

• 研究论文 •

白炭黑填充胶料的硫变动力学研究

刘华侨^{1,2}, 马德龙¹, 李云峰¹, 汪传生^{2*}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 阳谷 252300; 2. 青岛科技大学, 青岛 266000)

摘要: 轮胎硫化工艺的设定取决于各组成部件的硫化参数, 最终决定轮胎的硫化效率、能耗和成品质量, 硫化参数的精确性至关重要。橡胶制品的硫化交联反应符合 1 级动力学方程, 白炭黑填充胶料的硫化反应不单有硫磺-促进剂的交联反应, 还存在白炭黑极性团聚的物理作用, 直接使用硫变仪检测数据无法精确表征其硫变行为。基于此, 本文对白炭黑填充母炼胶(未加硫)的硫变行为进行研究, 表明了白炭黑团聚作用在硫变测试时对扭矩提升的干扰。最后, 对白炭黑填充终炼胶和对应母炼胶的硫变曲线依据“时间-扭矩”数据进行“相减”处理, 重新绘制出能够更精确表征硫化动力行为的曲线, 更好地指导含白炭黑胶料的轮胎硫化工艺设定。

关键词: 白炭黑填充胶料; 硫变动力学; 阿伦尼乌斯方程; 白炭黑团聚

Study on Vulcanization Kinetics of Silica Filled Compound

LIU Hua-qiao^{1,2}, MA De-long¹, LI Yun-feng¹, WANG Chuan-sheng^{2*}

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China;

2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China)

Abstract: The setting of tire curing process depends on the curing parameters of each component, and ultimately determines the curing efficiency, energy consumption and product quality of tires. The accuracy of curing parameters is crucial. The vulcanization crosslinking reaction of rubber products conforms to the first-order kinetic equation. The vulcanization reaction of silica filled rubber is not only the sulfur accelerator crosslinking reaction, but also the physical effect of polar agglomeration of silica. The vulcanization behavior cannot be accurately characterized by directly using the data measured by the rheometer. Based on this, the vulcanization behavior of silica filled master batch (without sulfur) was studied in this paper, indicating that the agglomeration of silica interfered with the torque increase during vulcanization test. Finally, the vulcanization curves of silica filled final rubber and master rubber were “subtracted” according to the “time torque” data, and the curves that can more accurately characterize the vulcanization dynamic behavior were redrawn to better guide the setting of tire vulcanization process.

Keywords: Silica filled rubber; Rheological dynamics; Arrhenius equation; Silica agglomeration

硫变性能是橡胶配方的基本特性, 是检验终炼胶(加硫)质量是否合格的首要控制指标, 不但可以防范因硫化体系漏加、错加导致的轮胎生产风险, 还可以监控配方用各原材料的质量波动。在胶料质量体系管理中, 快检室快速检验、实验室

周度和月度例查等均是最重要的管控指标之一, 对各胶料在不同温度下硫变测试数据可根据阿伦尼乌斯方程计算得出起硫时间 t_0 (消泡点) 以及不同温度下的硫化速率 k 和活化能 E , 进而结合轮胎硫化测温数据的硫化等效计算, 可制定或优化

收稿: 2022-08-03; 修回: 2022-10-13

作者简介: 刘华侨, (1989-), 博士, 主要从事 PCR 轮胎配方设计和工业化。E-mail: cm0004@tta-solution.com

* 通讯联系人: 汪传生 (1960-), 博士生导师, 主要从事高分子材料先进制造技术、废旧橡胶塑料循环利用。

E-mail: wangcs@qust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.05.010

轮胎硫化工艺参数^[1]。对于轮胎用的大部分胶料的硫变动力学模型基本符合 1 阶动力学模型^[2,3,4,5],但在硫化过程中不仅有硫化交联反应,还伴随填料聚集等物理反应的白炭黑胶料,运用 1 级动力学方程计算数据偏离较大,且因填料在硫化反应初期阶段的急剧团聚,影响硫化起始时间的判定。

本工作以轮胎不同部件胶料的硫变测试数据与硫变动力学公式计算结果进行比较,表明了白炭黑填充胶料偏离 1 级动力学模型的数据依据。进而,对白炭黑填充胶料的母炼胶和终炼胶的硫变行为进行研究,验证了白炭黑填料聚集对硫化测试时扭矩提升的重大影响。最后,对白炭黑填充终炼胶和对应母炼胶的硫变曲线依据“时间-扭矩”数据进行“相减”处理,重新绘制出能够更精确表征硫化动力行为的曲线。

