

基于Hansen理论的轮胎用防老剂与橡胶的相容性判定

张梦洁, 宫亭亭, 王慎平, 徐文龙

[浦林成山(青岛)工业研究设计有限公司, 山东 青岛 266042]

摘要: 基于Hansen溶解度参数理论, 通过溶解度参数脚本模拟计算了防老剂4020, 3100和RD与天然橡胶和顺丁橡胶的Hansen溶解度参数。结果表明, 防老剂与橡胶的相容性理论分析结果与试验结果具有良好的一致性, 使用Hansen溶解度参数空间距离和防老剂-橡胶Flory-Huggins相互作用参数可以进行防老剂与橡胶的相容性判定。

关键词: 防老剂; 橡胶; 相容性; Flory-Huggins相互作用参数; Hansen溶解度参数

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ330.7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)07-0431-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.07.0431



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

防老剂作为一种传统的防护添加剂, 在轮胎等橡胶制品中应用广泛^[1-2]。目前轮胎行业中最常用的防老剂为胺类防老剂, 凭借其基团的高活性可以对氧、臭氧、金属离子、热以及疲劳老化等进行防护^[3-4]。

一般来说, 要达到良好的长效防护效果, 需要防老剂成分在制品的整个使用期间留在制品内部, 并持续地向制品表面迁移。小分子添加剂在聚合物中的停留与表面迁出受其在聚合物中的溶解度影响。当橡胶中防老剂的浓度远超过其在使用温度下的平衡浓度时, 大量防老剂迁出, 则形成喷霜^[5], 这种现象会损害制品的外观, 且在硫化前的应用中产生粘性问题。而当橡胶中防老剂的浓度低于平衡浓度时, 防老剂无法迁出在橡胶表面形成有效防护层, 防护效果又会变差。因此, 判定不同防老剂与橡胶的相容性, 了解和确定防老剂在橡胶中的溶解度很有必要。

本工作从统计热力学角度阐释Flory-Huggins相互作用参数判定添加剂与高分子材料相容性的原理, 编写模拟脚本, 计算防老剂与橡胶的三维溶解度参数及相互作用参数, 同时进行了防老剂在

硫化胶中的迁出试验, 分析理论计算结果与试验结果的相关性, 以进行轮胎用防老剂与橡胶的相容性判定。

1 相容性及Hansen溶解度参数理论

1.1 相容性理论

就经典热力学而言, 相容性是指共混物各组分彼此相互容纳, 形成宏观均匀材料的能力, 具体表征参数有玻璃化温度等。而在统计热力学角度, 热力学相容是分子尺度上的性能, 防老剂在橡胶中的溶解度主要取决于防老剂转移到橡胶基体中引起的体系自由能变化。自由能是自发过程的判据, 能自发进行的过程, 其自由能必然降低。

Flory-Huggins格子模型理论^[6]提出了用于计算单位物质的量晶格位置的总溶解自由能的表达式, 并且在预测聚合物-溶剂系统的行为方面非常成功。防老剂与橡胶的混合自由能(ΔG_{mix})可以表示如下:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = RT\chi_{12}n_1\phi_2 \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2) \quad (3)$$

式中, ΔH_{mix} 为防老剂与橡胶的混合焓, T 为绝对温度, ΔS_{mix} 为混合熵, R 为理想气体常数, χ_{12} 为防老剂与橡胶之间的Flory-Huggins相互作用参数, n_1 和 ϕ_1 分别为防老剂的物质的量和体积分数, n_2 和 ϕ_2 分别

作者简介: 张梦洁(1993—), 女, 山东潍坊人, 浦林成山(青岛)工业研究设计有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎仿真技术研究工作。

E-mail: meizhang@prinxschengshan.com

为橡胶分子的物质的量和体积分数。

防老剂溶解于橡胶的必要条件是 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ 。式(2)表示焓对系统混合总自由能的贡献,式(3)描述了混合过程中防老剂和橡胶熵的贡献。由于 φ 的值始终小于1, $\ln\varphi$ 始终为负值,且混合过程必然会导致无序并因此增加熵, ΔS_{mix} 始终为正值。因此, ΔH_{mix} 的值将决定 ΔG_{mix} 的正负。式(2)中的决定性参数是 χ_{12} ,可以看出,负值或较小正值的 χ_{12} 会使得 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$,从而促进混合溶解。

