

# 硫化过程对天然橡胶胶料多重网络结构的影响

黎 玮,张 萍\*,孙 翀,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:**研究不同炭黑或硫黄用量的天然橡胶(NR)胶料硫化过程对其网络结构的影响。结果表明:与 NR 混炼胶相比,NR 硫化胶含有更多的炭黑-炭黑和炭黑-大分子网络;随着炭黑用量的增大,NR 硫化胶的炭黑-炭黑网络和炭黑-大分子网络增多,压缩疲劳温升和永久变形增大;随着硫黄用量的增大,NR 硫化胶的炭黑-炭黑网络增多,且大分子交联网络和炭黑-大分子网络的共同作用增强,压缩疲劳温升和永久变形先减小后趋于稳定。

**关键词:**天然橡胶;炭黑;硫黄;硫化过程;网络结构

**中图分类号:**TQ332.1<sup>+</sup>2;TQ330.38<sup>+</sup>1/<sup>+</sup>5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)09-0528-05

填充天然橡胶(NR)硫化胶具有多重网络,包括填料-填料、填料-大分子以及大分子交联网络。目前对硫化胶多重网络的研究主要集中在确定交联键结构、种类和大分子交联网络的形成过程等方面<sup>[1-2]</sup>。E. J. Blackman 等<sup>[1]</sup>对于交联网络中交联键类型进行了定性分析,国内外学者也围绕填料网络与橡胶间的相互作用进行了许多研究<sup>[3-6]</sup>。而对填料-填料、填料-大分子网络和大分子交联网络间的相互作用研究并不多见。

本工作研究炭黑或硫黄用量对 NR 胶料硫化特性、动态力学性能和压缩疲劳性能的影响,探讨炭黑-炭黑、炭黑-大分子以及大分子交联网络间的相互作用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;炭黑 N330,青岛德固萨化学有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 2,防老剂 4020 2,芳烃油 6,促进剂 NOBS 1.2,炭黑变量,硫黄 变量。

### 1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 两辊开炼机,上海机械技术研究所产品;HS100T-FTMV-907 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;EKT-2000GF 型压缩生热试验机,中国台湾晔中科技股份有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料按 GB/T 6083—2006《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行混炼。将 NR 置于开炼机上塑炼包辊,依次加入氧化锌、硬脂酸等小料,最后加入硫黄,打三角包 3 次,薄通 6 次后下片。在平板硫化机上硫化,硫化条件为 145 °C/10 MPa× $t_{90}$ 。

### 1.5 性能测试

#### 1.5.1 硫化特性

采用无转子硫化仪按 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,震荡角度为±1°,温度为 145 °C。

#### 1.5.2 动态力学性能

采用橡胶加工分析仪测试动态力学性能,温度 60 °C,应变范围 0.28%~98%,频率 1 Hz。

#### 1.5.3 压缩疲劳生热

采用压缩生热试验机按 GB/T 1687—1993

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51073084)

**作者简介:**黎玮(1985—),女,吉林四平人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶填充和硫化方面的研究。

\* 通信联系人

《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》测试压缩疲劳生热: 温度 (55±1)℃,负荷 2 MPa。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

炭黑或硫黄用量对 NR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,当硫黄用量不变时,随着炭黑用量的增大,NR 胶料的焦烧时间缩短。这是由于炭黑 N330 呈碱性,具有促进硫化的作用。胶料的正硫化时间变化较小, $M_H$ , $M_L$ 和 $M_H-M_L$

总体均呈现增大的趋势。 $M_H-M_L$  为胶料在硫化过程中转矩的变化,可间接表征炭黑-炭黑、炭黑-大分子以及大分子交联网络相互作用情况, $M_H-M_L$  增大是由于在硫化温度下形成了更多的炭黑-大分子和炭黑-炭黑网络所致<sup>[6-7]</sup>。

从表 1 还可以看出,当炭黑用量不变时,随着硫黄用量的增大,NR 胶料的焦烧时间呈缩短趋势,正硫化时间变化较小, $M_H-M_L$  增大。这是由于更多的硫黄参与了交联反应,交联密度增大。后续研究炭黑用量的影响时,硫黄用量均为 3 份;研究硫黄用量的影响时,炭黑用量均为 40 份。

