# 天然橡胶不同硫化体系磨耗微观结构的研究

刘卫东 金政吉* 顾建明** 张士齐
（南京理工大学化工学院 210014）
周翠薇
（南京大学 210008）

**摘要** 通过对天然橡胶不同硫化体系硫化胶磨耗前后的红外光谱分析，得知常温下硫化胶的磨耗历程是具有氧化反应的力化学反应，单、双硫键较多的硫化胶具有较好的耐磨性。

**关键词** 天然橡胶，硫化体系，磨耗微观结构，红外光谱分析

橡胶磨耗是一个相当复杂的过程。尽管人们根据磨耗材料间的特点、高分子性能以及磨耗条件对磨耗的机理作了大量的研究，但是磨耗问题仍未完全真正得到解决。在磨耗过程中，作用于橡胶材料上的机械能可以部分转化为分子势能，而该势能则可改变橡胶分子的键长和键角，使之发生力化学反应[1]。该反应将导致交联橡胶的高分子链在应力集中处（特别是弱键处）断裂，并生成具有自引发性的高分子自由基[2,3]。因此，硫化胶磨耗既不是硫化胶表面分子的剥离，也不是分子间键的断裂，而是构象和氧化作用导致的高分子链的断裂。我们用红外光谱技术直接测得不同硫化体系天然橡胶硫化胶在磨耗前后的红外光谱，通过分析微观结构的变化，从而确定其磨耗机理。

## 1 实验

天然橡胶按表1所示的配方，在XK-160型开炼机上混炼。试样用BL(Q)-45C型平板硫化机硫化，然后在阿克隆磨耗机上进行磨耗试验。取磨耗前后的硫化胶试样，用Nicolet-170型红外光谱仪进行红外测试。

表1 天然橡胶硫化胶配方

| | 配方号 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 天然橡胶 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 硫黄 | 3 | 2 | 1.5 | 1 | 0.7 | 0.3 |
| 氧化锌 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 硬脂酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 促进剂CZ | 1.0 | 1.0 | 2.5 | 2.5 | 5 | 5 |
| 高耐磨炉黑 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 防老剂D | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫化时间(145℃),min | 10 | 8.8 | 6.5 | 7.2 | 8.8 | 17.6 |

## 2 结果与讨论

图1为天然橡胶硫化胶磨耗前及磨耗1.61km后的红外光谱图。红外光谱带1433cm$^{-1}$处是$-CH_2-S-CH_2-$中$-CH_2-$的剪切振动特征吸收谱带，而610cm$^{-1}$和427cm$^{-1}$则分别是单硫交联 $\begin{array}{c}|\\CH-S-\\|\end{array}$ 和多硫交联 $\begin{array}{c}|\\CH-S_x-\\|\end{array}$ $(x\geqslant 2)$中C－S的拉伸振动特征吸收谱带。这又一次表明，天然橡胶硫化胶不仅有交联键，同时也具有线性直链键[4]。谱带1121，1703，1740和3450cm$^{-1}$分别为醚基或环氧基、羧酸基、醛基(C－H的拉伸振动)和羟基的特征吸收谱带。

