

二氧化硅填充 NR 胶料后硬化效应的研究

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

摘要: 本研究探讨了二氧化硅填充天然橡胶 (NR) 硫化胶在储存过程中的后硬化效应。采用传统硫化体系 (CV) 的胶料在室温及 60 °C 条件下储存 12 周, 其邵 A 硬度显著增加 (60 °C 下增幅达 11 度)。通过温度扫描应力弛豫 (TSSR) 和硫醇胺法分析交联结构, 发现硬度增加主要源于多硫键数量的增长, 而非预期的多硫键断裂转化为短键。进一步实验证实, 硫化副产物 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 促进的后硫化作用是后硬化的主要原因, 通过丙酮提取去除 MBT 可有效减弱该效应。

关键词: 后硬化效应; 天然橡胶; 交联密度; 多硫键

中图分类号: TQ330.41

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)09-0074-07

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.09.016

1 引言

未硫化天然橡胶 (NR) 在储存过程中通常会变得更硬。这种储存硬化效应是由天然聚合物中的非橡胶化学基团的自发交联引起的。然而, 硫化后 NR 在储存过程中硬度的增加, 即后硬化效应, 尚未得到详细研究。天然橡胶通常用于减震应用, 如车辆发动机悬挂装置。这些产品需要优异的静态和动态刚度, 以及良好的阻尼性能和能量吸收。硫化材料性能的变化, 如后硬化, 会影响性能。为了维持良好的性能, 在使用过程中应确保材料的硬度和刚度等特性不受影响, 同时需对产品进行长期储存。此外, 必须对后硬化效应进行深入调查, 以明确其成因, 并有效减少 NR 中的该效应。

胶料硬度增加的原因可在文献中找到。例如, 橡胶成分的析出、聚合物链的结晶以及紫外线辐射等环境影响。然而, 这些效应不太可能导致在封闭环境中储存的胶料出现严重的后硬化效应。另一个可能影响后硬化效应的因素是交联密度和结构的变化。

橡胶的硫化可通过过氧化物硫化或硫磺硫化实现。使用过氧化物会形成 C—C 键, 而向胶料中添加硫化剂包则会在聚合物的烃链之间形成硫交联。硫键有不同类型: 单硫键 (C—S—C)、双硫键 (C—S₂—C) 和多硫键 (C—S_n—C)。C—C 键的键解离能高于 C—

S 和 S—S 键的键解离能。因此, 可以得出结论, 多硫键的平均稳定性低于单硫键。

胶料中使用的硫化体系会影响硫键交联的长度。具有传统硫化体系 (CV 体系) 的胶料含有高硫浓度和低促进剂浓度。因此, CV 系统产生大量的多硫化物键和高度柔性的材料。CV 系统的一个缺点是材料的抗老化性较差。另一种可能的硫化体系是高效硫化体系 (EV 体系), 其中促进剂的量比添加的硫高, 主要形成单硫键。电动汽车系统的一大优势是其出色的耐热老化性能。然而, 带有电动汽车系统的材料柔性较差。半高效硫化系统 (SEV 系统) 含有相似量的硫和促进剂, 这导致材料具有几乎相同量的聚、二和单硫键。

导致后硬化效应的原因可能是在储存过程中多硫化键断裂, 而这些断裂的键会形成新的较短键。这将导致交联网络密度增加, 且交联数量更多、长度更短。由于交联密度与硬度直接相关 (图 1), 交联密度增加可能是后硬化效应的原因。

在这项研究中, 研究了具有 CV 硫化体系的二氧

作者简介: 章羽 (1991—), 男, 本科, 主要从事橡塑技术装备方面的研究, 已发表论文多篇。

原文: KGK No.1/2025, by Frances van Elburg, Fabian Grunert Auke Talma, Anke Blume, Enschede, The Netherlands Anne Risthaus, Damme, Germany

化硅填充 NR 胶料的后硬化效应。选择传统的硫化体系作为对照组胶料, 因为该体系主要产生多硫化物键。因此, 可以详细研究交联密度和结构的假设变化。多种方法可用于评估胶料的交联密度和结构。本研究选择了温度扫描应力弛豫 (TSSR) 和硫醇胺法。硫化材料在室温 (RT) 和 60 °C 的烘箱中储存, 在 12 周的时间里, 测量并评估了硬度和交联结构。

