

过氧化物DCP与硫黄交联丁苯橡胶体系的拉伸取向行为对比研究

王雪^{1,3}, 张茜^{1,3}, 吴晓辉^{1,3}, 卢咏来^{1,3*}, 李晓林^{1,3}, 张立群^{1,2,3}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 弹性体材料节能和资源化教育部工程研究中心, 北京 100029; 3. 北京化工大学 材料科学与工程学院先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 利用傅里叶转换红外光谱仪, 通过红外二色法测定过氧化物DCP交联丁苯橡胶(SBR)体系(DCP/SBR硫化胶)与硫黄交联SBR体系(S/SBR硫化胶)在不同拉伸应变下的取向度, 并对两种体系的拉伸取向行为进行对比。结果表明: DCP/SBR和S/SBR硫化胶在拉伸过程中的取向度均随应变的增大而增大; 在交联密度相近的情况下, S/SBR硫化胶更容易发生拉伸取向行为, 其取向度远大于DCP/SBR硫化胶。通过Mooney-Rivlin模型拟合佐证了红外二色法分析结果的正确性。

关键词: 丁苯橡胶; 过氧化物; 硫黄; 交联体系; 红外二色法; 拉伸取向

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)07-0489-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0489

丁苯橡胶(SBR)由丁二烯和苯乙烯共聚制得, 其综合性能和化学稳定性较好, 被广泛应用于轮胎、胶带、胶管、电线电缆、医疗器具等橡胶制品等领域, 是合成橡胶中产量和消耗量最大的胶种。未经交联的SBR强度不高, 为了获得优异的力学性能, SBR常通过化学或物理方式交联以及添加补强剂补强^[1-6]。交联后的SBR拉伸时, 微观上分子链会沿拉伸方向排列产生取向现象。SBR强度增大的关键在于分子链在拉伸时产生的高度取向。过氧化物和硫黄是目前SBR最常用的硫化剂^[7-9], 采用过氧化物与硫黄硫化的SBR的交联键类型不同, 导致SBR的拉伸取向能力有所差异。因此, 研究过氧化物DCP交联SBR体系(DCP/SBR硫化胶)和硫黄交联SBR体系(S/SBR硫化胶)在拉伸过程中的取向度, 并对两种体系的拉伸取向行为进行对比, 对于SBR用硫化剂的选择具有重要的指导意义。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973计划项目)(2015CB654703)

作者简介: 王雪(1992—), 女, 山东泰安人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事原子力显微镜在橡胶复合材料微观结构研究中的应用研究。

*通信联系人(luyonglai@mail.buct.edu.cn)

本工作利用傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪, 通过红外二色法测定DCP/SBR和S/SBR硫化胶在不同拉伸应变下的取向度, 并对两种体系的拉伸取向行为进行对比, 还用Mooney-Rivlin模型拟合佐证红外二色法的分析结果。

1 实验

1.1 原材料

丁苯橡胶(SBR), 牌号1502, 中国石油吉林石化有机合成橡胶厂产品。过氧化物DCP, 分析纯, 白色晶体; 硫黄, 黄色粉末; 促进剂CZ, 白色粉末; 促进剂TMTD, 白色或灰白色结晶, 市售品。

1.2 试验配方

DCP/SBR和S/SBR硫化胶的试验配方如表1所示。

表1 DCP/SBR和S/SBR硫化胶的试验配方 份

组 分	试样编号			
	SBR-0.2DCP	SBR-0.3DCP	SBR-1S	SBR-2S
SBR	100	100	100	100
过氧化物DCP	0.2	0.3	0	0
硫黄	0	0	1	2
促进剂CZ	0	0	1	1
促进剂TMTD	0	0	0.2	0.2

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼胶(塑)机,广东湛江橡塑机械厂产品;XLB-D 350×350型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京北化环峰仪器有限公司产品;CM-02型气动切片机,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;CMT4104型微控电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;TENSOR II型FTIR仪,德国Bruker公司产品。

