http://pmse.scu.edu.cn

基于一步法制备的高拉伸性二硫键交联环氧化天然橡胶

刘 杰，翟荣洋，孙 鹏，郭小仟，雷巍巍，施德安

(湖北大学 材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室 高分子材料湖北省重点实验室，湖北 武汉 430062)

摘要：目前，受共价交联点对橡胶分子链运动的限制，采用硫磺、过氧化物等硫化剂制备的橡胶存在断裂伸长率低的问题，难以应用于高度拉伸或高韧性需求的场合。文中通过一步法在橡胶中引入键能居于共价键和氢键之间的脂肪族二硫键作为交联剂，制备了二硫键交联的环氧化天然橡胶体系，研究了二硫键含量与环氧化天然橡胶物理力学性能之间的关系。研究表明，随二硫键交联剂含量增加，橡胶交联密度和弹性模量增大，溶胀比降低。同时，随二硫键交联点含量增加，抗蠕变能力增强，应力松弛变慢。加入1.8 phr小分子交联剂，橡胶拉伸强度达4.88 MPa，断裂伸长率达1065%。加入2.8 phr小分子交联剂，橡胶拉伸强度达5.29 MPa，断裂伸长率达842%。经过3次重复加工后，橡胶的拉伸强度均可达到3 MPa左右，断裂伸长率接近300%。

关键词：环氧化天然橡胶；脂肪族二硫键；一步法；高拉伸性

中图分类号：TQ332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)05-0047-11

橡胶以其独特的高弹性广泛应用于轮胎加工、密封装置、生物医用材料、减震材料及航空航天等诸多领域。通常，性能优异的橡胶材料离不开高效的交联体系。传统橡胶硫化工艺利用硫磺、过氧化物等硫化剂交联线型橡胶高分子长链，在橡胶基体中形成共价交联网络，赋予其良好的物理力学性能和回弹性，但是，硫化共价交联点对橡胶分子链运动的限制作用较强。通常而言，交联密度越大，橡胶弹性模量越高，断裂伸长率越低。目前文献中拉伸强度高于5 MPa的硫化橡胶断裂伸长率几乎均低于600%，难以应用于高拉伸或高韧性需求的场合[1, 2]。

受生物材料动态键能量耗散机制的启发，有学者引入键能较弱的氢键作为橡胶交联键，利用氢键断裂可重构特性弱化交联点对橡胶分子链运动的限制作用，以期制备具有高拉伸性的橡胶材料。Wang等[3]利用巯基与聚丁二烯双键之间的化学反应，分别在聚丁二烯中引入羧基或氨基，制备了仅靠氨基-羧基氢键交联的聚丁二烯弹性体，由于氨基-羧基氢键强度较低，其制备的弹性体拉伸强度不足1.2 MPa，断裂伸长率最高仅为400%。Liu等[4]在高顺式聚异戊二烯弹性体中引入三唑基团，构筑了以三唑氢键为交联点的橡胶体系，该体系中三唑氢键强度略高于氨基-羧基氢键，其制备的弹性体拉伸强度可达4.8 MPa，断裂伸长率可达900%。Wang等[5]在丁腈橡胶中引入2-脲基-4[1氢]-嘧啶酮基团，制备了含四重氢键交联点的橡胶弹性体，此类四重氢键键能较高，其制得的丁腈橡胶兼具良好的拉伸强度(4.77 MPa)和优异的断裂伸长率(1200%)。以上结果表明，氢键交联点对橡胶物理力学性能的作用极大程度受氢键自身强度的影响。通过在橡胶中引入键能较高的多重氢键作为交联点替代传统硫化共价键，可以使橡胶兼具优异强度和较高断裂伸长率。然而，上述研究均需预先对橡胶化学改性引入氢键官能团，过程复杂且需使用大量溶剂，工业实用价值较低。

环氧化天然橡胶(ENR)是对天然橡胶进行环氧

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0078
收稿日期：2024-04-16
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52003077)；广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金(20240002)
通讯联系人：施德安，主要从事高分子材料研究，E-mail：deanshi2012@yahoo.com

化改性制备的一种高性能橡胶，其既保留了天然橡胶的高弹性、高耐磨性及应力诱导结晶特性，又具有一定的极性和环氧基团的反应性，可用于汽车轮胎、阻尼减震及其他对耐油性和气密性等有特殊要求的制品[6, 7]。橡胶加工时一般采用硫磺或过氧化物作为交联剂，使橡胶体系形成三维网络结构。然而，硫磺交联的ENR耐老化性能差、压缩永久变形大，而过氧化物交联的ENR则存在焦烧安全性差和物理性能不佳等问题。由于ENR结构中含有环氧基团，可以与带羧基或氨基等基团的化合物发生化学反应，因此，近年来有关学者开发出许多ENR新型交联体系，如二胺/二酸类交联体系、不饱和羧酸金属盐交联体系等。Song等[8]合成了一系列不同链段长度和官能度的羧酸小分子，进而利用羧基与ENR的酯化反应，制备了羧基交联ENR体系，使橡胶具有优于硫磺硫化橡胶的抗热氧老化性能。Pire等[9]将ENR与二元酸混合形成“自交联共混物”，制备的ENR具有良好的物理力学性能，拉伸强度最高可达5 MPa。Wang等[10]利用聚乳酸的羧基与ENR环氧基团之间的酯化反应构筑了共价网络结构，进而引入了金属锌羧酸盐交联点，该ENR拉伸强度可达10 MPa。然而，受共价交联点对橡胶分子链的限制作用，以上新型交联体系制备的ENR断裂伸长率均较低，大多数不超过400%。为了弱化交联点对橡胶分子链运动的限制作用，Li等[11]制备了单一氢键交联的ENR/有机改性层状双氢氧化物体系，其断裂伸长率最高接近600%，由于氢键交联点强度较低，拉伸强度最优仅为2.8 MPa。

