

新型多功能硫化助剂WL207在天然橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶中的应用

徐琳鈔¹, 刘大晨¹, 王志强²

(1. 沈阳化工大学 材料与科学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 蔚林新材料科技股份有限公司, 河南 濮阳 457163)

摘要:采用新型多功能硫化助剂WL207(简称WL207)替代传统硫化体系中的硫化剂和促进剂, 研究其对天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用子午线轮胎胎面胶性能的影响。多官能团的结构特征使WL207兼具交联、促进和活化作用。结果表明:与普通硫黄硫化体系胶料相比,采用WL207的胶料的硫化速度和硫化程度相当,抗硫化返原性能较好;WL207与胶料的相容性好,易分散,不喷霜;硫化胶硬度低、耐磨性能好,可平衡抗湿滑性能与物理性能;使用WL207可实现NR/SSBR较好地相容及共硫化。

关键词:多功能硫化助剂;子午线轮胎;抗湿滑性能;物理性能;相容性;共硫化

中图分类号:TQ330.38⁺⁵

文章编号:2095-5448(2023)04-0174-06

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.04.0174



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,根据硫化体系各类助剂的结构及作用特点,在硫化效率、硫化历程、性能特征、针对性和污染性等方面有所创新,涌现出许多硫化助剂新品种。其中一类兼具硫化、促进、活化、防焦和抗硫化返原功能的单一成分化合物,以其“一剂多能”的特点受到广泛关注^[1-3]。新型多功能硫化助剂WL207(次磺酰胺多硫化物,简称WL207)系列产品便属于多功能硫化助剂,其作用特点表现为:

(1)替代硫化剂、促进剂和防焦剂,用于二烯烃类橡胶的硫化;(2)具有抗硫化返原作用,配合天然橡胶(NR)可实现高温短时间硫化,提高生产效率;(3)在橡胶中溶解度高,分散性好,不喷霜,并用胶可实现真正意义上的共硫化;(4)成分单一,易于混炼工艺操作^[4-5],有利于密炼工艺的自动化控制;(5)硫化胶力学性能优异,可实现耐磨性能、抗湿滑性能及滚动阻力的平衡。

本工作针对子午线轮胎胎面胶的性能要求,

作者简介:徐琳鈔(1996—),女,辽宁沈阳人,沈阳化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶材料加工改性的研究。

E-mail:191438979@qq.com

以NR与溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用为主体材料^[6],炭黑/白炭黑为补强剂^[7-8],在普通硫化体系基础上,采用WL207替代传统硫化剂和促进剂,深入了解WL207的作用特性,为其实际应用提供理论和实践支撑,并提高子午线轮胎的使用性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品;SSBR, 牌号3216, 中国台湾奇美实业股份有限公司产品;WL207、普通硫黄和不溶性硫黄HS OT20, 蔚林新材料科技股份有限公司产品;高耐磨炭黑N330, 美国卡博特公司产品;沉淀法白炭黑K160, 益海嘉里集团产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型两辊开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品;is10型红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司产品;核磁共振波谱仪, 瑞士布鲁克公司产

表1 试验配方

组分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
NR	70	70	70
SSBR	30	30	30
炭黑N330	30	30	30
白炭黑	20	20	20
偶联剂Si69	3	3	3
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	2	2	2
古马隆树脂	4	4	4
防老剂4010NA	2	2	2
促进剂TMTD	1.5	1.5	0
硫黄	3	0	0
不溶性硫黄	0	2.5	0
WL207	0	0	4

品;Q-50型热重(TG)分析仪和Q-200型差示扫描量热(DSC)仪,美国TA仪器公司产品;Q850型动态热力学分析仪,珀金埃尔默股份有限公司产品;JSM-6360LV型高低真空扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;XJP-6A型金相显微镜,重庆光电仪器有限公司产品;TCS-2000型拉伸试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A型邵尔橡胶硬度计,上海六菱仪器厂产品。

1.4 试样制备

将NR在XK-160型两辊开炼机上薄通塑炼后包辊加入SSBR,辊速比为1.2:1,加入氧化锌、硬脂酸、古马隆树脂、防老剂4010NA和促进剂TMTD,混炼均匀后依次加入炭黑、白炭黑和偶联剂Si69,混炼均匀后加入硫黄或不溶性硫黄或WL207。混炼均匀后薄通混炼3 min,下片。

