

# 顺丁橡胶硫化胶的高温拉伸性能研究

李兴晨, 李超芹\*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 研究炭黑用量和硫化体系[普通硫化(CV)体系、半有效硫化(SEV)体系、有效硫化(EV)体系和过氧化物(DCP)硫化体系]对顺丁橡胶(BR)硫化胶高温拉伸性能的影响。结果表明:不同炭黑用量的BR硫化胶的50%和100%定伸应力均随着温度的升高而逐渐增大,拉伸强度和拉伸伸长率均随着温度的升高而逐渐减小,拉伸强度保持率随着炭黑用量的增大而增大;各种硫化体系的BR硫化胶的50%和100%定伸应力均随着温度的升高而逐渐增大,拉伸强度和拉伸伸长率均随着温度的升高而逐渐减小;过氧化物硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度较小,但高温下的拉伸强度保持率较大。

**关键词:** 顺丁橡胶; 炭黑; 硫化体系; 高温拉伸性能

**中图分类号:** TQ333.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)03-0181-06

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0181



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

顺丁橡胶(BR)是由丁二烯聚合而成的结构规整的合成橡胶,其顺式结构质量分数在0.95以上,其具有弹性高、耐低温性能和动态性能优异等特点,被广泛应用于轮胎制造业。目前BR的研究主要集中在提高抗湿滑性能和改善加工性能等方面,关于其在高温下的力学性能研究较少。在轮胎行驶过程中,胎侧在交变应力作用下会因滞后损失产生的大量热量而温度上升,如航空轮胎在起落瞬间温度快速升高,这就要求其在高温环境下应具有良好的力学性能,因此研究BR的力学性能随温度的变化规律以及探索温度对BR力学性能的影响机理具有重要的科学意义和应用价值。

一些学者针对橡胶在高温下的力学性能做了一些研究。赵学康<sup>[1]</sup>研究了采用不同硫化体系的丁腈橡胶(NBR)硫化胶在高温下的力学性能,发现各种硫化体系的NBR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均随着温度的升高而逐渐减小。刘莉等<sup>[2]</sup>研究了补强填充体系并用对NBR硫化胶动态力学性能和高温力学性能的影响,发现炭黑N330与白炭黑并用可以提高NBR硫化胶在高温下的拉伸强度稳定性。

**基金项目:** 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ001)

**作者简介:** 李兴晨(1994—),男,山东淄博人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的结构与性能研究。

\*通信联系人(chaoqinli@sina.com)

本工作研究高温下BR硫化胶的拉伸性能,并分析橡胶分子链缠结、化学交联网络、物理交联网络等微观结构对BR高温拉伸性能的影响机理,以期在高温环境下使用的BR胶料制备提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

钕系BR(NdBR),牌号Nd-60,中国石化北京燕山石化有限公司产品;炭黑N330,美国卡博特炭黑有限公司产品。

### 1.2 配方

A系列(炭黑变量)试验配方:NdBR 100,炭黑N330 变量,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 1,硫黄 2,促进剂CBS 1。

B系列(硫化体系变化)试验配方如表1所示,表中CV体系为普通硫化体系,SEV体系为半有效硫化体系,EV体系为有效硫化体系。

表1 B系列试验配方 份

组 分	CV 体系	SEV 体系	EV 体系	过氧化物 硫化体系1	过氧化物 硫化体系2
硫黄	2.5	1.5	0.5	0	0
硫化剂DCP	0	0	0	3	3
促进剂CBS	0.6	1.5	3	0	0
促进剂TAIC	0	0	0	0	3

注:配方中其余组分和用量为NdBR 100,炭黑N330 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 1。

### 1.3 主要设备和仪器

BL-6175BL型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D400×400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;MZ-4102B型气动冲片机,江都市明珠试验机械有限公司产品;GT-7080S2型无转子硫化仪和A1-7000-S型高低温伺服控制拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品。