二硫键是一种可交换动态键，其键能居于共价键和氢键之间。通过在橡胶中引入二硫键作为交联点，利用其相比硫化共价键较弱的分子链限制作用，可以使橡胶材料兼具良好的拉伸强度和高拉伸性。目前，已有部分二硫键交联橡胶或聚氨酯弹性体方面的工作[12~14]。近来，二硫键作为交联剂也应用于ENR体系。Huang等[15]在环氧化天然橡胶/聚乳酸(30/70)共混体系中引入二硫键，制备了基于形状记忆功能的自修复弹性体，由于聚乳酸与环氧化天然橡胶可能存在一定程度的不相容问题，其材料最优拉伸强度仅为2.5 MPa。Imbernon等[16]在环氧化天然橡胶中引入固定含量的二硫键交联点，并与碳碳单键交联体系进行对比，研究了二硫键与碳碳单键对橡胶物理力学性能和可回收性能影响的差异。然而，该工作中二硫键含量较高，其制备的含二硫交联键的橡胶断裂伸长率最高仅为450%。Cheng等[17]在环氧天然橡胶中同时引入0.3 phr硫磺和1.6 phr二硫交联剂，该橡胶拉伸强度可达9 MPa，断裂伸长率可达640%，由于该体系保留了部分硫化共价键，无法完全避免硫化交联点对分子链运动的强限制作用，其制备的橡胶断裂伸长率相比纯硫化交联橡胶而言，提升程度有限。因此，以上研究虽然一定程度上实现了二硫键交联ENR的制备，但是，受体系中二硫键含量及其他种类交联键的影响，制得的ENR断裂伸长率依然较低。因此，系统研究二硫键含量与橡胶强度、断裂伸长率之间的关系，实现简单易行的高强韧橡胶材料的制备，具有重要的现实意义。

本文利用一步热压法，以环氧度为50%的ENR为基体，以含脂肪族二硫键的3,3'-二硫代二丙酸(3,3'-Dithiodipropionic acid，DA)为交联剂，利用羧基与环氧基之间的酯化反应，在ENR体系中引入脂肪族二硫键交联点，研究了脂肪族二硫键含量与ENR橡胶拉伸强度、断裂伸长率等物理力学性能之间的关系，为制备兼具工业操作简单和较高断裂伸长率的橡胶材料提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

ENR (环氧度50%，$\overline{M}_n$=1.55×10^6)：中国热带农业科学院农产品加工研究所；3,3'-二硫代二丙酸(DA)：安耐吉/安徽泽升科技有限公司；1,2-二甲基咪唑(1,2- Dimethylimidazole，DMI)：麦克林；氯化铜($CuCl_2$)、丙酸(Propionic acid，PA)：上海阿拉丁；甲苯：昆山试剂有限公司。

1.2 实验过程

样品制备路线图如Fig.1所示，实验配方见Tab.1。其中，DA添加量依据环氧/小分子二元羧酸化合物的比值分别为100，75，50，25和12.5计算，具体为每100 phr ENR生胶中DA添加量为1.4 phr，1.8 phr，2.8 phr，5.5 phr和11 phr。DMI作为环氧基团和羧基酯化反应的促进剂，添加量为DA羧基含量的50%。$CuCl_2$作为脂肪族二硫键交换的催化剂，添加

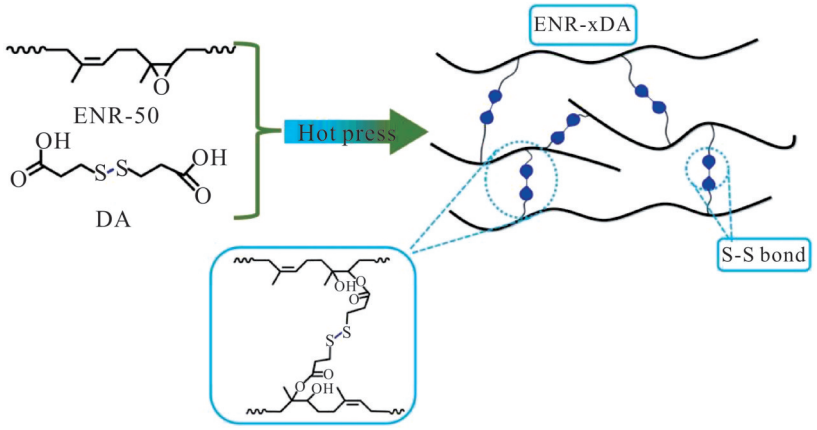


Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of ENR-xDA

Tab. 1 Experimental formula

Sample	ENR/phr	DA/phr	PA/phr	DMI/phr	$CuCl_2$/phr
ENR-0DA	100	0		0	
ENR-1.4DA	100	1.4		0.64	0.2
ENR-1.8DA	100	1.8		0.82	0.2
ENR-2.8DA	100	2.8		1.28	0.2
ENR-5.5DA	100	5.5		2.51	0.2
ENR-11DA	100	11		5.02	0.2
ENR-7.8PA	100		7.8	5.02	0.2

量相比橡胶为0.2 phr。将原料加入开炼机，薄通混合均匀，在平板硫化机10 MPa条件下进行硫化成型制样。硫化时间T_{c90}用无转子硫化仪进行测试，硫化温度取165 ℃，制得的样品简称ENR-xDA。其中，x代表体系中加入x phr（相比ENR橡胶）DA。ENR-0DA代表没有加入DA的对照空白样，ENR-7.8PA代表加入7.8 phr PA小分子对照样，其羧基添加量与ENR-11DA体系相同。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：通过FT-IR对样品进行结构表征。测试时，样品制成薄膜，使用衰减全反射模式（ATR），分辨率4 cm^{-1}，扫描范围是4000~500 cm^{-1}，扫描次数32次。

1.3.2 交联密度测试：交联密度的测定参考相应文献，利用溶胀平衡法进行[18]。取质量为m_0 (约0.5 g)的橡胶放入甲苯溶液中，使其溶胀72 h达到溶胀平衡，之后快速擦去样品表面的溶剂，立即称量得质量m_1。最后，将样品在真空烘箱中80 ℃烘干36 h，后称得质量为m_2。利用式(1)计算溶胀比(R)，利用式(2)计算溶胶份数(W)

$$R=\frac{m_1-m_2}{m_2} \tag{1}$$

$$W=\frac{m_0-m_2}{m_0} \tag{2}$$

溶胀橡胶的体积分数(V_r)按式(3)计算

$$V_r=\frac{m_0(1-\alpha)/\rho_r}{m_0(1-\alpha)/\rho_r+(m_1-m_2)/\rho_s} \tag{3}$$