混炼胶冷却停放8~32 h后,测定其硫化曲线,硫化温度为155 ℃。采用全自动平板硫化机制备试样,硫化条件为155 ℃/10 MPa×[$t_{90}+(1\sim 2)$ min]。

2 结果与讨论

2.1 WL207结构分析与表征

2.1.1 红外光谱分析

WL207的红外光谱如图1所示。

WL207为次磺酰胺多硫化物,波数1 403.92,2 921.63和3 434.60 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应C=N、苯环上的C-H和N-H键的伸缩振动吸收峰^[9-11]。

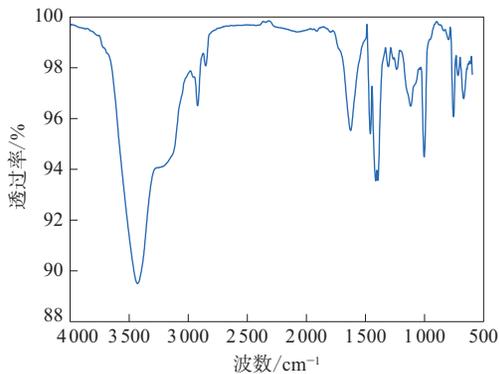


图1 WL207的红外光谱

2.1.2 核磁共振波谱分析

WL207的核磁共振氢谱如图2所示。

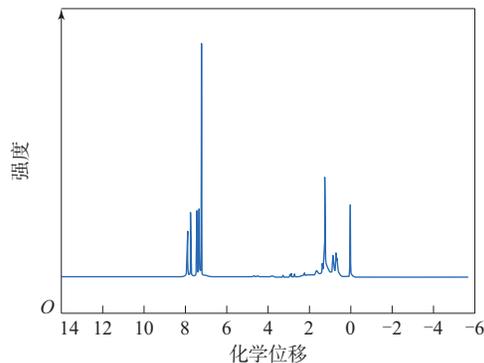


图2 WL207的核磁共振氢谱

从图2可以看出:化学位移为1.0~2.0和2.0~2.6处分别为亚甲基和甲基的质子峰,其来源于活性基团中的氢环;化学位移为1.5处的峰对应的是促进基团与活性基团中氨基上的氢;化学位移为7.5~8.2处的峰是促进基团与活性基团中苯并噻唑基的质子峰。因此WL207是由硫化基团、促进基团、活化基团与防焦基团所构成的单一化学成分的物质。

2.1.3 TG分析

WL207的TG曲线如图3所示。

从图3可以看出,WL207在温度为139.14 ℃时开始分解,424.55 ℃后质量保持稳定,质量损失率为79.6%,分解过程曲线平缓,无拐点,表现出单一成分有机化合物的热分解特点。

WL207在硫化温度条件下,陆续释放活性硫,同时生成的促进基团与活性基团共同作用,使橡

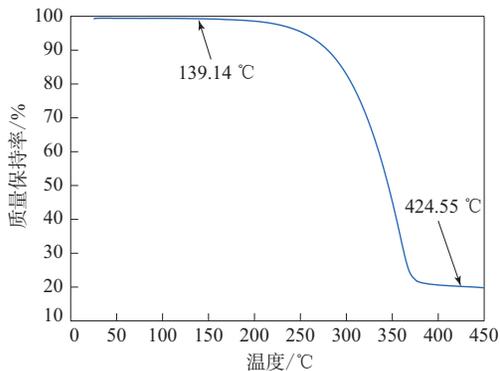


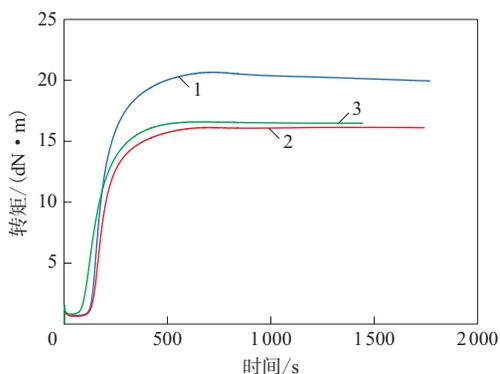
图3 WL207的TG曲线

胶分子链实现交联。

2.2 WL207在NR/SSBR并用胶中的应用

2.2.1 硫化特性

胶料的硫化曲线和硫化特性分别如图4和表2所示。



配方编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]。

图4 胶料的硫化曲线

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$F_1/(dN \cdot m)$	0.67	0.60	0.95
$F_{max}/(dN \cdot m)$	20.24	15.81	16.58
t_{10}/min	2.30	2.37	1.78
t_{90}/min	5.93	5.73	5.88

