

原材料·配方

天然橡胶/丁苯橡胶/反式丁戊橡胶并用胶的性能研究

王浩^{1,2,3}, 宗鑫^{1,2}, 赵涛¹, 杨朝洋³, 李兰阁^{1,2}, 王日国¹, 刘振学^{2,3}, 葛怀涛¹

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

摘要:研究反式丁戊橡胶(TBIR)对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶性能的影响。结果表明:用15份TBIR替代NR, NR/SBR/TBIR并用胶的NR与SBR相容性改善, 拉伸强度和定伸应力略有降低, 耐磨性能、耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高;用15份TBIR替代SBR, NR/SBR/TBIR并用胶的NR与SBR相容性明显改善, 拉伸性能变化不大, 耐磨性能、耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高;用15份TBIR替代NR/SBR并用胶, NR/SBR/TBIR并用胶的大部分性能介于TBIR单独替代NR与SBR并用胶的性能之间, 抗湿滑性能提高, 滚动阻力降低;在NR/SBR并用胶中直接加入6份TBIR, NR/SBR/TBIR并用胶的NR与SBR相容性改善, 耐磨性能、耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高, 抗湿滑性能和滚动阻力降低。

关键词:天然橡胶; 丁苯橡胶; 反式丁戊橡胶; 并用胶; 性能

中图分类号: TQ330

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)05-0349-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.05.0349



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是用量最大的胶种, 丁苯橡胶(SBR)是用量最大的合成橡胶, NR/SBR并用胶广泛用于轮胎和非轮胎橡胶制品领域^[1-4]。研究表明, 在NR/SBR并用胶中, NR与SBR呈明显的相分离状态^[5], 填料易偏析在NR相区^[6], NR与SBR相容性和填料分散性差等结构缺陷将导致两种橡胶的性能不能得到有效发挥。

反式丁戊橡胶(TBIR)是一种性能优异的功能性橡胶新材料, 由丁二烯和异戊二烯结构单元组成, 与NR、SBR和顺丁橡胶(BR)等均具有良好的相容性^[7-12]。研究^[13]表明, 采用NR/SBR并用胶作为工程机械轮胎胎面胶时, 用5~15份TBIR等量替代SBR可以明显改善填料分散性, 赋予胎面胶优异的耐磨性能、耐疲劳性能和低生热性能。

本工作采用TBIR等量替代NR/SBR并用胶中的NR, SBR或NR/SBR, 研究TBIR对NR与SBR相容性和并用胶性能的影响, 为轮胎和高性能橡胶制品用主体材料的开发提供参考。

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; SBR, 牌号1502, 中国石化齐鲁分公司产品; TBIR, 牌号2249, 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

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机和MM150×300VF型开炼

表1 试验配方

Tab. 1 Experiment formulas

份
phr

组分	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
NR	70	55	70	59.5	70
SBR	30	30	15	25.5	30
TBIR	0	15	15	15	6

注: 配方其他组分和用量为炭黑 60, 增塑剂 5, 活性剂 4, 防老剂 4, 硫黄 1, 促进剂 1.5, 防焦剂 0.4。

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); 泰山学者工程项目

作者简介:王浩(1991—), 男, 山东菏泽人, 山东华聚高分子材料有限公司工程师, 硕士, 主要从事反式丁戊橡胶的应用技术研究和市场开发。

E-mail: kedawanghao@163.com

引用本文:王浩, 宗鑫, 赵涛, 等. 天然橡胶/丁苯橡胶/反式丁戊橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(5): 349-352.

Citation: WANG Hao, ZONG Xin, ZHAO Tao, et al. Study on properties of NR/SBR/TBIR blend[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(5): 349-352.

机,美国Farrel公司产品;NP24-100T4CE型平板硫化机,美国RCM公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪和MDR Premier型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Digitest II型硬度计,德国Bareiss公司产品;Z005型电子拉力试验机,德国Zwick/Roell公司产品;RB 3000型回弹仪,德国Montech公司产品;GT-RH-2000型压缩生热试验机和GT-7012-D型邵尔磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;861e型动态热机械分析(DMA)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;FT3000型德默西亚疲劳试验机,德国MonTech公司产品。

1.4 试样制备

(1)混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:生胶(1 min)→活性剂、防老剂、炭黑、增塑剂(3 min)→清扫压砣(5 min)→排胶→胶料在开炼机上下片(厚度为2 mm),在室温下停放4 h。