交联密度 (V_e)按式(4)计算[19]

$$V_e=\frac{\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2}{V_s(V_r^{1/3}-V_r/2)} \tag{4}$$

式中：α——溶胀过程橡胶的质量损失分数；ρ_r——橡胶密度；ρ_s——甲苯溶剂的密度；V_s——溶剂的摩尔体积（甲苯：106.5 cm^3/mol）；χ——ENR和甲苯的相互作用参数（ENR-甲苯体系取值0.341）[20]。

1.3.3 热性能分析：采用Q2000差示扫描量热仪

Tab. 2 Vulcanization characteristic parameters of ENR-xDA at 165 ℃

Sample	T_{c10}/min	T_{c90}/min	M_L/(dN·m)	M_H/(dN·m)
ENR-1.4DA	4.18	29.42	0.51	4.67
ENR-1.8DA	4.03	29.21	0.47	5.28
ENR-2.8DA	3.50	25.27	0.42	6.85
ENR-5.5DA	3.72	27.48	0.39	10.24
ENR-11DA	3.96	30.57	0.30	14.27

（DSC）在氮气氛围下，温度范围为－70~100 ℃，升温速率为5 ℃/min，样品质量为10 mg左右。TG分析在氮气氛围下，温度范围为30~800 ℃，升温速率为10 ℃/min，样品质量为10 mg左右。

1.3.4 力学性能测试：使用英斯特朗公司生产的68TM-10型电子万能试验机，测试标准ISO37-2005。测试速度为500 mm/min，原始标距20 mm，测试温度为25 ℃，每组测试5个样品。弹性模量取拉伸曲线应变范围1%~5%的斜率。利用式(5)计算断裂韧性W，即得拉伸样品断裂时所作的功

$$W = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon_0} \sigma \mathrm{d}\varepsilon \tag{5}$$

式中：ε——应变；σ——应力[21]。

1.3.5 蠕变、应力松弛测试：使用型号为TA DHR-2的流变分析仪进行测试。蠕变实验的恒定应力为0.15 MPa。测试前在170 ℃恒温放置5 min。应力松弛测试温度条件为150 ℃，160 ℃，170 ℃，180 ℃和190 ℃。测试时，恒定变形为5 %后保持加载状态，记录不同温度时应力随时间的变化情况。

1.3.6 可塑性试验：将橡胶片剪碎，之后在165 ℃，10 MPa下热压20 min，再对回收后的橡胶样品进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 ENR-xDA结构分析

Fig.2为165 ℃时ENR-xDA扭矩随时间变化图。没有添加DA的ENR-0DA样品在165 ℃时扭矩保持不变。体系加入DA后，DA小分子羧基与环氧化天然橡胶中环氧基团发生反应，扭矩逐步提升。其中，最高转矩（M_H）随DA添加量的增加而上升。当扭矩达到平衡后，ENR-11DA扭矩数值最高。各样品扭矩参数如Tab.2所示。

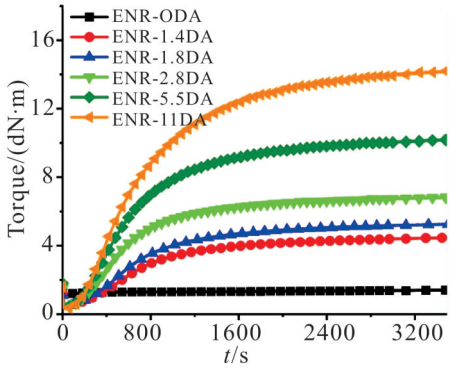


Fig. 2 Curing curves of ENR-xDA at 165 ℃

Fig.3(a)为DA，ENR-0DA，ENR-11DA的红外光谱图。从图中可以看出，DA在1693 cm^{-1}处出现C=O的伸缩振动峰。当DA羧基与ENR环氧基团发生酯化反应后，C=O的伸缩振动峰由1693 cm^{-1}移动至1720 cm^{-1}处，如Fig.3(a)红线所示[22]。随着酯化反应的进行，ENR-11DA在3440 cm^{-1}处出现新的羟基吸收峰。反应过程中，ENR中环氧基团被消耗，其在875 cm^{-1}处的环氧非对称伸缩振动峰逐步减弱，证明DA与ENR反应成功进行[23]。Fig.3(b)为ENR-xDA样品的红外光谱图。随着DA含量增加，ENR-xDA在1720 cm^{-1}处的羰基峰和3440 cm^{-1}处的羟基振动峰均逐渐增强。随着环氧官能团不断消耗，ENR在875 cm^{-1}处的环氧特征峰逐步减弱。

为了探究二硫键对ENR-xDA结构的影响，本文制备了不含二硫键的ENR-7.8PA对比样，该体系的羧基添加量与ENR-11DA体系相同。Fig.4(a)为ENR-0DA，ENR-7.8PA和ENR-11DA扭矩随时间变化图。ENR-0DA无化学交联网络，其扭矩随时间变化不明显。当体系引入二硫键后，ENR-11DA扭矩随时间延长显著增加，而不含二硫键的ENR-7.8PA

