

不同硫化体系对天然橡胶动静态性能的影响

郑 龙¹, 姜 健¹, 张立群¹, 刘 力^{1,2*}, 温世鹏^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 分别制备了以炭黑和白炭黑为补强填料的不同硫化体系天然橡胶(NR)复合材料, 研究硫化体系对NR胶料静态和动态性能的影响。结果表明: 普通硫化体系硫化胶具有较高的交联密度、较好的物理性能和优异的耐磨性能; 对于白炭黑补强体系, 普通硫化体系硫化胶具有最低的滚动阻力; 而对于炭黑补强体系, 平衡硫化体系硫化胶具有最低的滚动阻力; 胶料拉伸强度的增大有利于耐磨性的提高。

关键词: 天然橡胶; 炭黑; 白炭黑; 硫化体系; 交联结构; 动静态性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

橡胶复合材料的硫化过程是将一维线性橡胶分子链交联成为网状体形大分子的过程, 也是使橡胶制品具有基本使用价值的基础性加工技术^[1-2]。随着材料科学与表征手段的不断发展, 人们得以明确了解橡胶分子的交联结构^[3-5], 并依据交联键结构及其数量比例的不同, 将橡胶硫化体系加以区分, 即普通硫化体系(CV)、半有效硫化体系(SEV)、有效硫化体系(EV)、平衡硫化体系(EC)以及过氧化物硫化体系等^[6-7]。不同交联结构对橡胶制品的动静态性能影响很大, 尤其是生热、耐磨等动态性能。在不同填料补强的橡胶体系中, 交联结构对胶料性能的影响规律也不尽相同, 因此研究其影响规律对于橡胶制品的配方设计、加工及生产具有重要意义。但目前在这方面发表的研究数据仍然较少^[8-10]。

本工作选取炭黑和白炭黑两种填料用于补强天然橡胶(NR), 通过配方设计, 制备得到4种不同的硫黄硫化的交联网络(CV, SEV, EV和EC), 并研究其对NR胶料动静态性能的影响。

基金项目: 国家“973”计划项目[2015CB654700 (2015CB674705)]; 国家自然科学基金资助项目(51573007, 51503004); 北京市科技计划课题(Z171100002217033); 中央高校基本科研业务费资助项目(JD1513/ZD1503)

作者简介: 郑龙(1992—), 男, 湖北荆州人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事橡胶复合材料方面的研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]标准胶, 云南西双版纳东风农场产品; 白炭黑VN3, 德固赛公司产品; 炭黑N330, 天津海豚橡胶集团有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 100, 补强填料(炭黑或白炭黑) 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 防老剂4010NA 3.5, 石蜡 2, 硫化体系 组成如表1所示。

表1 不同硫化体系的组成 份

硫化体系	促进剂DM	偶联剂Si69	硫黄
CV	0.7	0	2.5
SEV	1.2	0	1.2
EV	3	0	0.5
EC	1.5	3.5	1.2

1.3 主要设备和仪器

XK-160型两辊开炼机, 上海橡胶机械一厂产品; XQLB型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; CMT4204型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; YS-III型动态压缩生热试验机, 北京澳玛琦科技发展有限公司产品; VA3000型动态力学热分析仪(DMA), 法国01-dB公司产品; MZ-4061型阿克隆磨耗试验机, 江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

NR在开炼机上塑炼1~2 min后,依次加入活性剂、防老剂、增塑剂、补强填料、硫化体系,混匀后出片,室温下停放8 h,采用无转子硫化仪测试硫化特性;混炼胶在平板硫化机上硫化,条件为143 °C/15 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测试,测试温度为143 °C。

1.5.2 交联密度

采用溶胀法测试硫化胶的交联密度,以甲苯作溶剂,溶胀时间为72 h,溶胀温度为30 °C,相关数据的计算方法参考文献[11]。

1.5.3 物理性能

邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试;拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》测试;撕裂强度按GB/T 529—2008

《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试,采用直角形试样。

1.5.4 动态力学性能

动态力学性能采用DMA测试,测试温度范围-80~+80 °C,动态拉伸应变 0.1%,频率 10 Hz,升温速率 3 °C $\cdot$ min⁻¹。

1.5.5 压缩生热

压缩生热按GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分:压缩屈挠试验(恒应变型)》测试,冲程 4.45 mm,负荷 25 kg,温度 55 °C,频率 30 Hz,试验时间 25 min。

