

# 硫化时间对硬质 SBR 结构与性能的影响

王 雅<sup>1</sup>, 王益庆<sup>1</sup>, 张惠峰<sup>2</sup>, 方 亮<sup>1</sup>, 田 明<sup>1</sup>, 张立群<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 双喜轮胎工业股份有限公司, 山西太原 030006)

**摘要:** 研究硫化时间对硬质 SBR 结构与性能的影响。结果表明, 在硫化反应前期, 硬质 SBR 胶料中交联结构起主导作用; 在硫化反应中后期, 胶料中交联结构减少, 极性的硫环分子对橡胶改性起主导作用, 从而形成具有塑料性质的硬质 SBR; 随着硫化时间的延长, 硬质 SBR 的硬度、拉伸强度及弹性模量增大, 玻璃化温度显著提高。

**关键词:** SBR; 硬质橡胶; 硫化时间

**中图分类号:** TQ330.1+3; TQ333.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2006)12-0715-04

硬质橡胶是在橡胶中加入大量硫黄, 通过复杂的硫化反应使其玻璃化温度升高到 20 ℃ 或使用温度以上的硬质聚合物<sup>[1]</sup>。硬质橡胶除具有优异的物理性能外, 还具有良好的耐化学药品性、电绝缘性、耐磨性和绝热性, 使其在军工和民用领域都有广泛应用<sup>[2,3]</sup>。

硫化反应和交联结构是硬质橡胶理论研究的重点。早期研究认为, 硫黄与高不饱和的二烯烃橡胶在高温下形成具有  $[(C_5H_8)_2S]_n$  和  $[C_5H_8S]_n$  饱和结构的聚合物, 但试验证明, 硫黄用量为 47~50 份时, 硫化胶中仍存在不饱和键<sup>[1,4]</sup>。后期研究发现, 硬质橡胶形成后, 硫主要以交联多硫化物( $S_x$ )和环状硫化物两种结构存在(见图 1),  $S_x$  中的  $x$  多为 1 或 2, 环状硫化物多为带甲基的五元硫环, 形成硫环的硫占全部硫的 80%~90%, 起交联作用的结合硫占 4%~7% (NR 中) 或 10%~13% (SBR 中)<sup>[5~9]</sup>。这两种结构的存在使硬质橡胶中存在 3 种作用力: 多硫交联键作用、成环硫原子的环键作用以及硫环分子之间的范德华力<sup>[1]</sup>。

以往对硬质橡胶的研究多集中在配方、硫化温度等对硬质橡胶结构与性能的影响<sup>[10~13]</sup>, 而硫化时间对硬质橡胶结构与性能的影响研究鲜有报道。本工作研究硫化时间对硬质 SBR 结构与性能

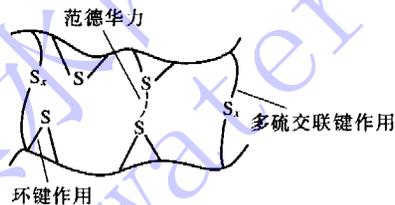


图 1 硬质橡胶网络结构与作用力示意

的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

SBR, 牌号 1502, 吉林化学工业股份有限公司有机合成厂产品; 不溶性硫黄, 质量分数为 0.80, 北京北化新橡科技发展有限公司提供; 无水氧化镁, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司产品; 甲苯, 分析纯, 北京世纪红星化工有限责任公司产品; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂产品; 其它原材料均为市售工业品。

### 1.2 配方

试验配方为: SBR 100, 氧化镁 5, 防老剂 4010NA 2, 硫黄 30, 促进剂 DM 3, 促进剂 D 1.5。

对比配方为: SBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂 4010NA 1, 防老剂 RD 1, 硫黄 1.8, 促进剂 CZ 1.2。

### 1.3 试样制备

混炼胶按常规工艺在开炼机上制备。混炼胶先在平板硫化机(150 ℃/15 MPa)上热压 15 min,

作者简介: 王雅 (1981-), 女, 新疆石河子人, 现北京橡胶工业研究设计院助理工程师, 硕士, 从事橡胶加工方面的研究。

再于 150 ℃ 烘箱中硫化,硫化时间分别为 1, 2, 4 和 8 h。

## 1.4 测试与分析

### (1) 硫化特性

采用北京环峰化工机械实验厂 P3555B2 型盘式硫化仪进行测试,测试温度为 150 ℃。

### (2) 溶胀分析

用分析天平称取试样质量( $m_1$ ),于 23 ℃ 下在甲苯中浸泡 48 h,溶胀平衡后称取质量( $m_2$ ),在 80 ℃ 真空烘箱中干燥 24 h,称取质量( $m_3$ )。