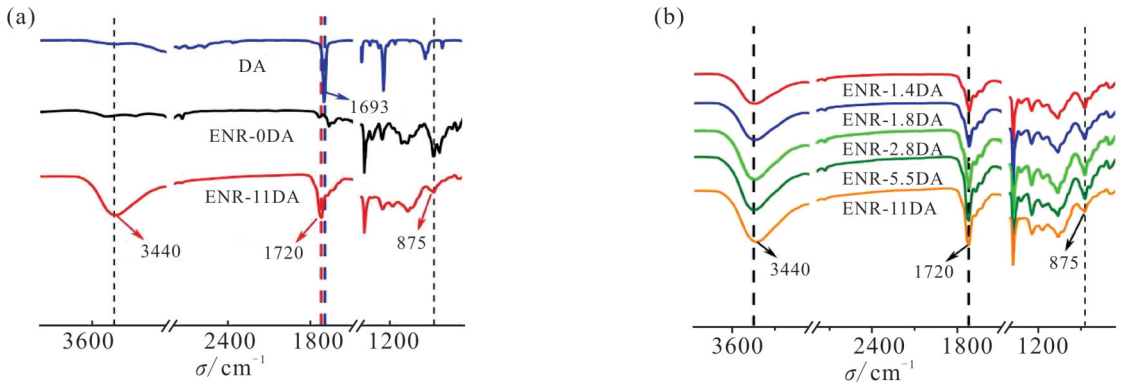


Fig. 3 FT-IR spectra of DA and ENR-xDA

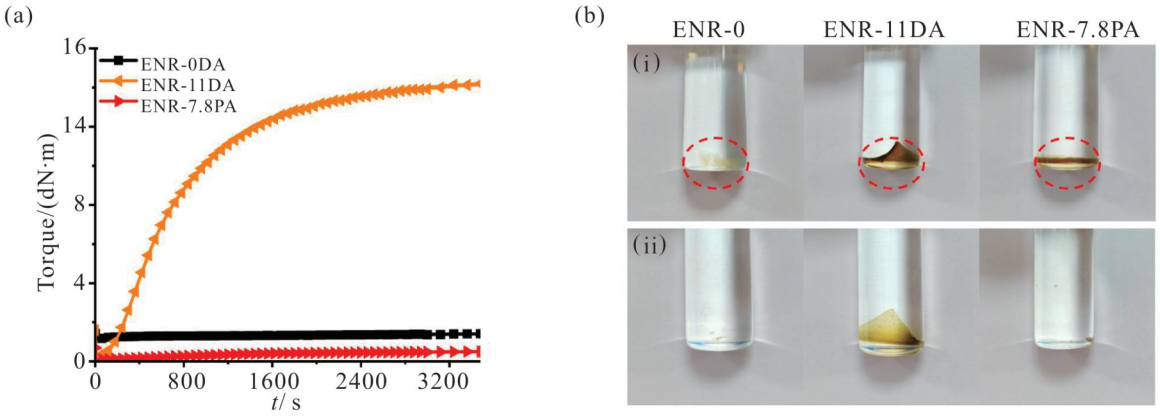


Fig. 4 (a) Curing curves of ENR-0DA, ENR-11DA and ENR-7.8PA at 165 ℃; (b) diagram of swelling equilibrium of ENR-0DA, ENR-7.8PA and ENR-11DA in toluene

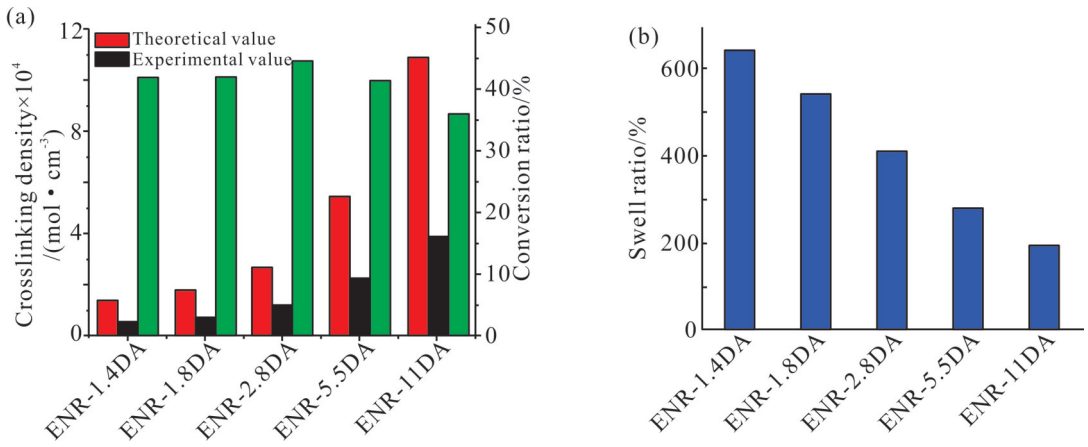


Fig. 5 (a) Comparation of crosslinking density in theoretical and experimental value; (b) swell ratio of ENR-xDA

扭矩几乎不随时间变化，呈现与ENR-0DA类似的行为。Fig.4(b)为ENR-0DA，ENR-7.8PA和ENR-11DA平衡溶胀图。ENR-0DA无化学交联，静置于甲苯中2 h即可完全溶解。当体系中引入二硫键后，ENR-11DA于甲苯中浸泡72 h仅能达到溶胀平衡，证明该体系中橡胶分子链之间存在交联点。ENR-7.8PA不含二硫键，其在甲苯中的溶解行为与ENR-0DA类似，静置于2 h左右即可溶解完全。以上结果证明了二硫键对ENR-xDA交联网络的贡献。

Fig.5(a)为ENR-xDA理论交联密度与平衡溶胀法测定的实际交联密度（数据见Tab.3）对比图。ENR-0DA无化学交联网络，完全溶解于甲苯溶剂。当体系中引入二硫键时，ENR-xDA橡胶分子链之间形成了二硫键交联点。理论上，如果DA与ENR反应完全，ENR-xDA体系的交联密度将由1.355×10^{-4} mol/cm^{3}增加至10.842×10^{-4} mol/cm^3。平衡溶胀法测试结果表明，随着DA添加量增加，二硫键交联点密度增大，但均低于理论值。计算结果表明，DA在所

Tab. 3 Crosslinking density structure parameters of ENR-xDA

Sample	Crosslinking density×10^4/(mol·cm^{-3})		Conversion ratio/%	Swelling ratio/%	Solvent fraction /%
	Theoretical value	Experimental value			
ENR-1.4DA	1.355	0.57	42	644	7.62
ENR-1.8DA	1.807	0.76	42	545	3.53
ENR-2.8DA	2.710	1.21	45	414	1.90
ENR-5.5DA	5.421	2.26	42	282	0.75
ENR-11DA	10.842	3.91	36	196	0.47

