

应用理论

硫化温度对天然橡胶/顺丁橡胶/反式丁戊橡胶并用胶性能的影响

王浩^{1,2,3}, 李兰阁^{2,3}, 王日国^{2,3}, 栾波^{1,2}

(1. 山东京博控股集团有限公司, 山东 滨州 256500; 2. 山东华聚高分子材料有限公司, 山东 滨州 256500; 3. 山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 山东 滨州 256500)

摘要: 研究硫化温度对天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)/反式丁戊橡胶(TBIR)并用胶(并用比35/45/20)性能的影响, 并与NR/BR并用胶(并用比为45/55)进行对比。结果表明: 随着硫化温度由140 °C升至180 °C, NR/BR和NR/BR/TBIR胶料的硫化曲线平坦性变差, t_{10} 和 t_{90} 明显缩短, 交联密度降低; NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的硬度和定伸应力降低, 拉伸伸长率提高, 撕裂强度变化不大, 回弹值略有减小, 压缩温升略有升高; 在较宽的硫化温度范围内, TBIR可明显改善NR/BR并用胶的相容性和耐疲劳性能。

关键词: 天然橡胶; 顺丁橡胶; 反式丁戊橡胶; 硫化温度; 相容性; 耐疲劳性能

中图分类号: TQ332; TQ333

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)01-0019-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.01.0019



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是综合性能优异且用量最大的橡胶品种。顺丁橡胶(BR)是用量第二大的合成橡胶品种, 具有优异的耐疲劳性能、耐磨性能和弹性。NR/BR并用胶广泛应用于轮胎和非轮胎橡胶制品^[1-5]。研究^[6-8]表明, NR与BR并用时的相容性和共硫化性一般, 炭黑易分散在BR相区, 而并用橡胶/填料复合材料的相容性、共硫化特性和填料分散性是影响其使用性能的关键因素。

反式丁戊橡胶(TBIR)是一种性能优异的功能型橡胶新材料, 分子由高反式-1,4-丁二烯和异戊二烯结构单元组成。研究^[9-16]表明, TBIR可以明显改善NR与BR的相容性、共硫化性和填料分散性, 赋予NR/BR并用胶更优异的性能。

硫化工艺是影响橡胶制品使用性能的关键工艺因素。本工作研究硫化温度对NR/BR/TBIR并用胶性能的影响, 以期高性能橡胶制品的开发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR WF, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; BR, 牌号9000, 中国石化齐鲁石化分公司产品; TBIR, 牌号2259, 山东华聚高分子材料有限公司产品; 炭黑N330, 美国卡博特公司产品。

1.2 试验配方

试验配方(用量/份)为: NR/BR/TBIR 35/45/20或NR/BR 45/55, 炭黑N330 50, 炭黑分散剂 3, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 1.5, 防老剂4020 3, 防老剂RD 1.5, 环保芳烃油 6, 硫黄 1.6, 促进剂TBBS 0.8。

1.3 试样制备

胶料采用美国FARREL公司生产的BR1600型密炼机和MM150×300VF型开炼机进行混炼。一段混炼转子转速为70 r·min⁻¹, 密炼室初始温度为

基金项目: 国家重点研发计划项目(SQ2022YFB3700063); 山东省重大科技创新工程项目(2021CXGC010901)

作者简介: 王浩(1991—), 男, 山东菏泽人, 山东京博控股集团有限公司工程师, 硕士, 主要从事绿色轮胎和橡胶制品的技术开发工作。

E-mail: kedawanghao@163.com

引用本文: 王浩, 李兰阁, 王日国, 等. 硫化温度对天然橡胶/顺丁橡胶/反式丁戊橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2024, 71(1): 19-23.

Citation: WANG Hao, LI Lange, WANG Riguo, et al. Influence of vulcanization temperature on properties of NR/BR/TBIR blend[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(1): 19-23.