二段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:一段混炼胶、促进剂、硫黄、防焦剂(100 s)→排胶→胶料在开炼机上下片(厚度为2 mm),在室温下停放24 h后硫化。

(2)硫化。胶料硫化条件为: $150\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times(t_{90}+3\text{ min})$ 。

1.5 测试分析

(1)硫化特性。按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2)邵尔A型硬度。按照GB/T 531.1—2008进行测试。

(3)拉伸性能。按照GB/T 528—2009进行测试。

(4)回弹值。按照GB/T 1681—2009进行测试。

(5)耐磨性能。DIN磨耗量和阿克隆磨耗量分别按照GB/T 9867—2008和GB/T 1689—2014进行测试。

(6)耐压缩疲劳性能。按照GB/T 1687—1993进行测试,测试温度为 $(55\pm1)\text{ }^{\circ}\text{C}$,冲程为 $(4.45\pm0.03)\text{ mm}$,负荷为 $(1.00\pm0.03)\text{ MPa}$ 。

(7)耐屈挠疲劳性能。按照GB/T 13934—2006进行测试。

(8)动态力学性能。测试温度扫描范围为 $-60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率为1 Hz,应变为0.5%。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

NR/SBR/TBIR并用胶的硫化特性见表2。

表2 NR/SBR/TBIR并用胶的硫化特性
Tab.2 Vulcanization characteristics of NR/SBR/TBIR blends

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.80	2.99	3.11	2.98	2.76
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.69	14.04	14.42	14.15	12.89
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.89	11.05	11.31	11.17	10.13
t_{c10}/min	6.98	7.79	7.43	7.72	7.67
t_{c90}/min	17.59	18.77	16.72	18.01	18.47

从表2可知:与1[#]配方胶料相比,采用15份TBIR替代NR的2[#]配方胶料的 t_{c90} 略有延长,采用15份TBIR替代SBR的3[#]配方胶料的 t_{c90} 略有缩短,这是由于橡胶分子链中的 α -H含量从大到小排序为NR,TBIR,SBR所致;替代15份NR/SBR的4[#]配方胶料的 t_{c90} 介于2[#]与3[#]配方胶料之间;直接加入6份TBIR的5[#]配方胶料的 t_{c90} 略有延迟,这是由于其硫化剂质量占比略有降低所致。

2.2 物理性能

NR/SBR/TBIR并用胶的物理性能见表3。

表3 NR/SBR/TBIR并用胶的物理性能
Tab.3 Physical properties of NR/SBR/TBIR blends

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	61	61	63	61	60
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1	2.2	2.1	1.9
300%定伸应力/MPa	10.8	9.9	11.2	10.7	9.5
拉伸强度/MPa	25.7	24.3	25.6	25.3	25.7
拉断伸长率/%	620	612	602	616	659
回弹值/%	49	49	50	49	49
DIN磨耗量/ mm^3	89.1	77.8	83.0	78.6	92.5
阿克隆磨耗量/ mm^3	258.6	217.8	202.1	205.9	219.5
耐压缩疲劳性能					
疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	48.9	47.3	41.9	45.5	46.7
永久变形/%	8.6	8.0	6.0	7.9	8.0
屈挠疲劳寿命 $\times 10^4/\text{次}$					
1级裂口	1.3	3.0	1.7	2.0	2.0
6级裂口	6.3	11.8	7.0	10.0	9.2

从表3可知:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的定伸应力和拉伸强度略有降低,硬度、拉断伸长率和弹性相当;3[#]配方胶料的硬度和弹性略有提高,定伸应力和拉伸强度基本相当;4[#]配方胶料的硬度、拉伸性能和弹性基本相当;5[#]配方胶料的定伸应力略有降低,拉伸强度相当,拉断伸长率提高。

从表3还可知:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料

的DIN磨耗量和3[#]配方胶料的阿克隆磨耗量较小;4[#]配方胶料的DIN磨耗量和阿克隆磨耗量介于2[#]与3[#]配方胶料之间;5[#]配方胶料的DIN磨耗量最大,阿克隆磨耗量较小。

从表3还可知:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的压缩疲劳温升略低、永久变形略小,3[#]配方胶料的压缩疲劳温升明显降低,永久变形明显减小;4[#]配方胶料的压缩疲劳温升和永久变形介于2[#]与3[#]配方胶料之间;5[#]配方胶料的压缩疲劳温升和永久变形较1[#]配方胶料略低或略小。