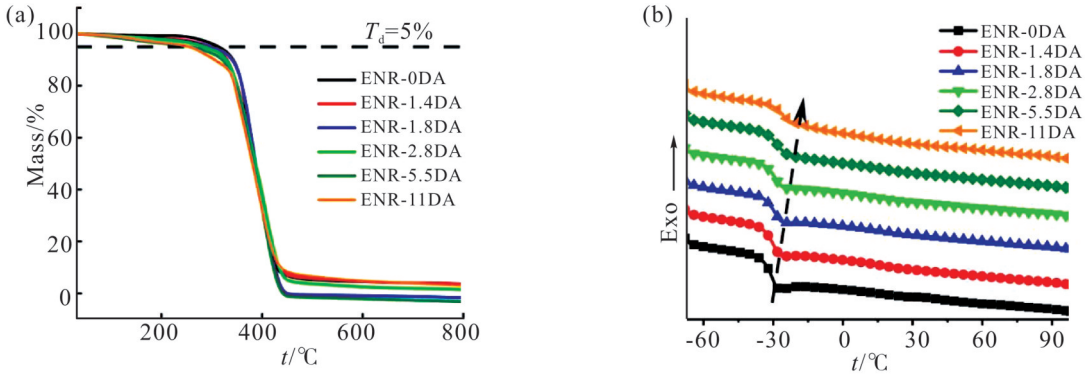


Fig. 6 (a) TGA and (b) DSC curves of ENR-xDA at different temperatures

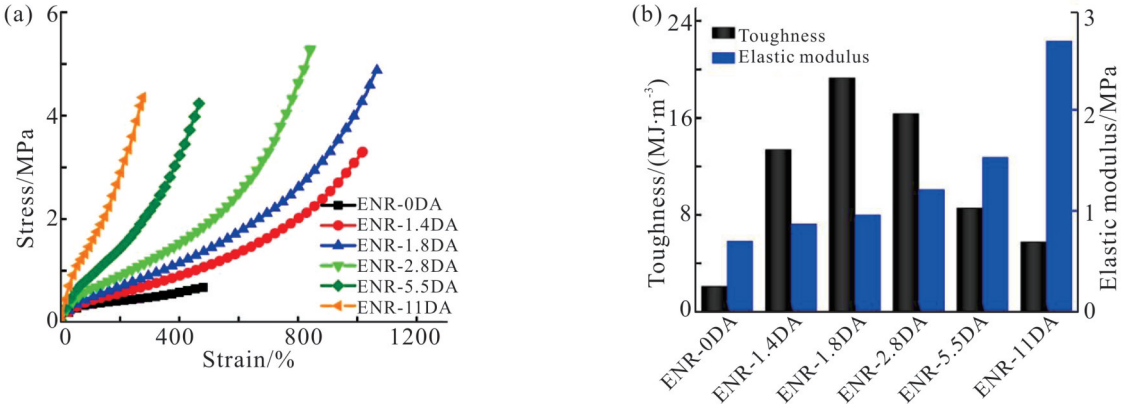


Fig. 7 (a) Stress-strain curves of ENR-xDA; (b) toughness and elastic modulus of ENR-xDA

有体系的参与反应率均为40%左右。随交联密度增加,ENR-xDA的溶胀比逐步降低(Fig.5(b))。

2.2　ENR-xDA热性能及物理力学性能研究

ENR-xDA的TG和DSC分析结果如Fig.6所示。从Fig.6(a)可以看出,ENR-xDA失重主要发生在250～450 ℃之间。引入二硫键之后,体系的起始分解温度随二硫键含量的增加略有降低,说明DA的引入在一定程度上降低了ENR的热稳定性。但是,整体而言,降低程度不大。Fig.6(b)的DSC分析结果显示,ENR-xDA的T_g随DA添加量的增加呈逐渐上升的趋势,说明二硫键一定程度上限制了ENR的链段运动。

Fig.7(a)为ENR-xDA的应力-应变曲线。从图中可以看出,不添加DA时,ENR-0DA弹性模量(0.69 MPa)和拉伸强度较低(0.67 MPa)。引入二硫键后,样品的拉伸强度、断裂韧性和弹性模量都明显增大(Fig.7(b)和Tab.4)。添加1.8 phr DA时,ENR-1.8DA的拉伸强度约为5 MPa,断裂伸长率大于1000%,相比空白样分别提高了6.3倍和1.2倍。当DA添加量为2.8 phr时,ENR-2.8DA的拉伸强度高达5.29 MPa,断裂伸长率为842%,相比空白组分别提高了6.9倍和0.8倍。以上结果表明,DA能够有效交联ENR。通过调控二硫键交联点含量,可以调整ENR的拉伸强度和断裂伸长率,获得兼具优异拉伸强度和高拉伸性的橡胶材料。

利用橡胶状态方程$E=3\frac{\rho RT}{\overline{M}_c}$可对弹性模量进行换算,得到交联点间的平均分子量,结果如Tab.4所示。式中:E——橡胶弹性模量;ρ——橡胶密度;R——热力学常数;T——测试温度;$\overline{M}_c$——交联点间的平均分子量。随DA含量增加,ENR-xDA的$\overline{M}_c$逐渐减少,证明其交联密度逐渐增大,该结果与Fig.5(a)交联密度测试结果一致。外力作用下,二硫键交联点含量越高,橡胶抵抗变形能力越强,弹性模量随之增加。

