

# 生胶体系对胎侧支撑胶耐屈挠性能的影响

潘弋人<sup>1</sup>, 刘华侨<sup>1,2</sup>, 朱琳<sup>1</sup>, 汪传生<sup>1\*</sup>

[1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266000]

**摘要:**天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)并用用于胎侧支撑胶中, 研究生胶体系对胎侧支撑胶耐屈挠性能的影响。结果表明:随着NR/BR并用胶中NR用量的增大, 胶料的炭黑分散性变差, 拉伸强度和拉伸伸长率呈增大趋势, 弹性降低, 压缩疲劳温升增大; 增大并用胶中BR的用量, 可以提高胶料的耐屈挠性能。

**关键词:**天然橡胶; 顺丁橡胶; 并用胶; 胎侧支撑胶; 耐屈挠性能

**中图分类号:** TQ332.6; TQ333.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2019)12-0917-04

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0917



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)的拉伸结晶性质,使其在往复循环的压缩、拉伸运动中具有优异的抗裂口增长性能。但NR主链含有双键,容易受到攻击,不耐老化,需要对双键进行改性。

顺丁橡胶(BR),如BR9000,属于高顺式丁二烯橡胶<sup>[1]</sup>,是目前通用橡胶中弹性最好的橡胶,虽其运动时分子链段需要克服的周围分子链的阻力和作用力小,但内摩擦小,当作用于分子的外力去掉后,橡胶大分子能较快地恢复原状,因此滞后损失和生热低,此外规整的分子链构型使其具有优异的抗裂口增长性能。由于BR具有优异的弹性、耐磨性能、耐寒性能及低生热等特性,被广泛应用于轮胎制造<sup>[2-5]</sup>。

橡胶的疲劳破坏是一个非常复杂的机械化学作用过程<sup>[6]</sup>。经过较长时间的疲劳作用,橡胶产生疲劳裂纹,裂纹的增长与环境密切相关。在设计对耐屈挠性能要求较高的胶料时,确定优化配方体系至关重要。

本工作将NR和BR并用用于胎侧支撑胶中,通过改变并用体系中NR和BR的用量,研究生胶体系对胎侧支撑胶耐屈挠性能的影响,以期设计出耐屈挠性能优异的胎侧支撑胶。

**基金项目:**山东省自然科学基金资助项目(ZR2019BEE056)

**作者简介:**潘弋人(1990—),女,山东高密人,青岛科技大学在读博士研究生,主要从事机械设计及理论研究工作。

\*通信联系人(wcsmta@qust.edu.cn)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国产品; BR, 牌号9000, 中国石化燕山石化公司产品; 炭黑N550, 美国卡博特化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NR/BR 100, 炭黑N550 73, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 2, 防老剂RD 1, 促进剂TBBS 1.8, 硫黄 2。

### 1.3 主要设备和仪器

0.3 L哈克密炼机, 青岛科技大学产品; XK-160型开炼机和XLD-400×400×2型硫化机, 青岛亿朗橡胶装备有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; M-2000-AN型无转子硫化仪和RH-2000N型压缩疲劳生热试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; UT-2060型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料采用0.3 L哈克密炼机进行混炼, 转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 填充因数为0.75, 混炼工艺为: 加入生胶和小料, 30 s后加入1/2炭黑, 30 s后加入剩余1/2炭黑, 每隔1.5 min提压砣排气, 155 °C排胶。密炼胶在开炼机上薄通后加入硫化体系, 打卷过辊7次后下片。

混炼胶在XLD-400×400×2型硫化机上硫

化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。

### 1.5 测试分析

(1)加工性能。采用RPA进行测试,频率扫描条件为:起始频率  $0.01\text{ Hz}$ ,温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,应变  $7\%$ ;应变扫描(Payne效应)条件为:频率  $1\text{ Hz}$ ,温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,应变范围  $0.1\%\sim 40\%$ ;热稳定性测试条件为:频率  $1\text{ Hz}$ ,温度  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,时间  $30\text{ min}$ 。

