

功能性橡胶硫化剂 S-organic 对天然橡胶胶料性能的影响

张恩华,付超,王振,赵季若,冯莺*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究自制的功能性橡胶硫化剂 S-organic 对天然橡胶胶料性能的影响。结果表明:与普通硫黄相比,硫化剂 S-organic 具有较好的耐喷霜性,胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能基本相当,耐老化性能提高,特别是普通硫化体系下的耐屈挠性能明显提高,且压缩生热明显降低。

关键词:天然橡胶;硫化剂;耐喷霜性;耐屈挠性能;压缩生热

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ332**文献标志码:**A**文章编号:**1000-890X(2014)10-0605-05

随着科技的快速发展,对橡胶材料和制品性能的要求也越来越高。因此,深入研究橡胶材料的物理、化学性能十分重要。在影响橡胶材料性能的诸多因素中,硫化(交联)是最核心和最重要的因素。对于天然橡胶(NR)和合成橡胶,硫黄硫化体系仍是最主要的硫化体系。普通硫黄是广泛应用于橡胶的硫化剂,根据促进剂和硫黄用量比(A/S)的不同,硫黄硫化可以分为3种体系:普通硫化(CV)体系(A/S为0.1~0.6)、有效硫化(EV)体系(A/S为0.7~2.5)和半有效硫化(SEV)体系(A/S为2.6~12)^[1]。

橡胶材料交联网状结构的形成是发挥橡胶弹性的关键所在^[2],不同的交联结构赋予硫化胶不同的性能。因此,上述硫化体系将赋予橡胶材料不同的性能。另外,橡胶配方中硫含量的增加会产生喷霜现象,降低胶料的贴合或成型粘性,也容易发生焦烧,给胶料的后加工造成障碍,甚至产生残次品。为了得到不同物理性能的橡胶材料,研究工作主要侧重在硫黄与不同促进剂的配合上,对硫黄改性的研究则很少报道。

本工作以普通硫黄为原料,制备出一种有机基团改性的功能性橡胶硫化剂 S-organic,研究其对 NR 胶料性能的影响,并与普通硫黄进行对比。

作者简介:张恩华(1987—),男,辽宁鞍山人,青岛科技大学在读硕士研究生,从事高分子材料改性及应用研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

NR,1[#]烟胶片,马来西亚产品;炭黑 N330,上海卡博特化工有限公司产品;硫化剂 S-organic,有机基团质量分数为0.05,实验室自制。

1.2 试验配方

(1)硫化试验配方如表1所示。

表 1 硫化试验配方 份						
组 分	硫化剂 S-organic			普通硫黄		
	CV	SEV	EV	CV	SEV	EV
	体系	体系	体系	体系	体系	体系
促进剂 NS	0.6	1.5	3	0.6	1.5	3
促进剂 TMTD	0	0	0.6	0	0	0.6
硫化剂	2.5 ¹⁾	1.5 ¹⁾	0.5 ¹⁾	2.5	1.5	0.5

注:1)硫黄质量分数为0.95。配方其余组分及用量为NR 100,炭黑 N330 60,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4020 1。

(2)喷出试验配方为:NR 100,炭黑 N330 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4020 3,促进剂 NOBS 2,硫化剂(变品种) 5。

1.3 试样制备

1.3.1 混炼工艺

混炼在 500 mL 密炼机中进行,初始温度为 80 ℃左右,加料顺序为:NR 塑炼胶→1/2 炭黑 N330→氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020→另 1/2 炭黑 N330,排胶温度在 110 ℃以下,最后在开炼机上加入促进剂和硫化剂,左右 3/4 割刀各 2 次,薄通,打三角包,下片(厚度为 2 mm),停放 24 h。

1.3.2 喷出试验

喷出试验在 500 mL 密炼机中进行,设定密炼室温度为 80 ℃ 左右,待温度稳定后依次加入 NR、硬脂酸、氧化锌、防老剂 4020、炭黑 N330、促进剂 NOBS、硫化剂,混炼均匀后排料(120 ℃)。用冷辊开炼机下片,将混炼胶制成厚度为 2 mm 的试样置于室内,观察试样表面的自然喷霜现象。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的 GT-M2000-A 型硫化仪按 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为 150 ℃。