2.3　二硫键动态行为研究

Tab. 4　Mechanical properties data of ENR-xDA

Sample	Elongation at break/%	Tensile strength /MPa	Stress at 200% strain /MPa	Elastic modulus /MPa	Fracture toughness /(MJ·m^{-3})	$\overline{M}_c$
ENR-0DA	478	0.67	0.42	0.69	2.1	11100
ENR-1.4DA	1017	3.30	0.57	0.87	13.38	8804
ENR-1.8DA	1065	4.88	0.69	0.96	19.39	7979
ENR-2.8DA	842	5.29	0.89	1.21	16.35	6330
ENR-5.5DA	466	4.24	1.44	1.53	8.55	5006
ENR-11DA	276	4.37	2.87	2.68	5.76	2858

note: $\overline{M}_c$ is average molecular weight of rubbers between crosslinks

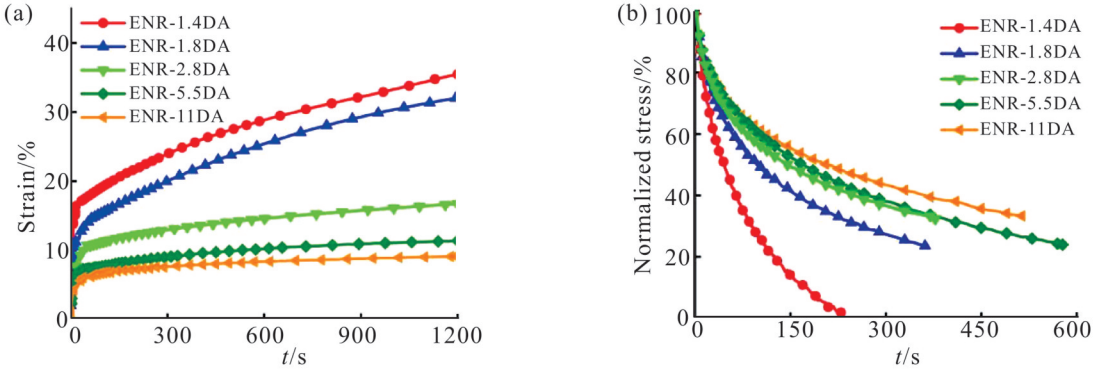


Fig. 8　(a) Creep behavior of ENR-xDA at 170 °C and 0.15 MPa; (b) stress relaxation of ENR-xDA at 190 °C

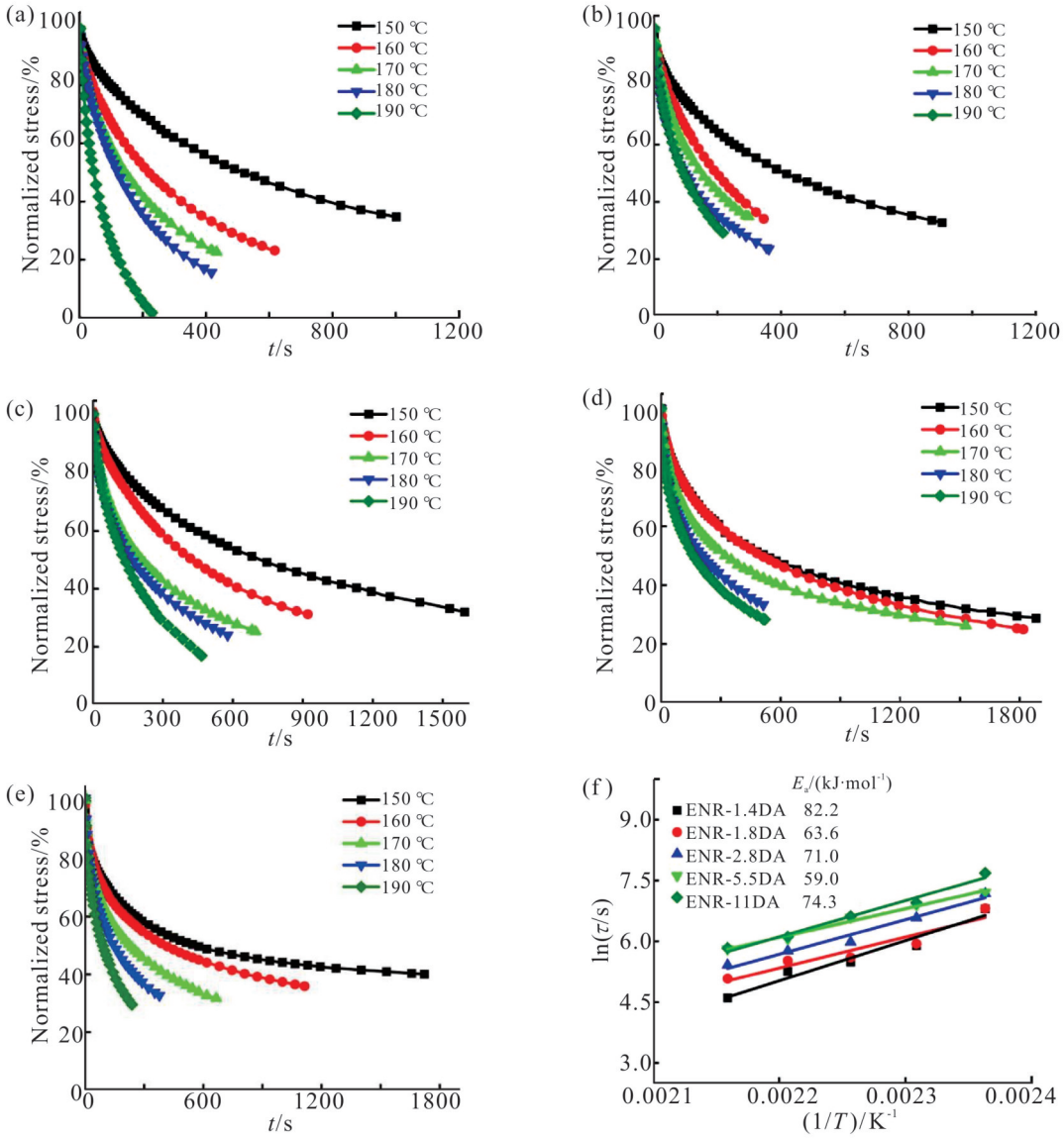


Fig. 9 Stress relaxation of ENR-xDA at different temperatures: (a) ENR-1.4DA; (b) ENR-1.8DA; (c) ENR-2.8DA; (d) ENR-5.5DA; (e) ENR-11DA; (f) ln τ-1/T curves and E_a of ENR-xDA according to Arrhenius equation

