

硫化体系和混炼工艺对胶料玻璃化温度的影响研究

陈生¹, 江俊¹, 陈波宇¹, 白浩¹, 贺灵皓²

[1. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 大家材料科技(上海)有限公司, 上海 200233]

摘要: 研究不同硫化体系和混炼工艺对胶料玻璃化温度(T_g)的影响。结果表明:随着硫化剂用量的增大,多硫键和双硫键比例减小,单硫键比例增大,胶料的 T_g 明显上升;随着硫黄用量减小、促进剂用量增大,胶料的多硫键和双硫键比例减小,胶料的 T_g 呈下降趋势;混炼时间较短时,胶料的 T_g 随混炼时间延长而下降;随着混炼时间的进一步延长,胶料的 T_g 有上升的趋势。

关键词: 胶料;玻璃化温度;硫化体系;混炼工艺

中图分类号: TQ333.1; TQ333.2; TQ340.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)04-0234-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.04.0234



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在设计轮胎胶料配方时,胶料的玻璃化温度(T_g)是设计的第一要素,通过调节胶料的 T_g ,以达到轮胎湿地抓着力、滚动阻力和耐磨等性能的平衡,同时使轮胎适应不同气候条件使用^[1-4]。

对胶料 T_g 影响最大的因素是不同 T_g 的材料用量,胶料的最终 T_g 可以通过福克斯方程进行计算得出,但在实际对胶料进行测试时发现,胶料 T_g 的实测值与通过福克斯方程计算得出的理论值有一定的差距。

排除不同测试方法之间的差异,本工作主要研究不同硫化剂用量、硫化体系以及混炼工艺对胶料 T_g 的影响。

1 实验

1.1 原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2438-2HM,阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中石油股份有限公司大庆石化分公司产品;白炭黑,牌号1165MP,索尔维化工(上海)有限公司产品;硅烷偶联剂TESPT,景德镇宏柏化学科技有限公司产品;硅烷偶联剂OTES,荆州江汉精细化工有限公司产品;环保操作油TDAE,宁波汉圣化工有限公司产品;其余原材料

均为市售工业级产品。

1.2 配方

1.2.1 不同硫化剂用量

在相同的配方体系下,对比不同硫黄和促进剂用量对胶料 T_g 的影响,为了消除含硫硅烷偶联剂(如TESPT, TESP等)中硫原子对硫化产生的影响,配方中选用不含硫的硅烷偶联剂,即正辛基三乙氧基硅烷(OTES),同时为了消除硅烷化反应速率不同造成的影响,OTES过量使用,用量为白炭黑用量的25%。具体配方组成见表1。

表1 不同硫化剂用量配方

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
10%充油硫黄	1.4	2.8	4.2	5.6	7.0	8.4	9.8
促进剂CBS	1.7	3.4	5.1	6.8	8.5	10.2	11.9

注:配方其余组分和用量为SSBR 103.1, BR 25, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, 白炭黑 80, 硅烷偶联剂OTES 20, 环保操作油TDAE 4.5, 促进剂DPG 2。

1.2.2 不同硫化键型

在相同的配方体系下,改变硫黄和促进剂的配比,从而改变配方中不同硫化键型比例,对比不同硫化键型比例对胶料 T_g 的影响。具体配方组成见表2。

1.2.3 不同分子量

在相同的配方体系下,采用不同的混炼工艺对胶料进行加工,进而改变配方中橡胶的分子量,对比不同分子量对胶料 T_g 的影响。配方

作者简介: 陈生(1990—),男,浙江杭州人,中策橡胶集团股份有限公司工程师,学士,主要从事半钢子午线轮胎原材料开发及配方研发工作。

E-mail: zhejunsheng@126.com

表2 不同硫化键型配方 份

组 分	配方编号			
	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
10%充油硫黄	2.3	1.8	1.3	0.8
促进剂CBS	2.3	3.0	3.7	4.4

注:配方其余组分和用量为SSBR 103.1, BR 25, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, 白炭黑 80, 硅烷偶联剂TESPT 6.4, 环保操作油TDAE 4.5, 促进剂DPG 2。