从表3还可知:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的耐屈挠疲劳性能改善最明显,3[#]配方胶料的耐屈挠疲劳性能略有改善;4[#]配方胶料的耐屈挠疲劳性能介于2[#]与3[#]配方胶料之间;5[#]配方胶料的耐屈挠疲劳性能较1[#]配方胶料明显改善。

2.3 动态力学性能

NR/SBR/TBIR并用胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线见图1。根据图4整理的NR和SBR相区的玻璃化温度(*T_g*)以及并用胶0和60℃时的tanδ见表4。

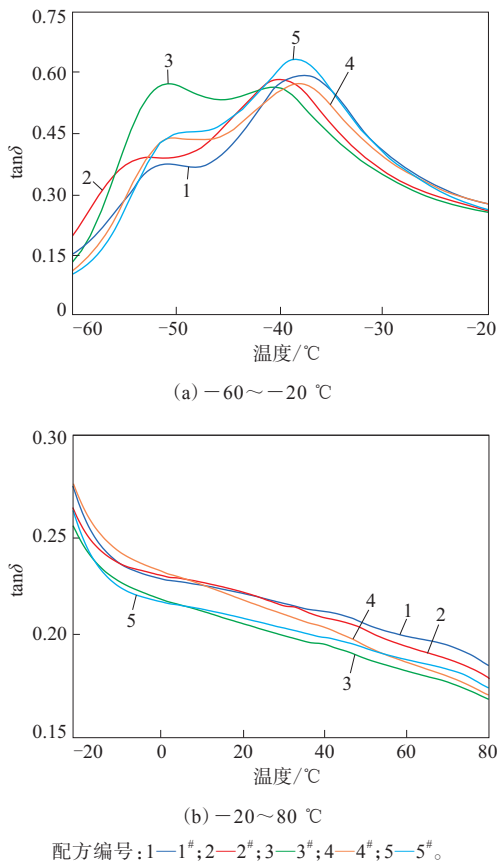


图1 NR/SBR/TBIR并用胶的tanδ-温度曲线
Fig. 1 tanδ-temperature curves of NR/SBR/TBIR blends

表4 NR/SBR/TBIR并用胶的 *T_g*和tanδ
Tab. 4 *T_g* and tanδ of NR/SBR/TBIR blends

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
NR相区的 <i>T_g</i> /℃	-51.1	-52.5	-50.8	-50.0	-48.1
SBR相区的 <i>T_g</i> /℃	-37.5	-39.9	-40.5	-38.0	-38.2
Δ <i>T_g</i> /℃	13.6	12.6	10.3	12.0	9.9
0℃时的tanδ	0.229	0.230	0.219	0.233	0.217
60℃时的tanδ	0.200	0.195	0.183	0.187	0.188

用NR与SBR相区的*T_g*相差绝对值(Δ*T_g*)表征NR与SBR的相容性,即Δ*T_g*越小,二者相容性越好。用0和60℃时的tanδ分别表征胶料的抗湿滑性能和滚动阻力,即0℃时的tanδ越大,胶料的抗湿滑性能越好;60℃时的tanδ越小,胶料的滚动阻力越低。

从图1和表4可知:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的NR与SBR的相容性略有改善,抗湿滑性能相当,滚动阻力略有降低;3[#]配方胶料的NR与SBR的相容性明显改善,抗湿滑性能和滚动阻力降低。4[#]配方胶料的NR与SBR的相容性介于2[#]与3[#]配方胶料之间,抗湿滑性能较1[#]配方胶料提高,滚动阻力降低。5[#]配方胶料的NR与SBR的相容性较1[#]配方胶料明显改善,抗湿滑性能和滚动阻力降低。

3 结论

(1)用15份TBIR替代NR,NR/SBR/TBIR并用胶的NR与SBR相容性改善,定伸应力和拉伸强度略有降低,耐磨性能、耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高,抗湿滑性能相当,滚动阻力略有降低。

(2)用15份TBIR替代SBR,NR/SBR/TBIR并用胶的NR与SBR相容性改善,拉伸性能基本相当,耐磨性能、耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高,抗湿滑性能和滚动阻力降低。

(3)用15份TBIR替代NR/SBR,NR/SBR/TBIR并用胶的大部分性能介于TBIR单独替代NR与SBR的并用胶的性能之间,抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