1 实验部分

1.1 样品准备

(1)用以研究的气密层、胎体胶、白胎侧、黑胎侧、炭黑填充胎面胶、白炭黑填充胎面胶均为轮胎工厂在产胶料,取现场终炼胶进行硫变测试。

(2)白炭黑填充胶料的动力学研究样品为轮胎工厂生产的填充有 60 份白炭黑的终炼前段母炼胶,在实验室小开炼机上进行样品制备。样品 A:空白母炼胶 MB;样品 B:母炼胶加 0.43 份促进剂 CZ;样品 C:母炼胶加 0.87 份促进剂 CZ;样品 D:母炼胶加 0.87 份促进剂 CZ 和 1.4 份普通硫磺的完备硫化体系的终炼胶 FB。

(3)炭黑填充胶料的动力学研究样品为轮胎工厂生产的填充有 75 phr 炭黑的终炼前段母炼胶,在实验室小开炼机上进行样品制备。样品 E:空白母炼胶 MB;样品 F:母炼胶加 0.89 份的促进剂 CZ。

(4)使用样品 A 在平板硫化仪覆盖玻璃纸分别热处理硫化 5、15、25、35 min,所得样品分别标记为 G、H、I、J。

1.2 仪器和测试

橡胶硫变测试仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品,测试条件:形变 7%,频率 1.67 Hz,温度 150 或 180 ℃。

场发射扫描电子显微镜 SU8010,日本日立,测试条件根据加速电压和观测倍率调整。

1.3 数据处理

假设胶料硫化速率符合 1 级交联动力学,橡胶的硫化曲线给出了特定温度下,时间与扭矩的关系。

$$M_{(t)} = (M_{(\max)} - M_{(\min)}) (1 - e^{-k(t-t_0)}) \quad (1)$$

式中: $M_{(t)}$ 为特定时间下的扭矩; $M_{(\max)}$ 为硫变曲线最大扭矩; $M_{(\min)}$ 为硫变曲线最小扭矩; k 为特定温度下的硫变速率; t_0 为开始硫化的起始时间。

设硫化程度 $\alpha = \frac{M_{(t)}}{M_{(\max)} - M_{(\min)}}$, 则动力学公式可简写如下:

$$\alpha = 1 - e^{-k(t-t_0)} \quad (2)$$

对公式进行变换并取对数处理得到公式(3):

$$\ln(1 - \alpha) = -k(t - t_0) = -kt + kt_0 \quad (3)$$

由公式(3)基于 α 在 0.5~0.8 和 0.3~0.8 两组数据进行拟合,计算任意硫化程度的时间。

根据阿伦尼乌斯所创立的化学反应速率常数随温度变化关系的经验公式,绘制不同温度下 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 或者 $\ln\left(\frac{1}{t_0}\right)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的直线,可求取不同温度下的硫变活化能,公式如下:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (4)$$

式中: E 为硫变活化能; R 为气体常数; A 为指前因子。

$$\ln\left(\frac{1}{t_0}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln \frac{A}{kt_0} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 不同部位轮胎配方的硫变动力学特性

轮胎是由不同性能需求的半部件在成型工序组合而成,各半部件的性能需求决定了在配方设计时的方向。保气性是气密层胶料的首要考量,配方设计选择低不饱和度的丁基或卤化丁基橡胶,搭配金属硫化体系。白胎侧配方的设计一般选用三元乙丙橡胶,硫化体系也特殊设计。胎体、黑胎侧、胎面胶的设计一般使用不饱和度较高的天然胶、顺丁橡胶或丁苯橡胶传统的硫磺硫化体系。表 1 统计了轮胎工厂在用的不同轮胎部位胶料在 140~190 ℃ 温度范围内的硫变数据与使用公式(3)的计算结果。可以看出,除气密层和白炭黑胎面胶外,胎体胶、白胎侧胶、黑胎侧胶、炭黑胎面胶运用阿伦尼乌斯公式采集的数据,无论硫化

