

摘要

本文根据“集成橡胶”概念，使用种子乳液聚合的方法来进行天然胶乳的化学改性。实验选用丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)和双单体丙烯酸丁酯(BA)与丙烯腈(AN)作为接枝单体，采用氧化还原体系，考察了天然橡胶接枝EA、BA和BA/AN的种子乳液聚合体系。重点研究了单体、引发剂等对接枝率的影响，同时对接枝产物进行了红外分析表征。研究了NR/接枝物/NBR和NR/接枝物共混体系。讨论了接枝率和并用比对共混物物理机械性能的影响，采用DMA分析讨论了0℃附近和60℃附近的Tan δ的变化情况，并采用扫描电镜分析了拉伸断面的微观结构。

抽提产物的红外谱图(FTIR)表明，丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸丁酯与丙烯腈成功的接枝到天然胶乳上。随着单体用量的增加，MA、BA和AN在天然橡胶上的接枝率是增加，EA是先减少后增大。随着引发剂含量的增加，四种单体在天然橡胶上的接枝率都是先增大后减少；随着单体的配比BA/AN的增大，接枝率先增大后减少。

接枝物与NR/NBR共混体系的研究表明，接枝物能较好地提高NR/NBR共混体系的物理机械性能；动态力学性能的分析(DMA)表明：接枝物的加入能使NR的玻璃化转变温度 T_{g1} 和NBR的玻璃化转变温度 T_{g2} 之差 ΔT_g 变小，表明接枝物能改善NR与NBR的相容性；接枝物的加入使得0℃附近的Tan δ有不同程度的提高，表明改善了胎面胶的抗湿滑性。而且，BA的接枝物和双单体的接枝物同时还能降低共混物在60℃的Tan δ，表明降低了胎面胶的滚动阻力。拉伸强度断面的扫描电镜(SEM)表明，接枝物改善了NR与NBR的相容性。

接枝物与天然橡胶共混体系的研究表明，NR-g-EA和NR-g-(BA-AN)接枝物与NR的共混体系能具有优良的物理机械性能，而NR-g-BA在用量较少时(小于20份)，能具有优良的物理机械性能。动态力学性能的分析(DMA)表明：NR-g-EA在用量40份后，能在滚动阻力变化不大的情况下明显改善NR的抗湿滑性能；NR-g-BA和NR-g-(BA-AN)接枝物能改善共混物的抗湿滑性能，并且接枝物用量越大，改善的效果就越好；NR-g-BA和NR-g-(BA-AN)接枝物用量小于30份，能较好的改善共混物的滚动阻力。拉伸强度断面的扫描电镜(SEM)表明，接枝物在天然橡胶中具有良好的分散性。

关键词：种子乳液聚合；接枝率；天然橡胶(NR)；丁腈橡胶(NBR)；
动态力学性能

Abstract

Based on the concept of “Integral Rubber”, the NR latex was modified by chemical method using seeded emulsion polymerization. Ethyl acrylate(EA), Butyl acrylate(BA) and BA-AN was selected as the graft monomer and polymerization system was studied with redox initiation system. Especially, the effect of monomer and initiation etc. on graft yield(Gy%) were investigated. The graft polymer was characterized by the FTIR. NR, graft polymer and NBR blends, and NR and graft polymer blends were investigated. Effect of graft yield(Gy%) and NR/graft polymer ratio on mechanical properties of blends were studied. Changes of $\tan \delta$ of blends at 0 °C and 60 °C were investigated with DMA. The microstructure of failure at break of blends was observed by the SEM.

Comparison of FTIR of NR and graft rubber indicate that EA, BA and BA-AN are successfully grafted onto NR. Monomer and initiation content have great effect on the graft yield(Gy%) of EA and BA, and BA/AN ratio have great effect on the graft yield(Gy%) of BA-AN.

The studies of graft polymer, NR and NBR blends showed that: graft polymer can improve the mechanical properties of NR/NBR blends. DMA studies showed that: the distance of Tg_1 of NR and Tg_2 of NBR is diminished, that show the consistency of NR and NBR can improve greatly. With the addition of graft polymer, the $\tan \delta$ of the blends at 0 °C is improving, so wet skid resistance of blends improve. At the same time NR-g-BA and NR-g-(BA-AN) can reduce rolling loss of blends. SEM of photos of failure morphology at break of graft polymer, NR and NBR blends show the graft polymer can improve the consistency of NR/NBR blends.

The studies of graft polymer and NR blends showed that: NR-g-EA, NR-g-EA and NR-g-(BA-AN) and NR blends have good mechanical properties. The NR-g-EA can improve wet skid resistance of NR/NR-g-EA blends without sacrificing rolling loss; NR-g-BA and NR-g-(BA-AN) can improve wet skid resistance of NR-g-BA/NR and NR-g-(BA-AN)/NR blends, as the accretion of graft polymer content, as wet skid resistance of NR-g-BA/NR and NR-g-(BA-AN)/NR blends improve. Before 30phr NR-g-BA and NR-g-(BA-AN), NR-g-BA and NR-g-(BA-AN) can reduce the rolling loss greatly of NR-g-BA/NR and NR-g-(BA-AN)/NR blends. SEM of photos of failure morphology at break of graft polymer and NR blends show that the blends have good dispersion.

Keyword: seeded emulsion polymerization; graft yield; NR; NBR; DMA

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：陈定波 日期：2004年6月17日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华南理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密，在5年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：陈定波 日期：2004年6月17日

导师签名：黄福由 日期：2004年6月17日

第一章 绪论

随着人类对环境要求的提高、各国政府有关政策法规的制定,轮胎工业受到新的挑战;同时汽车工业与高速公路的飞速发展,也给轮胎工业提出更高的要求。能源消耗的日趋增大与交通安全事故的发生等问题也与轮胎有关。针对这些问题,90年代以来,国外大型轮胎公司竞相开发具有节能、减少污染、高速、安全、耐用等优异综合性能的高性能子午线轮胎,其中最典型的轮胎称为绿色轮胎(或节能轮胎、环保轮胎、安全轮胎等)。这类高性能轮胎的最大特点是同时具有低滚动阻力、高抗湿滑性及高耐磨性等优异综合性能。高性能轮胎在很大程度上涉及到轮胎用橡胶及其复合材料的合成、制备、改性、结构与性能的应用基础研究,这也是当前新型轮胎的研究开发热点和发展方向。

新型轮胎首先必须具有较低的滚动阻力和高的行驶里程。在汽车驱动的能量损失中,由轮胎滚动阻力引起的损失占14.8%,仅次于发动机摩擦和车轮转动惯量。而在滚动阻力构成中胎面部位所占比例最大(以165SR13轿车轮胎为例,其值为49%),因而能耗最大。也就是说胎面部位对降低滚动阻力起支配作用。因此改进胎面胶料的性能对降低滚动阻力进而减少能耗是最有效的^[1]。胎面胶有较低的滚动阻力也是节约能源、减少汽车废气对大气污染、最大限度地利用现有材料对轮胎工业的要求。同时,轮胎必须具有很好的安全性能,这就要求轮胎要有高的抗湿滑性。此外,新型轮胎的设计与开发,还必须注意到乘坐的舒适性。虽然乘坐的舒适性更多的和车辆的整体结构设计有关,但轮胎结构和性能对乘坐的舒适性的影响是不可忽视的。

滚动阻力、抗湿滑性及耐磨性被称为是轮胎“三大行驶性能”,它们之间通常是相互影响、相互制约的。要求既降低轮胎滚动阻力又不损害湿抓着性及耐磨性,是长期以来轮胎工业面临的重大研究课题之一。由于耐磨性能可以通过轮胎设计加以改善,因此近年来研究的重点是轮胎的滚动阻力和湿抓着性,尤其是两者之间的平衡^[2]。

传统胎面胶主要有天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR),其中BR的滚动损失小,但湿抓着性很差;SBR的湿抓着性较好,但滚动阻力大;而NR的性能介于两者之间。要减小胎面的滚动损失而又不牺牲湿抓着力,传统单一的聚合物材料显得无能为力^[3]。所以要开发新型聚合物,或者采用并用胶,或者通过对现有的胎面材料进行化学改性来平衡这一对矛盾,从而得到理想的胎面胶。

改性胎面胶的方法通常有化学方法和物理方法。物理方法一般是物理共混或者加入偶联剂或者促进剂来增强填料与聚合物之间的相互作用;化学方法就是对现有的胎面胶材料进行化学改性。本文就是基于后一点,也是最根本最切实可行的一点来开展研究工作。考虑到天然橡胶的低滚动阻力和获取途径的简易等优点。

选择对 NR 进行化学改性, 主要采取种子乳液聚合的方法在天然橡胶上接枝不同的单体, 合成接枝物。把合成的接枝物作为相容剂改性 NR/NBR 体系或直接和 NR 并用得到高性能轮胎胎面胶。

1.1 轮胎胎面胶的研究进展

1.1.1 理论基础

轮胎的滚动阻力和抗湿滑性是相互矛盾的。为降低轮胎的滚动阻力, 要求胎面材料的滞后小和玻璃化温度 T_g 低; 为提高湿抓着性, 则要求胎面胶的滞后大, 玻璃化温度 T_g 较高 (0°C 附近)。研究表明, 采用传统的配合剂和配合技术来降低胎面胶的滚动阻力, 会使湿抓着性和磨耗性能受到损害^[4,5]无法使三者同时得到改善。国外许多学者通过大量研究, 已从理论上找到这一问题的解决办法。Bond 等^[3]的研究表明, 控制滚动阻力的温度和频率与控制湿抓着性的温度和频率不同: 滚动阻力通常产生于低频 ($<120\text{Hz}$), 而湿抓着性则与高频 ($50\sim 100\text{MHz}$) 有关。因此, 要获得低滚动阻力和良好的湿抓着性, 胎面胶在低频下应有小的损耗因子 ($\tan\delta$), 而在高频下应有大的 $\tan\delta$ 。根据时温等效原理, 一些学者进一步提出^[6]: 滚动阻力对应着 $1\sim 110\text{Hz}$ 频率下 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$, 而湿抓着性则对应着相同频率下 $-20\sim 20^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 。在这样理论下, 就可以把低的滚动阻力和高的抗湿滑性这两个相互矛盾的因素与固定频率下的动态力学温度谱联系起来, 从而奠定了胎面胶性能的粘弹性理论基础。

1.1.2 胎面胶的理想模型

丁苯橡胶是轮胎胎面胶的常用胶种, 图 1-1 是 SBR 胎面胶的 $\tan\delta\sim\theta$ 曲线及其对应的性能^[6]。低温时, 玻璃化转变温度 T_g 以下, 材料失去弹性, 据此可预测胎面胶的低温性能及其在冬季使用的适应程度。 T_g 的高低还可反映磨耗性能的优劣程度。 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 范围内的 $\tan\delta$ 值可作为滑行行为, 特别是湿滑行行为的表征。 $30\sim 70^\circ\text{C}$ 范围内的 $\tan\delta$ 值表示滚动阻力的大小。超过此温度, 轮胎进入最大应力范围, 并可达到破坏安全行驶、导致轮胎损坏的程度。 70°C 以上的 $\tan\delta$ 值则表示生热行为, 可用来估计轮胎早期热降解及其能达到的应力极限。

在此基础上, Nordsiek 对用于轮胎中的几种通用橡胶如天然橡胶(NR)、丁苯橡胶 SBR、顺丁橡胶 BR 的粘弹特性进行了分析, 如图 1-2 所示。可归纳为几点:

1) BR: BR 的 T_g 低, 接近 -100°C , 耐磨性好, 适用于冬用轮胎; 30°C 以上时 $\tan\delta$ 值小, 说明滚动阻力小, 生热行为优良; 常温时 $\tan\delta$ 值小, 即湿抓着性不足。

2) NR: NR 的 T_g 约为 -70°C , 低温性能、耐磨性不及 BR, 滚动阻力及生热行为同 BR 接近, 但湿抓着性比 NR 好。

3) SBR(苯乙烯含量为 25%): T_g 向高温方向偏移, 耐磨性及低温性能变差, 滚动阻力及生热行为都不及 NR 和 BR, 但 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值增大, 表明湿抓着性明显提高。

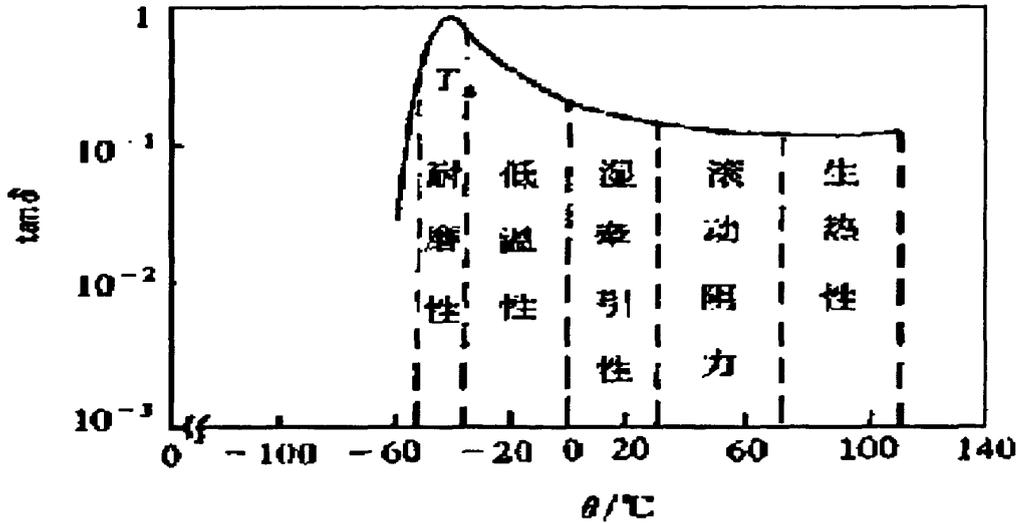


图 1-1 SBR1500 胎面胶的 $\tan\delta\sim\theta$ 曲线对应的性能

Fig.1-1 Evaluation of SBR1500 tire tread rubber

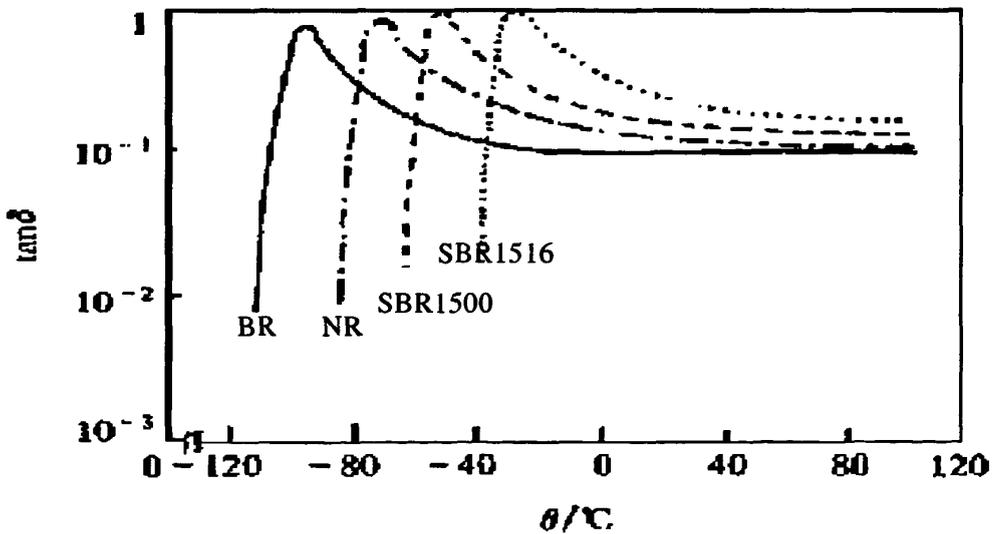


图 1-2 几种通用橡胶的 $\tan\delta\sim\theta$ 曲线

Fig.1-2 Dilemma of general purpose rubbers

4) SBR(苯乙烯含量为 40%): 由于分子链运动受阻, T_g 进一步升高, 低温性能及耐磨性能进一步下降, 同时滚动阻力进一步增大并导致出现临界生热行为, 但 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 时的阻尼性能优异, 故具有优越的刹车性能。

以上分析表明, 以现有的通用橡胶为基础, 要使它们同时满足轮胎的多种重要性要求是不可能的。因此必须开发新的轮胎用橡胶。使其既具有低的滚动阻力, 又具有良好的抗湿滑性。

根据以上对传统轮胎橡胶的分析, Nordsiek 提出了一种胎面胶理想的 $\tan\delta - \theta$ 曲线模型^[6], 如图 1-3 所示。

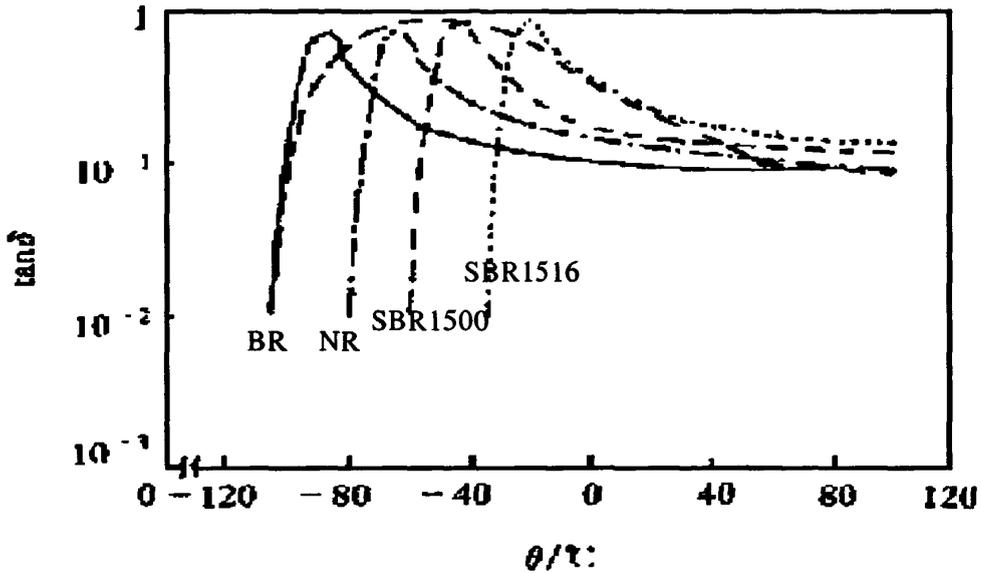


图 1-3 胎面胶的理想 $\text{Tan } \delta \sim \theta$ 曲线

Fig.1-3 $\text{Tan}\delta\text{-T}$ curves of ideal tread compound

这种理想的胎面胶曲线兼有各种通用橡胶的优点, 弥补了各自的缺点, 同时满足了胎面胶的低温性能、抗湿滑性和滚动阻力的要求。若能合成一种聚合物, 使其 $\tan\delta$ 满足这一假想曲线, 该聚合物必然具有优良的综合性能。值得指出的是各种配合剂对 $\tan\delta$ 曲线也有较大影响, 但曲线的特征形状主要由橡胶材料的结构参数决定。例如, 增大炭黑用量只能使曲线向高温方向发生平移, 而不能改变其特征形状; T_g 的升高, 使其抗湿滑性得到改善, 但低温性能及滚动阻力等其它性能同时会受到损害。

