

NR/NBR/环氧化天然橡胶共混物的动态力学性能

贾德民¹, 赵旭升², 罗远芳¹

(1. 华南理工大学 材料学院, 广东 广州 510641; 2. 中国科学院 广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 研究了对叔丁基酚醛树脂用量对 NR/NBR/环氧化天然橡胶(ENR)共混物动态力学性能的影响。加对叔丁基酚醛树脂的 NR/NBR/ENR 共混物有 2 个动态力学损耗峰(分别对应共混物的玻璃化转变温度 T_{g1} 和 T_{g2})。随着对叔丁基酚醛树脂用量(0~15 份)增大, 共混物的 T_{g1} 基本不变, T_{g2} 则逐渐升高; 温度为 T_{g1} 的共混物损耗因子($\tan \delta$)峰值变化不大, 温度为 T_{g2} 的共混物 $\tan \delta$ 峰值则逐渐增大。通过调节对叔丁基酚醛树脂用量可以改变共混物在 0 和 65 °C 附近的 $\tan \delta$ 值, 从而获得抗湿滑性能好、滚动损失小的新型胎面材料。

关键词: 共混物; 动态力学性能; 对叔丁基酚醛树脂; NR; NBR; 环氧化天然橡胶

中图分类号: TQ330.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)02-0080-03

环氧化天然橡胶(ENR)具有许多独特的性能, 如耐油性好、抗湿滑性能优良和滚动损失小等, 是一种重要的新型橡胶材料^[1]。NBR 同样是一种耐油性能和抗湿滑性能优良的橡胶材料。文献[2~4]报道了 NR/NBR 及 NR/ENR 共混物的动态力学性能。本课题探讨了对叔丁基酚醛树脂用量对 NR/NBR/ENR 共混物动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#] 标准胶, 泰国产品; NBR, 牌号 N41, 日本产品; ENR, 华南热带产品加工设计研究所产品; 对叔丁基酚醛树脂, 牌号 2402, 广州团结橡胶厂提供; 其它配合剂均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

NR 80; NBR 10; ENR 10; 氧化锌 4; 硬脂酸 2; 防老剂 1.2; 促进剂 1.2; 炭黑 50; 芳烃油 10; 硫黄 2; 对叔丁基酚醛树脂

变量。

1.3 试样制备

NBR 和 ENR 一起塑炼并薄通数次后, 再同塑炼后的 NR 在 $\Phi 160$ mm 开炼机上混炼, 加入对叔丁基酚醛树脂并混炼均匀后加入其它配合剂。混炼胶的硫化特性用国产 LH-II 型硫化仪测定, 试样用 25 t 平板硫化机硫化(硫化条件为 143 °C $\times$ t_{90})后停放 12 h 备用。

1.4 性能测试

动态力学分析(DMA)谱图采用美国 Universal V1.7F TA Instruments 动态力学分析仪测试, 测试条件: 频率 10 Hz, 温度 -100~+150 °C, 升温速率 3 °C $\cdot$ min⁻¹, 夹具 拉伸夹具。滚动损失和湿摩擦因数的测试方法见文献[2~5]。

2 结果与讨论

2.1 对叔丁基酚醛树脂用量对 NR/NBR/ENR 共混物动态力学性能的影响

对叔丁基酚醛树脂用量对 NR/NBR/ENR 共混物 DMA 谱图的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 不论是否加入对叔丁基酚醛树脂, 共混物均只有两个玻璃化转变温度 T_{g1} 和 T_{g2} , 且不同用量的对叔丁基酚醛树脂共混物的 T_{g1} 都相近, 并接近 NR 炭黑胶料的玻璃化转变温度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59933060)

