不同硫化体系天然橡胶阻尼减震材料的 硫化动力学及其性能研究

张晓林,梁 栋,赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究硫黄和促进剂用量对高阻尼天然橡胶(NR)胶料硫化特性的影响,并通过非线性拟合探讨硫化体系对硫 化胶力学性能的影响。结果表明:随着硫黄用量的减小,硫化前驱体形成交联键的反应活性和交联键降解速率均是先增 大后减小,力学强度下降,阻尼性能提高;随着促进剂/硫黄用量比的增大,硫化前驱体形成交联键的反应活性提高,交联 键降解速率减小,力学强度提高,阻尼性能下降。

关键词:天然橡胶;硫化体系;硫黄;促进剂;硫化反应动力学;物理性能;阻尼性能 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

随着社会工业技术的不断进步,人们日益认 识到橡胶在阻尼减震领域的巨大应用潜力^[1]。相 对于天然橡胶(NR),通用合成橡胶中的丁基橡胶、 氯丁橡胶等均有较好的阻尼性能,但NR的综合性 能优良,因此其在阻尼橡胶中的应用仍占据主导 地位^[2-3]。不过,NR的硫化返原行为始终困扰着其 在建筑减震橡胶支座或橡胶减震器等橡胶厚制品 中的应用,且硫化胶的交联结构对硫化胶的性能 产生影响^[4-5],因此对NR硫化行为的研究具有重要 的意义和价值。

橡胶的硫化过程伴随着复杂的化学反应,硫 化剂和促进剂与橡胶反应形成三维交联网络结 构,同时高温下分子链的断链又导致交联网络的 破坏,因此橡胶硫化动力学引起了广泛关注。目 前对硫化动力学的研究方法有多种,如差示扫描 量热法测定热焓的唯象法^[6-7]、化学反应动力学方 法^[8-9]等。其中动力学方法大都基于自由基聚合 机理,但硫化过程中复杂的化学反应难以精确描 述,因此唯象法是研究橡胶硫化动力学的主要方 法。后来的研究者设计了不同的化学反应过程, M. R. Krejsa等^[10]总结了各种促进剂在硫黄硫化体 系中的反应历程, R. Ding等则在此基础上引入了

作者简介:张晓林(1990一),男,山东济宁人,青岛科技大学硕 士研究生,主要从事高分子材料的改性与复合研究。 分子链降解过程并研究了NR^[11]和丁苯橡胶^[12]的 硫化动力学。而不同的硫化体系对于减震橡胶的 阻尼性能及其他力学性能有重要的影响。李发勇 等^[13]发现,从普通硫化体系到半有效和有效硫化 体系,橡胶阻尼性能提高。郝梦轩等^[14]发现促进 剂的并用比对阻尼性能也有显著影响。

本工作参考硫化反应动力学模型,对不同硫 黄用量及不同促进剂/硫黄用量比的硫化体系进 行动力学模拟,拟合出该硫化反应的主要硫化动 力学参数,同时测定该体系的力学性能、阻尼性能 和交联密度,为阻尼减震橡胶硫化条件的确定及 结构与性能之间关系的构建提供理论指导。

1 实验

1.1 原材料

NR,SMR10,马来西亚进口产品;炭黑N234, 卡博特公司产品;氧化锌、硬脂酸、石油树脂、环保 芳烃油、防老剂4020、防老剂RD、硫黄、促进剂DM 和促进剂CZ均为市售品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N234 70,氧化锌 8,硬脂酸 3,石油树脂 50,环保芳烃油 15,防老剂4020 2,防老剂RD 2,硫黄和促进剂用量见表1和2。

- 2, 例 2 川 KD 2, 侧 黄 伸 匠 边 川 用 重 见 衣 I
- 1.3 主要设备和仪器

BL-6175-BL型两辊开炼机,东莞市宝轮精密

^{*}通信联系人(zhaosgqd@hotmail.com)

		表1	不同	份				
40	Л		配方编号					
狚	亓		1#	2#	3#	4#	5#	
硫黄			2	1.6	1.2	0.8	0.4	
促进剂DM			1	1	1	1	1	
促进剂CZ			1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	

表2 不同促进剂用量的硫化体系

	配方编号					
坝 目	6#	7#	8#	9#	10#	
硫黄用量/份	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
促进剂用量/份						
DM	0.4	0.8	1.2	1.6	2	
CZ	0.48	0.96	1.44	1.92	2.4	
促进剂/硫黄用量比	1.1	2.2	3.3	4.4	5.5	