12[#]—19[#]的组成如下:SSBR 96.3, BR 30, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 白炭黑 70, 硅烷偶联剂OTES 10, 环保操作油TDAE 10, 防老剂4020 1.5, 10%充油硫黄 1.7, 促进剂DPG 2, 促进剂CBS 1.7。

1.3 主要设备和仪器

SK-160型开炼机和25 t平板硫化机, 上海橡胶机械制造有限公司产品; PHM-2.2型1.8 L密炼机, 璧宏机械工业股份有限公司产品; VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪, 日本UESHIMA公司产品; DSC-1型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士梅特勒公司产品; Agilent 1260型高温凝胶渗透色谱(GPC)仪, 北京普立泰科仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料的混炼分两段进行, 一段混炼在密炼机中进行, 二段混炼在开炼机上进行。

一段混炼转子转速为50 r·min⁻¹, 转子的温控水温度设定为60℃, 填充因数为0.7。密炼机温度达到60℃开始混炼→加入所有生胶→30 s时加入2/3的白炭黑和所有小料→60 s时加入剩余白炭黑→密炼机温度上升至95℃, 加入操作油→密炼机温度上升至130℃, 升降压砣一次→清扫→密炼机温度上升至148℃时, 通过调节转子转速, 使密炼机温度保持在148℃进行硅烷化反应, 配方1[#]—11[#]胶料的恒温时间为60 s, 配方12[#]—19[#]胶料的恒温时间分别为0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 10 min→排胶。

二段混炼工艺: 加入一段混炼胶→硫黄和促进剂→左右切割各3次→手动交替打卷和三角包各5次→出片→室温下放置24 h, 采用无转子硫化仪测定混炼胶的硫化曲线, 温度为160℃。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160℃×(t₉₀+2 min)。

为了提高试验重现性, 对每个配方进行3次试验, 所有的检测数据取3次试验的平均值。

1.5 性能测试

1.5.1 DMA分析

选用拉伸模式, 对试样从低温(-50℃)到高温(80℃)进行温度扫描, 测试条件: 频率 12 Hz, 初始静态应变 7%, 动态应变 ±0.25%, 升温速率 2℃·min⁻¹。

1.5.2 DSC分析

对试样从低温(-110℃)到高温(30℃)进行扫描, 升温速率为20℃·min⁻¹, 氮气气氛。

1.5.3 GPC分析

色谱柱为PLgel MiniMixed B×2, 溶剂为四氢呋喃(含稳定剂BHT)。

1.5.4 化学探针法分析S—S键型

(1) 取10 mm×10 mm×1 mm尺寸样品, 采用80 mL环己烷溶剂暗处浸泡48 h, 取出迅速擦除表面多余的环己烷, 称量样品质量(W₁), 100℃下干燥8 h后冷却至室温, 称量样品质量(W₂)。

(2) 取步骤1干燥后样品, 添加80 mL环己烷溶剂, 暗处浸泡16 h后倒出环己烷。添加80 mL浓度为0.4 mol·L⁻¹的丙硫醇哌啶环己烷溶液, 暗处浸泡4 h, 用环己烷清洗2次后称溶胀后的样品质量(W₃), 100℃干燥8 h后冷却至室温, 称量样品质量(W₄)。

(3) 取步骤2干燥后样品, 添加80 mL浓度为0.9 mol·L⁻¹的丙硫醇哌啶溶液, 暗处浸泡28 h。用50 mL环己烷清洗瓶中的样品2次后, 称量溶胀后的样品质量(W₅), 100℃干燥8 h后冷却至室温, 称量样品质量(W₆)。

各种S—S键型按如下公式计算:

$$Q_1 = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (1)$$

$$Q_2 = (W_3 - W_4) / W_4 \quad (2)$$

$$Q_3 = (W_5 - W_6) / W_6 \quad (3)$$

$$A = 1 / Q_1^2 \quad (4)$$

$$B = 1 / Q_2^2 \quad (5)$$

$$C = 1 / Q_3^2 \quad (6)$$

$$V_1 = (A - B) / A \times 100\% \quad (7)$$

$$V_2 = (B - C) / A \times 100\% \quad (8)$$

$$V_3 = C / A \times 100\% \quad (9)$$

式中, Q₁, Q₂和Q₃分别为第1, 2和3次溶胀干燥后质量减小率, V₁, V₂和V₃分别为胶料的多硫键、双硫键和单硫键比例。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂用量的影响

