

橡胶交联密度测试方法及其应用研究进展

王慧敏,张丽杰,贾爱瑞,赵贝贝

(山东玲珑轮胎股份有限公司,山东 招远 265400)

摘要:介绍橡胶交联密度的测试方法及其应用研究进展。橡胶交联密度的测试方法主要包括化学法、平衡溶胀法、核磁共振法、应力-应变法和原子力显微镜法,其中核磁共振法具有广阔的应用前景。交联密度的测定结果可以表征硫化胶交联程度,用于研究硫化和补强体系及硫化工艺对硫化胶物理性能的影响;老化过程中交联密度的测定可以表征硫化胶耐老化性能,研究配方组分及老化条件对硫化胶性能的影响。今后应加强橡胶交联密度测定方法的规范化和标准化,提高测定结果的可靠性。

关键词:橡胶;交联密度;化学法;平衡溶胀法;核磁共振法;应力-应变法;原子力显微镜法

中图分类号:TQ330.7⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)10-0602-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.10.0602



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶高分子通过分子链间的相互反应形成三维交联网络,赋予硫化胶优良的物理性能。硫化胶性能主要与其交联结构决定,而交联密度是表征交联网络结构最重要的参数^[1]。因此,研究橡胶交联密度可以深入了解橡胶结构与性能之间的关系,对于橡胶材料的性能优化具有重要意义^[2]。

传统的橡胶交联密度测试方法可分为基于橡胶与交联剂作用机理的化学法和基于橡胶弹性统计理论的物理测试法如平衡溶胀法^[3]、应力-应变法、流变法^[4]。随着交联结构理论和现代化仪器的发展进步,核磁共振(NMR)法、小角中子散射法^[5]、原子力显微镜(AFM)法^[6]、透射电镜法^[7]和X射线法^[8]等新技术也用于表征橡胶交联密度。本文主要介绍橡胶交联密度的测试方法及其应用研究进展。

1 橡胶交联密度测试方法

1.1 化学法

交联密度的化学测定法是基于橡胶与交联剂的反应机理,由于一些交联剂与反应生成的交联键满足一定的数量关系,利用定量关系并结合交联剂的消耗量可以计算交联键的数量。Flory^[9]研

究发现双偶氮二羧酸酯硫化天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)时,每结合一个酯分子就能生成一个交联键,通过测定交联反应后剩余的交联剂就能得出交联密度。C.G.MOORE等^[10]采用二硫化四甲基秋兰姆(促进剂TMTD)硫化NR,发现每生成1 mol的交联键需要消耗3.6 mol的促进剂TMTD分子。

尽管化学法测定橡胶交联密度直观且准确,但是必须熟知橡胶与交联剂的定量反应机理。对于硫黄硫化等复杂的反应体系,无法准确地获得定量关系,限制了该方法的应用范围。

1.2 平衡溶胀法

硫化胶在良溶剂中不能溶解只能溶胀,溶胀程度与其交联密度有关。溶剂分子进入交联网络时将引起交联分子链舒展而使硫化胶膨胀,交联网络的舒展导致交联点间橡胶分子链构象熵的降低,产生弹性收缩力以将溶剂从交联网络中挤出^[11]。当溶剂进入橡胶的溶胀力等于交联网络的收缩力时,硫化胶溶胀程度达到极限值,即溶胀平衡,此时溶胀程度与交联密度满足Flory-Rehner公式^[12]:

$$v = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_0(V_r^{1/3} - \frac{2V_r}{f})} \quad (1)$$

式中, v 为橡胶交联密度, V_r 为溶胀样品中橡胶体积分数, χ 为橡胶与溶剂相互作用参数, V_0 为溶剂物质的量体积, f 为橡胶网络官能度。

作者简介:王慧敏(1992—),女,山东济宁人,山东玲珑轮胎股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事橡胶材料分析工作。

E-mail:18765228029@163.com

基于以上原理,测定硫化胶在恒温条件下、指定溶剂中的 V_1 ,即可求出交联密度。 χ 是影响该方法准确性的重要参数, χ 与胶料结构、溶剂种类、温度等因素有关,其选择尤为重要。

平衡溶胀法是测定硫化胶交联密度应用最为广泛的方法,该方法操作简单、理论成熟,但是缺乏标准的试验方法且测试周期长、影响因素较多,结果准确率低。

1.3 NMR法

NMR法利用低场强核磁共振技术,通过对橡胶分子链上氢原子的运动性进行测定,从而解析得出样品的交联密度。由于小分子运动的快速性和各向同性,分子内偶极相互作用因其自身的热运动而相互抵消,而在橡胶交联结构中,交联网络运动受到交联键的制约,其运动是各向异性的,偶极相互作用不会抵消为零。因此,可以将残余的偶极相互作用与交联网络运动动力学联系起来,并通过质子之间的偶极磁化相互作用产生的磁共振衰减速度来表征硫化胶交联密度^[13]。