### 1.4 试样制备

混炼:BR在开炼机上薄通7~9次,待其均匀包辊后依次加入小料(氧化锌、硬脂酸和防老剂等),混炼均匀后分3次加入炭黑,最后加入硫磺和促进剂,混炼均匀后薄通8次,将辊距调为2 mm下片。

硫化:混炼胶片的 $t_{90}$ (160 °C)使用无转子硫化仪确定,硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为160 °C/10 MPa× $t_{90}$ 。硫化胶片室温停放16 h后裁片。

### 1.5 性能测试

将高低温伺服控制拉力试验机的恒温箱温度设定为测试温度,待达到测试温度后稳定15 min,将待测试样夹在夹具上并放入恒温箱中恒温15 min,使试样内外温度均达到测试温度;拉伸性能按照GB/T 528—2009测试,拉伸速率为500 mm·min<sup>-1</sup>,测试温度分别为25, 50, 75, 100和125 °C。

## 2 结果与讨论

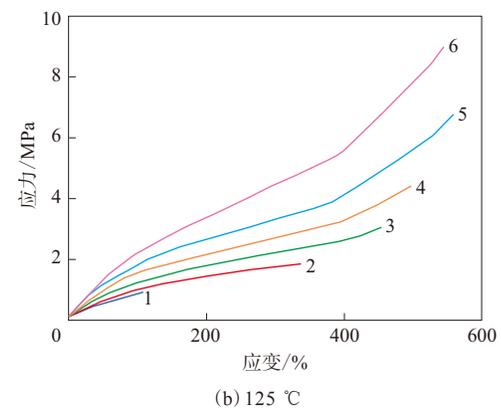
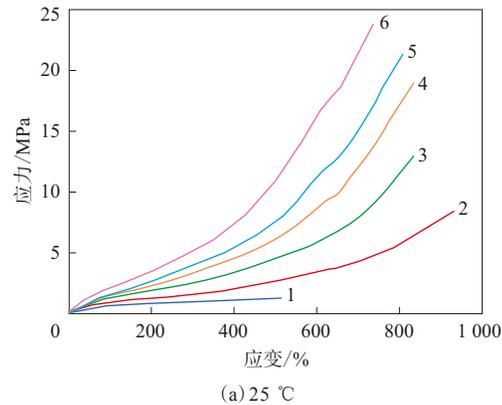
### 2.1 炭黑对BR硫化胶高温拉伸性能的影响

#### 2.1.1 应力-应变行为

不同温度下不同炭黑用量的BR硫化胶的拉伸应力-应变曲线如图1所示。

从图1(a)可以看出,25 °C下,随着炭黑用量的增大,BR硫化胶的拉伸强度逐渐增大,拉伸伸长率逐渐降低。在大应变阶段,即当应变超过临界应变点时,应力增长会突然加速,出现此阶段是因为橡胶分子链会发生应变诱导取向,使大量分子链沿应力方向取向分布<sup>[3]</sup>,炭黑用量越大,大应变阶段曲线的斜率越大,而未填充炭黑的BR硫化胶的应力-应变曲线并没有表现出这种趋势,说明炭黑粒子在拉伸过程中会诱导橡胶分子链产生大量的平行伸直链结构,使硫化胶的强度提高<sup>[4]</sup>。

从图1(b)可以看出,与25 °C下BR硫化胶的拉伸应力-应变行为相比,125 °C下相应炭黑用量的BR硫化胶的拉伸应力-应变曲线的斜率均减小,拉



炭黑用量/份: 1—0; 2—10; 3—20; 4—30; 5—40; 6—50。

图1 不同温度下不同炭黑用量的BR硫化胶的拉伸应力-应变曲线

伸强度和拉伸伸长率也减小。这是因为温度的升高加快了橡胶分子链的运动,同时使分子间自由体积增大,分子链运动能力增强,这些均会导致分子间作用力减小,宏观上表现为硫化胶变“软”,其拉伸强度和拉伸伸长率减小。

