

科学研究

ETPI/NR 并用胶力学性能及动态性能研究

吕展飞 姚 薇 邵华锋*

(山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 橡塑材料与工程教育部重点实验室/
山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘 要 研究了天然橡胶(NR)/环氧化反式异戊橡胶(ETPI)并用比对 ETPI/NR 并用胶物理机械性能、流变行为、加工性能及相容性的影响。结果表明,随着 ETPI 用量的增加,ETPI/NR 并用胶与金属粘合剂明显增加;ETP/NR 并用胶的塑性变小,加工过程中变形较大,加工性能变差;并且 ETPI/NR 并用胶的表观黏度增大,ETPI/NR 并用胶为部分相容体系。

关键词 环氧化反式异戊橡胶,天然橡胶,H-抽出力,动态力学性能

Rheological behavior and compatibility of ETPI/NR blend

Lu Zhanfei Yao Wei Shao Huafeng

(Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-Plastics (Ministry of Education)/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract The influence of blending ratio on the rheological behavior and compatibility of ETPI/NR blend was studied. Results showed that the blend were compatibility partly. H-pull force of the blend increased significantly with increasing the content of ETPI. The plasticity of blend was reduced, it led to poor processing properties. And the apparent viscosity of blend increased.

Key words epoxidized trans polyisoprene, nature rubber, H-pull force, dynamic mechanical property

环氧化反式异戊胶(ETPI)是反式异戊胶(TPI)部分双键被环氧基团取代获得的改性异戊橡胶,因此 ETPI 既能保持 TPI 的滚动阻力低和耐动态疲劳性能好的特点,又赋予一些新的性能,如金属粘合性能、抗湿滑性能等。王海南等^[1]的研究表明,ETPI(用量 15 份)与天然橡胶(NR)的并用胶耐磨性、抗湿滑性提高,与金属粘合 H 抽出力提高 2 倍多,显示出 ETPI 在轮胎中的应用前景。然而对 ETPI/NR 并用胶的动态力学性能以及混炼胶加工性能还没有进一步的深入研究,对于新胶种 ETPI 而言,其加工条件的不同会直接影响到产品的使用性能,因此本研究使用 RPA2000 橡胶加工分析仪在不同的频率下,对 ETPI/NR 混炼胶和并用胶的动态力学性能进行了研究,为 ETPI 的应用开发提供基础数据和理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料

NR 为国产标准胶 SCR5;ETPI,实验室自制,环氧度为 25%,门尼黏度 $[ML(1+4)104^{\circ}C]$;炭黑 N330,青岛得固萨化学有限公司;其他原料均为市售工业品。

1.2 配方

NR/ETPI 变量,硬脂酸 2(质量份,下同),微晶蜡 1,氧化锌 4,防老剂 RD 1.5,防老剂 4020 1.5,促进剂 NOBS 1.5,硫磺 2,炭黑 N330 50。

1.3 仪器和设备

开炼机(XK-160 型),上海橡胶机械厂;平板硫化机(XLB 型),青岛第三橡胶机械厂;硫化机(HS-

基金项目:山东省自然科学基金重大基础研究(ZR2017ZA0304);国家自然科学基金(51273100);中国科学院工程塑料重点实验室-开放课题

作者简介:吕展飞(1992-),男,硕士研究生,主要从事聚合结构与性能研究。

联系人:邵华锋(1976-),男,主要研究方向为橡塑新材料合成及应用。

100T-RTMO 型),佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司;电子拉力实验机(AT-7000M 型),台湾高铁科技股份有限公司;DIN 磨耗实验机(GT-7012-D 型),台湾高铁科技股份有限公司;英斯特朗拉力机(3366 型),英斯特朗公司;橡胶加工分析仪(RPA2000 型),美国 ALPHA 公司。

1.4 试样制备

ETPI 塑炼:将双辊开炼机的辊温升到 130℃,加入 ETPI 粉末,使其完全塑化后下片。

混炼:将双辊开炼机的辊温升到 70℃,加入 NR 塑炼,然后加入塑化的 ETPI 混炼,待其完全包辊后,依次加入小料(氧化锌、硬脂酸、微晶蜡、促进剂 NOBS、防老剂 RD、防老剂 4020),炭黑(分两次加入,先加一半,待炭黑混匀后加入另一半),硫磺,薄通下片,停放 24h。