作者简介: 贾德民(1941-)男, 湖南益阳人, 华南理工大学教授, 主要从事橡胶塑料工程和高分子材料改性等的教学和科研工作。

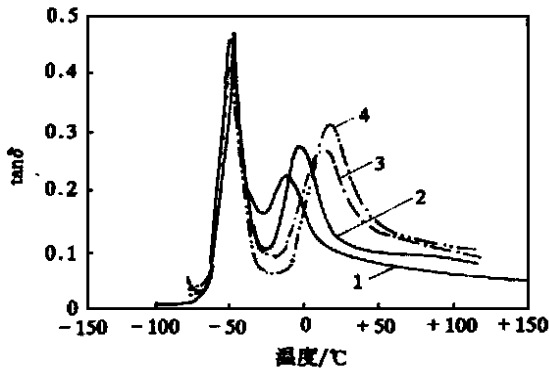


图 1 NR/ NBR/ ENR 共混物的 DMA 谱图
对叔丁基酞醛树脂用量: 1—0 份;
2—5 份; 3—10 份; 4—15 份

($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$)。这说明共混物中 NBR 和 ENR 相容性较好, 对叔丁基酞醛树脂主要分布在 NBR 或 ENR 中。据分析, 这可能是 NBR 和 ENR 分别含有极性腈基和环氧基, 两者的溶解度参数与对叔丁基酞醛树脂相近, 三者易形成共交联的缘故。从图 1 还可以看出, 对于曲线 1, T_{g2} 为 $-14.26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NBR/ENR 共混物的玻璃化转变温度), 对于曲线 2, T_{g2} 为 $-4.85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可见加入对叔丁基酞醛树脂后共混物的 T_{g2} 升高约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$; 对于曲线 3 和 4, T_{g2} 分别升至 10.15 和 $15.76\text{ }^{\circ}\text{C}$, 即随着对叔丁基酞醛树脂用量的增大, 共混物的 T_{g2} 逐渐升高。图 2 更清楚地说明了 T_{g1} 和 T_{g2} 的上述变化规律。

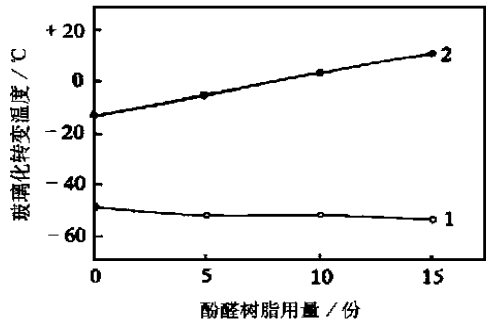


图 2 对叔丁基酞醛树脂用量对 NR/ NBR/ ENR 共混物 T_{g1} 和 T_{g2} 的影响
1— T_{g1} ; 2— T_{g2}

图 3 所示为对叔丁基酞醛树脂用量对温度为 T_{g1} 和 T_{g2} 的共混物 $\tan \delta$ 峰值的影响。从图 3 可以看出, 随着对叔丁基酞醛树脂用量的增

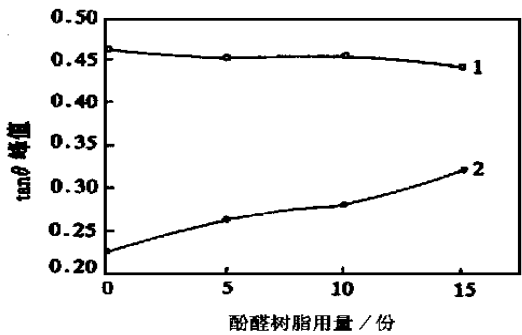


图 3 对叔丁基酞醛树脂用量对温度为 T_{g1} 和 T_{g2} 的 NR/ NBR/ ENR 共混物 $\tan \delta$ 峰值的影响
注同图 2

大, 温度为 T_{g1} 的共混物 $\tan \delta$ 峰值变化不大 (曲线 1), 温度为 T_{g2} 的共混物 $\tan \delta$ 峰值则逐渐增大 (曲线 2), 这说明对叔丁基酞醛树脂用量增大不仅使共混物 T_{g2} 升高, 而且使共混物的 $\tan \delta$ 峰值也相应增大。由此可以进一步推测, 对叔丁基酞醛树脂主要分布在 NBR/ENR 相中, 它使 NBR/ENR 相的玻璃化转变温度升高和 $\tan \delta$ 峰值增大, 而对 NR 相的玻璃化转变温度及 $\tan \delta$ 峰值影响不大。

通常, 用频率 $1\sim 110\text{ Hz}$ 下 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的 $\tan \delta$ 值来预测胶料的抗湿滑性能, 用相同频率下 $50\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值来预测胶料的滚动损失。在本试验中, 分别以 10 Hz 时 0 和 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan \delta$ 值来表征胶料的抗湿滑性能和滚动损失^[2,3]。图 4 所示为对叔丁基酞醛树脂用量对不同温度下 NR/ NBR/ ENR 共混物 $\tan \delta$ 的

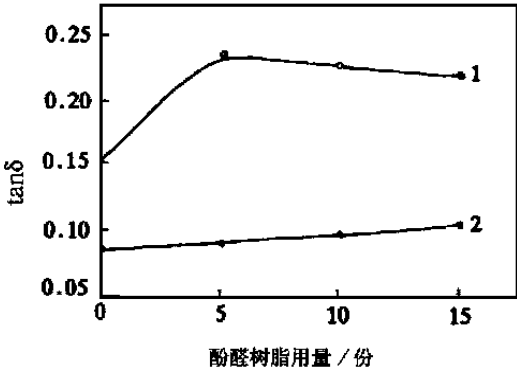


图 4 对叔丁基酞醛树脂用量对 NR/ NBR/ ENR 共混物不同温度下 $\tan \delta$ 的影响
1— $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2— $65\text{ }^{\circ}\text{C}$