* 现在北京理工大学化工学院；

** 现在无锡减震器四厂研究所。

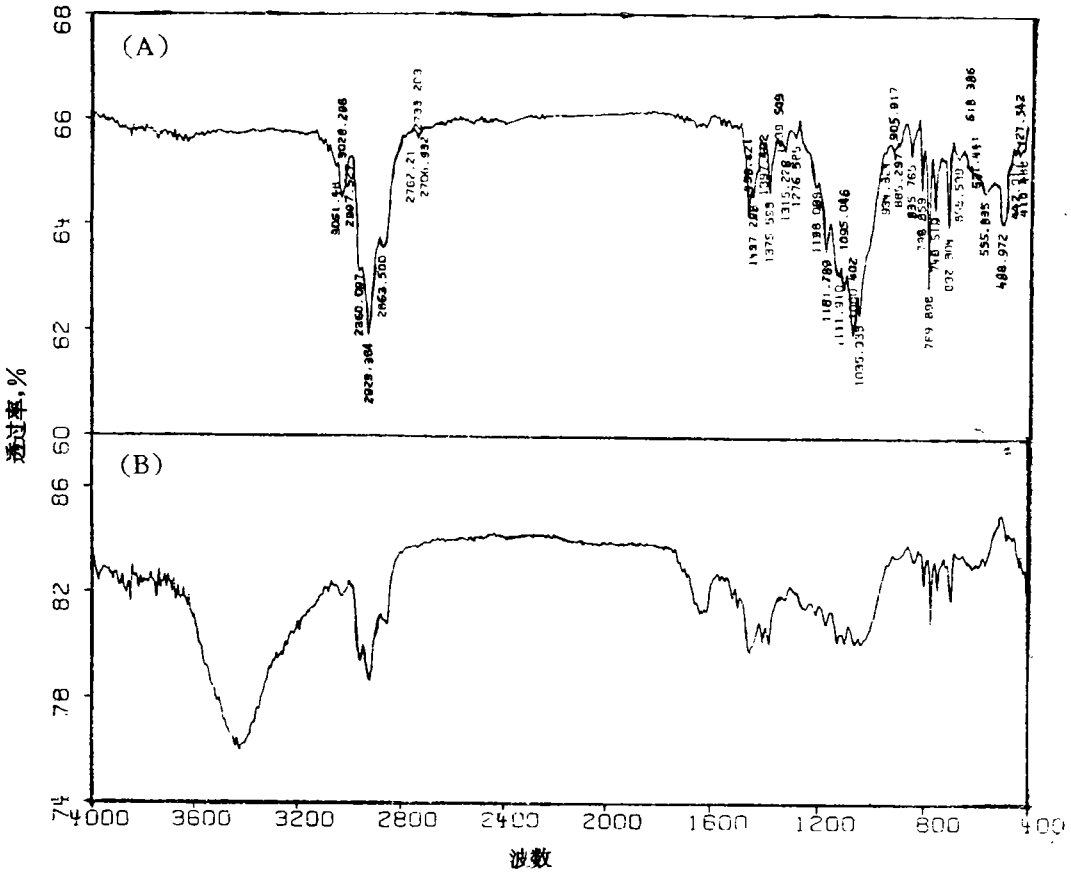



**图 1　天然橡胶硫化胶的红外光谱**

(A)－磨耗前;(B)－磨耗 1.61km 后

天然橡胶硫化胶磨耗前和磨耗 1.61km 后有关基团的红外光谱吸收相对值示于表2。

**表 2　不同硫化体系试样磨耗前后的吸收相对值对比**

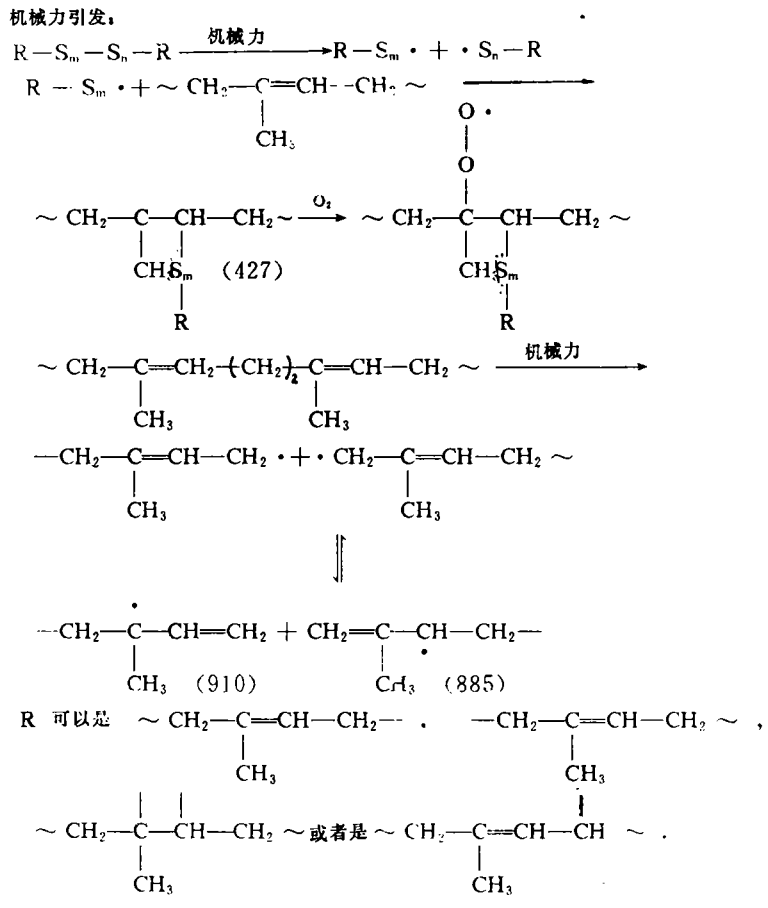
| 红外光波长 | 配方 1 | 配方 3 | 配方 6 |
|---|---|---|---|
| $cm^{-1}$ | 磨耗前(后) | 磨耗前(后) | 磨耗前(后) |
| 3450 | 0(62.7) | 0(45.2) | 0(38.8) |
| 2871 | 100(48.5) | 100(67.5) | 100(78.6) |
| 1740 | 100(47.4) | 100(71.1) | 100(62.3) |
| 1703 | 29.2(100) | 66.0(100) | 47.2(100) |
| 1630 | 22.8(100) | 26.0(100) | 25.7(100) |
| 1433 | 91.4(100) | 100(91.8) | 100(65.6) |
| 1121 | 88.9(100) | 80.2(100) | 96.3(100) |
| 910 | 70.9(100) | 93.9(100) | 97.3(100) |
| 885 | 100(77.5) | 100(31.1) | 100(33.5) |
| 610 | 33.8(100) | 100(87.4) | 100(81.4) |
| 427 | 60.2(100) | 44.6(100) | 68.1(100) |