硫化:平板硫化机硫化条件 151℃ $\times t_{c90}$ (工艺正硫化时间)。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528—1992 测试;撕裂强度按 GB/T 529—1999 测试,采用直角型试样;邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999 测试;磨耗性能按 GB/T 1681—1991 测定。

橡胶加工性能采用橡胶加工分析仪(RPA,即 RPA2000)进行频率扫描、应变扫描和温度扫描。频率扫描固定温度为 60℃,应变为 7%,频率测试范围 6~1800Hz;应变扫描固定温度为 60℃,频率为 60Hz,应变测试范围 0.25%~97.66%;温度扫描固定应变为 7%,频率为 60Hz,温度测试范围 60~120℃。

与金属粘合性能 H 抽出力按 GB/T 3513—2001 硫化橡胶与单根钢丝粘合力的测定(抽出法)测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼黏度及硫化特性

表 1 ETPI 用量对 ETPI/NR 并用胶门尼黏度及硫化特性的影响

项目	NR	ETPI- 25/NR (10/90)	ETPI- 25/NR (30/70)	ETPI- 25/NR (50/50)	ETPI- 25/NR (70/30)
ML(1+4)100℃	42	50	59	68	93
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.4	2.1	2.8	3.1	3.8
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	29.1	35.8	38.2	36.1	36.0
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	27.7	33.7	35.4	33.0	32.2
t_{s1}/min	1.4	1.1	1.1	1.3	0.9
t_{90}/min	9.1	8.8	9.3	9.8	8.9
V_c/min^{-1}	13.0	13.0	12.2	11.8	12.5

注: M_L 为最小转矩; M_H 为最大转矩; t_{90} 为正硫化时间; t_{s1} 为焦烧时间; V_c 为硫化速度指数。

表 1 列出了环氧度为 25% 的 ETPI(ETPI-25)用量对 ETPI/NR 并用胶硫化性能的影响。

由表 1 可见:ETPI/NR 混炼胶的门尼黏度随 ETPI 用量增加而增大; M_H-M_L 先增大后减小,说明 ETPI/NR 并用胶的交联密度也呈先增大后减小趋势;而 V_c 呈下降的趋势。

2.2 机械性能

由表 2 可见:随着 ETPI 用量的增加,100% 定伸应力逐渐增加;拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度均呈下降趋势;邵尔 A 硬度逐渐升高,表明环氧度为 25% 的 ETPI 用量大于 10 份时综合力学性能大幅下降;DIN 磨耗先增大后减小,ETPI 用量为 10 份时,并用胶耐磨性不如纯 NR。因此建议 ETPI-25 与 NR 并用时,ETPI 用量在 10 份左右。

表 2 ETPI 用量对 ETPI/NR 并用胶力学性能的影响

项目	NR	ETPI- 25/NR (10/90)	ETPI- 25/NR (30/70)	ETPI- 25/NR (50/50)	ETPI- 25/NR (70/30)
100%定伸应力/MPa	2.6	3.9	5.3	5.6	6.6
300%定伸应力/MPa	11.9	14.3	16.8	—	—
拉伸强度/MPa	22.1	20.3	17.8	14.5	12.4
扯断伸长率/%	518	392	318	257	187
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	86.3	67.9	52.3	47.2	44.6
邵尔 A 硬度	66	74	77	77	82
DIN 磨耗/($\text{cm}^3\cdot 40\text{m}^{-1}$)	0.133	0.136	0.137	0.127	0.116
回弹值/%					
23℃	46	34	26	23	18
70℃	60	50	45	46	44

回弹值可以表征材料的抗湿滑性能和滚动损失,回弹值和损耗因子($\tan\delta$)之间有近似的关系,其关系式见式(1):

$$\text{回弹值} = \exp(-\pi \tan\delta) \times 100\% \quad (1)$$

因而可采用回弹值来表征材料的动态力学性能。渡边浩志^[2]考察了回弹性对抗湿滑性和滚动损失的影响,认为 23℃ 回弹值越低,抗湿滑性越好;而高温 70℃ 时回弹值越高,滚动损失越小。从表 2 还可以看出:随着 ETPI 用量的增加,23℃ 时 ETPI/NR 并用胶回弹值明显下降,说明 ETPI/NR 并用胶的抗湿滑性能逐渐增强;70℃ 时并用胶回弹值也明显下降,说明 ETPI/NR 并用胶的滚动阻力增加。滚动损失和抗湿滑性通常是一对难以调和的矛盾,对于 ETPI/NR 并用胶也是如此,因此需要根据制品的特殊要求合理选定并用比来满足对滚动阻力和抗湿滑性能的需求。

