

# 硫化体系对天然橡胶性能的影响

项璞玉<sup>1</sup>, 吴友平<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 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)

**摘要:**研究普通硫化体系和半有效硫化体系对天然橡胶(NR)各项性能的影响。结果表明:与普通硫化体系 NR 胶料相比,半有效硫化体系 NR 胶料的硫化返原程度小,物理性能、压缩疲劳性能、耐磨性能和耐热老化性能好,且随着促进剂用量的增大性能更优,但耐切割性能变差;随着硫化时间的延长,普通硫化体系和半有效硫化体系 NR 胶料的压缩疲劳温升和磨耗量均增大,且普通硫化体系胶料增幅更大。

**关键词:**硫化体系;天然橡胶;硫化特性;压缩疲劳性能;耐切割性能;耐磨性能

**中图分类号:**TQ332.1<sup>+</sup>2;TQ330.38<sup>+</sup>5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)07-0389-05

硫黄硫化天然橡胶(NR)性能优异,但高温硫化或低温长时间硫化时存在明显的硫化返原现象,微观上表现为交联网络密度下降,宏观上表现为橡胶材料的定伸应力、拉伸强度及撕裂强度降低<sup>[1]</sup>。N. J. Morrison 等<sup>[2]</sup>研究了硫化返原机理,认为返原是由于多硫键高温下不稳定,一方面失去部分硫原子,形成键能较高的双硫键和单硫键;另一方面断裂形成改性主链,导致总交联密度下降。NR 结构变化是导致硫化胶性能下降的主要因素<sup>[3]</sup>。在橡胶配方设计中,根据不同促进剂和硫黄用量比分为普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系。普通硫黄硫化体系硫化胶网络中多硫键最多,硫化交联过程中交联效率较低,且多硫键键能较低,稳定性较差。半有效硫化体系硫化胶中既含有适量的单硫键,又含有适量的多硫键,既可以保证胶料的稳定性,又可以提高交联效率<sup>[4]</sup>。但硫化体系和硫化时间对胶料压缩疲劳性能和耐磨性能影响的相关研究并不充分。

本研究考察普通硫化体系和半有效硫化体系对炭黑填充 NR 胶料硫化特性、物理性能、压缩疲劳性能、耐切割性能、耐磨性能及耐热老化性能的影响,并尝试作出解释。

**作者简介:**项璞玉(1988—),男,河北昌黎人,北京化工大学硕士研究生,从事轮胎胎面胶配方设计及性能研究。

\* 通信联系人

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 3<sup>#</sup> 烟胶片, 泰国产品; 炭黑 N234, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 炭黑 N330, 青岛德固赛化学有限公司产品。

### 1.2 基本配方

NR 100, 炭黑 N234/N330 45, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020/RD 2, 石蜡 1, 软化剂 6, 硫黄/促进剂 NS 变量。

### 1.3 试样制备

胶料混炼工艺为:生胶薄通→加入加工助剂→加入炭黑→加入软化剂→加入硫黄→混匀出片。

采用 P3555B2 型盘式硫化仪测定胶料硫化特性,测试条件为 151 ℃×60 min。采用浙江湖州东方机械有限公司生产的 XLB-D350×350 型平板硫化机硫化胶料,硫化温度为 151 ℃。

### 1.4 测试分析

(1)物理性能。采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的微控电子万能试验机按照相应国家标准测定硫化胶定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度等。

(2)压缩疲劳性能。采用北京万汇一方科技发展有限公司生产的 YS-Ⅲ型橡胶压缩生热试验机进行测试。测试条件:预热时间 30 min, 试验时间 25 min, 压缩频率 1 800 min<sup>-1</sup>, 冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa, 压缩量 10 mm, 最高温

度 150 ℃,恒温室温度 55 ℃。

(3)动态力学性能。采用美国阿尔法科技有限公司生产的 RPA2000 橡胶加工分析仪进行测试。硫化胶应变扫描条件:温度 60 ℃,频率 10 Hz,应变扫描范围 0.28%~40%。