从表 2 可知,磨耗对不同硫化体系天然橡胶硫化胶在 400～4000$cm^{-1}$范围内的红外光谱的影响是:①谱带 3450$cm^{-1}$处的羟基的出现;②在 885$cm^{-1}$处和 2871$cm^{-1}$处的端烯基和 α-亚甲基的吸收值减小;③1703$cm^{-1}$处羧酸基、1630$cm^{-1}$处双烯基和三烯基以及 910$cm^{-1}$处由于主链剪切形成的乙烯基的吸收值增加。

2871$cm^{-1}$处吸收值的减小以及 427,610 和 1433$cm^{-1}$处的吸收值的变化,说明硫黄硫化胶,特别是传统硫化体系(CV),在磨耗初始阶段在力的作用下,不仅多硫的线性直链键和交联键断裂而形成硫自由基,而且橡胶主链两单体单元间的亚甲基碳-碳键也断裂而形成高分子链端自由基。与此同时,分子链

发生转移。这种链转移，或是从 α-亚甲基上脱氢，或是打开双键而发生大分子自由基的异构化。反应式 I 表明了上述机械力引发机理。

**磨耗机理反应式 I**




以上自由基与氧发生反应，形成能进一步变化成稳定氧化物的过氧化物[5]。最终，所有种类的自由基将如反应式 I 终止。

**磨耗机理反应式 I**

增长(机械力活化)：

$R' \cdot + R''H \longrightarrow R'H + R'' \cdot$

$R'' \cdot + R''H \longrightarrow R''H + R'' \cdot$

$R \cdot + O_2 \longrightarrow RO_2 \cdot$

$RO_2 \cdot + R'H \longrightarrow ROOH + R' \cdot$

$ROOH \longrightarrow RO \cdot + \cdot OH$

$2RO \cdot \longrightarrow 2R \cdot + O_2$

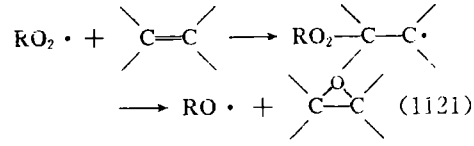
终止：

$R \cdot + R \cdot \longrightarrow R-R$

$RS_x \cdot + R \cdot \longrightarrow RS_xR$

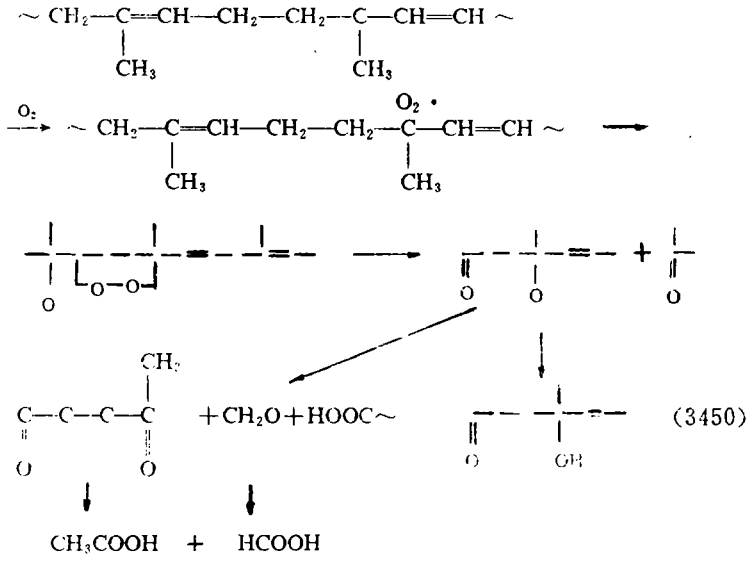
$ROO \cdot + R \cdot \longrightarrow ROOR$

