

天然橡胶/顺丁橡胶/1,2-聚丁二烯橡胶并用胶的性能研究

王俊龙,郭丽云,邓志峰,徐玲,华静*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)/1,2-聚丁二烯橡胶(1,2-PBR)并用胶的硫化特性、物理性能及动态力学性能,确定适用于轮胎胎面胶的 BR/1,2-PBR 最佳并用比。结果表明:与 NR 或 BR 相比,1,2-PBR 加工性能稍差。当 BR/1,2-PBR 并用比为 25/5 时,NR/BR/1,2-PBR 并用胶的综合物理性能和抗湿滑性能较好;当 BR/1,2-PBR 并用比为 15/15 时,并用胶的压缩温降低,压缩永久变形最小,综合力学性能优异,更适合应用于轮胎胎面。

关键词:天然橡胶;顺丁橡胶;1,2-聚丁二烯橡胶;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.2;TQ332.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)08-0464-04

钼系催化制备的乙烯基质量分数大于 0.8 的无定形 1,2-聚丁二烯橡胶(Mo-1,2-PBR,以下简称 1,2-PBR)属于高乙烯基聚丁二烯橡胶^[1],因其具有独特的抗湿滑性能和较好的耐氧化性能而成为一种制造高速子午线轮胎的理想弹性体材料,也是用于制造航空轮胎的优异材料,在轮胎工业中备受重视^[2]。与其他胶种相比,1,2-PBR 的滚动阻力和动态生热较低,用于胎面胶后轮胎的能耗较低,符合当今倡导的“低碳经济”的发展理念。

目前顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)是应用于轮胎胎面胶的主要合成胶种。1,2-PBR 具有 BR 的低生热性能与 SBR 较好的抗湿滑和耐热老化性能^[3-4],部分等量替代 BR 和 SBR 用于胎面胶中,可显示出较好的综合物理性能,弥补 BR 和 SBR 性能的不足,表现出并用体系各组分的特点,是优异的轮胎原材料。本工作参考国产轮胎胎面胶配方^[5],研究 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶硫化特性、物理性能和动态力学性能的影响,确定适用于轮胎胎面胶的 BR/1,2-PBR 最佳并用比。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50603009);山东省自然科学基金资助项目(ZR2011EL008)

作者简介:王俊龙(1982—),男,山东青岛人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高聚物结构和性能研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SMR20,马来西亚进口产品;1,2-PBR,乙烯基质量分数为 0.858,生胶门尼粘度为 70.15,中国石化齐鲁股份有限公司中试产品;BR,牌号 9000,中国石化齐鲁股份有限公司产品;炭黑 N330,青岛德固萨化学有限公司产品;炭黑 N234,抚顺炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 70, BR/1,2-PBR 30, 炭黑 N234 10, 炭黑 N330 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 2.5, 防老剂 4010 1.5, 防老剂 D 1, 操作油 7, 硫黄 2.5, 促进剂 CZ 0.9。

1.3 设备与仪器

Φ160 mm×320 mm 型开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;HS-100T-FT-MO-2RT 型 25 t 平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;AI-7000M 型电子拉力机、屈挠试验机和 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;EKT-2002GF 型压缩生热试验机,毕中科技股份有限公司产品;HD-10 型橡胶厚度计和橡胶硬度计,上海电影机械厂产品;DMA242 型动态粘弹谱(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上按常规工艺进行混炼,依次

加入小料,待混炼均匀后薄通 6 次下片备用。混炼胶在硫化仪上测定硫化曲线,并在平板硫化机上硫化,硫化条件为 145 ℃/15 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

压缩疲劳性能采用压缩生热试验机进行测试,试样为高 25 mm、直径 18 mm 的圆柱体,测试条件为:温度 55 ℃,负荷 25 kg,频率 30 Hz。

动态力学性能采用 DMA 仪进行测试,测试条件为:试样尺寸 10 mm×4 mm×2 mm,频率 10 Hz,温度 -80~+80 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120 μm,双悬臂梁形变模式。

其他性能按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶硫化特性的影响

项 目	BR/1,2-PBR 并用比				
	0/30	5/25	15/15	25/5	30/0
门尼粘度					
[ML(1+4)100 ℃]	56	50	43	35	40
硫化特性(145 ℃)					
t_{10}/min	4.43	3.42	3.78	3.93	5.42
t_{90}/min	15.63	13.55	12.88	12.23	14.80
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.5	11.2	11.8	12.3	12.3

