

## 冰点下降法研究交联网络结构对 天然橡胶力学性能的影响\*

杨树颜<sup>1</sup> 贾志欣<sup>2\*\*</sup> 刘 岚<sup>2</sup> 罗远芳<sup>2</sup> 贾德民<sup>2</sup> 刘治猛<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 东莞理工学院广东高校化工清洁生产与绿色化学品工程技术开发中心 东莞 523808)

(<sup>2</sup> 华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

**摘 要** 通过溶胀硫化胶的溶剂冰点下降法研究了 3 种不同促进剂体系天然橡胶硫化胶交联网络结构对力学性能的影响. 交联密度研究表明, 加入 TU 或 STU 硫化胶的交联密度与单独使用 CZ 促进剂硫化胶的基本一致. 溶胀硫化胶溶剂冰点 DSC 研究结果发现, 添加了 STU 硫化胶的溶剂冰点下降幅度最小, 而溶剂冰点下降峰的半峰宽(FWHM)值最大, 表明了 STU 的加入有利于在硫化胶中形成了一个网格尺寸较大和更加不均匀交联键分布的结构. 同时, XRD 结果表明所有硫化胶的应变诱导结晶总结晶指数相同, 即可以忽略其对力学性能的影响. 力学性能结果表明添加了 STU 硫化胶的拉伸强度和断裂伸长达到了最大值, 这主要是因为在外力作用下, 较大网格尺寸和交联键稀疏区域有利于应力松弛, 分散了应力集中, 使得橡胶分子链和交联键稠密区的结晶束得到有效取向和松弛, 提高了 STU 硫化胶的拉伸强度和断裂伸长.

**关键词** 冰点下降, 交联网络结构, 力学性能, 橡胶, 交联密度

橡胶交联网络结构是影响橡胶性能的关键因素之一<sup>[1~5]</sup>. 传统平衡溶胀法测定的橡胶交联密度是硫化胶交联密度的统计值<sup>[4~6]</sup>, 无法得出交联网络结构网格尺寸及其分布情况. 由于橡胶交联网络结构是一种体型结构, 形成类似于笼形结构. 用示差扫描量热仪(DSC)测试溶胀橡胶时, 溶胀橡胶中溶剂的物理环境可以分为两种, 一种是“自由溶剂”, 由于没有受到额外的外力作用, 溶剂的冰点与纯溶剂冰点一致; 另一种为“受限溶剂”, 溶剂限制在橡胶交联形成的笼形结构中, 处于橡胶溶胀平衡状态笼形结构中的溶剂受到橡胶分子链的“溶胀-回复”的应力作用, 同时由于具有高的表面积-体积比, 受限溶剂微晶具有更高的蒸汽压, 使得他们的冰点下降<sup>[7]</sup>. 橡胶网格越小, 受限溶剂受到的分子链回复力越大, 则受限溶剂微晶的蒸汽压越高; 同时, 橡胶交联键分布不均匀, 每个笼形结构内受限溶剂冰点下降幅度不同, 在热焓峰上表现出统计学上的非正态分布. Kuhn<sup>[7]</sup>发现在溶胀硫化胶中溶剂的冰点比纯溶剂的冰点更低, 并且计算了冰点下降与交联网络结构的溶

胀程度、弹性模量之间的关系, 与实验结果吻合<sup>[8]</sup>. Baba<sup>[9, 10]</sup>认为通过溶剂冰点下降可以计算出交联网络的网格尺寸和及其分布. Lopez-Manchado 通过研究橡胶/黏土纳米复合材料之后认为这种方法能够作为 X-射线衍射和电镜分析方法对纳米复合材料微观结构研究的一种补充<sup>[11]</sup>. 但交联网络的网格尺寸及其分布与硫化胶性能之间的关系至今尚鲜见报道.

本文通过在前人的基础上制备了一种新型橡胶助剂 *N*-苯基-*N'*-( $\gamma$ -三乙氧基硅烷)丙基硫脲(STU), 采用冰点下降法对比研究了 3 种不同促进剂配方体系对硫化胶交联网络结构的影响, 进而研究这种网络结构对硫化胶力学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

天然胶为 3# 烟片胶, 氧化锌(ZnO), 硬脂酸(SA), 促进剂 CZ, 硫脲 TU 和硫黄都为工业级. 通过在室温下混合  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷与异硫氰酸苯酯制备 STU<sup>[12, 13]</sup>, 结构如图 1 所示.

