

# 硫黄在天然橡胶/丁苯橡胶并用胶中偏析行为的研究

韩廷会, 刘宏旭, 初 晴, 孙 翀, 庄 涛\*

(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:** 制备普通硫黄硫化体系的天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶, 研究硫黄在NR/SBR并用胶中的偏析行为。结果表明: 硫黄在NR/SBR并用胶中偏析于SBR相, 且在NR与SBR界面处可能存在共交联; NR/SBR并用胶的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 随着NR/SBR并用比的增大而缩短; 硫黄用量为2.25份时, NR/SBR并用胶的交联密度和硬度随着NR/SBR并用比的增大而增大; 硫黄用量为3.25份时, 过硫化的SBR相以“增强微球”在NR基体中起补强作用。

**关键词:** 硫黄; 偏析; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 并用胶; 交联密度; 补强

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>5; TQ332.6; TQ333.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)11-0827-06

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0827



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着科技的迅猛发展, 单一材料的性能已经满足不了某些特殊的要求, 开发一种新材料需要消耗大量的人力、物力且研发周期较长, 而聚合物共混由于成本低、研发周期短、综合各共混组分的物理和化学性能而被广泛采用<sup>[1-3]</sup>。

天然橡胶(NR)具有优异的物理及加工性能, 但由于NR中双键含量较大, 其耐老化性能较差<sup>[4]</sup>。丁苯橡胶(SBR)具有优异的耐臭氧老化和耐磨性能, 被广泛应用于轮胎胎面胶中<sup>[5]</sup>, 但SBR在混炼过程中易粘辊。NR和SBR常以一定比例共混以得到耐热老化、耐磨和加工性能良好的NR/SBR并用胶。众多学者集中研究了NR/SBR并用比和配合剂及其用量的调配, 成功制备出性能理想的NR/SBR并用胶<sup>[6-11]</sup>。而作为橡胶加工中的重要环节, 硫化直接影响并用胶的使用性能, 且在并用胶中硫化体系可能存在不均匀分散现象<sup>[12]</sup>, 因此研究硫黄在NR/SBR并用胶中的偏析行为对指导实际生产也具有重要意义。

本工作制备了普通硫黄硫化体系的NR/SBR并用胶, 研究硫黄在NR/SBR并用胶中的偏析

行为。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR(SVR CV60)、氧化锌、硬脂酸、防老剂RD、促进剂TBBS和硫黄, 江苏冠联新材料科技股份有限公司提供; SBR, 牌号2550, 南帝化学工业股份有限公司产品。

### 1.2 胶料配方

胶料配方采用普通硫黄硫化体系, 为尽量减少配合剂的影响, 不添加补强体系。

胶料配方为: NR/SBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 硫黄 变量, 促进剂TBBS 变量(硫黄/促进剂TBBS用量比为2/1)。

### 1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; BL-6175-BL型两辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; DMTS500型动态力学分析仪, 德国GABO公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HS-100T-2型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; 邵氏硬度计, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51503114)

**作者简介:** 韩廷会(1995—), 女, 山东聊城人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶加工方面的研究。

\*通信联系人(zhuangtao@qust.edu.cn)

## 1.4 试样制备

胶料采用密炼机混炼,设置初始混炼温度为60℃、转子转速为60 r·min<sup>-1</sup>,先将NR和SBR加入密炼机中混炼1.5 min,再加入硬脂酸、氧化锌、防老剂RD、促进剂TBBS和硫黄混炼1 min,排胶(86℃)。排出的胶料在两辊开炼机上返炼,胶料包辊后左右翻胶各3次,薄通6次,调节辊距至1 mm,下片,制得混炼胶。混炼胶停放24 h后采用平板硫化机硫化,硫化条件为160℃×(t<sub>90</sub>+2 min)。