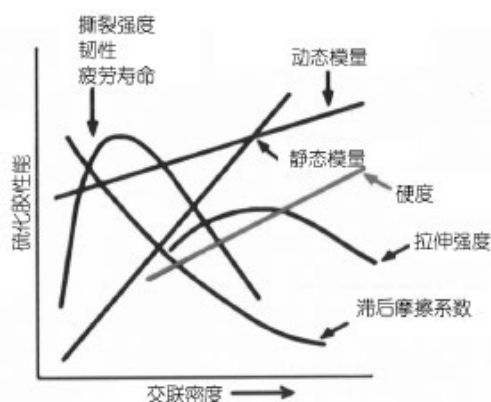


图 1 交联密度对硫化胶性能的影响

2 材料与方法

2.1 材料

本研究中使用的聚合物为天然橡胶类型 NRTSRCV60 (Weber&Schaer, 汉堡, 德国)。填料选用炭黑 N990 (Cancarb Limited, 加拿大梅迪辛哈特) 和二氧化硅 PKS300PD (W.R.Grace&Co. 美国马里兰州哥伦比亚)。所用的硅烷为 Si-69(50) (Kettliz-Chemie, 德国雷纳茨霍芬), 该硅烷使用二氧化硅作为载体。

作为硫化剂, 选择了传统的系统。硫 (Avokal, 德国伍珀塔尔) 作为硫化剂添加到胶料中。促进剂 N-环己基苯并噻唑-2-磺酰胺 (CBS) 和 Rhenofit3555 由朗盛 (德国科隆) 提供。硫化促进剂四苯基硫化二硫化物 (TBzTD) 由意大利 Termoli 的 PerformanceAdditives 提供。

此外, 根据行业标准, 在胶料中添加了硫化促进剂、蜡和各种抗氧化剂。表 1 是对照组胶料的橡胶配方, 其中包括橡胶成分供应商的信息。

2.2 混炼和硫化

将胶料在密炼机 Brabender Plasticorder 350S (德国杜伊斯堡) 中进行混炼, 混炼体积为 390 cm³。采用表 2 所示的两段混炼工艺。

未硫化的试品使用橡胶加工分析仪 RPATA Elite (TA 仪器公司, 美国新卡斯尔) 进行测量, 测量时间

为 30 min, 采用 6.98% 的应变、1 667 Hz 的频率和 160 °C 的温度, 以获得流变仪曲线。获得 t_{95} (在给定测量时间内达到最大扭矩 95% 的时间), 并将其作为硫化过程的硫化时间。在 160 °C 的硫化温度和 100 巴的压力下, 使用 Wickert WLP1600 液压机 (Wickert, 德国兰道) 对胶料进行硫化。制备了厚度为 2 mm 的硫化片材和厚度为 6 mm 的圆柱形试品, 用于分析评估。

2.3 测试与表征

2.3.1 邵 A 硬度

试品的硬度测试按照 ISO 48-4 标准进行。测量时采用邵 A 硬度计, 使用 Zwick (德国乌尔姆) 生产的硬度测试仪进行测量。试品为直径 6 mm 的圆柱体, 按照 +5 ° min 的条件进行硫化。在每个试品的不同位置测量硬度 5 次。随后, 计算这 5 个值的平均值并用于评估。

2.3.2 温度扫描应力弛豫

本研究使用了来自 Brabender (德国杜伊斯堡) 的温度扫描应力弛豫 (TSSR) 装置。制备厚度为 2 mm 的标准 S2 哑铃形试品, 用 TSSR 进行测量。在测量的等热阶段, 温度保持在 20 °C, 应变保持在 50%, 持续 90 min。等温阶段后, 进行等温热测量, 其中温度以 2 K/min 的速度升高, 直到达到 280 °C 的温度或直到试品破裂。在这些测试中获得了弛豫光谱。

