

# 硫化体系加料方式对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响

庞松<sup>1</sup>, 徐新建<sup>2</sup>, 陈家辉<sup>2</sup>, 吴友平<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029; 2. 中策橡胶集团有限公司, 浙江杭州 300018)

**摘要:** 研究硫化体系加料方式对天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。结果表明: NR/BR并用胶的撕裂强度受硫化体系加料方式影响较大, 邵尔A型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率对硫化体系的加料方式容忍度较高; 当氧化锌、硬脂酸和硫黄全部加入BR相中时, NR/BR并用胶的耐磨性能好且大应变下的动态损耗低, 综合性能较好。

**关键词:** 天然橡胶; 顺丁橡胶; 并用胶; 硫化体系; 加料方式; 混炼工艺; 交联密度; 物理性能; 耐磨性能; 动态损耗

**中图分类号:** TQ330.6<sup>+</sup>3; TQ332.1<sup>+</sup>2; TQ333.2

**文章编号:** 1000-890X(2020)02-0135-07

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0135



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)<sup>[1]</sup>主链规整性高, 在拉伸情况下会发生结晶, 具有优异的物理性能与加工性能; 顺丁橡胶(BR)<sup>[2-3]</sup>分子链柔顺, 分子间内摩擦小, 耐磨性能优异, 且与NR具有很好的相容性。因此, 生产中常常将二者并用以制备性能优异的胎面胶<sup>[4]</sup>。然而研究表明, NR与BR硫化反应活性不同, 硫化效率也有一定差异, 因此并用胶往往存在一相过硫, 一相欠硫的情况, 影响并用胶的整体性能<sup>[5-6]</sup>。

活化剂、促进剂以及硫黄等组成的硫化体系<sup>[7]</sup>在橡胶的硫化过程中起十分重要的作用, 其成分在NR和BR两相中的分布情况不仅对并用胶各相的硫化速度产生影响, 也在一定程度上改变着各相中交联键的类型与数量。

混炼工艺也会对并用胶性能产生影响<sup>[8-10]</sup>。

本工作采用不同混炼工艺(主要是硫化体系加料方式不同)对NR/BR并用胶进行混炼, 在控制总用量不变的情况下研究硫化体系在两相中的分布情况及其对NR/BR并用胶各项性能的影响, 以期优选出合适的硫化体系加料方式以提高NR/BR并用胶的综合性能。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51333004)

**作者简介:** 庞松(1994—), 男, 浙江衢州人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事橡胶并用及轮胎配方的研究。

\*通信联系人(wuyp@mail.buct.edu.cn)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号RSS1, 印度尼西亚产品; BR, 牌号SKD1, 俄罗斯NKNH公司产品; 炭黑N234, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 沉淀法白炭黑, 牌号Ultrasil VN3, 青岛德固赛化学有限公司产品; 偶联剂Si69, 南京曙光化工集团有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NR 70, BR 30, 炭黑N234 20, 沉淀法白炭黑 30, 偶联剂Si69 4.5, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1.5, 石蜡 1, 硫黄 1.5, 促进剂 1.5。

### 1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; X(S)K-160型两辊开炼机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; XLB-350×350型平板硫化机, 东方机械有限公司产品; 真空烘箱, 上海一恒科学仪器有限公司产品; XY-1型邵尔A型硬度计, 上海沃威科技有限公司产品; CMT-4104型电子拉力试验机, 深圳新三思计量技术有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; MZ-4061型磨耗试验机, 江苏明珠试验机械有限公司产品。

## 1.4 试样制备

将NR以及BR分别置于XSM-500型密炼机中,按配方比例依次加入填料、防老剂和石蜡,升温至145℃后保温混炼5 min后制成母炼胶,全程转子转速保持在 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。按70:30比例分别取NR和BR母炼胶,按不同加料方式在X(S)K-160型两辊开炼机上加入硫化体系,制得混炼胶。

混炼胶在XLB-350×350型平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151 \text{ }^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

硫化体系加料方式如下。

(1) 氧化锌和硬脂酸加料方式。工艺1-1,氧化锌和硬脂酸全部加入到BR母炼胶中;工艺1-2,NR和BR母炼胶各加入一半氧化锌和硬脂酸;工艺1-3,氧化锌和硬脂酸全部加入到NR母炼胶中。合并NR和BR母炼胶后按配方用量向并用胶中加入促进剂和硫黄。

