

不同苯乙烯含量丁苯橡胶与天然橡胶并用的研究

魏继军, 刘英杰, 高晟强, 吕康辉, 薛美玲*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:将普通丁苯橡胶(SBR1, 苯乙烯质量分数为0.235)和高苯乙烯SBR(SBR2, 苯乙烯质量分数为0.68)分别与天然橡胶(NR)并用, 研究NR/SBR并用比和SBR苯乙烯含量对并用胶硫化特性、物理性能和阻尼性能的影响。结果表明: 随着SBR用量的增大, NR/SBR并用胶的硫化速度、拉伸强度和撕裂强度下降, NR/SBR1并用胶的滞后能量密度(HED)先增大后减小, NR/SBR2并用胶的HED增大; NR/SBR并用比相同时, NR/SBR2并用胶的硫化速度、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度低于NR/SBR1并用胶; NR/SBR2并用胶的有效阻尼温域拓宽至高温区。

关键词:天然橡胶; 丁苯橡胶; 高苯乙烯含量; 并用胶; 硫化特性; 物理性能; 阻尼性能

中图分类号: TQ332.6; TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)11-0825-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0825



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)具有良好的强度性能和弹性, 其综合性能优于多数合成橡胶, 因此广泛应用于各种橡胶制品中^[1-3]。但是 NR的分子链柔顺, 其阻尼性能和耐磨性能较差^[4]。丁苯橡胶(SBR)是一种通用的合成橡胶, 根据分子链中苯乙烯的含量可分为普通SBR(苯乙烯质量分数为0.235)和高苯乙烯SBR(苯乙烯质量分数为0.45~0.70)。SBR分子链中含有大位阻的苯环侧基, 有良好的耐磨性能、阻尼性能以及填充性能, 但强度性能较差^[5-7]。相对于普通SBR, 高苯乙烯SBR分子链中含有更多的苯环侧基, 具有更好的耐磨性能、阻尼性能以及更高的玻璃化温度(T_g)^[8-9]。因此, NR与SBR并用后, 并用胶既具有高的强度, 又具有较好的耐磨性能和阻尼性能, 达到了良好的性能平衡。

迄今为止, 对NR/SBR并用研究较多。例如, M. A. Mansilla等^[10]通过溶液混合法制备了NR/SBR并用胶, 其硫化体系采用硫黄/促进剂体系, 研究了硫化动力学和硫化温度对并用胶交联结构的影响。A. B. Moustafa等^[11]用 γ 射线对NR/SBR并用胶进行辐射硫化, 发现NR/SBR并用胶的热稳定

性比NR更好。马德柱等^[12]发现NR与SBR相容性与SBR分子结构有关。但是, 在文献中对于不同苯乙烯含量SBR与NR的并用胶的性能对比研究却鲜有涉及。

有鉴于此, 本工作选取两种苯乙烯含量的SBR(SBR1和SBR2, 苯乙烯质量分数分别为0.235和0.68)与NR并用, 研究NR/SBR并用比和苯乙烯含量对并用胶硫化特性、物理性能和阻尼性能的影响。

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; SBR1, 牌号1502, 中国石油吉林石化公司产品; SBR2, 牌号HSR-68, 山东烟台世缘橡胶有限公司产品; 不溶性硫黄OT-10和促进剂TBBS, 广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方为: NR/SBR 100, 炭黑N330 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4010NA 2, 防焦剂CTP 0.25, 不溶性硫黄 2.5, 促进剂TBBS 1。

1[#]试验配方的NR用量为100份, 2[#]试验配方的NR/SBR1并用比为80/20, 3[#]试验配方的NR/SBR2并用比为80/20, 4[#]试验配方的NR/SBR1并

作者简介: 魏继军(1993—), 男, 山东昌邑人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶阻尼及减震材料方面的研究。

*通信联系人(1584494757@qq.com)