1.4 试样制备

将SBR在两辊开炼机上薄通3~5次,依次加入促进剂、硫化剂,混炼8 min左右,混合均匀后得到混炼胶。混炼胶停放16 h后在硫化仪上测定硫化曲线,确定 t_{90} ,然后在平板硫化机上硫化,DCP/SBR体系的硫化条件为170 °C/15 MPa× t_{90} ,S/SBR体系的硫化条件为150 °C/15 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 交联密度

采用平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度。在硫化胶片上切取质量约为0.5 g的薄片,测试其密度,之后将其放入盛有150 mL甲苯的带塞磨口锥形瓶中并将锥形瓶浸入恒温水浴中,在30 °C下保持72 h,达到平衡后取出试样,用纸巾吸干试样表面的溶剂后迅速放入称量瓶中并盖上瓶盖,用精度为0.000 1 g的分析天平称其质量(m_1),然后在真空干燥器中于50 °C下干燥4 h,称其质量(m_2)。硫化胶交联密度的计算式如下:

$$\nu_e = -\frac{\ln(1-\nu) + \nu + \chi\nu^2}{\nu_s(\nu^{\frac{1}{3}} - 0.5\nu)} \quad (1)$$

$$\nu = \frac{m_2/\rho_r}{m_2/\rho_r + (m_1 - m_2)/\rho_s} \quad (2)$$

式中, ν_e 为硫化胶的交联密度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; ν 为橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数(硫化胶总体积中不计填料体积); χ 为橡胶与溶剂的相互作用因数,取0.31; ν_s 为溶剂(甲苯)的物质的量体积,取106.1 $\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ_r 为硫化胶的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ_s 为溶剂的密度,取0.865 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.5.2 力学性能

采用CMT4104型微控电子万能试验机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试硫化胶的拉伸性能。首

先将硫化胶片置于气动切片机上,用国家标准 I 型哑铃形裁刀裁出拉伸试样,试样工作区域尺寸为25 mm×6 mm,实验室温度为(23±2) °C,试样的拉伸速率为(500±5) $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.3 红外二色法分析

采用FTIR仪进行红外二色法分析。将试样固定在自制的拉伸装置上拉伸到固定的拉伸比,在光源与试样之间安放一个偏振片。室温下分别测试不同应变下试样在平行(0°)和垂直(90°)于拉伸方向上的红外光谱,每个应变下测试5次。测试条件为:分辨率为4 cm^{-1} ,背景和试样扫描次数均为32次。试样某特定吸收谱带在平行(0°)和垂直(90°)方向上的吸光度分别记为 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$,二向色性比: $D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$,用二向色性函数表征取向度(f):

$$f = \frac{D-1}{D+2} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 交联密度

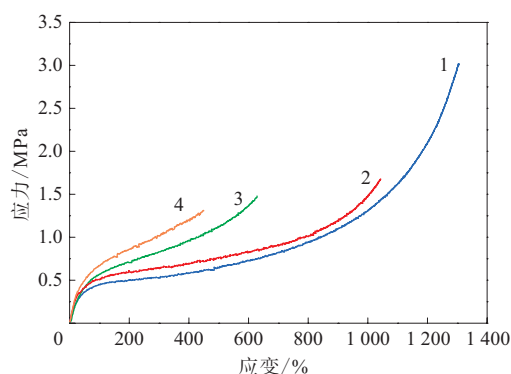
过氧化物DCP在硫化温度下能分解出自由基,参与SBR的硫化反应,使SBR大分子间产生C—C键交联;而硫黄/促进剂硫化则使SBR大分子间形成C—S键或S—S键交联。

SBR-0.2DCP, SBR-0.3DCP, SBR-1S和SBR-2S硫化胶的交联密度($\times 10^{-5}$)分别为1.535 1, 6.584 2, 1.879 9和7.229 0 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。可以看出:过氧化物DCP用量增大,DCP/SBR硫化胶的交联密度增大;同样,硫黄用量增大,S/SBR硫化胶的交联密度也增大;SBR-0.2DCP的交联密度与SBR-1S较为相近,SBR-0.3DCP的交联密度与SBR-2S也较为相近。