#### 2.1.2 拉伸性能

温度对不同炭黑用量的BR硫化胶的拉伸性能的影响如图2所示。

从图2(a)和(b)可以看出,各种炭黑用量的BR硫化胶的50%和100%定伸应力均随着温度的升高而逐渐增大。从图2(c)和(d)可以看出,各种炭黑用量的BR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率均随着温度的升高而逐渐减小。

分析认为,应变较小时,硫化胶具有理想熵弹性,理想硫化胶等温拉伸热力学方程为

$$F = -T(\partial S / \partial l)_{T, V}$$

式中, $F$ 为应力, $T$ 为温度, $S$ 为熵, $l$ 为应变, $V$ 为体积。硫化胶受外力作用发生拉伸形变时,橡胶分

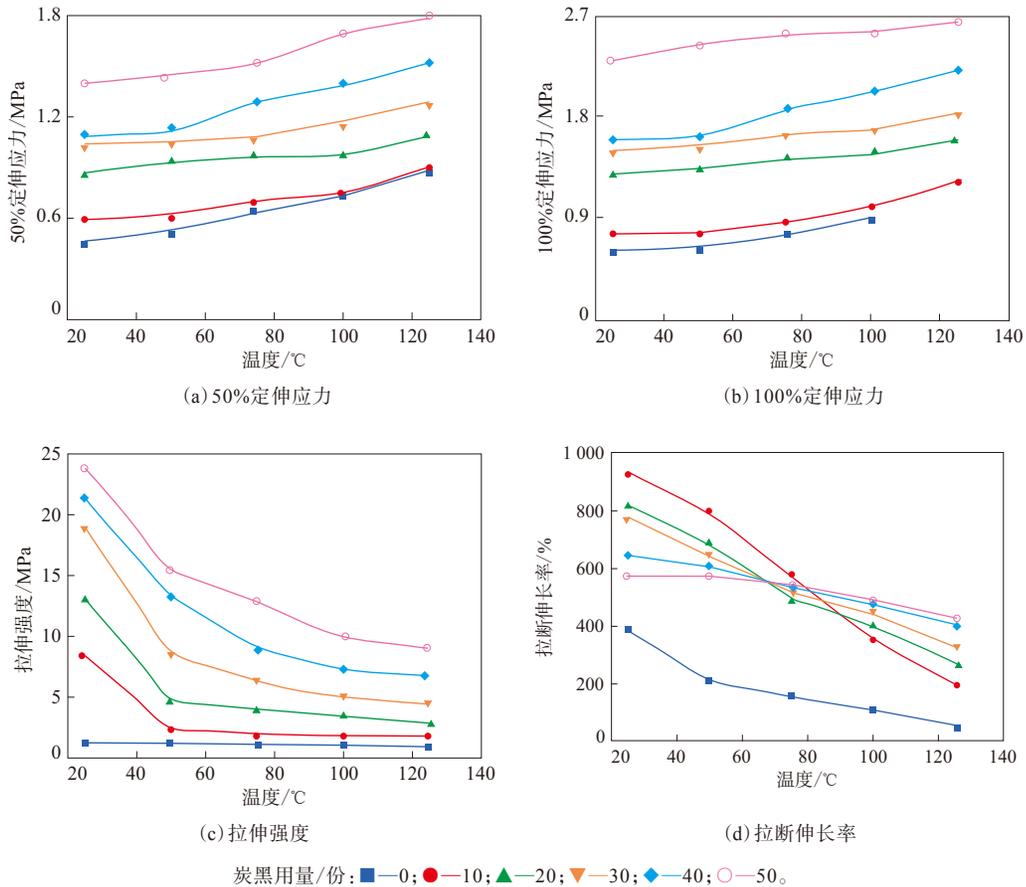


图2 温度对不同炭黑用量的BR硫化胶的拉伸性能的影响

子链由原始的卷曲状态被迫变成伸展状态,其有序度增大,分子构象熵减小,而根据热力学第二定律,熵总是趋于整体增大,因此橡胶分子链会自发地产生恢复到原来卷曲状态的趋势,使熵增大,由此产生可逆的弹性回复力,这种构象熵的回复趋势会由于硫化胶温度的升高而更加强烈<sup>[5]</sup>。因此温度升高,硫化胶小应变范围内的弹性模量和定伸应力会随之增大。