1.4.2 物理性能

硫化胶的物理性能均按相应的国家标准进行测试。

1.4.3 耐老化性能

将哑铃形试样悬挂于 100 ℃ 烘箱中老化 24 h 后取出,测定老化后拉伸性能。

1.4.4 耐屈挠性能

耐屈挠性能按 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行测试。

1.4.5 压缩生热

压缩生热按 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 喷出特性

加入硫化剂 S-organic 或普通硫黄的混炼胶经停放后的喷霜程度如表 2 所示。

表 2 混炼胶经停放后的喷霜程度

停放时间/h	硫化剂 S-organic	普通硫黄
1	无喷霜	轻微喷霜
24	无喷霜	较严重喷霜
72	无喷霜	严重喷霜
168	无喷霜	严重喷霜

从表 2 可以看出,加入普通硫黄的混炼胶停放 1 h 后出现轻微喷霜,24 h 后喷霜较严重,72 h 后严重喷霜。大量事实和研究证明,20~30 ℃ 下硫黄粉在橡胶中的用量约为 1 份时即达到饱和状态^[3],当其用量较大时,较易从橡胶基体中迁出而富集到表面,导致胶料产生“喷霜”现象。加入硫化剂 S-organic 的混炼胶停放 168 h 无喷霜现象,这是因为硫化剂 S-organic 中的有机基团提高了其在橡胶中的溶解性,一定程度上消除了硫黄的迁出驱动力,从而具有优良的耐喷霜性。

2.2 硫化特性

硫化剂 S-organic 和普通硫黄对 NR 胶料硫化特性的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,在 3 种硫化体系中,硫化剂 S-organic 与普通硫黄硫化具有几乎相同的硫化特性: M_H-M_L 相近,焦烧时间(EV 体系除外)和正硫化时间稍有延长。这是由于硫化剂 S-organic 中元素硫质量分数为 0.95,因此普通硫黄中硫含量大于改性硫黄,硫含量高,焦烧时间和正硫化时间会缩短。分析 3 种硫化体系可以发现,在 CV 体系中,硫化剂 S-organic 胶料的硫化特性与普通硫黄胶料差异相对大一些,这是因为 CV 体系中普通硫黄的用量大于硫化剂 S-organic。从硫化特性角度分析,普通硫黄经有机基团改性后没有影响硫化能力。

2.3 物理性能

硫化剂 S-organic 和普通硫黄对 NR 硫化胶

表 3 硫化剂对 NR 胶料硫化特性(150 ℃)的影响

项 目	硫化剂 S-organic			普通硫黄		
	CV 体系	SEV 体系	EV 体系	CV 体系	SEV 体系	EV 体系
$M_L/(dN \cdot m)$	1.47	1.93	1.68	1.79	1.77	1.15
$M_H/(dN \cdot m)$	16.07	18.15	16.80	16.40	18.50	16.34
$M_H-M_L/(dN \cdot m)$	14.60	16.22	15.12	14.61	16.73	15.19
t_{10}/min	4.40	4.57	3.33	4.08	4.05	3.40
t_{90}/min	15.00	11.47	12.29	14.44	10.38	12.13
硫化速度指数/ min^{-1}	9.43	14.49	11.16	9.65	15.79	11.01

物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出,与普通硫黄相比,即使硫化剂 S-organic 中硫黄量小,但硫化胶的物理性能也非常接近。在 CV 体系中两种硫化胶的物理性能差别稍大,这是因为普通硫黄用量大于硫化剂 S-

organic,这与硫化特性的测试结果相似。在 3 种硫化体系中,普通硫黄硫化胶的 300%定伸应力均大于硫化剂 S-organic 硫化胶,说明硫化剂 S-organic 中由于硫黄量减小,主要影响了橡胶的交联程度。