1.2 “集成橡胶”概念

Nordsiek^[6]在胎面胶理想 $\tan\delta \sim \theta$ 曲线的基础上进一步提出了“集成橡

胶”(integral rubber)概念,如图 1-4 所示。图中 $\tan\delta\sim\theta$ 曲线可划分成许多条曲线,其中每条曲线分别对应着一种 T_g 发生连续变化的聚合物,其结构单元可以通过现代溶液聚合技术(如锂催化体系)而得到,然后按照特定比例“集成”,得到一种新的具有预期性能的橡胶。这种橡胶兼有大量不同 T_g 值的不同结构,因而具有多种聚合物的综合性能。这类聚合物的典型特征是具有特定排列的多嵌段序列结构,柔性强的链段使橡胶具有优异的低温性能,同时降低了滚动阻力和改善了耐磨性;刚性强的链段增大了轮胎的抗湿滑性,提高了行驶安全性。这种具有特殊结构及多个 T_g 的新型橡胶称为“集成橡胶”。

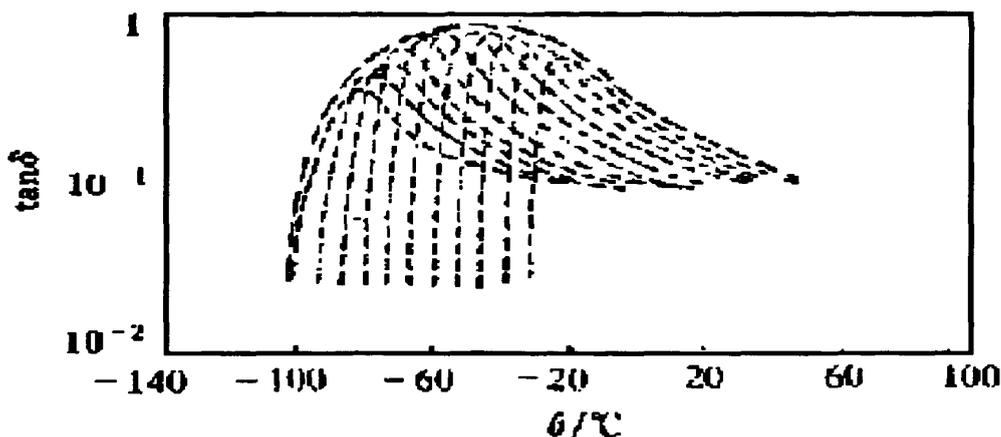


图 1-4 “集成橡胶”概念

Fig.1-4 Concept of “Integral Rubber”

根据“集成橡胶”概念,后继研究者 dunn J R^[7]指出,理想胎面胶的 $\tan\delta$ 应在 0°C 时具有最大值,以获得良好的抗湿滑性;在 60°C 时应具有最小值,以获得低的滚动阻力;而且在 -75°C 附近应有较高的 $\tan\delta$ 值,以获得较好的耐磨性。

由此确定两种改进轮胎胎面胶性能的方向:

- (1)双峰 $\tan\delta$ 曲线: 一峰在 0°C 附近, 一峰在 -75°C 附近。
- (2)宽峰 $\tan\delta$ 曲线: 宽峰在 $-75-0^{\circ}\text{C}$ 。

当聚合物要有两端不相容的链段时能得到双峰曲线,而当其分子组成或者共混中聚合物相容时可得到宽峰曲线。

1.3 轮胎胎面用橡胶的研究现状

当前,在轮胎使用的橡胶中,除 NR 外,合成橡胶主要有乳聚丁苯橡胶(E-SBR)、溶聚丁苯橡胶(S-SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)和卤化丁基橡胶(XIIR,包括 BIIR、CIIR 等)。其中, E-SBR 仍是

轮胎使用的主要品种, 但已呈下降趋势, 与其相反, S-SBR 的使用量正在不断地增长。

滚动阻力、耐磨性和抗湿滑性(或湿抓着性)是目前轮胎使用性能中最突出、最重要的性能。传统的方法, 通过改变上述橡胶在胶料配方中的用量或改进工艺技术来改进这些相互矛盾的性能是有限的。近年来, 国内外一方面致力于改进和应用新型增强剂, 另一方面则将重点放在轮胎胎面橡胶的改进和开发上^[8-13]。

现代聚合方法可以设计出具有不同玻璃化温度、同时具有不同损耗模量的弹性体。从高分子设计技术出发来改善轮胎的综合性能, 主要是从以下三个方面着手:

研制新型 BR, 利用其滚动阻力低、耐磨性好的优势, 通过调节和控制分子中的乙烯基含量来改善橡胶的抗湿滑性能。如 ViBR、SIBR 等

研制新一代 SBR, 重点放在尽量降低其滚动阻力, 而同时又保持其他良好性能上。

对 NR 进行化学改性, 或者通过 NR 和极性胶的并用, 利用 NR 优良的综合性能, 通过其在 0°C 附近出现另一个玻璃化转变峰来提高其抗湿滑性。

为了满足人们对高性能轮胎的各种技术要求, 橡胶生产者已开发出了许多特种聚合物, 包括改善湿牵引性而保持低滚动阻力的高乙烯基含量的 BR 和 SBR, 为降低滚动阻力和提高耐磨性开发出 S-SBR 以及化学改性 S-SBR。

1.3.1 溶聚丁苯橡胶 (S-SBR)

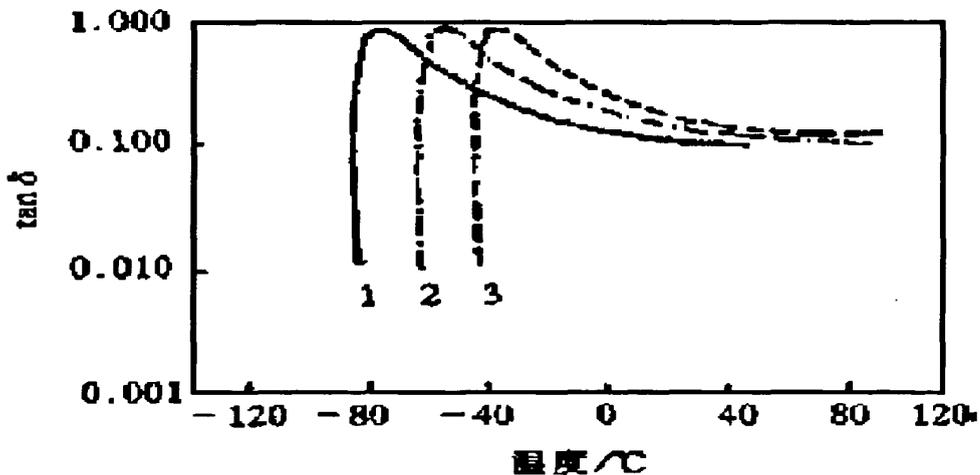
S-SBR 由于其具有较窄的分子量分布和较大的分子量, 与乳聚丁苯橡胶 (E-SBR) 相比, 具有优越的特性——较低的滞后损失, 因而广泛用于胎面胶中。

Yoshimura N 等人^[14]认为对于轿车轮胎, 低滚动阻力的聚合物要有理想的聚合物链分子、分子量分布和网络结构, 其中分子量的分布最重要。如果聚合物中分子量小的成分越多, 其 $\tan\delta$ 越高(因为分子链末端起粘性作用); 而溶液聚合的 S-SBR 分子量的分布较窄, 所以其 $\tan\delta$ 比 E-SBR 低, 低滚动阻力的轮胎主要用 S-SBR 和 NR 或两者并用, 特别是用改性的 S-SBR 锡偶联的 S-SBR 或末端基用 EVB[4,4-二(二乙氧基)二苯酮]等改性的 S-SBR, 得到的胎面胶滚动阻力较低, 而且湿抓着力变化不大。

随着高分子设计技术与合成改性技术的发展, 新型 S-SBR 的合成和改性成为胎面胶开发的热点^[15-20]。美国 Philips 采用锡偶联制得结合苯乙烯质量分数为 25% 的无规 S-SBR(牌号 Solprene1204)。Ohshima^[21]报道了以四氯化锡终止的 S-SBR, 通过引入 Sn-C 键, 特别是在聚合物链末端引入 Sn 丁二烯键, 可以使这种橡胶在不损失力学性能的同时, 明显地改善抗湿滑性和降低滚动阻力。Fujimaki^[22]进一步证

实,用四氯化锡终止的 S-SBR 制作的新轮胎滚动阻力比 E-SBR 轮胎下降将近 30%,湿抓着性和耐磨性分别提高 3%和 10%。最近,Kitagawa^[23,24]在 S-SBR 的基础上引入新的结构单元 1-丁烯,开发出一种更能节油的高性能新型聚合物(SVB-1)。这种新的结构单元是通过对聚丁二烯链段上的 1,2-乙烯基单元进行选择性的氢化反应而得到的。高温下的 $\tan\delta$ 值极小,而低温下的 $\tan\delta$ 值较大,因此它是高性能轮胎胎面胶的理想材料。

Fumitoshi^[25]研究了 S-SBR 的改性,他认为橡胶的性能与其玻璃化转变温度有密切的关系,橡胶的滞后损失用弹性来表示;橡胶的弹性和抗湿滑性与玻璃化转变温度有关,玻璃化转变温度越低,其弹性越好,滞后损失越小;抗湿滑性则相反(从图 1-2 和图 1-5 中也可以看出这一点)。他用 EVA 对 S-SBR 进行化学改性,经过化学改性后的 S-SBR 回弹值明显增大,说明其滞后损失明显减小(制成的轮胎的滚动阻力也会越低)。他还进一步研究了改性程度对橡胶滞后损失的影响,末端基的改性



1—10%苯乙烯,20%乙烯基 ;2—10%苯乙烯,45%乙烯基;

3—20%苯乙烯,45%乙烯基,同时加 50 份 N 339 碳黑

图 1-5 不同乙烯基 S-SBR 的 $\tan\delta$ -T 曲线

Fig.1-5 $\tan\delta$ -T curves of SSBR with various vinyl group

程度越高,其胶料的弹性越好,滞后损失就越小,而且在低温 (-10°C) 下胶料的硬度也越低。得到的结果是用 EVA 改性的 S-SBR 的滞后损失最小,其次是四氯化锡改性的 S-SBR; 而且化学改性后的 S-SBR 的抗湿滑性能也得到了改善,但其耐磨性能略有下降。

国外专利中也有很大关于 S-SBR 作为胎面胶材料的报道^[26-32], 从 1976 年到最近关于 S-SBR 的美国专利就有 50 多篇,如 Saito 等^[27]提出用 20—100%(质

量比)的 S-SBR 混入 0-80% (质量比)的 NR (或 BR, IR, E-SBR 中的任意一种), 再加入 50 份以上的炭黑 (吸碘值 $\geq 60\text{mg/g}$, 吸油值 $\geq 110\text{ml}/100\text{g}$, 以橡胶重量为 100 份计) 制成的胎面胶具有低的滚动阻力和高的抗湿滑性等优点。

1.3.2 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR)

SIBR 是美国固特异轮胎和橡胶公司于 1990 年开发的组成及微观结构可控的优良胎面材料^[33], 并将 SIBR 确定作为生产轮胎的新型橡胶^[34,35],翌年,投入生产。SIBR 大分子链由特定的不同链段组成,具有多个 T_g 和宽范围的阻尼峰值,因此具有 Nordsie.K.H 所提出的胎面胶理想模型的特征:低温性能好,常温抓着性优良、滚动阻力小,高温下热行为好,故 SIBR 有着“集成橡胶”之称。SIBR 的开发成功,是人们利用高分子设计和计算机模拟技术开发新型胎面材料的成功实例,它有着良好的应用前。

共聚组成集成橡胶一般使用苯乙烯 (St)、异戊二烯(IP)和丁二烯(Bd)为单体,其共聚组成为: St 质量分数为 0~40%, IP 质量分数为 15%~45%, Bd 质量分数为 410%~70%。根据其序列分布分为线型无规型、星型无规型、线型嵌段型、星型嵌段型 4 种结构。

目前,国内外 SIBR 的合成均以烷基锂为引发剂,采用可进行分子设计、能控制聚合物化学组成和微观结构的阴离子聚合技术进行研制开发和生产,聚合方法有间歇聚合法、连续聚合法和条件渐变法 3 种。

1.3.3 环氧化天然橡胶(ENR)和充油天然橡胶(OENR)

Baker C S L 等^[36]曾系统地研究了 3 种不同环氧化程度的 ENR(ENR50, ENR25 和 ENR10)的性能,发现 NR 经过环氧化后,其耐油性能、气密性和湿抓着性可同时得到改善。当填充白炭黑后,胶料滚动阻力降低。特别是 ENR25,其滚动阻力小于 NR,湿抓着性优于充油丁苯橡胶 (OESBR),是一种性能优良的胎面材料。另外,ENR 的 T_g 随环氧化程度的增加而呈线性提高,这对于并用 ENR 来改善胎面胶的综合性能具有重要意义。

Terakawak^[37]研究了含 HMDA (六亚甲基二胺)的 ENR 硫化胶的性能,并与乳聚丁苯橡胶 (E-SBR) /NR 并用胶(并用比 60 / 40)进行了对比,发现前者在 -10°C 时的 $\tan\delta$ 值(0.513)比后者的 $\tan\delta$ 值 (0.231)提高了一倍多,而 70°C 时的 $\tan\delta$ 值 (0.070)却只有后者 $\tan\delta$ 值(0.135)的近约一半,说明 ENR 能大大提高抗湿滑性和降低滚动阻力,适于胎面胶应用。

近十几年来,有关 ENR 及其共混物的研究相当活跃。已有相对多的专利文献

介绍了 ENR 在高性能胎面胶中的使用^[38-42]。

赵旭升等人^[43]研究了 NR/ENR/酚醛树脂共混体系,通过控制共混物中酚醛树脂的并用量可以调节共混胶在 0℃及 65℃附近的 $\tan\delta$ 大小,从而得到湿抓着性能好、滚动阻力较小的胎面橡胶材料。Newell 等^[44]的研究表明,以 OENR 部分替代 OESBR 时,不仅可以较大幅度地降低滚动阻力,而且也能使冰面抓着性能同时得到提高(以质量分数为 25%~50% 的 OENR 替代 OESBR 时,对湿牵引性能无不利影响)。因此, OENR 也是全天候轮胎的一种优质材料。

1.3.4 乙烯基聚丁二烯橡胶 (ViBR)

用于胎面胶的 ViBR 包括中乙烯基 BR(MVBR)和高乙烯基 BR(HVBR)。美国早就采用 MVBR(乙烯基质量分数为 0.4~0.5)替代 OESBR 以达到降低轮胎滚动阻力、节省燃料的目的^[45]。但是,乙烯基质量分数为 0.6~0.8 的 HVBR 更受重视,当它与 NR 及 SBR 并用时,胎面胶的综合性能优越。

Ueda A 等^[46]对 HVBR 的结构和性能进行了研究,结果表明乙烯基质量分数为 70% 的 HVBR 具有低生热、低滚动阻力和高抗湿滑性的特点,适用于胎面胶。Gargani L 等^[47]合成了不同中低乙烯基质量分数(12%、28%、39%、52%)的 BR,并与 HVBR 的抗湿滑性和滚动阻力特性做了比较,结果表明乙烯基质量分数为 72% 的 HVBR 能更好地平衡滚动阻力和湿抓着性。Yoshioaka A 等^[48]研究了 HVBR 及其共混物的结构及物理性能,发现 HVBR 高温下的弹性大,特别是当乙烯基质量分数为 70%左右时,其湿抓着性最佳,在与 BR 及高顺式 1,4-异戊二烯共混时,共混物表现出较好的弹性、滚动阻力和湿抓着性三者的综合平衡。

1.3.5 3,4-异戊橡胶(3,4-IR)

3,4-IR 是为提高轮胎的湿抓着性能而开发的。理论上,提高轮胎的湿抓着性能有两种办法:一是使聚合物具有多个相互重叠的 T_g ,以满足“集成橡胶”模型;二是并用 T_g 较高的聚合物,使共混物成为具有两相的不相容体系,其动态性能损耗峰正好落在湿抓着性所要求的温度区间。湿抓着力的大小主要取决于轮胎与路面的摩擦力,而摩擦力主要取决于滞后损失,因此轮胎的牵引性能受胎面胶 T_g 的影响。在湿路面上,胎面胶的湿抓着性能与所用橡胶的 T_g 成正比,因此并用 T_g 较高的橡胶能改善胎面胶的湿抓着性。由于胎面胶的湿抓着性能随其 T_g 的升高而提高,3,4-IR 的 T_g 为 -10℃,与其并用可以明显提高胎面胶的湿抓着性能。Nordsiek KH 等^[49]将 3,4-IR 加入 SBR1712 中,研究了并用胶的抗湿滑性、滚动阻力及耐磨性能,结果表明加入 20 份 3,4-IR 时,共混物的湿抓着性和其它性能达到最佳平衡,他们还

指出 3,4-IR 最好能形成单独的相畴(domains)。

1.3.6 卤化丁基橡胶 (HIIR)

卤化丁基橡胶(HIIR)多用于气密层胶料,但以少量并用于胎面胶时,可提高胎面胶的某些重要性能。如卤化丁基橡胶 /天然橡胶具有低的滚动阻力等。在 BR/IR 中并用氯化丁基橡胶 (HIIR),可使轮胎在干、湿沥青路面上的抗湿滑性能分别提高 15%和 25%。Agrawalp K^[50]研究了溴化丁基橡胶(Exxon BIIR2000)/ESBR1500 并用胶料的一系列体系。结果表明,随着溴化丁基橡胶 (BIIR)用量的增大,胶料 Tg 区域的阻尼峰变宽。在含量达到 20 份以前,BIIR 含量的增加对位于-30℃和 0℃之间的阻尼峰高温一侧的影响特别明显。同样,在 0℃以上,BIIR 含量一旦超过 10 份损耗因子降低到 ESBR 胶料本身值之下。因此,在改善抗湿滑性和降低滚动阻力方面,使用通用橡胶与 BIIR 并用可获得有效的平衡。Fusco J V 等^[51]指出,并用 10%~30% CIIR 或 BIIR 的胎面胶,可大幅度提高抗湿滑性而略微或不增大滚动阻力,而其磨耗性会下降。

1.3.7 丁腈橡胶 (NBR) /NR 共混物

NBR 具有优良的抗湿滑性能及耐油性能的极性橡胶,广泛应用于轮胎胶料中。与 NR 并用后可以明显改善胎面胶的抗湿滑性能。R.Sattelmeyer^[52]将酚醛树脂与丁腈橡胶一起加入普通配方中,在 0~20℃的温度范围内可得到较高的 $\tan\delta$,而在 70℃左右 $\tan\delta$ 不会提高很多的。也就是说,滚动阻力没有改变,而抗湿滑得到明显改进。取得这样的效果原因是酚醛树脂和丁腈橡胶形成均质相,其最大阻尼可以通过两组分的种类和用量得到调整。

1.4 天然橡胶接枝共聚研究回顾

NR 的改性,已经有相当长的历史,其中以化学改性为研究得最多, NR 的化学改性可以采用以下几种形式:

改变 NR 分子,如环化,顺反异构化或者解聚等,这些作用并没有在橡胶分子中引进新的化学物质

加成反应或取代反应。这些反应除氢化反应外,都会使天然橡胶分子链上引进新的化学基团(侧基),他们可能具有特殊的反应性和物体特性,能多少改变天然橡胶的化学性质和物理性质

通过反应而使另外一种聚合物的一个或者几个链节连接在天然橡胶分子上。

即接枝共聚接枝共聚是高分子材料改性的一个重要方向，由于接枝聚合成的聚合物，即大分子链上接上了其他聚合物支链，因此性能具有较好的综合性，例如既有优良的物理机械性能又具有耐油性，耐热性，化学稳定性，气密性等。接枝共聚物为合成具有多种特殊性能的高分子材料开辟了新的途径。

乙烯单体和 NR 的接枝共聚技术已经相当成熟，无论是以乳胶的形式进行接枝共聚还是用溶液或者本体聚合技术进行接枝共聚都有相当多的报导，特别是关于 MMA 与 NR 的接枝共聚物的报导。其他通过链转移反应接枝在 NR 上的单体还有丙烯腈、丙烯酸、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酰胺^[53]等。