由“典型”的三烷基乙烯基氧化形成的大量环氧化物表明，有如下反应：

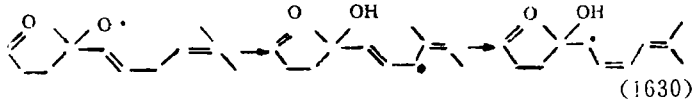



橡胶过氧化氢的热分解不会导致主链断裂，因为由上述反应形成的环氧化物主要发生在天然橡胶上。然而断裂则可能由不稳定

的环氧自由基的断裂造成。天然橡胶的链剪切的主要产物是乙酰丙醛 $CH_3-CO-(CH_2)_2-CHO$，以及两个链端在磨耗过程中可进一步氧化成羧基的端基酮和醛基。形成的简单烷氧自由基，将通过夺取氢原子形成羟基而稳定。其反应如下：




环氧自由基在顺式结构中，形成具有双烯丙基氢原子的六元环体系。烯丙基上的氢原子与环氧自由基形成羟基和二次自由基。该自由基将重排而形成共轭双烯，即：




下一步将继续与分子氧反应，形成 $\beta$-羧基过氧自由基。

从表 2 还可得知，传统硫化体系(CV，配方 1)硫化胶的主链断裂程度大于半有效硫化体系(EV，配方 3)和有效硫化体系(SEV，配方 6)硫化胶的主链断裂程度。配方 1 在 910 和 1630cm$^{-1}$处的吸收值的增加程度大于配方 3 和 6，而在 885cm$^{-1}$处吸收值的减小程度则小于后者，可能是亚乙烯基比乙烯基容易反应所致。CV 硫化胶在 1740cm$^{-1}$处醛基的吸收值减小程度比 EV 和 SEV 的大，这是因为多硫键容易引发氧化反应。由于醛基可继续被氧化，所以各种硫化体系在 1703 和 3450cm$^{-1}$处的吸收值可以证明上述结论。从 427，610 和 1433cm$^{-1}$的吸收值变化，可以发现不同硫化体系的硫化胶在磨耗过程中，其主链、多硫键、单硫键都发生变化，其中传统硫化体系的磨耗主要是主链断裂。与此同时，其多硫键变化成单硫键，使单硫键的数量增加。SEV 的磨耗主要是多硫键的断裂，而 EV 则是单硫键的断裂。

综上所述，在室温大气条件下，不同硫化体系天然橡胶硫化胶的磨耗历程是机械力引发具有活化的链式氧化反应的力化学反应。

图 2 所示为硫化体系对硫化胶磨耗的影响。从图中可以看出，多硫键较多的 CV，其耐磨性低于 EV 和 SEV，这是因为多硫键的热裂解容易引发氧化反应。随着老化时间的延长，EV 的耐磨性下降很大，这可能是其硫黄交联键和线性直链键较少的缘故。

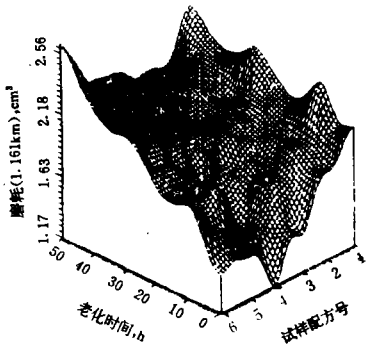



图 2 硫化体系对硫化胶磨耗的影响

## 3 结论

(1)天然橡胶采用不同硫化体系所得硫化胶的磨耗历程，是机械力引发具有活化的链式氧化反应的力化学反应。

(2)通过红外技术，又一次证明硫黄硫化胶线性直链键的存在。

(3)传统硫化体系主要是主链及多硫键的断裂，而半有效硫化体系和有效硫化体系则主要是多硫键及单硫键的破坏。单、双硫键较多的硫化胶具有较好的耐磨性。

## 参考文献

1 Барамвойм, Н. К., Механохимия высокомолекулярных соединений, Москва издателъство,《Химия》1978.

2 Shimada, J. I., Kabuki, K. and Ando, M. Rev. Electr. Commun. Lab., 20, 553(1972).

3 Jedlinski, J. Z. and Janik, A., Rocz. Chem., 40, 1931 (1966).

4 张士齐等，橡胶工业，37[10]，611(1990)。

5 Brill W. F. and Barone, B. J., J. Org. Chem. 29, 140 (1964).

收稿日期 1993-10-06

# Study on Abrasion Microstructure of NR Vulcanizates with Different Curing Systems

*Liu Weidong, Jin Zhengji, Gu Jianming and Zhang Shiqi*

(Nanjing University of Science and Technology 210014)

*Zhou Cuiwei*

(Nanjing University 210008)

**Abstract** It is found through the infra-red spectroscopic analysis of NR vulcanizates with different curing systems before and after abrasion that the abrasion process of vulcanizates at the room temperature is a mechanic-chemical reaction including oxidation reaction and the abrasion resistance of the vulcanizate with more monosulphide bonds and disulphide bonds is better.

**Keywords** NR, curing system, abrasion microstructure, infra-red spectroscopic analysis