检测仪器有限公司产品; Rheomix 3000OS型 Haake转矩流变仪,德国哈克公司产品; MDR2000 型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产 品; XLB-D 500×500型平板硫化机,湖州东方 机械有限公司产品; GT-GS-MB型邵氏硬度计, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; Z005型万 能电子拉力试验机,德国Zwick/Roell公司产品; MTS831型电液伺服材料试验机,美国MTS公司 产品。

1.4 试样制备

Haake转矩流变仪的起始温度设为80 ℃,转 速为60 r•min⁻¹,将NR和除硫黄和促进剂外的小 料加入其中密炼2 min,加炭黑和操作油,待温度升 至140 ℃,出料并移至两辊开炼机(辊温为50 ℃, 辊速为30 r•min⁻¹),加硫黄和促进剂,左右各翻炼 3次,将辊距调至0.2 mm,打三角包6次,辊距调至2 mm,下片,放置24 h后备用。设定平板硫化机温度 为165 ℃,模具预热1 h,硫化压力为10 MPa,排气 压力为8 MPa,排气3次,硫化时间为t₉₀+2 min。

1.5 性能测试

(1)硫化特性:采用无转子硫化仪测定胶料的硫化曲线,摆动弧度为±1°,摆动频率为1.67 Hz,硫化温度为145 ℃,每隔0.2 min自动记录转 矩值。

(2)物理性能:邵尔A型硬度和拉伸性能均按 照相应的国家标准进行测试。

(3)阻尼性能:采用四片剪切型试样,橡胶片 边长为25 mm,厚度为4 mm,用电液伺服材料试验 机按GB/T 20688.1—2007《橡胶支座 第1部分: 隔震橡胶支座试验方法》测试硫化胶的阻尼性能, 试验频率为1 Hz,应变为100%,等效阻尼比按下式 计算。

$$H_{\rm eq} = \frac{\Delta S}{2\pi K d^2}$$

式中, H_{eq} 为等效阻尼比, ΔS 为应力应变滞回曲线 包围的面积,K为动刚度,d为最大位移。

2 结果与讨论

2.1 硫化动力学研究

本试验采用的硫化动力学模型如下所示:

$$A \xrightarrow{k_{1}} B \xrightarrow{k_{2}} B^{*} \xrightarrow{k_{3}} \alpha V_{u}$$
$$A + B^{*} \xrightarrow{k_{4}} \beta B$$
$$B^{*} \xrightarrow{k_{5}} \gamma D$$
$$V_{u} \xrightarrow{k_{6}} \gamma D$$

式中,A为促进剂和/或其反应性产物;B为硫化前 驱体;B*为B的激活态(例如大分子自由基);V_u为 交联产物;α,β和γ为可调整的化学计量参数;D为 不反应的副产物,k_i为各反应阶段的速率常数。

推导可得,交联密度(*V_r*)随硫化时间(*t*)变化的方程为:

$$V_{\rm r}(t) = \frac{\delta k_2 [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_6 t)]}{k_6 - k_2}$$
$$\delta = \frac{A_0}{1 + \psi}$$
$$\psi = k_5 / k_3$$
$$t = t_{\rm m} - t_{\rm i} = \frac{\ln(k_2 / k_6)}{k_2 - k_6}$$

式中,*V*_r为交联密度,*A*₀为活性硫化剂浓度,*k*₂为硫 化先驱体B分解为硫化活性中间体(B*)的反应速 率常数,*k*₃为B*生成交联产物的反应速率常数,*k*₅ 为B*生成副反应产物D的反应速率常数,*K*₆为交联 键降解反应的速率常数,*t*_m为达到最大转矩对应的 时间,*t*_i为诱导时间(转矩由最低转矩点上升两个 转矩对应的时间)。

对于不同硫黄和促进剂用量的胶料硫化曲线,由于硫化过程中诱导期表现的行为与硫化期 有较大差异,因此可将硫化曲线分离后加以描述。本试验将最小转矩F_L+2 dN•m作为硫化起 始点,经标准化转换后,相应的数据点及其拟合曲 线分别如图1和2所示。拟合结果表明,拟合曲线 与实际硫化曲线基本重合。 拟合数据示于表3和4,k₂控制硫化速率,其值 增大,则硫化速率加快;k₆控制交联产物的降解,与 过硫阶段的硫化返原行为有关;4控制大分子自由 基的反应倾向,表征交联反应与副反应之间的竞



