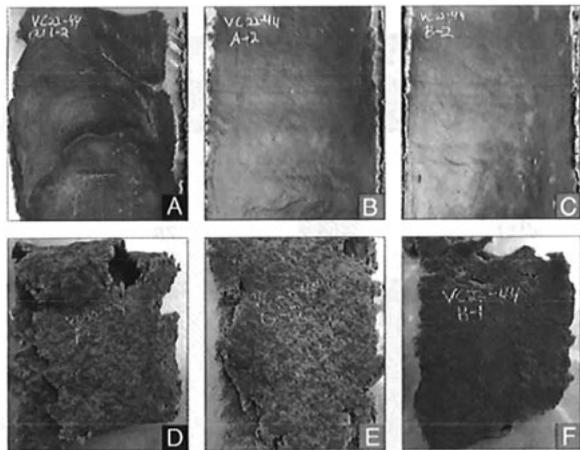
### 4 结果和讨论

SureMixS6是一种工艺添加剂,可在温度升高或模拟工艺延迟的情况下帮助保护胶料。影响硅烷化过程的因素很多,从使用的二氧化硅和硅烷类型到与其

他胶料成分的相互作用;但在混炼过程中硅烷化的主要驱动因素是时间和温度。温度对混炼过程中硅烷化反应的程度有很大影响,因此会影响二氧化硅的絮凝以及成品胶料的机械和黏弹性特性。

按照表1中列出的模型配方,使用一系列添加剂加入高硅轮胎胎面胶料,以研究在硅烷化温度升高时对工艺稳定性的影响。在常温硅烷化(150°C)或高温硅烷化(170°C)条件下,对三种不同添加量的SureMixS6进行了测试。在没有添加剂的情况下,这种标准的四工序100份硅橡胶胶料很难混炼,而且加工大多数在高温下硅烷化的胶料都很困难。硅烷化温度为150°C、不含任何添加剂的对照组(对照组)从Banbury密炼机倒出时呈碎屑状(图1)。在第一和第二道工序中,这种混炼物很难研磨,因为它没有条带,而且很黏稠;在最后一道工序中,它非常黏稠。对对照组(对照组-HT)进行高温硅烷化(170°C)后,第一道工序后的颗粒呈碎屑状,第二道工序后像沙子一样从密炼机中掉落。由此产生的混炼物很难研磨,但确实能聚集在一起(图1D)。随着SureMixS6添加量的增加,研磨变得更容易,这符合预期,因为SureMixS6是一种经过验证的橡胶功能性加工助剂。在150°C下混炼和开炼含有2份SureMixS6(2S6)的胶料时没有出现任何问题;然而,在170°C下硅烷化2份SureMixS6(2S6-HT)时,胶料略有发皱,但在混炼后研磨效果良好。不出所料,硅烷化温度为150°C

(6S6) 或170℃ (6S6-HT) 的6份SureMixS6不会出现问题。Sure-MixS6的添加量越高, 在高温硅烷化过程中的加工性和保护性就越好。如果不添加SureMixS6, 对照组几乎无法混炼。



(A) 对照组, 150℃ (B) 2份 SureMix S6, 150℃  
(C) 6份SureMix S6, 150℃ (D) 对照组 HT, 170℃  
(E) 2份SureMix S6HT, 170℃ (F) 6份SureMix S6 HT, 170℃

图1 研磨后的P2胶料

添加SureMixS6作为加工助剂的益处可从图1的定性和图2的定量中看出。图1中对照组 (A)、2S6

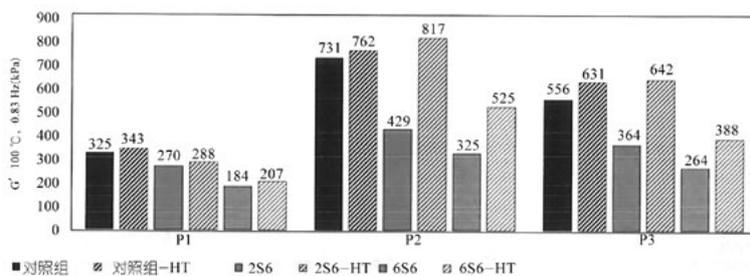


图2 100℃、15%应变和0.8Hz条件下模型胶料的未硫化黏度; 样品含有2份SureMixS6或6份SureMixS6, 并在150℃或170℃下进行硅烷化

最后一道工序 (图3) 产生了预期内但有趣的结果: 在两种硅烷化温度下, 混炼料中添加的SureMixS6越多, 黏度就越低。2S6的未硫化G'比对照组低近100kPa, 在适当的可加工性范围内。6S6-HT的未硫化G'低于2S6, 仅比6S6高~50kPa。这些较低的黏度相当于降低了混炼过程中的能耗, 并有可能加快挤出速度和降低能耗。通常情况下, 高温硅烷化会导致高黏度和加工不良; 但添加SureMixS6后, 胶料可保持原有黏度。高温硅烷化研究表明, 温度会影响硅烷化的程度。硅烷化程度的提高意味着二氧化硅在胶料中的分散性得到改善。未硫化的tanδ是模具膨胀和挤