表 1 不同轮胎部位的硫变数据处理计算结果

轮胎配方	公式	$\ln k \rightarrow 1/T$	$\ln(1/t_0) \rightarrow 1/T$	$\ln(1-\alpha) = -kt + kt_0$	硫变仪测试/150℃
	公式计算所用 α 范围	E/R	E/R	t_{90}/min	t_{90}/min
气密层	0.5~0.8	14256	10284	25.49	23.39
	0.3~0.8	14293	9195	25.98	
胎体胶	0.5~0.8	11845	10912	11.31	11.24
	0.3~0.8	11629	11022	11.38	
白胎侧	0.5~0.8	13061	11646	15.4	15.53
	0.3~0.8	13098	11618	15.5	
黑胎侧	0.5~0.8	10871	10173	9	9.06
	0.3~0.8	10328	10374	9	
炭黑胎面	0.5~0.8	11303	10225	13.7	13.99
	0.3~0.8	11052	10372	13.6	
白炭黑胎面	0.5~0.8	7357	11133	16.9	17.72
	0.3~0.8	7547	10838	16.9	

程度 α 取 0.5~0.8 或 0.3~0.8 亦或是采用 $1/T \rightarrow \ln k$ 或是 $1/T \rightarrow \ln(1/t_0)$ 方式,均较为符合 1 级动力学方程,计算的 E/R 值非常接近,运用公式反算的理论 t_{90} 与实测结果较为接近,计算活化能 E 及硫化速率 k 均能很好地用于硫化测温的计算。

图 1 给出白炭黑胎面胶在 α 取 0.5~0.8 和 0.3~0.8 时依据公式(4)和公式(5)分别反算活化能 E 的两条直线。符合 1 级硫化动力学方程的胶料这两条直线理论上是趋于平行的,其斜率 E/R 的值相近,如表 1 所示。白炭黑胎面胶料在硫化初期扭矩急剧上升, t_0 并不能完全归属于硫磺硫化体系的开始炼胶时间,存在一定程度的白炭黑

团聚,硫变动力学参数 t_{30} 、 t_{50} 、 t_{80} 等均受到白炭黑在热的作用下的团聚影响,因此直接使用硫变仪测试的硫变曲线为化学交联和物理团聚两种作用的扭矩提升在硫化曲线中的叠加^[6~8],这种 E/R 的计算偏移在硫化工程师根据硫化测温数据进行“等效硫化时间”处理时会造成误导或计算错误。

2.2 白炭黑填充胎面胶的硫变动力学特性

取白炭黑和炭黑填充母炼胶在实验室按照 1.1 节所述进行样品制备,各样品在硫变仪中于 180℃,10 min 进行硫变测试,结果如图 2 和图 3 所示。

从图 2 中可以看出,炭黑填充的胎面胶母炼胶在硫变前后最大扭矩(MH)和最小转矩(ML)的

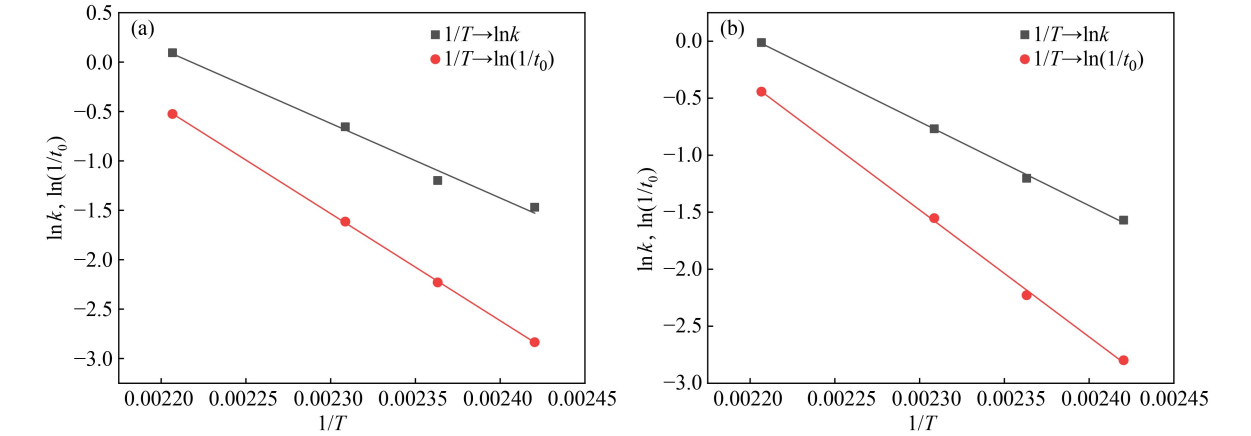


图 1 1 级硫化动力学公式的等温表征:(a) α 取 0.5~0.8;(b) α 取 0.3~0.8

Figure 1 1st Order kinetic isothermal curing and for an isothermal characterization;(a) α range of 0.5~0.8;(b) α range of 0.3~0.8