2.2 力学性能

硫化剂在硫化温度下使SBR的大分子之间产生交联,提高了SBR的力学性能。图1所示为DCP/SBR和S/SBR硫化胶的应力-应变曲线。

从图1可以看出,DCP/SBR和S/SBR硫化胶的应力-应变曲线中都出现了类似天然橡胶应变诱导结晶的应力突变点,经过此点后应力增长速度显著增大,SBR-0.2DCP和SBR-1S的应力突变点分别在应变900%和800%左右,而SBR-0.3DCP和SBR-2S的应力突变点分别在应变500%和400%



1—SBR-0.2DCP; 2—SBR-1S; 3—SBR-0.3DCP; 4—SBR-2S。

图1 DCP/SBR和S/SBR硫化胶的应力-应变曲线左右。

2.3 红外二色法分析

综合交联密度与应力-应变曲线分析,确定对不同硫化剂/SBR体系中交联密度相近且有应力突变点的试样进行拉伸取向对比。试验分两组,分别取不同体系高硫化剂用量的试样(SBR-0.3DCP, SBR-2S)和不同体系低硫化剂用量的试样(SBR-0.2DCP, SBR-1S)。

为了选择合适的谱带进行红外二向色法分析,首先对SBR进行常规的红外光谱分析,得到SBR的红外光谱如图2所示。

根据图2,选择 $1\ 640$ 和 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 两个特征峰进行DCP/SBR和S/SBR硫化胶的拉伸取向分析(其中 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动特征峰, $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动特征峰),得到DCP/SBR和S/SBR硫化胶在 $1\ 640$ 和 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$

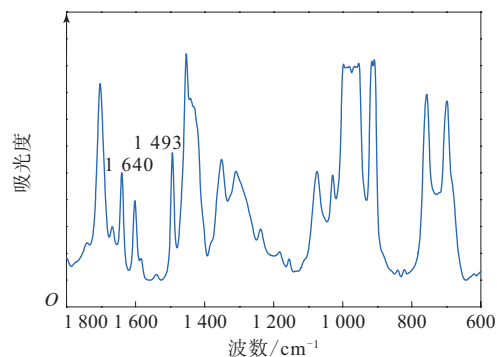


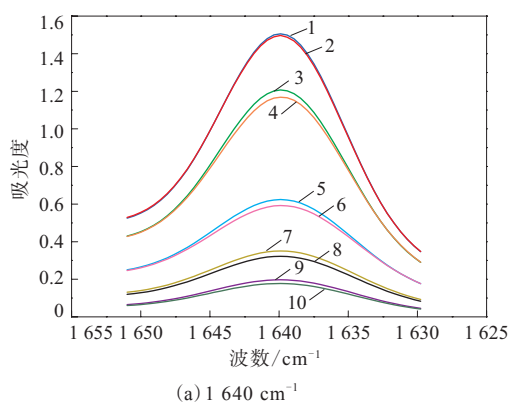
图2 SBR的红外光谱

处的红外二色性如图3—6所示。

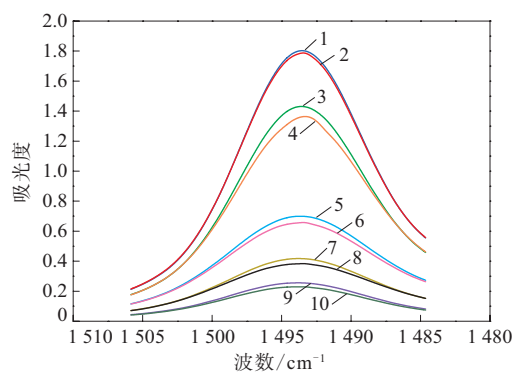
从图3—6可以看出:在较小应变下,DCP/SBR和S/SBR硫化胶在 $1\ 640$ 和 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰位处沿垂直和平行于拉伸方向的二色性差别都很小,说明在较小应变下DCP/SBR和S/SBR硫化胶中分子链的取向度较小;应变较大时,DCP/SBR和S/SBR硫化胶在 $1\ 640$ 和 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰位处沿垂直和平行于拉伸方向的二色性的差距表现出来,DCP/SBR和S/SBR硫化胶中分子链的取向程度较大。