从图4和表2可以看出,3[#]配方胶料与2[#]配方胶料的硫化历程接近,其硫化程度均低于1[#]配方胶料。3个配方胶料的硫化速度相近。WL207具有抗硫化返原作用,硫化后橡胶的交联结构以单硫键和双硫键为主,少量多硫键,兼顾力学性能与耐热性能,减少硫化返原现象,WL207促进硫化反应过程与次磺酰胺类促进剂作用相似,可以替代普

通硫化体系中的硫化剂(硫黄或不溶性硫黄)和促进剂(次磺酰胺类)。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	71	66	65
100%定伸应力/MPa	3.7	2.8	2.7
300%定伸应力/MPa	15.0	12.1	11.1
拉伸强度/MPa	20.6	23.1	21.8
拉伸伸长率/%	394	509	496
拉伸永久变形/%	28	24	22
压缩永久变形/%	8.6	12.4	11.0
阿克隆磨耗量/cm ³	1.17	0.43	0.41
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	43	45

从表3可以看出,添加WL207的3[#]配方硫化胶的硬度小,抗撕裂、耐磨性能好,这与子午线轮胎胎面胶的性能要求相吻合。其主要原因是形成了均一的交联网络结构,以及不同交联键合理分布。

2.2.3 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如图5所示。

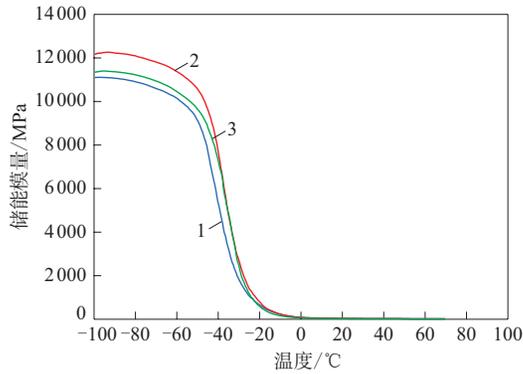
从图5(c)可以看出,相比于1[#]与2[#]配方硫化胶体现出的NR与SSBR双峰玻璃化转变温度曲线,3[#]配方硫化胶为单一峰曲线,说明3[#]配方硫化胶实现了真正意义上的共硫化,使NR与SSBR融为一体。单一成分有机化合物的WL207在不同橡胶中具有相容性好、渗透性强和分散均匀的特点,在共混体系中分布合理,使双相橡胶大分子内和界面间均能形成有效交联,实现分子层面的化学键合,达到共混改性的理想状态。