(2) 促进剂加料方式。首先按7:3的质量比分别向NR和BR母炼胶中加入氧化锌和硬脂酸,然后采取不同加料方式加入促进剂:工艺2-1,促进剂全部加入到BR母炼胶中;工艺2-2,NR和BR母炼胶各加入一半促进剂;工艺2-3,促进剂全部加入到NR母炼胶中。合并NR和BR母炼胶后按配方用量向并用胶中加入硫黄。

(3) 硫黄加料方式。首先按7:3的质量比分别向NR和BR母炼胶中加入氧化锌、硬脂酸和促进剂,然后采取不同加料方式加入硫黄:工艺3-1,硫黄全部加入到BR母炼胶中;工艺3-2,NR和BR母炼胶各加入一半硫黄;工艺3-3,硫黄全部加入到NR母炼胶中。合并NR和BR母炼胶得到并用胶。

(4) 硫化体系(整体)加料方式。采取不同加料方式向NR和BR母炼胶中加入硫化体系:工艺4-1,硫化体系(氧化锌、硬脂酸、促进剂和硫黄)全部加入到BR母炼胶中;工艺4-2,NR和BR母炼胶各加入一半硫化体系;工艺4-3,硫化体系全部加入到NR母炼胶中。合并NR和BR母炼胶得到并用胶。

## 1.5 测试分析

### 1.5.1 硫化特性

采用MR-C3型无转子硫化仪于 $151 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试胶料的硫化特性。

### 1.5.2 交联密度

硫化胶的交联密度采用平衡溶胀法测试。将 $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 试样(硫化胶)浸没于25 mL环己烷中,每24 h更换一次溶剂,36 h后取出溶胀试样,用滤纸迅速吸干溶胀试样表面溶剂并称量其质量( $m_1$ ),最后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘干试样,准确称量烘干试样质量( $m_2$ )。橡胶体积分数( $V_R$ )按下式计算。

$$V_R = (m_2/\rho) / [(m_1 - m_2)/\rho_s + m_2/\rho] \times 100\%$$

式中, $\rho$ 为橡胶密度, $\rho_s$ 为溶剂的密度。

硫化胶的交联密度( $\frac{1}{2M_c}$ )可以根据Flory-Rehner公式求得。

$$\frac{1}{2M_c} = \frac{-1}{2\rho V_0} \left[ \frac{\ln(1 - V_R) + V_R + V_R^2 \chi}{V_R^{1/3} - \frac{1}{2} V_R} \right]$$

式中, $V_0$ 为溶剂物质的量体积, $\chi$ 为橡胶与溶剂间的相互作用参数。

### 1.5.3 物理性能

硫化胶的物理性能按照相应国家标准进行测试。

### 1.5.4 RPA分析

采用RPA仪对硫化胶进行应变扫描,频率 10 Hz,温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,应变范围 0.28%~40%。

### 1.5.5 耐磨性能

硫化胶的耐磨性能采用MZ-4061型磨耗试验机按照相应国家标准进行测试。

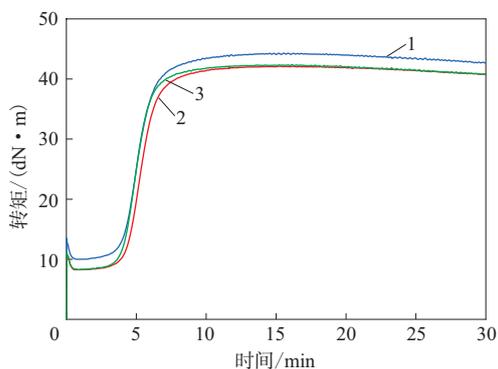
## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶性能的影响

#### 2.1.1 硫化特性

氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶硫化曲线的影响如图1所示,对并用胶硫化特性的影响如表1所示。

从图1和表1可以看出,当氧化锌和硬脂酸更多地分布于NR相时(工艺1-3),并用胶硫化速率有所加快,但 $F_{\max} - F_t$ 无明显差别。由文献[11]可知NR/BR并用胶中NR相是硫化较慢的一相,将氧化锌和硬脂酸更多地加入NR相可以加速NR相的硫化,从而使并用胶的整体硫化速度得到提升。