\* 2013-11-29 收稿, 2014-03-06 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51003031, 51303026)、“十二五”国家科技支撑计划(项目号 2012BAE01B03)和东莞理工学院博士科研启动基金(基金号 ZJ121002)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: zxjia@scut.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13411

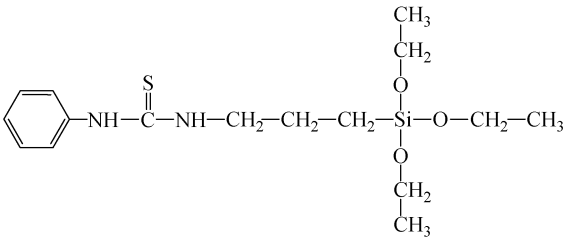


Fig. 1 The chemical structure of STU

1.2 制备与表征

1.2.1 NR 混炼胶的制备

表 1 为 NR 混炼胶的配方.

Table 1 The formation of NR compounds (phr)

| Sample   | NR    | CZ   | ZnO | SA  | TU  | Sil-TU | S   |
|----------|-------|------|-----|-----|-----|--------|-----|
| NR-CZ    | 100.0 | 2.64 | 5.0 | 2.0 | —   | —      | 1.5 |
| NR-TU    | 100.0 | 2.64 | 5.0 | 2.0 | 0.2 | —      | 1.5 |
| NR-STU-1 | 100.0 | 2.64 | 5.0 | 2.0 | —   | 0.92   | 1.5 |
| NR-STU-2 | 100.0 | 2.64 | 5.0 | 2.0 | —   | 2.74   | 1.5 |

NR 混炼胶在开炼机中混炼均匀,然后在 133 ℃ 平板硫化仪中按照  $T_{c90}$  的硫化时间来制备硫化胶. 力学性能测试使用台湾优肯科技股份有限公司生产的 UT-2080 型拉力机,按照 GB/T528-1998 标准进行测试,拉伸样条为哑铃型;硫化胶交联密度测试采用平衡溶胀的方法,溶胀实验按照参考文献[4~6]进行.

1.2.2 硫化胶单轴拉伸应力诱导结晶行为测试

采用荷兰飞利浦公司的 Philips X' Pert PRO 广角 X-射线衍射仪 (WAXD) 来测试单轴拉伸硫化胶的应变诱导结晶行为. 测试条件为:采用 Ni 过滤的  $CuK_{\alpha}$  射线 ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ),加速电压和发生器电流分别为 40 kV 和 40 mA. 测试的衍射角范围为  $5^{\circ}$  到  $30^{\circ}$ ,步阶为  $0.017^{\circ}$ ,每一步阶的测试时间为 16.24 s.

基于衍射曲线  $2\theta$  角的测试范围为  $10^{\circ}$  到  $30^{\circ}$  的实验曲线 (包含有结晶部分和非晶部分),通过谱峰的拟合曲线来计算样品在单轴拉伸条件下结晶度 ( $X_c$ ).  $X_c$  定义为在  $2\theta$  测试范围内的单一结晶峰 (200 或 120 反射峰) 的衍射强度  $A_c$  以及结晶峰与无定形峰总的衍射强度  $A_{c+a}$  的比值,计算方程如下式 (1) 所示:

$$X_c = A_c / A_{c+a} \times 100\% \tag{1}$$

1.2.3 硫化胶冰点下降温度测试

以环己烷为溶剂,硫化胶在环己烷中室温溶胀 3 天,然后把溶胀样品和少许溶剂密封在 DSC 的液体盘中,采用 TA 公司的 DSCQ20 进行测试.

测试条件为:在 30 ℃ 下恒温 5 min,然后以 5 K/min 的速度降温至  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