## 1.5 测试分析

(1) 采用动态力学分析仪进行温度和频率扫描,采用拉伸模式,温度扫描测试条件为温度范围-90~150℃,频率10 Hz,升温速率3℃·min<sup>-1</sup>;频率扫描测试条件为频率范围0.16~16 Hz,室温。

(2) 硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

(3) 邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动态力学分析

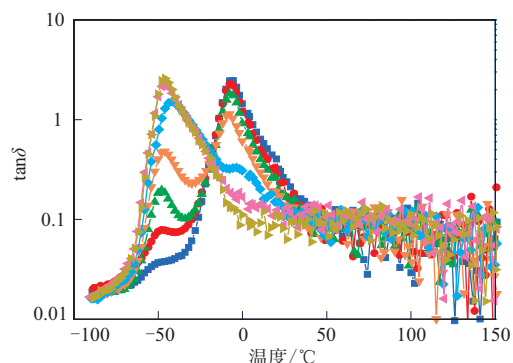
#### 2.1.1 温度扫描

在NR/SBR并用胶中硫黄硫化体系在两相中的偏析行为导致两相交联程度不同,进而影响NR和SBR的玻璃化温度。因此,可以用NR/SBR并用胶中两相玻璃化温度的相对变化表征硫黄在NR/SBR并用胶中的偏析行为。

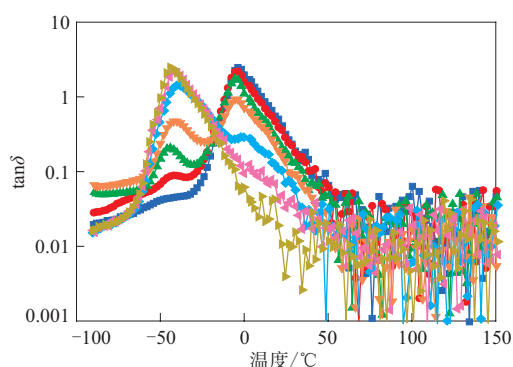
图1示出了NR/SBR并用胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线。分别以-60和0℃附近的峰值对应的温度表示NR相和SBR相的玻璃化温度。

从图1(a)可以看出:硫黄用量为0.75份时,NR/SBR并用比小于70/30的NR/SBR并用胶中NR相与SBR相的玻璃化温度几乎保持不变;NR/SBR并用比为70/30时,SBR相的玻璃化温度明显提高,与此同时,NR相的玻璃化温度也提高。

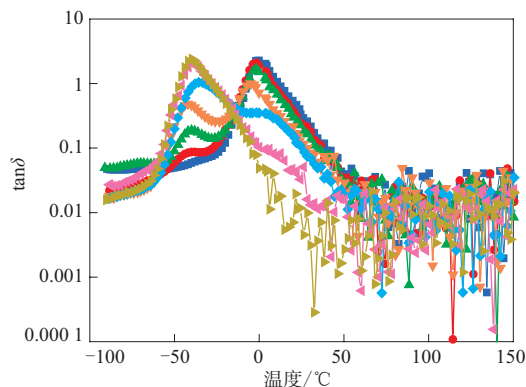
从图1(b)和(c)可以看出,硫黄用量为2.25和3.25份的NR/SBR并用胶中NR相和SBR相的玻璃化温度变化规律与硫黄用量为0.75份的NR/



(a) 硫黄用量0.75份



(b) 硫黄用量2.25份



(c) 硫黄用量3.25份

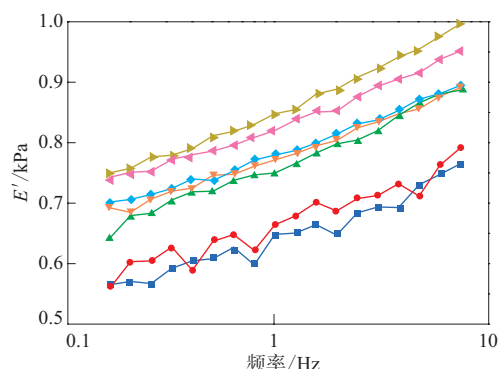
NR/SBR并用比: ■—0/100; ●—10/90; ▲—30/70; ▼—50/50;  
◆—70/30; ◆—90/10; ◆—100/0。