差值很小,即便在加入 0.89 份促进剂 CZ 下,MH 的提升幅度也很小,这可能也仅来源于配方组分生胶的自交联作用和各填料、活性助剂中的游离硫起到一定程度的交联作用。

图 3 给出来白炭黑填充胎面胶各样品的硫变曲线和扭矩变化,可以看出,单纯的白炭黑母炼胶在硫变仪中即展现出 not 低的扭矩提升,MH 相对于 ML 提升了接近 3 倍,这主要是因为白炭黑在热的作用下团聚效应提升,未分散好的白炭黑聚集导致胶料变硬,同时也存在部分硅烷化的白炭黑和橡胶分子链的硅烷化二级反应,即硅烷化的

白炭黑与橡胶分子链的结合,两种作用导致了白炭黑母炼胶的扭矩提升^[9]。

白炭黑母炼胶配方分别额外添加促进剂 CZ 0.43 份和 0.87 份时扭矩的提升幅度增大,这主要是因为次磺酰胺类促进剂 CZ 通常用作填充白炭黑橡胶中的促进剂,除了能够促进硫磺和橡胶的交联外,也能够加速硅烷-橡胶偶联,使得硅烷化反应的二级反应速率更快。然而,添加促进剂的情况下,扭矩变化 MH-ML 的提升幅度低于白炭黑母炼胶的扭矩变化,这说明白炭黑母炼胶的初始扭矩变化主要是未分散白炭黑的团聚效应。

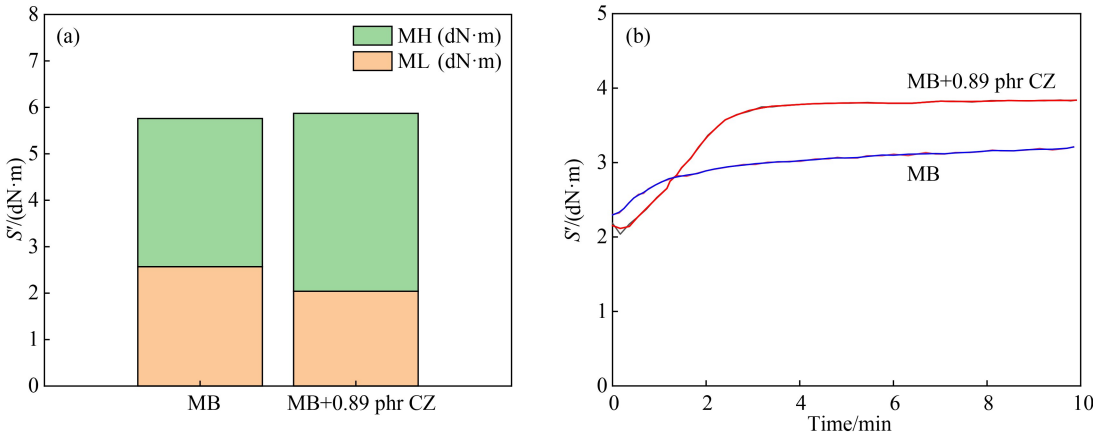


图 2 炭黑填充胎面胶的硫变曲线和 MH/ML 对比:(a)母胶和添加 0.89 phr CZ 母胶的硫变特性 MH 和 ML;(b)母胶和添加 0.89 phr CZ 母胶的硫变曲线

Figure 2 Comparison of vulcanization curves and MH/ML of carbon black filled tread rubber: (a) curing characteristics MH and ML of MB and MB with 0.89 phr CZ; (b) curing curves of MB and MB with 0.89 phr CZ