(4)耐切割性能。采用北京万汇一方科技发展有限公司生产的 RCC-I 型橡胶动态切割试验机进行测试,测试条件:转速 720 r·min<sup>-1</sup>,打击速度 120 次·min<sup>-1</sup>,试验时间 15 min。

(5)耐磨性能。采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 MZ-4061 型磨耗试验机按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

(6)扫描电子显微镜(SEM)分析。采用日本日立公司生产的 Hitachi-S4800 型 SEM 观察磨耗表面。

(7)耐热老化性能。采用 RPA2000 橡胶加工分析仪进行测试。混炼胶在 151 ℃×*t*<sub>90</sub> 下硫化,在 60 ℃和 7%应变下进行频率扫描;然后升温至 180 ℃老化 30 min,降温至 60 ℃再次进行频率扫描,条件同前;比较频率为 3.33 Hz 时试样老化前后损耗因子(tanδ)的变化率。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

硫化体系对 NR 胶料硫化特性的影响见图 1 和表 1。

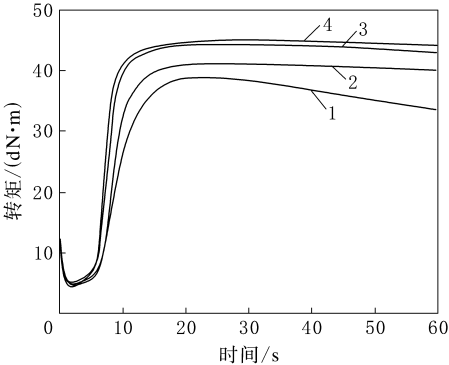
从图 1 可见,不同硫化体系下,胶料硫化返原程度并不相同。硫黄/促进剂 NS 用量比为 2/0.6 时,属普通硫化体系,该硫化体系胶料硫化返原程度较大;其余 3 个配方硫化体系为半有效硫化体系,此硫化体系下胶料的抗硫化返原性较好。

对比图 1 和表 1 数据,对于抗硫化返原性较好的半有效硫化体系,胶料 *M*<sub>H</sub> 随硫黄/促进剂 NS 用量的增大呈上升趋势。硫化曲线转矩大小反映胶料交联程度,转矩越大,胶料交联程度越大。

2.2 物理性能

硫化体系对 NR 硫化胶物理性能的影响见表 2。

从表 2 可见,不同硫化体系硫化胶的邵尔 A



硫黄/促进剂 NS 用量比:1—2/0.6;2—1.4/1.1;3—1.7/1.3;4—1.7/1.55。

图 1 硫化体系对 NR 胶料硫化曲线的影响

表 1 硫化体系对 NR 胶料硫化特性的影响

| 项 目                                                   | 硫黄/促进剂 NS 用量比 |         |         |          |
|-------------------------------------------------------|---------------|---------|---------|----------|
|                                                       | 2/0.6         | 1.4/1.1 | 1.7/1.3 | 1.7/1.55 |
| <i>M</i> <sub>L</sub> /(dN·m)                         | 5.08          | 5.24    | 5.28    | 4.66     |
| <i>M</i> <sub>H</sub> /(dN·m)                         | 39.18         | 41.28   | 44.49   | 45.08    |
| <i>M</i> <sub>H</sub> — <i>M</i> <sub>L</sub> /(dN·m) | 34.10         | 36.04   | 39.21   | 40.42    |
| <i>t</i> <sub>90</sub> /min                           | 14            | 12      | 10      | 10       |