2.3.3 硫醇胺法

从一种胶料中制备了 5 个约 50 mg 的试品。首先, 测量了初始质量。其次, 所有试品在甲苯中预溶胀 24 min。然后将装有甲苯和橡胶试品的烧瓶放置在类似于申克生产线的装置中 30 min, 通过将氮气引入烧瓶来去除氧气。之后, 根据两种不同的化学探针处理对试品进行处理:

(1) 软探针: 将橡胶试品置于 0.4 mol/L 2-丙硫醇和 0.4 mol/L 吡啶的甲苯溶液中 2 h, 以裂解多硫键。

(2) 硬探针: 将试品置于 1.0 mol/L 1-十二烷硫醇的吡啶溶液中 24 h, 以裂解聚硫键和二硫键。

处理结束后, 从溶液中取出试品。试品在甲苯中漂洗四次, 以去除处理溶液的残留物。为了获得试品的交联密度, 进行了溶胀实验。将试品置于甲苯中约 48 h, 以完全达到溶胀平衡。24 h 后更换溶剂。

膨胀后, 用镊子小心地将试品从烧瓶中取出, 用纸巾干燥并再次称重。此后, 将膨胀的试品放入 50 °C 的烤箱中干燥 3~4 天。之后, 再次称量试品。根据

Flory-Rehner 方程, 使用三个获得的质量来计算交联密度:

$$V = - \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + X V_r^2}{V_0 \left(V_r^{\frac{1}{f}} - \frac{2 V_r}{f} \right)}$$

式中:

■ V_r = 体积百分比 / 分数橡胶在膨胀试样中的含量 (-);

V_0 = 溶剂的摩尔体积 (苯的摩尔体积为 106.9 cm³/mol);

f = 交联功能性 (假设形成四功能性交联, $f=4$);

x = Flory-Huggins 橡胶-溶剂相互作用参数 (NR 在甲苯中的 $x=0.393$);

v = 单位体积内的交联密度 (mol/cm³).

计算了未处理试样和用软探针和硬探针处理的试样的交联密度。比较了不同的交联密度, 以了解胶料的交联结构。

3 结果和讨论

按照第 2 章的要求混炼并硫化胶料。最佳固化时间 t_{95} 为 420 s。硫化后, 将试样储存在约 20 °C 的室温 (RT) 下以及 60 °C 的烘箱中。后者是为了加速硬化效果, 并更深入地了解在较长时间内储存过程中硬度的增加。分析分析试样在储存前后的状态。

3.1 硬度

连续十二周每周进行硬度测试, 以调查对照组胶料中是否出现后硬化效应。根据储存时间评估对照组胶料的邵 A 硬度。图 2 显示了室温下储存的试样的结果, 图 3 显示了 60 °C 下储存的试样的结果。

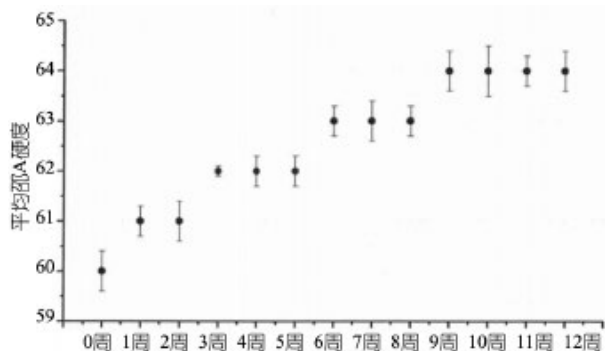


图 2 室温下储存的多个对照组胶料的邵 A 硬度

图表显示, 所有测试试样的硬度都会随时间增加。在室温下储存的试样在 12 周后显示出约 4 邵 A 硬度的增加, 而在 60 °C 的烤箱中储存的试样, 在相同的