ENR-xDA的蠕变结果如Fig.8(a)所示。在0.15 MPa应力条件下，所有样品均呈现弹性响应，且起始应变随二硫键含量增加而减小。加入1.4 phr DA，样品起始应变为16%。随二硫键交联点含量增加，体系交联密度增大，抗蠕变能力增强。当DA添加量为11 phr时，样品起始应变仅为7%。随等待时间延长，高温时部分二硫键遭到破坏，橡胶分子链发生滑移，导致应变随时间延长逐渐增加。Fig.8(b)为ENR-xDA在190 ℃的应力松弛行为。可以看出，由于高温时部分二硫键遭到破坏，其对橡胶分子链运动的限制作用减弱，使橡胶分子链在一定程度上发生滑移，进而释放应力。随二硫键交联点含量增加，应力松弛变慢。

ENR-xDA在不同温度的应力松弛行为如Fig.9所示。可以看出，所有体系应力松弛速率均随温度升高而加快。在恒定应变条件下，温度越高，二硫键破坏速度越快。根据各样品在高温时的应力松弛行为，本文结合Arrhenius公式$\tau(t)=\tau_0\exp(\frac{E_a}{RT})$，以松弛时间($\tau$)对测试温度进行线性拟合，得到二硫键交联

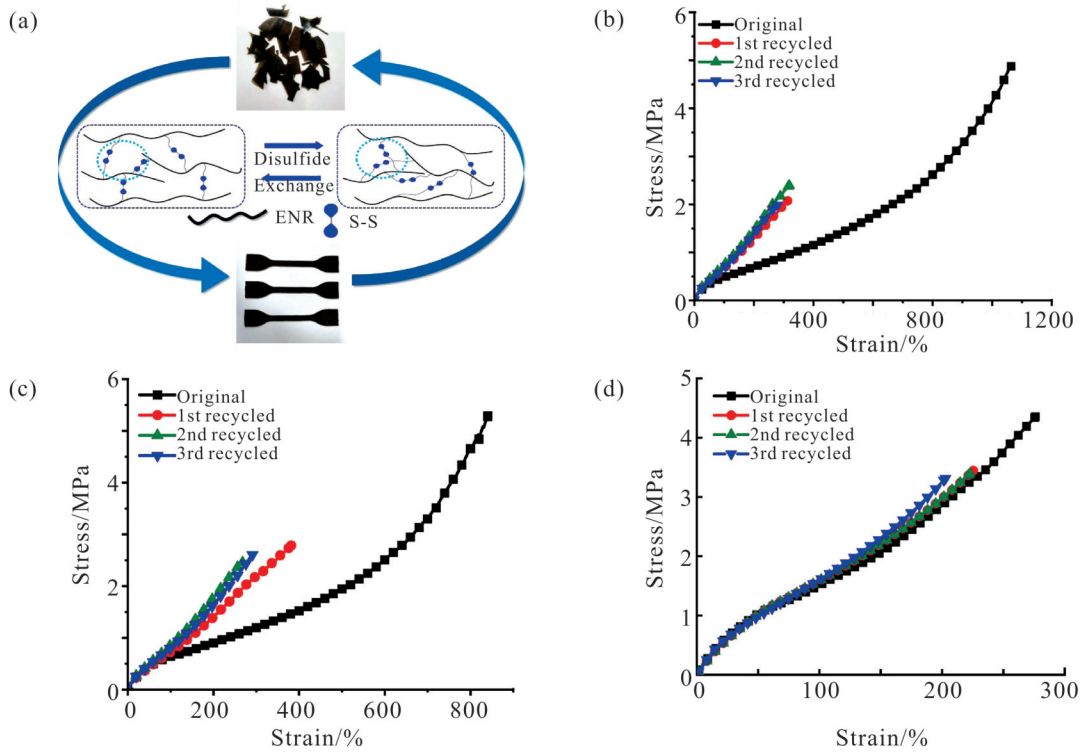


Fig. 10 (a) Network structure rearrangement diagram of disulfide exchange reaction; stress-strain curves of ENR-xDA before and after repeated processing ((b): ENR-1.8DA; (c): ENR-2.8DA; (d): ENR-11DA)

点的活化能(E_a),结果如Fig.9(f)所示[24, 25]。可以看出,二硫键交联点E_a在59~83 kJ/mol之间,该值与文献报道一致[26]。

2.4 可重复加工性研究

由于二硫键在高温时可交换,本文报道的ENR-xDA具有一定的可重复加工性。将ENR-xDA剪碎后在165 ℃,10 MPa下热压20 min,多次加工依然可得表面光滑的样品,如Fig.10(a)所示。Fig.10(b),Fig.10(c)和Fig.10(d)分别为ENR-1.8DA,ENR-2.8DA和ENR-11DA重复加工3次的应力-应变曲线。经过3次重复加工后,ENR-1.8DA,ENR-2.8DA和ENR-11DA拉伸强度均可达到3 MPa左右,断裂伸长率接近300%。

3 结论

本文采用一步法在橡胶中引入可动态交换的脂肪族二硫键作为交联点,制备了仅靠二硫键交联的橡胶体系。研究表明,随DA添加量增加,橡胶扭矩增大,交联密度增大,溶胀比逐步降低。同时,随着交联密度的增加,橡胶的弹性模量增大,抗蠕变能力增强,应力松弛变慢。当DA添加量为1.8 phr时,橡胶的拉伸强度达4.88 MPa,断裂伸长率可达1065%。当DA添加量为2.8 phr时,橡胶的拉伸强度达5.29 MPa,断裂伸长率为842%。经过3次重复加工后,ENR-1.8DA,ENR-2.8DA和ENR-11DA拉伸强度均可达到3 MPa左右,断裂伸长率接近300%。研究结果可为制备兼具工业操作简单、高强度、可高度拉伸的橡胶材料提供参考。

参考文献:

[1] Nabil H, Ismail H, Azura A R. Optimization of accelerators on curing characteristics, tensile, and dynamic mechanical properties of (natural rubber)/(recycled ethylene-propylene-diene-monomer) blends[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2025, 21: 79-88.

[2] Yang Y, Xia Z, Huang L, *et al*. Renewable vanillin-based thermoplastic polybutadiene rubber: high strength, recyclability, self-welding, shape memory, and antibacterial properties[J]. ACS

Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 47025-47035.

[3] Wang D, Guo J, Zhang H, *et al*. Intelligent rubber with tailored properties for self-healing and shape memory[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 12864-12872.