表 2 硫化体系对 NR 硫化胶物理性能的影响

| 项 目                        | 硫黄/促进剂 NS 用量比 |         |         |          |
|----------------------------|---------------|---------|---------|----------|
|                            | 2/0.6         | 1.4/1.1 | 1.7/1.3 | 1.7/1.55 |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 68            | 68      | 69      | 69       |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.6           | 2.7     | 3.4     | 3.2      |
| 300%定伸应力/MPa               | 13.4          | 15.0    | 16.8    | 16.4     |
| 拉伸强度/MPa                   | 27.6          | 28.9    | 31.4    | 31.0     |
| 拉断伸长率/%                    | 507           | 516     | 493     | 502      |
| 拉断永久变形/%                   | 24            | 28      | 28      | 28       |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 95            | 105     | 100     | 98       |

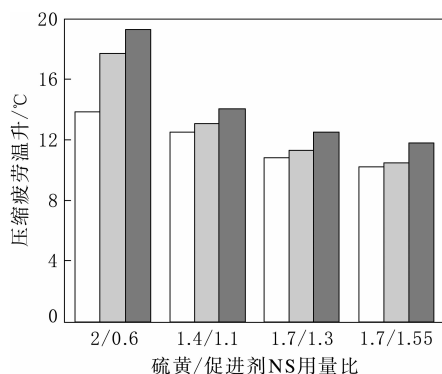
注:硫化时间为 *t*<sub>90</sub>。

型硬度差别不大。普通硫化体系硫化胶的拉断永久变形较小,定伸应力、拉伸强度和撕裂强度稍差,而半有效硫化体系硫化胶在各方面的性能均优于普通硫化体系硫化胶。促进剂用量为 1.1 份时,硫化胶定伸应力和拉伸强度比促进剂用量为 1.3 和 1.55 份的硫化胶要低;促进剂用量为 1.3 和 1.55 份时硫化胶物理性能相差不大。

2.3 压缩疲劳性能

硫化体系对 NR 硫化胶压缩疲劳温升的影响见图 2。

从图 2 可见,不同硫化体系硫化胶的压缩疲劳温升均随硫化时间的延长而增大,其中普通硫



试样硫化时间: □— $t_{90}$ ; ■—40 min; ■—60 min。

图2 硫化体系对NR硫化胶压缩疲劳温升的影响

化体系硫化胶增幅最大,远高于半有效硫化体系。出现这种现象的原因可以从硫化体系和交联键类型角度较好地解释。

普通硫化体系中,形成的交联键主要是多硫键,并含有一定量的双硫键和单硫键,多硫键键能最低,在温度和外力作用下易裂解,但同时也容易与游离硫黄形成新的交联键,在交联和裂解过程中产生交联键互换反应。在压缩疲劳试验过程中,多硫键断裂速率大于新交联键生成速率,橡胶趋于老化,最终使硫化胶的压缩疲劳温升增大。

半有效硫化体系中,交联键以单硫键和双硫键为主,并含有部分多硫键,单硫键和双硫键键能较高且相对于多硫键更稳定,而多硫键在交联键裂解的同时可与游离的硫黄形成新交联键,从而保证了硫化胶的交联程度,因此半有效硫化体系胶料在长时间硫化后仍可保持较好的压缩疲劳性能,压缩疲劳温升比普通硫化体系硫化胶更低。

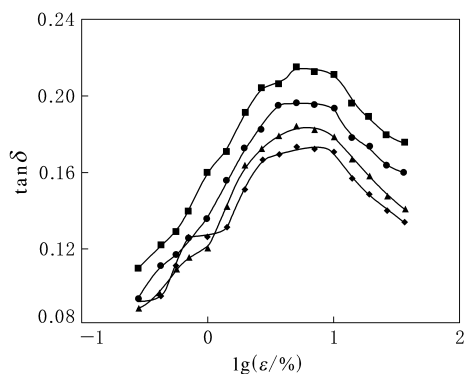
## 2.4 动态力学性能

硫化体系对NR硫化胶动态力学性能的影响见图3。

硫化胶  $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$  曲线与其生热有一定相关性, $\tan\delta$  值越大,胶料生热越高。从图3可见:普通硫化体系硫化胶的  $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$  曲线最高,即温升最高;在相同硫化时间下,半有效硫化体系硫化胶的  $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$  曲线随着促进剂NS用量的增大逐渐降低,即温升逐渐降低。