根据动力学模型,硫化胶横向磁化衰减可以看作是交联网络、悬尾链和网络结构中小分子(未反应单体、溶剂和其他未交联分子)叠加的结果,橡胶横向弛豫衰减过程可以用弛豫函数表示如下^[14]:

$$M(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/t_1 - qM_1 t^2/2) + A_2 \exp(-t/t_1) \quad (2)$$

式中, $M(t)$ 为测试时间 t 时的横向弛豫值, A_0 是拟合参数(无实际物理意义),参数 A_1 和 A_2 分别代表高斯部分和指数部分的占比, t_1 为横向弛豫时间, q 为质子偶极磁场相互抵消后的剩余部分, M_1 为偶极矩。残余的偶极相互作用 qM_1 是分子内的偶极矩(在高于硫化胶玻璃化温度的温度范围内)。该函数包含一个高斯部分和一个指数部分。弛豫过程中,小分子的信号呈指数函数衰减,而整个网络段和交联分子链的信号衰减符合高斯指数函数^[15]。

用式(2)对测试结果进行拟合可以得到 qM_1 和 t_1 ,然后根据式(3)求出交联点间的相对分子质量(M_c),并以此求出交联密度。

$$M_c = \frac{3CM_r}{5n\sqrt{qM_1}} \quad (3)$$

式中, C 为重复单元内主链键数/统计链段, M_r 为单

体单元物质的量质量, n 为单体单元主链键数。

物理交联密度可以用未硫化胶测定,总交联密度由硫化胶测定,通过计算得到硫化胶化学交联密度。与其他测试方法相比,利用NMR法可以得到与交联网络有关的更全面的信息,并且具有绿色环保、测试周期短的优点,近年来在橡胶领域中得到了广泛应用。

1.4 应力-应变法

应力-应变法是对硫化胶进行单轴拉伸试验,随着交联密度的增大,硫化胶形变时承受负荷的有效分子链数目增加,在一定程度上,拉伸强度随着交联密度的增大而升高^[16]。根据硫化胶弹性统计理论,试样在进行单轴拉伸时,单位面积上拉伸应力(F)与拉伸应变(λ)的关系用Mooney-Rivlin模型描述如下:

$$F/2A(\lambda - \lambda^{-2}) = C_1 + C_2/\lambda \quad (4)$$

$$2C_1 = \rho RT/M_c \quad (5)$$

式中, A 为初始横截面积, C_1 和 C_2 为Mooney-Rivlin弹性常数, ρ 为聚合物中橡胶相密度, R 为气体常数, T 为绝对温度。根据单轴拉伸试验测得的应力和应变数据,通过绘制 $F/2A(\lambda - \lambda^{-2})$ 与 λ^{-1} 的曲线,截距即为 C_1 ,再代入公式(5)求出 M_c ,进而求出交联密度。

应力-应变法采用拉力机进行交联密度测试,操作简单,试验周期较短,但是应用范围有限,只适用于测试不含填充剂的硫化胶且试样需制作成哑铃形。

1.5 AFM法

将AFM探针针尖压入橡胶样品表面(类似于标准硬度测试),然后测量AFM针尖的穿透距离,并计算单位穿透距离上施加的力。M. MAREANUKROH等^[17]试验表明,针尖单位穿透距离上施加的力与交联密度呈函数关系,因此可以根据AFM针尖单位穿透距离的力来确定样品的交联密度。

2 交联密度测试方法的应用

2.1 在硫化过程中的应用

橡胶硫化过程中,硫化工艺直接影响交联密度,进而影响硫化胶物理性能。彭俊彪^[18]采用核磁共振交联密度仪、拉力机等探究硫化温度对胎

肩垫胶交联密度和物理性能的影响,结果显示:在120~170 °C温度范围内,随着硫化温度的升高,硫化胶拉伸强度先提高后下降,拉断伸长率逐渐增大,交联密度逐渐减小;硫化温度为130 °C时硫化胶综合物理性能较佳。庞松等^[19]通过核磁共振法和冰点下降法测定不同硫化时间下NR/顺丁橡胶(BR)并用胶中交联键的分布情况,研究发现,NR/BR并用胶中交联键更多地分布于BR相中,且随着硫化时间的延长,两相间交联密度差距逐渐减小。