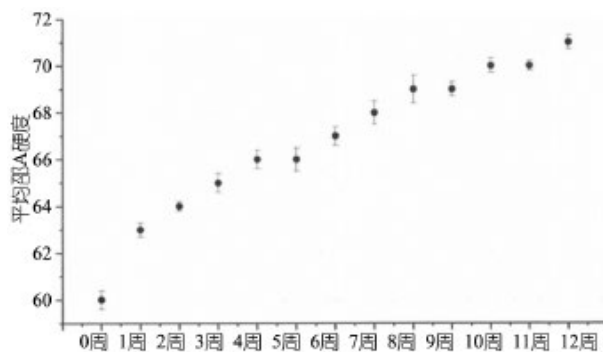


图 3 储存在 60 °C 下的对照组胶料的硬度

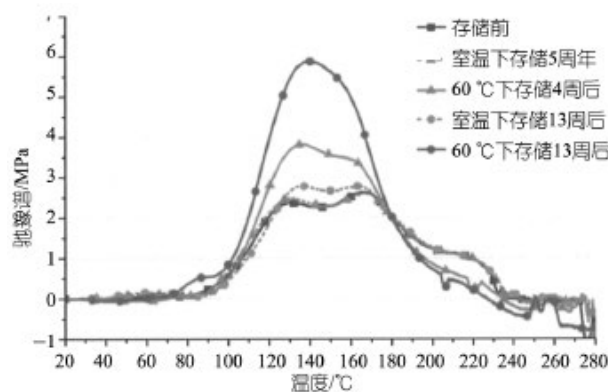


图 4 不同储存条件前后对照组胶料的弛豫光谱

储存时间后显示出更严重的约 11 邵 A 硬度增加。考虑到 +2 邵 A 硬度试验装置的测量误差, 在室温下储存的试样的硬度增加很小, 但并不明显。然而, 在高温下储存的试样的邵 A 硬度显著增加, 增加了 18%。因此, 可以得出结论, 硫化 NR 模型胶中确实存在后硬化效应, 并且随着储存温度的升高, 后硬化效应会加速。

在室温 (RT) 和 60 °C 条件下储存的试样邵 A 硬度增加速度随储存时间的延长而略有减缓。这或许表明交联结构的变化已趋于稳定, 达到平台期。推测在一定储存时间后, 所有多硫键可能均已断裂并重新形成了单硫键。然而, 鉴于本研究中储存温度偏低且储存时间较短, 未能观察到该平台期的出现。

3.2 温度扫描应力弛豫

在储存前、储存 4~5 周后和储存 13 周后, 用对照组胶料进行 TSSR 测量。图 4 显示了 20~280 °C 温度范围内获得的相对光谱。

从弛豫光谱可以得出结论, 储存前测量的试样与在室温下储存 5 周的试样几乎相同。然而, 在室温下储存 13 周后, 光谱的变化变得可见。特别是在 120~170 °C 之间, 弛豫光谱有所增加。此外, 弛豫谱的最

大峰值向较低温度偏移。在 60 °C 下储存的试品显示出不同的结果。该试品的弛豫光谱在 120~170 °C 之间显示出更高的峰值，而在 220 °C 左右的峰值有所下降。

在 Yanthong 等人的研究中，指出 130 °C 附近的峰值与多硫键的分解相关，而 200 °C 附近的峰值则表明单硫键和二硫键的分解。此外，这些研究者发现，经过化学处理和多硫键断裂后，峰值会向更高温度移动。这一现象同样被 Sek 等人观察到。在采用此方法解释图 4 中的数据时，发现峰值并未向更高温度偏移，因此未形成额外的单硫键和二硫键。这表明多硫键在储存过程中增加，而单硫键和二硫键随储存时间减少。这与预期结果相反，正如引言中所描述的，多硫键断裂并形成新的单硫键。

3.3 硫醇胺法

由于 TSSR 结果显示出一个意外结果，因此采用硫醇胺法对交联结构进行了评估，以验证新观察到的趋势。图 5 展示了硫醇胺法所得结果，其中交联密度与不同储存条件呈正相关。值得注意的是，其中一个试品在 -20 °C 下储存，因为测量无法在储存前直接进行。可以假设在低温下储存试品能够减缓老化过程，从而使试品与储存前的未老化试品保持最大相似度。