60 °C,混炼工艺为:加生胶(1 min)→加氧化锌、硬脂酸、防老剂、炭黑、环保芳烃油和炭黑分散剂(3 min)→清扫、提压砣(5 min)→排胶,混炼胶在开炼机上下片(辊距2 mm),在室温下停放2 h以充分冷却。二段混炼转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为50 °C,混炼工艺为:加一段混炼胶、硫磺和促进剂,混炼100 s,排胶,混炼胶在开炼机上下片(辊距2 mm)。终炼胶在室温下停放1 d。

胶料在美国RCM公司生产的NP24-100T4CS型平板硫化机上硫化,硫化温度分别为140,150,160,170和180 °C,硫化时间为 $t_{90}+3 \text{ min}$ 。

1.4 性能测试

(1) 硫化特性采用美国阿尔法科技有限公司生产的MDR Premier型无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996进行测试。

(2) 动态力学性能采用美国TA公司生产的Q800型动态热机械分析仪进行测试,试验条件为:频率 1 Hz,升温速率 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,应变 0.5%,温度范围 $-100 \sim -40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 拉伸应力-应变性能和撕裂强度(直角形试样)采用德国Zwick/Roell公司生产的Zwick/Roell Z005型电子拉力试验机分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试。硬度采用江苏明珠试验机械有限公司生产的LX-A型邵氏A硬度计按照GB/T 531.1—2008进行测试。回弹值采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的冲击弹性试验机按照GB/T 1681—2009进行测试。压缩温升采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的GT-RH-2000型压缩生热试验机进行测试,测试条件为:温度 55 °C,冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa。伸张疲劳性能采用高铁检测仪器(东莞)有限公司生产的GT-7011-DHD型疲劳试验机按照GB/T 1688—2008进行测试,测试条件

为:应变 150%,频率 5 Hz。

2 结果与讨论

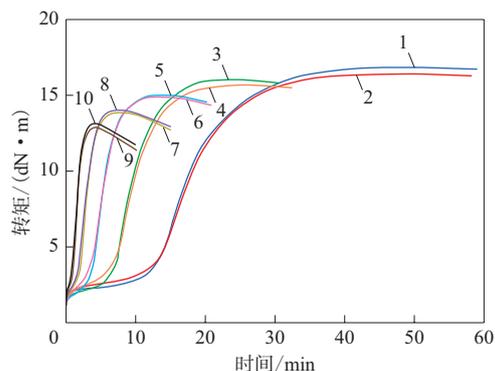
2.1 硫化特性

不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR胶料的硫化曲线如图1所示,硫化特性参数如表1所示。

由图1和表1可以看出:随着硫化温度的升高,NR/BR和NR/BR/TBIR胶料的硫化曲线平坦性明显变差, t_{10} 和 t_{90} 明显缩短, $F_{\max}-F_L$ 减小,即交联密度略有降低;在相同的硫化温度下,NR/BR与NR/BR/TBIR胶料的硫化曲线平坦性、 t_{10} 、 t_{90} 和交联密度差异不大。

2.2 相容性

不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的损耗模量-温度曲线如图2所示。采用损耗模量峰对应的温度表征NR和BR相区的玻璃化温度(T_g),不同硫化温度下NR与BR相区的 T_g 差值(记为 ΔT_g)如图3所示。



1—NR/BR(140 °C);2—NR/BR/TBIR(140 °C);3—NR/BR(150 °C);4—NR/BR/TBIR(150 °C);5—NR/BR(160 °C);6—NR/BR/TBIR(160 °C);7—NR/BR(170 °C);8—NR/BR/TBIR(170 °C);9—NR/BR(180 °C);10—NR/BR/TBIR(180 °C)。

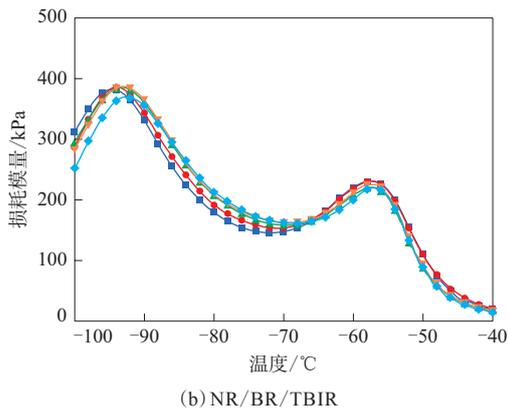
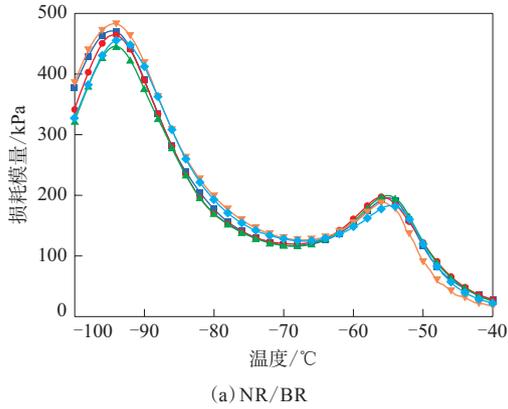
图1 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR胶料的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of NR/BR and NR/BR/TBIR compounds at different vulcanization temperatures