1—工艺1-1;2—工艺1-2;3—工艺1-3。

图1 氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶硫化曲线的影响

表1 氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶硫化特性的影响

项 目	工 艺		
	1-1	1-2	1-3
$t_{10}/\text{min}$	4.03	4.28	4.00
$t_{90}/\text{min}$	7.07	7.12	6.62
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.90	8.16	8.18
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	44.24	42.06	42.31
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34.34	33.90	34.13
硫化速率指数/ $\text{s}^{-1}$	0.5	0.6	0.6

### 2.1.2 交联密度

氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶交联密度的影响如表2所示。

表2 氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶交联密度的影响

项 目	工 艺		
	1-1	1-2	1-3
$V_R$	0.342	0.342	0.341
交联密度 $\times 10^{-4}/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	2.54	2.52	2.51

从表2可以看出,氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶的交联密度无明显影响,这与 $F_{\max} - F_L$ 结果相一致。

### 2.1.3 物理性能

氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率无明显影响;氧化锌和硬脂酸在NR和BR两相中各加一半时,并用胶的300%定伸应力最小,撕裂强度最大。

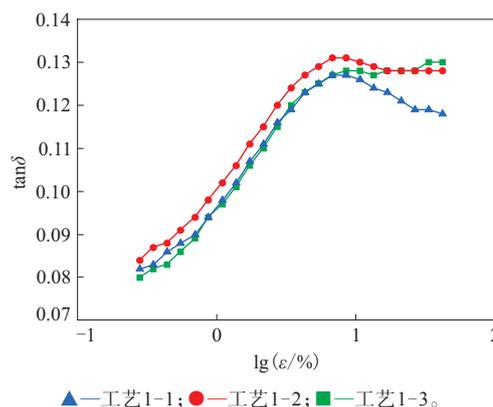
### 2.1.4 RPA分析

7%应变下的损耗因子( $\tan\delta$ )可以反映轮胎用料在运动过程中的滞后损耗情况。氧化锌和硬

表3 氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶物理性能的影响

项 目	工 艺		
	1-1	1-2	1-3
邵尔A型硬度/度	70	70	70
300%定伸应力/MPa	16.2	15.4	16.3
拉伸强度/MPa	23.4	23.8	22.8
拉断伸长率/%	398	412	396
拉断永久变形/%	12	15	16
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	90	104	93

脂酸加料方式对并用胶 $\tan\delta - \lg\varepsilon$ 曲线的影响如图2所示, $\varepsilon$ 为应变。



▲—工艺1-1;●—工艺1-2;■—工艺1-3。

图2 氧化锌和硬脂酸加料方式对并用胶  $\tan\delta - \lg\varepsilon$  曲线的影响

从图2可以看出:在7%应变下,当氧化锌和硬脂酸在NR和BR两相中各加入一半时,并用胶的 $\tan\delta$ 最大;当氧化锌和硬脂酸全部加入到NR相或BR相时,并用胶的 $\tan\delta$ 相近,滚动阻力较小。其中氧化锌和硬脂酸全部加入到BR相中时并用胶大应变下的 $\tan\delta$ 最小,说明该工艺有利于降低并用胶大应变下的动态损耗。

### 2.1.5 耐磨性能

工艺1-1、工艺1-2和工艺1-3并用胶的阿克隆磨耗量分别为0.123,0.130和0.139  $\text{cm}^3$ 。可以看出,氧化锌和硬脂酸全部加入到NR相中时,并用胶的耐磨性能明显下降。这可能是因为BR相是并用胶中强度较低的一相,氧化锌和硬脂酸在BR相中用量减小会导致BR相交联密度减小,并用胶中两相强度差异进一步增大,在磨损过程中BR相更容易产生缺陷,导致并用胶的耐磨性能下降。

