

拉伸过程中橡胶交联网络结构变化研究

沈双双¹, 王益庆^{1,2,3}, 祝 静¹, 张立群^{1,2,3}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; 3. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子材料教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究拉伸过程中乳聚丁苯橡胶交联网络结构的变化情况。试验结果表明:硫黄用量对交联密度和交联键类型均有影响;微小变形下,利用交联密度通过统计力学理论计算得出的硫化胶模量理论值增量与实测值增量具有较好的一致性;在拉伸过程中,硫化胶总交联密度减小;与转变点(应力-应变曲线拐点)相比,断裂点硫化胶的总交联密度变化不大,但单双硫键交联密度增大,且增量与拉伸初期硫化胶多硫键含量线性相关,说明断裂的部分多硫键重组为单双硫键。

关键词:乳聚丁苯橡胶;拉伸;交联密度;交联键类型

中图分类号:TQ330.1⁺3;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)05-0261-04

拉伸性能是橡胶物理性能主要衡量指标之一,拉伸过程中分子链的断裂情况相对复杂。黄丹等^[1]研究了单晶镍纳米薄膜单向拉伸破坏的分子运动学模拟,分析了拉伸过程中系统原子能、应力变化和外载荷的关系。杨伟等^[2]研究了BOPP(双向拉伸聚丙烯)薄膜纵拉过程中应力-应变行为与温度和拉伸比的关系。但单轴拉伸过程中橡胶交联密度和交联键的变化情况未见报道。

材料性能,尤其是模量和拉伸性能,与橡胶交联结构关系密切,其中拉伸性能与交联结构之间的关系相对复杂。测定交联密度的方法有平衡溶胀法、化学法、力学法、核磁共振法和透射电镜法等^[3]。近年来也有一些研究者用动态剪切模量法估算硫化胶的化学交联密度^[4]或用校准曲线法测定硫化胶的交联密度及交联结构^[5],贾颖华^[6]通过对各种表征方法进行研究发现平衡溶胀法是最准确和实用的。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50603002);北京市科技新星计划项目(2007B019);北京市教委重点学科项目(BHJG2008003);国家“863”计划项目(2009AA03Z338);北京市自然科学基金资助项目(8092015)

作者简介:沈双双(1984—),女,河北河间人,现为连云港汉高华威电子有限公司工程师,硕士,主要从事环氧树脂模塑料的研究。

本研究通过平衡溶胀法和化学试剂法测定同一橡胶片未拉伸、拉伸到转变点(应力-应变曲线拐点)和拉伸后硫化胶的交联密度和交联结构,以考察微小变形下模量与总交联密度之间的关系以及不同拉伸过程中交联密度和交联键类型的变化情况。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石油吉林石化公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂CZ 1,硫黄 变量。

1.3 试样制备

将SBR置于 $\Phi 160\text{ mm} \times 32\text{ mm}$ 型开炼机(广东湛江橡塑机械厂产品)上薄通,加入氧化锌和硬脂酸,然后加入促进剂CZ,再加入硫黄,打三角包使胶料与配合剂混合均匀,之后采用P3555C2型盘式硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)测定150℃下胶料的 t_{90} 。

试样在25 t电热平板硫化机(上海橡胶机械制造厂产品)上硫化,硫化条件为150℃/15 MPa $\times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 交联密度

在同一橡胶片的未拉伸、拉伸到转变点(伸长处)和拉断后(断裂处)硫化胶试样上各裁取质量约为1 g的薄片,准确称量后放入盛有50 mL正庚烷的带塞棕色磨口瓶,浸泡在40 ℃的恒温水浴中48 h,达到溶胀平衡后取出用丙酮抽提8 h,然后用滤纸迅速吸净表面溶剂,立即放入已经称过质量的称量瓶中用电子天平称质量,之后置于50 ℃的真空干燥器中干燥至质量恒定再称质量。

根据 Flory-Rehner 公式

$$V_e = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2}{\varphi_2^{1/3}} \right]$$