表1 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR胶料的硫化特性参数

Tab. 1 Curing characteristic parameters of NR/BR and NR/BR/TBIR compounds at different vulcanization temperatures

硫化温度/ °C	t_{10}/min		t_{90}/min		$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	
	NR/BR	NR/BR/TBIR	NR/BR	NR/BR/TBIR	NR/BR	NR/BR/TBIR
140	12.21	12.35	28.08	27.64	14.87	14.08
150	6.32	6.31	14.33	15.08	14.11	13.48
160	3.32	3.15	8.18	8.09	13.14	12.77
170	1.58	1.51	4.54	4.49	12.14	12.01
180	0.74	0.72	2.45	2.44	11.18	11.24



硫化温度/°C: ■—140; ●—150; ▲—160; ▼—170; ◆—180。

图2 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的损耗模量-温度曲线

Fig. 2 Loss modulus-temperature curves of NR/BR and NR/BR/TBIR vulcanizates at different vulcanization temperatures

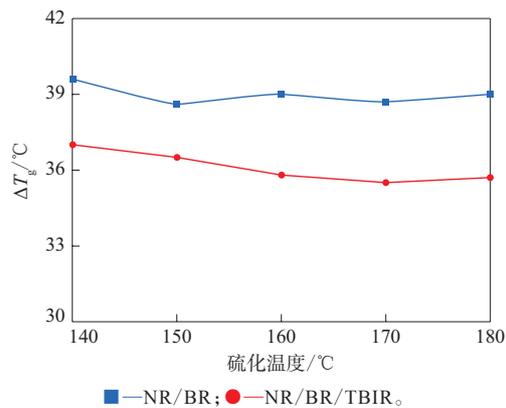


图3 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR并用胶中NR与BR相区的 ΔT_g

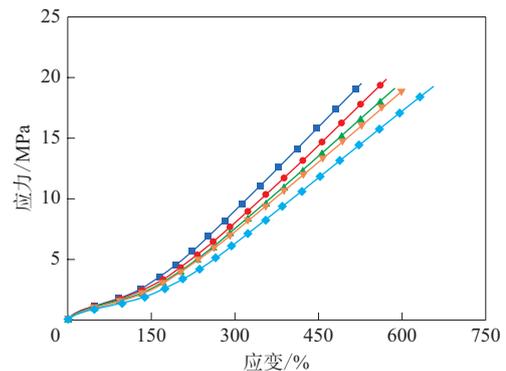
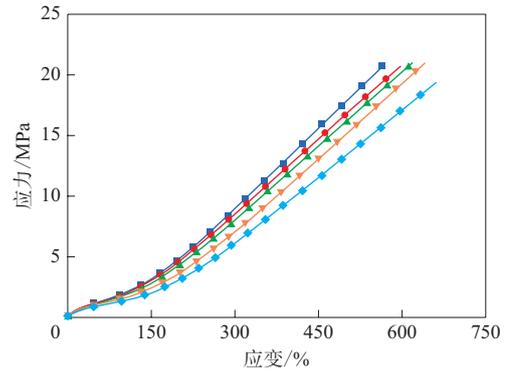
Fig. 3 ΔT_g between NR and BR phases in NR/BR and NR/BR/TBIR blends at different vulcanization temperatures

由图3可以看出,不同硫化温度下NR/BR/TBIR硫化胶的 ΔT_g 均比NR/BR硫化胶更小。由此可知,在较宽的硫化温度范围内制备的硫化胶,

TBIR均可明显改善NR/BR并用胶的相容性。

2.3 物理性能

不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的拉伸应力-应变曲线如图4所示。



(b) NR/BR/TBIR

注同图2。

图4 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的拉伸应力-应变曲线

Fig. 4 Tensile stress-strain curves of NR/BR and NR/BR/TBIR vulcanizates at different vulcanization temperatures

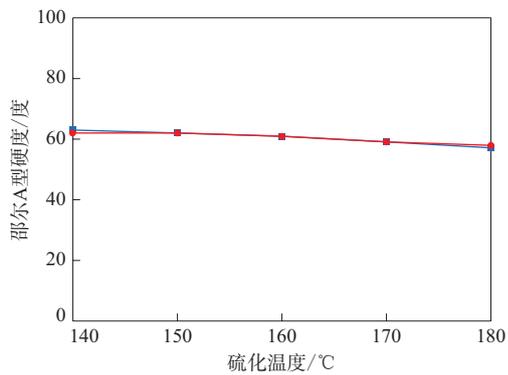
由图4可知,随着硫化温度的升高,NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的定伸应力下降,拉伸伸长率逐渐提高。

NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的硬度、撕裂强度和回弹值如图5所示。

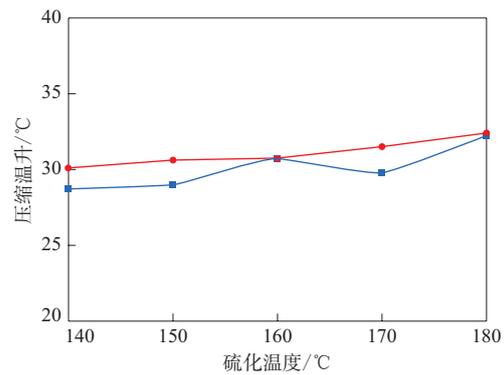
由图5可知,随着硫化温度的升高,NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的硬度略有降低,撕裂强度变化不大,回弹值略有减小。

不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的压缩生热和伸张疲劳性能如图6所示。

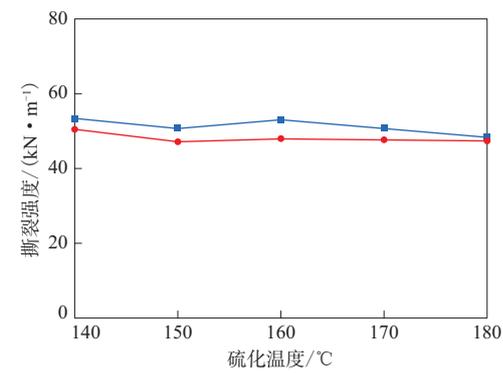
由图6可知,随着硫化温度的升高,NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的压缩温升略有提高,伸张



(a) 邵尔A型硬度



(b) 撕裂强度



(c) 回弹值

注同图3。

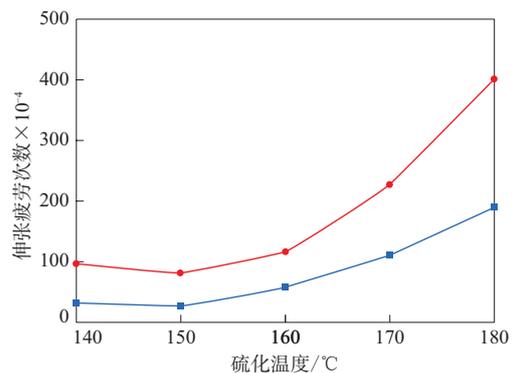
图5 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的硬度、撕裂强度和回弹值

Fig. 5 Hardnesses, tear strengths and rebound values of NR/BR and NR/BR/TBIR vulcanizates at different vulcanization temperatures

疲劳寿命呈明显延长趋势,可见在较宽的硫化温度范围内,TBIR可明显改善NR/BR并用胶的耐疲劳性能。

3 结论

(1) 随着硫化温度由140 °C升至180 °C,NR/



(a) 压缩温升

注同图3。

图6 不同硫化温度下NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的压缩温升和伸张疲劳寿命

Fig. 6 Compression temperature rises and tensile fatigue lives of NR/BR and NR/BR/TBIR vulcanizates at different vulcanization temperatures

BR和NR/BR/TBIR胶料的硫化曲线平坦性变差, t_{10} 和 t_{90} 明显缩短,交联密度降低。

(2) 随着硫化温度的升高,NR/BR和NR/BR/TBIR硫化胶的硬度和定伸应力降低,拉断伸长率提高,撕裂强度变化不大,回弹值略有减小,压缩温升略有升高。

(3) 在较宽的硫化温度范围内,TBIR可明显改善NR/BR并用胶的相容性和耐疲劳性能。

参考文献:

- [1] KWAG G, KIM P, HAN S, et al. High performance elastomer composites containing ultra high *cis*-polybutadiene with high abrasion and low rolling resistances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105 (2) :477-485.
- [2] KIM H J, HAMED G R. On the reason that passenger tire sidewalls are based on blends of natural rubber and *cis*-polybutadiene[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73 (4) :743-752.
- [3] HAMED G R, KIM H J, GENT A N. Cut growth in vulcanizates of