## 2.2 促进剂加料方式对并用胶性能的影响

### 2.2.1 硫化特性

促进剂加料方式对并用胶硫化曲线的影响如

图3所示,对并用胶硫化特性的影响如表4所示。

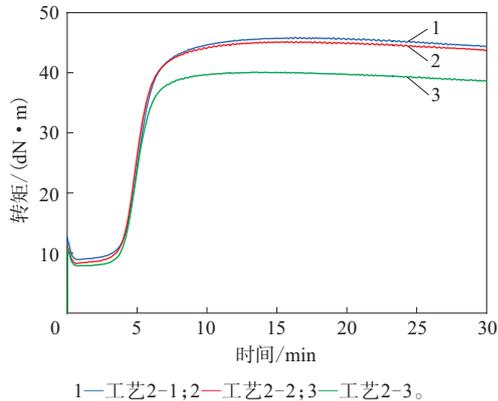


图3 促进剂加料方式对并用胶硫化曲线的影响

表4 促进剂加料方式对并用胶硫化特性的影响

项 目	工 艺		
	2-1	2-2	2-3
$t_{10}/\text{min}$	4.07	3.97	4.00
$t_{90}/\text{min}$	7.33	7.03	6.58
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.92	8.27	7.88
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	45.88	45.18	40.10
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	36.96	36.91	32.22
硫化速率指数/ $\text{s}^{-1}$	0.5	0.5	0.6

从图3和表4可以看出,当促进剂全部加入NR相中时(工艺2-3),并用胶的硫化速率略微加快,且 $F_{\max}-F_L$ 最小。这可能是由于相比于NR相,BR相具有更高的交联效率,交联键中单硫键所占比例更大。BR相硫化过程中基本都形成单硫侧挂基,且即使在没有活化剂存在的情况下仍能通过分子链间形成碳-碳键来实现较高度度的交联<sup>[12]</sup>。当促进剂全部加入NR相中时,并用胶的交联效率较低。

### 2.2.2 交联密度

促进剂加料方式对并用胶交联密度的影响如表5所示。

表5 促进剂加料方式对并用胶交联密度的影响

项 目	工 艺		
	2-1	2-2	2-3
$V_R$	0.340	0.345	0.340
交联密度 $\times 10^{-4}/(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	2.49	2.59	2.49

从表5可以看出:当促进剂全部加入NR相中时,并用胶的交联密度明显小于促进剂在两相中各加入一半时,这与硫化特性测试结果一致;但工艺2-1并用胶的交联程度也较低,可能是测试过程

中产生了误差。

### 2.2.3 物理性能

促进剂加料方式对并用胶物理性能的影响如表6所示。

表6 促进剂加料方式对并用胶物理性能的影响

项 目	工 艺		
	2-1	2-2	2-3
邵尔A型硬度/度	69	70	69
300%定伸应力/MPa	17.3	17.0	15.9
拉伸强度/MPa	26.1	26.0	24.2
拉伸伸长率/%	418	408	411
拉断永久变形/%	13	15	15
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	77	93	96

从表6可以看出:促进剂加料方式对并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率均无明显影响;促进剂全部加入BR相中时,并用胶的撕裂强度最小;促进剂全部加入BR相中或在两相中各加入一半时并用胶的定伸应力大于促进剂全部加入NR相中时,说明前两者具有较大的交联密度,这与硫化特性试验结果相一致。

### 2.2.4 RPA分析

促进剂加料方式对并用胶 $\tan\delta-\lg\varepsilon$ 曲线的影响如图4所示。

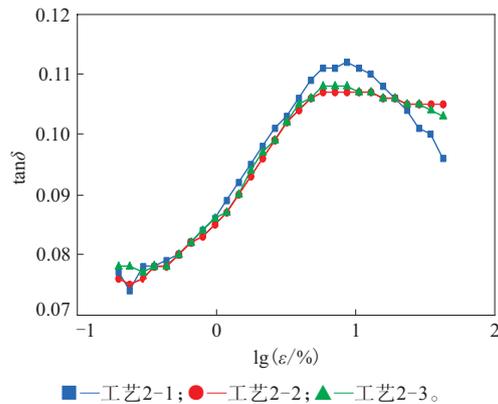


图4 促进剂加料方式对并用胶 $\tan\delta-\lg\varepsilon$ 曲线的影响

从图4可以看出,在7%应变下,当促进剂全部加入BR相中时,并用胶的 $\tan\delta$ 最大。研究表明,改变促进剂与硫黄的比例会改变硫化胶交联键中单硫键、双硫键与多硫键的比例<sup>[13]</sup>。促进剂更多地加入NR相中一方面使NR相交联密度变大,另一方面减少了NR相多硫键的比例,这均使得NR相受到外力时形变量小,橡胶分子链间的摩擦生热减小。但大应变下将促进剂全部加入BR相中时有利

于降低并用胶的动态损耗。

### 2.2.5 耐磨性能

工艺2-1、工艺2-2和工艺2-3并用胶的阿克隆磨损量分别为0.122, 0.123和0.126 cm<sup>3</sup>。可以看出, 促进剂加料方式对并用胶的耐磨性能并无明显影响。