2 结果与讨论

2.1 硫化胶的交联密度

表 2 表示的是具有等量促进剂 CZ 和不同 TU 或 STU 含量配方的硫化胶的交联密度. 所有试样具有近似的交联密度,表明了 TU 和 STU 的加入对硫化胶总体的交联密度影响较小. 有报道认为在氯丁橡胶中使用硫脲作为促进剂,硫脲中的硫原子能够为氯丁橡胶提供额外的硫黄交联<sup>[14]</sup>. 但也有研究表明,在天然胶等非极性二烯类橡胶中,硫脲及其衍生物只起到活化促进剂中 C—N, C—S, S—S 和 N—S 键的作用,没有提供额外的硫黄交联<sup>[15, 16]</sup>. 从表 2 的数据可以得到两个结论:一是硫脲及其衍生物在天然胶、丁苯胶等非极性二烯类橡胶中,硫脲官能团并没有提供额外的硫黄,只是起到辅助活化剂作用 (在 133 ℃ 下即可硫化);二是过多的加入硫脲反而会降低硫化胶的交联密度,但是这种降低程度非常小,这可以从 NR-STU-1, NR-STU-2 的实验数据得到结果. 这也证实了硫脲及其衍生物在二烯类橡胶硫化过程中只是起到活化剂的作用,并没有提供额外的硫黄交联.

Table 2 Rubber volume fraction and crosslinking density of NR vulcanizates

| Sample   | Rubber volume  | Crosslinking density            |
|----------|----------------|---------------------------------|
|          | fraction $V_r$ | $V_e (10^{-4}\text{ mol/cm}^3)$ |
| NR-CZ    | 0.1917         | 1.298                           |
| NR-TU    | 0.1850         | 1.198                           |
| NR-STU-1 | 0.1871         | 1.229                           |
| NR-STU-2 | 0.1791         | 1.114                           |

2.2 硫化胶的交联密度分布

除了交联密度,弹性网络的交联密度分布和网格尺寸对硫化胶的力学性能具有重要的影响<sup>[11, 17]</sup>. 一般认为,在弹性体中交联网络的非均匀性分布对硫化胶的力学性能具有决定性影响. 实验表明,非均匀性的网络结构由于更低交联密度的区域能够促进交联网络的应力松弛,有利于提高硫化胶的力学性能<sup>[18]</sup>.

溶胀状态的聚合物网络中的溶剂由于受到聚合物网链的限制,出现冰点下降的现象. 溶剂的冰点下降受到交联网络结构和交联密度的影响,这就为我们利用冰点下降法来研究聚合物的网络结

构提供了依据<sup>[9, 10, 19]</sup>.

图 2 表示的是 4 个溶胀硫化胶中环己烷的 DSC 谱图. 第一个谱峰为环己烷自由溶剂的三相点温度, 为 2 ℃. 在第一个谱峰后面, 出现了另一个强度相对较小的谱峰, 归属于溶胀硫化胶中受限环己烷的冰点下降峰(如图 2 中的小图). 图 3 是在不改变谱峰的前提下使用 origin7.5 对冰点下降峰进行基线修正的谱峰. NR-CZ 和 NR-TU 的谱峰强度基本上一致. NR-STU-1 和 NR-STU-2 样品的谱峰强度明显大于前两者. 表 3 中, NR-CZ 中环己烷的冰点温度下降为 -15.01 ℃, NR-TU 中为 -14.63 ℃, NR-STU-1 中为 -13.59 ℃, NR-STU-2 中为 -13.26 ℃. 由于冰点下降受到交联密度的影响, 在 2.1 节中, NR-CZ 和 NR-STU-1, NR-TU 和 NR-STU-2 分别具有相近的交联密度, 因此交联密度对环己烷的冰点下降可以忽略不计.

我们采用方程(2)来评价交联网络的网格半径:

$$R_p = \frac{-A}{\Delta T} + B \tag{2}$$

$R_p$  为网格半径,  $\Delta T = T - T_0$ ,  $T_0$  为环己烷的三相点,  $T$  为冰点下降温度;  $A, B$  为与溶剂有关的参数, 跟聚合物种类无关<sup>[17]</sup>. 从表 3 中可以看出, 相同的交联密度下, NR-STU-1 比 NR-CZ 的网格半径要大, NR-STU-2 比 NR-TU 的也要大, 这说明了 STU 更有利于形成大尺寸网格的三维网络空间结构. 半峰高 (FWHM) 的数据显示, NR-CZ, NR-STU-1, NR-STU-2 具有近似相同的交联键分布, NR-TU 样品的半峰高为 5.756, 比前三者都要小, 表明了 NR-TU 样品的交联键分布要均匀.