用比为70/30, 5[#]试验配方的NR/SBR2并用比为70/30, 6[#]试验配方的NR/SBR1并用比为50/50, 7[#]试验配方的NR/SBR2并用比为50/50。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB-0400×400×2H型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; XSS-300型转矩流变仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XY-1型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂产品; ZWICK-Z020型万能材料试验机, 德国Zwick/Roll公司产品; GT-7042-RE型回弹试验机, 中国台湾高铁科技有限公司产品; DMA-242型动态粘弹谱仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

一段混炼胶制备: 将转矩流变仪混炼室温度设定为100~110℃, 转子转速调为85 r·min⁻¹。先加入NR, 待NR软化后加入防老剂和SBR, 吃料完毕后分两次加入炭黑, 加完炭黑后混炼5 min, 排胶(温度不超过160℃)。

二段混炼胶制备: 将转矩流变仪混炼室温度设定为80℃, 转子转速调为30~35 r·min⁻¹。先加入一段混炼胶, 待其软化后加入防焦剂、氧化锌和硬脂酸, 吃料完毕后加入硫黄和促进剂, 混炼5 min, 排胶(温度不超过100℃)。

混炼胶停放12 h后用无转子硫化仪测量NR/SBR并用胶在150℃下的硫化曲线, 然后在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为150℃×*t*₉₀。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性和物理性能

硫化特性和物理性能按照相应的国家标准进行测试。

1.5.2 压缩-恢复试验

试样尺寸为直径29 mm、高12.5 mm, 压缩速

率为10 mm·min⁻¹, 压缩率为25%。压缩-恢复试验先进行3次以消除马林斯效应, 取第4次试验的压缩-恢复曲线。

1.5.3 动态力学性能

采用动态粘弹谱仪进行动态力学分析(DMA), 采用悬臂梁模式, 频率为10 Hz, 扫描温度为-80~120℃, 升温速率为2℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

NR/SBR并用胶的硫化特性如表1所示。

由表1可知, 随着SBR用量的增大, NR/SBR并用胶的 $F_{\max}-F_L$ 逐渐减小, 而 t_{10} 和 t_{90} 总体延长, 表明两种并用胶的硫化速度降低, 加工安全性改善, 交联密度下降。分析认为, SBR分子链中含无规分布的弱极性苯环侧基和乙烯基侧基, 在一定程度上降低了SBR分子中双键的活性^[5], 导致NR/SBR并用胶的硫化速度和交联密度降低。

由表1还可知, 在SBR用量相同时, NR/SBR2并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 长于NR/SBR1并用胶, 而 $F_{\max}-F_L$ 总体略小。原因在于SBR2分子链中苯乙烯含量较高, 呈塑料相的苯乙烯链段不参与硫化, 导致其分子链中参与硫化的双键大大减少, 使得其交联速度和交联能力极大降低, 从而致使NR/SBR2并用胶的硫化速度和交联密度下降, 使其硫化特性比NR/SBR1并用胶差。

2.2 物理性能

NR/SBR并用胶的物理性能如表2所示。

由表2可知, 随着SBR用量的增大, NR/SBR并用胶的拉伸强度和撕裂强度逐渐降低。分析认为NR分子链规整, 易拉伸取向结晶, 其强度较高^[13], 而SBR分子链中无规分布着大位阻的苯环侧基, 降低了其分子链的规整性, 故SBR强度要远低于NR, 因而SBR用量大的NR/SBR并用胶强度低。

表1 NR/SBR并用胶的硫化特性(150℃)

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
$F_{\max}-F_L/(dN \cdot m)$	20.14	18.72	18.85	18.38	18.32	17.85	17.63
t_{10}/min	2.18	2.86	4.64	3.12	4.82	2.95	5.80
t_{90}/min	6.05	8.13	12.15	9.07	13.29	9.41	17.07
t_{100}/min	11.32	16.28	20.41	17.74	22.33	17.54	30.51