从表 1 可以看出,随着 1,2-PBR 用量的减小,混炼胶的门尼粘度呈逐渐减小趋势。这是因为与 NR 或 BR 相比,1,2-PBR 的相对分子质量较大,相对分子质量分布较窄,粘度较高,门尼粘度较大,加入 1,2-PBR 使混炼胶的门尼粘度增大。相对于 NR 或者 BR,1,2-PBR 的加工性能稍差。

从表 1 还可以看出,与未加入 1,2-PBR 的胶料相比,加入 1,2-PBR 胶料的 t_{10} 明显缩短,这可能是由于 1,2-PBR 在硫化过程中,主链上的双键和乙烯基侧基都发生断裂交联,较多乙烯基结构的存在会缩短 t_{10} 。随着 1,2-PBR 用量的减小,胶料的 t_{90} 缩短,硫化速率加快。这表明与 BR 相比,1,2-PBR 的硫化速率较慢。这可能是由于其侧链

上的乙烯基游离基硫化反应与主链上双键的硫化反应不尽相同造成的^[4]。1,2-PBR 的硫化速率较慢,呈现良好的抗硫化返原性。这可能是由于 1,2-PBR 的主链双键少,其侧乙烯基含量影响了硫化速率和抗硫化返原性能^[6]。

虽然 1,2-PBR 的硫化曲线一直呈上升趋势, t_{90} 不易确定,没有明显正硫化点,但与 NR,BR 的二元和三元并用胶的硫化曲线平坦,并用胶各组分硫化特性一致,从而表明 1,2-PBR 易与其他橡胶并用。

2.2 物理性能

BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶物理性能的影响如图 1~6 所示。

从图 1~6 可以看出:随着 1,2-PBR 用量从 30 份减小到 5 份,NR/BR/1,2-PBR 并用胶的邵尔 A 型硬度和拉断伸长率呈现先增大后减小趋势,300%定伸应力呈先减小后增大趋势,拉伸强度、撕裂强度和弹性增大,耐磨性能提高;耐屈挠