从图5(c)还可以看出,配方3[#]硫化胶的抗湿滑性能好,但能量损耗稍高,可通过调整其他配合体系平衡需求。

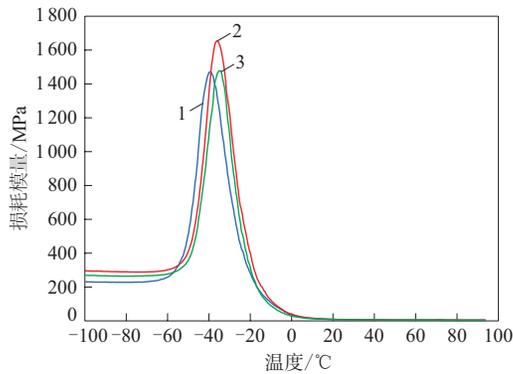
2.2.4 SEM分析

图6为硫化胶低温脆断面的SEM照片,主要反映无机填料在橡胶中的分散性。

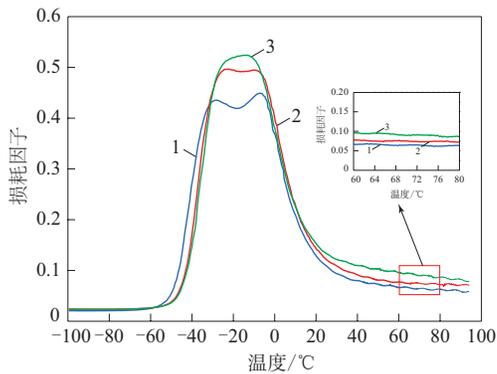
从图6可以看出:3[#]配方硫化胶中的无机填料分散均匀,无结团现象,说明填料与橡胶的融合能力较强,无机填料均匀分散可充分发挥填料的补强作用,提高硫化胶的力学性能;而硫黄和不溶性硫黄本身为无机物,与有机高分子材料缺乏相容



(a) 储能模量-温度曲线



(b) 损耗模量-温度曲线



(c) 损耗因子-温度曲线

注同图4。

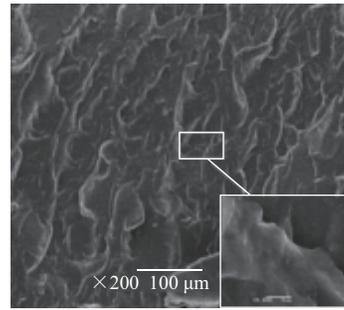
图5 硫化胶的动态力学性能

性,易团聚,产生分散不均匀现象,导致硫化胶性能下降。

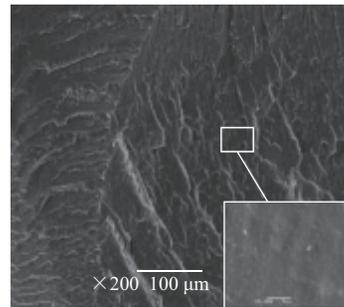
2.2.5 喷霜现象

1[#]—3[#]配方硫化胶片在100 °C下热空气老化不同时间的表面金相显微镜照片分别如图7—9所示。

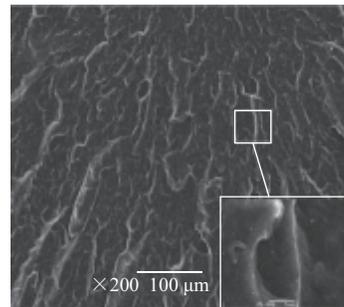
从图7—9可以看出,3[#]配方硫化胶片无喷霜现



(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方



(c) 3[#]配方

图6 硫化胶低温脆断面SEM照片

象,产品外观质量明显优于1[#]和2[#]配方硫化胶片,其原因在于WL207为单一成分的有机化合物,与橡胶的相容性好,易分散且均匀性好。

2.2.6 DSC分析

硫化胶的DSC曲线如图10所示。

从图10可以看出,NR与SSBR的相容性较好,3个配方硫化胶均只出现一个相态转变过程。其中,3[#]配方硫化胶的相态转变温度稍高,说明WL207更易在NR/SSBR并用胶中分散,这是实现NR/SSBR共硫化的关键。

2.2.7 TG分析

1[#]—3[#]配方硫化胶的TG曲线分别如图11—13所示。

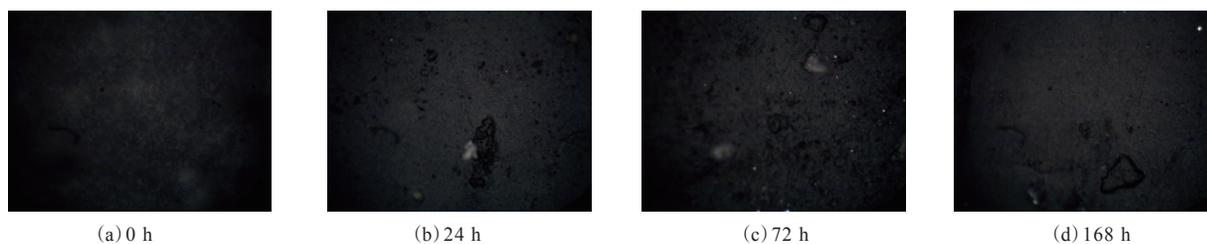


图7 1#配方硫化胶片热空气老化不同时间后的表面金相显微镜照片(放大500倍)