橡胶硫化过程中,随着硫黄用量和硫化体系的变化,交联结构以及交联密度也发生变化,并对硫化胶的物理性能产生不同程度的影响。魏铁亮等^[20]采用NMR交联密度仪等定量分析硫黄用量对硫化胶交联密度及物理性能的影响,结果表明,随着硫黄用量的增大,硫化胶交联密度增大,拉断伸长率以及硬度提高,拉伸强度降低。贾颖华等^[21]考察了促进剂TMTD用量对SBR硫化胶交联密度的影响以及有机溶剂种类对溶胀法测试结果的影响,结果表明:随着促进剂TMTD用量的增大,硫化胶交联密度呈增大趋势;硫化胶交联密度较大时,以正庚烷为溶剂测定的硫化胶交联密度比以甲苯为溶剂测定的偏差小。毕薇娜等^[22]利用NMR法测定NR胶料交联密度,探讨了3种次磺酰胺类促进剂(TBBS, CBS, DZ)对NR硫化胶交联密度及动态性能的影响,研究发现,在相同的硫化温度下,与促进剂DZ相比,由促进剂TBBS和CBS硫化得到的硫化胶交联密度较大且数值相近,其储能模量对应变和温度有较高的依赖性。

填充剂与橡胶基体之间存在物理和化学作用,这些界面作用影响橡胶的交联密度,也对补强效果产生影响。朱舒东等^[23]用NMR法研究炭黑/白炭黑并用比对硫化胶交联密度的影响,结果表明:炭黑用量增大、白炭黑用量减小,硫化胶交联密度呈增大趋势;偶联剂能降低白炭黑与炭黑之间的团聚作用,促进白炭黑分散,消除或减轻胶料硫化延迟。赵菲等^[24]为了验证炭黑N330形成的填料网络是否影响化学交联网络,采用扭矩法、溶胀法以及NMR法测定未填充橡胶及填充橡胶交联密度,结果表明炭黑N330对NR硫化胶交联密度没有影响。

2.2 在老化过程中的应用

橡胶在储存或者使用过程中性能会发生变化,其根本原因是橡胶内部网络结构发生变化,通过测定交联密度变化率来表征橡胶性能的老化程度,成为国内外学者研究橡胶老化过程的重要内容。

热氧老化是橡胶制品最普遍的老化形式,众多研究围绕橡胶在热氧老化过程中交联密度和物理性能演变规律开展。李洪兰等^[25]借助平衡溶胀试验测定NR硫化胶的交联密度,研究老化时间对不同硫化体系[普通硫化体系(CV)、半有效硫化体系(SEV)、有效硫化体系(EV)]的NR硫化胶交联密度的影响,结果表明:随着老化时间的延长,3种硫化体系硫化胶的交联密度总体呈增大趋势;在老化初期,交联密度呈线性增大,在老化后期交联密度增速逐渐减慢,3种促进剂硫化胶交联密度增幅从小到大为EV, SEV, CV。李普旺等^[26]研究发现,采用NMR交联密度仪及红外光谱仪等多种现代化仪器测试的环氧化天然橡胶加速贮存期间分子结构与交联密度变化存在两方面规律:一方面,随着贮存时间的延长,橡胶表面发生了氧化降解;另一方面,橡胶分子不断进行自然交联,交联密度与程度逐渐增大,老化时间为12 h时交联密度达到最大,随后逐渐减小。S. S. CHOI等^[27]采用平衡溶胀法研究了SBR和丁腈橡胶(NBR)复合材料热氧老化前后交联密度的变化,结果表明,两种橡胶交联密度均随着老化时间的延长而增大,SBR交联密度变化率大于NBR,原因可能与NBR中极性基团产生的较大的分子间作用力阻碍氧气渗透有关。

另外,一些学者还对热氧老化后橡胶的寿命进行了预测。袁兆奎等^[28]采用NMR交联密度仪测定NR硫化胶交联密度,研究NR硫化胶结构和性能在老化过程中的变化规律,结果表明,随着老化时间的延长和温度的升高,NR硫化胶纵向弛豫时间和横向弛豫时间均呈缩短趋势,说明交联密度增大;交联网络比例减小,而自由悬挂链末端及活动性强的小分子等部分占比增大;对NR硫化胶在常温下拉伸强度保持75%时,利用Arrhenius方程预测其储存寿命约为25年。游海军等^[29]采用加速老化试验研究NBR热氧老化后的性能变化,并对NBR使用寿命进行估算,结果表明:在NBR硫化胶