按照式(3)分别计算不同应变下DCP/SBR和S/SBR硫化胶的取向度,结果如图7所示。

从图7可以看出:通过 $1\ 640$ 和 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 两个谱带计算出的DCP/SBR和S/SBR硫化胶的取向度较为接近,说明采用这两个谱带表征DCP/SBR和S/SBR硫化胶的红外二色性是可靠的;DCP/SBR和S/SBR硫化胶的取向度都随应变的增大而增大,这是因为随着应变的增大,SBR分子链沿拉伸



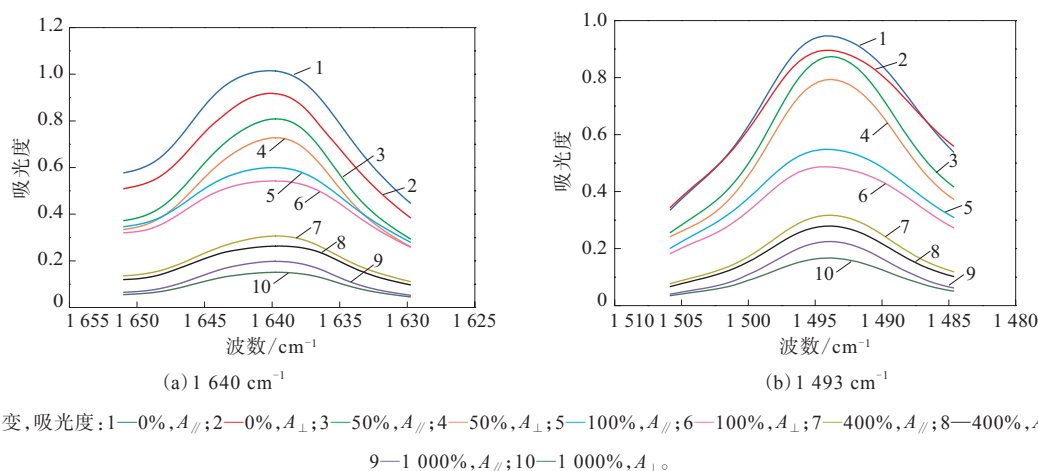
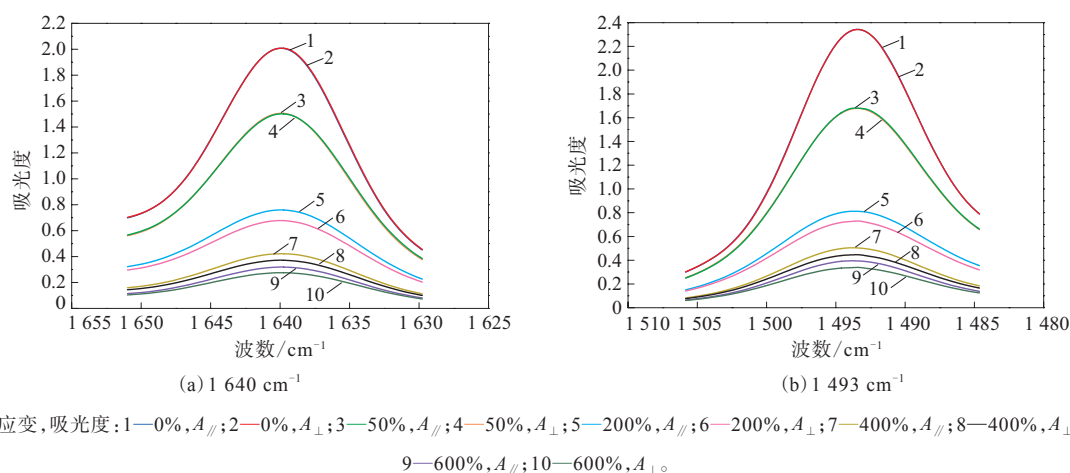
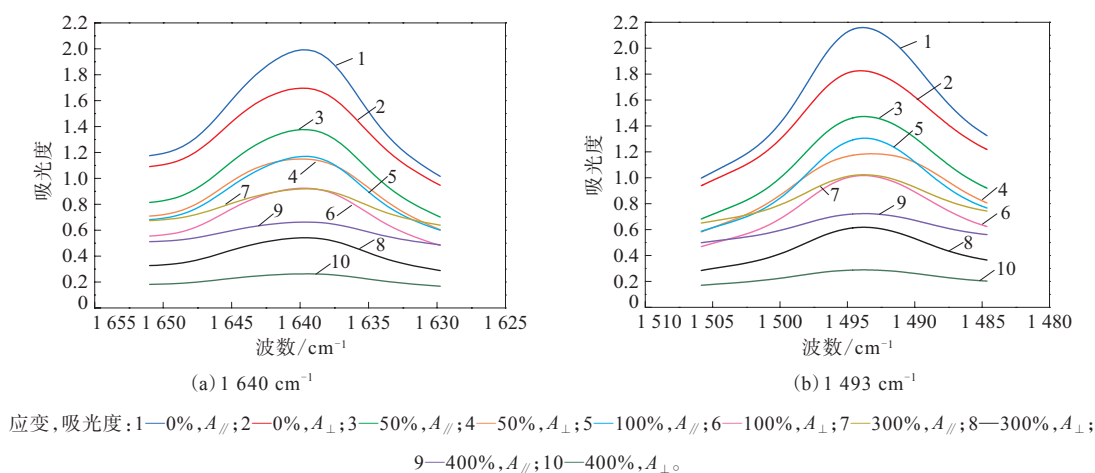
(a) $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$



