

天然橡胶剪切模量影响因素研究

李朋, 贾雷雷, 赵晓燕

(衡水中铁建工程橡胶有限责任公司, 河北 衡水 053000)

摘要:研究炭黑用量和粒径、硫黄用量、硫化时间和硫化压力对天然橡胶(NR)剪切模量的影响。结果表明:随着炭黑用量的增大,NR的剪切模量逐渐增大;在相同硬度的情况下,炭黑粒径越大,其补强NR中的炭黑凝胶质量分数越大,剪切模量也越大;NR的剪切模量随着交联密度的增大而增大;硫化时间为60~90 min时,NR的剪切模量存在最大值;随着硫化压力的增大,NR的剪切模量增大。

关键词:天然橡胶;剪切模量;炭黑;硫黄;硫化条件;凝胶质量分数;交联密度

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺¹

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0660-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0660



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶尤其是天然橡胶(NR)以其优异的弹性和耐疲劳性能以及刚度可调、生热低、蠕变小、与金属粘合性好等特点被广泛用于减振和隔震领域。

橡胶减振制品一般既要满足竖向刚度要求又要满足水平刚度要求,而水平刚度除与产品结构有关外,主要受橡胶剪切模量的影响^[1]。本工作对影响NR剪切模量的因素进行研究,分析炭黑用量和粒径、硫黄用量以及硫化工艺参数对NR剪切模量的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR WF,西双版纳中化橡胶有限公司产品;炭黑N110,N220,N330,N550,N660和N770,山东联科新材料股份有限公司产品;促进剂CBS和DM,科迈化工股份有限公司产品;硫黄,辛集市康达化工厂产品。

1.2 主要设备和仪器

实验室用ML-1.5 L型密炼机和KL-6型开炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;XLB-300×300×1/0.25MN型平板硫化机,青岛鑫城一

鸣橡胶机械有限公司产品;WDW-E系列微机控制电子万能试验机,济南美特斯测试技术有限公司产品。

1.3 试验配方和硫化工艺参数

(1)不同炭黑用量胶料配方:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂 2,炭黑N330 变量(分别为0,10,20,30,40,50,60,70和80),硫黄 2,促进剂CBS 0.8,促进剂DM 0.5。

(2)不同炭黑粒径胶料配方。根据理论研究,炭黑粒径越小,其对橡胶的补强效果越好,增硬越明显^[2]。为了在相同硬度下对比炭黑粒径对NR剪切模量的影响,配方中炭黑用量有所不同,具体配方如下:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂 2,炭黑 变品种、变量(分别为炭黑N110 30,炭黑N220 30,炭黑N330 35,炭黑N550 40,炭黑N660 60,炭黑N770 60),硫黄 2,促进剂CBS 0.8,促进剂DM 0.5。

(3)不同硫黄用量胶料配方:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂 2,炭黑N330 40,硫黄 变量(分别为0.8,1.0,1.2,1.4,1.6,1.8,2.0和2.2),促进剂CBS 1.0,促进剂DM 0.5。

(4)硫化工艺(143℃)参数(胶料配方为NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂 2,炭黑N330 40,硫黄 2,促进剂CBS 1,促进剂DM 0.5):硫化时间分别为15,30,45,60,75,90,105,120和

作者简介:李朋(1987—),男,河北衡水人,衡水中铁建工程橡胶有限责任公司工程师,硕士,主要从事橡胶减振和隔震支座和止水带配方及工艺的研究。

E-mail:634791253@qq.com

135 min, 硫化压力分别为5, 10, 15, 20, 25, 30和35 MPa。

1.4 试样制备

(1) 混炼胶。胶料混炼在密炼机中进行, 转子转速为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 依次加入生胶、氧化锌、硬脂酸和防老剂, 混炼60 s后加入炭黑, 混炼120 s后加入硫磺和促进剂, 温度控制在 100°C 以下混炼60 s后排胶, 然后在开炼机上打三角包3次, 调整辊距至4 mm, 下片待用。

(2) 硫化胶。混炼胶停放24 h后返炼, 打三角包3次, 调整辊距为4 mm, 下片。试样采用二片剪切型(如图1所示), 在平板硫化机上进行硫化。



图1 二片剪切型试样示意

1.5 测试分析

1.5.1 剪切模量

采用万能试验机, 按照GB/T 9870.1—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定》测试硫化胶剪切模量, 测试条件为: 剪切变形 150%, 加载频率 0.05 Hz。