- natural rubber, *cis*-polybutadiene, and a 50/50 blend during single and repeated extension[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(5):807-818.
- [4] HAMED G R, KIM H J. Cut growth in vulcanizates of natural rubber, *cis*-polybutadiene, and a 50/50 blend: Part II. Cracking patterns in the strained state[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72(5):895-909.
- [5] GHOSH P, STOCEK R, GEHDE M, et al. Investigation of fatigue crack growth characteristics of NR/BR blend based tyre tread compounds[J]. International Journal of Fracture, 2014, 188(1):9-21.
- [6] SAAD A L G, EL-SABBAGH S. Compatibility studies on some polymer blend systems by electrical and mechanical techniques[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(1):60-71.
- [7] KOTANI M, DOHI H, KIMURA H, et al. Characterization of carbon filler distribution ratio in polyisoprene/polybutadiene rubber blends by high-resolution solid-state ¹³C-NMR[J]. Macromolecules, 2007, 40(26):9451-9454.
- [8] CHOUGH S H, CHANG D H. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(3):449-454.
- [9] 王浩, 张剑平, 王日国, 等. 天然橡胶/高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2):167-172.
- WANG H, ZHANG J P, WANG R G, et al. Properties of natural rubber/high *trans*-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) rubber blends[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(2):167-172.
- [10] 尹镇航, 郭建华, 刘运春. 未填充天然橡胶/反式丁戊橡胶共混胶的耐疲劳性能及疲劳破坏机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8):116-121.
- YIN Z H, GUO J H, LIU Y C. Flexing fatigue resistance and fatigue failure mechanism of unfilled natural rubber/*trans*-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) rubber blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8):116-121.
- [11] 王浩, 葛怀涛, 王日国, 等. 反式丁戊橡胶的特性及其在动态橡胶制品中的应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9):714-718.
- WANG H, GE H T, WANG R G, et al. Research progress of characteristics of TBIR and its application in dynamic rubber products[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9):714-718.
- [12] 李京超, 卢咏来, 金振涣, 等. 天然橡胶/反式丁戊橡胶共混物在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9):89-95.
- LI J C, LU Y L, JIN Z H, et al. Application of high-*trans*-1,4-poly (butadiene-co-isoprene) rubber in the tread formulation of high-performance tire[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9):89-95.
- [13] ZHANG X P, WANG H, REN H C, et al. Rubber nanocomposites with nano-scale phase structures and kinetically inhibited filler flocculation for enhanced integrated performances via reactive multiblock copolymer incorporation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(2):917-925.
- [14] WANG H, WANG R G, MA Y S, et al. The influence of *trans*-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer rubbers (TBIR) with different molecular weights on the NR/TBIR blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 37(10):966-973.
- [15] LI H Y, ZONG X, LI N, et al. Influences of crosslinkable crystalline copolymer on the polymer network and filler dispersion of NR/ESBR/CB nanocomposites[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 140:106194.
- [16] WANG H, ZHANG X P, NIE H R, et al. Multi-block copolymer as reactive multifunctional compatibilizer for NR/BR blends with desired network structures and dynamical properties: Compatibility, co-vulcanization and filler dispersion[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 116:197-205.

收稿日期:2023-10-26

Influence of Vulcanization Temperature on Properties of NR/BR/TBIR Blend

WANG Hao^{1,2,3}, LI Lange^{2,3}, WANG Riguo^{2,3}, LUAN Bo^{1,2}

(1. Shandong Chambroad Holding Group Co., Ltd. Binzhou 256500, China; 2. Shandong Huaju Polymer Materials Co., Ltd. Binzhou 256500, China; 3. Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Binzhou 256500, China)

Abstract: The influence of vulcanization temperature on the properties of natural rubber (NR) / *cis*-1, 4-polybutadiene rubber (BR) / *trans*-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) rubber (TBIR) blend (blend ratio of 35/45/20) was investigated, and compared with that of NR/BR blend (blend ratio of 45/55). The results showed that the flatness of the vulcanization curves of the NR/BR blends and NR/BR/TBIR blends decreased with the increase of the vulcanization temperature from 140 °C to 180 °C, the t_{10} and t_{90} were significantly shortened, and the cross-linking density was reduced. The hardness and tensile stress at a given elongation of NR/BR blend and NR/BR/TBIR vulcanizates decreased, the elongation at break increased, the tear strength changed little, the rebound value decreased slightly, and the compression heat build-up increased slightly. TBIR could improve the compatibility and fatigue resistance of NR/BR blend significantly over a wide range of vulcanization temperatures.

Key words: NR; BR; TBIR; vulcanization temperature; compatibility; fatigue resistance