计算交联密度,式中 V_e 为硫化胶交联密度、 V 为溶剂的摩尔体积、 φ_2 为橡胶相在溶胀试样中的体积分、 χ 为橡胶和溶剂相互作用参数^[7-8]。

1.4.2 交联键类型

将测定完总交联密度的试样置于50 mL正庚烷中浸泡12 h以上,加入足量丙烷-2-硫醇和哌啶,使其浓度均达到0.4 mol·L⁻¹,在氮气保护下反应2 h,取出置于真空干燥器中干燥至恒质量,采用平衡溶胀法测定反应后试样的交联密度。由于反应后硫化胶试样的多硫键断开,此时所得交联密度为单硫键和双硫键交联密度之和,其与总交联密度之差即为多硫键交联密度。

1.4.3 物理性能

拉伸性能按照 ASTM D 412《硫化橡胶和热塑性弹性体拉伸试验方法》采用 CMT4104 型电子万能拉力试验机(深圳新三思材料检测有限公司产品)进行测试,拉伸速率为50 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 未拉伸硫化胶各类型交联键交联密度

未拉伸硫化胶各类型交联键交联密度见表1。

表1 未拉伸硫化胶各类型交联键交联密度 mmol·cm⁻³

项 目	硫黄用量/份			
	1	2	3	4
总量	0.094	0.195	0.252	0.262
多硫键	0.084	0.163	0.216	0.236
单双硫键	0.010	0.032	0.036	0.026

从表1可以看出:当促进剂 CZ 用量不变、硫黄用量低于3份时,未拉伸硫化胶总交联密度随硫黄用量的增大几乎线性增大;当硫黄用量大于3份时,未拉伸硫化胶的总交联密度变化不大。多硫键交联密度随硫黄用量的增大呈增大趋势,但不是线性增大,当硫黄用量为1,2,3和4份时,多硫键交联密度大致占总交联密度的88.3%,82.1%,85.7%和90.1%。单双硫键交联密度变化不大,但其占总交联密度的比例随硫黄用量的增大有所下降。这说明在促进剂用量不变的情况下,硫黄硫化体系以多硫键为主,且随着硫黄用量的增大,硫化效率降低,导致体系中多硫键所占总交联密度的比例增大。因此,硫黄用量变化不仅影响交联密度,还影响交联键类型。

2.2 总交联密度与模量的关系

微小变形下硫化胶的模量采用公式 $G = \rho RT/\overline{M}_c(1-2\overline{M}_c/\overline{M}_n)$ 计算,其中 G 为模量、 ρ 为橡胶密度、 R 为气体常数、 T 为热力学温度、 $\overline{M}_c$ 为交联点间链的平均相对分子质量、 $\overline{M}_n$ 为交联前橡胶的数均相对分子质量^[9]。本试验选取硫化胶应力-应变曲线上应变为10%处的斜率,计算得出模量的理论值,并与实测值进行比较,结果见表2。

表2 模量的理论值和实测值及增量 MPa

项 目	硫黄用量/份				
	1	2	3	4	5
理论值	0.62	1.26	1.66	1.98	2.34
理论值增量	0	0.64	1.04	1.36	1.72
实测值	2.12	2.55	3.06	3.75	3.88
实测值增量	0	0.43	0.94	1.63	1.76

从表2可以看出,模量的理论值远小于实测值,但理论值增量与实测值增量相当。由于生胶本身具有模量,硫化后模量肯定增大,因此考察模量的增值之间的关系更为准确。

本研究在此基础上还选用已知交联密度的相对简单的变促进剂 TMTD 体系和变促进剂 CZ 定硫黄体系,采用正庚烷测定交联密度,均得到了模量的理论值增量与实测值增量基本一致的结论。

2.3 拉伸过程中总交联密度

拉伸过程中硫化胶的总交联密度见表3。

表 3 拉伸过程中硫化胶的
总交联密度 $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$

项 目	硫黄用量/份			
	1	2	3	4
未拉伸硫化胶	0.094	0.195	0.252	0.262
转变点硫化胶	0.085	0.169	0.222	0.243
断裂点硫化胶	0.095	0.167	0.212	0.240