添加剂-聚合物相互作用通常是固体-固体相互作用,难以像液-气体系那样通过汽化热进行界面能量化。计算 χ_{12} 的方法之一是使用Hildebrand溶解度参数(δ),根据Hildebrand公式^[6], ΔH_{mix} 还可以表示如下:

$$\Delta H_{\text{mix}} = V_{12}\varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

式中, V_{12} 为混合物总体积, δ_1 和 δ_2 分别为防老剂和橡胶的溶解度参数。结合式(4)与(2)可以得到:

$$\chi_{12} = \frac{V_{12}\varphi_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{n_1RT} = \frac{V_{\text{mol}}(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (5)$$

式中, V_{mol} 是防老剂的物质的量体积。

式(5)表明,两种物质的溶解度参数相近, χ_{12} 接近于0,两种物质趋向于相互混合,而溶解度参数之间存在较大差异,则表明两种物质难以相容。

1.2 Hansen溶解度参数理论

溶解度参数概念由J. H. HILDEBRAND^[7]提出,即某一溶质在一系列溶剂中溶解度的次序取决于各溶剂的内压;1931年G. SCATCHARD^[8]引入“内聚能密度”的概念;后来J. H. HILDEBRAND^[9]进一步提出“内聚能密度的平方根”作为参数鉴别各种溶剂对溶质的溶解行为,将其称之为溶解度参数。它与内聚能密度(D_E)相关,如下式所示:

$$\delta = \sqrt{D_E} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V_{\text{mol}}}} \quad (6)$$

式中, D_E 是指将单位体积内1 mol该物质的分子转移到无限远的地方所需要的能量, ΔE_v 是组分的汽化热。在材料学中,使用内聚能来衡量聚集态物质间的作用力,实际上通常将内聚能等价于分子汽化所需要的热量。

1967年C. M. HANSEN^[10]提出三维溶解度参

数的半经验方法,这个方法的基本思想是高分子与溶剂相互作用力有色散力、偶极力及氢键力3种形式,即:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (7)$$

式中, δ_d 代表非极性或色散效应, δ_p 代表偶极或极性效应, δ_h 代表物质的氢键性质。

为了更简单直观地描述两种物质间的相容性,Hansen理论建立了一个三维坐标系,三维溶解度参数作为三维空间坐标,通过大量溶解试验数据,确定物质的相容范围,以半径为 R_0 的球面作为界限得到Hansen溶解度参数球。Hansen理论使用两种分子在三维空间中的距离(R_a)作为衡量物质相似程度的指标,基于“相似相溶”原理, R_a 越小,两种物质之间的相容性越好,如图1所示。

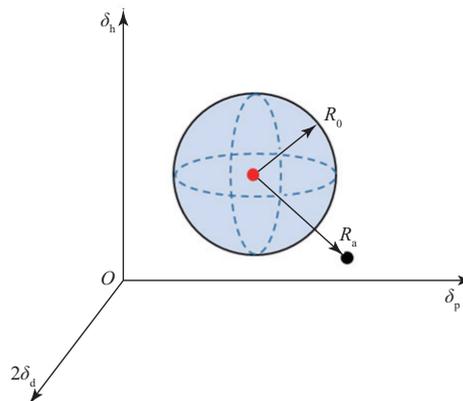


图1 Hansen溶解度参数球

R_a 的计算公式如下:

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \quad (8)$$

Hansen理论认为偶极效应与氢键效应是定向的,导致产生的内聚能只有“预期”的1/2,溶解度参数是内聚能的平方根,相应地, δ_p 和 δ_h 项之前应有因数1/4,为方便计算,在 δ_d 项前加因数4。

对于可挥发液体,溶解度参数可通过其与汽化热之间的关系进行计算,而橡胶这种高聚物的内聚能不可以通过高分子汽化得到。目前还没有直接的试验手段确定聚合物的溶解度参数,通常从聚合物在不同溶剂中的溶胀度、浊度和粘度的测量值进行间接推导^[11]。尽管这些间接测试很有用,但通常十分耗时且不经济,后来广泛应用基团贡献法^[12]进行理论计算,后续引入计算机模拟手段,使用分子模拟程序进行数据处理和计算。