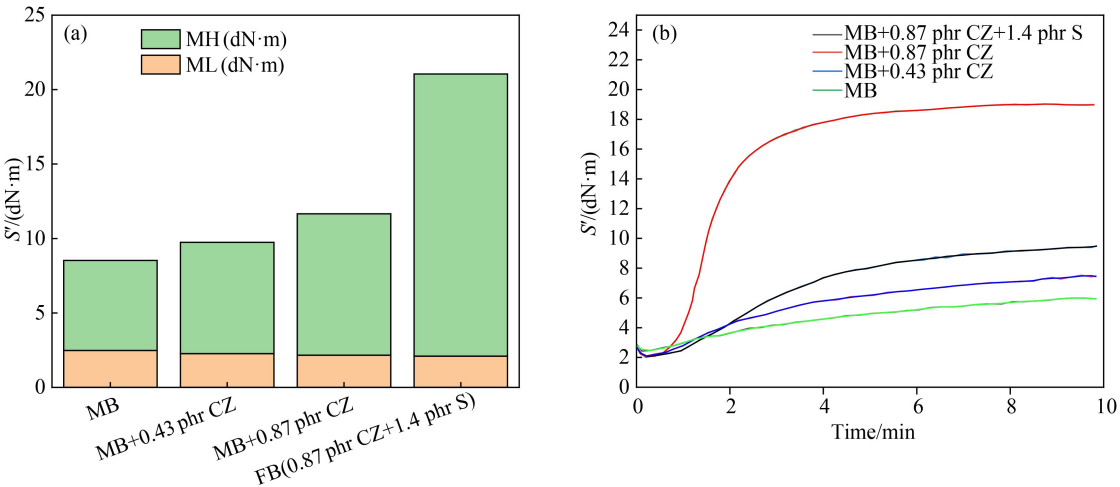


图 3 白炭黑填充胎面胶的硫变曲线和 MH/ML 对比:(a)母胶在不同硫化体系下的硫变特性 MH 和 ML;(b)母胶和添加不同硫化体系下的硫变曲线

Figure 3 Comparison of vulcanization curves and MH/ML of silica filled tread rubber: (a) curing characteristics MH and ML of MB and MB with different vulcanization systems; (b) curing curves of MB and MB with different vulcanization systems

白炭黑母炼胶添加配方要求的硫磺和促进剂时,硫变曲线展示出我们所熟知的样式,单纯运用硫变数据用以硫化动力学计算出现表 1 中的差异,主要就是白炭黑终炼胶的反应同时存在物理性的白炭黑聚集和化学性的硅烷化二级反应以及常规的硫磺硫化交联反应^[10]。

为正确计算白炭黑填充胶料的硫变动力学参数,本文使用 Origin 数学分析软件中分析数据操作中减去参考数据的方法,以终炼胶 FB 硫变曲线为基准,减去母炼胶 MB 和在 MB 基础上增加 CZ 的样品的硫变曲线,得到一条新的硫变曲线,如图 4 所示。图 4(b)展示了基于白炭黑终炼胶 FM 的硫变曲线减去白炭黑母炼胶的处理曲线,可以看出初始硫化时间 t_0 有右移的趋势,这是因为排除了白炭黑团聚导致扭矩上升的干扰。硫化后期曲线的平坦性提高,但仍有稍微提升的趋势,这是因为硅烷化白炭黑与橡胶分子链的二级交联反应

仍体现在曲线上,展现出扭矩持续提升的现象^[11,12]。对图 4(b)中处理曲线进行数据处理,得到的硫化工艺参数如表 2 所示。处理后曲线的初始硫化时间 t_0 相较于终炼胶增大了 37%, t_{90} 缩短了 24%,排除了白炭黑团聚和硅烷化二级交联的影响,更能反映白炭黑填充胶料的“硫化交联”动力学特征。

表 2 处理前后的硫变参数对比
Table 2 Comparison of vulcanization parameters before and after modified

胶料类别	t_0 (min)	t_{50} (min)	t_{90} (min)
终炼胶 FM	0.86	1.58	3.15
母炼胶 MB	0.43	2.93	8.88
处理(FM-MB)	1.18	1.58	2.41