(b) $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$

应变,吸光度:1—0%, $A_{//}$; 2—0%, $A_{\perp}$; 3—100%, $A_{//}$; 4—100%, $A_{\perp}$; 5—200%, $A_{//}$; 6—200%, $A_{\perp}$; 7—500%, $A_{//}$; 8—500%, $A_{\perp}$; 9—1 200%, $A_{//}$; 10—1 200%, $A_{\perp}$ 。

图3 SBR-0.2DCP硫化胶在 $1\ 640$ 和 $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 处的红外二色性

图4 SBR-1S硫化胶在1 640和1 493 cm^{-1} 处的红外二色性图5 SBR-0.3DCP硫化胶在1 640和1 493 cm^{-1} 处的红外二色性图6 SBR-2S硫化胶在1 640和1 493 cm^{-1} 处的红外二色性

方向排列的程度增大, 取向增大。比较SBR-0.2DCP与SBR-1S发现, 在相同应变下, SBR-1S的取向度远大于SBR-0.2DCP; 同样, 比较SBR-

0.3DCP与SBR-2S发现, SBR-2S的取向度远大于SBR-0.3DCP。这是由于过氧化物交联的SBR形成C—C键, 硫黄交联的SBR形成C—S或S—S键,

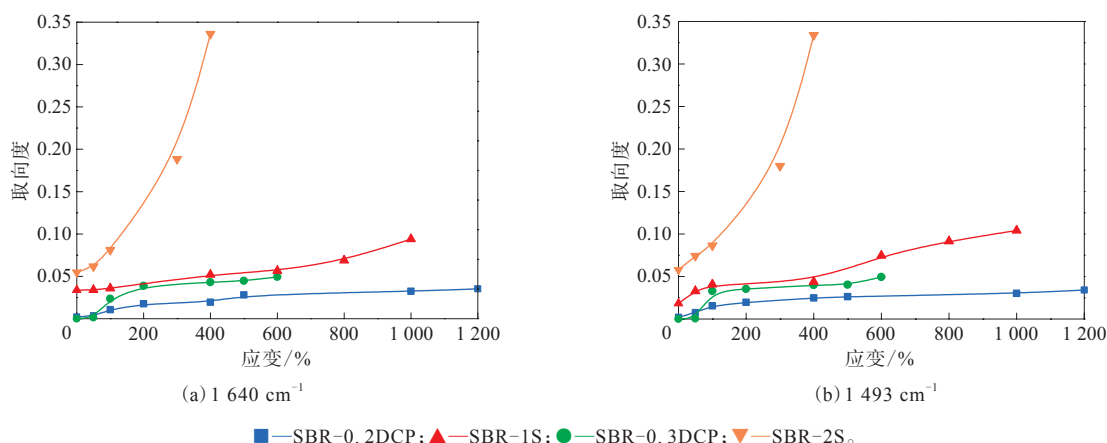


图7 不同应变下DCP/SBR和S/SBR硫化胶的取向度

C—C键的键能更高,因此C—C键更稳定,在交联密度相近时,DCP/SBR硫化胶更不容易发生取向,而S/SBR硫化胶更容易发生拉伸取向行为,其取向度远大于DCP/SBR硫化胶。