表 4 硫化剂对 NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化剂 S-organic			普通硫黄		
	CV 体系	SEV 体系	EV 体系	CV 体系	SEV 体系	EV 体系
邵尔 A 型硬度/度	74	73	74	71	74	72
100%定伸应力/MPa	4.39	4.68	4.51	4.34	5.08	4.72
300%定伸应力/MPa	18.44	20.30	20.06	19.00	21.14	21.44
拉伸强度/MPa	23.71	25.82	24.02	25.98	25.92	22.74
拉断伸长率/%	405	426	373	416	386	315
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	65	56	47	60	60
回弹值/%	47	48	46	48	48	45

注:硫化条件为 150℃×t₉₀。

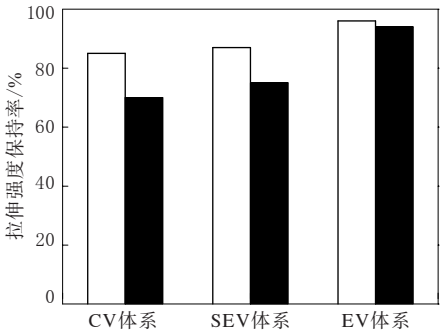
按照一般理论,硫化胶的拉伸性能与交联键本身的化学特征及变形特性有关。CV 体系硫化胶含多硫键,使分子主链在受力时可以相对滑动,并具有在一定程度断裂后化学键重新生成的能力,从而提高硫化胶的拉伸强度^[4]。由表 4 可知:采用普通硫黄硫化时,CV 体系硫化胶的拉伸强度最大,SEV 体系硫化胶居中,EV 体系硫化胶最小,这与理论分析一致;采用硫化剂 S-organic 硫化时,SEV 体系硫化胶的拉伸强度最大,EV 体系硫化胶次之,CV 体系硫化胶最小。由于两种硫化胶的拉伸强度相差仅 1 MPa 左右,因此可以认为普通硫黄与硫化剂 S-organic 具有几乎相同的硫化效果,而硫化剂 S-organic 又具有更好的耐喷霜性。

2.4 耐老化性能

交联键类型对硫化胶的耐热性能有重要影响,交联键键能越高,硫化胶的耐热性能越好^[5]。多硫键键能约为 115.6 kJ·mol⁻¹,双硫键键能约为 167.5 kJ·mol⁻¹,而单硫键键能约为 228.2 kJ·mol⁻¹。因此,含多硫键最多的 CV 体系硫化胶耐热性能最差,SEV 体系硫化胶较好,EV 体系硫化胶最好。

硫化剂 S-organic 和普通硫黄对 NR 硫化胶老化后拉伸强度保持率的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出:加入硫化剂 S-organic 的硫化胶老化后拉伸强度保持率在 CV 体系中为



□—硫化剂 S-organic; ■—普通硫黄。其他注同表 4。

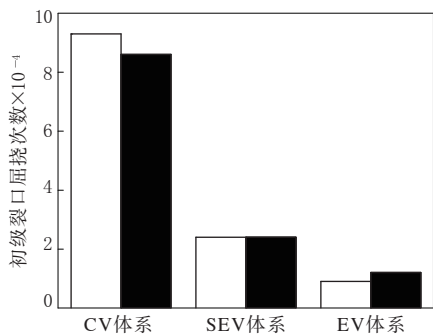
图 1 硫化剂对 NR 硫化胶老化后拉伸强度保持率的影响

85%,SEV 体系中为 87%,EV 体系中为 96%;加入普通硫黄的硫化胶老化后拉伸强度保持率在 CV 体系中为 70%,SEV 体系中为 75%,EV 体系中为 94%。由此可以推测,与普通硫黄硫化胶相比,硫化剂 S-organic 改变了传统硫黄硫化胶交联网络中交联键构成,使其单硫键、双硫键和多硫键的分布更为合理。

2.5 耐屈挠性能

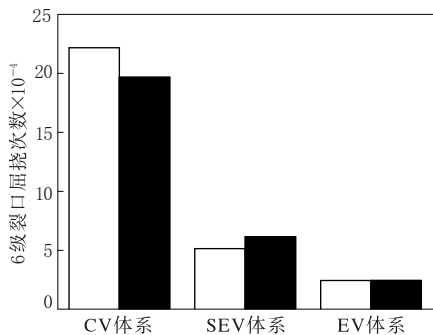
加入硫化剂 S-organic 或硫黄的硫化胶在德墨西亚屈挠试验机上进行耐屈挠性能测试,硫化胶出现龟裂和达到 6 级裂口的屈挠次数分别如图 2 和 3 所示。