**Table 3** The parameters of freezing point depression of solvent in swollen vulcanizates

| Sample   | Depressed freezing point $T$ (°C) | $\Delta T = T - T_0$ (K) | FWHM  |
|----------|-----------------------------------|--------------------------|-------|
| NR-CZ    | -15.01                            | -17.01                   | 6.281 |
| NR-TU    | -14.63                            | -16.63                   | 5.756 |
| NR-STU-1 | -13.59                            | -15.59                   | 6.394 |
| NR-STU-2 | -13.26                            | -15.26                   | 6.379 |

2.3 硫化胶力学性能

图 4 为硫化胶的应力-应变曲线, 表 4 中列出了这些硫化胶的力学性能参数. 从图 4 中可以看出, 4 种硫化胶在拉伸前期 (300%) 之前, 曲线是基本上重合的, 表明了此时硫化胶的定伸应力是相近的 (表 4). 但是应变超过 400% 的时候, 样品

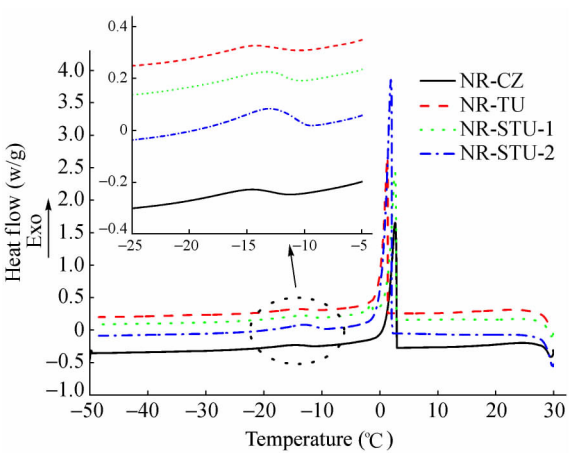


Fig. 2 The DSC traces of swollen NR vulcanizates

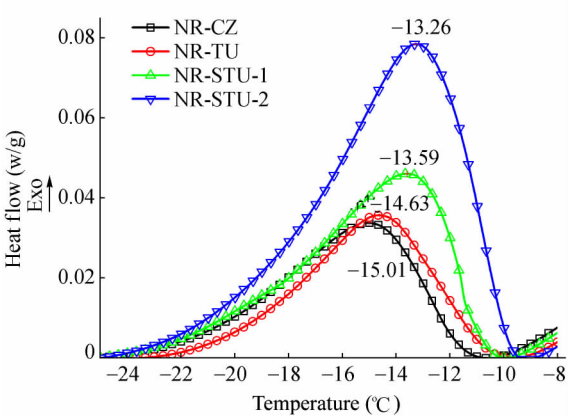


Fig. 3 The graphs of freezing point depression

的定伸应力出现了明显的分化. NR-CZ 和 NR-STU-1 硫化胶保持了较高的拉伸模量, 而 NR-TU 和 NR-STU-2 则出现了明显的下降, 特别是 NR-STU-2, 500% 的定伸应力只有 13.16 MPa, 明显低于 NR-CZ 和 NR-STU-1 的 17.70 MPa 和 17.38 MPa. 而在拉伸强度和断裂伸长方面, NR-STU-1 和 NR-STU-2 则是最高的.

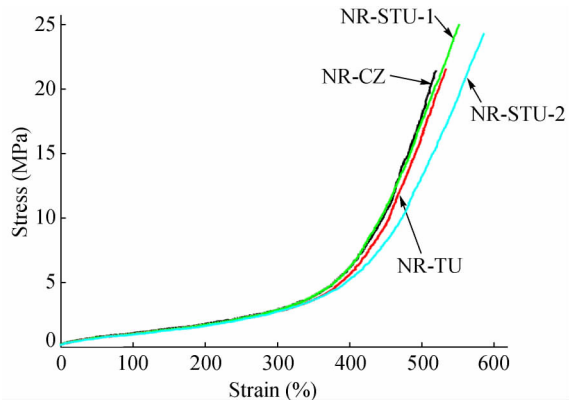


Fig. 4 The stress-strain behavior of NR vulcanizates

Table 4 The mechanical properties of vulcanizates

| Sample   | 300% Modulus<br>(MPa) | 500% Modulus<br>(MPa) | Tensile strength<br>(MPa) | Elongation at<br>break ( % ) | Total CI<br>( % ) |
|----------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------|
| NR-CZ    | 2.88 ± 0.10           | 17.70 ± 0.41          | 21.36 ± 1.58              | 520 ± 11                     | 0.36              |
| NR-TU    | 2.76 ± 0.13           | 16.07 ± 0.37          | 21.49 ± 1.36              | 534 ± 14                     | 0.37              |
| NR-STU-1 | 2.85 ± 0.08           | 17.38 ± 0.32          | 25.29 ± 1.24              | 553 ± 10                     | 0.38              |
| NR-STU-2 | 2.75 ± 0.07           | 13.16 ± 0.35          | 24.24 ± 1.13              | 587 ± 11                     | 0.35              |