表 1 炭黑或硫黄用量对 NR 胶料硫化特性的影响

| 项 目                                | 炭黑用量 <sup>1)</sup> /份 |       |       |       |       |       | 硫黄用量 <sup>2)</sup> /份 |       |       |       |       |
|------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | 0                     | 30    | 35    | 40    | 45    | 50    | 1                     | 1.5   | 2     | 2.5   | 3     |
| $t_{s1}/\text{min}$                | 5.16                  | 3.92  | 3.58  | 3.62  | 3.27  | 3.10  | 5.25                  | 2.25  | 3.97  | 3.85  | 3.62  |
| $t_{90}/\text{min}$                | 11.13                 | 10.80 | 11.30 | 10.52 | 11.62 | 11.73 | 11.37                 | 10.63 | 11.40 | 11.57 | 10.52 |
| $M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$     | 0.06                  | 0.21  | 0.70  | 0.81  | 0.90  | 0.74  | 0.96                  | 0.93  | 0.84  | 0.91  | 0.81  |
| $M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$     | 5.16                  | 12.12 | 15.51 | 16.38 | 17.73 | 17.07 | 9.60                  | 10.00 | 13.44 | 15.21 | 16.38 |
| $M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$ | 5.00                  | 11.91 | 14.81 | 15.57 | 16.83 | 16.33 | 8.64                  | 9.07  | 12.60 | 14.30 | 15.57 |

注:1)硫黄用量 3 份;2)炭黑用量 40 份。

2.2 动态力学性能

2.2.1 炭黑用量的影响

炭黑用量对 NR 混炼胶和硫化胶剪切储能模量( $G'$ )-应变( $\epsilon$ )曲线的影响如图 1 所示。 $G'$ 最大值与最小值的差值( $\Delta G'$ )为 Payne 效应<sup>[8]</sup>,炭黑用量对 NR 混炼胶和硫化胶 $\Delta G'$ 的影响如图 2 所示。

从图 1 可以看出:当炭黑用量为零时,随着应变的增大,NR 混炼胶和硫化胶的  $G'$  几乎不变;随着炭黑用量的增大,NR 混炼胶和硫化胶的  $G'$  增大。这是由于 Payne 效应主要表征炭黑-炭黑网络,因此,填充炭黑的 NR 胶料具有明显的 Payne 效应。

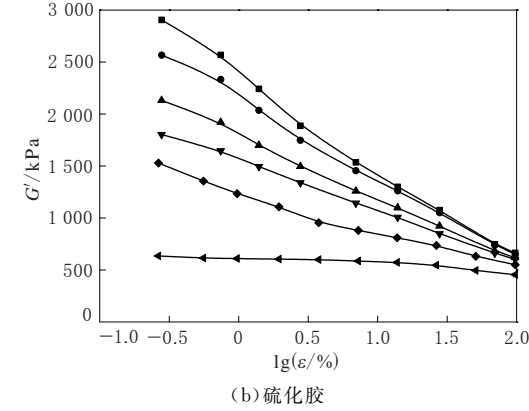
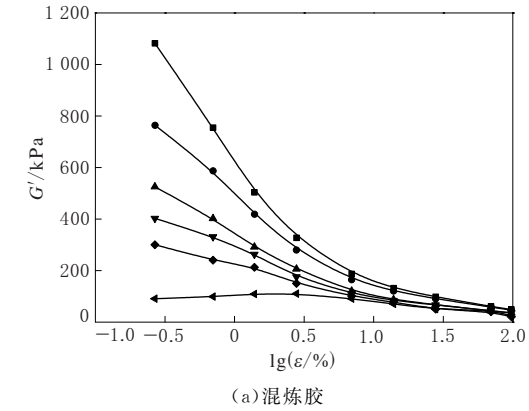
从图 2 可以看出,随着炭黑用量的增大,NR 混炼胶和硫化胶的  $\Delta G'$  增大,并且硫化胶的  $\Delta G'$  明显大于混炼胶。通常认为胶料在混炼过程中会形成一定的炭黑-炭黑网络,尤其当炭黑用量较大或分散不均时可形成更多的炭黑-炭黑网络,Payne 效应增强,且混炼温度升高造成填料产生絮凝。NR 硫化胶的  $\Delta G'$  明显高于混炼胶,说明炭

黑-炭黑网络除了在混炼过程中形成外,在硫化过程中也进一步形成,且硫化使炭黑-炭黑网络的变化较明显。

当应变约为 100% 时,胶料中炭黑-炭黑网络已基本被破坏<sup>[6]</sup>,此时  $G'$  表征 NR 胶料中除炭黑-炭黑网络之外的大分子交联网络及炭黑-大分子网络的共同作用。图 3 所示为炭黑用量对应变为 98% 时的 NR 混炼胶和硫化胶  $G'(G'_{98\%})$  的影响。