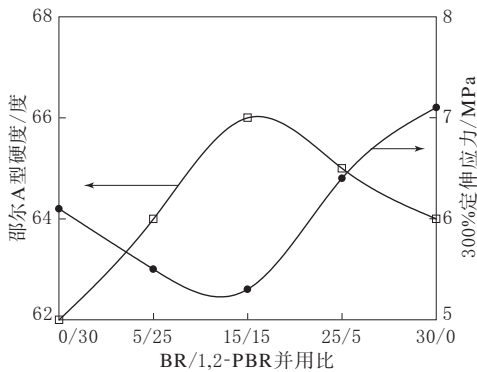


图 1 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力的影响

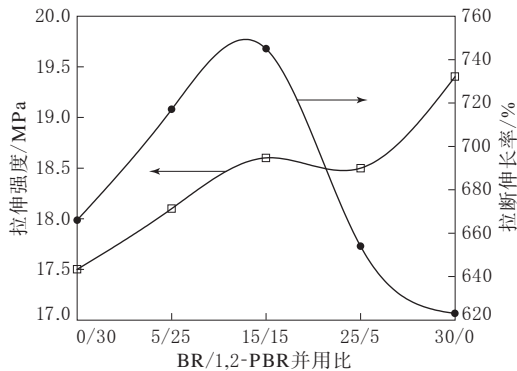


图 2 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

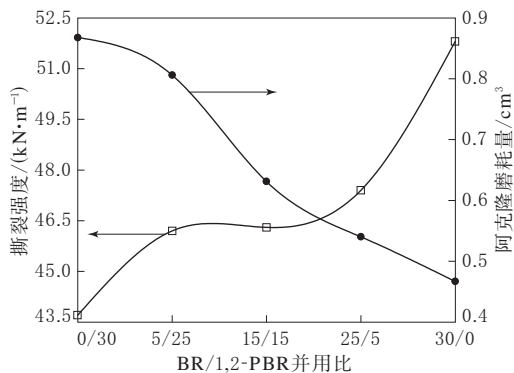


图3 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶 撕裂强度和耐磨性能的影响

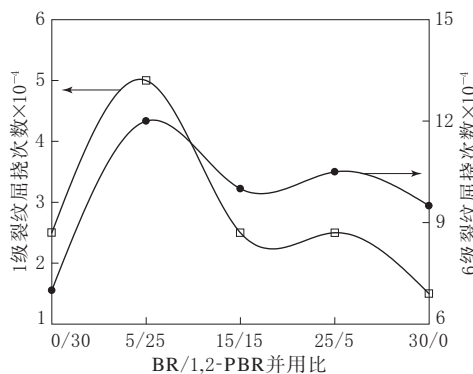


图4 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶 耐屈挠性能的影响

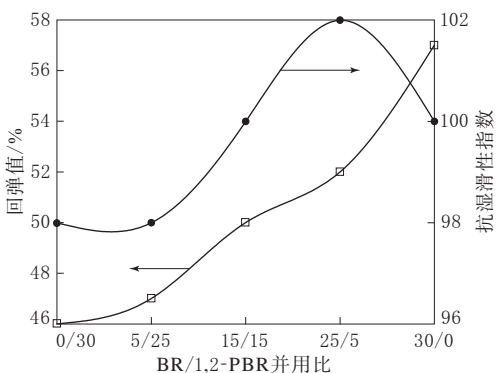


图5 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶 弹性和抗湿滑性能的影响

性能呈先提高后降低趋势;抗湿滑性能、压缩生热总体呈增大趋势,压缩永久变形先减小后增大。综合比较,当 BR/1,2-PBR 并用比为 25/5 时, NR/BR/1,2-PBR 并用胶的综合物理性能较好、抗湿滑性能最好;当 BR/1,2-PBR 并用比为 15/15 时,并用胶的压缩升温较低,压缩永久变形最小,应用于轮胎时其滚动阻力较小,可以降低能

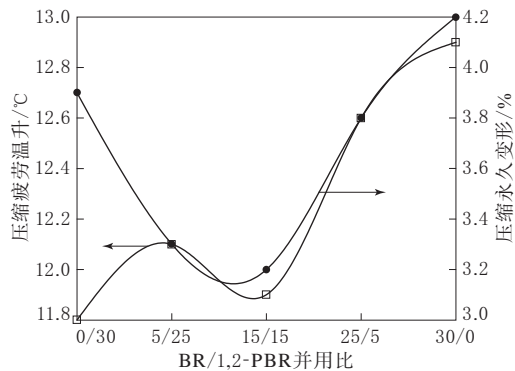
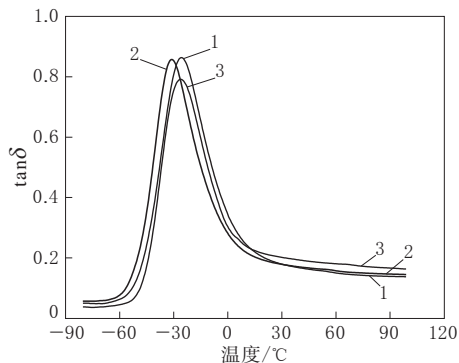


图6 BR/1,2-PBR 并用比对 NR/BR/1,2-PBR 并用胶 压缩疲劳性能的影响

耗、节省燃油。

2.3 动态力学性能

NR/BR/1,2-PBR 并用胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图 7 所示。



BR/1,2-PBR 并用比:1—5/25;2—15/15;3—25/5。

图7 NR/BR/1,2-PBR 并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

胶料在 0 °C 下 $\tan\delta$ 的调整受到分子链结构的约束,此时 $\tan\delta$ 的改变受到一定限制,而 60 °C 下可以通过调整配方中各组分用量的方法使胶料的 $\tan\delta$ 达到最小值。根据试验和对国外高性能子午线轮胎的剖析,60 °C 下 $\tan\delta$ 值的最佳范围是 0.15~0.20,太小虽然有利于胶料滚动阻力的降低,但要同时保持较好的抗湿滑性能则有相当的难度^[7]。从图 7 可以看出,当 BR/1,2-PBR 并用比为 15/15 和 25/5 时,并用胶的 60 °C 下 $\tan\delta$ 能很好地控制在最佳范围内。