(B) 和6S6 (C) 在正常硅烷化温度下的视觉差异, 对照组 (A) 和含有SureMixS6的两种混炼物之间比B和C之间更明显。图1中的对照组-HT (D) 和2S6-HT (E) 表面都非常粗糙, 从Banbury密炼机上掉落时呈碎屑状/粉状。D很脆, 几乎不需要人工操作就会剥落。虽然E也是从班伯里密炼机掉落时呈碎屑状, 但研磨后的产品更有凝聚力和结构性。6S6-HT(F)是唯一一种经过高温硅烷化处理的胶料, 在处理时不会碎裂、不会黏在开炼机上, 也不会过脆。

从P2的未硫化G'数据 (图2) 可以验证在混炼和研磨过程中观察到的视觉差异。在第二次硅烷化 (P2) 后, 加工变得更加困难, 这可以从添加第二次二氧化硅导致的未硫化G'值增加中看出。在150℃下进行硅烷化的数据显示, 与对照组相比, 添加2份和6份的SureMixS6会使黏度分别下降300kPa和400kPa。P2中的高温硅烷化黏度虽然与对照组和2S6-HT相似, 但6S6-HT的黏度却比对照组低200kPa以上, 甚至低于150℃硅烷化对照组。所有胶料的P3未硫化G'都有所下降, 其中6份SureMixS6混炼物的最低, 为264kPa。6S6-HT的黏度与2S6相似, 表明即使在硅烷化过程中暴露于高温下, 其性能也能保持不变。

出质量的指标, 数值越大, 挤出质量越高, 模具膨胀也越小。添加SureMixS6后, 未硫化的tanδ会随着SureMixS6添加量的增加而增加; 这将提高挤出质量和尺寸一致性。

佩恩效应是指黏弹性存储模量的应变依赖性。由于它是胶料中填料-填料相互作用的一种测量方法, 因此可用于测量二氧化硅在胶料中的分散性。在低应变水平下, 复合存储模量主要由填料与填料之间的相互作用决定。高、低应变模量可能是二氧化硅在胶料中分散不良或絮凝的结果。加入硅烷可改变二氧化硅表面的极性, 有助于改善分散性, 从而减少二氧化硅