1.5.6 耐磨性

耐磨性按GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同硫化体系对NR胶料硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出,无论使用炭黑还是白炭黑作

表2 不同硫化体系对NR胶料硫化特性的影响

项 目	炭黑填充胶				白炭黑填充胶			
	CV	SEV	EV	EC	CV	SEV	EV	EC
t_{10}/min	2.4	2.7	3.2	4.1	10.8	9.5	7.4	9.0
t_{90}/min	16.7	10.8	9.8	37.0	38.0	30.7	30.0	28.2
$F_{\text{max}}-F_{\text{L}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	34.5	26.3	23.8	34.2	36.1	28.9	40.0	34.2

为补强填料,对于 t_{90} ,CV>SEV>EV,这与其硫化体系中所使用的促进剂量正好相反,可以认为是促进剂提高了反应活性,加大了硫化速率。值得注意的是,对于EC体系,炭黑填充胶的 t_{90} 远大于其他硫化体系,而白炭黑填充胶的 t_{90} 则与其他体系无明显差别。分析认为,这是因为白炭黑易与偶联剂Si69反应,导致在白炭黑填充胶中发挥作用的偶联剂Si69少于实际添加量,而在炭黑填充胶中偶联剂Si69发挥了良好的作用,即在持续硫化过程中不断释放硫元素导致更长的硫化平坦期,相应地使胶料的 t_{90} 延长。

2.2 交联密度

不同硫化体系对NR硫化胶交联密度的影响如表3所示。

表3 不同硫化体系对NR硫化胶

交联密度的影响 $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

项 目	CV	SEV	EV	EC
炭黑填充胶	45.72	25.46	22.08	34.31
白炭黑填充胶	29.62	23.26	21.86	23.10

从表3可以看出:CV体系由于硫黄添加量较大,因而具有最大的交联密度;EC体系因偶联剂Si69在硫化过程中释放出额外的硫元素参与硫化反应,因而也在一定程度上促进了交联密度的增大。对比不同填料类型,同一硫化体系下,炭黑填充胶的交联密度比白炭黑填充胶大,这是由于白炭黑易吸附促进剂等小分子,导致参与硫化的促进剂量小于实际添加量。

2.3 物理性能

不同硫化体系对NR硫化胶物理性能的影响如表4所示。

从表4可以看出,不同硫化体系对NR硫化胶

的物理性能有一定影响,且影响规律在炭黑或白炭黑填充胶料中有所差异:CV和EV体系的硫化胶都具有相对较高的拉伸强度,这与王勇等^[12]以丁腈橡胶为基体的试验结果相类似,一方面多硫交

表4 不同硫化体系对NR硫化胶物理性能的影响

项 目	炭黑填充胶				白炭黑填充胶			
	CV	SEV	EV	EC	CV	SEV	EV	EC
邵尔A型硬度/度	60	60	59	63	73	69	70	70
100%定伸应力/MPa	3.2	2.1	2.0	2.8	2.0	1.7	1.7	1.7
300%定伸应力/MPa	14.0	9.8	9.4	12.5	6.7	5.9	6.3	6.1
拉伸强度/MPa	24.8	21.9	22.9	24.3	19.0	17.2	20.1	18.8
拉伸伸长率/%	494	533	590	529	588	602	623	628
拉伸永久变形/%	36	28	20	24	48	36	28	40
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	92	111	92	71	65	80	81
回弹值/%	62	59	53	62	51	47	45	51

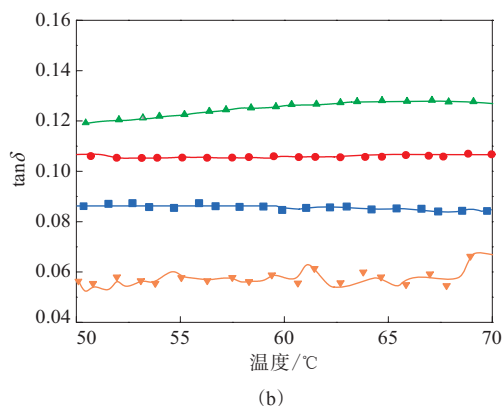
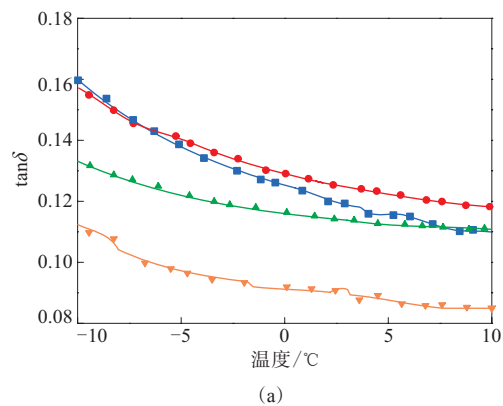
联键在橡胶受外力而发生形变过程中能够将应力疏导,防止应力集中造成的过早破坏;另一方面单硫键和双硫键的键能较大,也有利于拉伸强度的提高;对于炭黑填充硫化胶,EV体系具有最大的撕裂强度,对于白炭黑填充硫化胶,EC体系具有最大的撕裂强度;CV,SEV和EV体系硫化胶的回弹值递减,这说明相比单硫或双硫键,多硫键的存在对橡胶弹性的提高更有利。补强填料是硫化胶性能提升的关键,但以上试验结果同时说明硫化胶交联键类型对橡胶物理性能同样有影响,可以认为硫化胶的物理性能是填料补强特性和交联结构共同作用的结果。