## 2.5 耐切割性能

硫黄/促进剂NS用量比为2/0.6,1.4/1.1,1.7/1.3和1.7/1.55的NR硫化胶(硫化时间为 $t_{90}$ )切割量分别为1.349,1.887,2.763和3.236



硫黄/促进剂NS用量比: ■—2/0.6; ●—1.4/1.1;

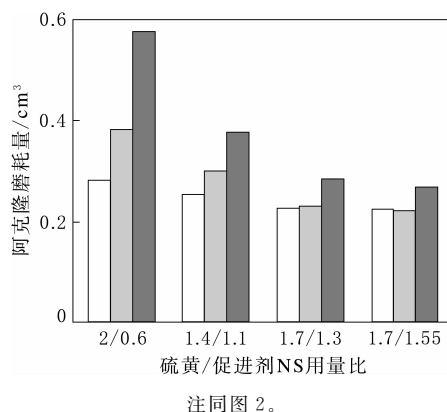
▲—1.7/1.3; ◆—1.7/1.55。硫化时间为 $t_{90}$ 。

图3 硫化体系对NR硫化胶动态力学性能的影响

g。由此可知,普通硫化体系硫化胶的切割量最小,半有效硫化体系硫化胶的切割量随促进剂用量的增大而增大。硫化胶耐切割性能也与其交联程度有较好的对应性。硫化胶交联程度越大,切割量越大。对比图1可知,普通硫化体系硫化胶的交联程度最低,因此其切割量也最小;半有效硫化体系硫化胶的交联程度随促进剂用量的增大而逐渐增大,其切割量也逐渐增大。