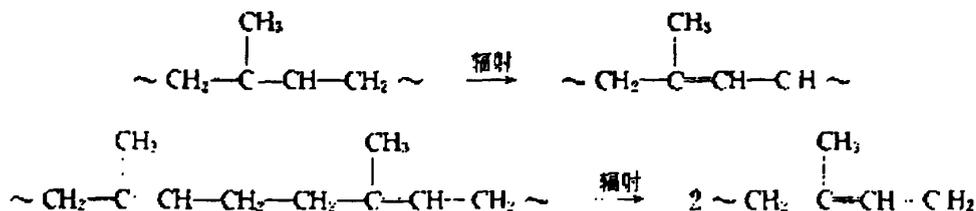
1.4.1 接枝共聚的引发方法

1941 年法国科学院首先开始了对天然橡胶的接枝共聚物研究，他们用化学的方法可在橡胶上接枝的单体，如丙烯酸酯，苯乙烯，丙烯腈等作为支链附着于橡胶主链上。并且通过热差分析和选择性溶解度测定证实了接枝物的存在。他们的发现引起了普遍的关注，其他橡胶研究所单位继承并发展了这种改性方法，并且开始了系统的接枝共聚研究。迄今为止，已经成功地合成了天然橡胶和甲基丙烯酸甲酯(NR-g-MMA)、天然橡胶与苯乙烯(NR-g-St)、天然橡胶与丙烯腈(NR-g-AN)、天然橡胶与醋酸乙烯酯(NR-g-VAC)、天然橡胶与丙烯酸(NR-g-AA)、天然橡胶与丙烯酸甲酯(NR-g-MA)、天然橡胶与丙烯酰胺(NR-g-AAM)等各种接枝共聚物^[54]。

根据引发方式的不同，天然橡胶接枝共聚方法可以分为三类：机械法、光引发、辐射引发法和化学法。其中机械法主要形成嵌段共聚物，由于控制困难，因而很难采用此法。近期报导以化学引发为主，参与接枝共聚的单体和产物应用范围均有较大发展。

1.4.1.1 光引发和辐射引发

在高能射线辐射下，天然橡胶产生两种效应，从橡胶分子链上失去一些侧基（例如氢原子等）或橡胶分子链发生断裂：



上述两种情况下，皆会形成聚合物的自由基，前者可合成接枝共聚物，后者

可形成嵌段共聚物。

Ballantine^[55]较早报导了烯类单体在 γ 射线引发与天然橡胶的反应,但由于分离问题未能解决,关于接枝率,产物结构等未能进行深入研究,但随后Bloomfield^[56]、Merret^[57]、Allen等^[58]在溶液和乳液中继续进行了这类方法的研究,并加以改进和发展。Angier^[59]以 Co^{60} 同位素作为放射源,研究了NR-g-MMA的接枝共聚,重点讨论了接枝工艺对反应及产物的影响。

Cockbain^[60]等在早期研究中讨论了溶液中辐射接枝对产物的影响,并与氧化-还原引发体系所得的产物进行了比较,在其后的研究中,讨论了乳胶中的辐射接枝共聚,发现单体在乳胶中的速率高于本体聚合。 γ 射线辐射引发下的NR-g-St与NR-g-MMA相似,但接枝率较低。Orszagh^[61]在其研究中也获得了相似的结果。利用光化学接枝的方法,也能对天然橡胶进行改性,Oster^[62]曾以二苯甲酮为光敏剂,用紫外光引发,成功的进行了NR-g-AAM的接枝共聚,产物具有亲水性能。在其后的研究中,他们使用了多种单体,做了更详细的讨论。

Cooper^[63]等曾研究利用可见光和紫外光等引发方法,将甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯成功的接枝到了天然橡胶分子上。接枝过程在乳胶中进行。虽然天然橡胶胶乳对紫外光并不透明,但是当应用光敏剂后,仍然可以得到产率较高的接枝物。研究表明,接枝程度与所用光敏剂及其浓度、单体浓度、体系温度和辐射强度有关。

1.4.1.2 化学引发法

使用化学试剂引发聚合反应是高分子合成中最有效和最普遍的方法之一。Allen等^[64,65]利用带有 ^{14}C 标记的引发剂,弄清楚了乙烯类单体在天然橡胶上接枝的历程。同其它聚合反应一样,其接枝共聚过程包括链引发、链增长、链终止三个阶段,具体过程如下:

- (1) 引发剂(K)分解成游离基(I) $\text{K} \rightarrow 2\text{I}\cdot$ 。
- (2) 游离基引发,生成橡胶链游离基($\text{R}\cdot$)。
- (3) 橡胶链游离基($\text{R}\cdot$)引发甲基丙烯酸甲酯而形成初级接枝物游离基。

链终止阶段也存在双基结合、歧化和链传递三种形式。

常见的引发剂包括过氧化二苯甲酰、偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化物、二羟基过氧化环己烷,过氧化一丙苯、过氧酸盐等,引发体系通常还包括活化剂等其它组分。

Scanlan和Merret等^[66,57]较早发现,在有天然橡胶存在下,以过氧化苯甲酰为引发剂,5种烯类单体(St、MMA、MA、VAC、AN)的聚合反应速率和分子量均显下降趋势,并证明,在天然橡胶分子链上有大量接枝侧链产生。Sekhar^[67]

在反应体系接触空气的情况下,使 MMA 在天然橡胶胶乳中聚合,得到 NR-g-MMA 的接枝共聚物乳液,所采用的引发体系为过氧化异丙苯、四乙烯五胺(简称 TEP, tetraethylenepentamine)、硫酸亚铁混合体系。

1.4.2 近代天然橡胶接枝共聚物研究特点

60 年代有关天然橡胶接枝共聚的研究比较少,许多研究是在前期工作的补充和完善, SenGupta 等^[68,69]进一步研究了接枝共聚体系中个组分的分离及分析方法,并初步探讨了橡胶烃在接枝共聚过程中饱和度的变化, Schecle 等^[70]则系统讨论了过氧化苯甲酰引发下各种单体与天然橡胶过程的接枝共聚反应。我国及日本等国逐渐开始了这方面的研究,70 年代, Benisha 等^[71]讨论了不同温度下二硫化四甲基秋兰姆对 NR-g-St 接枝共聚的影响, Burfield 等^[72]系统研究了过硫酸盐引发体系下丙烯酰胺与天然橡胶的共聚。

进入 80 年代后,有关天然橡胶接枝共聚的报道迅速增加,这一期间的研究有如下几个特点:更系统,文献中系列报道比较常见,如 Lenka 等^[73-77]系统研究了各种含金属粒子引发剂下的 NR-g-MMA 接枝共聚反应,详细讨论了各种引发剂下引发剂浓度、单体浓度、体系温度等各种因素对接枝共聚反应的影响,并对反应机理展开讨论。而 Misra 等^[78]则系统研究了过氧化苯甲酰引发体系下各种单体的接枝共聚反应,并比较了该体系下单体的反应活性,结果认为丙烯酸乙酯活性比丙烯酸丁酯强。

参与接枝共聚反应的单体大幅度拓宽,除常规烯类单体外,淀粉黄盐酸盐、二乙烯苯、甲基丙烯酸的特殊酯类(如二乙氨乙酯)、二聚环戊二烯等单体皆成功地接枝到天然橡胶分子链上。

出现了含官能团的烯类单体均聚物与天然橡胶之间的共聚。这类研究属于高分子链之间的接枝共聚。

接枝共聚物应用不断拓宽。传统接枝共聚产物主要用于轮胎制造和配置胶粘剂,近代接枝共聚产物除在上述领域有进一步的发展外,在医用材料、纺织工业、膜科学^[79]等其它领域均得到应用。

此外,近代天然橡胶接枝共聚方法以化学法为主。

1.5 接枝共聚产物的分离和分析

为了评估接枝物的性能与结构的关系,接枝共聚产物的分离和分析一般包括两个方面:接枝率的确定、橡胶链不饱和度变化及接枝共聚产物的分析,其中以接枝率的确定最为普遍。

接枝率是衡量接枝共聚反应的主要参数，接枝率的确定依赖于接枝共聚产物的分离和纯化。无论是溶液聚合还是乳液聚合，接枝共聚过程的产物均包括游离橡胶链、单体均聚物和接枝共聚物 3 种主要成分。虽然分离过程依所接枝的单体不同而异，但天然橡胶接枝共聚物的分离一般均遵循如下途径：1 沉淀接枝共聚混合物；2 选择合适的溶剂，分离出混合物中的游离橡胶链；3 选择合适的溶剂，分离混合物中的单体均聚物；4 残余组分的接枝共聚物。

接枝共聚过程中，随着反应的进行，橡胶链的不饱和度在不断的发生变化，因此不饱和度的测量也反映接枝共聚反应程度，但由于这类方法比较复杂，同时由于研究者的兴趣大多集中在讨论接枝共聚物的性能变化。因此，在文献报道中，很少涉及橡胶不饱和度的变化。

接枝共聚物的仪器分析多为红外光谱分析，其主要目的是证实橡胶链是否已发生接枝共聚反应以及分离产物进行鉴定，由于前述的分离方法已被确认，因此后来的许多文献报道无仪器分析内容。

1.6 天然橡胶接枝 EA、BA 和双单体 BA 与 AN 的研究状况

尽管人们对天然橡胶接枝乙烯基的单体的研究比较成熟（如前所述），特别是关于 MMA 的报导突出，然而对于天然橡胶接枝 EA、BA 的报导较少，而接枝双单体的就更少，最初，只是将天然橡胶溶于苯和水的混和介质中，在配成很低浓度的橡胶溶液，以 BPO 或者其他引发剂来引发接枝，尽管最终可以得到较高接枝率的天然橡胶接枝 MA 产物，但是这种反应体系仍然存在很多缺点，一方面使用苯和水的混和溶剂，设备的利用率很低，而且后处理十分困难和污染环境；另一方面该体系中天然乳胶的溶度极小，只是纯粹意义上的研究，实行批量生产十分困难，难以推广。综合国内外文献，目前用天然乳胶接枝 EA、BA、和双单体 BA 与 AN 的报导甚少，国内关于这方面的研究几乎是一片空白，这也是本文研究的一大意义所在。

1.7 研究的意义和目标

汽车工业是我国“九五”计划和 2010 年远景规划中重点发展的支柱产业之一，作为汽车主要配件的轮胎具有举足轻重的地位。汽车工业的发展对轮胎工业提出了许多越来越苛刻的性能要求，轮胎的低滚动阻力和高抗湿滑性的结合就是其中重要的性能指标之一。减小轮胎的滚动阻力是为了节约燃油，减少汽车尾气对大气的污染，保护人类生存的环境，而对于汽车使用者，节约燃油可以降低汽车运行成本，增加运行效益。改善轮胎的抗湿滑性，则是为了保证行驶中人和车辆的

安全。

近年来，“绿色运动”的全球化开展，以及美国和欧洲相关政府法规（如美国政府的 CAFÉ 法规）滚动阻力成为轮胎性能的首要指标。同时，轮胎的抗湿滑性能也逐渐成为轮胎的重要性能指标，这一方面是全球范围内高速公路的迅速发展对轮胎性能提出更高的要求，另一方面是因为人们安全意识的增强。

目前，国内轮胎工业已经在轮胎的滚动阻力方面作了许多工作，而抗湿滑性还没有作为轮胎的一个重要的性能指标提出。为了降低轮胎的滚动阻力，轮胎生产厂家更多的是使用以 NR 为主，NR 和 BR 或者和 SBR 并用的胎面胶配方体系，而这种配方体系已经被证实在降低滚动阻力的同时损害轮胎的抗湿滑性。在这种情况下，如何同时改善轮胎的滚动阻力和抗湿滑性成为一个即现实又迫切的问题。

我国已经加入世界贸易总协定，由于关税壁垒的消除，我国轮胎质量面临着更加严峻的竞争压力。我国轮胎工业只有改善轮胎性能、提高轮胎质量才可以在残酷的竞争中立于不败之地。所以，同时改善轮胎的滚动阻力和抗湿滑性，将对我国轮胎工业的进一步发展具有非常重要的战略意义。

近十多年来的研究已证明，轮胎的使用性能同橡胶材料的动态力学性能有着紧密的关系。传统的胎面胶一般采用非极性橡胶（NR、SBR、BR）并用体系，但这种并用体系由于橡胶组分的玻璃化转变温度远低于表征材料抗湿滑性能的温度范围（0℃附近），滚动阻力和抗湿滑性往往同步变化。改善轮胎的抗湿滑性就会损害其滚动阻力，反之亦然。因而采用传统的非极性橡胶并用体系从根本上解决滚动阻力和抗湿滑性的矛盾几乎是不可能的。

Nodisiek 提出的“集成橡胶”新概念为轮胎用橡胶的分子设计以及改善轮胎的滚动阻力和湿抓着性提供了一种解决途径，国外很多厂家已按这个概念设计了高性能轮胎用新型橡胶材料，如 Goodyear 轮胎与橡胶公司合成并生产了分子链微观可调的 SIBR 并应用于高性能轮胎。“集成橡胶”概念存在一系列局限性：首先，这一概念是在研究 NR、BR、SBR 等通用非极性橡胶动态力学温度谱的基础上提出的。为了获得宽峰分布的 $\tan\delta$ -T 曲线，国外合成了含有多种不同链段的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯多嵌段共聚物 SIBR，但其降低滚动阻力和提高抗湿滑性的效果仍然受三种单体的限制，而且还存在合成路线的复杂性和成本高低等问题。其次，若将“集成橡胶”概念应用于已有橡胶的共混，一方面，在目前应用于轮胎的通用橡胶中，将 NR 和 BR 的玻璃化转变区域调节为宽峰并使宽峰临近 0℃基本上不可能，候选弹性体只有 SBR，所以此概念的应用范围有限。另一方面，由于宽峰的形成必须有一系列玻璃化温度依次变化的分子链存在，并且这些分子链在热力学上不相容。玻璃化温度临近 0℃的那部分分子链为抗湿滑性能的提高做出贡献（0℃时的 $\tan\delta$ 值增大而对 50~70℃时的 $\tan\delta$ 值增加小），而玻璃化温度远离 0℃的另一部分分子链对抗湿滑性和滚动阻力绝对值（由动态力学 $\tan\delta$ -T 曲线得到）

的影响大小相近，这部分分子链的存在相对增加了胎面的滚动阻力。

另一种改善胎面材料抗湿滑性的方法是采用非极性橡胶、极性橡胶以及树脂并用。并用的极性橡胶的玻璃化温度比非极性橡胶高，在共混体系中引入树脂后，可进一步提高极性橡胶的玻璃化温度，从而使其玻璃化区域接近 0°C 而大大改善胎面材料的抗湿滑性。它们的 $\tan\delta$ 随温度的变化呈现双峰分布或三峰分布，而非单一的宽峰分布。但这种方法最大的缺点是，树脂组份的内耗远大于橡胶组分，从而在改善抗湿滑性的同时使材料的滚动阻力增加。本实验室的赵旭升博士等人对 NR/NBR 树脂 A、NR/ENR/树脂 A 和 NR/NBR/ENR/A 等弹性体合金体系的力学性能、滚动阻力和抗湿滑性能进行了较系统的研究。

“集成橡胶”概念的另一个局限性是它主要是针对橡胶提出的，实际上轮胎胎面是一种弹性体复合材料，除硫化橡胶外还含有炭黑、填料及其它配合剂，其中炭黑、填料、填充油等对滚动阻力和抗湿滑性也有显著的影响，值的深入研究。并用法也有同样的问题，这不是集成橡胶的局限性，其局限性在于实际中很难得到这样的橡胶，所以并用是一种实际可行的方法。但并用时的相容性是一个需解决的关键问题，本课题提出制备天然胶接枝共聚作为体系的相容剂。

白炭黑在胎面胶中的应用能够降低内耗，大幅度降低轮胎的滚动阻力，已经成为目前研究和应用的改进轮胎滚动阻力的方法，但是，白炭黑在目前的配方体系中的应用同时降低了 0°C 附近的 $\tan\delta$ 值，损害了轮胎的湿抓着性。本实验室的贾德民教授等人[参考文献]采用 NR/BR/NBR 体系，通过 Si69 改性的白炭黑来降低体系的滚动阻力，不相容聚合物和白炭黑在胶料中的联合使用得到滚动阻力低、湿抓着性好的胎面材料；同时通过 Si69 改性的炭黑来降低体系的滚动阻力，不相容聚合物和 Si69 在炭黑增强体系的联合使用也可得到滚动阻力低、抗湿滑性好的胎面材料。对弹性体合金体系的力学性能、滚动阻力和抗湿滑性能进行了系统的研究。

1.8 本论文的构思

用 NR/NBR 直接并用，可较大的提高 NR 的抗湿滑性能，但是其滚动阻力也提高很大，不能从根本上解决抗湿滑性能和滚动阻力之间的矛盾。吴清洁^[80]等通过化学改性的方法，在 NR 上接枝上-PMA，把 MA 的接枝物与 NR 接枝并用，发现效果不是很理想，特别在降低滚动阻力上，主要原因是因为聚丙烯酸甲脂酯的 T_g 约 8°C ，在加入炭黑后，向高温漂移到 30°C 附近，故虽然在 0°C 附近的力学损耗因子 $\tan\delta$ 有所增加，但是在 60°C 的 $\tan\delta$ 也有较大的增大。

本论文旨在前人工作的基础上，借鉴前人成功经验，寻找更有效地改善滚动阻力和抗湿滑性的方法。本文选用 T_g 更低的丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯（它们的

T_g 分别为 -24°C 和 -56°C), 且柔性较丙烯酸甲酯好, 这样使加入炭黑后向高温漂移时, 刚好到 0°C 附近, 可较大的提高其抗湿滑性能, 同时由于柔性好, 可使天然橡胶的接枝物在 60°C 附近的 $\tan\delta$ 值有适当的降低。同时我们还选择在天然橡胶上接枝双单体丙烯酸丁酯 (BA) 与丙烯腈 (AN), 通过调节 BA 与 AN 的比例来得到各种不同溶解度参数的支链, 使其与丁腈胶的溶解度参数更相近, 来增容 NR/NBR; 可调节双单体的比例来得到恰当的 T_g 来提高抗湿滑性能。

1.9 本论文的创新点

(1) 在天然橡胶上接枝 EA、BA, 较少见到报道, 接枝双单体 BA 与 AN, 这方面未见报道。

(2) 合成的接枝物特别是合成的双单体接枝物增容 NR/NBR 的共混体系, 这方面未见报道。

第二章 氧化还原体系引发天然橡胶接枝共聚的研究

本合成实验是采用氧化剂叔丁基过氧化氢和还原剂四乙烯五胺为氧化还原体系在引发天然橡胶接枝共聚反应；本氧化还原体系在室温下就可进行，这样可较有效的抑制副反应均聚反应的进行。在种子乳液聚合体系中，影响聚合物体系的稳定性和最终产物性能的因数很多，本章主要讨论单体用量和引发剂用量对接枝率的影响，以及在双单体接枝时，讨论两种单体的配对接枝率的影响。

2.1 实验部分

2.1.1 主要原料与试剂

天然乳胶：固含量为 60%，由广州市橡胶十一厂提供。

丙烯腈：分子式 C_3H_3N ，化学纯 上海三爱思试剂有限公司。在使用前用浓度为 0.1mol/l 的 NaOH 浓液洗三次，洗到无色为止，用水三次后，直接使用，其它单体同样处理。

丙烯酸甲酯：分子式 $C_4H_6O_2$ ，分析纯，天津市化学试剂研究所；

丙烯酸乙酯：分子式 $C_5H_8O_2$ ，化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司；

丙烯酸丁酯：分子式 $C_7H_{12}O_2$ ，分析纯，天津市化学试剂研究所；

叔丁基过氧化氢：分子式 $C_4H_{10}O_2$ ，化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司；