2 实验与模拟计算

2.1 材料

本研究主要涉及3种防老剂,分别为防老剂4020,3100和RD,其他橡胶材料为轮胎生产常用的天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、炭黑N330、硫黄和促进剂CBS。

3种防老剂的化学结构和组成分别如图2和表1所示。为方便观察,防老剂RD分子结构未显示H原子。防老剂4020和3100为对苯二胺类结构,防老剂RD为酮胺类(又称喹啉类)结构,连接在苯环上的氨基活性相对较强,与氧气进行反应保护橡胶分子。

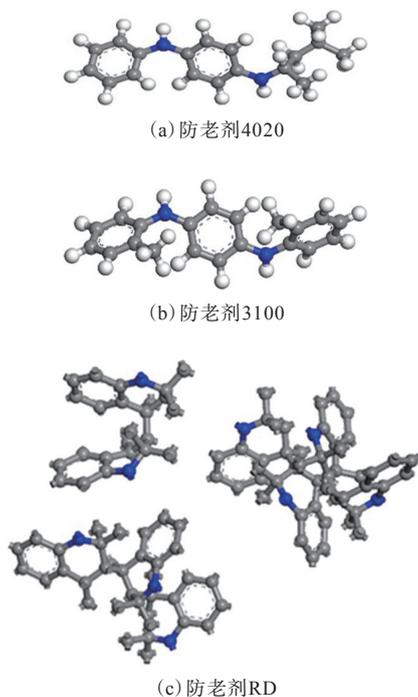


图2 3种防老剂的分子结构示意图

表1 3种防老剂的化学成分

防老剂种类	化学成分	$V_{\text{mol}}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
防老剂4020	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺	271
防老剂3100	N,N'-二甲苯基对苯二胺	240
防老剂RD	2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体	329~658

2.2 配方

基本配方(用量/份)如下:NR 50, BR 50, 炭黑N330 40, 防老剂 4, 硫黄 2, 促进剂CBS 1.5。配方1—3中的防老剂分别为3100,4020和

RD。

2.3 试样制备

生胶及配合剂经过密炼机混炼、开炼机下片、平板硫化机硫化后裁切得到硫化胶试样,为避免污染,硫化过程中试样上表面覆盖一层耐高温隔离塑料膜。

2.4 测试方法

混炼时的剪切力和高温环境会使防老剂完全溶解于橡胶中,室温条件下超过溶解度极限的防老剂会逐渐析出,通过显微镜观察并测量防老剂析出情况,可以量化辨析不同防老剂与橡胶的相容性。所有试样在室温密闭无尘环境下放置7 d后,使用显微镜拍摄样品表面防老剂迁出情况,测量并记录迁出的防老剂晶体尺寸。

2.5 溶解度参数模拟计算

使用分子模拟软件,分别建立防老剂与橡胶的分子模型,用于计算溶解度参数^[13-14]。本工作在前人研究的基础上,编写了溶解度参数自动计算脚本,将预先建好的分子无定型周期性模型导入脚本,脚本自动进行结构优化,寻找能量最低的局部最优构型,然后进行多次升温-降温循环(退火),找到并选取多个接近实际状态的最低能量构型,在COMPASS II 力场条件下计算并输出溶解度参数。

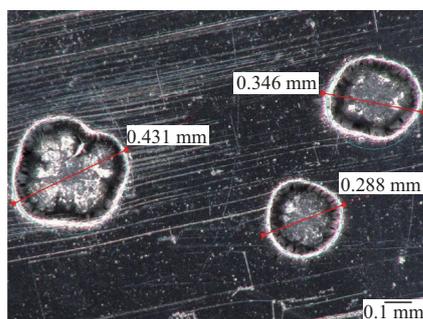
3 结果与讨论

3.1 硫化胶中防老剂的析出

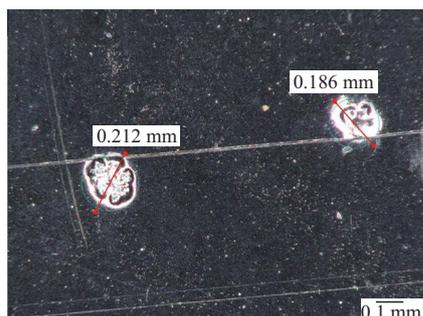
不同配方硫化胶表面的显微镜照片见图3。

由图3可见:3种硫化胶中防老剂在室温条件下均超出溶解度极限而析出;配方1—3硫化胶防老剂析出的平均晶体直径分别为0.282,0.180和0.097 mm,析出防老剂晶体直径由小到大依次为防老剂RD,4020,3100。使用表面析出晶体平均尺寸来近似表征防老剂的析出量,防老剂RD在橡胶中的析出量最小,与橡胶的相容性最好,防老剂4020次之,防老剂3100最差。