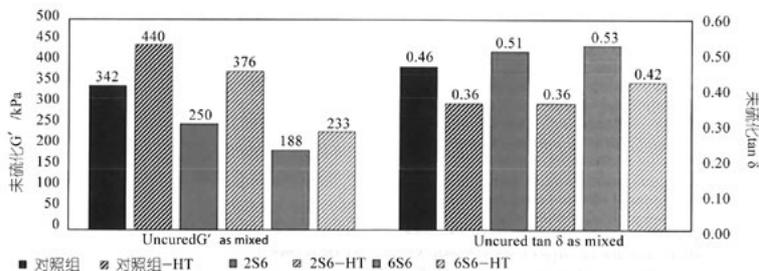


图3 在RPA上进行最后一道加工的加工性数据；数据是在100℃、15%应变和0.8Hz条件下获得的

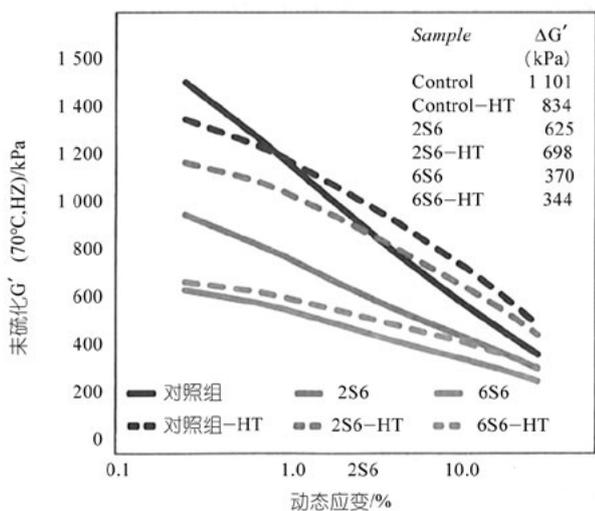


图4 1Hz和70℃下RPA的未硫化佩恩效应

的絮凝。正如“物以类聚，人以群分”，二氧化硅是极性的，橡胶是非极性的，因此硅烷化会有帮助。在图4中，对照组显示出二氧化硅絮凝程度高或二氧化硅分散性差所产生的高佩恩效应，以70℃和1Hz时的未硫化G'相对于动态应变的斜率陡度来衡量。 $\Delta G'$ 即低应变和高应变G'之间的差值，可用作分散或波动的测量值； $\Delta G'$ 值越低，表明分散性越好。经过高温硅烷化的胶料Control-HT的斜率更平缓，即佩恩效应更低，表示二氧化硅分散性更好。G'曲线的上移表明，由于高温硅烷化导致硅烷交联预焦化，整体黏度较高。这也表现在未硫化的tan $\delta$ 值较低，以及第二道工序后从班伯里密炼机滴下的砂状外观胶料。虽然较高温度的硅烷化有助于分散，但没有人会混炼一种会导致产品难以处理、黏度增加和机械强度降低的胶料。

硅烷化温度的升高会导致佩恩效应的减弱，分散度在达到130℃后趋于稳定。这是因为135~150℃通常是聚合物变质前硅烷化的最高温度。SureMixS6可将硅烷化温度提高到170℃，从而扩大更高水平硅烷化的优势。高温硅烷化提高了硅烷化程度，有助于限制二氧

化硅的絮凝。2S6的佩恩效应明显降低；它还改善了二氧化硅的分散性并降低了黏度。高温硅烷化后，黏度增加，但与对照组相比，佩恩效应表现出了更高的分散性。

低添加量的SureMixS6有助于减少二氧化硅的絮凝；然而，高添加量的SureMixS6在低硅烷化温度和高硅烷化温度下都有更大的改善。黏度的降低与添加任何SureMixS6后佩恩效应的降低相关。虽然对照组在170℃时无法加工，但添加2份的SureMixS6改善了加工性，并有助于降低佩恩效应。添加6份的SureMixS6可显著改善加工性、低黏度和低佩恩效应，与所采用的硅烷化温度无关。这些数据有助于支持SureMixS6是一种功能性加工助剂假设，它有助于分散二氧化硅，并在暴露于高温时保持胶料的机械性能。

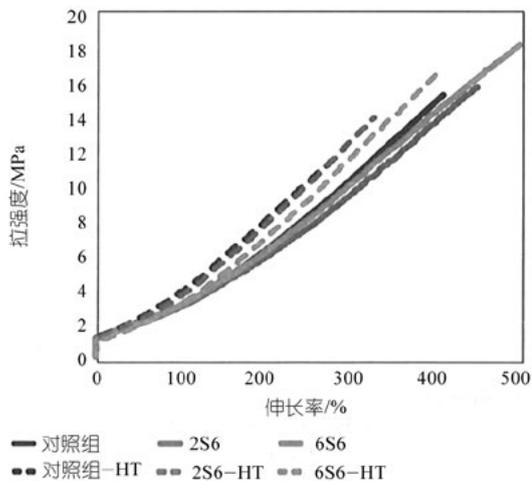


图5 普通硅烷化和高温硅烷化后胶料的拉伸强度

加入SureMixS6后，由于二氧化硅微分散性的改善，拉伸强度得到提高（图5）。SureMixS6的添加量越高，性能也会进一步改善。6S6的拉伸强度比2S6高，而2S6又比对照组更坚韧。经过高温硅烷化的对照组在没有添加SureMixS6的情况下拉伸强度明显降低。高温硅烷化（图5）既提高了模量，又大幅降低了伸长

率；这将导致废料无法使用。SureMixS6的保护作用随添加量的增加而增加。此外，2份的SureMixS6还有助于在高温下保持机械性能。此外，6份的SureMixS6不仅能在硅烷化温度较低时最大程度地提高强度，而且在温度较高时，其机械性能与对照组相当。

这项研究中最有趣的观察结果之一是SureMixS6与硅烷化温度升高相结合对滞后的影响。所有样品的硫化条件相同：160℃以及20分钟。选择的DMA测试条件为10Hz、60℃，接近以100kph速度行驶的乘用车轮胎胎面的稳态温度和变形频率。SureMixS6和较高的硅烷化温度都会降低 $\tan\delta$ ；将两者结合使用可使测得的 $\tan\delta$ 最低。从对照组到对照组-HT，胎面回弹率有所下降，但由于加工性和物理性能都受到影响，因此这种配方并不可行。经过高温硅烷化处理后，2S6-HT的滞后比2S6低5%。根据以往的性能和加工性改进趋势，将SureMixS6增加到6份后，滞后现象明显降低。6S6的滞后比对照组低13%。