从表 3 可以看出:当硫黄用量小于 3 份时,未拉伸、转变点和断裂点硫化胶的总交联密度均几乎呈线性增大;当硫黄用量大于 3 份时,未拉伸、转变点和断裂点硫化胶的总交联密度均变化不大。整体看来,转变点和断裂点硫化胶的总交联密度均小于未拉伸硫化胶,但与转变点硫化胶相比,断裂点硫化胶总交联密度未有较大降低,说明拉伸过程中多硫键的断裂和重组对交联密度有显著贡献。

2.4 拉伸过程中单双硫键交联密度

拉伸过程中硫化胶的单双硫键交联密度见表 4。

表 4 拉伸过程中硫化胶的单双硫键
交联密度 $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$

项 目	硫黄用量/份			
	1	2	3	4
未拉伸硫化胶	0.010	0.032	0.036	0.026
转变点硫化胶	0.007	0.030	0.024	0.018
断裂点硫化胶	0.012	0.031	0.036	0.036

从表 4 可以看出,转变点硫化胶单双硫键交联密度小于未拉伸硫化胶单双硫键交联密度,说明在拉伸至转变点的过程中硫化胶的单双硫键发生断裂,断裂量随着硫黄用量的增大呈现增大趋势。这是由于硫黄用量增大后,交联密度增大,环硫等改性结构增多,导致分子链刚性增大。试验表明在拉伸初期硫化胶的模量也增大,导致分子链应力增大,单双硫键断裂量增大。而断裂点硫化胶单双硫键交联密度相对转变点均有所回升,且随着硫黄用量的增大,回升程度增大。这是由于在拉伸过程中,多硫键发生断裂和重组,部分多硫键通过重组形成单双硫键,这种重组在一定程度上对单双硫键进行了补充。

为进一步研究多硫键含量与其对断裂点单双硫键交联密度补充作用的关系,将断裂点与转变点硫化胶单双硫键量差值与转变点硫化胶单双硫

键量之比对未拉伸硫化胶多硫键百分含量作图,结果见图 1。从图 1 可以看出,定促进剂 CZ 变硫黄硫化体系胶料在拉伸过程中多硫键转变为单双硫键的比例与拉伸初期多硫键含量存在着良好的线性定量关系。

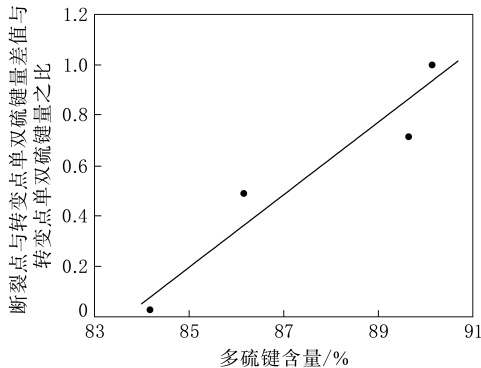


图 1 断裂点与转变点硫化胶单双硫键量差值与转变点硫化胶单双硫键量之比与多硫键含量的关系

3 结论

(1)硫黄用量对交联密度和交联键类型均有影响。

(2)微小变形下,利用交联密度通过统计力学理论计算得出的硫化胶模量理论值增量与实测值增量具有较好的一致性。

(3)在拉伸过程中,硫化胶部分交联键断裂,总交联密度减小,但转变点和断裂点硫化胶的总交联密度相当。

(4)硫化胶的单双硫键在拉伸到转变点时减少,拉断后得到补偿,拉伸过程中多硫键转变为单双硫键的比例与拉伸初期多硫键含量线性相关。

参考文献:

[1] 黄丹,陶伟明,郭乙木.单晶镍纳米薄膜单向拉伸破坏的分子运动学模拟[J].中国有色金属学报,2004,14(11):1850-1855.
[2] 杨伟,李志明,于庆顺,等.BOPP 纵拉过程的应力应变行为[J].中国塑料,2002,16(7):58-61.
[3] 程伟,孙社营.橡胶交联结构表征的研究进展[J].材料开发与应用,2007(1):48-51.
[4] 李学岱,唐颂超,周达飞.用动态剪切模量估算 NR 和 SBR 硫化胶的化学交联密度[J].合成橡胶工业,1995,18(2):102-106.
[5] 唐颂超.标准曲线法测定 SBR 硫化胶的交联密度及交联键特

性[J].合成橡胶工业,2003,26(1):21-24.