## 2.3 硫黄加料方式对并用胶性能的影响

### 2.3.1 硫化特性

硫黄加料方式对并用胶硫化曲线的影响如图5所示, 对并用胶硫化特性的影响如表7所示。

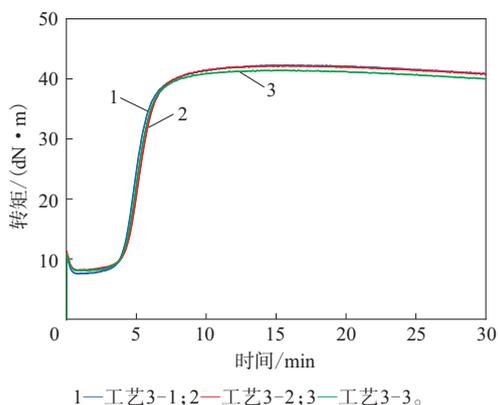


图5 硫黄加料方式对并用胶硫化曲线的影响

表7 硫黄加料方式对并用胶硫化特性的影响

项 目	工 艺		
	3-1	3-2	3-3
$t_{10}/\text{min}$	4.00	4.22	4.13
$t_{90}/\text{min}$	6.93	7.03	6.80
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.61	8.18	8.09
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	42.33	42.27	41.48
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34.72	34.09	33.39
硫化速率指数/ $\text{s}^{-1}$	0.6	0.6	0.6

从图5和表7可以看出, 硫黄加料方式对并用胶的硫化速率无明显影响, 当硫黄全部加入NR相中时, 并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 略微减小。

### 2.3.2 交联密度

硫黄加料方式对并用胶交联密度的影响如表8所示。

表8 硫黄加料方式对并用胶交联密度的影响

项 目	工 艺		
	3-1	3-2	3-3
$V_R$	0.337	0.336	0.334
交联密度 $\times 10^{-4}/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	2.43	2.41	2.38

从表8可以看出, 当硫黄全部加入NR相中时, 并用胶的交联密度略微减小, 与硫化特性测试结果一致。这一方面是由于BR相比NR相具有更高的硫化效率, 另一方面是由于NR相中的硫黄含量大降低了NR相中硫黄与促进剂的比例, 提高了NR相中多硫键的含量, 两方面同时造成了并用胶交联密度的减小。

### 2.3.3 物理性能

硫黄加料方式对并用胶物理性能的影响如表9所示。

表9 硫黄加料方式对并用胶物理性能的影响

项 目	工 艺		
	3-1	3-2	3-3
邵尔A型硬度/度	70	69	70
300%定伸应力/MPa	16.5	16.9	16.1
拉伸强度/MPa	25.8	25.2	25.7
拉断伸长率/%	422	415	425
拉断永久变形/%	13	20	15
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	79	70	69

从表9可以看出: 硫黄加料方式对并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率均无明显影响; 当硫黄全部加入NR相中时, 并用胶的定伸应力和撕裂强度最小, 与其具有最小的 $F_{\max} - F_L$ 和交联密度相对应。

### 2.3.4 RPA分析

硫黄加料方式对并用胶 $\tan \delta - \lg \varepsilon$ 曲线的影响如图6所示。

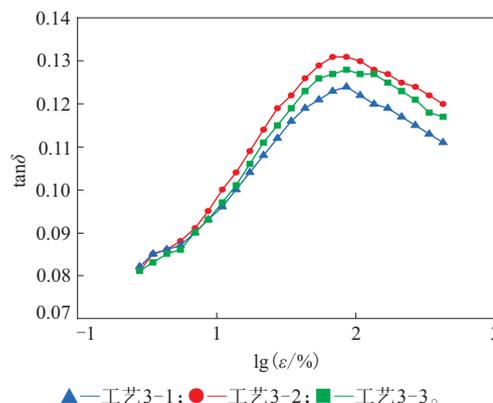


图6 硫黄加料方式对并用胶 $\tan \delta - \lg \varepsilon$ 曲线的影响

从图6可以看出, 7%应变下, 当硫黄全部加入BR相中时, 并用胶具有最小的 $\tan \delta$ 。分析认为, 硫黄更多地加入BR相中一方面使BR相交联密度增大, 另一方面减小了NR相多硫键的比例, 尽管NR