从图 2 和 3 可以看出,采用硫化剂 S-organic 或普通硫黄硫化时,多硫键含量大的 CV 体系硫化胶的耐屈挠性能远远高于 EV 体系和 SEV 体



注同图 1。

图 2 硫化剂对 NR 硫化胶耐初始裂口性能的影响



注同图 1。

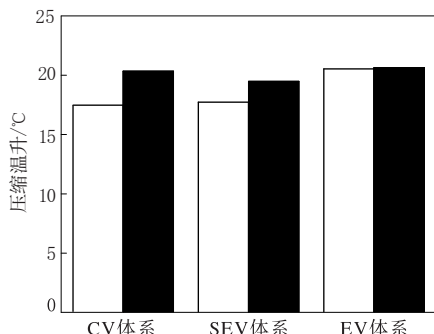
图 3 硫化剂对 NR 硫化胶耐 6 级裂口性能的影响

系硫化胶。这是因为 CV 体系得到的交联网络大多是多硫交联键,具有较大的主链改性能力和良好的初始疲劳性能,而 EV 体系交联网络中单、双硫交联键含量高、键较短、键能高,主链改性程度低,断裂机会降低^[6]。与普通硫磺硫化胶相比,在 CV 体系中,硫化剂 S-organic 硫化胶的耐初始裂口和耐 6 级裂口性能均明显提高;而在 SEV 和 EV 体系中,两种硫化胶的耐初始裂口和耐 6 级裂口能力相差不大。在一定温度和反复应力作用下,机械运动也会使橡胶局部生热,因此热氧化对其影响也很大。图 1 表明硫化剂 S-organic 可赋予硫化胶优异的耐热氧化性能,图 2 和 3 则进一步表明硫化剂 S-organic 还可赋予硫化胶较高的耐屈挠特性。

2.6 压缩生热

硫化剂 S-organic 和普通硫磺对 NR 硫化胶压缩生热的影响如图 4 所示。

从图 4 可知:加入普通硫磺的硫化胶在 SEV 体系中的压缩生热最低, CV 体系次之, EV 体系最高;而加入硫化剂 S-organic 的硫化胶具有更低



注同图 1。

图 4 硫化剂对 NR 硫化胶压缩生热的影响

的压缩生热,在 CV 体系中降低了 3 °C,在 SEV 体系中降低了 2 °C,在 EV 体系中略有降低。分析认为,硫化剂 S-organic 中不仅含有有机基团,同时还含有极性官能团,这种结构的硫黄不仅增加了与橡胶的相互作用,还增强了与填料之间的相互作用,提高了硫化胶的物理交联密度,而较高的交联密度可使交联网链末端含量下降,导致较小的摩擦和滞后作用,从而使生热降低^[7]。

3 结论

(1)硫化剂 S-organic 中的有机成分提高了其在橡胶中的溶解性,在一定程度上消除了硫黄的迁出驱动力。与普通硫磺胶料相比,硫化剂 S-organic 混炼胶具有极佳的不喷霜性,使胶料表面新鲜,可延长胶料的停放时间。

(2)虽然硫化剂 S-organic 中硫含量低于普通硫磺,但其硫化能力并没有受到影响;在一定程度上也改善了胶料的硫化特性,有效解决了胶料中硫黄用量增大易发生焦烧的问题,提高了胶料的加工安全性。

(3)硫化剂 S-organic 改造了传统硫磺硫化胶的交联网络结构,硫化胶的物理性能与普通硫磺硫化胶相当,耐老化性能提高,特别是在 CV 体系下的耐屈挠性能明显提高,压缩生热明显降低。硫化剂 S-organic 的这些特点使其特别适用于耐热及动态制品。

参考文献:

- [1] Marzocca A J, Mansilla M A. Analysis of Network Structure Formed in Styrene-Butadiene Rubber Cured with Sulfur/TBBS System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(2): 1105-1112.