### 2.1.3 拉伸强度保持率

不同温度下不同炭黑用量的BR硫化胶的拉伸强度保持率如表2所示。

表2 不同温度下不同炭黑用量的BR硫化胶的拉伸强度保持率 %

温度/°C	炭黑用量/份					
	0	10	20	30	40	50
25	100	100	100	100	100	100
50	96.8	29.6	37.7	45.4	62.3	64.9
75	89.6	22.2	30.1	32.8	42.1	54.0
100	84.0	21.9	26.3	26.3	34.1	41.6
125	74.4	21.4	23.3	23.3	31.6	37.9

从表2可以看出:随着温度的升高,各种炭黑用量的BR硫化胶的拉伸强度保持率逐渐减小;相同温度下,随着炭黑用量的增大,BR硫化胶的拉伸强度保持率逐渐增大。但与炭黑补强BR硫化胶相比,随着温度升高,未添加炭黑的BR硫化胶的拉伸强度保持率降幅明显减小。

研究认为:未添加炭黑时,只有橡胶分子链缠结与化学交联网络,硫化胶的强度可以认为来自于这二者,且主要来自化学交联网络;加入炭黑后,炭黑粒子对橡胶分子链产生物理吸附与化学键合作用,形成了大量的结合橡胶,起到物理交联点的作用,炭黑补强硫化胶的强度可以认为来自于化学交联网络以及橡胶分子链缠结和结合橡胶形成的物理交联点,此时的物理交联网络就包含了自由橡胶分子链的缠结与结合橡胶分子链的缠结,且结合橡胶分子链的缠结占比较大。

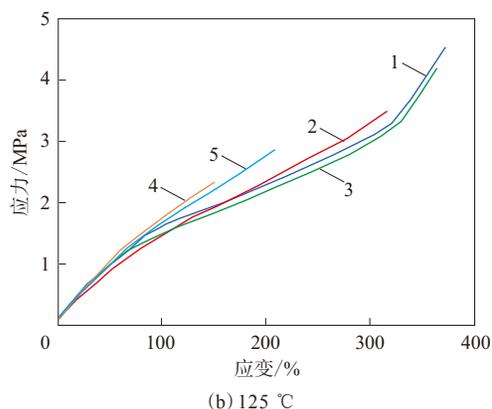
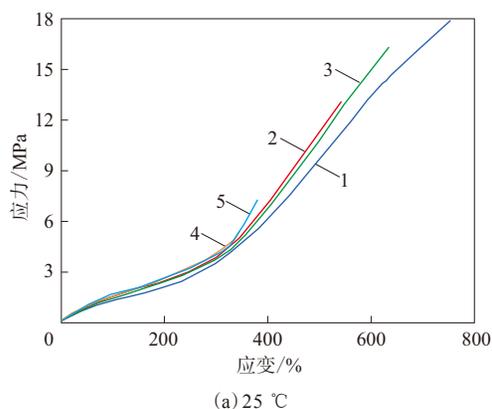
结合橡胶由紧密结合橡胶内层和松散结合橡胶外壳组成<sup>[6]</sup>。其中紧密结合橡胶由炭黑粒子表面的羟基等基团与橡胶分子链化学键合,具有相

对较高的温度稳定性,而松散结合橡胶由范德华力的物理吸附作用形成<sup>[7]</sup>,随着温度升高,这种吸附力会随着分子运动能力的加强而减弱,因而随着温度升高,结合橡胶质量分数减小,橡胶的拉伸强度及拉伸强度保持率均减小。