2.3 金属粘合力

由图 1 可知:ETPI 用量少于 70 份时,ETPI/

NR并用胶的金属粘合力均明显大于NR的金属粘合力,并且随着ETPI用量的增加,并用胶金属粘合力先增大后减小;当ETPI和NR并用比为50/50时,金属粘合力最大。这可能是因为硫化胶与钢丝粘合是胶料在硫化过程中硫磺与钢丝表面的铜反应生成硫化铜,ETPI中的环氧基团可以参与和催化硫化铜的生成^[3]。

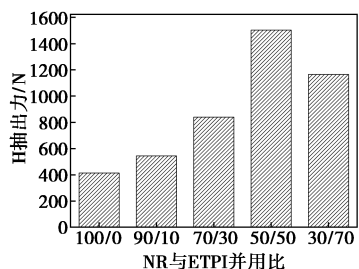


图1 ETPI用量不同时ETPI/NR并用胶金属粘合力对比

2.4 ETPI/NR并用胶性能研究

RPA2000橡胶加工性能分析仪是一种动态力学流变仪,能测试生胶、未硫化胶料、硫化过程中的胶料和硫化胶的黏弹性能,包括弹性转矩(S')、黏性转矩(S'')、弹性模量(G')、黏性模量(G'')和 $\tan\delta$,可一次完成频率扫描、应变扫描、温度扫描和硫化4个分实验。

2.4.1 ETPI/NR并用胶的加工性能

通常认为,橡胶的 $\tan\delta$ 越大,其塑性相对越大,在挤出过程中变形较小;反之,橡胶的 $\tan\delta$ 越小,其弹性相对越大,挤出过程的变形较大,因此在一定条件下可以利用橡胶的 $\tan\delta$ 评价其加工性能^[4]。

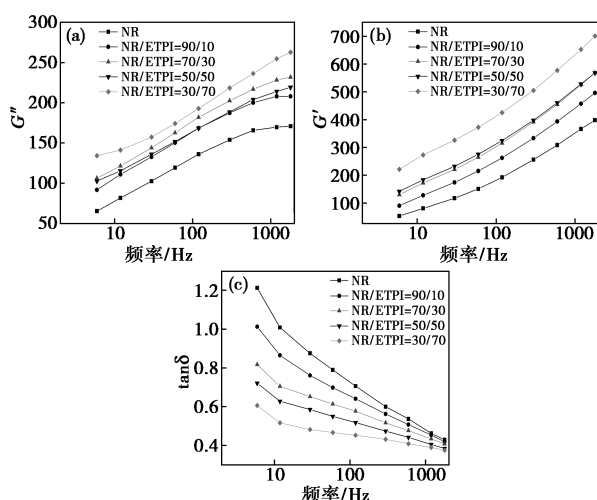


图2 ETPI/NR并用胶的RPA分析

[(a) G'' 随频率变化的曲线图;(b) G' 随频率变化的曲线图;
(c) $\tan\delta$ 随频率变化的曲线图]

图2是ETPI/NR并用胶在温度为 100°C 、形变为7%的条件下, G'' 、 G' 和 $\tan\delta$ 随频率变化的曲线。由图2(c)可知,随着ETPI用量的增加,曲线斜率逐渐下降,在同一斜率下, $\tan\delta$ 逐渐下降,说明随着ETPI用量的增加,ETPI/NR并用胶的塑性变小,加工过程中变形较大,其加工性能变差。

2.4.2 ETPI/NR并用胶的硫化性能

RPA频率扫描可模拟轮胎胶料在不同车速下(频率不同)的动态性能,因此可分析不同硫化胶性能随频率的上升而变化的趋势,从而推测胶料在不同车速下的性能变化。ETPI/NR硫化胶的RPA分析如图3所示。