(4)在NR/SBR并用胶中直接加入6份TBIR,NR/SBR/TBIR并用胶的NR与SBR相容性明显改善,定伸应力略有降低,拉伸强度相当,耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高,抗湿滑性能和滚动阻力降低。

总体来看,TBIR与NR和SBR并用有利于改善NR和SBR的相容性,提高并用胶的耐磨性能、耐压

缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能,改善动态力学性能,可以根据胶料具体要求选择使用。

参考文献:

- [1] 魏继军,刘英杰,高晟强,等.不同苯乙烯含量丁苯橡胶与天然橡胶并用的研究[J].橡胶工业,2019,66(11):825-829.
WEI J J, LIU Y J, GAO S Q, et al. Study on properties of blends of NR and SBR with different styrene content[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(11): 825-829.
- [2] 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.
XU W Z, LIANG L, MA D Z. Study on NR/SBR blend[J]. Tire Industry, 2001, 21(2): 91-94.
- [3] SHAN C P, GU Z, WANG L, et al. Preparation, characterization, and application of NR/SBR/organoclay nanocomposites in the tire industry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(2): 1185-1194.
- [4] CHOI S-S, SON C E. Influence of silane coupling agent on bound rubber formation of NR/SBR blend compounds reinforced with carbon black[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(12): 3453-3464.
- [5] PRASERTSRI S, LAGARDE F, RATTANASOM N, et al. Raman spectroscopy and thermal analysis of gum and silica-filled NR/SBR blends prepared from latex system[J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 852-861.
- [6] 贺敬虹. 白炭黑在NR并用体系中偏析行为的分析与研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
HE J H. Study on segregation behavior of silica in NR combined system[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [7] 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.
- [8] 王浩,宋丽媛,王日国,等. 高耐疲劳性轿车轮胎胎侧胶的配方设计与性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 313-317.
WANG H, SONG L Y, WANG R G, et al. Formulation design and properties of sidewall compound of PCR Tire with high fatigue resistance[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(3): 313-317.
- [9] 王浩,李兰阁,王日国,等. 高性能载重子午线轮胎天然橡胶/反式丁戊橡胶胎面胶的配方优化[J]. 橡胶工业, 2020, 67(9): 696-700.
WANG H, LI L G, WANG R G, et al. Formulation optimization of NR/TBIR tread compound for high performance truck and bus radial tire[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(9): 696-700.
- [10] 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 multi-block copolymer incorporation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(2): 917-925.
- [11] 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(10): 966-973.
- [12] 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(3): 197-205.
- [13] 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.

收稿日期: 2022-11-16

Study on Properties of NR/SBR/TBIR Blend

WANG Hao^{1,2,3}, ZONG Xin^{1,2}, ZHAO Tao¹, YANG Zhaoyang³, LI Lange^{1,2}, WANG Riguo¹, LIU Zhenxue^{2,3}, GE Huaitao¹
(1. Shandong Huaju Polymer Materials Co., Ltd, Binzhou 256500, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Binzhou 256500, China; 3. Shandong Chambroad Holding Group Co., Ltd, Binzhou 256500, China)

Abstract: The effect of trans polybutadiene-isoprene rubber (TBIR) on the properties of natural rubber (NR)/styrene butadiene rubber (SBR) blend was studied. The results showed that the compatibility of NR and SBR of NR/SBR/TBIR blend was improved when 15 phr TBIR was used to replace NR, while the tensile strength and tensile stress at a given elongation were slightly reduced, and the wear resistance, compression fatigue resistance and flexural fatigue resistance were improved. When 15 phr TBIR was used to replace SBR, the compatibility of NR and SBR of NR/SBR/TBIR blend was significantly improved, the tensile properties had a little change, and the wear resistance, compression fatigue resistance and flexural fatigue resistance were improved. When 15 phr TBIR was used to replace NR/SBR blend, most of the properties of the NR/SBR/TBIR blend were between the properties of the blends in which TBIR was used to replace either NR or SBR, the wet skid resistance was improved, and rolling resistance was reduced. When 6 phr TBIR was directly added to the NR/SBR blend, the compatibility between NR and SBR of NR/SBR/TBIR blend was also improved, the wear resistance, compression fatigue resistance and flexure fatigue resistance were improved, and the wet skid resistance and rolling resistance were reduced.

Key words: NR; SBR; TBIR; blend; property