1.5.2 炭黑凝胶质量分数

将在室温下放置7 d的混炼胶剪成约 1 mm^3 小胶块, 然后精确称取约0.5 g质量(W_1)的小胶块, 封包于线性橡胶大分子能透过而凝胶不能透过的已知质量(W_2)的清洁滤纸袋中, 并在室温下浸于100 mL甲苯中48 h, 更换甲苯后再浸泡24 h, 最后胶块从滤纸袋中取出并真空干燥至恒质量(W_3), 按下式计算混炼胶中炭黑凝胶质量分数(w)^[3]:

$$w = \frac{W_3 - W_2 - \varphi_1 W_1}{\varphi_2 W_1} \times 100\%$$

式中, φ_1 为混炼胶中填料质量分数, φ_2 为混炼胶中橡胶质量分数。

1.5.3 交联密度

交联密度采用溶胀指数的倒数(相对交联密度)表征^[4]。从硫化胶片上裁下直径为16 mm、厚度为2 mm的试样, 称出其溶胀前的质量(M_0), 精确到0.1 mg, 然后将试样放入甲苯中并在 30°C 下浸泡24 h, 试样取出后用滤纸吸干表面的溶剂, 称

出其溶胀后的质量(M_1), 精确到0.1 mg。硫化胶溶胀指数(I)按下式计算:

$$I = \frac{M_1}{M_0}$$

2 结果与讨论

2.1 炭黑N330用量对NR剪切模量的影响

炭黑N330用量对NR剪切模量的影响如图2所示(硫化条件为 $143^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 45 \text{ min}$)。

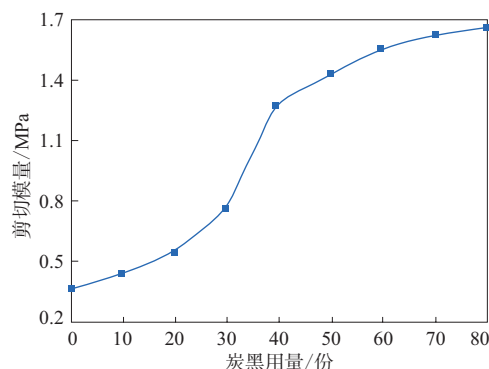


图2 炭黑N330用量对NR剪切模量的影响

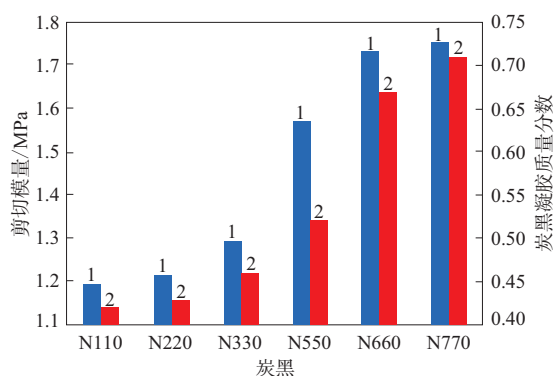
从图2可以看出: 随着炭黑N330用量的增大, 胶料的剪切模量逐渐增大, 当炭黑用量小于20份时, 胶料的剪切模量增幅较小; 当炭黑用量在20~60份时, 炭黑用量对胶料的剪切模量影响较大, 即胶料的剪切模量增幅较大; 当炭黑用量超过60份时, 胶料的剪切模量趋于平缓。分析认为:

(1) 在微观上, 随着炭黑用量的增大, 炭黑在交联网络中的分布密度增大, 炭黑与橡胶分子链之间形成的三维网络密度增大, 交联点之间橡胶分子链的伸展受到限制, 在橡胶发生剪切变形时, 所需剪切力增大, 导致胶料的剪切模量增大^[5]; (2) 宏观上, 随着炭黑用量的增大, 胶料的硬度逐渐增大, 根据肖俊恒^[6]的研究, 胶料的剪切模量与硬度之间存在相关性, 同时炭黑补强胶料存在逾渗行为^[7], 当炭黑填充量达到临界体积分数时, 胶料的剪切模量会出现快速增大现象。