硫黄消耗率( $W_s$ )按下式计算:

$$W_s = (1 - \frac{m_1 - m_3}{wm_1}) \times 100\%$$

式中  $w$ ——试样中硫黄的质量分数。

质量溶胀率( $W$ )按下式计算:

$$W = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100\%$$

### (3) 物理性能

各项物理性能均按相应国家标准进行测定。

### (4) 差示扫描量热(DSC)分析

采用德国耐驰公司 204F1 型热流式差示热分析仪测定,先由室温升温至 200 ℃ 消除热历史后,采用液氮冷却至 -60 ℃,再以 10 ℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率进行测试,测试温度范围为 -60~+150 ℃。

### (5) 动态力学性能

采用美国流变科学测试仪器公司 DTMA IV 型动态力学分析仪进行测试,试验条件:温度范围 -100~+150 ℃,升温速率 5 ℃·min<sup>-1</sup>,频率 1 Hz,应变 0.08%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

SBR 胶料的硫化曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,硬质 SBR 胶料的转矩在硫化初期达到最大值后迅速下降至平衡值,此后随着硫化时间的延长,转矩略呈下降趋势,这与常规 SBR 胶料的变化趋势不同。值得注意的是,硬质 SBR 胶料的最大转矩和平衡转矩均小于常规 SBR 胶料,即硬质 SBR 的交联程度低于常规 SBR,这是由于大部分硫原子通过形成硫环对橡胶进行改性,而不是参与交联。通常转矩的变化趋势可反映模量的变化。随着硫化反应进行,硫环

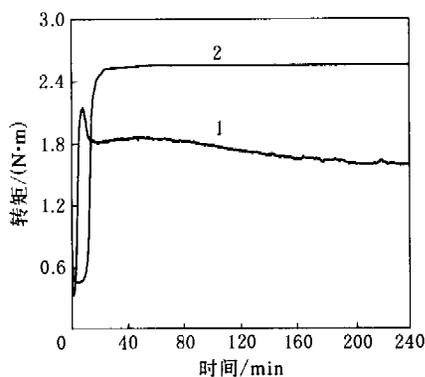


图 2 SBR 胶料的硫化曲线

1—试验配方,2—对比配方。

对橡胶的改性程度提高,胶料的模量应该增大,但在高温(150 ℃)时,胶料处于高弹态,硫环分子间作用力消失,对模量的贡献主要来自交联结构,而硬质 SBR 中交联结构较少,且随着硫化时间的延长,交联结构进一步减少,因此胶料的模量减小,即转矩降低。

### 2.2 溶胀分析

SBR 硫化胶溶胀分析结果如表 1 所示。

表 1 SBR 硫化胶溶胀分析结果

项 目	硫化时间/h			
	1	2	4	8
$m_1/g$	0.397 8	0.351 9	0.272 3	0.326 5
$m_2/g$	0.606 6	0.523 8	0.385 7	0.438 1
$m_3/g$	0.355 3	0.327 3	0.270 6	0.400 1
$W_s/\%$	49.61	67.02	97.06	100
$W/\%$	52.89	48.85	41.66	34.18

从表 1 可以看出,随着硫化时间的延长,胶料的  $W_s$  增大, $W$  减小,溶剂进入胶料的能力减弱, $W_s$  和  $W$  的变化程度不同。硫化时间为 1 h 时,胶料的  $W_s$  接近 50%, $W$  超过 50%,说明硫化早期大量硫黄用于形成交联结构。硫化时间从 2 h 延长到 4 h,胶料的  $W_s$  增大约 30%,但  $W$  减小幅度不大,说明硫化中期用于形成交联结构的硫黄消耗速率减小。溶剂进入胶料的能力减弱不仅是由于交联结构的影响,更多是由于硫原子与橡胶分子所形成的非交联的环状基团对溶剂分子的排斥作用,这种作用使溶剂分子不能进入胶料中。硫化时间从 4 h 延长到 8 h,胶料的  $W_s$  变化很小,而  $W$  却仍保持一定的减小速度,此时硫环分子的极性作用增大成为胶料  $W$  减小的主要因素。