根据方程(1)计算出来的天然橡胶结晶指数与应变之间的关系在表 4 和图 5 中列示出来. 从图 5 中可以看到,天然橡胶是典型的应变诱导结晶橡胶,随着应变的增大,天然橡胶结晶指数增大. 在表 4 和图 5 中,所有硫化胶的总结晶指数 (total CI) 基本相同,可以认为结晶对拉伸强度的影响是一致的,即可以忽略不计. 从拉伸强度和断裂伸长结果可以知道,在基本相同的总结晶指数情况下,NR-STU-1 和 NR-STU-2 硫化胶的力学性能是最好的. 对比表 3 和表 4 中 NR-CZ 和 NR-STU-1 的结果可以看出,两者的结晶指数和网络交联点均匀程度基本一致,而 NR-STU-1 的网格尺寸较大. NR-TU 网格尺寸比 NR-CZ 要大一些,但网络交联密度分布比 NR-CZ 更均匀,而两者的拉伸强度和断裂伸长基本上一致,表明网格尺寸大小和交联网络密度分布均匀程度对硫化胶的力学性能都具有重要的影响. 这可以解释为,在应力的作用下,硫化胶交联密度稠密的区域首先出现结晶,形成了天然胶的结晶区. 天然胶的结晶相当于交联点作用,提高了网络的网链密度,如果没有足够的应力松弛,主要受力的分子链就会首先断裂,从而破坏了整个分子链的强度;但是如果交联密度存在稀疏区域和网格半径较大,网络的应力能够在这些区域得到有效的松弛,促进拉伸网络的完善,从而有利于断裂伸长和拉伸强度的提高. 在 NR-STU 硫化胶中,由于形成较大的网格尺寸和不均匀的网络交联密度(如表 3),从而有利于分子链的松弛,拉伸强度和断裂伸长都达到了最大值.

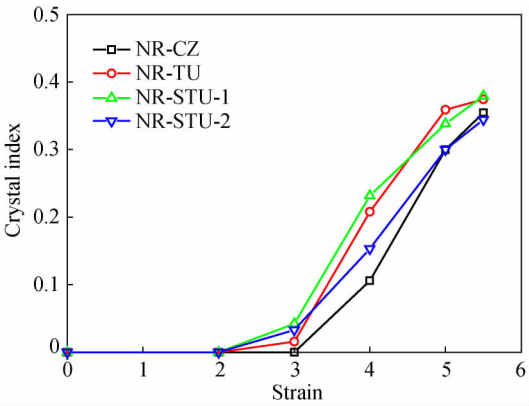


Fig. 5 Variation of CI of NR with different curing systems during the stretching process

3 结论

- (1)通过对硫化胶的交联密度测试表明,STU 对天然胶等二烯类非极性橡胶只起到硫化活性剂的作用,并没有提供额外的硫黄交联;3 种不同促进剂配方硫化胶具有近似的交联密度.
- (2)使用溶胀硫化胶的溶剂冰点下降的方法评价了 4 种硫化胶网络的网格尺寸和网络交联密度分布情况,结果显示 STU 能够促使硫化胶形成更加不均匀的交联网络密度分布和更大的网格尺寸.
- (3)硫化胶拉伸结晶结果显示 4 种硫化胶的总结晶指数基本上是一致的.而力学性能表明,添加了 STU 硫化胶的拉伸强度和断裂伸长达到最大值,证实了不均匀的网络交联密度分布和更大的网络半径有利于应力的传递和松弛,从而提高硫化胶的拉伸强度和断裂伸长.