2.2 炭黑粒径对NR剪切模量的影响

炭黑粒径对NR剪切模量和炭黑凝胶质量分数的影响如图3所示(硫化条件为 $143^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 45 \text{ min}$)。

从图3可以看出: 随着炭黑粒径的增大, 胶料



1—剪切模量; 2—炭黑凝胶质量分数。

图3 炭黑粒径对NR剪切模量和炭黑凝胶质量分数的影响

的剪切模量逐渐增大;在相同硬度的情况下,炭黑N110补强胶料的剪切模量最小,为1.19 MPa,炭黑N770补强胶料的剪切模量最大,为1.75 MPa。分析认为,粒径大的炭黑补强效果差,要使胶料实现相同的硬度,则需要更大填充量,而胶料中大粒径的炭黑用量大,产生的炭黑凝胶质量分数大:炭黑N110补强胶料的炭黑凝胶质量分数为0.42,炭黑N770补强胶料的炭黑凝胶质量分数为0.71。根据橡胶补强机理中的橡胶大分子链滑动学说^[3],在橡胶发生水平剪切的过程中,炭黑凝胶质量分数大,橡胶分子链的束缚力大,橡胶分子链不易产生滑动,因此在硬度相同的情况下,大粒径炭黑补强胶料的剪切模量更大。

2.3 硫黄用量对NR剪切模量的影响

硫黄用量对NR剪切模量和相对交联密度的影响如图4所示(硫化条件为143 °C/10 MPa×45

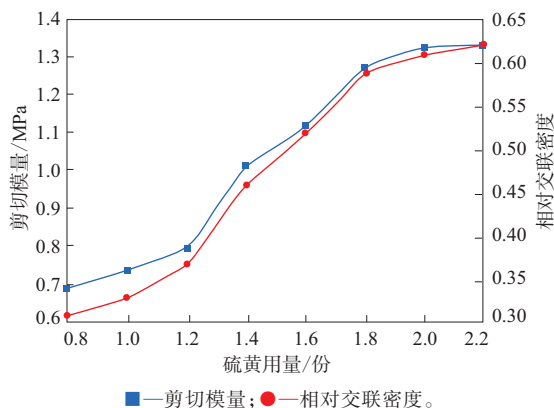


图4 硫黄用量对NR剪切模量和相对交联密度的影响

min)。

从图4可以看出:硫黄用量对胶料剪切模量的影响较大,随着硫黄用量的增大,胶料的剪切模量逐渐增大,当硫黄用量达到2份时,胶料的剪切模量趋于平缓;当硫黄用量为0.8份时,胶料的剪切模量为0.69 MPa,当硫黄用量为2.2份时,胶料的剪切模量达到1.33 MPa。分析认为,随着硫黄用量的增大,胶料的交联密度逐渐增大,当硫黄用量为0.8份时,胶料的相对交联密度为0.31,当硫黄用量为2.2份时,胶料的相对交联密度为0.62。交联密度增大使橡胶分子链之间的交联点增多,橡胶在发生剪应变时分子链所受阻力增大,同时橡胶分子链的受迫振动响应及时,因此胶料的剪切模量增大。

2.4 硫化时间对NR剪切模量的影响

硫化时间对NR剪切模量的影响如图5所示(硫化温度为143 °C,硫化压力为10 MPa)。

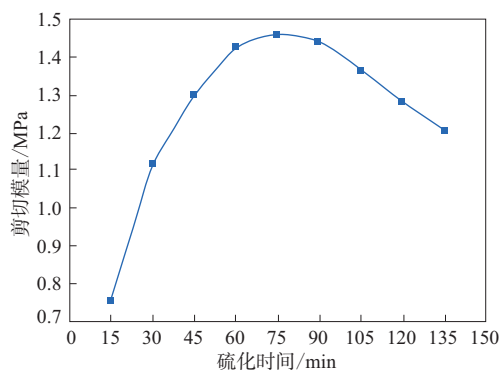


图5 硫化时间对NR剪切模量的影响

从图5可以看出,随着硫化时间的延长,胶料的剪切模量先增大后减小,较佳硫化时间为60~90 min,此时胶料的剪切模量最大为1.45 MPa。这一现象与胶料的交联程度(交联密度)直接相关,即随着硫化时间的延长,胶料经历了欠硫、正硫化和过硫的过程,而这一过程是胶料的交联密度由小到大再到小的过程^[8],胶料的剪切模量发生相应变化。