图1 NR/SBR并用胶的tanδ-温度曲线

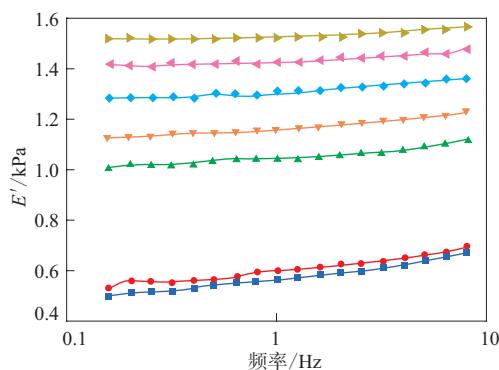
SBR并用胶中NR相和SBR相相同。分析认为:在NR/SBR并用胶中,NR/SBR并用比小于50/50时,SBR为连续相,且NR富含双键,与硫黄有较好的反应性,偏析现象并不明显;NR/SBR并用比达到70/30时,硫黄明显偏析于SBR相,且在两相界面处有可能存在NR-SBR共交联结构,使得NR/SBR并用胶中NR相及SBR相的玻璃化温度均提高。

### 2.1.2 频率扫描

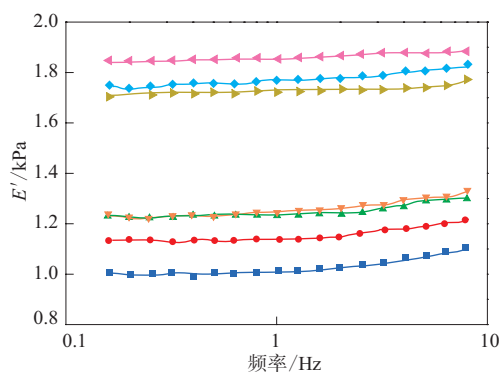
图2示出了NR/SBR并用胶的储能模量( $E'$ )-频率曲线。



(a) 硫黄用量0.75份



(b) 硫黄用量2.25份



(c) 硫黄用量3.25份

注同图1。

图2 NR/SBR并用胶的 $E'$ -频率曲线

从图2(a)可以看出:硫黄用量为0.75份时,NR/SBR并用胶的 $E'$ 对频率依赖性较大;相同频率下,NR的 $E'$ 高于SBR的 $E'$ ,NR/SBR并用胶的 $E'$ 介于两者之间,且随着NR/SBR并用比的增大而

增大。

从图2(b)可以看出,硫黄用量为2.25份时,NR/SBR并用比增大至30/70时,NR/SBR并用胶的 $E'$ 显著提高,且对频率依赖性降低。

从图2(c)可以看出:硫黄用量为3.25份时,NR/SBR并用比小于70/30时,NR/SBR并用胶的 $E'$ 随着NR用量的增大而略有提高;NR/SBR并用比达到70/30和90/10时,NR/SBR并用胶的 $E'$ 显著提高,且高于NR的 $E'$ ,NR/SBR并用比为90/10的NR/SBR并用胶的 $E'$ 最大。分析认为:硫黄用量为3.25份时,在NR/SBR并用胶中硫黄偏析于SBR相,NR相与硫黄也有较好的反应性,使得硫化程度较高的SBR相以“增强微球”分散在具有一定交联程度的NR连续相中,在NR相中起补强作用;当SBR含量越小时,其相尺度越小,补强效果越显著。

为进一步定量表征NR/SBR并用胶的交联密度,采用橡胶交联状态方程计算其交联密度( $\rho$ )<sup>[13]</sup>:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c}$$