2.4 Mooney-Rivlin模型分析

Mooney-Rivlin模型是解释弹性体材料力学行为的模型^[10]。为进一步研究DCP/SBR和S/SBR硫化胶在不同拉伸应变下的取向行为,利用Mooney-Rivlin模型对DCP/SBR和S/SBR硫化胶的应力-应变曲线进行拟合。对于Mooney-Rivlin模型,下降应力或Mooney应力 $[\sigma^*]$ 由下式给出:

$$[\sigma^*] = \sigma / (\lambda - 1/\lambda^2) \quad (4)$$

式中, σ 为拉伸应力; λ 为伸长率, $\lambda = L/L_0 = \varepsilon + 1$ (其中 L 和 L_0 分别为试样沿拉伸方向的最终长度和初始长度, ε 为拉伸应变); $[\sigma^*]$ 的大小可用来表征模量大小^[11]。根据公式(4),由 $[\sigma^*]$ 相对伸长率倒数 $(1/\lambda)$ 绘制DCP/SBR和S/SBR硫化胶拉伸过程的Mooney-Rivlin曲线,如图8所示。

从图8可以看出,SBR-0.2DCP,SBR-0.3DCP和SBR-1S硫化胶的模量在低应变区呈减小趋势,在高应变区呈增大趋势,而SBR-2S硫化胶的模量在断裂应变前呈减小趋势。这是由于DCP/SBR和S/SBR硫化胶在拉伸过程中同时存在分子链沿拉伸方向取向及分子链解缠结、交联网络破坏过程,对于SBR-0.2DCP,SBR-0.3DCP和SBR-1S硫化胶,低应变区分子链沿拉伸方向取向程度小,分子链解缠结及交联网络破坏占主导,模量下降;高应变区分子链沿拉伸方向取向程度变大,分子链取

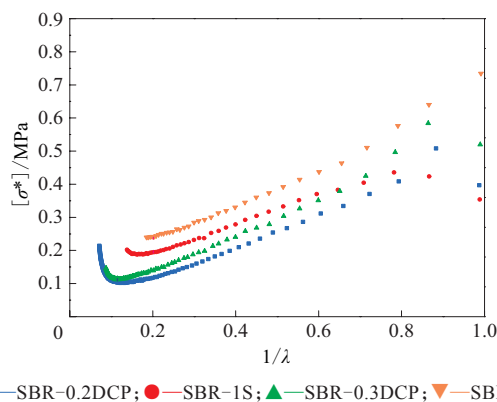


图8 DCP/SBR和S/SBR硫化胶的Mooney-Rivlin曲线

向占主导,模量上升。而对于SBR-2S硫化胶,由于其硫黄含量高,交联密度大,形成的化学交联点和交联网络多,导致在断裂应变前分子链解缠结及交联网络破坏的程度始终大于分子链沿拉伸方向取向的程度,因此模量减小。但在整个拉伸过程中,DCP/SBR和S/SBR硫化胶取向度均随应变的增大而增大。对比SBR-0.2DCP和SBR-1S硫化胶的Mooney-Rivlin曲线发现,SBR-1S硫化胶开始出现模量上升的应变小于SBR-0.2DCP硫化胶开始出现模量上升的应变,并且相同应变下SBR-1S硫化胶的模量远大于SBR-0.2DCP硫化胶。同样,对比SBR-0.3DCP和SBR-2S硫化胶的Mooney-Rivlin曲线发现,相同应变下SBR-2S硫化胶的模量远大于SBR-0.3DCP硫化胶,模量大小与取向度呈正相关。通过这两组对比曲线分析说明在交联密度相近时,S/SBR硫化胶更容易发生拉伸取向行为,其取向度远大于DCP/SBR硫化胶。