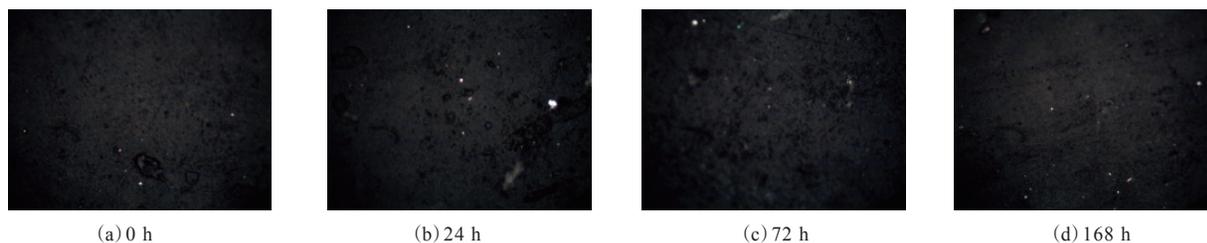


图8 2#配方硫化胶片热空气老化不同时间后的表面金相显微镜照片(放大500倍)

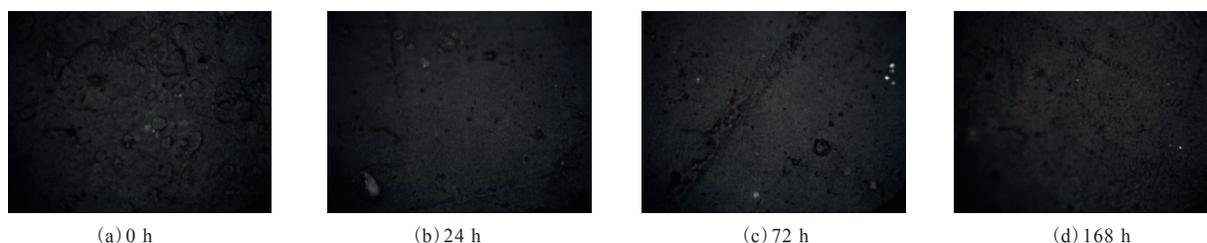
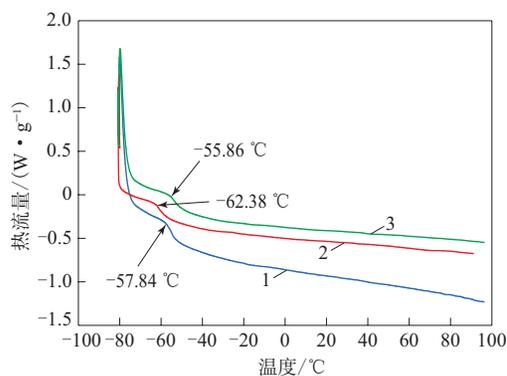


图9 3#配方硫化胶片热空气老化不同时间后的表面金相显微镜照片(放大500倍)



注同图4。

图10 硫化胶的DSC曲线

从图11—13可以看出,3#配方硫化胶的两相质量损失率之比(W_{NR}/W_{SSBR})更接近NR/SSBR投料比,可使填料分布更均匀,充分发挥补强作用。

3 结论

(1)单一成分有机物WL207兼具硫化、促进与活化作用,可以替代普通硫化体系中的硫化剂和

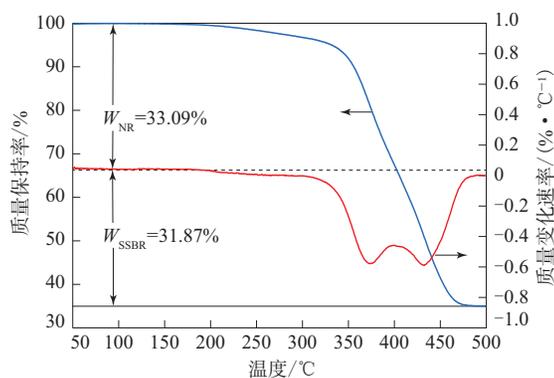


图11 1#配方硫化胶的TG曲线

促进剂,作为NR/SSBR子午线轮胎胎面胶的硫化体系。

(2)WL207与橡胶的相容性好,易分散,且不喷霜。

(3)WL207的硫化历程与次磺酰胺类促进剂相仿,对NR具有抗硫化返原作用,赋予NR/SSBR并用胶低硬度、抗撕裂及耐磨性能好的特点,可平衡抗湿滑性能与物理性能,实现NR/SSBR较好的