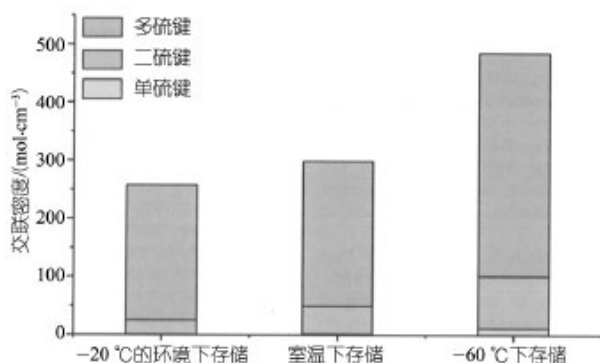


图 5 储存 8 周后对照组胶料的交联结构

如图 5 所示，单、二和多硫键的交联密度都随着时间的推移而增加。据预测，这种增加对于在 60 °C 下储存的试品最为明显，因为通常更高的温度会加速化学反应过程。这些结果证实了事实确实如此。

将试品相互比较，可以说单硫键的增加仅在 60 °C 下储存的试品中清晰可见。除此之外，RT 试品和 60 °C 试品的二硫键都明显增加。在 -20 °C 和室温下储存的试品中，多硫键的数量相似，而在 60 °C 下储存的试品中，多硫化物键的数量显著增加。与 TSSR 结果相反，单硫键仅在 60 °C 下储存的试品中可见。

交联密度的整体提升以及单硫键的轻微增多，可

能是由于较高的储存温度促成了新的整体交联结构的形成，而非导致其断裂。

Blume 和 Kieseewetter 等人对测量交联密度和结构的不同方法进行了研究和比较。基于对多种交联密度检测方法结果的统计分析，作者认为硫醇胺法可能并不适合用于检测所使用的二氧化硅填充胶料中的单硫键和双硫键。然而，在 Blume 和 Kieseewetter 的研究中，观察到了一些不合逻辑的现象。

在目前的研究中。尽管 Blume 和 Kieseewetter 的研究表明，应仔细分析硫醇胺法的结果，但该方法仍为当前的研究提供了有益的见解。在某些胶料中，单硫键的数量超过了交联的总量。在目前的研究中没有观察到这种不合逻辑的行为。尽管 Blume 和 Kieseewetter 的研究表明，应仔细分析硫醇胺法的结果，但该方法仍为当前的研究提供了有益的见解。TSSR 结果仅与硫醇胺法的结果部分一致。在硫醇胺法中，单硫键和双硫键显示出轻微的增加，而在 TSSR 结果中，观察到这些键的减少。然而，在这两种方法中，多硫键都明显增加。因此，后硬化效应可以用储存过程中多硫化物键的增加来解释。

3.4 多硫键形成的原因

多硫键的形成可由后硫化过程来解释。在硫化过程中，只有 7% 的硫参与了胶料中的交联反应。此外，促进剂 CBS 会在硫化反应后形成 2-巯基苯并噻唑 (MBT)，而 MBT 还可以进一步作为促进剂。该反应如图 6 所示。剩余的硫和 MBT 在储存期间可能会形成额外的交联。

3.5 丙酮提取

在硫化过程后从试品中去除 MBT 应可减轻后硬化效应。为了验证这一概念，将硫化后的试品在索氏提取器中用丙酮提取 24 h。然后，将试品在 50 °C 的烤箱中干燥 3 天。在储存之前，对对照组胶料和提取胶料进行了测量，并获得了它们的硬度和弛豫光谱。在储存期间，每周测量胶料的硬度。在 60 °C 的烘箱中储存 4 周后，再次进行 TSSR 测量并测量弛豫光谱。表 3 显示了这两种胶料的硬度结果。提取的试品的初始硬度高于对照组胶料，因为除了 MBT 外，还提取了其他成分，如蜡和抗氧化剂。关注硬度增加，可以发现对照组胶料的邵 A 值增加了 7，而提取的胶料仅显示邵 A 增加了 4。这表明提取试品的后硬化效应确实降低了。除了硬度测量外，还用 TSSR 测量了提取的试品。图 7 显示了提取胶料在储存四周前后的弛豫