四乙烯五胺：分子式 $C_8H_{23}N_5$ ，化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司；

无水碳酸钠：分子式 Na_2CO_3 ，化学纯，广州化学试剂厂；

氢氧化钠：分子式 $NaOH$ ，分析纯，广州市东红化工厂；

十二烷基磺酸钠：分子式 $CH_3(CH_2)_{10}CH_2SO_4Na$ ，化学纯，上海化学试剂厂；

盐酸：分子式 HCL ，中国安徽宿州化学试剂厂。

丙酮：分子式 CH_3COCH_3 ，分析纯，中国安徽宿州化学试剂厂。

丁酮：分子式 C_4H_8O ，江苏常州新华活性材料研究所。

邻苯二酚浓液：0.1mol/l，分子式 $C_6H_4(OH)_2$ ，分析纯，广州化学试剂厂。

PH 值调节剂：碳酸钠和氢氧化钠以 1: 1 配成浓液，摩尔浓度为 0.2mol/l。

叔丁基过氧化氢和四乙烯五胺都配成质量百分比为 10% 的溶液。

对苯二酚配成质量百分比为 1% 的溶液。

基本配方 1：天然胶乳 120g，叔丁基过氧化氢 10ml，四乙烯五胺 10ml，PH 调节剂 10ml，十二烷基硫酸钠 (SDS) 1g，水 250ml，丙烯酸酯类、丙烯腈等单体用量：10g、15g、20g、25g、30g 五个变量。

基本配方 2: 天然胶乳 120g, PH 调节剂 10ml, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 1g, 丙烯酸酯类、丙烯腈单体的量 20g, 水 250ml, 叔丁基过氧化氢与四乙烯五胺: 2、4、6、8、10ml 五个变量

基本配方 3: 然胶乳 120g, 叔丁基过氧化氢 8ml, 四乙烯五胺 8ml, PH 调节剂 10ml, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 1g, 水 250ml, 丙烯酸丁酯(BA)与丙烯腈(AN) 单体总量 24g, BA: AN 比例为 1: 1 到 10: 1。

2.1.2 实验仪器

反应装置: 三口烧瓶、滴液漏斗。

称量装置: DTG-160 单盘分析天平, 上海天平仪器厂, 药物天平, 烧杯, 量筒, 移液管等。

搅拌装置: JB90-D 型强力电动搅拌机, 上海标本模型厂制造, 搅拌桨, 聚四氟乙烯弧形搅拌桨。

干燥仪器: CS101 型电热鼓风干燥箱, 中华人民共和国重庆试验设备厂, 2K-82 型真空干燥箱, 上海市实验仪器厂。

2XZ-4 型旋式真空泵, 中国浙江临海市精工真空设备厂

2.1.3 聚合装置

在 250 毫升三口烧瓶中, 进行间歇聚合实验。在室温条件下进行。釜无挡板, 搅拌转速可直接调节。使用桨式搅拌器。

2.1.4 试验的基本过程及其基本操作

- 1) 组装好反应装置, 在固定架上装上三口烧瓶和搅拌桨。
- 2) 按配方准确称量好所有药品(天然橡胶胶乳、引发剂、还原剂、水等)
- 3) 依次将天然橡胶胶乳及部分水加入到三口烧瓶中, 开始搅拌, 在室温条件下调整转速, 大约 250-400 转/分, 接着加入适量的碳酸钠和氢氧化钠的混和溶液调节体系的 PH 值, 使体系大的 PH 值在 8-10 之间。
- 4) 加入单体和引发剂的共混液, 在室温, 下开始反应, 搅拌半小时后, 停放过夜; 第二天加入配好的邻苯二酚终止反应, 破乳出料。

2.1.5 凝聚后处理

2.1.5.1 凝聚条件

在 500ml 烧瓶中，加入浓度为 1mol/l 的氯化钙溶液或者硫酸铝溶液 20ml,用蒸馏水稀释到 250ml,然后再向其中加入约 8ml 浓硫酸。选用的搅拌速度为 300—450 转/分，在常温下，用吸管吸取乳液，以中等速度滴加到烧瓶中反应凝聚。

2.1.5.2 洗涤、过滤、干燥

将破乳后的产物用蒸馏水浸泡过夜，然后再洗涤多次，洗涤完以后，将其置于抽虑瓶中滤去自由水分，然后放在约的电热鼓风干燥箱中预干燥数小时，在 50℃以下的真空烘箱中烘至恒重。

2.1.6 测试与表征

2.1.6.1 接枝率 (Gy%) 和接枝效率 (Ge%)

准确称量 0.5 克左右的试样置于锁式抽取器中，采用文献^[81]分离法，加入 1:1 (体积比) 的丙酮和丁酮的混和试剂，置于 90℃恒温水浴中，回流 24 小时，然后取出试样，使其在真空干燥器中干燥至恒重。最后准确称量去重量。从而进一步计算出接枝率和接枝效率。

试样中可能有以下几种组分：未接枝的天然橡胶、天然橡胶接枝物、均聚物等。其中 PMA 可溶于丙酮和丁酮的混和试剂。

$$W_n\% = W_n \cdot (W_n + W_s)^{-1} \cdot 100 \quad (2-1)$$

$$G_y\% = (W_n\% \cdot W_0 - W_{sb}) \cdot W_{sb}^{-1} \cdot 100 \quad (2-2)$$

$$G_e\% = (W_n\% \cdot W_0 - W_{sb}) \cdot (W_0 - W_{sb}^{-1}) \cdot 100 \quad (2-3)$$

式中：W_n——不溶物的重量，克

W_s——可溶物的重量，克

W₀——反应终止时总固体量，克

W_{sb}——加入反应釜中的天然橡胶的重量，克

2.1.6.2 傅立叶红外光谱 (FTIR)

Nicolet MAGNA-IR550 型，美国 Nicolet 公司制造，将抽提过后的产物裁成

片装后, 进行全反射测试。

2.2 结果与讨论

2.2.1 单体的选择

本实验采用乳液接枝共聚的方法, 选择特定的单体于天然胶乳进行种子乳液聚合。根据宽峰或者双峰模型(如第一章所述), 应该使接枝物在 0°C 附近的 $\tan\delta$ 尽量大, 而在 60°C 时的 $\tan\delta$ 尽量小。天然橡胶的滚动阻力较小, 但是其抗湿滑性能较差, 要提高天然橡胶抗湿滑性能, 同时又能保持甚至降低其较低的滚动阻力是当前研究的热点, 故我们在选择的单体应使其聚合物玻璃化转变温度略低于 0°C , 同时其聚合物的柔性要好, 这样就可得到高的抗湿滑性能和低的滚动阻力的胶料。而且, 在理论上, 抗湿滑性又与聚合物与水的接触角有直接关系, 接触角小, 抗湿滑性能就好。水是极性的, 根据相似相容原理, 只有极性的物质才与水有较小的接触角, 所以想要提高抗湿滑性能, 最好选择一定极性的单体。吴清洁已研究过天然胶乳接枝丙烯酸甲酯^[80], 发现效果不是很理想, 特别在降低滚动阻力上, 主要原因是因为聚丙烯酸甲酯的 T_g 约 8°C , 在加入炭黑后, 向高温漂移到 30°C 附近, 故使其在 60°C 附近的 $\tan\delta$ 增大。本文选 T_g 更低的丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯(它们的 T_g 分别为 -24°C 和 -56°C), 且柔性较丙烯酸甲酯好, 这样使加入炭黑后向高温漂移时, T_g 刚好到 0°C 附近, 可较大的提高其抗湿滑性能, 同时由于柔性好, 可使天然橡胶的接枝物在 60°C 附近的 $\tan\delta$ 值有适当的降低。同时本文还选择在天然橡胶上接枝双单体丙烯酸丁酯(BA)与丙烯腈(AN), 通过调节 BA 与 AN 的比例来得到各种不同溶解度参数的支链, 使其与丁腈胶的溶解度参数完全相等, 来增容 NR/NBR。也可调节双单体的比例来得到恰当的 T_g 以提高抗湿滑性能。

2.2.2 聚合物组成的鉴定

图 2-1 是天然橡胶空白样(直接是胶乳破乳得到的)与天然橡胶接枝丙烯酸甲酯的红外光谱图, 从中可看出接枝物在 1735cm^{-1} 附近处有个明显的(C=O)特征峰, 在 1200cm^{-1} , 1260cm^{-1} , 1170 附近有(C-O)的特征峰。从而可知天然橡胶成功地接枝了丙烯酸甲酯单体。

图 2-2 是天然橡胶接枝丙烯酸乙酯与天然橡胶的红外光谱图, 从中可看出接枝物在 1730cm^{-1} 附近处有个明显的(C=O)特征峰, 在 1190cm^{-1} , 1245cm^{-1} , 1165cm^{-1} 附近有(C-O)特征峰。从而可知天然橡胶成功地接枝了丙烯酸乙酯单体。

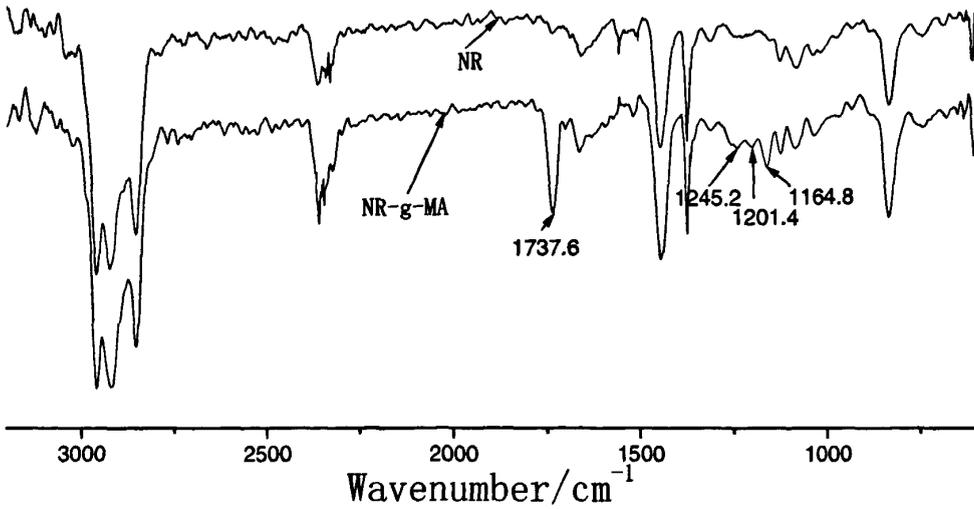


图 2-1 天然橡胶与天然橡胶接枝丙烯酸甲酯的红外光谱图

Fig.2-1 FTIR spectrum of NR and NR-g-MA

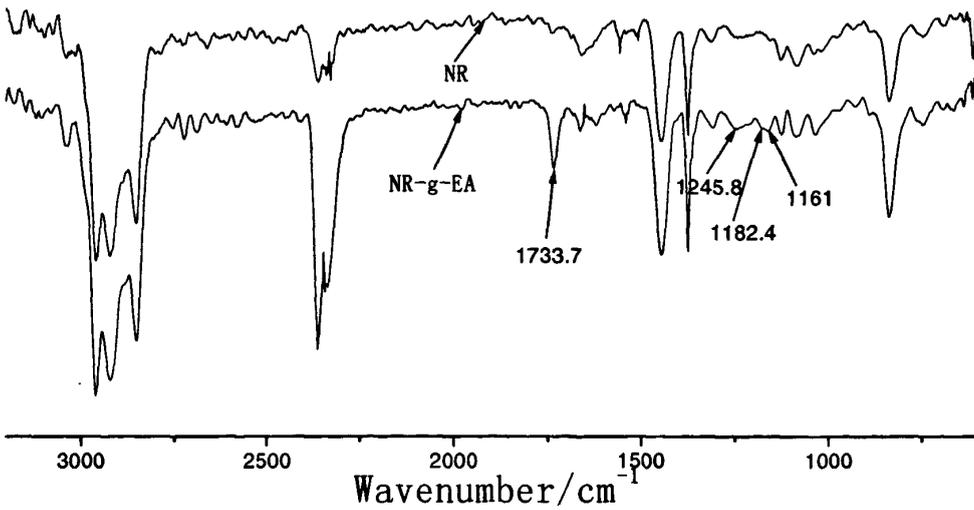


图 2-2 天然橡胶与天然橡胶接枝丙烯酸乙酯的红外光谱图

Fig.2-2 FTIR spectrum of NR and NR-g-EA

图 2-3 是天然橡胶接枝丙烯酸乙酯与天然橡胶的红外光谱图，从中可看出接枝物在 1730cm^{-1} 附近处有个明显的(C=O)特征峰，在 1245cm^{-1} ， 1165cm^{-1} 附近有(C-O)特征峰。从而可知天然橡胶成功地接枝了丙烯酸丁酯单体。

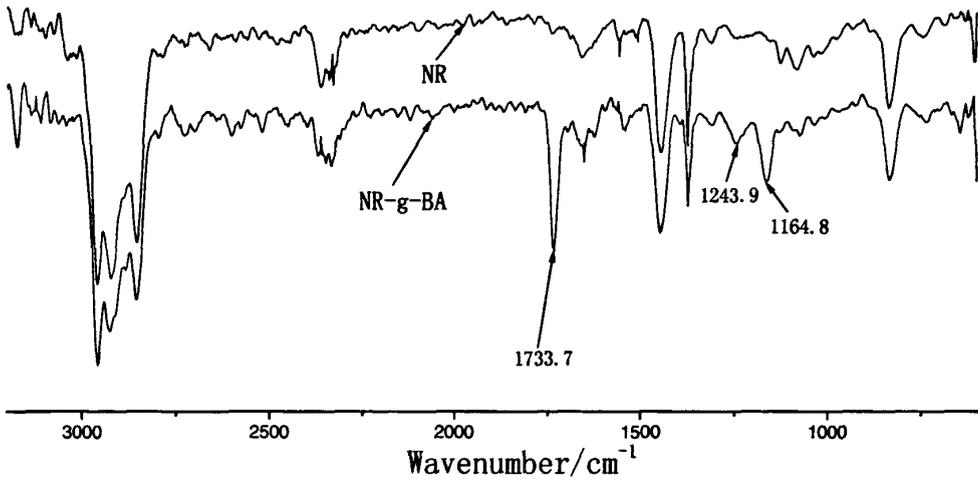


图 2-3 天然橡胶与天然橡胶接枝丙烯酸丁酯的红外光谱图

Fig.2-3 FTIR spectrum of NR and NR-g-BA

图 2-4 是天然橡胶接枝丙烯腈与天然橡胶的红外光谱图，从中可看出接枝物在 $2200-2280\text{cm}^{-1}$ 间有个弱而尖锐的($\text{C}\equiv\text{N}$)特征峰。从而可知天然橡胶成功地接枝了丙烯腈单体。

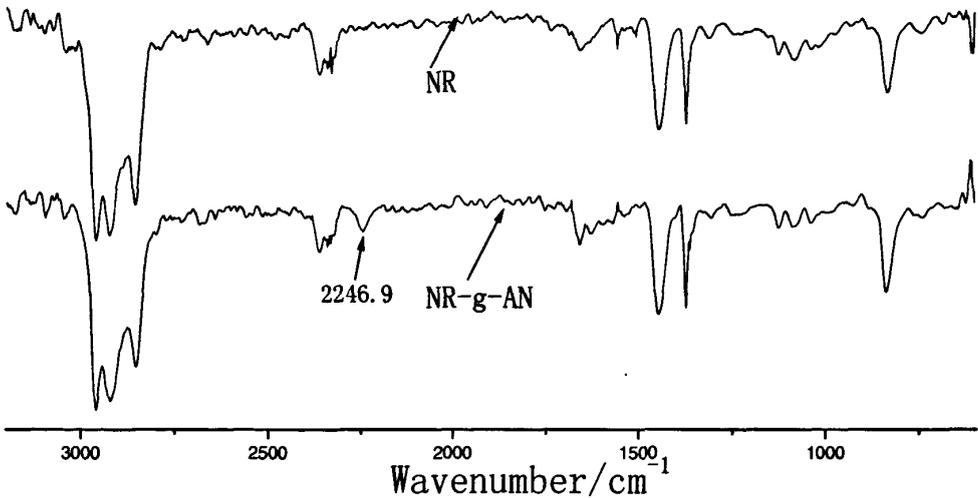


图 2-4 天然橡胶与天然橡胶接枝丙烯腈的红外光谱图

Fig.2-4 FTIR spectrum of NR and NR-g-AN

图 2-5 是天然橡胶接枝双单体丙烯酸丁酯与丙烯腈和天然橡胶的红外光谱图,从中可看出接枝物在 1730cm^{-1} 附近处有个明显的(C=O)特征峰,在 1245cm^{-1} , 1165cm^{-1} 附近有(C-O)特征峰。从而可知天然橡胶成功地接枝了丙烯酸丁酯单体。同时在接枝物在 $2200\text{-}2280\text{cm}^{-1}$ 间有个弱而尖锐的(C≡N)特征峰,从而可知天然橡胶成功地接枝了丙烯腈单体。因此天然橡胶成功的接枝上双单体 BA 与 AN。

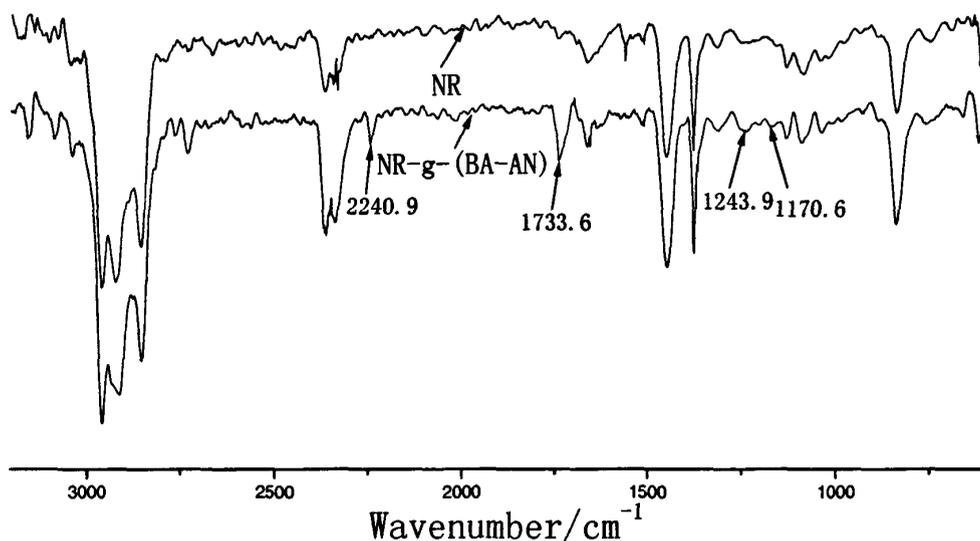


图 2-5 天然橡胶及其接枝丙烯酸丁酯-丙烯腈的红外光谱图

Fig.2-5 FTIR spectrum of NR and NR-g-(BA-AN)

2.2.3 单体种类和用量对接枝率的影响

本节采用基本配方 1 进行实验。图 2-6 是单体的用量对接枝率的影响,其中(a)表示接枝丙烯酸甲酯单体、(b)表示接枝丙烯酸乙酯单体、(c)表示接枝丙烯酸丁酯单体和(d)表示接枝丙烯腈单体。图 2-6(a)中可看出,随着丙烯酸甲酯用量的增大,接枝率增大。这是因为随着单体 MA 量的增大,一开始接枝活性中心就能较好的分散在单体氛围中,从而使接枝率增大。从(b)中可知,随着单体 EA 量的增大,接枝率先减少后增大。这是因为初始阶段单体浓度(量)较少,而接枝活性点浓度大,使接枝率较大;当 EA 量逐步增加,单体自聚机率变大,导致接枝率反而下降;随 EA 量进一步增加,接枝活性中心能很好分散在单体氛围中,使接枝率增大。从(c)中可知,随着单体 BA 量的增大,接枝率增大,不过开始的增幅较小,在达到 20g 后增幅增大。这是因为一开始单体 BA 浓度较小,接枝活性点浓度大,单体还未能较好的围住接枝活性点,故接枝率增加较慢,当达到 20g