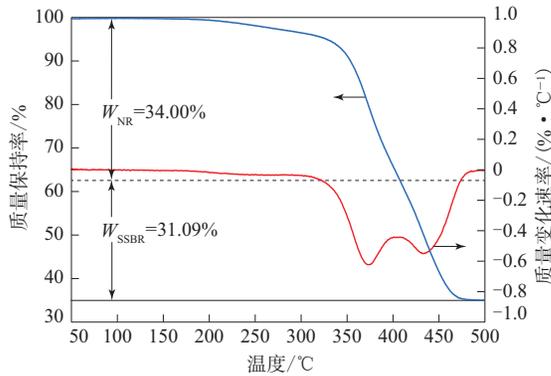


图12 2#配方硫化胶的TG曲线

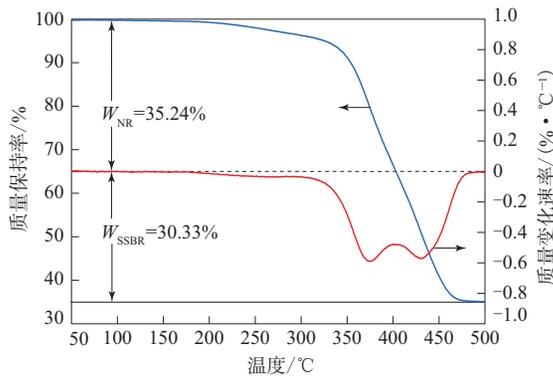


图13 3#配方硫化胶的TG曲线

相容与共硫化。

参考文献:

- [1] 孔德忠. 三元乙丙橡胶配方设计研究进展[J]. 绝缘材料, 2016(2): 10-13.
- [2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社.
- [3] 李鹏, 于志勇, 吕丹丹, 等. 多功能橡胶硫化活性剂ZH-73对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2020, 18(3): 146-149.
- [4] 白鹏, 梁西正, 王维相. 多功能橡胶助剂PDM在橡胶和橡塑并用体系中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(12): 5-11.
- [5] 楼齐森, 张振强, 徐新建, 等. 多功能助剂KLF-808在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(11): 675-679.
- [6] 徐文总, 梁俐, 马德柱. NR/SBR并用胶的研究[J]. 轮胎工业, 2001, 21(2): 91-94.
- [7] 李旭, 李遇春, 吴友平. 炭黑/白炭黑并用补强天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 997-1001.
- [8] 陶燕春, 孙征, 吴友平. 白炭黑补强高乙烯基溶聚丁苯橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 20-24.
- [9] 王敬尊, 王霆. 如何解释红外谱图[J]. 大学化学, 2016, 31(6): 90-97.
- [10] 王敬尊, 瞿慧生. 复杂样品的综合分析: 剖析技术概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] 胡保利, 吕万树, 王雪, 等. 充环烷油溶聚丁苯橡胶的实用配合研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 323-331.

收稿日期: 2023-01-11

Application of New Multi-functional Vulcanizing Agent WL207 in NR/SSBR Compound

XU Linchao¹, LIU Dachen¹, WANG Zhiqiang²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Weilin New Materials Technology Co., Ltd, Puyang 457163, China)

Abstract: A new multi-functional vulcanizing agent WL207 was used to replace the vulcanizing agent and accelerator in the traditional vulcanization system, and its effect on the properties of the tread compound of radial tire [natural rubber (NR) /solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) blend] was studied. The structural characteristics of the multi-functional groups endow WL207 with the functions of crosslinking, promoting and activating. The test results showed that, compared with the compounds with common sulfur vulcanization system, the vulcanizing rate and vulcanizing degree of the compound with WL207 were equivalent, and the reversion resistance was better. WL207 had good compatibility with rubber compounds, could be easily dispersed in rubber compounds, and no blooming occurred. The compounds vulcanized by WL207 had low hardness, good wear resistance, and good balance between the wet skid resistance and physical properties. In addition, the application of WL207 could also improve the compatibility of NR/SSBR and achieve good co-vulcanization effect.

Key words: multi-functional vulcanizing agent; radial tire; wet skid resistance; physical property; compatibility; co-vulcanization