## 2.6 耐磨性能

硫化体系对NR硫化胶阿克隆磨耗量的影响见图4。



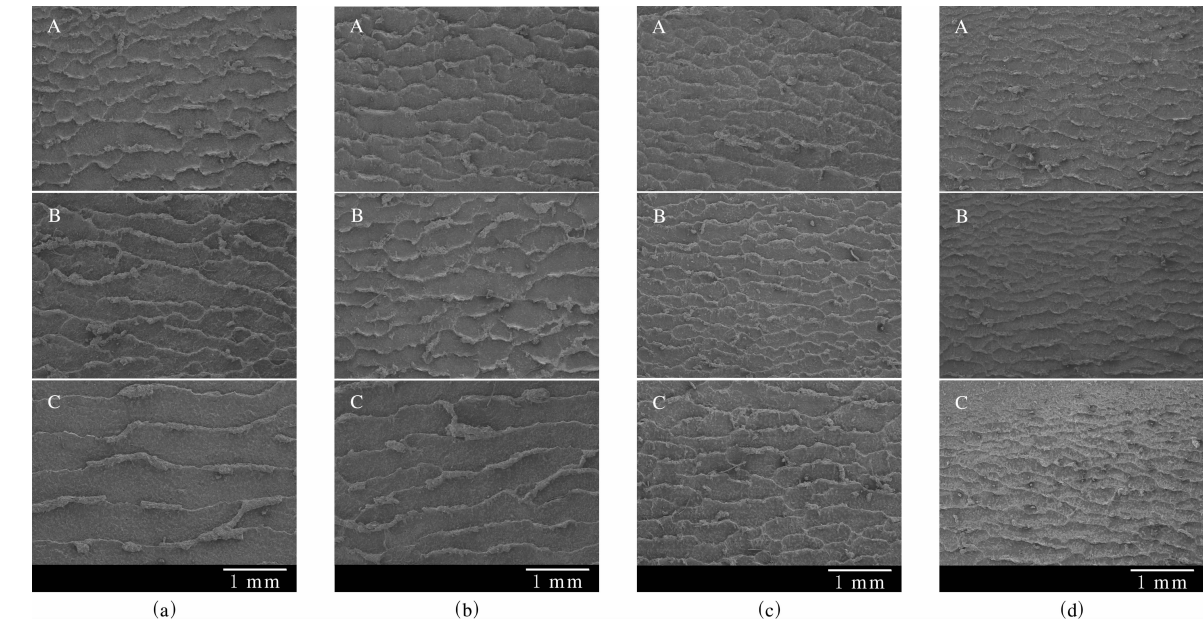
注同图2。

图4 硫化体系对NR硫化胶阿克隆磨耗量的影响

从图4可见,普通硫化体系硫化胶的阿克隆磨耗量随硫化时间的延长而增大,且增幅较大,说明该硫化体系下,硫化时间对硫化胶的磨耗性能影响很大。而对于半有效硫化体系,硫化胶阿克隆磨耗量虽然也随硫化时间的延长而呈增大趋势,但增幅较小。这与硫化胶压缩疲劳温升变化趋势相似。

不同硫化体系 NR 硫化胶的 SEM 照片如图 5 所示。

从图 5 可见,硫化胶磨耗表面均呈平行山脊条纹,条纹宽度越大,表面凹凸痕迹越明显,表明硫化胶磨耗量越大。



硫黄/促进剂 NS 用量比:(a)2/0.6;(b)1.4/1.1;(c)1.7/1.3;(d)1.7/1.55。硫化时间:A— $t_{90}$ ;B—40 min;C—60 min。放大 30 倍。

图 5 不同硫化体系 NR 硫化胶的 SEM 照片

从图 5(b),(c)和(d)可见:硫化时间为  $t_{90}$  和 40 min 的硫化胶磨耗表面条纹宽度和凹凸痕迹相差不大,说明两试样耐磨性能相当;而硫化时间为 60 min 的硫化胶条纹宽度稍大,凹凸痕迹也有较明显变化,说明其磨耗大。该结论与实测磨耗量较为相符。

硫化时间对硫化胶耐磨性能的影响同样可以用交联键类型解释。普通硫化体系胶料的交联键形成后,再经过较长时间的硫化,已经形成的多硫键产生裂解,虽然伴有一定量的新交联键生成,但交联键裂解速率大于生成速率,因此胶料交联程度降低,导致磨耗变化率较大。半有效硫化体系胶料形成的交联键以单硫键和双硫键为主,在长时间硫化过程中比较稳定,少部分多硫键因量少而对胶料交联程度影响不明显,因此胶料磨耗变化率较小。

2.7 耐热老化性能

硫化体系对 NR 硫化胶耐热老化性能的影响

从图 5(a)可以明显看出,随着硫化时间的延长,普通硫化体系硫化胶磨耗表面的条纹宽度逐渐变大,凹凸痕迹也更加明显,印证了之前得出的胶料的磨耗量随着硫化时间的延长而增大的结论。

见表 3。

从表 3 可见,普通硫化体系硫化胶耐热老化性能最差,这与其在长时间硫化条件下过硫化导致硫化返原使胶料性能下降有关。对于半有效硫化体系,胶料的抗硫化返原性随着促进剂用量的增大而变好,  $\tan\delta$  变化率也比普通硫化体系胶料小,说明其耐热老化性能更好;促进剂用量为 1.1 份的硫化胶与促进剂用量为 1.3 份的硫化胶相比,虽然  $\tan\delta$  变化率相同,但其老化前后的  $\tan\delta$  值均较大,说明其分子间作用的滞后损失较大,因此其长时间硫化后胶料的磨耗和温升均较高;促