式中, $E$ 为1 Hz下的储能模量,由频率扫描得到; $R$ 为普适气体常数; $T$ 为温度; $\overline{M}_c$ 为网链平均相对分子质量。计算所得不同硫黄用量的NR/SBR并用胶的交联密度与NR/SBR并用比的关系见图3。

从图3可以看出:硫黄用量为0.75份时,由于未形成有效的交联网络,NR/SBR并用胶的交联密度随着NR/SBR并用比的增大而变化不大;硫

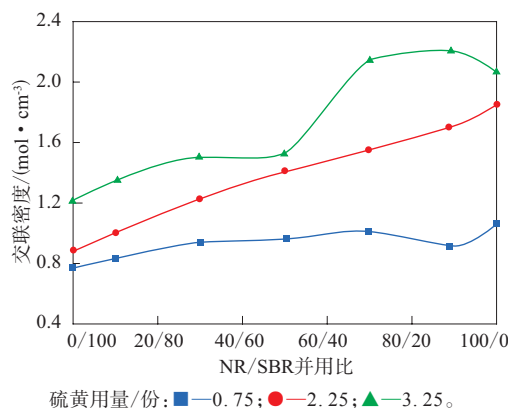


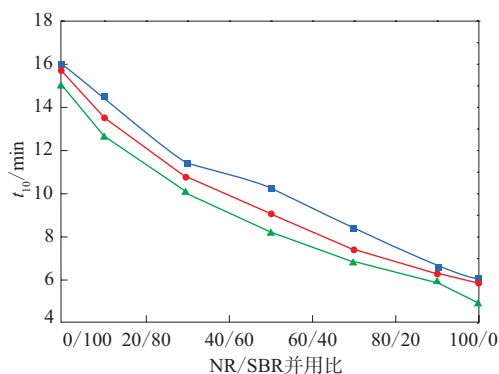
图3 NR/SBR并用胶的交联密度与NR/SBR并用比的关系

黄用量为2.25份时,有效交联网络形成,NR/SBR并用胶的交联密度随着NR/SBR并用比的增大而增大;硫黄用量为3.25份时,NR/SBR并用胶(NR/SBR并用比小于90/10)的交联密度随着NR用量的增大而增大,在NR/SBR并用比为70/30和90/10时较大。分析认为:硫黄用量增至3.25份时,NR/SBR并用比为70/30和90/10的NR/SBR并用胶中硫黄偏析于SBR相,SBR相富集大量的硫黄,交联密度较大;但因SBR用量较小,硫黄在其中达到饱和后分布于NR相,导致NR/SBR并用胶的交联密度高于NR的交联密度。

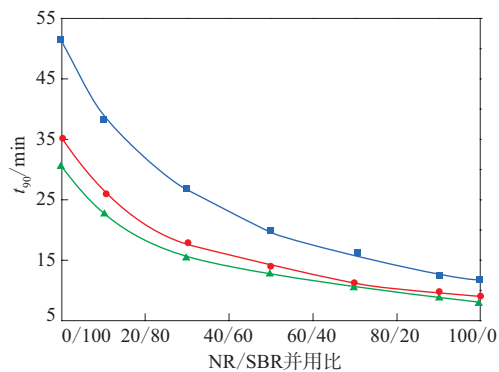
## 2.2 硫化特性

NR/SBR并用胶的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 与NR/SBR并用比的关系如图4所示。

从图4(a)可以看出:随着硫黄用量的增大,NR/SBR并用胶的 $t_{10}$ 呈缩短趋势;硫黄用量相同时,SBR的 $t_{10}$ 比NR的长,NR/SBR并用胶的 $t_{10}$ 随着NR/SBR并用比的增大而缩短。分析认为:NR富