不同硫化剂用量胶料的 T_g 如表3所示。

表3 不同硫化剂用量胶料的 T_g °C

配方编号	测试方法	
	DMA	DSC
1 [#]	-26.41	-40.07
2 [#]	-23.91	-37.57
3 [#]	-20.29	-33.70
4 [#]	-15.98	-28.14
5 [#]	-11.12	-23.96
6 [#]	-6.59	-20.42
7 [#]	-2.24	-16.99

从表3可以看出,随着硫化剂用量的增大,胶料的 T_g 呈上升趋势,且上升程度非常明显。这是因为随着硫黄和促进剂用量的增大,产生的化学交联增多,橡胶分子链的柔顺性下降,链段活动能力下降,从而导致胶料 T_g 上升。

采用化学探针法测量并计算不同配方胶料的S—S键型比例,结果如表4所示。

表4 不同硫化剂用量胶料的S—S键型比例 %

配方编号	S—S键型		
	多硫键	双硫键	单硫键
1 [#]	58.25	35.15	6.60
2 [#]	52.78	28.52	18.70
3 [#]	46.57	24.21	29.22
4 [#]	45.14	23.11	31.75
5 [#]	44.94	22.80	32.26
6 [#]	42.31	22.15	35.54
7 [#]	42.28	21.36	36.36

从表4可以看出,随着硫黄和促进剂用量的增大,胶料S—S键型中的多硫键和双硫键比例减小,单硫键比例增大。这是因为虽然硫黄和促进剂的用量是等比例增大的,但是促进剂的效率高于硫黄成键效率,导致等比例增大硫黄和促进剂的用量后,促进剂的“量”相较于硫黄过多,配方的硫化体系从半有效硫化体系向有效硫化体系倾斜,从而导致胶料中S—S键型中的多硫键和双硫键比例减小,单硫键比例增大。

2.2 硫化键型的影响

不同硫化剂配比胶料的 T_g 和S—S键型比例分别如表5和6所示。

从表5和6可以看出,随着硫黄用量减小、促进剂用量增大,胶料的多硫键和双硫键比例减小,单

表5 不同硫化剂配比胶料的 T_g °C

配方编号	测试方法	
	DMA	DSC
8 [#]	-38.75	-51.72
9 [#]	-38.99	-52.49
10 [#]	-39.48	-53.58
11 [#]	-40.46	-54.40

表6 不同硫化剂用量胶料的S—S键型比例 %

配方编号	S—S键型		
	多硫键	双硫键	单硫键
8 [#]	52.10	37.22	10.68
9 [#]	41.68	33.76	24.56
10 [#]	27.56	26.77	45.67
11 [#]	13.77	13.79	72.44

硫键比例增大,胶料的 T_g 呈下降趋势。这是因为C—C键的柔顺性高于S—S键,当多硫键和双硫键转换为单硫键时,可以认为是S—S键被C—C键替代,从而导致橡胶分子链的柔顺性上升,链段活动能力上升,胶料的 T_g 下降。

2.3 分子量的影响

采用GPC对不同混炼工艺的胶料进行数均分子量($\bar{M}_n$)和重均分子量($\bar{M}_w$)测试,结果如表7所示。

表7 不同混炼工艺对胶料分子量的影响

配方编号	$\bar{M}_n / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{M}_w / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
12 [#]	261	755	2.89
13 [#]	237	653	2.76
14 [#]	219	624	2.85
15 [#]	208	610	2.93
16 [#]	198	593	2.99
17 [#]	195	584	2.99
18 [#]	207	577	2.79
19 [#]	181	520	2.87