表 3 硫化体系对 NR 硫化胶耐热老化性能的影响

| 项 目                | 硫黄/促进剂 NS 用量比 |         |         |          |
|--------------------|---------------|---------|---------|----------|
|                    | 2/0.6         | 1.4/1.1 | 1.7/1.3 | 1.7/1.55 |
| $\tan\delta$       |               |         |         |          |
| 老化前                | 0.218         | 0.217   | 0.188   | 0.181    |
| 老化后                | 0.342         | 0.331   | 0.288   | 0.268    |
| $\tan\delta$ 变化率/% | 57            | 53      | 53      | 48       |

注:同表 2。

进剂用量为 1.55 份的硫化胶耐热老化性能更好,同时其老化前后的  $\tan\delta$  值较小,表明滞后损失小,因此其磨损和温升更低。

### 3 结论

(1)普通硫化体系胶料经长时间硫化后,多硫键断裂速率大于新交联键生成速率,致使胶料交联程度下降,产生明显的硫化返原现象。半有效硫化体系相对稳定,硫化返原程度较小。

(2)普通硫化体系硫化胶的物理性能、压缩疲劳性能、耐磨性能逊于半有效硫化体系硫化胶,但由于其交联程度较低,耐切割性能较好。

(3)硫化时间对普通硫化体系及半有效硫化体系胶料性能均有一定影响。随着硫化时间的延长,硫化胶的压缩疲劳温升和磨耗量均增大,且普通硫化体系硫化胶压缩疲劳温升及磨耗量的变化

率均大于半有效硫化体系硫化胶。

(4)交联键类型对 NR 胶料性能影响较大。含多硫键较多的普通硫化体系硫化胶耐热老化性能逊于含单硫键和双硫键较多的半有效硫化体系硫化胶。

### 参考文献:

[1] 苏长艳,宋成芝,杜爱华.不同硫化体系对 NR 抗硫化返原性的影响[J].特种橡胶制品,2009,30(3):41-44.

[2] Morrison N J,Porter M. Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology,1984,57(1):63-85.

[3] 黄琛,范汝良,张隐西.硫化返原对 NR 硫化胶结构与性能的影响[J].橡胶工业,2001,48(2):69-74.

[4] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005:61-66.

收稿日期:2014-02-03

## Properties of NR Compound with Different Curing Systems

XIANG Pu-yu ,WU You-ping

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

**Abstract:** The properties of natural rubber(NR)compounds with conventional vulcanization system (CV) and semi-efficient vulcanization system (SEV) were investigated. The results showed that,compared with NR compound with CV,NR compound with SEV had less cure reversion,better physical properties,compression fatigue property,wear resistance and thermal aging property. In addition,those properties of the NR compound with SEV were improved as the addition level of accelerator increased. However,the cut resistance of NR compound with SEV was inferior to that of NR compound with CV. As the curing time extended,the compression fatigue temperature rise and abrasion loss of NR compounds with both CV and SEV increased,and those of NR compound with CV increased more significantly.

**Key words:** curing system;NR;curing behavior;compression fatigue property;cut resistance;wear resistance

### 输送带冷定伸监控系统

中图分类号:TQ336.2 文献标志码:D

由青岛橡六输送带有限公司申请的专利(公开号 CN 102645922B,公开日期 2013-12-04)“输送带冷定伸监控系统”,涉及一种输送带冷定伸监控系统。包括:(1)检测装置,用于实时检测输送带的拉伸长度,并将检测的拉伸长度转换成电压信号;(2)控制装置,用于接收电压信号并转换成数据信号,并将数据信号转换

为输送带的检测拉伸量,将检测拉伸量与预设拉伸量相比,当检测拉伸量达到预设拉伸量时,发出停止拉伸命令;(3)拉伸装置,用于拉伸输送带,当收到停止拉伸命令时停止拉伸输送带,输送带冷却。该系统通过控制装置控制输送带的拉伸量,实现了输送带拉伸量的自动化生产,有效提高了生产效率和产品质量,同时大大降低了工作人员的劳动强度。

(青岛橡六集团有限公司 孙丽华 张 墩)