[4] Liu J, Liu J, Wang S, *et al*. An advanced elastomer with an unprecedented combination of excellent mechanical properties and high self-healing capability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 25660-25671.

[5] Wang W, Zhang W, Liu Z, *et al*. Towards a tough reprocessable and self-healable acrylonitrile-butadiene rubber based on strong hydrogen bonding interactions[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9: 6241-6250.

[6] Zhou W, Gao X, Li J, *et al*. Robust, tough, ultra-low-creep and reprocessable rubber enabled by weak supramolecular-interaction-dominated yet strong covalent-bond-assisted reverse design paradigm[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13: 1746-1754.

[7] 余尧, 段雯雯, 张俊毅, 等. 环氧化天然橡胶在制备天然橡胶/炭黑/碳纳米管复合材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 27-33.
Yu Y, Duan W W, Zhang J Y, *et al*. Application of epoxidized natural rubber in the preparation of natural rubber/carbon black/carbon nanotubes composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(12): 27-33.

[8] Song W, Wang Z, Xing Y, *et al*. Green and catalyst-free cross-linking of bio-based elastomers toward robust, reprocessable abilities and improved thermal aging resistance enabled by *β*-hydroxyl esters[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 2784-2796.

[9] Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, *et al*. Epoxidized natural rubber/dicarboxylic acid self-vulcanized blends[J]. Polymer, 2010, 51: 5903-5909.

[10] Wang J, Su T, Zhuang W, *et al*. Dynamic interfacial cross-linking polymer blends with fiber-like phase structure by recycling[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2100631.

[11] Li J, Zhang P, Chen L, *et al*. Strong, tough and healable elastomer nanocomposites enabled by a hydrogen-bonded supramolecular network[J]. Composites Communications, 2020, 22: 100530.

[12] Jiang J, Zhai J, Chen Y, *et al*. A novel reprocessable chloroprene rubber based on dynamic disulfide metathesis[J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2024, 15: 42-61.

[13] 晏文康, 万里鹰, 李钰, 等. 基于双硫键自修复交联聚氨酯脲的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(9): 135-143.
Yan W K, Wan L Y, Li Y, *et al*. Preparation and performance of self-healing cross-linked polyurethane urea based on disulfide bond[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(9): 135-143.

[14] 张阳, 周雨琪, 段文鹏, 等. 硬段结构对含二硫键自修复聚氨酯性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(4): 8-16.
Zhang Y, Zhou Y Q, Duan W P, *et al*. Effect of hard segment structure on properties of self-healable polyurethane containing disulfide bonds[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(4): 8-16.

[15] Huang J, Gong Z, Chen Y. A stretchable elastomer with recyclability and shape memory assisted self-healing capabilities based on dynamic disulfide bonds[J]. Polymer, 2022, 242: 124569.

[16] Imbernon L, Oikonomou E K, Norvez S, *et al*. Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo-activated disulfide rearrangements[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 4271-4278.

[17] Cheng B, Lu X, Zhou J, *et al*. Dual cross-linked self-healing and recyclable epoxidized natural rubber based on multiple reversible effects[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 4443-4455.

[18] Flory P J, Rehner J J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11: 521-526.

[19] Flory P J. Statistical mechanics of swelling of network structures [J]. The Journal of Chemical Physics, 1950, 18: 108-111.

[20] Liu J, Guo X, Zhai R, *et al*. A highly stretchable disulfide-crosslinked epoxidized natural rubber by one-step method [J]. Polymer, 2024, 315: 127842.

[21] Meyers M A, McKittrick J, Chen P Y. Structural biological materials: critical mechanics-materials connections[J]. Science, 2013, 339: 773-779.

[22] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al*. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334: 965-968.

[23] Liu Y, Tang Z, Wu S, *et al*. Integrating sacrificial bonds into dynamic covalent networks toward mechanically robust and

malleable elastomers[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8: 193-199.

[24] Matsumoto K, Endo T. Confinement of ionic liquid by networked rolymers based on multifunctional epoxy resins[J]. Macromolecules, 2008, 41: 6981-6986.

[25] Wang D, Zhang H, Cheng B, *et al*, Dynamic cross- links to facilitate recyclable polybutadiene elastomer with excellent toughness and stretchability[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54: 1357-1366.

[26] Ma Z, Wang Y, Zhu J, *et al*. Bio- based epoxy vitrimers: reprocessibility, controllable shape memory, and degradability [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55: 1790-1799.

A Highly Stretchable Disulfide Bond-Crosslinked Epoxidized Natural Rubber Through One-Step Method

Jie Liu, Rongyang Zhai, Peng Sun, Xiaoqian Guo, Weiwei Lei, De'an Shi

(*School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei Key Laboratory of Polymer Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

ABSTRACT: At present, rubbers crosslinked with vulcanizing agents such as sulfur or peroxides generally exhibit low elongation at break due to the restriction effect of the covalent cross-linking points on the movement of rubber molecular chains, which makes them difficult to be applied at large strain conditions. In this paper, exchangeable aliphatic disulfide bonds, the bond energy of which is between covalent bonds and hydrogen bonds, were introduced into rubbers as vulcanizing agent by one- step method. The relationship between the content of disulfide bonds and the mechanical properties of epoxidized natural rubber was studied. The study reveals that increasing disulfide content substantially increases the crosslinking density and elastic modulus of rubbers while suppressing their swelling ratio. Enhanced disulfide crosslinking networks demonstrates significantly improvements in creep resistance and delayed stress relaxation dynamics. With 1.8 phr crosslinker dosage, the rubber exhibits a tensile strength of 4.88 MPa with exceptional elongation at break (1065%). Increasing the crosslinker dosage to 2.8 phr further boosts the tensile strength to 5.29 MPa while maintaining substantial ductility (842% elongation at break). Remarkably, after three reprocessing cycles, the rubbers retain the tensile strength around 3 MPa and the elongation at break close to 300%. These findings demonstrate the potential of disulfide-crosslinked rubber systems in balancing mechanical performance and sustainable reprocessing capabilities.

Keywords: epoxidized natural rubber; aliphatic disulfide bonds; one-step method; excellent stretchability