(a)  $t_{10}$



(b)  $t_{90}$

注同图3。

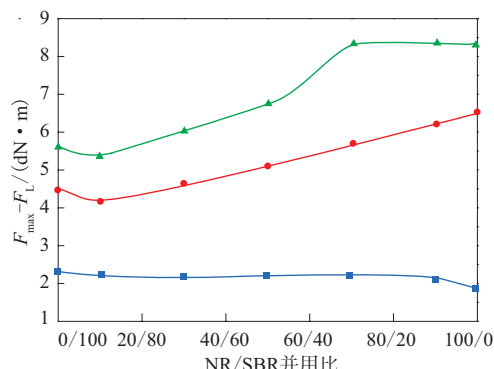
图4 NR/SBR并用胶的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 与NR/SBR并用比的关系

含双键,与硫黄反应性较好,与此同时,在NR/SBR并用胶中硫黄偏析于SBR相,SBR相的硫化反应速率加快。

从图4(b)可以看出:NR/SBR并用胶的 $t_{90}$ 呈现出与 $t_{10}$ 相同的变化规律,即随着硫黄用量的增大,NR/SBR并用胶的 $t_{90}$ 呈缩短趋势;硫黄用量相同时,随着NR/SBR并用比的增大,NR/SBR并用胶的 $t_{90}$ 缩短。

从图4(b)还可以看出,硫黄用量变化对NR的 $t_{90}$ 影响明显小于对SBR的 $t_{90}$ 影响,这是由于NR易于与硫黄反应。此外,NR/SBR并用比小于50/50时,NR/SBR并用胶的 $t_{90}$ 随着NR/SBR并用比的增大而急剧缩短;NR/SBR并用比大于50/50时,NR/SBR并用胶的 $t_{90}$ 随着NR/SBR并用比的增大呈缓慢缩短趋势。

$F_{\max} - F_L$ 可定性表征橡胶的交联密度。NR/SBR并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 与NR/SBR并用比的关系见图5。



注同图3。

图5 NR/SBR并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 与NR/SBR并用比的关系

从图5可以看出:硫黄用量为0.75份时,NR/SBR并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 几乎不随着NR/SBR并用比的增大而变化;硫黄用量为2.25份时,有效交联网络形成,NR/SBR并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 随着NR用量的增大基本呈线性增大趋势;硫黄用量为3.25份时,NR/SBR并用比为70/30的NR/SBR并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 达到最大值,这与交联密度的变化规律基本一致。

## 2.3 硬度

NR/SBR并用胶的邵尔A型硬度与NR/SBR并

用比的关系如图6所示。

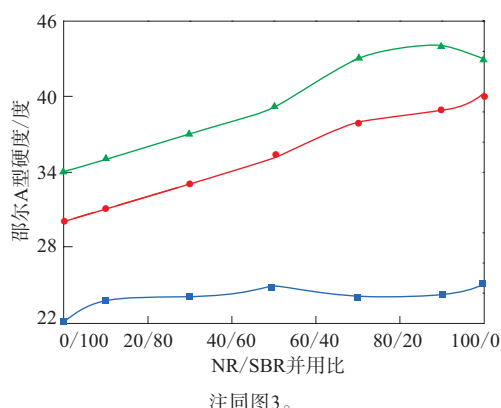


图6 NR/SBR并用胶的邵尔A型硬度与NR/SBR并用比的关系

从图6可以看出:当硫黄用量为0.75份时,NR/SBR并用胶的硬度随着NR/SBR并用比的增大基本保持不变,这是由于NR/SBR并用胶严重欠硫的缘故;当硫黄用量为2.25份时,NR/SBR并用胶的硬度随着NR/SBR并用比增大呈增大趋势;当硫黄用量为3.25份时,NR/SBR并用胶的硬度随着NR/SBR并用比的增大呈先增大后减小的趋势,且NR/SBR并用比为90/10时,过度硫化的SBR相以“增强微球”补强NR相,NR/SBR并用胶的硬度最大,这与交联密度试验结果相吻合。分析认为:当硫黄用量为0.75份时,NR/SBR并用胶欠硫,其硬度较低;硫黄用量为3.25份时,NR/SBR并用胶中硫黄偏析于SBR相,SBR为分散相时,硫黄在SBR相中达到饱和状态,而SBR相分布于NR相中,即SBR相过度硫化,NR相亦具有较高的交联程度,SBR相以硬度较大的状态分散在NR相中,使得NR/SBR并用胶的硬度大幅增大,SBR相尺寸越小,增硬效果越为显著。