### 2.3 物理性能

硫化时间对 SBR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 硫化时间对 SBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化时间/h			
	1	2	4	8
邵尔 A 型硬度/度	76	95	96	98
拉伸强度/MPa	3.62	17.68	38.28	46.72
弹性模量/MPa	6	17	1 861	2 231
冲击强度/(kJ·m <sup>-3</sup> )	>700	>700	445	499

从表 2 可以看出,随着硫化时间的延长,硫化胶邵尔 A 型硬度、拉伸强度和弹性模量增大,冲击强度先减小后增大;硫化时间超过 2 h,硫化胶的弹性模量显著增大。

SBR 硫化胶应力-应变曲线如图 3 所示。

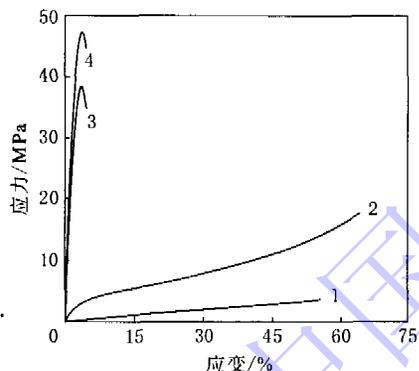


图 3 SBR 硫化胶应力-应变曲线

1~4 硫化时间分别为 1、2、4 和 8 h。

从图 3 可以看出,硫化时间为 1 和 2 h 的 SBR 硫化胶拉伸强度较小,拉断伸长率较大,应力-应变行为与普通橡胶相似;硫化时间为 4 和 8 h 的 SBR 硫化胶拉伸强度很大,拉断伸长率很小,具有明显的塑料特征。分析原因认为,对于高硫含量橡胶体系,在硫化前期,硫黄主要用于形成弹性橡胶中常见的交联结构,使胶料具有弹性的应力-应变行为;到硫化中后期,硫黄主要用于形成极性硫环,通过极性力对橡胶起改性作用,从而形成了具有塑料性质的硬质橡胶。

### 2.4 玻璃化温度( $T_g$ )

SBR 硫化胶 DSC 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着硫化时间的延长,SBR 硫化胶的  $T_g$  升高;硫化时间为 1 和 2 h 的 SBR 的  $T_g$  分别为 -9.6 和 0.9 °C,在室温下是处于高

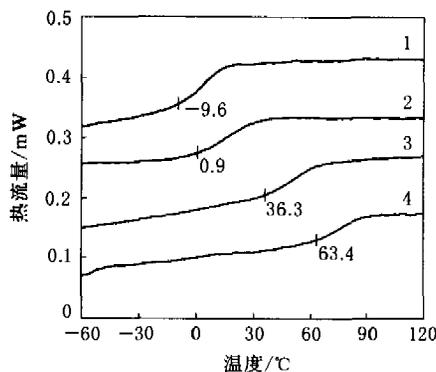


图 4 SBR 硫化胶 DSC 曲线

注同图 3。

弹态的软质橡胶;硫化时间为 4 和 8 h 的 SBR 的  $T_g$  分别为 36.3 和 63.4 °C,在室温下是处于玻璃态的硬质橡胶。影响  $T_g$  的主要因素有分子链的刚性、分子间作用力及相对分子质量等,其中分子链的刚性起主导作用。SBR 硫化胶的  $T_g$  随着硫化时间的延长而升高,说明分子链的刚性提高。在硫化初期,主要是交联结构的形成限制了碳链的活动,使分子链刚性提高;随着硫化反应的进行,硫黄开始形成极性硫环,极性硫环对碳链的作用使其刚性提高,且极性硫环对提高刚性的贡献远超过交联结构,因此硫化胶的  $T_g$  显著提高。