图 4(c)和图 4(d)给出了基于白炭黑终炼胶 FM 的硫变曲线减去额外添加部分促进剂 CZ 的

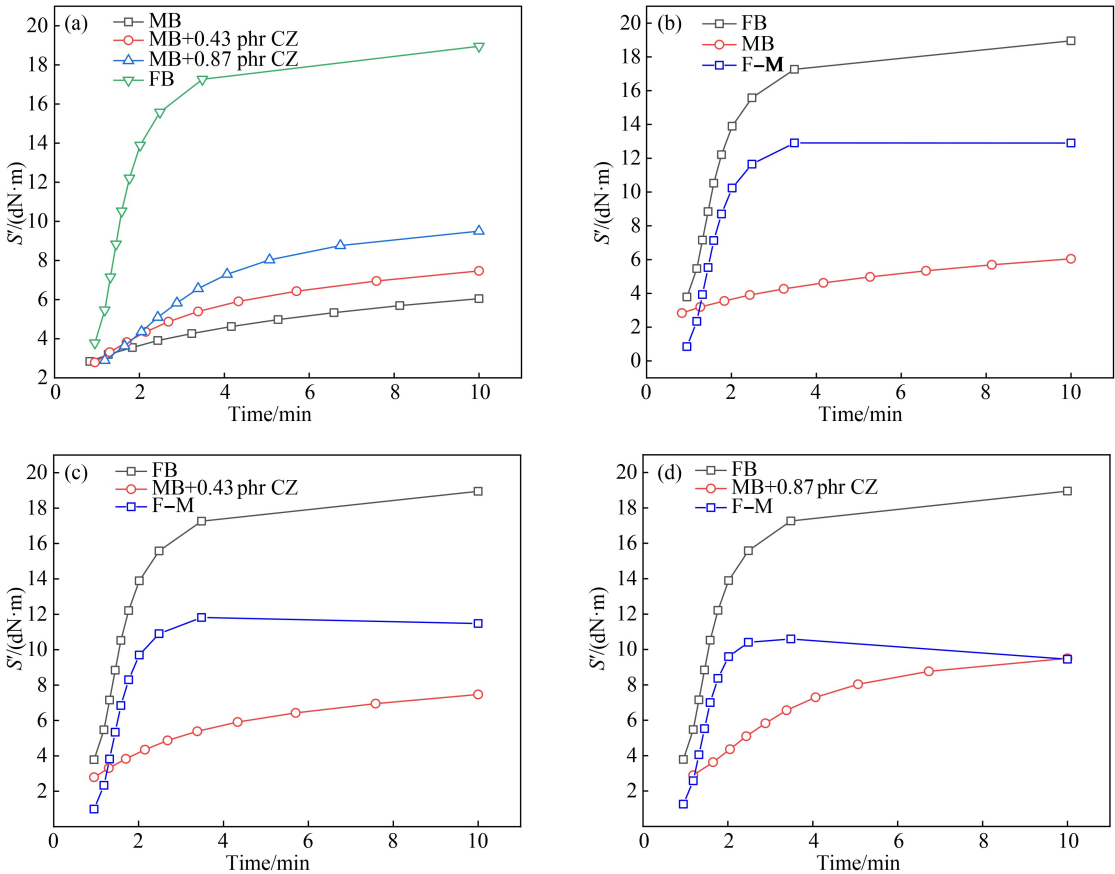


图 4 白炭黑填充胶料的硫变处理曲线:(a)测试样品的硫变曲线;(b)终炼胶和母炼胶相减后处理曲线;(c)终炼胶和含 0.43 份 CZ 母炼胶硫化曲线相减;(d)终炼胶和含 0.87 份母炼胶硫化曲线相减

Figure 4 Vulcanization modified curves of silica filled rubber:(a)vulcanization curves of test samples;(b)subtraction curves of FM and MB;(c)subtraction curves of FM and MB (0.43 phr CZ);(d)subtraction curves of FM and MB (0.87 phr CZ)