(2)硫化特性。采用M-2000-AN型无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)压缩生热性能。采用RH-2000N型压缩疲劳生热试验机按照GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶在屈挠试验中升温 and 耐疲劳性能的测定 第3部分:压缩屈挠试验(恒应变型)》对圆柱形橡胶块进行压缩生热测试,测试条件为:温度  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,频率  $30\text{ Hz}$ ,预应力  $1\text{ MPa}$ ,冲程  $4.45\text{ mm}$ ,时间  $25\text{ min}$ 。

(4)其余性能。均按照相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NR/BR并用比对胶料硬度的影响

为保证胎侧支撑胶硬度达标,确保后续试验中硬度不会成为被影响因素,首先研究NR/BR并用比对胎侧支撑胶硬度的影响。

试验测得,NR/BR并用比分别为 $20/80$ , $35/65$ , $50/50$ , $65/35$ 和 $80/20$ 时,胶料的邵尔A型硬度分别为 $77,77,76,76$ 和 $76$ 度。可以看出,随着NR/BR并用比的改变,胶料的硬度基本保持恒定。

### 2.2 RPA分析

#### 2.2.1 频率扫描

频率扫描中,剪切储能模量( $G'$ )和剪切损耗模量( $G''$ )曲线出现交点时的频率( $\omega_x$ )表征聚合物类弹性和类粘性的分解点,反映聚合物的松弛时间。 $\omega_x$ 越大,松弛时间越短; $\omega_x$ 越小,松弛时间越长,生胶的相对分子质量则越大。NR和BR的频率扫描曲线如图1所示。

从图1可以看出,NR的 $G'$ -频率曲线和 $G''$ -频

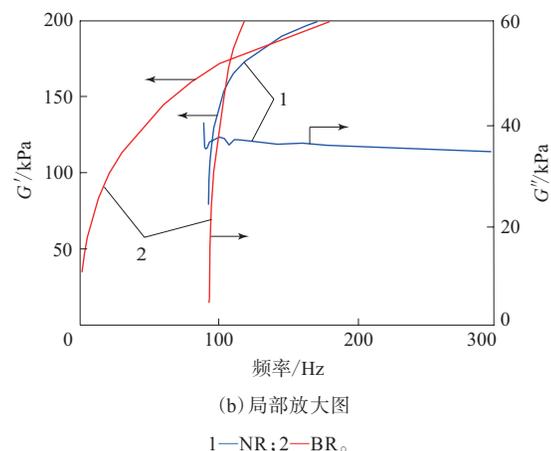
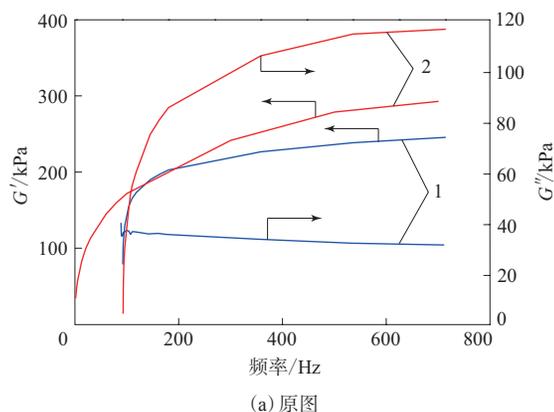


图1 NR和BR的频率扫描曲线

率曲线的交点对应的频率要小于BR相应两条曲线的交点,说明NR的相对分子质量明显大于BR。相对分子质量小,则流动性好,易加工。

#### 2.2.2 Payne效应

NR/BR并用比对胶料Payne效应的影响如图2所示。

从图2可以看出:不同NR/BR并用比的5个配方胶料的Payne效应曲线基本相同;NR/BR并用比分别为 $20/80$ , $35/65$ , $50/50$ , $65/35$ 和 $80/20$ 时, $(G'_{1\%}-G'_{40\%})/G'_{1\%}$ 值( $G'_{1\%}$ 和 $G'_{40\%}$ 分别表示应变为 $1\%$ 和 $40\%$ 时的 $G'$ )分别为 $0.58,0.61,0.60,0.60$ 和 $0.63$ ,基本呈现上升趋势,该值越大表明炭黑分散性越差,这说明炭黑在BR中的分散效果优于在NR中的分散效果,加入一定的BR有利于改善胶料中炭黑的分散。结合频率扫描测得的两种橡胶的相对分子质量大小和流动性情况可以发现,流动性好的胶料,更有利于炭黑在其中的分散及均匀