后，活性点能很好的分散在单体氛围中，使接枝率有较快的增加。从(d)中可知，随着单体 AN 量的增大，接枝率先稍减少后增大。这是因为初始阶段单体浓度(量)较少，而接枝活性点浓度大，使接枝率较大；当 AN 量逐步增加，单体自聚机率变大，导致接枝率反而下降；随 AN 量进一步增加，接枝活性中心能很好分散在单体氛围中，使接枝率增大。

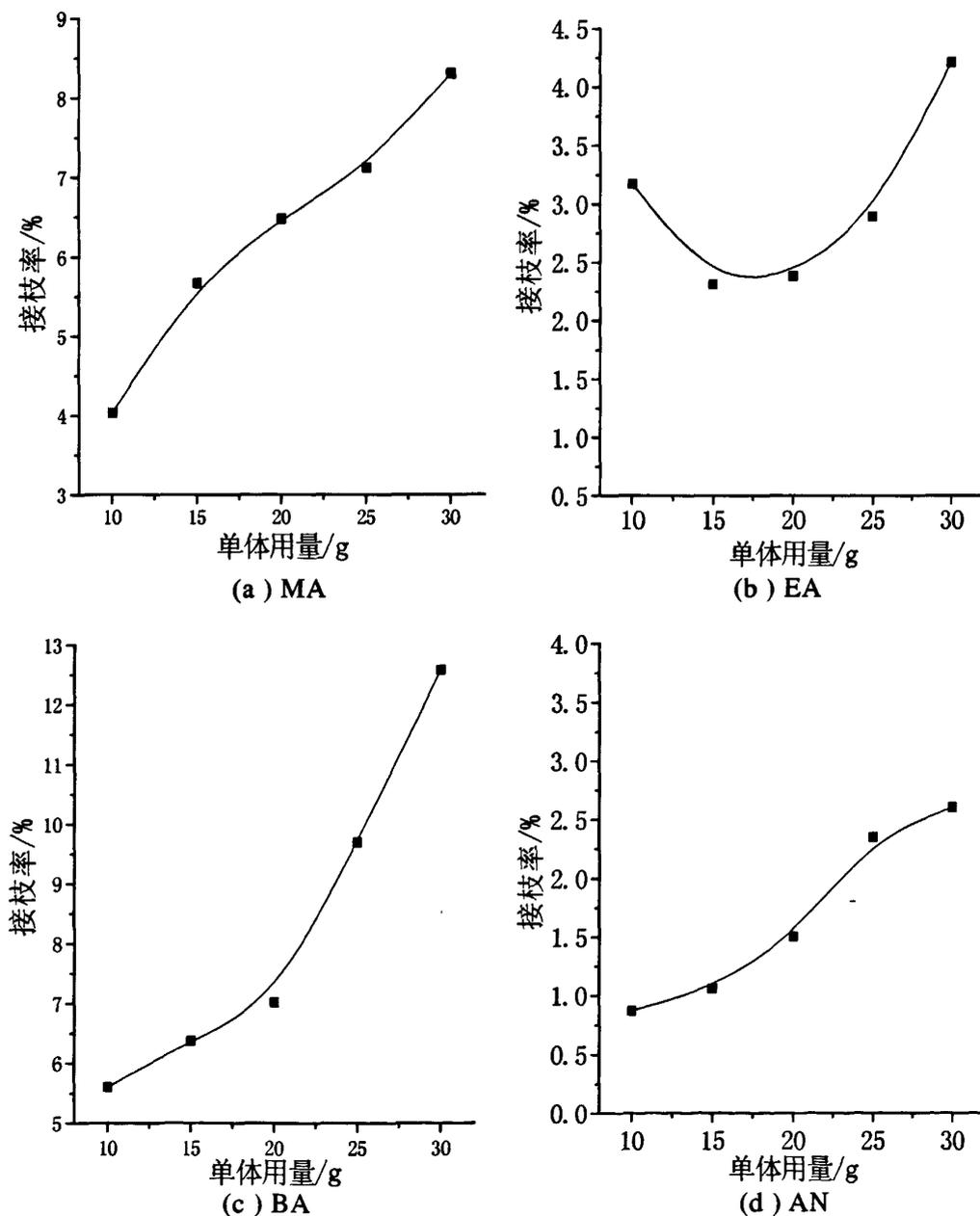


图 2-6 单体用量与接枝率的关系曲线

Fig.2-6 Curves of monomer content versus graft percentage

图 2-7 是四种单体接枝率的对比, 可以看出, 在相同配比下, 在天然胶乳上接枝不同的单体, 接枝率最高的是接枝 BA, 其后依次是 MA、EA 和 AN, 最差的是接枝 AN, 这是因为 AN 极性很强, 与 NR 的相容性差, 在接枝时阻力较大, 接枝点少, 故接枝率低, 但是接枝的支链更长; 而 BA 极性弱, 柔性好, 接枝活性点多, 故接枝率高, 但是接枝的支链短^[82]。EA 比 MA 柔性较好, 极性较弱, 但是其接枝率却低, 可能与反应的引发体系和反应条件有关。

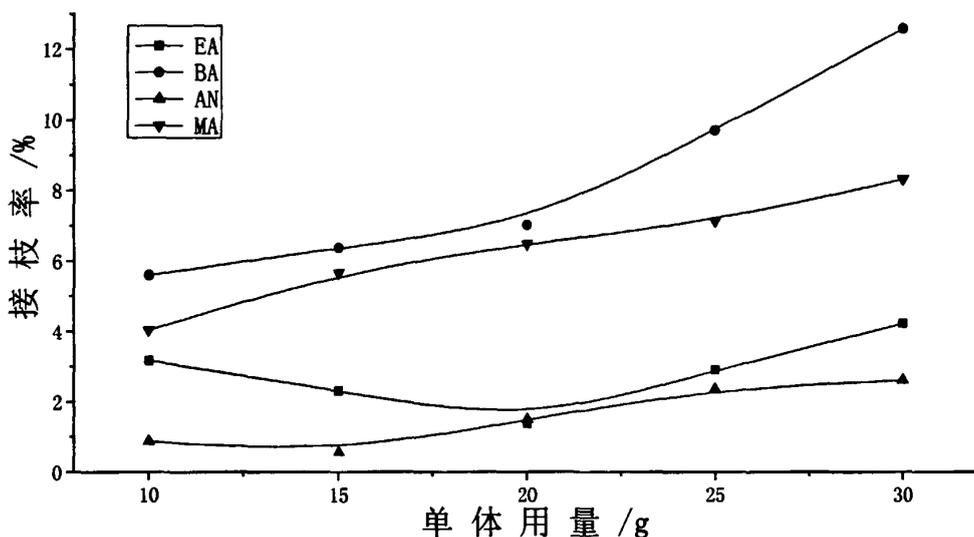


图 2-7 单体种类对接枝率的影响

Fig.2-7 Effect of monomer kind on graft percentage

2.2.4 引发剂含量对接枝率的影响

图 2-8 是引发剂用量对接枝率的影响, 其中(a)表示接枝丙烯酸甲酯单体、(b)表示接枝丙烯酸乙酯单体、(c)表示接枝丙烯酸丁酯单体和(d)表示接枝丙烯腈单体。从图中可以看出, 天然胶乳在接枝四种不同单体时, 随着引发剂含量(占单体量的比例)的增大, 接枝率都是先增大后减少。引发剂叔丁基过氧化氢 $C_4H_{10}O_2$ 分解产生的自由基引发接枝点并在在接枝点上进行接枝共聚反应, 当引发剂浓度增大时, 接枝点数目增多, 有利于接枝共聚反应, 因而接枝率增大; 但是当引发剂浓度最大到一定值时, $C_4H_{10}O_2$ 产生的自由基与已有的天然胶乳大分子自由基、单体自由基、单体均聚物自由基以及增长链自由基发生偶合而终止的机会大大增加, 从而导致接枝率的下降。各种单体最大接枝率对应的引发剂含量不同, 只是因为它们结构的不同, 造成了最佳引发剂含量点的不同。各单体接枝率高低规律与前面的一致。

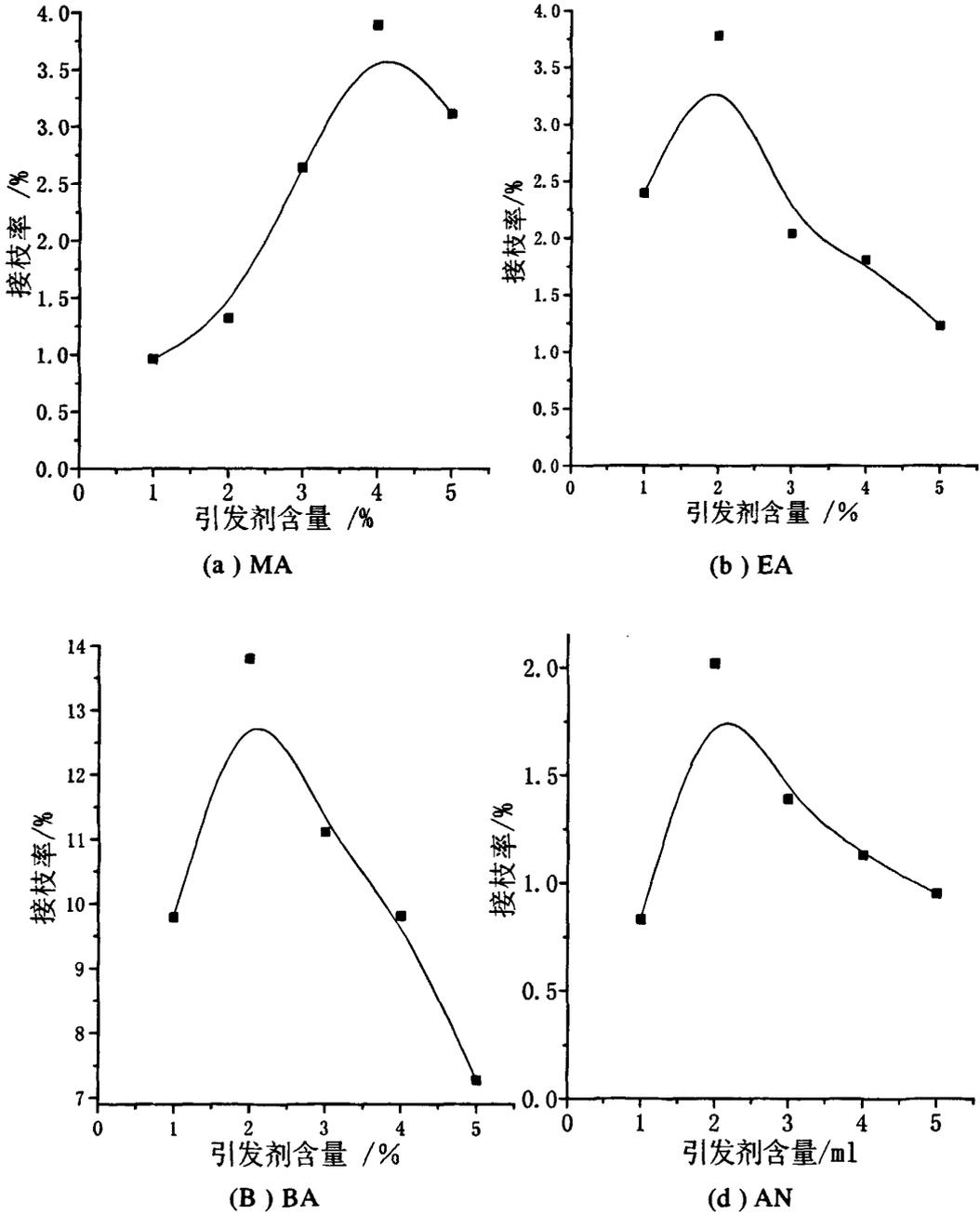


图 2-8 引发剂用量与接枝率的关系曲线

Fig.2-8 Curves of initiator content versus graft percentage

2.2.5 单体配比 BA/AN 对接枝率的影响

在天然橡胶上接枝双单体，我们以丙烯酸丁酯（BA）和丙烯腈（AN）为接

枝单体，同时将 BA 和 AN 接枝到天然橡胶分子链上，通过调整 BA 与 AN 单体用量的比例来改善

天然橡胶的性能，特别是其动态力学性能，使得到的接枝物既能较大的提高其抗湿滑性能，又能降低其滚动阻力。

从表 2-2 和图 2-9 中，可以看出，随着单体比 BA/AN 的增大，接枝率曲线先增大后减少，在 BA/AN 为 4 时，接枝率达到最大值。由于在反应时，单体 BA 和 AN 是同时加入的，故在反应过程中，存在几种主要的相互竞争的反应：天然胶乳上的接枝共聚、BA 和 AN 各自的均聚以及 BA 与 AN 的二元共聚等。在 BA/AN 为 1 时，由于 AN 的量多，接枝阻力大，接枝点少，BA 与 AN 之间的二元共聚占主导，故接枝率很低；随着 BA/AN 值的增大，AN 的含量降低，BA 与 AN 的二元共聚减慢，同时，由于 BA 的含量增多，使其在天然橡胶上的接枝点增多，故接枝率较快的提高。但是，当 BA/AN 的值（例如 4）达到一定值时，虽然 BA 的接枝点不断的增多和二元共聚进一步下降，但是由于 AN 的含量下降较多，使得其在 BA 的接枝点上增长的数目和支链长度都下降，从而使得其接枝率下降。

表 2-2 BA/AN 的配比对接枝率的影响
Tab.2-2 Effect of BA/AN ratio on graft percentage

实验号	BAAN1	BAAN2	BAAN3	BAAN4
接枝率(%)	0.45	1.69	4.37	6.49
BA/AN	1	2	3	4
实验号	BAAN5	BAAN6	BAAN7	BAAN8
接枝率(%)	3.75	3.48	2.94	2.36
BA/AN	5	6	7	8

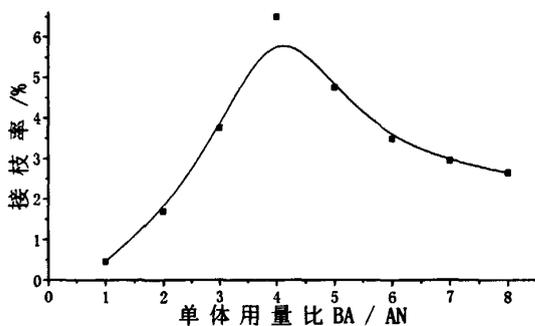


图 2-9 单体比 BA/AN 与接枝率的关系曲线
Fig.2-9 Curve of ratio for BA/AN versus graft percentage

2.3 本章小结

(1) 用红外光谱 来表征天然橡胶的接枝物，表明在天然橡胶上成功的接枝了 MA、EA 和 BA，以及同时接枝上 BA-AN。

(2) 在相同配比下，各种单体在天然橡胶上的接枝率，从高到低是：BA，MA，EA，AN。

(3) 随着单体用量的增加，MA、BA 和 AN 在天然橡胶上的接枝率是增加，EA 是先减少后增大。

(4) 随着引发剂含量的增加，四种单体在天然橡胶上的接枝率都是先增大后减少，MA 在引发剂含量为单体为 4% 时出现最大值，EA、BA、AN 则都是在 2% 时出现最大值。

(5) 随着单体的配比 BA/AN 的增大，接枝率先增大后减少，在双单体配比 BA/AN 为 4: 1 时，接枝率达最大值。

第三章 接枝物改性 NR/NBR 共混体系的研究

传统的非极性橡胶 (NR、BR、SBR)并用胶已难以满足人们对胎面胶越来越苛刻的要求,特别是不能解决轮胎胎面胶的滚动阻力和湿抓着性之间固有的矛盾^[83]。开发具有某种特殊性能的新型橡胶^[84],或打破传统的橡胶并用观念,在传统非极性橡胶中并用极性橡胶、添加与橡胶有特殊作用的树脂或改性剂^[85],已成为近十几年来国内外学者的尝试性研究内容之一。

NR 与 NBR 是两种极性差异显著的聚合物,二者之间的相容性较差。目前有关 NR/NBR 共混体系及其动态力学性能研究的报道较少。Sattelmeyer^[86,87]近年把 NBR 和少量酚醛树脂同时加入轮胎胎面胶中,发现同传统胎面胶相比,这样可以明显提高胶料 0℃附近的动力学损耗因子($\tan\delta$)而 60℃附近的损耗因子变化不大,从而较大地提高了胎面胶的抗湿滑性,同时保持轮胎的滚动阻力基本不变。NBR 的玻璃化转变温度在 0℃左右,可赋予胎面胶所需的抗湿滑性,同时 NBR 硫化胶具有和 NR 硫化胶相近的拉伸强度,与 NR 并用时可以和 NR 同步硫化^[88]。本论文尝试在天然橡胶上接枝极性支链来改善 NBR/NR 体系的相容性,考察 NBR 与 NR 并用体系的力学性能和动态力学性能。

3.1 实验部分

3.1.1 主要原料及配方

天然橡胶 (NR): 泰国产 3# 烟片胶;

丁腈橡胶 (NBR): NBR: 日本 JSR 株式会社;

接枝产物: 按第二章种子乳液接枝方法在放大釜中制得;

炭黑: 上海产 N330 型高耐磨炉黑;

芳烃油: 大港油田生产;

其他配合剂均为橡胶工业常用助剂。

加工基本配方: 橡胶 100 (NR /接枝物 /NBR:80/10/10;NR/NBR:90/10) ZnO 4 硬脂酸 2, 促 CZ 1, 不溶性 S 1.5, 防 4010 1, N330 芳烃油 5

接枝实验基本配方 1: 天然胶乳 120g, 叔丁基过氧化氢 10ml, 四乙烯五胺 10ml, PH 调节剂 10ml, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 1g, 丙烯酸酯类、丙烯腈等单体用量: 30g、25g、20g、15g、10g 五个变量。

接枝实验基本配方 2: 天然胶乳 120g, PH 调节剂 10ml, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 1g, 丙烯酸酯类、丙烯腈单体的量 20g, 叔丁基过氧化氢与四乙烯五胺 :

2、4、6、8、10ml 五个变量。

接枝实验基本配方 3：天然胶乳 120g，PH 调节剂 10ml，十二烷基硫酸钠 (SDS) 1g，丙烯酸丁酯(BA)与丙烯腈(AN)单体总量 24g，BA：AN 比例为 1：1 到 10：1 叔丁基过氧化氢与四乙烯五胺为 8ml。

3.1.2 试样的制备

试样的制备如下工艺：橡胶塑炼——混炼——硬脂酸、氧化锌、防老剂——炭黑——芳烃油——促进剂、硫磺——薄通 6—8 次——出片。使用 U-CAN DYNATEX(型号 UR-2030)硫化仪测定 143℃ 下胶料的硫化特性，并以 t₉₀ 作为硫化时间。在 25 吨电热平板硫化机上进行硫化，硫化温度为 143℃，硫化压力 15Mpa。按照正硫化时间硫化后将试样取出，停放过夜。

3.1.3 分析测试

3.1.3.1 物理机械性能测试

1) 硫化胶的硬度

按照国标 GB531-83 在邵式 A 型硬度计 HS-74A 上测定。

2) 拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、拉伸永久变形

按照国标 GB528-82 测定；撕裂强度，按照国标 GB530-81 测定。拉伸和撕裂实验均在国产 XL-250A 型机械拉力试验机上进行，拉伸速度为 500mm/min。