2.4 动态力学性能

不同硫化体系下炭黑填充NR硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图1所示。

轮胎工业常用0和60℃时的 $\tan\delta$ 分别预测轮胎橡胶材料的抗湿滑性和滚动阻力。从图1可以看出:以炭黑为补强剂,EC体系硫化胶具有相对最差的抗湿滑性和最低的滚动阻力;而在CV,SEV和EV体系中,CV体系硫化胶的滚动阻力最低、EV体系最高,这可能是由于多硫键键能小、易变形,赋予交联网络更大的柔顺性,可以降低机械损耗;在EC体系硫化胶中,由于偶联剂Si69在硫化过程中释放硫元素使得交联网络更加完善,因此认为这是其具有更低滚动阻力的主要因素;在抗湿滑性方面,SEV体系硫化胶呈现出明显的优势。

不同硫化体系下白炭黑填充NR硫化胶的



硫化体系: ■—CV; ●—SEV; ▲—EV; ▼—EC。

图1 不同硫化体系下炭黑填充NR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

$\tan\delta$ -温度曲线如图2所示。

从图2可以看出,对于白炭黑填充硫化胶,不同硫化体系对抗湿滑性的影响很小,而对滚动阻力的影响规律与炭黑填充硫化胶相似,只是EC体

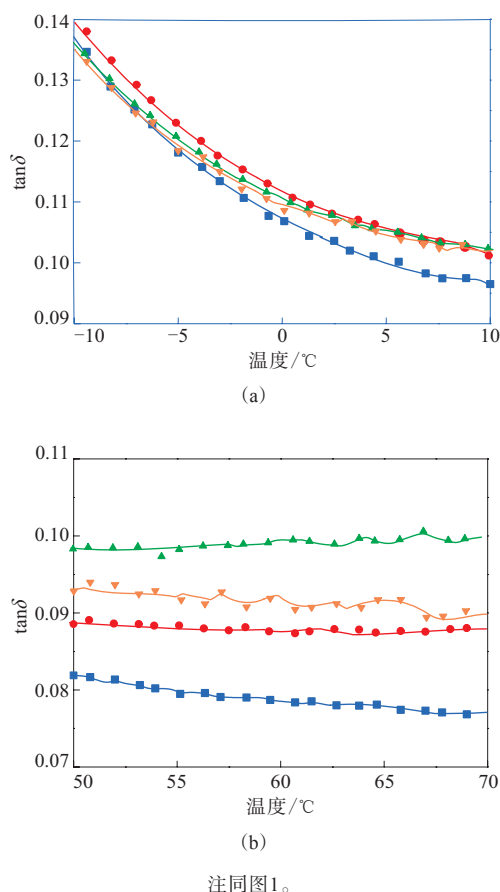


图2 不同硫化体系下白炭黑填充NR硫化胶的
 $\tan\delta$ -温度曲线

系硫化胶的滚动阻力不再是最小,而是介于SEV和EV体系之间,这再次说明EC体系中偶联剂Si69因与白炭黑作用而降低了其在平衡硫化方面的作用效果。

2.5 压缩生热

相比炭黑填充胶,白炭黑填充胶的生热性整体较低,这是由填料类型不同而引起的。不同硫化体系对NR硫化胶压缩生热的影响如表5所示。

表5 不同硫化体系对NR硫化胶压缩生热的影响 $^{\circ}\text{C}$

项 目	CV	SEV	EV	EC
炭黑填充胶	31.7	38.7	33.9	31.3
白炭黑填充胶	27.3	33.7	25.9	27.4

从表5可以看出:对于炭黑填充胶,EC和CV体系具有较低的生热性;而对于白炭黑填充胶,EV体系具有较低的生热性,SEV体系的压缩温升在不同填料填充胶中都是最高的。这说明化学交联结构对硫化胶压缩生热的影响与填料种类相关。