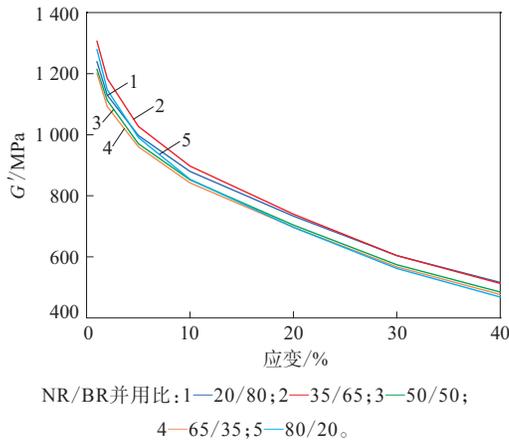


图2 NR/BR并用比对胶料Payne效应的影响

分布。

### 2.2.3 热稳定性

胶料的热稳定性主要体现为热环境下模量保持率,尤其对于屈挠部位而言,循环往复的屈挠运动容易造成热的不良积累,对胶料产生诸多的不良影响,如一方面随着温度的升高,胶料的物理性能下降,易产生破坏点;另一方面橡胶分子链易受到热老化作用,从而影响橡胶制品的使用寿命。

NR/BR并用比为20/80,35/65,50/50,65/35和80/20时胶料的 $G'$ 保持率 $[(G'_{30\text{ min}} - G'_{1\text{ min}}) / G'_{30\text{ min}}]$ 值( $G'_{1\text{ min}}$ 和 $G'_{30\text{ min}}$ 分别表示测试时间为1和30 min时的 $G'$ )分别为47%,47%,46%,43%和42%。可以看出,随着NR用量的逐渐增大,胶料的热稳定性呈现下降趋势。由于NR的热稳定性相对于BR较差,在NR胶料中适当加入一定量的BR,能够改善胶料的热稳定性。

### 2.3 硫化特性

NR/BR并用比对胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 NR/BR并用比对胶料硫化特性的影响

项 目	NR/BR并用比				
	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.526	3.038	2.577	1.983	1.865
$F_{\text{max}} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	36.598	34.892	33.098	30.828	29.231
$F_{\text{max}} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	33.072	31.854	30.521	28.845	27.366
$t_{10} / \text{min}$	3.58	3.44	3.23	3.14	2.90
$t_{50} / \text{min}$	4.63	4.38	4.08	4.04	3.76
$t_{90} / \text{min}$	7.58	6.92	6.40	6.25	6.15

从表1可以看出:随着NR用量的增大、BR用量的减小,胶料的 $F_{\text{max}}$ 和 $F_L$ 均逐渐减小,表明胶料的刚性随着NR用量的增大逐渐降低;胶料的 $t_{90}$ 呈现缩短趋势,这是因为NR中含有的磷酸、蛋白质等物质对硫化有促进作用,所以随着生胶体系中NR用量的增大,胶料的起硫时间缩短,硫化速度加快,硫化时间缩短。

### 2.4 物理性能

NR/BR并用比对胶料物理性能的影响如表2所示。

表2 NR/BR并用比对胶料物理性能的影响

项 目	NR/BR并用比				
	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
10%定伸应力/MPa	1.12	1.08	1.09	1.04	1.04
50%定伸应力/MPa	3.83	3.67	3.55	3.42	3.46
100%定伸应力/MPa	8.15	7.91	7.77	7.63	7.77
200%定伸应力/MPa	—	16.56	16.52	16.76	16.67
300%定伸应力/MPa	—	—	—	—	21.94
拉伸强度/MPa	15.70	17.58	17.23	21.38	21.71
拉断伸长率/%	181	215	211	278	291
回弹值(23℃)/%	80.56	79.63	78.70	77.89	76.39
压缩疲劳温升/℃	16.03	20.17	22.97	21.87	23.90

从表2可以看出:随着NR用量的增大,胶料的10%定伸应力呈现减小趋势;50%和100%定伸应力先逐渐减小,在NR/BR并用比为80/20时增大;200%定伸应力变化不大;拉伸强度和拉断伸长率呈现增大趋势。