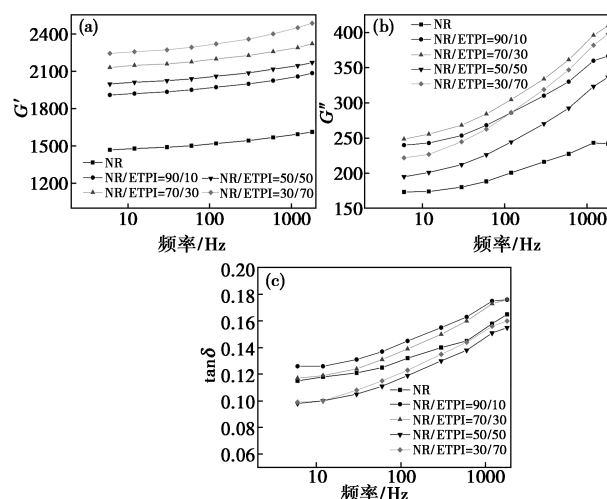


图3 ETPI/NR硫化胶的RPA分析

[(a) G' 随频率变化的曲线图;(b) G'' 随频率变化的曲线图;
(c) $\tan\delta$ 随频率变化的曲线图]

图3(a)是ETPI/NR硫化胶在温度为 100°C 、形变为7%的条件下, G' 随不同频率的变化曲线。由图3(a)可知:随着频率的增加, G' 呈现上升的趋势,并且在同一频率下,随着ETPI用量的增加, G' 均逐渐上升。这是因为在ETPI主链双键中引入极性的环氧基团,分子间作用增强,分子链内旋转受阻,材料的内摩擦增大,这说明随着ETPI用量的增加,ETPI/NR并用胶用于轮胎时的操作性能较好。

图3(b)、图3(c)是不同ETPI用量的ETPI/NR并用胶在 100°C 、形变7%条件下 G'' 和 $\tan\delta$ 随频率的变化曲线。由图中可以看出,在相同的频率范围内, G'' 和 $\tan\delta$ 均随频率的升高而单调上升。从图3(c)可以看出:当ETPI用量在10、30份时,ETPI/NR并用胶的 $\tan\delta$ 值高于NR;而当ETPI用量为50、70份时,ETPI/NR并用胶的 $\tan\delta$ 值低于NR。这说明当ETPI用量高于50份时,ETPI/NR并用胶胶料的滚动阻力低于NR,有利于节油;相反

当 ETPI 用量为 10、30 份时,滚动阻力高于 NR,不利于节油。

2.4.3 黏度与剪切速率的关系

橡胶表观黏度与剪切速率的关系见式(2):

$$\lg \eta_a = \lg k + (n-1) \lg \gamma \quad (2)$$

式中, η_a 为表观黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; γ 为剪切速率, s^{-1} ; k, n 为非牛顿性参数^[5]。

RPA 分析仪测得的复数黏度的绝对值 $|\eta^*|$ 在整个频率范围内与表观黏度相当,所以可以把 $|\eta^*|$ 视为表观黏度 η_a , 带入式(2)计算,并以 $\lg |\eta^*|$ 对 $\lg \gamma$ 作图。

在温度 100°C 、扫描频率 $0.1 \sim 30\text{Hz}$ 条件下,考察了 NR/ETPI 并用胶表观黏度与剪切速率的关系(见图 4)。由图 4 可知:并用胶表观黏度随剪切速率的增加而降低,出现剪切用量变稀现象,表现为假塑性流体行为;在相同的剪切速率下,随着 ETPI 用量的增加,并用胶表观黏度增大,这可能是 ETPI 分子链上有环氧基团,分子间吸引力大的缘故。