从图 3 可以看出,随着炭黑用量的增大,NR 混炼胶的  $G'_{98\%}$  变化不大。这是因为混炼胶并未进行硫化,其  $G'$  不包含大分子交联网络的贡献。当应变达到 98% 时,即除炭黑-炭黑网络之外,只剩下混炼时形成的炭黑-大分子网络。因此混炼胶  $G'_{98\%}$  只发生了较小的变化,混炼胶的炭黑-大分子网络增加并不明显。

从图 3 还可以看出,NR 硫化胶的  $G'_{98\%}$  增大比混炼胶明显。这说明炭黑用量的增大可能对硫化胶中大分子交联网络和炭黑-大分子网络的形成有一定的促进作用。炭黑对硫化剂有一定的吸附和稀释作用,使胶料中大分子交联网络的



炭黑用量/份: ◀—0; ◆—30; ▼—35; ▲—40; ●—45; ■—50。

图 1 炭黑用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $G' - \lg \epsilon$  曲线的影响

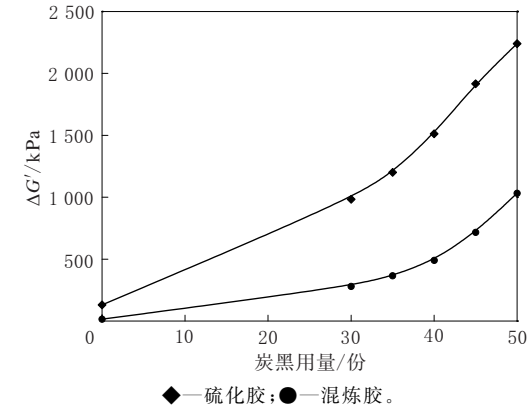


图 2 炭黑用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $\Delta G'$  的影响

密度减小。因此,硫化胶  $G'_{98\%}$  增大的主要原因是硫化过程中大分子交联网络形成的同时炭黑-大分子网络作用也增强,还包括炭黑吸附硫化剂的作用。

2.2.2 硫黄用量的影响

硫黄用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $G' - \lg \epsilon$  曲线的影响如图 4 所示,硫黄用量对 NR 混炼胶和

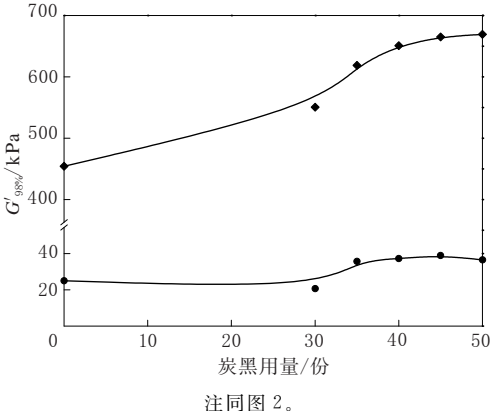
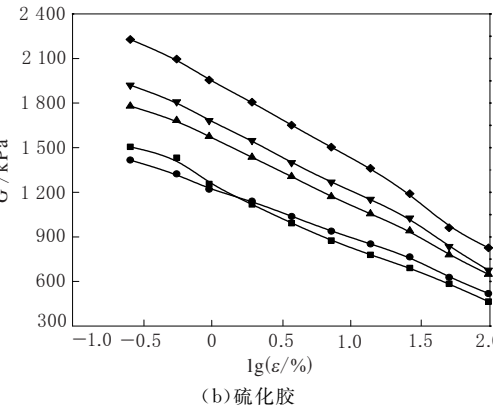
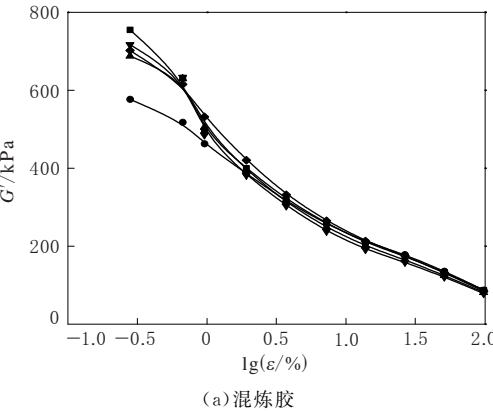


图 3 炭黑用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $G'_{98\%}$  的影响  
硫化胶  $\Delta G'$  的影响如图 5 所示。

从图 4 可以看出,不同硫黄用量的 NR 混炼胶和硫化胶都呈现明显的 Payne 效应。

从图 4(a)和 5 可以看出,随着硫黄用量的增大, NR 混炼胶的 Payne 效应基本相近。这是由于混炼胶中只含有炭黑-炭黑和炭黑-大分子网



硫黄用量/份: ■—1; ●—1.5; ▲—2; ▼—2.5; ◆—3。

图 4 硫黄用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $G' - \lg \epsilon$  曲线的影响