2.6 耐磨性

硫化胶的耐磨性是衡量其作为轮胎胎面胶材料的重要指标,不同硫化体系对NR硫化胶耐磨性的影响如表6所示。

表6 不同硫化体系对NR硫化胶
阿克隆磨耗量的影响 cm^3

项 目	CV	SEV	EV	EC
炭黑填充胶	0.222	0.471	0.385	0.357
白炭黑填充胶	0.420	0.850	0.835	0.834

从表6可以看出,炭黑填充硫化胶的耐磨性优于白炭黑填充胶。结合表4可以发现,拉伸强度最高的CV体系硫化胶同样具有最好的耐磨性,而拉伸强度最低的SEV体系硫化胶耐磨性也最差,这与关长斌^[13]用玻璃纤维增强橡胶耐磨性的试验结果有相同之处,因此增大胶料的拉伸强度有利于提高其耐磨性。

3 结论

对于NR胶料的静态性能,CV和EC体系硫化胶具有相对较高的交联密度、拉伸强度和耐磨性,而EV体系硫化胶具有较高的撕裂强度;对于NR胶料的动态性能,炭黑填充硫化胶中,EC体系在60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 最小,而白炭黑填充硫化胶中,CV体系在60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 最小;炭黑或白炭黑填充胶中,CV体系硫化胶的耐磨性最好,且耐磨性与拉伸强度呈正相关。

参考文献:

- [1] 易玉华,张海. 橡胶硫黄硫化的研究进展[J]. 橡胶工业,1998,45(2):52-54.
- [2] Ding R, Leonov A I, Coran A Y. A Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-sulfur SBR Compound [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69 (1): 81-91.
- [3] 袁彬彬,刘力,梁继竹,等. 交联结构的表征及其对硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2011,58(7):432-437.
- [4] 戈明亮,阚长华,易玉华,等. 橡胶硫化反应动力学研究概况[J]. 橡胶工业,2004,51(10):631-635.
- [5] Tan E H, Wolff S. Dynamic Behavior of Compounds Containing Highly Reinforcing Carbon Black with Equilibrium Cure System[J]. Rubber World, 1988, 198 (12): 31-37.
- [6] Dluznieski P R. Peroxide Vulcanization of Elastomer[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2001, 74 (3): 451.
- [7] Blackman E J, McCall E B. Relationships between the Structure of

- Natural Rubber Vulcanizates and Their Thermal and Oxidative Aging [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1970, 43 (3) : 651-663.
- [8] 李发勇, 李东旭, 闫宁, 等. 不同硫化体系天然橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 化学研究与应用, 2012 (10) : 1609-1612.
- [9] 项璞玉, 吴友平. 硫化体系对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61 (7) : 389-393.
- [10] 巩丽, 王海涛, 董成磊, 等. 不同硫化体系天然橡胶胶料的动态性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (1) : 22-25.
- [11] Flory P J, Rehner Jr J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. I. Rubberlike Elasticity[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11 (11) : 512-520.
- [12] 王勇, 周琦, 高新文, 等. 硫化体系对NBR胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 55 (1) : 28-30.
- [13] 关长斌. GF增强橡胶复合材料耐磨性研究[J]. 物理测试, 2003 (2): 8-9.

收稿日期: 2017-05-14

Influence of Different Curing Systems on Static and Dynamic Properties of NR Vulcanizates

ZHENG Long, JIANG Jian, ZHANG Liqun, LIU Li, WEN Shipeng

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The carbon black or silica filled NR composites with different curing systems were prepared separately, and the influence of different curing systems on the static and dynamic properties of NR compound was investigated. The results showed that, NR vulcanizate with conventional vulcanization (CV) system had higher crosslinking density, and better physical properties and excellent wear resistance. The silica reinforced NR vulcanizate with CV system had the lowest rolling resistance, the carbon black reinforced NR vulcanizate with equilibrium vulcanization system had the lowest rolling resistance. The improvement of tensile strength is beneficial to the abrasion resistance.

Key words: NR; carbon black; silica; curing system; cross-linking structure; static and dynamic property