3.1.3.2 动态力学性能分析

硫化胶的 DMA 测试采用美国 UniversalV1.7F TA Instruments 型动态力学分析仪进行。测试条件：频率 10Hz，温度 -80℃-90℃，升温速率 5℃采用单悬臂模式。

3.1.3.3 扫描电镜分析

采用德国里奥 (LEO) 的型号为 LEO 1530 VP 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察硫化胶拉伸断面的形貌。

3.1.3.4 橡胶加工分析仪(RPA2000)测试分析

滚动阻力测试采用橡胶加工分析仪 (RPA2000)，进行频率和温度扫描。测试

条件：频率扫描：温度 60℃，应变 1 度，频率变化范围 1—1200cpm；温度扫描：频率 120cpm (2Hz)，应变 1 度，温度变化范围 60—100℃。

3.2 结果与讨论

3.2.1 接枝率对共混体系力学性能的影响

接枝物的合成配方以接枝实验基本配方 1 和接枝实验基本配方。合成后的接枝物经处理后，按加工基本配比制得混炼胶。

从表 3-1、图 3-1 和图 3-2，可以看出随着 MA 的接枝率的增大，300%定伸应力先增大后减少，300%定伸应力则在 MA4 时达最大值 13.18MPa，比 NR 与 NBR 直接并用体系 KB 12.08MPa 分别增加 9.1% 达到甚至超过纯 NR，这是因为共混体系 NR/NR-g-MA/NBR 的交联密度比 NR/NBR 共混体系增大了的原因。拉伸强度则是先增大后减少；撕裂强度先减少后增大，在 MA1 时为最大值 84.85KN/m 比 KB 的 71.56 增加 18.6%；伸率先最大后减少，变化幅度不大，总体都高于 NR/NBR 共混体系的；永久变形是下降趋势，邵尔 A 硬度先增大后减少，变化幅度不大。NR/NR-g-MA/NBR 共混体系的物理机械性能比 NR/NBR 直接共混体系 KB 的要好，这是因为，在 NR 上接枝上极性支链-PMA，它的溶解度参数与丁腈胶的更接近，从而使得 NR 与 NBR 的相容性

表 3-1 MA 的接枝率对共混物物理机械性能的影响
Table3-1 Effect of graft percentage of MA on mechanical properties of blends

实验号	接枝率	300%定伸 应力(MPa)	拉伸强 度(MPa)	扯断伸长 率(%)	扯断永久 变形(%)	撕裂强度 (KN/m)	硬度邵 尔 A
MA1	4.03	11.35	24.92	518	33	84.85	63
MA2	5.67	12.93	25.56	499	32	71.41	64
MA3	6.48	12.97	25.35	506	32	64.83	65
MA4	7.12	13.18	25.79	490	32	73.44	63
MA5	8.31	12.32	24.82	512	32	76.11	62
KB	—	12.08	23.73	485	32	71.56	64
NR	—	13.48	26.20	483	28	81.20	61

注：KB 是 90 份 NR 与 10 份 NBR 直接并用，NR 表示纯天然橡胶，以下相同。

得到改善，使共混体系的交联网络更完善，故物理机械性能得到较好的改善。总体来说，MA4 共混体系的物理机械性能较好，与 NR/NBR 直接共混物 KB 相比，机械性能有较明显的提高，与纯 NR 比，基本可保持 NR 优良的力学性能。可以认为接枝物 NR-g-MA 对 NR/NBR 共混体系起到了增容的作用。

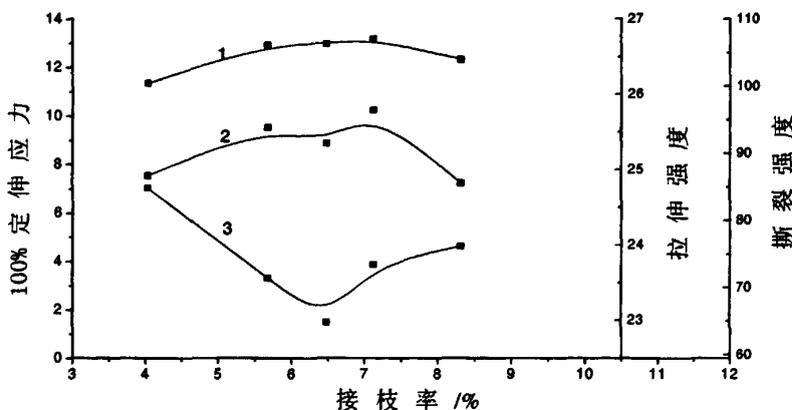


图 3-1 MA 的接枝率对 NR /NR-g-MA/NBR 共混体系(1)300%定伸应力、(2)拉伸强度和(3)撕裂强度的影响

Fig.3-1 Effect of graft percentage of MA on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-MA/NBR blends

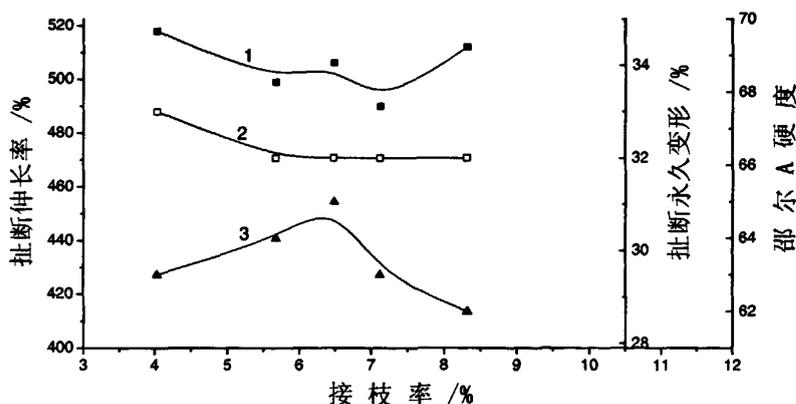


图 3-2 MA 的接枝率对 NR /NR-g-MA/NBR 共混体系(1)伸长率、(2)永久变形和(3)邵尔 A 硬度的影响

Fig.3-2 Effect of graft percentage of MA on:(1)elongation at break, (2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-MA/NBR blends

从表 3-2、图 3-3 和图 3-4，可以看出随着 EA 接枝率的增大，300%定伸应力在 EA4 达最大值 13.46MPa，比 NR 与 NBR 直接并用体系 KB 的 12.08 MPa 增加 11.4% 达到甚至超过纯 NR，这是因为共混体系 NR/NR-g-EA/NBR 的交联密度

比 NR/NBR 的增大缘故。拉伸强度则是先减少后增大，在 EA5 时达最大值 26.76MPa，比 NR/NBR 共混体系 KB 的 23.73MPa 大 12.8%；撕裂强度先减少后稍增大，在 EA3 时达最大值 82.98KN/m 比 KB 的 71.56 增加约 16%；永久变形与伸长率是先减少后增大，总体比 KB 大；邵尔 A 硬度是先减少后增大的。总体来说，NR /NR-g-EA/NBR 共混体系与 NR/NBR 直接共混物 KB 相比，机械性能有较明显的增强，与纯 NR 比，基本可保持 NR 优良的力学性能。这是因为在 NR 上接枝上极性支链-PEA，它的溶解度参数与丁腈胶的更接近，与丁腈橡胶的相容性更好，从而使得 NR 与 NBR 的相容性得到较好的改善，使共混体系的交联网络更完善，故物理机械性能得到较好的改善。可以认为接枝物 NR-g-EA 对 NR/NBR 共混体系起到了增容的作用，其中 EA5 效果最好。

表 3-2 EA 的接枝率对共混物物理机械性能的影响
Table3-2 Effect of graft percentage of EA on mechanical properties of blends

实验号	接枝率	300%定伸应力(MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长率(%)	扯断永久变形(%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
EA2	2.31	12.11	25.68	512	32	82.98	63
EA3	2.38	13.03	25.13	477	30	75.51	63
EA4	2.89	13.46	25.02	474	30	76.58	62
EA1	3.17	11.68	25.16	514	32	73.21	64
EA5	4.21	12.71	26.76	509	32	75.34	62
KB	—	12.08	23.73	485	32	71.56	64
NR	—	13.48	26.20	483	28	81.20	61

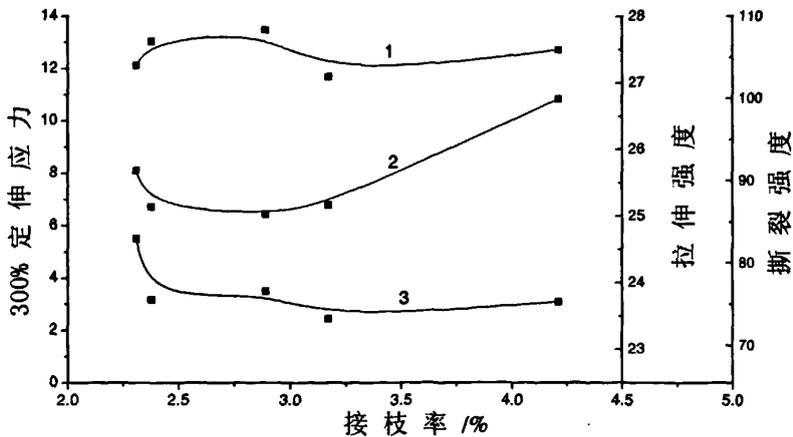


图 3-3 EA 的接枝率对 NR/NR-g-EA/NBR 共混体系(1)300%定伸应力、(2)拉伸强度和(3)撕裂强度的影响

Fig.3-3 Effect of graft percentage of EA on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-EA/NBR blends

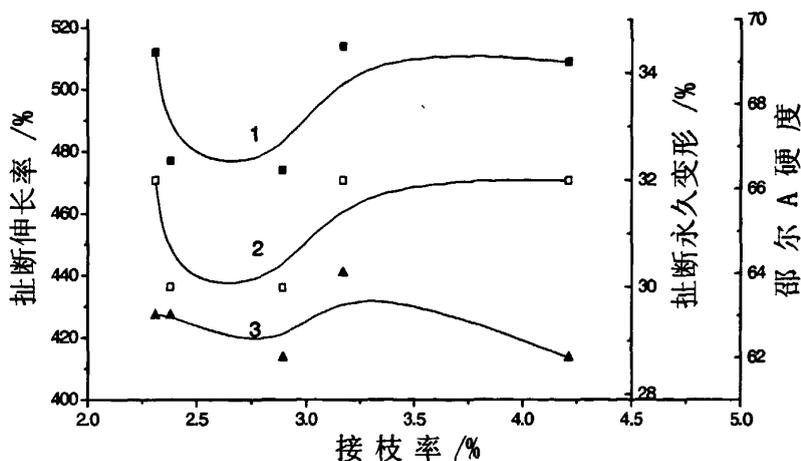


图 3-4 EA 的接枝率对 NR/NR-g-EA/NBR 共混体系(1)伸长率、(2)永久变形和(3)邵尔 A 硬度

Fig.3-4 Effect of graft percentage of EA on:(1)elongation at break, (2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-EA/NBR blends

从表 3-3、图 3-5 和图 3-6 可以看出随着 BA 接枝率的增大，300%定伸应力是增大的趋势，300%定伸应力在 BA4 时达最大值 13.02MPa，与 NR 和 NBR 直接共混体系 KB 的 12.08 MPa 增加 7.8%；拉伸强度则是先增大后减少，在 BA3 时为最大值 24.64MPa，变化幅度不大；撕裂强度随 BA 接枝率的增大而增大，在 BA5 时达最大值 87.34KN/m 比 NR/NBR 的 71.56 增加约 22%；伸长率是呈反 S 型的，在 BA3 达最大值，永久变形是先增大后减少，邵尔 A 硬度则是先增大后减少的，变化幅度不大。总体来说，NR/NR-g-BA /NBR 共混体系与 NR/NBR 直接共混物 KB 相比，物理机械性能有明显的增强，与纯 NR 比，基本可保持 NR 优良的力学性能。在 NR 上接枝上的支链-PBA 与丁腈橡胶的相容性较好，从而使得 NR 与 NBR 的相容性得到较好的改善，使共混体系的交联网络更完善，故物理机械性能得到较好的改善。可以认为接枝物 NR-g-EA 对 NR/NBR 共混体系起到了增容的作用，BA5 效果较好。

表 3-3 BA 的接枝率对共混物物理机械性能的影响

Table3-3 Effect of graft percentage of BA on mechanical properties of blends

实验号	接枝率	300%定伸应力(MPa)	拉伸强度(MPa)	扯断伸长率(%)	扯断永久变形(%)	撕裂强度(KN/m)	硬度邵尔 A
BA1	5.61	12.06	23.17	477	30	66.82	63
BA2	6.37	12.28	23.49	488	30	73.75	63
BA3	7.02	12.37	24.64	508	32	75.31	64
BA4	9.69	13.02	23.63	469	32	77.25	65
BA5	12.58	12.98	24.49	497	30	87.34	63
KB	—	12.08	23.73	485	32	71.56	64
NR	—	13.48	26.20	483	28	81.20	61

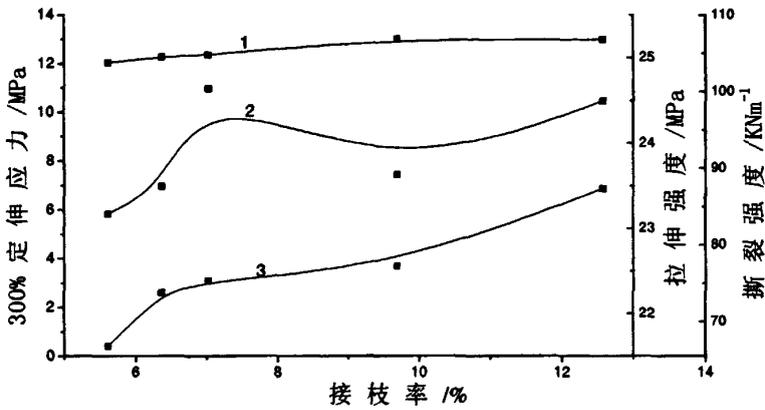


图 3-5 BA 的接枝率 NR/NR-g-BA/NBR 共混体系(1)300%定伸应力、(2)拉伸强度和(3)撕裂强度的影响

Fig.3-5 Effect of graft percentage of BA on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-BA/NBR blends

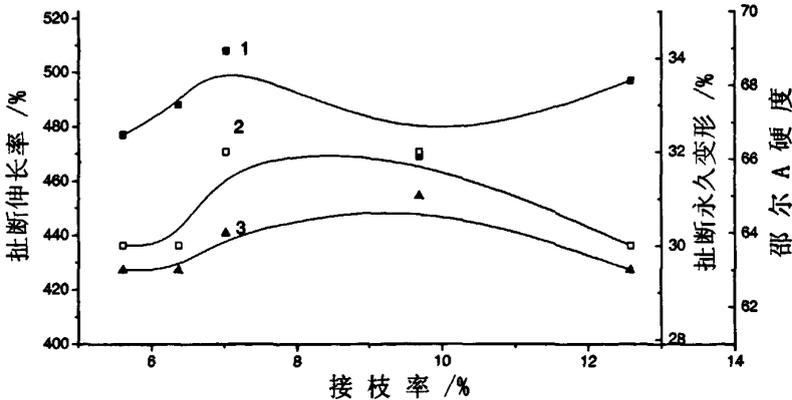


图 3-6 BA 的接枝率对 NR/NR-g-BA/NBR 共混体系(1)伸长率, (2)永久变形和(3)邵尔 A 硬度

Fig.3-6 Effect of graft percentage of BA on:(1)elongation at break, (2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-BA/NBR blends

从表 3-4、图 3-7 和图 3-8，可以看出随着 AN 接枝率的增大，300%定伸应力先增大后减少。10300%定伸应力也在 AN3 时达最大值 12.84MPa；拉伸强度是先增大后减少，变化幅度较小；撕裂强度随单体用量呈 S 型，在 20g 时达最小值 63.25KN/m，在 25g 时达到最大值 73.23 KN/m，变化幅度不大；伸长率变化不大，永久变形是增大的趋势，邵尔 A 硬度则是先增大后减少的，变化幅度不大。总体来说，NR / NR-g-AN /NBR 共混体系与 NR/NBR 直接共混物 KB 相比，机械性能有一定的增强，这是因为在 NR 上接枝上极性支链-PAN，它的溶解度参数与丁腈胶的接近，与丁腈橡胶的相容性好，从而使得 NR 与 NBR 的相容性得到较好的改善，使共混体系的交联网络更完善，故物理机械性能得到的改善，但是从第二章可知，AN 的接枝率较低，故在对 NR/NBR 共混体系的增容效果有限。本论文认为接枝物 NR-g-AN 对 NR/NBR 共混体系起到了增容的作用，在单体 AN 用量为 25g 时，效果较好。

表 3-4 AN 的接枝率对共混物物理机械性能的影响

Table3-4 Effect of graft percentage of AN on mechanical properties of blends

实验号	接枝率	300%定伸应力(MPa)	拉伸强度(MPa)	扯断伸长率(%)	扯断永久变形(%)	撕裂强度(KN/m)	硬度邵尔 A
AN1	0.87	12.15	23.82	485	31	68.55	63
AN2	1.06	12.32	24.04	483	32	65.39	64
AN3	1.51	12.84	24.36	475	32	63.25	65
AN4	2.35	11.87	23.87	497	33	73.23	64
AN5	2.62	12.06	23.17	477	34	66.82	64
KB	—	12.08	23.73	485	32	71.56	64
NR	—	13.48	26.20	483	28	81.20	61

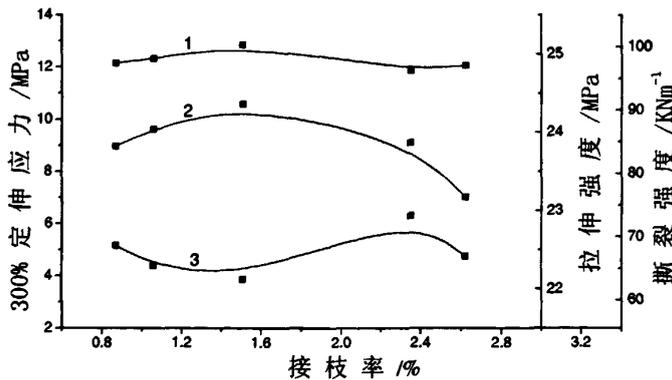


图 3-7 AN 的接枝率 NR-g-AN/NBR 共混体系(1)300%定伸应力、(2)拉伸强度和(3)撕裂强度的影响

Fig.3-7 Effect of graft percentage of AN on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-AN/NBR blends

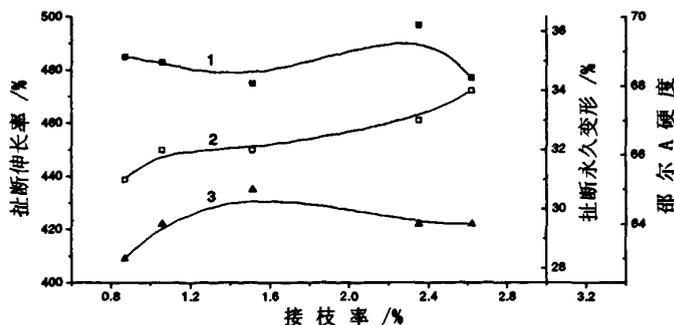


图 3-8 AN 的接枝率对 NR/NR-g-AN/NBR 共混体系(1)伸长率, (2) 永久变形和(3) 邵尔 A 硬度的影响

Fig.3-8 Effect of graft percentage of AN on:(1)elongation at break,(2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-AN/NBR blends