表2 NR/SBR并用胶的物理性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	69	66	82	65	88	69	95
200%定伸应力/MPa	7.4	7.1	9.5	6.6	11.2	8.9	15.4
拉伸强度/MPa	25.3	23.4	20.2	22.1	19.6	21.7	15.5
拉伸伸长率/%	575	589	402	667	370	480	203
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	63	45	62	38	50	33
回弹值/%	63	65	33	64	28	62	27

由表2还可知:随着SBR2用量增大,NR/SBR2并用胶的硬度和200%定伸应力明显提高,拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和弹性大幅下降;在SBR用量相同时,与NR/SBR1并用胶相比,NR/SBR2并用胶的硬度和200%定伸应力较高,拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和弹性较低。分析认为,SBR2的苯乙烯质量分数为0.68,分子链刚性大,模量与NR差距大,导致两相相容性差,NR/SBR2并用胶拉伸时易在两相界面处产生应力集中,从而导致强度剧烈下降^[12];SBR2性能近似高苯乙烯树脂,具有很高的硬度和定伸应力,而拉伸伸长率则较低,从而致使NR/SBR2并用胶的硬度和定伸应力上升,拉伸伸长率和弹性下降^[14]。

2.3 阻尼性能

NR/SBR并用胶的压缩-恢复试验结果如表3所示。

由表3可知,随着SBR1用量的增大,NR/SBR1并用胶在压缩-恢复过程中的滞后能量密度(HED)先增大后减小。推测原因为SBR1用量为20份以下时,由于SBR1分子链中含有大位阻的苯环侧基,链段运动困难,内摩擦增加,阻碍了NR链段运动,导致并用胶滞后损失较大;SBR用量较大时,并用胶的相结构由原来的海-岛结构变为互锁结构,降低了两相的相范畴,增大了两相的相容性,使得并用胶的HED下降^[15]。

由表3还可知,随着SBR2用量的增大,NR/SBR2并用胶的HED迅速增大;在NR/SBR2并用比

相同时,NR/SBR2并用胶的HED远大于NR/SBR1并用胶。这是因为SBR2分子链中含有大量大位阻的苯环侧基,在外力作用下,链段运动时内摩擦增大,内耗大大上升,使NR/SBR2并用胶的HED大幅增大。

橡胶并用是拓宽单一胶种有效阻尼温域最常用和有效的方法。NR/SBR并用胶的动态力学性能如图1和表4所示。

由图1和表4可知,SBR1用量为20份时,NR/SBR1并用胶的DMA谱图中在-34.5℃处出现一个小的NR相损耗因子($\tan\delta$)肩峰,在-23.5℃处出现一个大的SBR1相 $\tan\delta$ 单峰,表明两相的相容性较差。当SBR1用量达50份时,-23.5℃处NR相的 $\tan\delta$ 肩峰几乎消失不见,在-21.8℃处出现大的SBR相 $\tan\delta$ 单峰,说明两相有良好的相容性,从而证明了SBR用量为50份时NR/SBR1并用胶的HED较低是两相相容性改善所致。

SBR2用量为20份时,NR/SBR2并用胶在DMA谱图中出现两个明显的 $\tan\delta$ 单峰,这表明两相相容性不好;NR相的 T_{g1} 由-35.5℃降低到-41.3℃, $\tan\delta_{\max1}$ 由0.89减小到0.45;SBR2相在75.1℃处出峰, $\tan\delta_{\max2}$ 为0.47,将NR的有效阻尼温域扩展到了高温区。究其原因,SBR2分子链中无规分布着许多大位阻的苯环侧基,极大地提高了分子链的刚性,使SBR2与NR的模量差距较大,界面粘合性不好,导致两者的相容性差,因此出现温度相差较大的两相 $\tan\delta$ 峰,且SBR2分子链呈很

表3 NR/SBR并用胶的压缩-恢复试验结果

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
压缩能量密度/MPa	25.79	24.69	43.25	24.13	57.68	23.56	88.42
恢复能量密度/MPa	20.96	19.45	25.41	19.38	29.96	19.36	38.31
HED/MPa	4.83	5.24	17.84	4.75	27.72	4.20	50.11