从表7可以看出,随着胶料混炼时间的延长,胶料的分子量呈下降趋势,这是由于长时间的高温混炼导致橡胶的分子链降解断裂。

不同混炼时间胶料的 T_g 如表8所示。

从表8可以看出:在混炼时间较短的情况下,胶料的 T_g 随着混炼时间的延长而下降;随着混炼时间的进一步延长,胶料的 T_g 有上升的趋势。这是因为初始混炼时,胶料中的白炭黑和硅烷偶联剂的硅烷化反应尚未很好地进行,这导致部分白炭黑絮凝在一起,限制了分子链的运动,降低了分子链的柔顺性;随着混炼时间的延长,白炭黑与硅烷偶

表8 不同混炼时间的胶料 T_g /°C

配方编号	测试方法	
	DMA	DSC
12 [#]	-30.0	-34.1
13 [#]	-30.4	-35.2
14 [#]	-30.5	-39.2
15 [#]	-30.8	-41.7
16 [#]	-31.4	-42.9
17 [#]	-30.6	-41.9
18 [#]	-32.0	-42.5
19 [#]	-31.2	-40.6

联剂的硅烷化反应变得充分,白炭黑的絮凝作用下降,被白炭黑限制的分子链得到了释放,分子链的柔顺性上升,因此胶料的 T_g 下降。

随着混炼时间的进一步延长,白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应已经趋于充分,并不能进一步降低白炭黑的絮凝作用,此时胶料分子链的降解与支化程度变成了影响胶料 T_g 的主要因素,随着混炼时间的延长,胶料的分子量减小,支化程度增大,胶料的柔性下降, T_g 上升。

区别于本研究中的其他试验,此部分试验结果在混炼时间较短的情况下,DMA和DSC测试的胶料 T_g 波动较大,这也是硅烷化反应造成的。DSC测试机理为热效应理论,在测试时胶料处于静止状态,不能对絮凝的白炭黑产生破坏,相反DSC的热处理会增进白炭黑的絮凝作用。而DMA的测试机理为力学理论,在测试时胶料处于拉伸-收缩的动态变化中,会对白炭黑的絮凝产生破坏,因此当

白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应未能很好地发生反应时,DMA和DSC测试胶料的 T_g 会产生较大波动。

3 结论

影响胶料 T_g 的因素不仅与胶料中使用的材料有关,还与配方中硫化剂的用量和配比相关,同时配方的混炼工艺,特别是白炭黑配方的混炼工艺也会对胶料的 T_g 产生较大的影响。

本研究结果表明:随着硫化剂用量的增大,多硫键和双硫键比例减小,单硫键比例增大,胶料的 T_g 明显上升;随着硫黄用量减小、促进剂用量增大,胶料的多硫键和双硫键比例减小,胶料的 T_g 呈下降趋势;混炼时间较短时,胶料的 T_g 随混炼时间延长而下降;随着混炼时间的延长,胶料的 T_g 有上升的趋势。

参考文献:

- [1] 任福君. 高性能轿车轮胎胎面材料应用发展趋势[J]. 轮胎工业, 2021, 41 (3): 162-166.
- [2] 赵天琪,周志峰,张志强. 高门尼粘度钕系顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (11): 830-834.
- [3] 高学亮. 基于数字图像相关的汽车轮胎高速滚动力学特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [4] 解佳楠. 新型填料与炭黑、白炭黑的杂化改性及在橡胶中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.

收稿日期: 2021-10-16

Effects of Curing Systems and Mixing Processes on Glass Transition Temperature of Compound

CHEN Sheng¹, JIANG Jun¹, CHEN Boyu¹, BAI Hao¹, HE Jionghao²

[1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 2. Otsuka Material Science and Technology (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 200233, China]

Abstract: The effects of different curing systems and mixing processes on the glass transition temperature (T_g) of the rubber compounds were investigated. The results showed that, with the increase of the amount of curing agent, the proportion of polysulfide bond and double sulfur bond decreased, the proportion of single sulfur bond increased, and the T_g of the compound increased significantly. With the decrease of the amount of sulfur and the increase of the amount of accelerator, the proportion of polysulfide bond and disulfide bond decreased, and the T_g of the compound decreased. When the mixing time was short, the T_g of the compound decreased with the extension of the mixing time. With the further extension of the mixing time, the T_g of the compound tended to increase.

Key words: compound; T_g ; curing system; mixing process