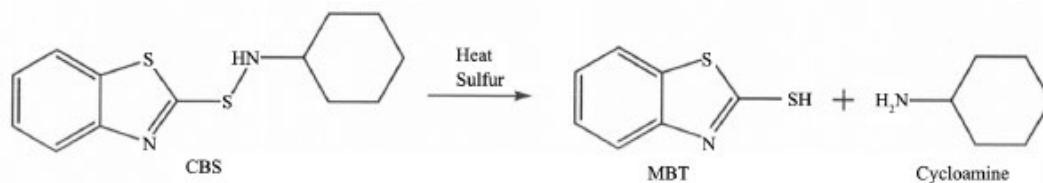


图6 MBT的化学结构及其形成过程

光谱。

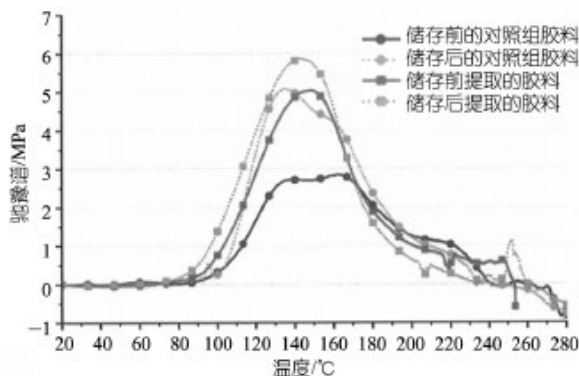


图7 在60℃下储存4周，试样前后的弛豫光谱

图7中的弛豫光谱显示，储存后，对照组胶料在120~170℃之间的峰高急剧增加，如虚线箭头所示。而提取胶料的峰高增加相对较轻（用实线箭头表示）。此外，提取胶料的光谱形状与对照组胶料存在差异。对照组胶料呈现一个具有两个肩部的较宽峰，而提取试品的弛豫光谱则表现为一个清晰的单一峰。然而，当比较储存前后的胶料时，光谱形状基本相似。这可能表明，提取胶料的交联密度和结构相较于对照组胶料并未发生显著变化。硬度和TSSR的测试结果均显示，去除MBT的胶料后硬化效果有所减弱。

4 结论

未硫化天然橡胶的储存硬化是一种常见现象。然

而，文献中对硫化天然橡胶（NR）在储存过程中发生的后硬化现象尚未进行详细研究。由于天然橡胶常用于动态应用，如发动机支架，因此材料的性能在储存过程中必须得到保持。在这项研究中，我们调查了采用传统硫化系统硫化的二氧化硅填充天然橡胶在储存期间的后硬化效应。

在储存期间，在室温和60℃的条件下对试样进行硬度测量显示，硬度有所增加，对于储存在烤箱中的试样而言，这种增加尤为明显。预期在储存过程中，多硫键会断裂并形成新的单硫键和二硫键，从而形成更致密的交联网络并导致硬度增加。

在这项研究中，我们证实了交联密度的确有所增加。然而，TSSR测量中的一个意外发现显示，多硫键的数量增加了。硫醇胺测量进一步验证了这一增长趋势。这两种方法均表明，交联密度的增加主要源于多硫化物键的增多。

为了进行概念验证实验，我们使用丙酮提取胶料，并观察了在60℃下储存前后的变化。结果显示，硬度增加幅度较小，相对光谱变化也不显著。这两个结果均指向一个结论：在提取过程中，胶料中MBT的重新移动导致了后硬化效应的减弱。

因此，可以推断，后硬化现象是由残余MBT加速的后硫化效应所引起的。为了更有效地减少行业中的后硬化效应，迫切需要在胶料中寻找一种合适的CBS替代品，以确保产生非反应性副产品。

Investigation of the post-hardening effect in a silica filled NR-compound

Zhang Yu, compiler

(National Machinery Information Center of Rubber & Plastics, Beijing 100143, China)

Abstract: This study investigated the post-hardening effect of silica filled natural rubber (NR) vulcanized rubber during storage. The rubber material using traditional vulcanization system (CV) was stored at room

Key words: post-hardening effect; natural rubber; crosslink density; polysulfide bond

(R-03)

Driven by the dual wheels of "algorithm + design", Yizumi shares the "secret code" of equipment manufacturing innovation

工业设计正成为制造业转型升级的重要抓手。伊之密表示将以本次专项行动为契机，持续深化设计创新实践，为装备制造业高质量发展注入新动能。

摘编自“伊之密”

(R-03)