### 3 结论

(1) 硫黄在NR/SBR并用胶中偏析于SBR相,

且在NR与SBR界面处可能存在共交联。

(2) NR/SBR并用胶的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 随着NR/SBR并用比的增大而缩短;硫黄用量为2.25份时,NR/SBR并用胶的交联密度和硬度随着NR/SBR并用比的增大而增大。

(3) 硫黄用量为3.25份时,过硫化的SBR相以“增强微球”在NR基体中起补强作用。

### 参考文献:

- [1] Qu L L, Huang G S, Nie Y J, et al. Strain-induced Crystallization Behavior of Natural Rubber and Trans-1,4-polyisoprene Crosslinked Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 1346-1354.
- [2] Vojislav J, Suzana S J, Jaroslava B S, et al. Composites Based on Carbon Black Reinforced NBR/EPDM Rubber Blends[J]. Composites Part B, 2013, 45: 333-340.
- [3] Slavisa J, Suzana S J, Gordana M, et al. The Properties of Composites Based on NR/CSM Rubber Blend and Waste Rubber Powder[J]. Composites Part B, 2016, 98: 126-133.
- [4] 马驹. NR/SBR复合材料结构与性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [5] 李旭. 天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [6] 段咏欣, 赵素合, 张韬毅, 等. 锡偶联SSBR/NR共混物的性能[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(6): 358-361.
- [7] 徐文总, 梁俐, 马德柱. NR/SBR并用胶的研究[J]. 轮胎工业, 2001, 21(2): 91-94.
- [8] 卢江荣, 韩飞雪, 闫普选, 等. NR/SBR并用胶撕裂性能和动态切割性能的研究[J]. 橡胶科技, 2013, 11(6): 22-25.
- [9] 郑鸿达, 罗冰吉, 李志君. 纳米三氧化二铝增强天然橡胶/丁苯橡胶并用胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(2): 134-138.
- [10] 施成旺, 孙树泉, 张继阳, 等. 顺丁橡胶/丁苯橡胶并用发泡材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 275-279.
- [11] 陈勇前, 何庆, 杨林, 等. 甲基乙基硅橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶在轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(3): 199-202.
- [12] 那洪东. 炭黑在混炼胶中的分散机理[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(10): 21-27.
- [13] 吴其桦, 张萍, 杨文君, 等. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 188-189.

收稿日期: 2020-05-26

## Study on Segregation Behavior of Sulfur in NR/SBR Blends

HAN Tinghui, LIU Hongxu, CHU Qing, SUN Chong, ZHUANG Tao

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

**Abstract:** Natural rubber (NR) /styrene-butadiene rubber (SBR) blends with common sulfur curing

system were prepared, and the segregation behavior of sulfur in the NR/SBR blends was studied. The results showed that, sulfur segregated in the SBR phase, and there might be co-crosslinking at the interface between NR and SBR. The  $t_{10}$  and  $t_{90}$  of the NR/SBR blends was shortened with the increase of the NR/SBR blending ratio. When the amount of sulfur was 2.25 phr, the crosslinking density and hardness of the NR/SBR blends increased with the increase of the NR/SBR blending ratio. When the amount of sulfur was 3.25 phr, the over-vulcanized SBR phase acted as the reinforcement microspheres in the NR matrix.