相交联密度有所减小,但并用胶整体仍表现出较低的滞后损失。

### 2.3.5 耐磨性能

工艺3-1、工艺3-2和工艺3-3并用胶的阿克隆磨耗量分别为0.120,0.126和0.145 cm<sup>3</sup>。可以看出,随着硫黄在NR相中用量的增大,并用胶的耐磨性能逐渐变差,一个原因是由于此时并用胶的交联密度逐渐减小,另一个原因是随着硫黄更多地加入到NR相中,强度较低的BR相交联密度减小,其抵抗撕裂和切割的能力进一步降低,从而导致并用胶整体的抗撕裂能力减弱,耐磨性能变差。

## 2.4 硫化体系(整体)加料方式对并用胶性能的影响

### 2.4.1 硫化特性

硫化体系加料方式对并用胶硫化曲线的影响如图7所示,对并用胶硫化特性的影响如表10所示。

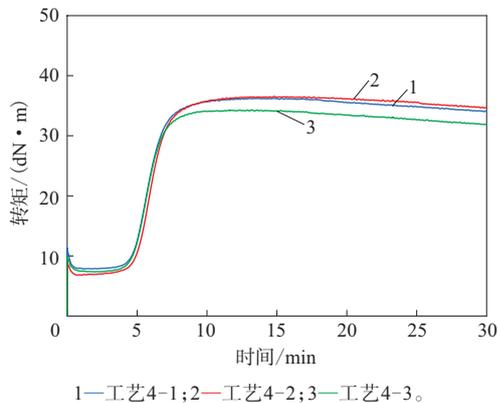


图7 硫化体系加料方式对并用胶硫化曲线的影响

表10 硫化体系加料方式对并用胶硫化特性的影响

项 目	工 艺		
	4-1	4-2	4-3
$t_{10}/\text{min}$	4.75	4.88	4.70
$t_{90}/\text{min}$	7.55	7.83	7.27
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.71	6.70	7.22
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	36.06	36.38	34.15
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	28.35	29.68	26.93
硫化速率指数/ $\text{s}^{-1}$	0.6	0.6	0.6

从图7和表10可以看出,硫化体系加料方式对并用胶硫化速率无明显影响,当硫化体系全部加入NR相中时,并用胶的 $F_{\max}-F_L$ 略微减小。

### 2.4.2 交联密度

硫化体系加料方式对并用胶交联密度的影响

如表11所示。

表11 硫化体系加料方式对并用胶交联密度的影响

项 目	工 艺		
	4-1	4-2	4-3
$V_R$	0.316	0.314	0.312
交联密度/ $10^{-4}/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	2.00	1.96	1.93

从表11可以看出,当硫化体系全部加入NR相中时,并用胶的交联密度略微减小,一个可能的原因是BR相比NR相具有更高的硫化效率,硫化体系更多地加入NR相一定程度上增大了交联网络中多硫键的含量,并用胶的交联密度因此有了一定程度的减小。

### 2.4.3 物理性能

硫化体系加料方式对并用胶物理性能的影响如表12所示。

表12 硫化体系加料方式对并用胶物理性能的影响

项 目	工 艺		
	4-1	4-2	4-3
邵尔A型硬度/度	66	66	66
300%定伸应力/MPa	12.2	12.3	12.1
拉伸强度/MPa	23.4	25.1	25.6
拉伸伸长率/%	474	497	513
拉伸永久变形/%	20	18	20
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	76	69	68

从表12可以看出,当硫化体系全部加入NR相中时,并用胶的撕裂强度减小,其余物理性能无明显变化。

### 2.4.4 RPA分析

硫化体系加料方式对并用胶 $\tan\delta-\lg\varepsilon$ 曲线的影响如图8所示。

从图8可以看出,7%应变下,当硫化体系全部

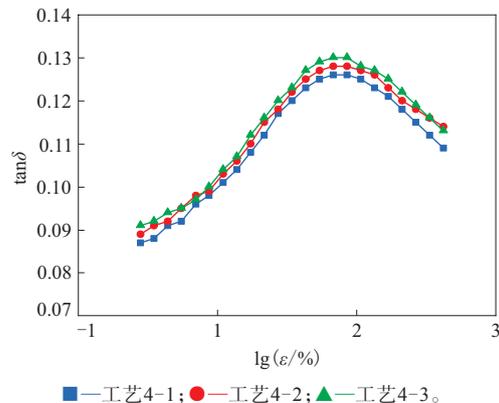


图8 硫化体系加料方式对并用胶 $\tan\delta-\lg\varepsilon$ 曲线的影响

加入NR相中时,并用胶的 $\tan\delta$ 较大。综合交联密度测试结果可知,从工艺4-1到工艺4-3并用胶的交联密度逐渐减小,受到外力时变形逐渐增大,橡胶分子链间摩擦生热随之增大,并用胶的滞后损失升高。