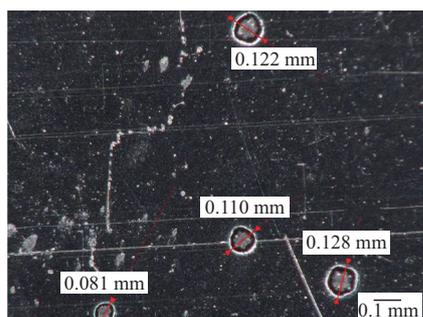
进行硫化胶表面析出防老剂晶体尺寸试验时,样品放置时间不可过长,否则与橡胶相容性较差的防老剂会大量迁出,晶体不断增长之后连接成片,形成喷霜现象(见图4),相容性已不再是晶体尺寸的主要影响因素。



(a) 配方1



(b) 配方2



(c) 配方3

放大200倍。

图3 不同配方硫化胶表面的防老剂析出情况



注同图3。

图4 防老剂3100的喷霜情况

3.2 Hansen溶解度参数

根据防老剂化学结构与密度建立分子模型,

NR与BR分别建立聚合度为100的分子模型,将模型导入溶解度参数脚本进行防老剂与橡胶的溶解度参数模拟计算,结果如表2所示。

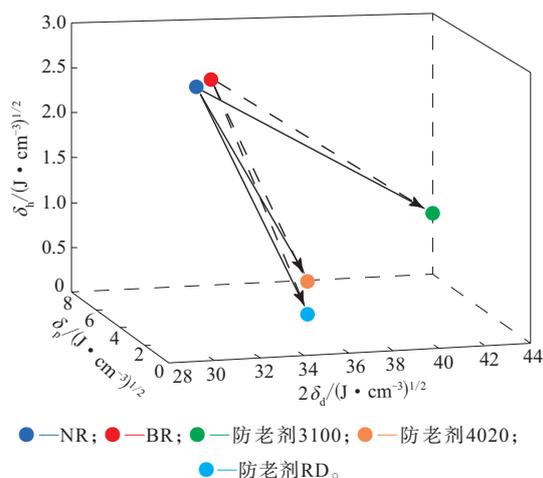
表2 Hansen溶解度参数计算结果

组分	$\delta_d / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_p / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	$\delta_h / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	δ (SI)
防老剂3100	21.68	6.85	0.80	22.75
防老剂4020	18.93	6.81	0.11	20.12
防老剂RD	18.28	4.34	0.01	18.79
NR	14.89	0.95	2.94	15.21
BR	15.46	1.90	2.92	15.85

注:温度为25℃。

从表2可以看出,NR和BR的 δ_d 明显大于 δ_p 和 δ_h ,这是由于NR和BR都属于非极性橡胶,因此色散力(非极性力)是影响两种橡胶内聚力的主要作用,而3种防老剂结构中含有极性基团,因此其代表极性力的 δ_p 也较高。

在Hansen溶解度参数坐标系中,不同防老剂与橡胶分子占据不同的空间位置,如图5所示。两种物质间的 R_a 越小,分子间的长程作用力大小与种类越接近,相容性越好。

图5 防老剂与NR和BR的 R_a

3.3 相容性判定

根据式(8)分别计算了3种防老剂与NR和BR的 R_a 。 χ 也是相容性判定的重要参数,而且 χ 还考虑了防老剂分子尺寸与温度的影响。通过式(5)计算了3种防老剂与NR和BR的 χ ,其中防老剂RD是多聚体混合物,按照二聚体、三聚体、四聚体的百分比分别为53%,30%和17%计算物质的量体积。 R_a 和 χ 计算结果见表3。