研究表明^[8]:通过 DMA 仪对硫化胶进行温度扫描,采用 $\tan\delta$ 来表征材料的动态力学性能,0 °C 下的 $\tan\delta$ 值可以反映材料的抗湿滑性能,其值越大越好;30 °C 下的 $\tan\delta$ 值可以反映材料的抗干滑性能,其值越大越好;60~80 °C 下的 $\tan\delta$ 值

可以反映材料的滚动阻力、生热及高速性能,其值越小越好;DMA 曲线峰值可在一定程度上表示材料的玻璃化温度(T_g),用以表征胎面胶寿命。NR/BR/1,2-PBR 并用胶的温度扫描数据如表 2 所示。

表 2 NR/BR/1,2-PBR 并用胶的温度扫描数据

项 目	BR/1,2-PBR 并用比		
	5/25	15/15	25/5
$T_g/^\circ\text{C}$	-14.8	-31.0	-26.1
$\tan\delta$			
0 $^\circ\text{C}$	0.340	0.282	0.303
60 $^\circ\text{C}$	0.221	0.157	0.181
75 $^\circ\text{C}$	0.143	0.150	0.173
80 $^\circ\text{C}$	0.205	0.149	0.170

从图 7 和表 2 可以看出,BR/1,2-PBR 并用比为 15/15 的并用胶应用于轮胎,轮胎胎面寿命较长、滚动阻力较小、生热较低、高速性能和乘坐舒适性较好,可作为理想的轮胎胎面胶材料。BR/1,2-PBR 并用比为 25/5 的并用胶的 0 $^\circ\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 值较大,其抗湿滑性能较好,即湿牵引性能和湿操作性能较优异。

3 结论

(1)与 NR 或 BR 相比,1,2-PBR 加工性能稍差,硫化速度慢,1,2-PBR 焦烧时间短, t_{90} 不易确

定,没有明显正硫化点,说明 1,2-PBR 易与其他胶种并用。

(2)当 BR/1,2-PBR 并用比为 25/5 时,NR/BR/1,2-PBR 并用胶的综合物理性能和抗湿滑性能较好;当 BR/1,2-PBR 并用比为 15/15 时,并用胶的压缩温升低,压缩永久变形最小,动态力学性能优异,更适合应用于轮胎胎面。

参考文献:

[1] 赵旭涛,刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[2] 王晓敏,张洪林,徐玲,等. 结构改性钼系 1,2-聚丁二烯橡胶的研究[J]. 弹性体,2008,18(5):26-29.

[3] 商辉刚,许淑贞,唐学明. 1,2-聚丁二烯的结构性能与应用[J]. 弹性体,1991,1(1):56-61.

[4] 李圣才,何立中. 1,2-聚丁二烯橡胶交联方式及热氧老化问题的初步探讨[J]. 橡胶工业,1993,40(2):111-118.

[5] 范汝良,伍江涛,张洪海,等. 1,2-聚丁二烯橡胶共混体系的研究[J]. 青岛化工学院学报,1991,12(1):17-22.

[6] 阎春珍,郭玉刚,唐学明. 合成无定型 1,2-聚丁二烯橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业,1982,5(1):19-23.

[7] 梅周嫄. 溶聚丁苯橡胶并用体系的动态力学性能[J]. 轮胎工业,2001,21(7):405-410.

[8] Hong S W. 用动态粘弹性能预测轮胎使用性能[J]. 吴秀兰,译. 轮胎工业,1996,16(1):17-22.

收稿日期:2012-02-09

Study on Properties of NR/BR/1,2-Polybutadiene Rubber Blends

WANG Jun-long, GUO Li-yun, DENG Zhi-feng, XU Ling, HUA Jing

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The curing behavior, physical properties and dynamic mechanical property of NR/BR/1,2-polybutadiene rubber (1,2-PBR) blends were studied, and the optimum blending ratio of BR/1,2-PBR was obtained. The results showed that, compared with those of NR or BR, the processability of 1,2-PBR was poor. As the blending ratio of BR/1,2-PBR was 25/5, the NR/BR/1,2-PBR blend possessed better comprehensive physical properties and wet skid resistance. When the BR/1,2-PBR blending ratio was 15/15, the blend had lower compression temperature rise, lower compression set, and good mechanical property. The blend with BR/1,2-PBR blending ratio at 15/15 was more suitable for tire tread.

Key words: NR; BR; 1,2-PBR; physical property; dynamic mechanical property