SBR 硫化胶损耗因子( $\tan\delta$ )与温度的关系如图 5 所示。

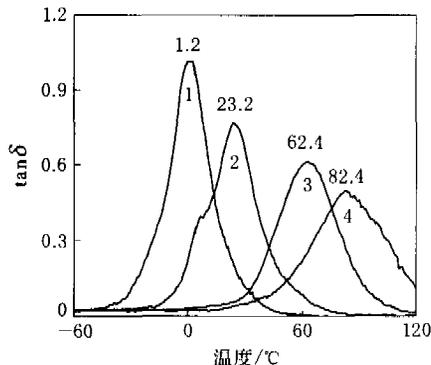


图 5 SBR 硫化胶  $\tan\delta$  与温度的关系曲线

注同图 3。

从图 5 可以看出,随着硫化时间的延长,出现内耗峰的温度提高,峰宽加大且强度减弱。内耗峰峰位右移,说明体系中存在的作力增大;内耗峰逐渐变宽,反映出体系中大量特定长度的交联网链断裂,形成的大分子链结构种类增多;内耗峰强度逐渐降低,说明由于交联键的断裂,具有相同



结构的大分子比例减小。可以看出,在该体系中,硫化初期硫黄主要用于形成交联结构;随着硫化进行,硫黄大量用于形成极性硫环来改性橡胶,且交联结构也出现分解成环现象。

### 3 结论

(1)在硫化反应前期,硬质 SBR 胶料中交联结构起主导作用;在硫化反应中后期,胶料中交联结构减少,极性的硫环对橡胶改性起主导作用,从而形成具有塑料性质的硬质 SBR。

(2)随着硫化时间的延长,硬质 SBR 的硬度、拉伸强度及弹性模量增大,  $T_g$  显著提高。

### 参考文献:

[1] Scott J R. Ebonite: its nature, properties and compounding [M]. London: Maclaren, 1958. 60, 92.  
[2] Mackay J R. Hard rubber as an engineering material[J]. Materials and Methods, 1950, 31(2): 54-56.  
[3] Herman F M. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology [M]. New York: John Wiley & Sons, 1968. 587-590.  
[4] Kuzminskii A S, Borkova L V. Vulcanization of hard rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1959, 32(1): 195-207.  
[5] Glazebrook R W, Saville R W. The reactions of amines and sulphur with olefins. III. The reaction of diethylamine and sulphur

with 1 : 5-diolefins[J]. Journal of Chemical Society, 1964 (2): 2 094-2 103.  
[6] Midgley T, Henne A L, Shepard A F. Natural and synthetic rubber; a structural formula for ebonite [J]. Journal of American Chemistry Society, 1934(56): 1 326-1 328.  
[7] Dermody W J. Modulus of elasticity of ebonite materials[J]. Rubber World, 1960, 142(4): 79-85.  
[8] Meltzer T H, Dermody W J. The fraction of effective sulfur crosslinking in high sulfur-natural rubber vulcanizers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7(4): 1 493-1 498.  
[9] Meltzer T H, Dermody W J. The fraction of effective sulfur crosslinking in SBR vulcanizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7(4): 1 487-1 491.  
[10] Chruch H F, Daynes H A. Properties of hard rubber. XX. Influence of vulcanization temperature [J]. Journal of Rubber Research, 1947, 16(4): 93-104.  
[11] Fisher D G, Newton R G, Norman R H, et al. Properties of ebonite. XXXIV. Influence of organic accelerators of vulcanization[J]. Journal of Rubber Research, 1948, 17(10): 161-170.  
[12] Meltzer T H, Dermody W J. The influence of fillers and degree of vulcanization on the mechanical properties of hard rubber polyblends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(2): 773-789.  
[13] Bhaumik M L, Banerjee D, Sircar A K. Studies in hard rubber reaction. I. Heat of hard rubber reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(2): 674-682.

收稿日期: 2006-06-01

## Influence of curing time on structure and properties of SBR ebonite

WANG Ya<sup>1</sup>, WANG Yi-qing<sup>1</sup>, ZHANG Hui-feng<sup>2</sup>, FANG Liang<sup>1</sup>, TIAN Ming<sup>1</sup>, ZHANG Li-qun

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Double Happiness Tire Industry Co., Ltd, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The influence of the curing time on the structure and properties of SBR ebonite was investigated. The results showed that the crosslink structure in SBR ebonite compound was predominant at the early stage of vulcanization; the crosslink structure reduced, and the modification of rubber by polar sulfur ring was predominant resulting in plastics-like SBR ebonite at the middle and final stages of vulcanization; and as the curing time extended, the hardness, tensile strength and elastic modulus of SBR ebonite increased and its  $T_g$  rose significantly.

**Keywords:** SBR; ebonite; curing time

欢迎订阅 2007 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志