REFERENCES

1 Wu J R, Wang X, Huang G S, Li H, Tang M Z, Wu S D, Liu Y F. Polymer, 2013, 54: 3314 ~ 3323

2 Pellegrino M, Domenico L, Salvatore C, Paolo S, Giuseppe D F, Giuseppe M. Polymer, 2013, 54: 685 ~ 693

3 Yang M, Zheng W, Liu L, Liu L, Zhang L Q, Nishi T, Ito K. Polymer, 2013, 54: 3055 ~ 3064

4 Yang Shuyan(杨树颜), Liu Lan(刘岚), Jia Zhixin(贾志欣), Jia Demin(贾德民), Luo Yuanfang(罗远芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (7): 709 ~ 719

5 Yang S Y, Liu L, Jia Z X, Jia D M, Luo Y F. Polymer, 2011, 52: 2701 ~ 2710

6 Yang S Y, Liu L, Jia Z X, Jia D M, Luo Y F. J Rare Earth, 2011, 29: 444 ~ 453

7 Werner K , Heinz M. Angewandte Chem, 1956, 68: 345 ~ 349

8 Werner K, Peterli E, Majer H. Rubber Chem Technol, 1960, 33: 245 ~ 253

9 Baba M, Nedelec J M, Lacoste J, Gardette J L, Morel M. Polym Degrad Stabil, 2003, 80: 305 ~ 313

10 Baba M, Gardette J L, Lacoste J, Polym Degrad Stabil, 1999, 65: 415 ~ 420

11 Lopez-Manchado M A, Valentin J L, Herrero B, Arroyo M. Macromol Rapid Comm, 2004, 25: 1309 ~ 1313

12 Susamma A P, Kurian M, Kuriakose A P. Iran Polym J, 2002, 11: 311 ~ 323

13 Yang Shuyan ( 杨树颜 ), Liu Lan ( 刘岚 ), Luo Yuanfang ( 罗远芳 ), Jia Demin ( 贾德民 ), Liu Yalan ( 刘亚蓝 ), Lin Xiaoping ( 林晓萍 ). Rubber Industry ( 橡胶工业 ), 2013, 60: 216 ~ 220

14 Guan Qingwen ( 关庆文 ), Wang Shifeng ( 王仕峰 ). World Rubber Industry ( 世界橡胶工业 ), 2009, 36: 19 ~ 23

15 Aprem A S, Joseph K, Mathew T, Volker A, Sabu T. Eur Polym J, 2003, 39: 1451 ~ 1460

16 Susamma A P, Mini V T E, Kuriakose A P. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1 ~ 8

17 Magdalena P, Marian Z. J Appl Polym Sci, 2010, 116: 155 ~ 164

18 Przybyszewska M, Zaborski M, Jakubowski B, Zawadiak J. eXPRESS Polymer Letters, 2009, 3: 256 ~ 266

19 Baba M, Gardette J L, Lacoste J. Polym Degrad Stabil, 1999, 63: 121 ~ 126

Studies on Effects of Crosslinking Network Structure on Mechanical Properties of Natural Rubber by Freezing Point Depression Approach

Shu-yan Yang<sup>1</sup>, Zhi-xin Jia<sup>2\*</sup>, Lan Liu<sup>2</sup>, Yuan-fang Luo<sup>2</sup>, De-min Jia<sup>2</sup>, Zhi-meng Liu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Chemical Industrial Cleaner Production and Green Chemical R&D Center of Guang Dong Universities, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808)

(<sup>2</sup> College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** A novel testing approach, freezing point depression of solvent in the swollen vulcanizate, is acquired to estimate the effect of crosslinking network structure, *i. e.* mesh size and crosslinks dispersion, on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates cured by three different accelerator systems in details. No evident discrepancy is found in the crosslinking densities of vulcanizates cured with TU or STU or CZ only, indicating thiourea only accelerates vulcanization process and the sulfur atom of thiourea does not contribute to the sulfur crosslinking in the matrix. Results from freezing point depression tested by DSC measurements show that for solvent trapped within the crosslinking network of vulcanizates cured by STU its freezing point depression is the lowest and its full width at half maximum (FWHM) is the highest among the testing samples, indicating that the incorporation of STU facilitates the formation of a larger network mesh size and a more heterogeneous network in the vulcanizates. Furthermore, the total crystal index (CI) of all vulcanizates induced by stretching is almost the same, *i. e.*, the effect of total CI on the mechanical properties of vulcanizates can be ignored. By eliminating the effect of crosslinking density and CI on the mechanical properties of vulcanizates, the tensile strength of vulcanizates cured by STU reaches the maximum values, which could be originated from a larger network mesh size and a more heterogeneous network that favors the relaxation of stress and orientation of rubber molecules and crystallization under stretching.

**Keywords** Freezing point depression, Crosslinking network structure, Mechanical property, Rubber, Crosslinking density

\* Corresponding author: Zhi-xin Jia, E-mail: zxjia@scut.edu.cn