#### 2.4.5 耐磨性能

工艺4-1、工艺4-2和工艺4-3并用胶的阿克隆磨耗量分别为0.222,0.231和0.236  $\text{cm}^3$ 。可以看出,随着硫化体系在NR相中用量的增大,并用胶的耐磨性能逐渐变差,与硫黄加料方式对并用胶耐磨性能的影响相似,这是并用胶整体交联密度逐渐减小,以及强度较小的BR相抵抗撕裂和切割的能力随着硫化体系更多地加入NR相中进一步降低导致。

### 3 结论

(1) NR/BR并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率对硫化体系加料方式容忍度较高,撕裂强度受硫化体系加料方式影响较大。

(2) 将氧化锌、硬脂酸和硫黄全部加入BR相中时,NR/BR并用胶的耐磨性能好,同时在大应变下的动态损耗低,综合性能较好。促进剂的加料方式对并用胶的耐磨性能没有明显影响。

#### 参考文献:

[1] 李旭,李遇春,吴友平. 炭黑/白炭黑并用补强天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业,2018,65(9):997-

1001.

- [2] 项璞玉,于晓波,何子峰,等. 顺丁橡胶和白炭黑对炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业,2014,61(5):261-265.
- [3] 何子峰,孙征,吴友平. 顺丁橡胶/集成橡胶并用胶的结构及性能[J]. 合成橡胶工业,2015,38(3):211-215.
- [4] 郑自建,吴友平,赵素合. 液体异戊橡胶对顺丁橡胶/天然橡胶共混胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2015,38(1):15-19.
- [5] Honiball D, McGill W J. A Technique for Measuring the Crosslink Densities in Both Phases of a Vulcanizate Blend[J]. Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. <https://doi.org/10.1002/polb.1988.090260714>.
- [6] Groves, Sally A. Crosslink Density Distributions in NR/BR Blends: Effect of Cure Temperature and Time[J]. Rubber Chemistry and Technology,1998,71:5,958-965.
- [7] 项璞玉,吴友平. 硫化体系对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2014,61(7):389-393.
- [8] 马建华,张立群,吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报,2014(5):1-9.
- [9] 李楠,吴明生. 混炼工艺对偶联剂Si69改性白炭黑填充丁苯橡胶/稀土顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(10):1160-1163.
- [10] 马建华,张法忠,伍社毛,等. 混炼工艺对白炭黑填充橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2013,60(10):598-603.
- [11] Tsai P A, Li W C, Chiu H T. A Study of Rheological Behavior and Compatibility of NR/BR Blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2006,45(7):845-855.
- [12] Morrison N J, Porter M. Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology,1984,47(1):63-85.
- [13] 孙成,辛振祥. 不同硫化体系天然橡胶硫化胶的机械力-化学再生及性能[J]. 合成橡胶工业,2014,37(5):384-389.

收稿日期:2019-09-30

## Effect of Feeding Methods of Vulcanization System on Properties of NR/BR Blends

PANG Song<sup>1</sup>, XU Xinjian<sup>2</sup>, CHEN Jiahui<sup>2</sup>, WU Youping<sup>1</sup>

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Zhongce Rubber Co., Ltd. Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The effect of the feeding methods of vulcanization system on the properties of natural rubber (NR)/butadiene rubber (BR) blends was studied. The results showed that the tear strength of NR/BR blends was greatly affected by the feeding methods of the vulcanization system, while the tolerance of Shore A hardness, tensile strength and elongation at break was relatively high. When zinc oxide, stearic acid and sulfur were all added into BR phase, NR/BR blends had good wear resistance, low dynamic loss under large strain, and good overall performance.

**Key words:** NR; BR; blend; vulcanization system; feeding method; mixing process; crosslink density; physical properties; wear resistance; dynamic loss