综上所述,Mooney-Rivlin模型分析与红外二

色法分析所得结论一致。

3 结论

(1) 通过红外二色法测定DCP/SBR和S/SBR体系在不同拉伸应变下的取向度得出:在拉伸过程中DCP/SBR和S/SBR硫化胶的取向度均随应变的增大而增大;在交联密度相近的情况下,S/SBR硫化胶更容易发生拉伸取向行为,其取向度远大于DCP/SBR硫化胶。

(2) Mooney-Rivlin模型分析表明,在拉伸过程中DCP/SBR和S/SBR硫化胶的取向度均随应变的增大而增大。对比DCP/SBR和S/SBR硫化胶的Mooney-Rivlin曲线也发现,在交联密度相近的情况下,S/SBR硫化胶更容易发生拉伸取向行为,其取向度远大于DCP/SBR硫化胶。

(3) Mooney-Rivlin模型分析与红外二色法分析所得结论一致,这佐证了红外二色法分析结果的正确性。

参考文献:

- [1] 韩晶杰,吴驰飞,谢林生,等. 炭黑和硫化对丁苯橡胶应力-应变行为的影响[J]. 华东理工大学学报,2010,36(1):54-58.
- [2] Peddini S K, Bosnyak C P, Henderson N M, et al. Nanocomposites from Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and Multiwall Carbon

Nanotubes (MWCNT). Part 2: Mechanical Properties[J]. Polymer, 2015, 56(1):443-451.

- [3] Bokobza L. Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review[J]. Polymer, 2007, 48(17):4907-4920.
- [4] Garnaud G. Mechanical and AFM Investigations of Elastomers Filled with Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Composite Interfaces, 2012, 19(5):285-295.
- [5] Bokobza L. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials[J]. Journal of Carbon Research, 2017, 3(2):10-31.
- [6] Merckel Y, Diani J, Brieu M, et al. Effects of the Amount of Fillers and of the Crosslink Density on the Mechanical Behavior of Carbon-black Filled Styrene Butadiene Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4):2086-2091.
- [7] Naebpetch W, Junhasavasdikul B, Saetung A, et al. Influence of Accelerator/Sulphur and Co-Agent/Peroxide Ratios in Mixed Vulcanisation Systems on Cure Characteristics, Mechanical Properties and Heat Aging Resistance of Vulcanised SBR[J]. Plastics Rubber & Composites, 2016, 45(10):436-444.
- [8] 王强. 交联键类型对硫化丁苯橡胶拉伸应力松弛行为的影响[J]. 弹性体, 2014, 24(2):18-23.
- [9] 闭钊. 橡胶拉伸变形过程取向非均一性研究[D]. 北京:北京化工大学, 2014.
- [10] 韩斌慧. 基于Mooney-Rivlin模型的橡胶材料常数实测及应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5):499-503.
- [11] Bhattacharyya S, Sinturel C, Bahloul O, et al. Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(7):1037-1045.

收稿日期:2019-01-16

Comparative Study on Tensile Orientation Behavior of Peroxide DCP Cross-linked and Sulfur Cross-linked SBR System

WANG Xue, ZHANG Xi, WU Xiaohui, LU Yonglai, LI Xiaolin, ZHANG Liqun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The orientation degree of peroxide DCP cross-linked SBR system (DCP/SBR vulcanizate) and sulfur cross-linked SBR system (S/SBR vulcanizate) under different tensile strain was determined by infrared dichroism method using Fourier transform infrared spectrometer, and the tensile orientation behavior of the two systems was compared. The results showed that, the orientation degree of the DCP/SBR vulcanizate and S/SBR vulcanizate increased as the strain increased during the stretching process. In the case of similar crosslink density, the S/SBR vulcanizate was more prone to tensile orientation, and the orientation degree was much larger than that of the DCP/SBR vulcanizate. The results of the infrared dichroism method were confirmed by the Mooney-Rivlin model fitting.

Key words: SBR; peroxide; sulfur; crosslinking system; infrared dichroism method; tensile orientation