- [2] 佚名. 橡胶的交联科学及其进展(一)[J]. 王作龄编译. 世界橡胶工业, 2005, 32(11): 44-49.
- [3] 侯永振. 橡胶制品喷霜的原因分析及预防措施[J]. 橡塑资源利用, 2007(1): 18-21.
- [4] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 127-149.
- [5] 陆迎康, 赵光贤, 谢世杰, 等. 耐热性橡胶配合技巧(上)[J]. 橡塑技术与装备, 2005, 31(8): 13-18.

- [6] Wootthikanokkhan J, Clythong N. Effect of Accelerator Type and Curing Temperature on Crosslink Distributions and Tensile Properties of Nature Acrylic Rubber Blends[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76(5): 1116-1127.
- [7] Medalia A I. Heat Generation in Elastomer Compounds: Causes and Effects[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(3): 481-492.

收稿日期: 2014-04-07

Effect of Functional Rubber Curing Agent S-organic on Properties of NR Compound

ZHANG En-hua, FU Chao, WANG Zhen, ZHAO Ji-ruo, FENG Ying

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of new functional rubber curing agent S-organic on the properties of NR compound was investigated. The results showed that, compared with the common sulfur, curing agent S-organic had better anti-blooming property while the curing behavior of the compound with S-organic changed little. With S-organic, the physical properties of the vulcanizate were similar to those with common sulfur, the aging property was improved, the flexing resistance of the vulcanizate with conventional curing system was improved significantly, and the compression temperature rise decreased significantly.

Key words: NR; curing agent; anti-blooming; flexing resistance; compression temperature rise

一种母炼胶及其制备方法和硫化橡胶及其应用

中图分类号: TQ333.99 文献标志码: D

由中国石油化工股份有限公司和中国石油化工股份有限公司北京化工研究院申请的专利(公开号 CN 103159990A, 公开日期 2013-06-19)“一种母炼胶及其制备方法和硫化橡胶及其应用”, 提供了一种母炼胶及其制备方法, 包括以下步骤: (1) 将层状硅酸盐矿物、季铵盐与水[质量比为 $1 : (0.1 \sim 0.5) : (30 \sim 70)$]混合、干燥; (2) 将步骤(1)得到的产物与溶液聚合得到的橡胶胶液[质量比为 $(3 \sim 10) : 100$]混合制得悬浮液, 然后干燥制得母炼胶, 其中橡胶胶液含有聚合物和有机溶剂, 聚合物为聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-1,4-己二烯共聚物、乙烯-丙烯-双环戊二烯共聚物以及乙烯-丙烯-5-亚乙基-2-降冰片烯共聚物中的一种或多种, 质量分数为 $0.02 \sim 0.08$, 有机溶剂为 $C_5 \sim C_{20}$ 的烃类溶剂中

的一种或多种。该母炼胶的硫化橡胶具有较好的力学性能、较低的滚动阻力、良好的抗湿滑性及优异的耐磨性能, 用于生产轮胎可以降低轮胎的滚动阻力和油耗等。

(本刊编辑部 赵 敏)

阻燃的纳米橡胶改性的玻璃钢模塑料

中图分类号: TQ333.99; TQ327.1 文献标志码: D

由常熟市发东塑业有限公司申请的专利(公开号 CN 103160089A, 公开日期 2013-06-19)“阻燃的纳米橡胶改性的玻璃钢模塑料”, 涉及的阻燃纳米橡胶改性的玻璃钢模塑料配方为: 不饱和聚酯树脂 41~45, 纳米橡胶 4.8~9.7, 填料 115~148, 低收缩添加剂 23~37.5, 补强纤维 31~36, 引发剂 0.42~0.75, 阻聚剂 0.005~0.008, 增稠剂 0.10~0.14, 阻燃剂 5~8, 脱模剂 2.2~2.6。该玻璃钢模塑料具有强度好、收缩低和韧性好的特点。

(本刊编辑部 赵 敏)