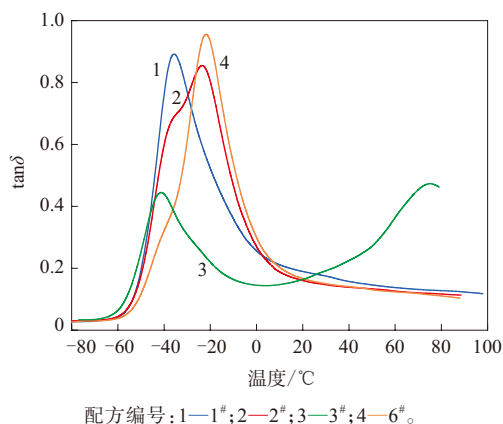


图1 $\tan \delta$ -温度曲线 (DMA谱图)

表4 NR/SBR并用胶的动态力学性能参数

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	6 [#]
$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	-35.5	-34.5	-41.3	-21.8
$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	—	-23.5	75.1	—
$\tan \delta_{\max 1}$	0.89	0.70	0.45	0.96
$\tan \delta_{\max 2}$	—	0.86	0.47	—

注： T_{g1} 和 T_{g2} 分别为第1相(NR)和第2相(SBR)的 T_g ； $\tan \delta_{\max 1}$ 和 $\tan \delta_{\max 2}$ 分别为第1相和第2相对应的 $\tan \delta$ 峰值。

强的塑性,因此SBR2相的 $\tan \delta$ 峰出现在高温处。

同时由图1可知,在SBR/NR并用比相同时,SBR1与NR的相容性较好,并用胶的 $\tan \delta$ 较大,但是有效阻尼温域较窄且位于低温区;SBR2与NR相容性较差,不过并用胶的有效阻尼温域拓宽到高温区,并用胶可在高温阻尼制品中应用。

3 结论

(1)对NR/SBR1并用胶而言,随着SBR1用量的增大,NR/SBR1并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 逐渐减小,硫化速度下降,拉伸强度和撕裂强度降低;HED先增大后减小;在DMA谱中,SBR1用量为20份时,NR相出现小的 $\tan \delta$ 肩峰,两相相容性较差,SBR1用量达50份后,NR相 $\tan \delta$ 肩峰消失,此时两相相容性良好。

(2)对NR/SBR2并用胶而言,随着SBR2用量的增大,NR/SBR2并用胶的硫化速度下降,硬度和200%定伸应力大幅提高,拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和弹性明显降低,HED增大,在DMA谱中出现两个明显的 $\tan \delta$ 峰。

(3)在SBR/NR并用比相同时,与NR/SBR1并用胶相比,NR/SBR2并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 略小, t_{10} 和 t_{90} 较长,硬度和200%定伸应力较高,拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和弹性较低,HED较大。SBR2与NR相容性较差,但NR/SBR2并用胶的有效阻尼温域拓宽到高温区。

参考文献:

- [1] Li M, Li Y, Zhang J, et al. Effect of Compatibilizers on the Miscibility of Natural Rubber/Silicone Rubber Blends[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54 (2): 355-363.
- [2] 罗权焜,郭建华. 几种合成橡胶的并用、硫化特性与性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28 (2): 5-13.
- [3] 王建功,任慧,魏继军,等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/丁腈橡胶阻尼材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (9): 63-67.
- [4] 张宏生. 丁基橡胶/天然橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [5] George S C, Ninan K N, Groeninckx G, et al. Styrene-Butadiene Rubber/Natural Rubber Blends: Morphology, Transport Behavior, and Dynamic Mechanical and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 78 (6): 1280-1303.
- [6] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [7] 郭建华,曾幸荣,罗权焜. 橡胶阻尼减震材料的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33 (6): 68-73.
- [8] 胡景沧. 高苯乙烯橡胶[J]. 化工设计, 1995 (3): 4-8.
- [9] 张倩,何洋,张应征,等. 高苯乙烯在三元乙丙橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39 (8): 5-8.
- [10] Mansilla M A, Marzocca A J, Macchi C, et al. Influence of Vulcanization Temperature on the Cure Kinetics and on the Microstructural Properties in Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blends Prepared by Solution Mixing[J]. European Polymer Journal, 2015, 69 (1): 50-61.
- [11] Moustafa A B, Mounir R, Miligy A A E, et al. Effect of Gamma Irradiation on the Properties of Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Blends[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9 (S1): S124-S129.
- [12] 马德柱,郝文涛,徐文总,等. 不同链化学结构丁苯橡胶与天然橡胶混溶性研究[J]. 高分子学报, 2001, 1 (2): 153-156.
- [13] 王建功,梁世宗,任慧,等. 共混比对NR/NBR阻尼材料性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44 (1): 37-41.
- [14] 邓涛,刘洋,辛振祥. 高苯乙烯树脂/NBR共混物性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56 (12): 731-734.
- [15] 李斌,杨丽博,张保生. 高苯乙烯树脂在高阻尼橡胶中的应用研究[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44 (12): 103-107.