2.5 硫化压力对NR剪切模量的影响

硫化压力对NR剪切模量的影响如图6所示(硫化温度为143 °C,硫化时间为45 min)。

从图6可以看出:随着硫化压力的增大,胶料

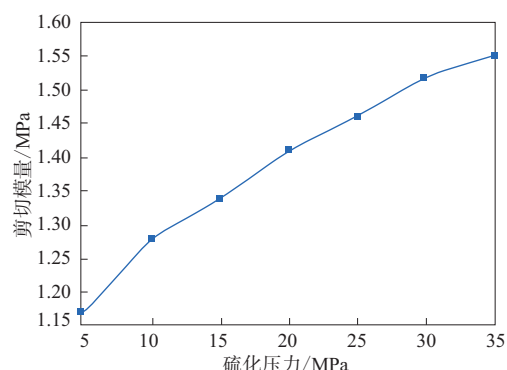


图6 硫化压力对天然橡胶剪切模量的影响

的剪切模量逐渐增大;当硫化压力为5 MPa时,胶料的剪切模量为1.17 MPa,当硫化压力为35 MPa时,胶料的剪切模量达到1.55 MPa。分析认为:随着硫化压力的增大,橡胶分子链之间的间距减小,交联效率提高,交联密度增大;较大的硫化压力使胶料具有较大的交联密度,在受到外力时橡胶更不易产生变形,因而胶料的剪切模量增大^[8-10]。

3 结论

(1) 炭黑用量对NR剪切模量的影响较大,随着炭黑用量的增大,NR的剪切模量逐渐增大。

(2) 在相同硬度的情况下,炭黑粒径越大,其补强NR中的炭黑凝胶质量分数越大,剪切模量也越大。

(3) NR的剪切模量随着交联密度的增大而增大。

(4) 硫化时间为60~90 min时,NR的剪切模量存在最大值;随着硫化压力的增大,NR的剪切模量增大。

参考文献:

- [1] 曾贵元,黄其建. 橡胶支座水平刚度设计探讨[J]. 浙江建筑,2006,23(2):17-18.
- [2] 游海军,刘莉. 不同炭黑种类对丁腈橡胶性能的影响[J]. 胶体与聚合物,2015,33(3):110-112.
- [3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2009:219-220.
- [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] 付文,苏绍昌,王丽. 改性白炭黑补强NR/TPI的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(4):436-440.
- [6] 肖俊恒. 减振橡胶设计方法的研究[J]. 中国铁道科学,2001,22(6):111-116.
- [7] 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.
- [8] 黄良平,程志,宋传江. 硫化工艺对橡胶垫板动静刚度比的影响[J]. 特种橡胶制品,2010,31(6):62-63.
- [9] 杨俊,陈平,付金伦,等. 叠层橡胶隔震支座硫化工艺有限元仿真与试验研究[J]. 橡胶工业,2018,65(11):1278-1283.
- [10] 陈巧娜. 乘用车用环保低气味密封系统的生产工艺与配方设计[J]. 橡胶科技,2019,17(10):571-574.

收稿日期:2020-05-16

Study on Influencing Factors of Shear Modulus of NR

LI Peng, JIA Leilei, ZHAO Xiaoyan

(Hengshui Railway Construction Rubber Co., Ltd, Hengshui 053000, China)

Abstract: In this paper, the effects of the addition level and particle size of carbon black, sulfur dosage, curing time and curing pressure on the shear modulus of natural rubber (NR) were studied. The results showed that as the dosage of carbon black increased, the shear modulus of NR gradually increased. In the case of the same hardness, the NR reinforced by carbon black with larger particle size had higher carbon black gel content and larger shear modulus. The shear modulus of NR increased as the crosslink density increasing. When the curing time was 60~90 min, the shear modulus of NR had a maximum value. As the curing pressure increasing, the shear modulus of NR increased.

Key words: NR; shear modulus; carbon black; sulfur; curing condition; gel mass fraction; crosslink density