的热氧老化过程中交联反应占主导地位,随着热氧老化时间的延长,拉断伸长率逐渐降低,总交联密度和定伸应力呈上升趋势,在较低的测试温度下拉伸强度先升高后降低;采用动力学曲线直线化法对298 K温度下以拉断伸长率作为评价指标时预测的寿命为2年。

通过添加防老剂或其他助剂可以抑制或延缓橡胶的老化。刘丽园^[30]研究了防老剂4020和防老剂A对NR热氧老化的防护过程,研究表明,防老剂可以延缓NR的断链反应,起到较好的抗氧化作用,含有防老剂4020的NR交联密度下降较慢,说明防老剂4020对断链过程的抑制程度优于防老剂A。姜健等^[31]研究稀土防老剂与防老剂4010NA对轮胎胎面胶热氧老化过程中主要性能的影响,结果表明,稀土防老剂能够延缓橡胶分子结构在热氧老化过程中的变化程度,使得胎面胶交联密度变化较小。张兴刚等^[32]研究了硅烷偶联剂KH550对NR硫化胶老化过程中交联密度和物理性能的影响,结果表明:硅烷偶联剂KH550中的有机官能团能够抑制橡胶分子自由基的引发和增长,起到防老化作用,使用硅烷偶联剂KH550的NR硫化胶能够延缓老化过程中交联密度的变化;随着硅烷偶联剂KH550用量的增大,硫化胶交联密度下降变缓。

3 结语

交联密度作为表征橡胶网络结构的重要参数,是评价橡胶硫化、老化过程的重要依据。随着橡胶材料性能研究的深入,对其交联密度测试方法的精确性、便捷性提出了更高要求。结合交联密度测试方法目前存在的问题,对未来橡胶交联密度测试的研究方向提出以下建议。

(1) 橡胶交联密度测试方法众多,应加强对橡胶交联密度测试方法规范化、标准化的研究,提高测试结果的可靠性。

(2) 深入探究橡胶交联密度与力学性能的关系,为橡胶产品配方研发、性能优化提供技术支撑。

参考文献:

[1] 姜健,温世鹏,吴永鹏,等. 白炭黑和炭黑增强NR的微观网络结构

及动态性能[J]. 特种橡胶制品,2014,35(6):19-24.

- [2] 马琴,解向前,李海全,等. EVM橡胶过氧化物交联体系的研究[J]. 特种橡胶制品,2014,35(1):6-11.
- [3] 刘亚东. 交联密度与实际应用[J]. 化工进展,1984(6):34-38.
- [4] 程伟,孙社营. 橡胶交联结构表征的研究进展[J]. 材料开发与应用,2007,22(1):48-51.
- [5] IKEDA Y A, HIGASHITANI N A, HIJIKATA K A, et al. Vulcanization:New focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(7):2741-2748.
- [6] EBY R K, HAMED G R, PREUSCHEN J, et al. Use of atomic force microscope as a nanoindenter to characterize elastomers[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73(5):912-925.
- [7] 佚名. 共混胶的硫化-交联键分布及其对共混胶性能的影响[J]. 王进文,译. 世界橡胶工业,2005,32(1):30-39.
- [8] 金子房惠,岸本浩通. 含硫高分子复合材料中交联密度的测定方法[P]. 中国:CN 105424735B,2019-11-08.
- [9] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [10] MOORE C G, WASTON A A. Structural characterization of vulcanizates. Part III. The cis-1,4-polyisoprene tetramethylthiuram disulfide-zinc oxide system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964(8):581-602.
- [11] LANGLEG N R. Crosslink density of rubber vulcanizate and its determination method[J]. *Macromolecules*, 1968(1):348-359.
- [12] BOOCHATHUM P, PRAJUDTAKE W. Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their blends cure characteristics and crosslink distribution[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(3):417-427.
- [13] 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.
- [14] KUHN W, BARTH P. Characterization of elastomeric materials by NMR-microscopy[J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1996, 6(4):295-308.
- [15] 杜爱华,吴明生. 橡胶原材料检测与性能测试[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
- [16] MOK K L, ENG A H. Characterization of crosslinks in vulcanized rubbers:From simple to advanced techniques[J]. *Malaysian Journal of Chemistry*, 2018, 20(1):118-127.
- [17] MAREANUKROH M, HAMED G R, EBY R K. Fine scale characterization of crosslinking with the atomic force microscope[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, 69(4):801-806.
- [18] 彭俊彪. 硫化温度对轮胎胎面胶物理性能和交联密度的影响[J]. 轮胎工业,2017,37(8):486-489.
- [19] 庞松,徐新建,陈家辉,等. 硫化时间对NR/BR并用胶中交联密度的分布以及胶料耐磨性的影响[J]. 弹性体,2019,29(5):11-16.
- [20] 魏铁亮,周子超,杨蕊. 产品定量分析硫磺用量对交联密度及产品物理性能的影响[J]. 橡塑资源利用,2017(2):19-23.
- [21] 贾颖华,王益庆,祝静,等. 硫化剂TMTD硫化SBR胶料交联密度的测定[J]. 橡胶工业,2011,58(2):112-114.
- [22] 毕薇娜,赵菲,翟俊学,等. 促进剂种类对NR硫化胶动态性能的影响