## 2.2 硫化体系对BR硫化胶高温拉伸性能的影响

### 2.2.1 应力-应变行为

不同温度下不同硫化体系的BR硫化胶的拉伸应力-应变曲线如图3所示。



1—CV体系;2—SEV体系;3—EV体系;4—过氧化物硫化体系1;  
5—过氧化物硫化体系2。

图3 不同温度下不同硫化体系的BR硫化胶的  
拉伸应力-应变曲线

从图3可以看出:在25 °C下,CV体系的BR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率较大,EV和SEV体系的BR硫化胶次之,过氧化物硫化体系的BR硫化胶较小;在125 °C下,不同硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率均减小,但由大到小的硫化体系顺序仍是CV体系、EV和SEV体系、过氧化

物硫化体系。分析认为:温度升高使橡胶分子链运动能力显著提高,橡胶与炭黑之间以及橡胶与橡胶之间的相互作用力大大减弱;另一方面,这也与交联键类型相关,CV体系的硫化胶主要是多硫键,多硫键在拉伸过程中会发生断裂和重排,使网络均匀,拉伸过程中产生的应力得以均匀分散,因而网络中强键继续维持网络链的高伸长状态<sup>[8]</sup>,使硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率均较高。

### 2.2.2 拉伸性能

温度对不同硫化体系的BR硫化胶的拉伸性能的影响如图4所示。

从图4(a)和(b)可以看出:各种硫化体系的BR硫化胶的50%和100%定伸应力均随着温度的升高而逐渐增大;相同温度下,BR硫化胶的定伸应力由大到小的硫化体系顺序为过氧化物硫化体系、SEV体系、EV和CV体系。从图4(c)和(d)可以看出:不同硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率均随着温度的升高而逐渐减小;过氧化物硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率较小。

分析认为,定伸应力除了受补强填充体系的影响较大外,交联密度对其的影响也较为显著。根据硫化曲线,过氧化物硫化体系的BR硫化胶的交联密度较大,SEV体系的BR硫化胶次之,EV和CV体系的BR硫化胶较小。交联密度越大,橡胶分子链交联点间的平均相对分子质量越小,网络链抵抗变形的能力就越强<sup>[9]</sup>,因而获得相同应变所需的应力也越高,即硫化胶的定伸应力越大。

### 2.2.3 拉伸强度保持率

不同温度下不同硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度保持率如表3所示。

从表3可以看出,与硫黄硫化体系的BR硫化胶相比,过氧化物硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度虽然较小,但其拉伸强度保持率却较大。分析认为,过氧化物硫化体系的硫化胶中主要是碳-碳交联键,其键能比硫黄硫化体系的硫化胶中多硫键、双硫键和单硫键的键能大<sup>[10]</sup>,同时过氧化物硫化体系的硫化胶的交联密度亦较大,在炭黑用量相同时要破坏其交联结构需要更多能量,故其在高温下的拉伸强度仍较大。