从表2还可以看出,胶料的压缩疲劳温升与回弹值之间存在明显的相关性,回弹值越大,压缩疲劳温升越小。随着NR用量的增大,胶料的压缩疲劳温升呈现增大趋势,这是由于NR的分子链比BR长,结构更加复杂,压缩过程中,分子链之间的摩擦变大,生热变高。回弹值则随着NR用量的增大逐渐减小,结合对图2的Payne效应分析得出的炭黑分散性随着BR用量的增大向好发展的结论,可以知道炭黑分散的好坏对于胶料的弹性存在一定的影响。

### 2.5 耐屈挠性能

NR和BR胶料(生胶+硫化体系)的耐屈挠性能如表3所示。

从表3可以看出,NR胶料的耐屈挠性能明显

表3 NR和BR胶料的耐屈挠性能

项 目	NR	BR
断裂试样个数	0	4
未断裂试样平均龟裂等级	2.0	6.0

注:每个配方胶料取6个试样,屈挠次数为10万次。

优于BR胶料,结合RPA频率扫描结果可以得出,橡胶的相对分子质量对胶料的耐屈挠性能有一定的影响。

将NR/BR并用,测试胶料的耐屈挠性能,结果如表4所示。

表4 NR/BR并用胶的耐屈挠性能

项 目	NR/BR并用比				
	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
断裂试样个数	3	4	4	5	6
未断裂试样平均龟裂等级	1.7	1.5	3.5	6.0	6.0

注:同表3。

从表4可以看出,随着NR用量的增大,断裂的胶料试样逐渐增多,未断裂试样的平均龟裂等级也逐渐增大,可以得出,加入BR可以改善胶料的耐屈挠性能。原因如下:虽然常温下NR具有较大的弹性,但其分子内部摩擦大;BR分子结构规整性好,无侧基,分子链非常柔顺,分子摩擦因数小,因此BR与NR并用,可以减小胶料内分子摩擦,降低内部生热,从而有利于提高并用胶的耐屈挠性能。结合Payne效应分析,BR用量增大可以提高胶料中炭黑的分散性,也可改善胶料的耐屈挠

性能。

### 3 结论

(1)随着NR/BR并用胶中NR用量的增大,胶料中炭黑的分散性变差。

(2)NR对胶料的硫化过程具有明显的促进作用,NR用量大,胶料的硫化速度快,硫化时间短。

(3)随着NR/BR并用胶中NR用量的增大,胶料的拉伸强度和拉伸伸长率呈增大趋势,弹性降低,压缩疲劳温升增大。

(4)随着NR/BR并用胶中NR用量的增大,胶料的耐屈挠性能降低。

### 参考文献:

- [1] 聂恒凯. 橡胶材料与配方[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 张鹏,赵艳芳,韦秋艳. 顺丁橡胶共混改性研究概况[J]. 弹性体, 2012,22(1):74-79.
- [3] 范艳层. 顺丁橡胶基磁流变弹性体的研制及其阻尼性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2013.
- [4] 杨秀霞. 国内外顺丁橡胶市场发展分析[J]. 当代石油石化,2011, 202(10):30-35,40.
- [5] 王检,周仕璋,姜鹏,等. 不同结构顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(12):1355-1359.
- [6] 郭景学,刘毓真,范新刚,等. 几种防老剂的BR/NR并用胶疲劳破坏和断裂参数及寿命预测[J]. 橡胶工业,2000,47(1):3-8.

收稿日期:2019-08-16

## Effect of Raw Rubber System on Flexing Resistance of Sidewall Support Compound

PAN Yiren<sup>1</sup>, LIU Huaqiao<sup>1,2</sup>, ZHU Lin<sup>1</sup>, WANG Chuansheng<sup>1</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Tire Technology Alliance, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** Sidewall support compound was produced by using the blend of natural rubber (NR) and butadiene rubber (BR), and the effect of the blending ratio on the flexing resistance of sidewall support rubber was studied. The results showed that with the increase of the addition level of NR in the NR/BR blend, the carbon black dispersion was deteriorated, the tensile strength and elongation at break of the compound increased, the elasticity decreased, and the compression fatigue temperature-rise increased. In contrast, the flexing resistance of the compound could be improved by increasing the addition level of BR in the blend.

**Key words:** NR; BR; blend; sidewall support rubber; flexing resistance