图1 不同硫黄用量胶料的硫化数据点及其拟合曲线



图2 不同促进剂用量胶料的硫化数据点及其拟合曲线

表3	不同硫黄	用量胶料	的拟合	动力学参数
----	------	------	-----	-------

而日		配方编号					
坝 日	1#	2#	3#	4#	5#		
k_2/\min^{-1}	0.368 11	0.385 52	0.37228	0.35776	0.281 82		
k_6/\min^{-1}	0.008 60	0.008 96	0.00936	0.007 16	0.002 19		
Α	9.737 63	8.37439	7.128 59	5.33448	3.15773		

表4 不同促进剂用量胶料的拟合动力学参数

TH	目	配方编号						
坝		6#	7#	8#	9 [#]	$10^{\#}$		
k_2/\min	n^{-1}	0.242 60	0.324 87	0.36024	0.37030	0.33929		
k_6/\min	n^{-1}	0.012 00	0.00931	0.006 41	0.00402	0.000 47		
A		1.060 32	4.421 08	6.34940	7.47737	8.111 06		

争关系,其值增大,表示副反应减少、交联反应程 度增大。

从图1可以看出,随着硫黄用量的减小,胶料 的最大转矩逐渐减小,硫化返原程度逐渐降低。 由表3中的拟合参数可知:k,值远大于k,值,说明在 硫化反应过程中,硫化前驱体B转化为活性态大分 子自由基B*的反应速率远大于交联产物降解的 反应速率;随着硫黄用量的减小,k,值先增大后减 小,说明活性自由基转化速率先增大后减小,尤其 是硫黄用量小于0.8份时,k,值明显减小;而k。值出 现先增大后减小的趋势,说明交联产物分解反应 速率在硫黄用量较大时副反应较大,同样在硫黄 用量小于0.8份时,k。值明显减小;A值则呈线性减 小趋势,说明活性自由基B*发生交联反应的趋势 减小,而形成与交联反应无关的副产物的趋势增 大。总体上k2值的减小幅度远小于k6值的减小幅 度,说明虽然硫黄用量减小,导致活性自由基反应 速率减小,进而使交联反应发生一定程度的降低, 但交联程度的降低对分解反应有更大的影响。

从图2可以看出,随着促进剂/硫黄用量比的 增大,胶料的最大转矩逐渐增大,硫化返原程度先 增大后减小。由表4中的拟合参数可知:k2值仍远 大于k6值,说明硫化反应过程中的硫化前驱体B转 化为活性自由基B*的反应速率远大于交联产物降 解的反应速率;随着促进剂/硫黄用量比的增大,k2 值先是逐渐增大,说明活性自由基转化速率增大, 但当促进剂/硫黄用量比大于4.4时,k2值反而减 小;而k6值则呈线性减小趋势,说明交联产物分解 反应速率减小,促进剂用量的增大抑制了分解反 应的发生;A值则呈增大趋势,说明活性自由基B* 发生交联反应的趋势增大,而形成与交联反应无 关的副产物的趋势减小。

2.2 力学性能

不同硫黄和促进剂用量硫化胶的力学性能分 别如表5和6所示。

从表5可以看出,随着硫黄用量的减小,硫化 胶的硬度和拉伸强度减小,拉断伸长率在硫黄用 量过小时较小,撕裂强度减小,阻尼比增大,剪切 模量总体呈减小趋势。

从表6可以看出,随着促进剂/硫黄用量比的

表5	不同硫黄用量硫化胶的力学性能
100	19 机奥川里机 化成的刀子体的

而日	配方编号					
坝 日	1#	2#	3#	4#	5#	
邵尔A型硬度/度	61	59	57	56	38	
拉伸强度/MPa	17.43	16.02	14.71	13.25	6.80	
拉断伸长率/%	709	712	710	701	572	
撕裂强度/(kN•m ⁻¹)	81	62	57	46	20	
阻尼比/%	11.83	11.96	13.59	14.63	16.71	
剪切模量/MPa	1.72	1.45	1.20	1.20	1.01	