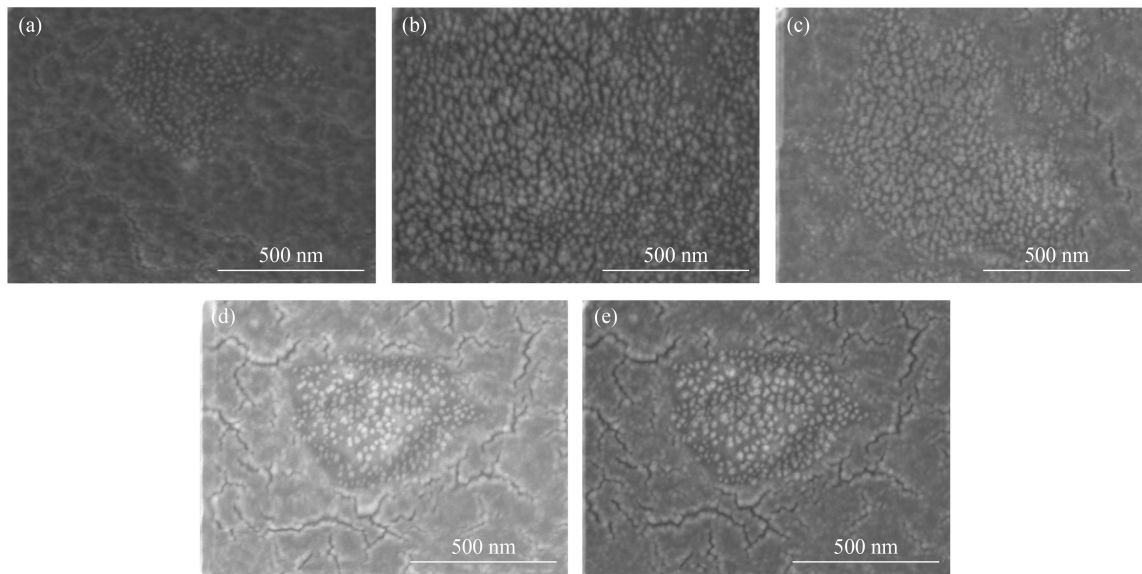


图 5 样品的扫描形貌图:(a)样品 A;(b)样品 G/150 °C/5 min;(c)样品 H/150 °C/15 min;(d)样品 I/150 °C/25 min;(e)样品 J/150 °C/35 min

Figure 5 SEM images of samples:(a) sample A;(b) sample G/150 °C/5 min;(c) sample H/150 °C/15 min;(d) sample I/150 °C/25 min;(e) sample J/150 °C/35 min

白炭黑母炼胶的处理曲线,可以看出,初始硫化时间 t_0 相对于图 4(a)无明显变化,而硫化后期曲线展现出由平坦到返原的表现,这是因为额外添加的促进剂 CZ 在没有硫磺的作用下,仅起到促进硅烷化白炭黑的二级交联作用且部分消耗,处理曲线表现出正常的硫变后期行为,即部分多硫键断裂链接到同一分子链上导致交联密度降低的返原表现。

2.3 白炭黑填充母炼胶的热力学行为

使用场发射扫描电子显微镜对样品 A 和对样品 A 在 150 °C 温度下热处理不同时间的样品 G~J 进行电镜扫描,结果如图 5 所示。样品 A 在放大倍数 100K 下的表面电镜形貌可见明显的裸露粒子,表现出胶轻微的团聚现象,但团聚粒子的间隙较大。对样品 A 进行 150 °C 下不同时间的热处理后的表面电镜形貌如图 5(b)~5(f)所示,可以比较直观地观测到热处理 5 min 时白炭黑有团聚的倾向,团聚粒子的间隙变小,但还有比较好的均态。随着热处理时间的延长,白炭黑粒子表现出非常明显的团聚现象,围绕团聚粒子周边的橡胶有轻微的皴裂表现。通过以上电镜观测可以很好地解释白炭黑配方的终练胶在生产管理时老化周期制定较短,这是为了避免白炭黑配方随着停放时间的延长,门尼粘度不断升高而影响加工性能^[13,14]。因此,白炭黑母炼胶的硫变行为不仅有

硅烷化的白炭黑和橡胶分子链的偶联反应,在热的作用下的粒子团聚也是影响以扭矩上升表征硫化交联程度的硫变行为的重要因素。

2.4 白炭黑填充胶料真实硫变曲线的计算

基于上述研究内容,为准确计算白炭黑填充胶料的硫变动力学,必须考虑白炭黑配方的复杂反应,尽可能地摘除非“硫化体系”反应的副反应。图 6 给出了本研究结果得到的处理方法,相对于单纯对白炭黑填充终炼胶料的硫变测试,必须补充其对应母炼胶的硫变测试,对两条硫变曲线依据“时间-扭矩”数据曲线进行“减处理”,得到的曲

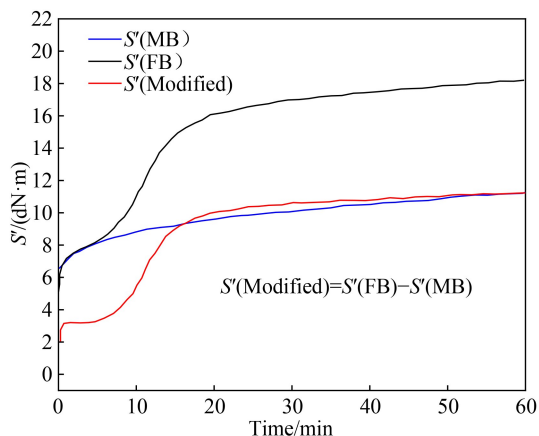


图 6 白炭黑填充胶料的硫变曲线处理示意图

Figure 6 Modified vulcanization curves of silica filled compound

线再根据 ASTM D2084-01 中的取值方法进行 t_{10} 、 t_{50} 、 t_{90} 等硫化工艺参数的计算,计算结果更加贴合实际,能够更加准确地表征白炭黑填充胶料的硫化动力学行为。