[6] 贾颖华.橡胶硫黄硫化交联密度表征方法研究及应用[D].北京:北京化工大学,2010.

[7] 王作龄.橡胶的交联密度与测定方法[J].世界橡胶工业,1998,25(4):41-46.

[8] Kiroski D, Sims J, Gregory A L, et al. The Use of Thiol-

Amine Chemical Probes in Network Characterization of NBR Vulcanizates[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 50(11):716-723.

[9] L. R. G. 特雷劳尔.橡胶弹性物理学[M].北京:化学工业出版社,1975.

收稿日期:2011-11-27

Change in Rubber Cross-linking Network Structure during Tensile Deformation

SHEN Shuang-shuang, WANG Yi-qing, ZHU Jing, ZHANG Li-qun

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

Abstract: The change of cross-linking network structure of ESBR vulcanizate during tensile deformation was studied. The results showed that, the crosslink density and type of cross-linking bond were influenced by the addition level of sulfur. The measured incremental modulus of vulcanizate under small deformation was in agreement with the calculated value from crosslink density using statistical mechanics. The total crosslink density of vulcanizate decreased during tensile deformation. The total crosslink density at breaking point was similar with that near the transition point (inflexion point of stress-strain curve), but the number of single and double bonds increased, and the increase was linearly depended on the original amount of polysulfide bond, which indicated some broken polysulfide bond re-structured to form single and double bond.

Key words: ESBR; tensile; crosslink density; type of cross-linking bond

利用废橡胶生产的硫化胶粉与 橡塑材料共混的方法

中图分类号:TQ330.6+3;TQ335+.2 文献标志码:D

由周子凯申请的专利(公开号 CN 101798407A, 公开日期 2010-08-11)“利用废橡胶生产的硫化胶粉与橡塑材料共混的方法”,涉及的方法包括以下工艺步骤:①将粒径 150 μm 以下的废轮胎硫化胶粉投入混合机或捏合机内,加入包括活性分散剂和增容改性剂的复合助剂并搅拌混合均匀,得到活性硫化胶粉;②将活性硫化胶粉作为原料组分之一,与热塑性塑料或热塑性橡胶及其他配合剂进行初混;③初混后的物料可以直接进行熔融成型加工,也可通过熔融共混,用挤出机先制成粒料,再次配料后成型加工,成型方式为挤出成型、注射成型和压延成型。该活性硫化胶粉可明显增大掺用量,显著降低制品原材料成本,有效提高分散均匀性、界面相容性和界面结合力,所得制品的基本性能得到全面改善。

(本刊编辑部 马 晓)

一种硅烷改性的白炭黑-炭黑复合填料 及其制备方法

中图分类号:TQ330.38 文献标志码:D

由广州吉必盛科技实业有限公司申请的专利(公开号 CN 101798473A, 公开日期 2010-08-11)“一种硅烷改性的白炭黑-炭黑复合填料及其制备方法”,涉及的制备步骤为:①将沉淀法白炭黑和气相法白炭黑按照 3:1~3:2 的质量比加入到高速混合机中,将多硫硅烷以喷雾的形式缓慢均匀加入,逐步升温 100~120 $^{\circ}\text{C}$ 促使表面改性反应进行彻底;②在继续搅拌和保温的情况下,按照炭黑与气相法白炭黑和沉淀法白炭黑的质量比为 1:5~1:10 加入炭黑并混合 60~180 min,降温冷却,即得硅烷改性的白炭黑-炭黑复合填料。该复合填料改善了气相法白炭黑在橡胶中的分散性,减少了生产现场加料次数,明显改善了操作环境,用于轮胎胎面胶配方中可明显降低轮胎滚动阻力,减少燃油消耗。

(本刊编辑部 马 晓)