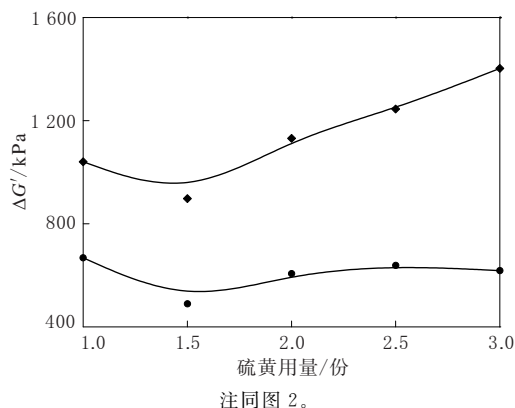


图 5 硫黄用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $\Delta G'$  的影响

络,不含有大分子交联网络,且由于混炼工艺及炭黑用量等条件均相同,故炭黑-炭黑和炭黑-大分子网络情况基本相同,且 Payne 效应主要表征的是炭黑-炭黑网络,因此可以认为炭黑用量相同时, NR 混炼胶的炭黑-炭黑网络或 Payne 效应相近。

从图 4(b)和 5 可以看出,不同硫黄用量的 NR 硫化胶 Payne 效应差别较大,且硫化胶的  $\Delta G'$  高于混炼胶。这一方面是由于硫化过程中的高温促进了炭黑网络的絮凝;另一方面可能是由于硫化过程中大分子交联网络的形成所致,即大分子交联网络形成时会在一定程度上减小或固定分子链间的距离,使相关炭黑粒子距离也随之减小,有利于炭黑-炭黑网络的形成。

从图 5 还可以看出,随着硫黄用量的增大, NR 硫化过程中的炭黑-炭黑网络也增多。这是因为硫黄用量越大,交联密度越大,大分子链间距离越小,形成的炭黑-炭黑网络越多。

图 6 所示为硫黄用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $G'_{98\%}$  的影响。

从图 6 可以看出:随着硫黄用量的增大, NR 混炼胶的  $G'_{98\%}$  变化不大; NR 硫化胶的  $G'_{98\%}$  增大。原因与 NR 硫化胶  $\Delta G'$  增大相似。

综上所述,当硫黄用量相同时,随着炭黑用量的增大,在硫化过程中形成了更多的炭黑-炭黑和炭黑-大分子网络;当炭黑用量相同时,随着硫黄用量的增大,硫化胶中的炭黑-炭黑网络增多,且大分子交联网络和炭黑-大分子网络的共同作用增强。

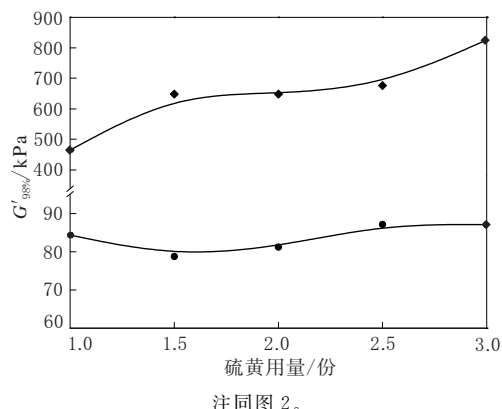


图 6 硫黄用量对 NR 混炼胶和硫化胶  $G'_{98\%}$  的影响

## 2.3 压缩疲劳性能

### 2.3.1 炭黑用量的影响

胶料的压缩疲劳温升和永久变形与其多重网络结构密切相关。炭黑用量对 NR 硫化胶压缩疲劳性能的影响如图 7 所示。

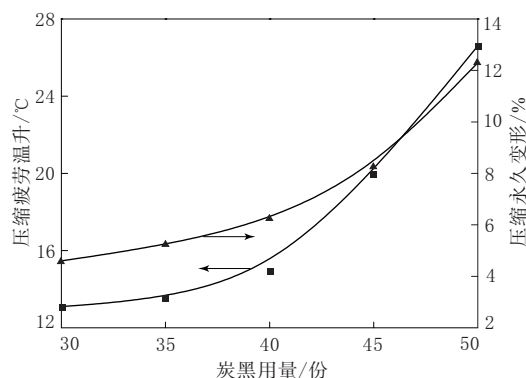


图 7 炭黑用量对 NR 硫化胶压缩疲劳性能的影响

从图 7 可以看出,随着炭黑用量的增大, NR 硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形增大。分析认为,炭黑用量越大,硫化胶中炭黑-炭黑和炭黑-大分子网络越多,填料网络破坏与重建产生的损耗增大,橡胶基体与炭黑网络间的摩擦增大,因此压缩疲劳温升增大。压缩永久变形增大是由于炭黑用量的增大使炭黑对硫化体系的稀释作用增强,交联密度减小,因此硫化胶的压缩永久变形增大。