高温硅烷化后，6S6-HT的滞后比对照组低23%，比6S6和2S6-HT低12%。在胶料中添加SureMixS6可提高加工性能，并将滞后降低到同类最佳水平。SureMixS6与高温硅烷化的结合将为性能设定一个新的基准：配制无损配方。

## 5 结论

从历史上看，提高硅烷化温度可降低佩恩效应，因为硅烷化程度提高，二氧化硅的分散性也得到改善；不幸的是，由此产生的胶料可能无法加工。在混炼过程中，或在轮胎生产过程中的下游，如果出现意外，会导致混炼物保持在不理想的温度，这会影响到胶料的加工性能和性能。添加量低至2份的SureMixS6可减轻因暴露在150℃以上的温度下而对胶料造成的负面影响。

本研究通过在轮胎胎面模型配方中分别添加0份、2份和6份的SureMixS6，利用高温硅烷化模拟了工业生产过程中的不稳定性。结果表明，SureMixS6有助于保持高温硅烷化后胶料的未硫化 $G'$ ，从而保持其加工性能。此外，SureMixS6还提高了抗张强度，其中含有6份SureMixS6的两种胶料的抗张强度最佳。添加SureMixS6后，二氧化硅的絮凝性降低，尤其是在6S6中，通过佩恩效应的降低可以观察到这一点。由于二氧化硅分散性的改善，2S6-HT和6S6-HT的滞后分别比对照组低13%和23%；这一显著降低可减少轮胎滚动

阻力，从而提高汽车的能效。

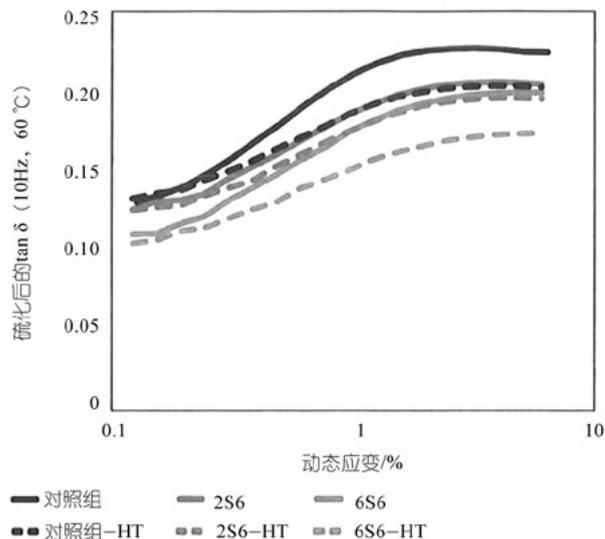


图6 DMA在10Hz和60℃下拍摄的所有六种胶料的滞后现象

SureMixS6在设计时就考虑到了可持续发展，它使用100%的生物碳，超过80%的原材料是可再生的。更重要的是，它可以帮助轮胎生产商减少碳足迹，同时提高轮胎性能、耐用性和安全性。由于在正常硅烷化温度下黏度降低（图2和图3），SureMixS6有助于降低轮胎生产的总能耗。在较高的硅烷化温度下，它有助于保护胶料，从而减少废品和浪费。在正常硅烷化温度和高温硅烷化温度下，滞后性都得到了改善。高温硅烷化进一步提高了硅烷化程度，改善了二氧化硅的分散性，显著减少了滞后现象（图6）。这些数据证明，SureMixS6是一种领先的功能性工艺助剂，可用于防止产生废品，因为它能保护在生产过程中不慎暴露在高温下的胶料。除了使用SureMixS6来保护胶料免受意外暴露于高温之外，还可以通过采用有目的的高温硅烷化来达到以前无法达到的性能水平。

可持续发展的优势在于减少了混炼和加工橡胶所需的能源，从而降低了轮胎制造商的碳足迹。SureMixS6的优势远不止轮胎生产，因为与轮胎有关的碳排放约75%至80%是在车辆运行过程中产生的。减少滞后可提高燃油效率，进一步减少轮胎在车辆运行过程中的碳足迹。根据USTMA的数据，燃料效率提高1%至2%，美国每年的二氧化碳排放量将减少1775万吨。

译者：章羽

原文：RUBBER WORLD No.4/2023, by Gabriel N.

Short, Polymer Solutions Group