表3 防老剂与NR和BR的 R_a 及 χ

项 目	防老剂3100	防老剂4020	防老剂RD
NR			
R_a	14.96	10.38	8.13
χ	5.51	2.64	2.25
BR			
R_a	13.55	8.95	6.80
χ	4.62	2.00	1.52

从表3可以看出,防老剂3100与两种橡胶的 R_a 最大,防老剂4020次之,防老剂RD最小。通过Hansen溶解度参数计算的防老剂与橡胶的相容性结果与试验结果一致,说明Hansen溶解度参数能较好地判定防老剂与橡胶的相容性。

χ 越小,防老剂与橡胶的相容性越好。从表3可以看出,通过 χ 判定,与NR和BR相容性最好的是防老剂RD,防老剂4020次之,防老剂3100最差,与试验结果一致,说明 χ 也可以作为判据,更精确地表征防老剂与橡胶的相容性。

4 结论

(1)通过溶解度参数脚本计算分别得到了防老剂RD,4020和3100与NR和BR的Hansen溶解度参数,其与防老剂在橡胶中析出量正相关,其通过两种分子的空间距离的预测结果与试验结果具有良好的-致性,利用Hansen溶解度参数可以预测防老剂与橡胶的相容性。

(2)根据统计热力学理论推导出防老剂与橡胶的Flory-Huggins相互作用参数,能够更精确地表征防老剂与橡胶的相容性,预测其极限用量,改

善防护效果。

参考文献:

- [1] 李宏岩,周琳霞. 聚丙烯/竹纤维复合材料的制备及力学和抗老化性能研究[J]. 塑料科技,2021,49(7):43-46.
- [2] 周恒平,朱潇,张鑫宇,等. 橡胶及其制品老化的研究进展[J]. 橡胶工业,2020,67(4):316-319.
- [3] 辛明亮,郑炳发,马玉杰,等. 抗氧剂的抗氧机理及发展方向[J]. 中国塑料,2011,25(8):86-90.
- [4] 赖帅光,董可海,孔令泽,等. 三种胺类防老剂对丁羟聚氨基酯老化防护机理的分子模拟[J]. 含能材料,2021,29(11):11.
- [5] DATTA R N, HOOG A D. Chemical additives migration in rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76(3):747-768.
- [6] 华幼卿,金日光. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [7] HILDEBRAND J H. Solubility[J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(8):1452-1473.
- [8] SCATCHARD G. Equilibria in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components[J]. Chemical Reviews, 1931, 8(2):321-333.
- [9] HILDEBRAND J H. A critique of the theory of solubility of non-electrolytes[J]. Chemical Reviews, 1949, 44(1):37-45.
- [10] HANSEN C M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient[M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [11] 许承成. 溶解度参数讲座(四)——第四讲 溶解度参数的测定[J]. 杭州化工,1983(4):46,49-54.
- [12] 孙志娟,张心亚,黄洪,等. 溶解度参数的发展及应用[J]. 橡胶工业,2007,54(1):54-58.
- [13] 石燕萍,成建强,裴文,等. 溶胀法及计算机模拟研究乙炔酯酸乙炔酯溶解度参数[J]. 橡胶工业,2014,61(9):565-568.
- [14] 赖帅光,董可海,孔令泽,等. 三种胺类防老剂对丁羟聚氨基酯老化防护机理的分子模拟[J]. 含能材料,2021,29(11):1089-1098.

收稿日期:2023-02-23

Compatibility Determination of Tire Antioxidant and Rubber Based on Hansen Theory

ZHANG Mengjie, GONG Tingting, WANG Shenping, XU Wenlong

[Prinx Chengshan (Qingdao) Industrial Research and Design Co., Ltd., Qingdao 266042, China]

Abstract: Based on Hansen solubility parameter theory, the Hansen solubility parameters of antioxidant 4020, 3100 and RD with natural rubber and butadiene rubber were simulated by using solubility parameter script. The results showed that the theoretical analysis results of the compatibility between the antioxidant and rubber were in good agreement with the experimental results, and the compatibility between the antioxidant and rubber could be determined by using the spatial distance of Hansen solubility parameters and the Flory-Huggins interaction parameters of the antioxidant and rubber.

Key words: antioxidant; rubber; compatibility; Flory-Huggins interaction parameter; Hansen solubility parameter