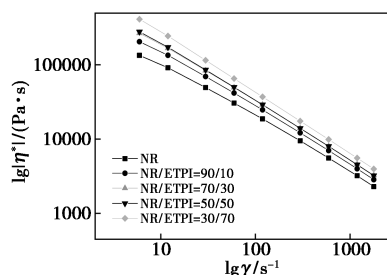


图 4 NR/ETPI 并用胶的对数复数黏度绝对值与对数剪切速率的关系

2.5 动态力学性能(DMA)分析

由图 5 可以看出,在测试范围内,NR 和 ETPI 均有一个玻璃化转变峰,且 ETPI 的玻璃化转变温

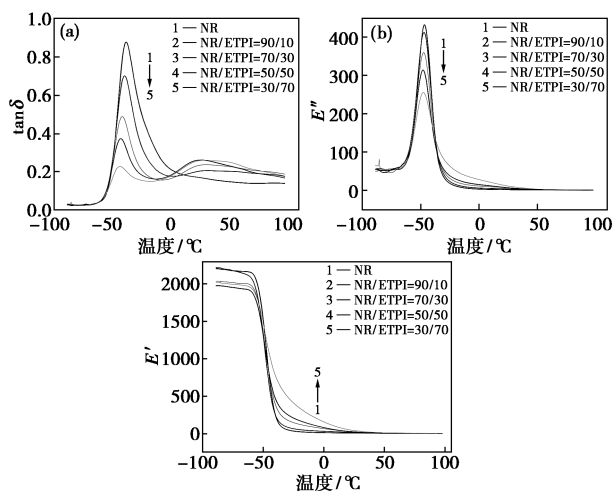


图 5 不同 ETPI 用量 ETPI/NR 并用胶的 DMA 对比

[(a) $\tan \delta$ -温度曲线图;(b) 损耗模量(E'')-温度曲线图;

(c) 储能模量(E')-温度曲线图]

度要比 NR 的高。这是由于 ETPI 主链上引入环氧基团,分子间的相互作用增强,分子链的柔顺性下降,不规则运动减弱,使得 α 松弛转变温度向高温方向移动。NR/ETPI 并用胶有两个玻璃化转变峰,其中低温方向的峰对应并用胶中的 NR 组分,高温方向的峰对应并用胶中的 ETPI 组分,虽然 NR 和 ETPI 中都含有异戊二烯结构单元,但是 NR 为非极性橡胶,而 ETPI 为极性橡胶,势必不能达到热力学相容,因此显示出相分离^[6]。

由表 3 可以看出,随着 ETPI 用量的增加, 0°C 时 $\tan \delta$ 下降, 60°C 时 $\tan \delta$ 升高。说明加入大量的 ETPI 后,ETPI/NR 并用胶的抗湿滑性降低,而其滚动阻力升高。

表 3 不同温度下 ETPI/NR 并用胶的 $\tan \delta$ 对比

NR/ETPI	$\tan \delta(0^\circ\text{C})$	$\tan \delta(60^\circ\text{C})$
NR	0.21120	0.13980
NR/ETPI=90/10	0.17564	0.19437
NR/ETPI=70/30	0.16307	0.21181
NR/ETPI=50/50	0.18136	0.20603
NR/ETPI=30/70	0.17646	0.22047

3 结论

(1)ETP/NR 并用胶的硫化特性和物理性能与 NR 基本一致,并且随着 ETPI 用量的增加,ETPI/NR 并用胶与金属粘合力明显增加。

(2)随着 ETPI 用量的增加,ETPI/NR 并用胶的塑性变小,加工过程中变形较大,因此其加工性能变差且 ETPI/NR 并用胶的表观黏度增大。

(3)ETPI/NR 并用胶为部分相容体系。

参考文献

- [1] 王海南,姚薇,黄宝琛.ETPI 用量和环氧对 NR/ETPI 并用胶性能的影响[J].轮胎工业,2010,30(6):341-344.
- [2] 渡边浩志.橡胶的回弹性[J].日本橡胶协会志,1983,56(7):415-417.
- [3] 李锴,姚薇,赵永仙,等.环氧化反式 1,4-聚异戊二烯在轮胎中的应用[J].橡胶工业,2005,52(2):82-86.
- [4] 刘恒斌.NR 混炼胶加工性能分析及预测[J].橡胶工业,2006,26(5):304-306.
- [5] 钱红莲,王平粤,杨春亮.环氧化天然橡胶的流变行为和力学行为[J].热带作物学报,2005,26(2):6-9.
- [6] 王小萍,韩莲,贾德民,等.NR/ENR 并用胶的性能研究[J].橡胶工业,2007,54(9):547-550.

收稿日期:2017-03-23

修稿日期:2018-03-23