收稿日期: 2019-06-12

Study on Properties of Blends of NR and SBR with Different Styrene Content

WEI Jijun, LIU Yingjie, GAO Shengqiang, LYU Kanghui, XUE Meiling

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

Abstract: The common styrene-butadiene rubber (SBR) (SBR1, styrene content was 0.235) and high styrene SBR (SBR2, styrene content was 0.68) were blended with natural rubber (NR), respectively, and the effects of blend ratio of NR/SBR and styrene content of SBR on the curing characteristics, physical properties and damping properties of the blends were studied. The results showed that, with the increase of SBR content, the curing rate, tensile strength and tear strength of NR/SBR blends decreased, the hysteresis energy density (HED) of NR/SBR1 blends increased at first and then decreased, while the HED of NR/SBR2 blends increased. At the same blend ratio of NR/SBR, the curing rate, tensile strength, elongation at break and tear strength of NR/SBR2 blends were lower than those of NR/SBR1 blends, respectively, but the effective damping temperature range of NR/SBR2 blends was extended to high temperature range.

Key words: NR; SBR; high styrene content; blend; curing characteristics; physical property; damping property

米其林FloatXBib: 一款用于自行式撒布机的轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年7月19日报道如下。

米其林北美公司制造出首款弹性增强(IF)周期性野外作业(CFO)浮动轮胎。该款米其林FloatXBib轮胎专为用于高负荷农业领域的自行式撒布机设计。

该轮胎的胎面设计正在申请专利,米其林称该轮胎有利于增产并提供更好的舒适性。该轮胎还可以防止土壤压实,减少植物损伤(见图1)。



图1 米其林FloatXBib轮胎保护田地里的植被

规格为IF 1000/55 R32 CFO的FloatXBib轮胎见图2。IF轮胎的滚动周长与工业标准子午线轮胎相同,但它可以在气压减小20%的情况下承受额定负荷,或者在相同气压下承受增大20%的负荷。

针对现场作业,FloatXBib轮胎的设计包含:圆形胎肩用于植被保护;抗残茬性能和耐磨性能提高;双层和加强型胎肩花纹块改善接地印痕;加强



图2 规格为IF 1000/55 R32 CFO的FloatXBib轮胎的中心区域采用特殊花纹块设计,提高了舒适度和速度。

针对道路行驶,该轮胎设计时速高达64.37 km (40英里),采用全新胎体结构和米其林Ultraflex技术制造,提供更好的耐磨性能,并采用创新的橡胶复合材料,减少了热量积聚,提高了速度。

米其林农业运营营销经理David Graden表示:“我们的用户常在不太理想的条件下工作,即使场地潮湿泥泞,他们仍然希望轮胎能够提供最低的压实度和漂浮度以及良好的稳定性,但在道路行驶时,他们需要速度、耐用和舒适。FloatXBib轮胎平衡了这些互补的要求,提供了最大的现场负载能力和最佳的道路速度指数。”

(马 晓摘译 吴秀兰校)