在 NR 上接枝极性支链-PMA、-PEA、-PBA 和-PAN 的接枝物对共混体系 NR/NBR 的有增容效果, 能较好的改善共混体系的物理机械性能。比较四种不同单体合成的接枝物, 在改性 NR/NBR 共混体系时的物理机械性能, 丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸甲酯(MA)和丙烯酸丁酯(BA)效果较好, 丙烯腈(AN)由于接枝率低, 故增容效果没有其它好。

3.2.2 双单体 BA 与 AN 的不同配比对共混体系力学性能的影响

在天然橡胶上接枝上极性支链-PMA、-PEA、-PBA 和-PAN, 它们的溶解度参数与丁腈橡胶相近, 对 NR/NBR 共混体系能起到增容效果。但是它们的溶解度参数是固定的, 而丁腈橡胶的溶解度参数是变动的, 随着其丙烯腈含量的增大, 其溶解度参数是增大的, 只接枝上一种极性支链, 较难满足对 NR/NBR 共混体系的增容效果, 故我们在天然橡胶上接枝双单体 BA 与 AN, 通过调节 BA 与 AN 比例, 来得到不同溶解度参数的支链。根据丁腈橡胶的溶解度参数来调节 BA 与 AN 的比例, 使接枝上的支链的溶解度参数与丁腈橡胶的相等, 使得 NR/NBR 共混体系的相容性得到更佳改善。

根据相容性理论, 可从理论上解释接枝物能与 NBR 相容性, 并且估算最佳用量比例。

混合自由焓:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (3-1)$$

若 ΔG_M 为负值, 则两种物质就可容。由于 ΔS_M 通常是正值, 故只有 ΔH_M 低于一定的值, 或者 T 足够大, ΔG_M 才能为负, 两种物质才能相容。T 足够大, 这在实际中不太实用。

根据 Hildebrand 理论, ΔG_M 焓可计算如下:

$$\Delta h_M = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3-2)$$

式中： Δh_M = 单位体积的混合焓， φ_1 和 φ_2 = 组分 1 和组分 2 的体积分数（摩尔分数）， δ_1 和 δ_2 = 组分 1 和 2 的溶度参数。

若 δ_1 与 δ_2 相等，则 Δh_M 为零， ΔG_M 就小于零，则两者相容。

$$\delta^2 = E_{coh}/v \quad (E_{coh} \text{ 为内聚能, } V \text{ 为克分子体积}) \quad (3-3)$$

NBR 的分子式： $-(CH_2-CH=CH-CH_2)_x - (CH_2-CH-CN)_y-$

它由两部分组成：丁二烯段和丙烯腈段；其溶度参数由这两部分的溶度参数和它们的体积比（摩尔比）确定。

根据基团贡献原理，可得：

丁二烯段：2 个 $-CH_2-$ ，2 个 $-CH=$

$$E_{coh} = 2 \times 4940 + 2 \times 4310 = 18500 \text{ (J/克分子)}$$

$$V = 2 \times 16.1 + 2 \times 13.5 = 59.2 \text{ (cm}^3\text{/克分子)}$$

$$\text{故 } \delta_b = 17.68 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$$

丙烯腈段：1 个 $-CH_2-$ ，-1 个 CH ，1 个 $-CN$

$$E_{coh} = 4940 + 3430 + 18840 = 27210 \text{ (J/克分子)}$$

$$V = 16.1 + (-1.0) + 23.1 = 38.2 \text{ (cm}^3\text{/克分子)}$$

$$\text{故 } \delta_c = 26.69 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$$

故根据溶度参数的加和原理：

$$\delta = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2 \quad (3-4)$$

其中 $\varphi_1 \varphi_2$ 为它们各自的体积分数（摩尔比）。

对于牌号 S220 的丁腈胶，其 CN% 为 44%，则可以算出其溶度参数 $<53\varphi_1 + (1 - \varphi_1) 54> \times 44\% = 53\varphi_1$ 得出 $\varphi_1 = 0.4446$ ， $\varphi_2 = 0.5554$

根据式(3-4)可得： $\delta_{220} = 0.4446 \times 26.69 + 0.5554 \times 17.68 = 21.686 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$

同理可得：牌号 S230 丁腈胶溶度参数 $\delta_{230} = 20.96 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$

牌号 S240 丁腈胶溶度参数 $\delta_{240} = 20.06 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$

要改善接枝物与 NBR 的相容性，就使支链的溶度参数与 NBR 相等，根据(3-2)、(3-3)、(3-4)式可得到所需 BA 与 AN 的量。

对于牌号 S220 的丁腈胶，其溶度参数 $\delta_{220} = 21.69 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$

根据(3-2)和(3-3)式可得 BA 的溶度参数 $\delta_B = 19.99 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$

AN 溶度参数 $\delta_A = 26.69 \text{ (J}^{0.5}\text{/cm}^{1.5}\text{)}$ ；在根据(3-4)式可得到：

BA 与 AN 投放摩尔比 $BA/AN = 2.95$ （质量比 7.35）

同理可得：牌号 S230 的丁腈胶： $BA/AN = 5.90$ （质量比 14.69）

牌号 S240 的丁腈胶： $BA/AN = 99$ （质量比 246.57）

从理论上来看，只要选择好单体用量比例，就可得到不同溶度参数的接枝物，从而可以与各种不同牌号的丁腈胶相容。得到物理机械性能优良，又能较好的改

善轮胎胎面胶的抗湿滑性和滚动阻力。下面选了 BA 与 AN 质量比从 1 到 10 的双单体以及不同接枝率的，来考察 BA/AN 对共混体系的物理机械性能的影响。

从表 3-5、图 3-9 和图 3-10 中，可以看出随着双单体丙烯酸丁酯与丙烯腈在 NR 上的接枝率的增大，300%定伸应力是先增大后减少，在 BAAN8 时达到最大值 13.83MPa，比 NR 与 NBR 直接共混体系 KB 的 12.08MPa 约提高 14.5%；拉伸强度和撕裂强度先增大后减少，在 BAAN8 时达最大值分别为 26.15MPa 和 83.65KN/m，分别提高约 10.2%和 16.7%。伸长率是增大的趋势，永久变形和邵尔 A 硬度变化不大。从总体来看，BA/AN 比为 8 的力学性能最好，可达到甚至超过纯 NR。可以认为在天然橡胶接枝双单体 BA 和 AN，合成的接枝物对 NR/NBR 能起到增容作用，故力学性能有较大提高。

表 3-5 双单体的接枝率对共混物物理机械性能的影响

Table3-5 Effect of graft percentage of BA and AN on mechanical properties of blends

实验号	接枝率	300%定伸应力(MPa)	拉伸强度(MPa)	扯断伸长率(%)	扯断永久变形(%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
BAAN1	0.45	13.09	24.53	478	30	75.38	63
BAAN2	1.69	13.05	24.61	477	31	74.76	63
BAAN8	2.36	13.83	26.15	488	30	83.65	64
BAAN7	2.94	13.38	26.13	497	30	81.17	64
BAAN6	3.48	13.16	25.99	500	31	76.13	64
BAAN5	3.75	13.08	25.99	492	31	76.04	64
BAAN3	4.37	12.33	24.82	509	32	75.25	65
BAAN4	6.49	12.06	25.21	502	32	75.28	65
KB	—	12.08	23.73	485	32	71.56	64
NR	—	13.48	26.20	483	28	81.20	61

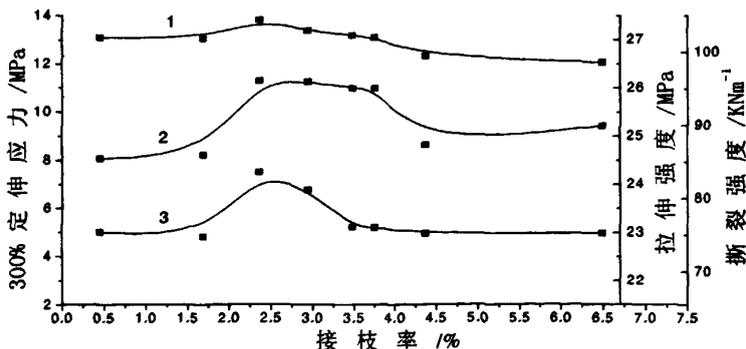


图 3-9 双单体的接枝率对 NR-g-AN/NBR 共混体系(1)300%定伸应力、(2)拉伸强度和(3)撕裂强度的影响

Fig.3-9 Effect of graft percentage of BA and AN on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-(BA-AN)/NBR blends

本文发现在天然橡胶上接枝双单体时，共混物的物理机械性能并不在接枝率高时力学性能较好，这是因为由 BA 与 AN 质量比由 1 到 10，可以认为是在 NR 上接枝的支链的溶度参数由接近 PAN 向接近 PBA 方向发展，即是减少的方向。由上述理论计算可知，当 BA 与 AN 的质量比为 7.35 时，支链的溶度参数与牌号 S220 的丁腈胶相等，也就是说在 BA 与 AN 的质量比为 7.35 时前，支链的溶度参数比丁腈橡胶的都高，故随着 BA/AN 的值为 7 前，NR/BA-g-NR-g-AN/NBR 共混体系的物理机械性能比 NR/NBR 共混体系 KB 变化不大，有些甚至下降，当 BA/AN 值达到 7 后，虽然其接枝率下降了，但是其共混体系的物理机械性能比 NR/NBR 共混体系 KB 得到较大的提高。

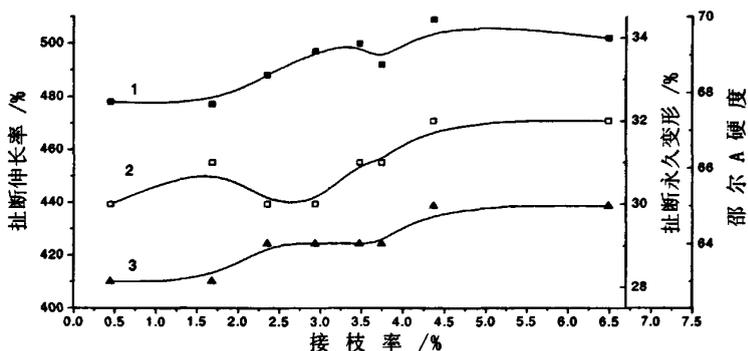


图 3-10 双单体的接枝率对 NR/接枝物/NBR 共混体系(1)伸长率、(2)永久变形和(3)邵尔 A 硬度

Fig.3-10 Fig.3-8 Effect of graft percentage of BA and AN on:(1)elongation at break,(2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-(BA-AN)/NBR blends

3.2.3 硫化胶的动态力学性能

动态力学分析可用于推测聚合物体系的相容性^[89]。对于一个不相容的二元共混物，在其动态力学损耗因子 ($\tan\delta$) 曲线上通常会出现两个损耗峰^[90]，并与各组份聚合物的 T_g 相对应。对于一个高度相容的共聚物，其 $\tan\delta$ 曲线上只会出现一个位于组分聚合物 T_g 之间的损耗峰^[91]，若是部分相容，则该损耗峰会加宽，或者出现两个内移的 T_g 。对于相容和部分相容的共混体系，其 T_g 会随组分变化向高温和低温方向移动。

在天然胶乳上接枝不同单体的接枝物对 NR/NBR 共混物的动态力学温度谱如图 3-11 和图 3-12 所示，其各项参数见表 3-6。从图中可以看出，NR/接枝物/NBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 曲线出现两个玻璃化损耗峰，说明 NR/接枝物/NBR 硫化胶是一个微观多相体系。这两个玻璃化损耗峰分别对应 NR 和 NBR 的玻璃化转变温度。

比较各种胶料的 T_{g1} 与 T_{g2} 差值，发现 NR/接枝物/NBR 共混物的比 NR/NBR 共混物都小，即出现两个内移的 T_g ，说明接枝物 NR /NBR 共混体系起到了增容

效果。在 NR 上接枝极性支链，这样接枝物就具有了非极性的主链和极性的支链，主链是 NR 与 NR 是完全相容的，极性支链与极性胶 NBR 的溶度参数相近，这样就增加了与 NBR 的相容性，故接枝物能改善 NR/NBR 共混体系的相容性，故两个玻璃化损耗峰相互内移。

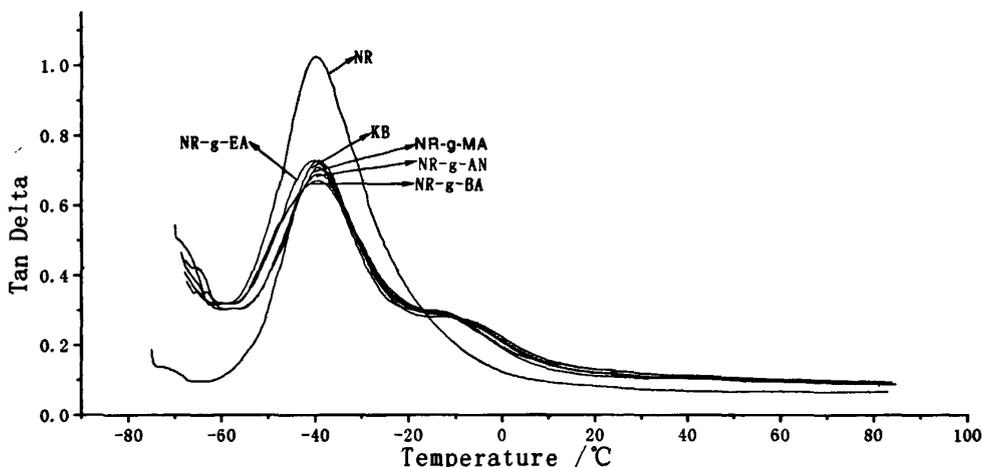


图 3-11 NR/接枝物/NBR 共混物的 $\tan \delta$ - 温度关系曲线
Fig.3-11 $\tan \delta$ vs.temperature for NR/graft content/NBR blends

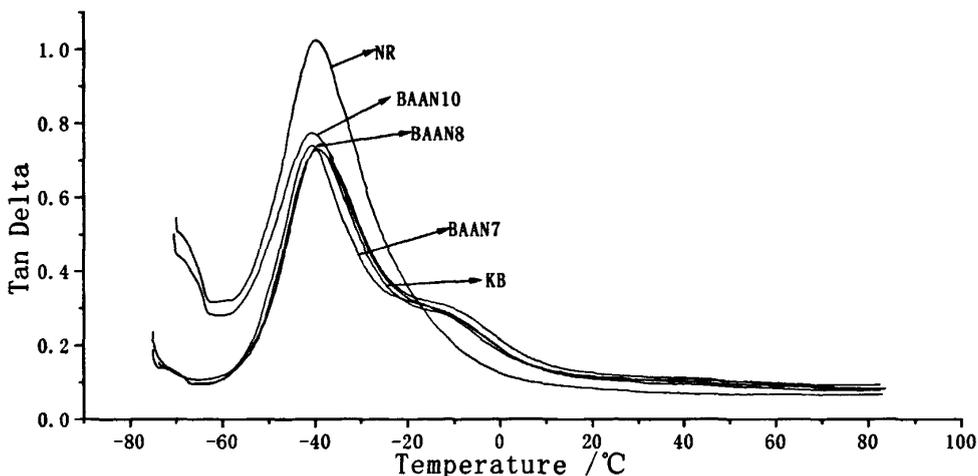


图 3-12 NR/接枝物/NBR 共混物的 $\tan \delta$ - 温度关系曲线
Fig.3-12 $\tan \delta$ vs.temperature for NR/graft content/NBR blends

理想的胎面胶料应该具有高的抗湿滑性和低滚动阻力。从有关文献中可知^[6]，可以用在 1-110Hz 下，-20°C-20°C 的损耗因子 $\tan \delta$ 值表征胶料的抗湿滑性，该值越高，胶料的抗湿滑性越好，在相同的频率下 50°C-70°C 时的 $\tan \delta$ 值表征滚动阻力，该值越低，胶料的滚动阻力越低。在本实验研究条件下，分别以 10Hz 下，0°C 和 60°C 时的 $\tan \delta$ 值来表征胶料的抗湿滑性和滚动阻力。

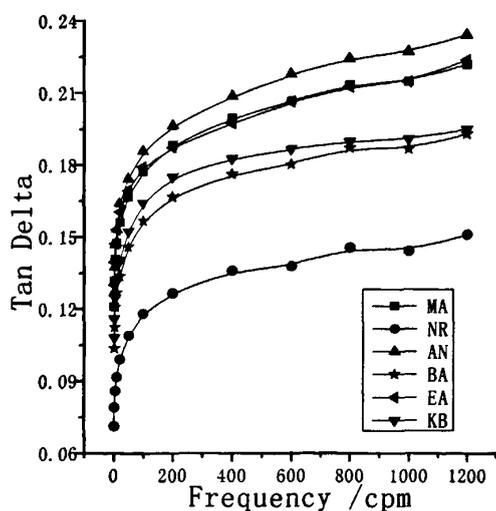
从表 3-6 中可以看出 0°C 和 60°C 时的力学损耗因子 $\tan \delta$ 值的变化大小，除 BAAN7 在 0°C 的 $\tan \delta$ 值比 NR/NBR 共混物高外，其他的 NR/接枝物/NBR 共混

体系在 0℃ 的 $\tan \delta$ 值比 NR/NBR 共混体系的 $\tan \delta$ 要高, 说明在 NR 上接枝进行单体 MA、EA、BA 和 AN 以及双单体 BA 与 AN 能提高 NR/NBR 共混体系的抗湿滑性能。在 60℃ 时, NR-g-MA、NR-g-EA 和 NR-g-AN 的 $\tan \delta$ 值比 NR/NBR 稍大。但是 NR-g-BA 和双单体在 60℃ 时的 $\tan \delta$ 值特别是双单体的接枝物比 NR/NBR 的低, 说明能较好的改善 NR/NBR 共混体系的滚动阻力。主要是因为 NR 上的极性支链-PBA 柔性较好故在 60℃ 的 $\tan \delta$ 值更低。双单体接枝物并且可通过调节 BA 与 AN 的比例来改变其共混物的 $\tan \delta$ 值, 来得到高抗湿滑性和低滚动阻力的轮胎胎面胶。

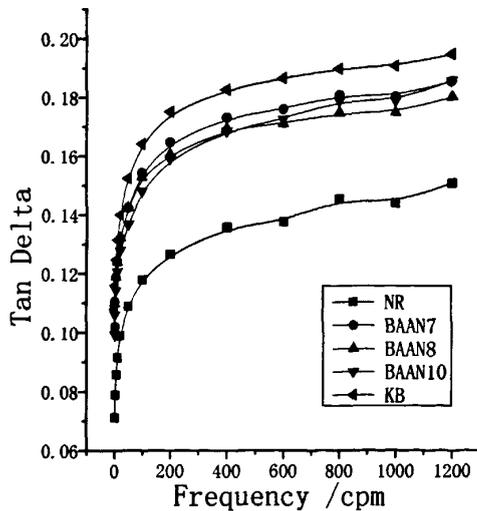
表 3-6 NR/接枝物/NBR 共混物的 $\tan \delta$ 和 Tg

Tab.3-6 $\tan \delta$ and Tg of blends

Compound NO.	$\tan \delta$ at 0℃	$\tan \delta$ at 60℃	Tg ₁ (℃)	Tg ₂ (℃)	$\Delta Tg = Tg_1 - Tg_2$ (℃)
KB	0.192	0.0989	-39.35	-17.29	22.06
NR-g-MA	0.196	0.101	-39.72	-20.31	19.41
NR-g-EA	0.209	0.100	-40.27	-18.89	21.38
NR-g-BA	0.214	0.0915	-39.66	-18.84	20.82
NR-g-AN	0.223	0.102	-39.36	-19.04	20.32
BAAN7	0.185	0.0889	-40.77	-21.88	18.89
BAAN8	0.214	0.0940	-38.79	-18.52	20.27
BAAN10	0.193	0.0834	-40.75	-19.53	21.22
NR	0.123	0.0677	-39.85	-	-