影响。由图 4 可见,随着对叔丁基酚醛树脂用量增大,0℃时共混物的 $\tan \delta$ 值开始增大,随后减小;65℃时共混物的 $\tan \delta$ 值增幅很小,可认为基本不变。也就是说,加入适量对叔丁基酚醛树脂,可使 NR/NBR/ENR 共混物的抗湿滑性能明显改善,而滚动损失基本不变;同时,通过调节对叔丁基酚醛树脂用量可改变共混物在不同温度下的 $\tan \delta$ 值,使其 0℃附近的 $\tan \delta$ 值较大,而 65℃附近的 $\tan \delta$ 值较小,从而得到抗湿滑性能好和滚动损失小的胎面材料。

2.2 对叔丁基酚醛树脂用量对 NR/NBR/ENR 共混物滚动损失和湿摩擦因数的影响

对叔丁基酚醛树脂用量对 NR/NBR/ENR 共混物滚动损失和湿摩擦因数的影响见表 1,其中胎面胶为国内某轮胎厂提供的混炼胶。从表 1 可以看出,对叔丁基酚醛树脂用量在 10 份以内时,共混物的滚动损失比现有胎面胶小,而抗湿滑性能提高 22%;随着对叔丁基酚醛树脂用量增大(达到 15 份),滚动损失有所增大,抗湿滑性能基本不变。

3 结论

- (1) 加对叔丁基酚醛树脂的 NR/NBR/ENR 共混物有 2 个 $\tan \delta$ 峰(分别对应 T_{g1} 和 T_{g2})。
- (2) 随着对叔丁基酚醛树脂用量(0~15 份)增大,共混物的 T_{g1} 基本不变, T_{g2} 则逐渐升

表 1 现有胎面胶和 NR/NBR/ENR 共混物的滚动损失及湿摩擦因数比较

项 目	现有胎面胶	共混物			
		对叔丁基酚醛树脂用量/份			
		0	5	10	15
滚动损失/ ($J \cdot r^{-1}$)	2.43	1.90	1.93	2.11	2.73
湿摩擦因数					
测定值	0.094	0.115	0.115	0.115	0.118
相对比例/%	100	122	122	122	125

高;温度为 T_{g1} 的共混物 $\tan \delta$ 峰值变化不大,温度为 T_{g2} 的共混物 $\tan \delta$ 峰值则逐渐增大。

(3) 通过调节对叔丁基酚醛树脂用量,可改变共混物在 0 和 65℃附近的 $\tan \delta$ 值,从而获得抗湿滑性能好、滚动损失小的新型胎面材料。
致谢:北京橡胶工业研究设计院协助进行滚动损失和湿摩擦因数测试,华南理工大学材料学院博士生宁凯军参加了部分试验工作,特此一并致谢!

参考文献:

[1] Baker C S L, Gelling I R, Newell R. Epoxidized natural rubber[J]. Rubber Chem. and Technol., 1985, 58(1): 67.
[2] 赵旭升,贾德民,罗远芳,等.天然橡胶/丁腈橡胶共混物的动态力学性能研究[J].橡胶工业,1999,46(2):75.
[3] 赵旭升,贾德民,罗远芳,等.NR/NBR 共混物的动态力学性能[J].合成橡胶工业,1998,21(4):242.
[4] 赵旭升,贾德民,罗远方,等.天然橡胶/环氧化天然橡胶共混物的动态力学性能[J].橡胶工业,1999,46(9):524.
[5] 赵旭升.高性能轮胎用橡胶共混物的研究[D].广州:华南理工大学,1998.

收稿日期:2000-08-13

Dynamic properties of NR/NBR/ENR blend

JIA De-min¹, ZHAO Xu-Sheng², LUO Yuan-fang¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guangzhou Institute of Chemistry, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The influence of the *p*-tert-butyl phenolic resin level on the dynamic properties of NR/NBR/ENR blend was investigated. The NR/NBR/ENR blend had two dynamic loss peaks (corresponding to T_{g1} and T_{g2} of blend respectively). T_{g1} of the blend changed little, but T_{g2} increased gradually as the level of *p*-tert-butyl phenolic resin increased (from 0 to 15 phr); the peak $\tan \delta$ of the blend at T_{g1} changed little, but the peak $\tan \delta$ of the blend at T_{g2} increased gradually. the $\tan \delta$ values of the blend at 0 and 65℃ could be changed by adjusting the level of *p*-tert-butyl phenolic resin to obtain a new type of tread compound with good wet traction and low rolling resistance.

Keywords: blend; dynamic property; *p*-tert-butyl phenolic resin; NR; NBR; ENR