- 响[J]. 弹性体, 2007, 17(4): 27-30.
- [23] 朱舒东, 冯鸣, 花曙太, 等. 核磁共振法研究炭黑/白炭黑并用对比胶料交联密度的影响[J]. 橡胶科技, 2015, 13(8): 46-51.
- [24] 赵菲, 吕婧, 陈思奎. 炭黑N330对NR化学交联的影响[J]. 特种橡胶制品, 2016, 37(1): 21-23.
- [25] 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.
- [26] 李普旺, 吕明哲, 杨子明, 等. 环氧化天然橡胶生胶加速贮存老化期间交联结构变化[J]. 合成材料老化与应用, 2015(1): 1-4.
- [27] CHOI S S, KIM J C. Lifetime prediction and thermal aging behaviors of SBR and NBR composites using crosslink density changes[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(3): 1166-1170.
- [28] 袁兆奎, 李玲丽, 陈涛, 等. 天然橡胶老化过程中的结构和性能变化及储存寿命预测[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 495-498.
- [29] 游海军, 张保岗, 刘晓, 等. 丁腈橡胶热氧老化性能研究及寿命预测[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 60-64.
- [30] 刘丽园. 两种胺类防老剂对天然橡胶热氧老化防护机理的实验与分子模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [31] 姜健, 温世鹏, 贾志欣, 等. 稀土防老剂对轮胎胎面胶的老化防护研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2): 79-83.
- [32] 张刚刚, 张用兵, 郭万涛, 等. 硅烷偶联剂KH550对NR硫化胶热氧老化性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(4): 18-21.

收稿日期: 2021-04-27

Test Method of Rubber Cross-linking Density and Its Application Research Progress

WANG Huimin, ZHANG Lijie, JIA Airui, ZHAO Beibei

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: This paper introduced the test methods of rubber cross-linking density and the application research progress of those methods. The test methods of rubber cross-linking density mainly included chemical method, equilibrium swelling method, nuclear magnetic resonance method, stress-strain method and atomic force microscopy method. Among them, nuclear magnetic resonance method had broad application prospects. The measurement result of the cross-linking density could characterize the cross-linking degree of the vulcanizate and was used to study the influence of the curing system, reinforcement system and curing process on the physical properties of the vulcanizate. The measurement of the cross-linking density during the aging process could characterize the aging resistance of the vulcanizate, and was used to study the influence of formula components and aging conditions on the properties of the vulcanizate. In the future, the standardization of rubber cross-linking density measurement methods should be strengthened to improve the reliability of the measurement results.

Key words: rubber; crosslinking density; chemical method; equilibrium swelling method; nuclear magnetic resonance method; stress-strain method; atomic force microscopy method

普利司通重启法国工厂

日前, 普利司通宣布, 其于2021年4月关闭的法国Béthune工厂将重新启用。

欧洲汽车维修和移动公司Mobivia与法国翻新专家Black Star本月签署协议, 在普利司通的支持下, 合作伙伴们准备在工厂翻新SUV和轻型商用车轮胎, 由普利司通选定零售店销售这些产品。据悉, Mobivia子公司iWip和Black Star将在Béthune工厂开发建设一个综合轮胎回收生态系统。该生态

系统占据工厂面积的25%左右。每条翻新轮胎将节省9 kg橡胶和钢材, 相当于节省80%的材料。

此前普利司通关闭法国Béthune工厂是因为受新冠肺炎疫情影响, 全球轮胎市场陷入低迷, 尤其在疫情恢复较慢的欧美地区, 轮胎工厂的生产受到进一步限制, 加上中国等各国新兴企业进驻面临激烈竞争, 收益能力下降, 公司为更好地控制成本而采取的措施。

(摘自《中国化工报》, 2021-08-02)