**Key words:** sulfur; segregation; NR; SBR; blend; crosslinking density; reinforcement

**瓦克推出针对聚碳酸酯基材的新型自粘型液体硅橡胶** 2020年10月19日, 瓦克化学股份有限公司(以下简称瓦克)在第83届中国国际医疗器械博览会和第30届中国国际医疗器械设计与制造技术展览会(CMEF & ICMD)上推出了针对聚碳酸酯(PC)基材的新型ELASTOSIL® LR 3178/40 CN自粘型液体硅橡胶。

随着医疗制品对于精度和密封性能要求的不断提升, 基于塑料+橡胶的产品设计越来越多地用于医疗行业。如以塑料为主体材料制成的呼吸面罩常在与皮肤接触的边沿采用硅橡胶。硅橡胶与塑料基材粘合的传统处理方式是先在塑料基材上刷底涂, 然后将硅橡胶与塑料基材粘合, 再进行烘烤固化。这样的工艺流程复杂, 制成品精度也较低, 同时底涂中往往含有有机溶剂, 不仅可能对使用者造成皮肤致敏风险, 而且会污染环境。使用瓦克新推出的ELASTOSIL® LR 3178/40 CN自粘型液体硅橡胶, 则可以简化硅橡胶与塑料粘合的工艺, 实现更安全、可靠的粘合。

ELASTOSIL® LR 3178/40 CN产品是一种双组分、铂金催化的加成型液体硅橡胶, 易着色、固化快速, 固化后呈半透明状态并具有优异的物理强度。该产品不含双酚A, 通过了ISO 10993生物相容性认证。ELASTOSIL® LR 3178/40 CN自粘型液体硅橡胶可与多种PC基材一次粘合固化成型, 且PC基材无需底涂处理, 即可实现优异的粘合效果, 同时ELASTOSIL® LR 3178/40 CN自粘型液体硅橡胶不粘附在模具内表面(硬化钢材质)上。ELASTOSIL® LR 3178/40 CN自粘型液体硅橡胶特别适用于注射成型工艺, 可用于生产医疗制品的主体结构和精密密封部件, 如呼吸面罩、阀门、隔膜、密封件和医疗器械手柄等。

CMEF & ICMD期间, 瓦克还展出了适用于伤口敷料及穿戴设备的高粘合力SILPURAN® 21XX系列硅凝胶。采用该系列产品的伤口敷料具有低致敏性和高透气性, 能为患者提供舒适的贴合和穿戴体验。SILPURAN® 21XX系列硅凝胶可使敷料轻柔而紧密地附着在皮肤上, 移除时避免了对开放性伤口的二次伤害, 其优异的生物相容性和舒适性使之成为高端伤口敷料的理想选择。尤其是SILPURAN® 2114和SILPURAN® 2122硅凝胶, 在延续了该系列产品所有特性的同时, 显著提高了粘合力。SILPURAN® 2114硅凝胶对不锈钢板的剥离力最低可达到 $137.8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , SILPURAN® 2122硅凝胶甚至可达到 $216.5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 为创新需求的伤口敷料、运动医疗和穿戴检测设备等提供更高粘合力材料。

(本刊编辑部 冯 涛)

**一种新型的硅橡胶炼胶工艺控制设备** 由江苏亨通电子线缆科技有限公司申请的专利(公布号 CN 110861235A, 公布日期 2020-03-06)“一种新型的硅橡胶炼胶工艺控制设备”, 涉及的硅橡胶炼胶工艺控制设备包括炼胶次数监测单元、冷却水水温监测单元和控制单元。该发明通过设置位置传感器监测入胶口的入胶实现对炼胶次数的监测, 即至少1个位置传感器的监测端朝向入胶口, 且位置传感器与控制单元电性连接; 通过监测冷却水出水管的温度实现对炼胶辊筒的温度监测, 即冷却水出水管中设有温度传感器, 且温度传感器与控制单元电性连接; 控制单元含有显示设备, 可以有效解决因炼胶次数和炼胶辊筒温度控制不当导致的硅橡胶制品不合格问题。

(本刊编辑部 赵 敏)