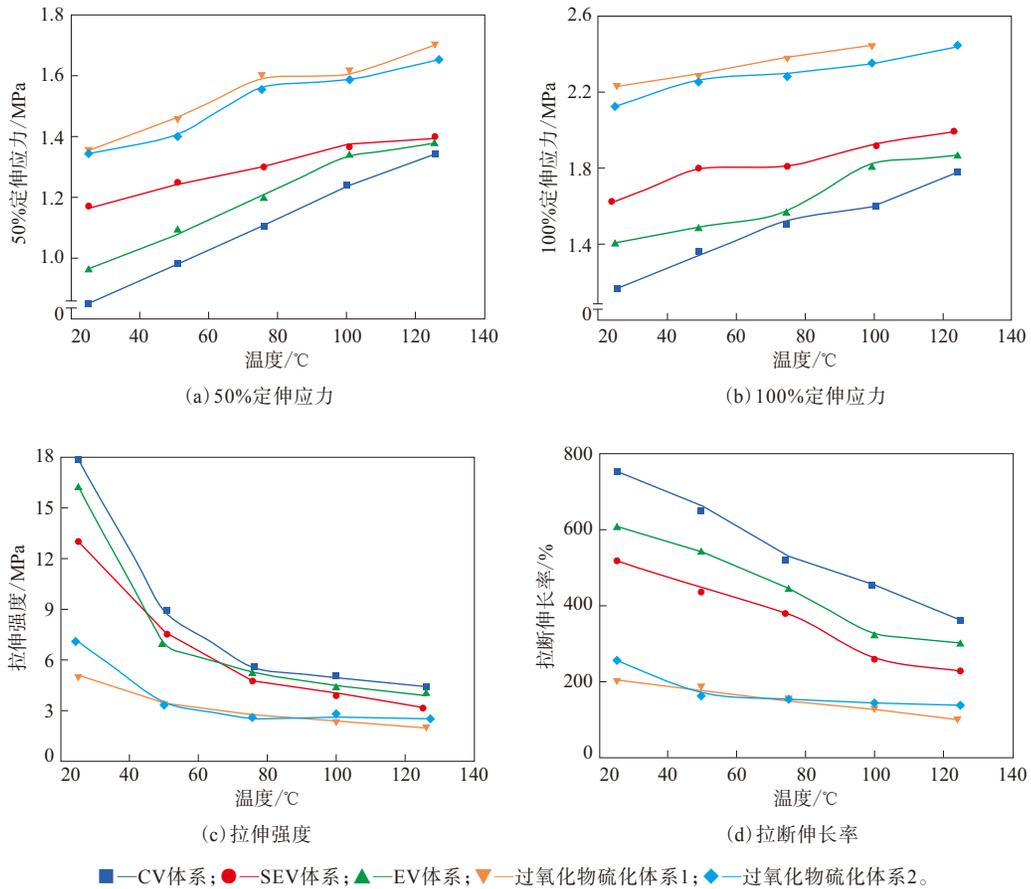


图4 温度对不同硫化体系的BR硫化胶的拉伸性能的影响

表3 不同温度下不同硫化体系的BR硫化胶的

温度/°C	拉伸强度保持率				
	CV体系	SEV体系	EV体系	过氧化物硫化体系1	过氧化物硫化体系2
25	100	100	100	100	100
50	50.6	60.0	43.3	70.0	50.6
75	32.3	38.7	34.1	57.8	40.7
100	29.3	32.9	29.3	50.7	40.5
125	26.5	26.7	25.9	43.5	39.2

### 3 结论

(1) 不同炭黑用量的BR硫化胶的50%和100%定伸应力均随着温度的升高而逐渐增大, 拉伸强度和拉断伸长率均随着温度的升高而逐渐减小, 拉伸强度保持率随着炭黑用量的增大而增大。

(2) 各种硫化体系的BR硫化胶的50%和100%定伸应力均随着温度的升高而逐渐增大, 拉伸强度和拉断伸长率均随着温度的升高而逐渐减小; 过氧化物硫化体系的BR硫化胶的拉伸强度较小, 但高温下的拉伸强度保持率较大。

### 参考文献:

- [1] 赵学康. 丁腈橡胶力学性能随温度变化关系的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [2] 刘莉, 冯晓萌. N330/白炭黑并用对丁腈橡胶高温力学性能和动态性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42(21): 72-76.
- [3] 魏雅, 殷正乔, 顾周洲, 等. 描述天然橡胶大应变行为的本构方程[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(3): 81-86.
- [4] 刘军, 王振华, 吴丝竹, 等. 橡胶纳米补强中的逾渗机理和界面相互作用的研究[J]. 橡胶工业, 2011, 58(3): 133-140.
- [5] 吴其晔. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [6] Leblanc J L. Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(4): 627-687.
- [7] 宋义虎, 杜森, 杨红梅, 等. 橡胶材料的结构与黏弹性[J]. 高分子学报, 2013(9): 1115-1130.
- [8] 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): 48-53.
- [9] 张合伟. 通用聚二烯烃橡胶硫化过程中的交联网络演变及其与炭黑作用网络的相互作用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- [10] 贾颖华. 橡胶硫磺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.