3 结论

轮胎行业各胶料的硫化动力学参数是进行轮胎硫化测温计算的关键,真实 t_0 直接决定了轮胎硫化的开模时间,硫化程度 t_{90} 决定了轮胎硫化阶段和后硫化效应的硫化总程度的判定,两者共同决定轮胎硫化工艺的制定,因此准确计算白炭黑填充胶料的硫化动力学参数至关重要。白炭黑填充胶料的硫化行为同时存在物理和化学的复杂反应,运用终炼胶的硫化扭矩变化剥离出母炼胶导致的扭矩变化,可以得到一条能够更加准确反映“硫化交联作用”的处理曲线,对处理曲线重新计算得出的 t_{10} 、 t_{50} 、 t_{90} 等更加具有实际意义。

参考文献:

- [1] Mihara, S. Insight into the chemical reaction and reinforcement mechanism of silica filled rubber during processing. *Int. Polym. Sci. Technol.*, **2016**, 43(6), 9-16.
- [2] Yang, R. T.; Steinberg, M. Reaction kinetics and differential thermal analysis. *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80(9), 965-968.
- [3] 王宝金, 杨旭, 王磊, 张琳, 李振华, 周宏斌. 应用橡胶加工分析仪研究白炭黑胶料的硅烷化反应和填料聚集. *橡胶工业*, **2022**, 69(1), 11-16.
- [4] 吉欣宇, 刘震, 王茂英. 新型偶联剂 Si747 对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能及动态性能的影响. *橡胶科技*, **2016**, 14(7), 17-21.
- [5] Nommensen, P. A.; Duits, M. H. G.; Lopulissa, J. S.; Ende, D.; Mellema, J. Rheology of suspensions stabilized by long grafted polymers. In: Koper, G. J. M., Bedeaux, D., Cavaco, C., Sager, W. F. C. eds. *Trends in Colloid and Interface Science* VIII. Darmstadt: Steinkopff, **2008**, 144-149.

- [6] Boonsomwong, K.; Genix, A. C.; Chauveau, E.; Fromental, J. M.; Dieudonne-George, P.; Sirisinha, C.; Oberdisse, J. Rejuvenating the structure and rheological properties of silica nanocomposites based on natural rubber. *Polymer*, **2020**, 189, 122168.
- [7] Dondi, D.; Buttafava, A.; Zeffiro, A.; Conzatti, L.; Faucitano, A. The role of silica in radiation induced grafting and crosslinking of silica/elastomers blends. *Polymer*, **2012**, 53(21), 4579-4584.
- [8] Song, Y. H.; Zeng, L. B.; Zheng, Q. Reconsideration of the rheology of silica filled natural rubber compounds. *J. Phys. Chem. B*, **2017**, 121(23), 5867-5875.
- [9] Kim, W.; Yu, E.; Ryu, G.; Kim, D.; Ryu, C.; Seo, Y.; Kim, W. Silica dispersion and properties of silica filled ESBR/BR/NR ternary blend composites by applying wet masterbatch technology. *Polym. Test.*, **2020**, 84, 106350.
- [10] Kato, A.; Ikeda, Y.; Kasahara, Y.; Shimanuki, J.; Suda, T.; Hasegawa, T.; Sawabe, H.; Kohjiya, S. Optical transparency and silica network structure in cross-linked natural rubber as revealed by spectroscopic and three-dimensional transmission electron microscopy techniques. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2008**, 25(10), 1602-1615.
- [11] 马建波, 黄炜, 祝静, 米彦青, 邹君. 采用橡胶加工分析仪研究偶联剂 Si747 和 Si75 对溶聚丁苯橡胶胶料白炭黑分散性和热稳定性的影响. *橡胶科技*, **2016**, 14(6), 11-15.
- [12] 董兴旺, 刘辉, 任福君, 张建军. 促进剂 DPG 在白炭黑填充天然橡胶胶料混炼中加料顺序对胶料性能的影响. *轮胎工业*, **2020**, 40(11), 670-673.
- [13] 黄琪伟, 高洪娜, 赵菲. 停放温度对白炭黑填充胶中填料分散及加工流变性的影响. *弹性体*, **2016**, 26(6), 15-18.
- [14] 刘辉, 董兴旺, 陈立, 王丹灵, 任福君. 不同表面积白炭黑并用对胶料性能的影响. *轮胎工业*, **2021**, 41(8), 496-499.