表6 不同促进剂用量硫化胶的力学性能

而日	配方编号					
坝 日	6#	7#	8#	9 [#]	10#	
邵尔A型硬度/度	32	49	54	59	61	
拉伸强度/MPa	6.46	9.94	14.62	15.44	16.97	
拉断伸长率/%	701	675	715	732	745	
撕裂强度/(kN•m ⁻¹)	14	28	51	59	73	
阻尼比/%	17.70	15.37	14.13	13.33	13.68	
剪切模量/MPa	0.91	1.14	1.14	1.20	1.47	
增大.硫化胶的硬	度和お	伸强		.拉断(申长率	

增大, 硫化胶的硬度和拉伸强度增大, 拉断伸长率 变化不大, 撕裂强度增大, 阻尼比总体减小, 剪切 模量总体增大。

分析认为,随着硫黄用量或促进剂/硫黄用量 比的增大,体系的交联密度增大,交联网络结构增 强,因此相应的力学强度增大,而交联程度的增大 降低了分子链的运动能力,减小了分子链间及分 子链与填料间的内摩擦,从而导致阻尼性能下降。

3 结论

通过研究不同硫化体系对NR阻尼减震材料 硫化动力学及其力学性能的影响,可以得到以下 结论:

(1)随着硫黄用量的减小,硫化前驱体形成交 联键的反应活性和交联键降解速率均先增大后减 小,力学强度下降,阻尼性能提高。

(2)随着促进剂/硫黄用量比的增大,硫化前 驱体形成交联键的反应活性提高,交联键降解速 率减小,力学强度提高,阻尼性能下降。

参考文献:

- [1] 杨静娜,赵秀英,卢咏来,等.隔震支座用橡胶材料的研究进展[J].
 橡胶工业,2014,61(8):502-506.
- [2] 王韵然,王进,刘莉,等.橡胶减震材料的研究进展[J].橡胶工业, 2011,58(3):186-191.
- [3] 穆学杰,王建功,王树杰,等.天然鳞片石墨对天然橡胶/丁腈橡胶 阻尼材料性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(3):284-288.
- [4] 范汝良,张勇,张隐西,等.交联键类型对未填充NR硫化胶动态力 学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2002,18(1):83-85.
- [5] 李洪兰,方庆红,王娜,等.不同硫化体系的NR老化与动态性能的 关系[J]. 橡胶工业,2010,57(11):659-663.
- [6] Horie K, Hiura H, Sawada M, et al. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines[J]. Journal of Polymer Science. Part A-1. Polymer Chemistry, 2003, 8 (6) :1357-1372.
- [7] Gyulai G, Greenhow E J. Non-isothermal Reaction Kinetics[J]. Thermochimica Acta, 1973, 5 (4):481–484.
- [8] Lee L J. Curing of Compression Molded Sheet Molding Compound[J]. Polymer Engineering and Science, 1981, 21 (8):483– 492.
- [9] Batch G L, Macosko C W, Kemp D N. Reaction Kinetics and Injection Molding of Liquid Silicone Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64 (2):218–233.
- [10] Krejsa M R, Koenig J L. A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization[J].
 Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (3): 376–410.
- [11] Ding R, Leonov A I. A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61 (3) :455–463.
- [12] 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.
- [13] 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,2012,24(10):1609-1612.
- [14] 郝梦轩,王令飞,王瑜琼,等.几种配合剂对平衡硫化体系NR胶料 性能的影响[J].橡胶工业,2005,52(2):87-91.

收稿日期:2017-03-15

Research on Curing Kinetics and Properties of NR Damping Material Cured with Different Vulcanization Systems

ZHANG Xiaolin, LIANG Dong, ZHAO Shugao (Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of addition level of sulfur and accelerator on the cure characteristics of high

第00期

damping NR were investigated, and the effect of vulcanization systems on the mechanical properties of vulcanizate was investigated by nonlinear curve fitting. The results showed that, as the addition level of sulfur decreased, the reactivity of precursors forming crosslink bonds in vulcanization and the degradation rate of crosslinked bonds increased at first and then decreased, the mechanical strength decreased, and damping property improved. As the blend ratio of accelerator/sulfur increased, the reactivity of precursors forming crosslink bonds in vulcanization improved, the degradation rate of crosslinked bonds decreased, the mechanical strength decreased, the mechanical strength improved, and damping property decreased.

Key words: NR; vulcanization system; sulfur; accelerator; curing reaction kinetics; physical property; damping property