### 2.3.2 硫黄用量的影响

硫黄用量对 NR 硫化胶压缩疲劳性能的影响如图 8 所示。

从图 8 可以看出,随着硫黄用量的增大, NR 硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形先减小后趋于

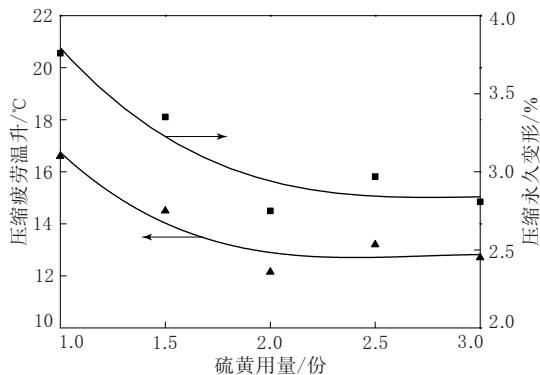


图8 硫黄用量对NR硫化胶压缩疲劳性能的影响

稳定。分析认为:随着硫黄用量的增大,硫化胶的交联密度增大,体系多重网络逐步完善,因此压缩疲劳温升和永久变形减小;当硫黄用量增大至2~3份时,体系多重网络的进一步完善、炭黑-炭黑和炭黑-大分子网络增多的共同作用使压缩疲劳性能趋于稳定。

### 3 结论

(1)随着炭黑用量的增大,炭黑/NR硫化胶中的炭黑-炭黑和炭黑-大分子网络增多,压缩疲劳温升和永久变形减小。

(2)随着硫黄用量的增大,炭黑/NR硫化胶中炭黑-炭黑网络增多,大分子交联网络与炭黑-大分子网络的共同作用增强,压缩疲劳温升和

永久变形先减小后趋于稳定。

### 参考文献:

- [1] Blackman E J, McCall E B. Relationships between the Structure of Natural Rubber Vulcanizates and Their Thermal and Oxidative Aging [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1970, 43(3): 651-663.
- [2] Zhang P, Zhao F, Yuan Y, et al. Network Evolution Based on General-purpose Diene Rubbers/Sulfur/TBBS System during Vulcanization(I) [J]. Polymer, 2010, 51(1): 257-263.
- [3] Sridhar V, Gupta B R, Tripathy D K. Bound Rubber in Chlorobutyl Compounds: Influence of Filler Type and Storage Time [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 715-720.
- [4] Niedermeier W, Frohlich J, Luginsland H D. Reinforcement Mechanism in the Rubber Matrix by Active Fillers [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55(7/8): 356-366.
- [5] Konecny P, Cerny M, Voldanova J, et al. Dynamic Mechanical Properties of Filled Styrene Butadiene Rubber Compounds: Comparison of Tensile and Shear Data [J]. Polymer for Advanced Technologies, 2007, 18(2): 122-127.
- [6] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响 [J]. 吴秀兰, 译. 轮胎工业, 2000, 20(10): 601-605.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 87.
- [8] Samy Merabia, Paul Sotta, Didier R. A Microscopic Model for the Reinforcement and the Nonlinear Behavior of Filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects) [J]. Macromolecules, 2008, 41(21): 8252-8266.

收稿日期: 2012-03-14

## Influence of Vulcanization Process on Multiple Network Structure of NR Compounds

LI Wei, ZHANG Ping, SUN Chong, ZHAO Shu-gao

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

**Abstract:** The influence of vulcanization process of NR compounds filled with different addition levels of carbon black or sulfur on their network structures was investigated. The results showed that, compared with NR compounds, NR vulcanizates contained more carbon black networks and carbon black-polymer networks. As the addition level of carbon black increased, the density of carbon black networks and carbon black-polymer networks in NR vulcanizates increased, and the compression fatigue temperature rise and compression set increased. As the addition level of sulfur increased, the carbon black network density increased, the interaction between carbon black-polymer networks and crosslinked polymer networks was strengthened, and the compression fatigue temperature rise and compression set increased at first and then kept stable.

**Key words:** NR; carbon black; sulfur; vulcanization process; network structure