收稿日期: 2019-09-20

## Study on Tensile Properties of BR Vulcanizates at High Temperature

LI Xingchen, LI Chaoqin

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

**Abstract:** The effects of carbon black content and vulcanization system [conventional vulcanization (CV) system, semi-effective vulcanization (SEV) system, effective vulcanization (EV) system and peroxide (dicumyl peroxide) vulcanization system] on the high temperature tensile properties of butadiene rubber (BR) vulcanizates were investigated. The results showed that, with the increase of the temperature, the modulus at 50% and 100% elongation of BR vulcanizates with different carbon black content increased, the tensile strength and elongation at break decreased, and the tensile strength retention rating was enlarged with the increase of carbon black content. With the increase of the temperature, the modulus at 50% and 100% elongation of BR vulcanizates with all kinds of vulcanization system increased, and the tensile strength and elongation at break decreased. The tensile strength of BR vulcanizates with peroxide vulcanization system was lower compared with that of the BR vulcanizates with any other vulcanization system in this study, but the retention rate of tensile strength was larger at high temperature.

**Key words:** BR; carbon black; vulcanization system; tensile property at high temperature

**气体隔膜泵用隔膜密封垫材料及其隔膜密封垫制造工艺** 由昆山依森琳川密封科技有限公司申请的专利(公开号 CN 110204837A, 公开日期 2019-09-06)“气体隔膜泵用隔膜密封垫材料及其隔膜密封垫制造工艺”,涉及的密封垫配方为:乙丙橡胶 100~120,补强填料 30~55,活性剂 5~7,软化剂 0.5~2,防老剂 2~4,增粘剂 5~8,硫化剂和促进剂 2~5。胶料混炼均匀后经成型、一次硫化、冲切去边、二次硫化制得高强度、低压缩变形、抗撕裂、耐屈挠疲劳、密封性能优异的微型气体隔膜泵用隔膜密封垫,且生产效率和产品合格率高,能够完全替代同类进口产品。

(本刊编辑部 赵敏)

**一种耐臭氧防老的改性天然橡胶材料及其制备方法** 由南漳富元鼎航空器材配件有限公司申请的专利(公开号 CN 110229386A, 公开日期 2019-09-13)“一种耐臭氧防老的改性天然橡胶材料及其制备方法”,涉及的改性天然橡胶材料配方为:天然橡胶 60~70,改性顺丁橡胶 30~40,炭黑 40~50,氧化锌 3~5,软化剂 8~10,

常用防老剂 3~3.5,新型防老剂 2~2.5,抗臭氧防护蜡 2~2.5,分散剂 4~5,硫化剂 2~2.5,促进剂 2~2.5。本发明操作简单,原料来源广泛,制得的改性天然橡胶材料具有良好的耐老化、弹性、耐紫外线、耐臭氧、抗氧化、耐磨和耐疲劳等性能,力学性能优异,应用前景广阔。

(本刊编辑部 赵敏)

**一种亲水性硅橡胶及其制备方法** 由枣阳市华威硅氟材料有限公司申请的专利(公开号 CN 110218453A, 公开日期 2019-09-10)“一种亲水性硅橡胶及其制备方法”,涉及的亲水性硅橡胶配方为:硅橡胶 90~100,甲基丙烯酸羟乙酯接枝聚合炭黑 4~10,偶联剂 2~5,硫化剂 0.5~1。该发明在炭黑表面接枝甲基丙烯酸羟乙酯,亲水性分子链增大了炭黑在硅橡胶中的分散性,且甲基丙烯酸羟乙酯接枝聚合炭黑与硅橡胶形成互穿网络结构,增大了硅橡胶的极性,从而实现对硅橡胶进行亲水性改性的同时不影响其力学性能。

(本刊编辑部 赵敏)