(a)接枝一种单体



(b)接枝两种单体

图 3-13 在 60℃ 下 $\tan \delta$ 随频率的变化

Fig.3-13 $\tan \delta$ vs. frequency for blends at 60℃

图 3-13 是在橡胶分析仪 RPA2000 测试出来的结果。图 3-13 是在 60℃ 下，对接枝硫化胶做的频率扫描，其中(a)都是接枝一种单体的接枝物的硫化胶的变化规律，(b)是接枝两种单体的接枝物的硫化胶的变化规律。

从图 3-13(a)中可知， $\tan \delta$ 随着频率的升高而升高，在相同频率下 $\tan \delta$ 值最低的是纯天然橡胶，最高的是 NR/NR-g-AN/NBR 共混物，其次是 NR/NR-g-EA/NBR 和 NR/NR-g-MA/NBR，它们都比直接共混体系 NR/NBR 的 $\tan \delta$ 值高，只有 BA 的接枝物的共混体系 NR/NR-g-EA/NBR 比 NR/NBR 的低。说明 EA、MA 和 AN 的天然橡胶接枝物的共混物的滚动阻力比直接共混的 NR/NBR 体系要大，即在改善 NR/NBR 共混体系滚动阻力方面不佳，而 BA 的接枝物 NR-g-BA 则能改善 NR/NBR 共混体系的滚动阻力。

从图 3-13(b)中可知， $\tan \delta$ 随着频率的升高而升高，在相同频率下 $\tan \delta$ 值最低的是纯天然橡胶，最高的是 NR 与 NBR 直接共混体系 KB，双单体 BA、AN 的接枝物 NR-g-(BA-AN)的在它们两者之间，说明双单体 BA 与 AN 的接枝物 NR-g-(BA-AN)能降低 NR/NBR 共混体系的滚动阻力，其中 BA AN 8 效果较好。

综上所述，单单体 BA 和双单体 BA 与 AN 的接枝物能改善 NR/NBR 体系的滚动阻力，而 EA、MA 与 AN 的接枝物在改善 NR/NBR 体系的滚动阻力方面效果不佳。

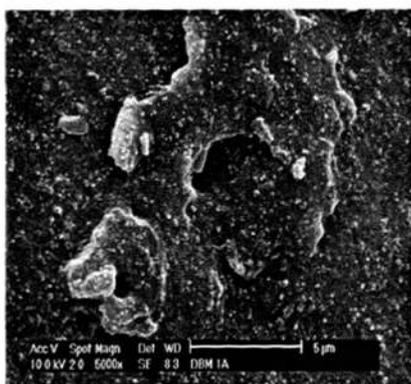
3.2.4 扫描电镜分析

图 3-14 中(a)表示 NR/NBR 共混物 KB 的拉伸断面扫描电镜，(b)-(e)表示四种不同单体合成的接枝物与 NR/NBR 的共混物拉伸断面扫描电镜，(f)与(g)为 BA 与 AN 比例为 7 和 8 的接枝物与 NR/NBR 的共混物的拉伸断面扫描电镜，放大倍数都是 5000 倍。

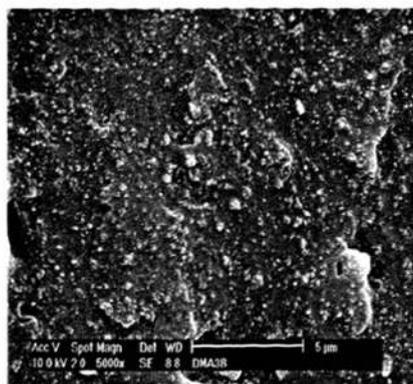
由(a)可以看出，空洞较大，说明 NR/NBR 共混体系存在较大的缺陷，同时可以看出有海岛结构，说明组分间产生了相分离，表明 NR/NBR 共混体系的相容性不好。从(b)-(e)图中没有发现都没有发现(a)中那样明显的海岛结构，说明 EA、BA、MA 和 AN 的天然橡胶接枝物与 NR/NBR 的共混物组分之间的相容性好，即改善了 NR/NBR 共混体系的相容性。(e)图的拉伸断面特别平整，而(b)、(c)、(d)

的拉伸断面则是凹凸不平，说明 AN 的接枝物的 NR/NBR 共混物的韧性不好，故其拉伸强度较低，而 MA、EA 和 BA 的接枝物的韧性好，故它们的拉伸强度高。

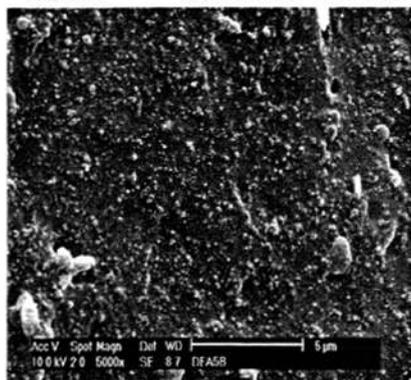
由(f)与(g)可以看出，断面没发现明显的分界，说明双单体接枝物与 NR/NBR 的共混物的组分相容性好。断面的凹凸不平，说明双单体 BA 与 AN 的接枝物的 NR/NBR 共混物的韧性好，故它们的拉伸强度高。



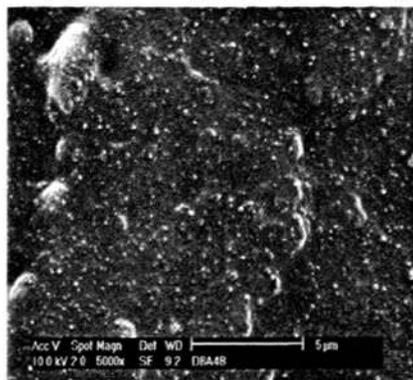
(a) KB 放大倍数: 5000 倍



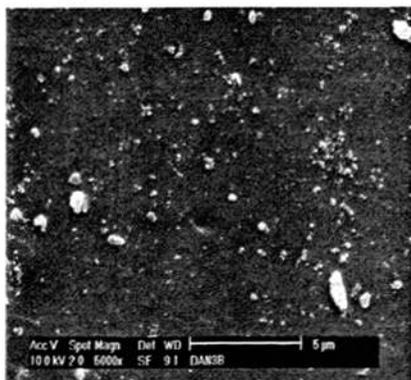
(b) MA 放大倍数: 5000 倍



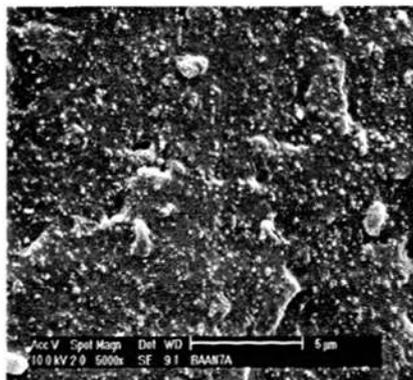
(c) EA 放大倍数: 5000 倍



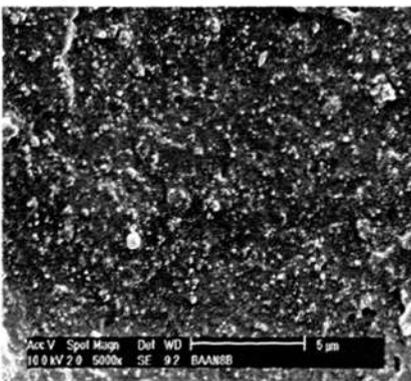
(d) BA 放大倍数: 5000 倍



(e) AN 放大倍数: 5000 倍



(f) BAAN7 放大倍数: 5000 倍



(f) BAAN8 放大倍数: 5000 倍

图 3-14 共混物的拉伸断面的 SEM 图片
Fig.3-14 SEM photos of failure morphology at break of blends

通过对拉伸断面的 SEM 的分析,表明在天然橡胶上接枝极性支链-PMA、-PEA、-PBA 和-PAN 的接枝物对共混体系 NR/NBR 有增容效果。

3.3 本章小结

(1) 在 NR 上接枝极性支链-PMA、-PEA、-PBA 和-PAN 的接枝物对共混体系 NR/NBR 有增容效果,能较好的改善共混体系的物理机械性能。比较四种不同单体合成的接枝物,在改性 NR/NBR 共混体系时的物理机械性能,丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸甲酯(MA)和丙烯酸丁酯(BA)效果较好,丙烯腈(AN)由于接枝率低,故增容效果没有其他好。

(2) 通过各种单体的接枝率对 NR/接枝物/NBR 共混体系物理机械性能影响的分析,可知共混物一般在单体接枝率较高时,具有较好的物理机械性能。

(3) 双单体 BA 与 AN 的接枝物能较好的增容 NR/NBR 共混体系,故能较大的提高 NR/NR-g-(BA-AN)/NBR 共混体系的物理机械性能,其中 BA/AN 为 8 时改善效果最好。

(4) 通过对硫化胶的动态力学性能的分析,可发现 NR/接枝物/NBR 的玻璃化转变温度比 NR/NBR 的相向内移了,表明在 NR 上接枝极性支链-PMA、-PEA、-PBA 和-PAN 以及双单体 BA 与 AN 对 NR/NBR 共混体系起到了增容作用; NR/接枝物/NBR 共混物在 0℃附近的 $\text{Tan } \delta$ 值比 NR/NBR 共混物的大,表明接枝物能提高 NR/NBR 共混体系的抗湿滑性能。

(5) 通过对硫化胶 $\text{Tan}\delta$ 的频率扫描分析,可知接枝物 NR-g-BA 和 NR-g-(BA-AN)能降低 NR/NBR 在 60℃时的力学损耗,而在 60℃时接枝物 NR-g-MA、NR-g-EA 和 NR-g-AN 的 $\text{Tan } \delta$ 比 NR/NBR 的稍高。表明双单体 BA 与 AN 的接枝物能较好的改善 NR/NBR 共混体系的滚动阻力。

第四章 NR/接枝物共混体系的研究

4.1 实验部分

4.1.1 主要原料及配方

天然橡胶 (NR): 泰国产 3#烟片胶;

接枝产物: 按第二章种子乳液接枝方法在放大釜中制得;

炭黑: 上海产 N330 型高耐磨炉黑;

芳烃油: 大港油田生产。

其他配合剂均为橡胶工业常用助剂。

基本配方: 橡胶 100 份; 硬脂酸 2 份; 氧化锌 4 份; 防老剂 4010NA 1 份; 促进剂 CZ 1 份; 炭黑 N330 50 份; 芳烃油 5 份; 硫磺 1.5 份;

接枝实验基本配方: 天然胶乳 450g, PH 调节剂 37.5ml, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 3.75g, 叔丁基过氧化氢与四乙烯五胺为 30ml; 只接枝一种单体时: 单体用量 90g; 双单体接枝时: 丙烯酸丁酯(BA)与丙烯腈(AN)单体总量 90g, BA: AN 比例取 4: 1、7: 1 和 8: 1 三种。

4.1.2 试样的制备

本工作试样的制备如下工艺: 橡胶塑炼——硬脂酸、氧化锌、防老剂——炭黑——芳烃油——促进剂、硫磺——薄通 6—8 次——出片。使用 U-CAN DYNATEX(型号 UR-2030)硫变仪测定 143℃下胶料的硫化特性, 并以 t90 作为硫化时间。在 25 吨电热平板硫化机上进行硫化, 硫化温度为 143℃, 硫化压力 15Mpa。按照硫化时间, 将试样取出后停放过夜。

4.1.3 分析测试

4.1.3.1 物理机械性能测试

1) 硫化胶的硬度

按照国标 GB531-83 在邵式 A 型硬度计 HS-74A 上测定。

2) 拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、拉伸永久变形

按照国标 GB528-82 测定; 撕裂强度, 按照国标 GB530-81 测定。拉伸和撕裂

实验均在国产 XL-250A 型机械拉力试验机上进行，拉伸速度为 500mm/min。

4.1.3.2 耐热空气老化性能

按照国标 GB3512-82 进行，老化条件 70°C X 72h。再按照测试 1)、2) 分别测得老化后试样的硬度，拉伸强度，定伸应力等，计算老化后的变化率。

4.1.3.3 动态力学性能分析

硫化胶的 DMA 测试采用美国 UniversalV1.7F TA Instruments 型动态力学分析仪进行。测试条件：频率 10Hz，温度-80°C -100°C，升温速率 3°C 采用单悬臂模式。

4.1.3.4 扫描电镜分析

采用德国里奥 (LEO) 的型号为 LEO 1530 VP 场发射扫描电系显微镜 (SEM) 观察硫化胶断面的拉伸断面形貌。

4.1.3.5 橡胶加工分析仪(RPA2000)测试分析

滚动阻力测试采用橡胶加工分析仪 (RPA2000)，进行频率和温度扫描。测试条件：频率扫描：温度 60°C，应变 1 度，频率变化范围 1-1200cpm；温度扫描：频率 120cpm (2Hz)，应变 1 度，温度变化范围 60-100°C。

4.2 结果与讨论

4.2.1 接枝物 NR-g-EA 对 NR/NR-g-EA 共混体系性能的影响

4.2.1.1 接枝物 NR-g-EA 的用量对共混物的力学性能的影响

在实验配方中以一定量的合成接枝物 NR-g-EA 代替等量 NR。从表 4-1、图 4-1 和图 4-2 可以看出，随着接枝物 NR-g-EA 用量的增加 (0-50 份)，硫化胶的 100%、300% 定伸应力曲线呈 S 型，在 10 份达最大值，在 40 份达最小值；拉伸强度总体略有增加，撕裂强度则是先下降后增大，NR-g-EA 用量增加到 40 份时是 68 KN/m，但是当用量增+到 50 份时，又增加到 82.36 KN/m。随着接枝物 NR-g-EA 用量的增加，共混体系的伸长率先增大后减少，永久变形也略有增加；

邵尔 A 硬度是下降趋势。

接枝物的物理机械性能与 NR 相比, 定伸应力较差, 而拉伸强度、撕裂强度和伸长率都较好, 基本相当。当接枝物与 NR 共混时, 随着接枝物用量的增大到 40 份时, 力学性能相对较差, 到 50 份时, 力学性能快速上升, 这可能与橡胶链上接枝的刚性支链-PEA (与天然橡胶相比较而言, 因为 PEA 的 T_g 大于天然橡胶的 T_g) 的含量以及共混物的交联网等有关。随着接枝物用量的增大, 单位体积内的-PEA 支链含量增大, 在支链含量少于某个值之前 (即接枝产物用量为 40 份时橡胶支链-PEA 的含量), 支链的作用并不明显。但当单位体积内的橡胶支链段含量再加大时, 支链的作用就开始表现出来了, 并且随着支链含量的增多而加大, 这时还可以看出支链对改善撕裂程度的效果比较明显。总体来说, NR/NR-g-EA 共混体系能保持 NR 优良的物理机械性能。

表 4-1 NR-g-EA/NR 共混体系的主要力学性能

Tab.4-1 Mechanical properties of NR-g-EA/NR blends

NR-g-EA (份)	300%定伸应 力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长 率 (%)	扯断永久变 形 (%)	撕裂强度 (KN/m)	硬度 邵尔 A
0	13.48	26.20	483	28	81.20	61
10	14.52	27.89	488	28	77.10	60
20	13.59	26.09	488	30	74.44	61
30	13.36	27.48	511	30	74.39	60
40	12.02	27.22	525	30	68.00	59
50	13.44	26.59	497	30	82.36	58

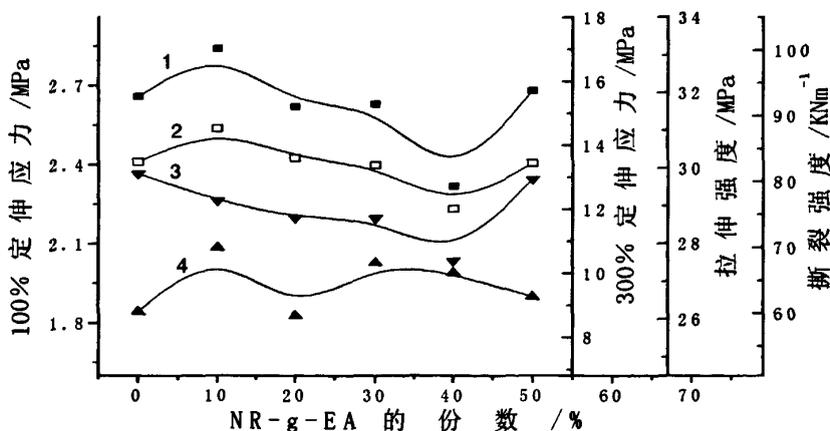


图 4-1 NR-g-EA 的份数对 NR-g-EA/NR 共混体系 (1)300%定伸应力, (2)撕裂强度和(3)拉伸强度的影响

Fig.4-1 Effect of NR-g-EA content on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-EA/NBR blends

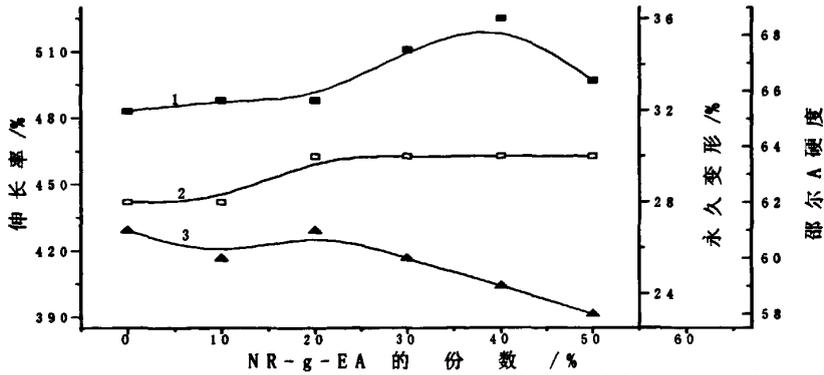


图 4-2 NR-g-EA 的份数对 NR-g-EA/NR 共混体系(1)伸长率, (2)邵尔 A 硬度和(3)永久变形的影响

Fig.4-2 Effect of NR-g-EA content on:(1)elongation at break, (2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-EA/NBR blends

4.2.1.2 热老化对共混物的力学性能的影响

表 4-2 为 NR-g-EA/NR 共混物经 70℃ 热空气老化 72 小时后的力学性能。评价硫化胶老化后性能的变化较直观的方法是使用所谓的“老化系数”，即老化后性能值与初始值之比。表 4-4 为 NR-g-EA/NR 共混物经 70℃ 热空气老化 72 小时后的力学性能老化系数。从中可以看出，经老化后，硫化胶的伸长率和永久变形有不同程度的下降，伸长率下降度在 10% 附近，永久变形在 20% 左右，硬度有不同程度的提高，大约上升 1-3 度，定伸应力则是增大的，增幅不大，小于 50%，这是由于交联密度增大的缘故；共混物的拉伸强度有不程度的增加，撕裂强度是增大的，特别是 20、40、50 增幅达到 20% 以上，这可能是交联网络变得更完善的缘故。总体来说，NR、接枝物和 NR/NR-g-EA 共混物的耐老化性能好，这可能是选择的硫化体系耐热性较好。

表 4-2 NR-g-EA/NR 共混物在 70℃ 热空气老化后的物理力学性能

Tab.4-2 Mechanical properties of NR-g-EA/NR blends after thermal aging at 70℃

NR-g-EA (份)	300%定伸应 力 (Mpa)	拉伸强度 (Mpa)	扯断伸长 率 (%)	扯断永久变 形 (%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
0	18.23	29.13	458	24	82.77	64
10	18.66	28.58	430	24	78.60	63
20	17.29	27.92	453	24	92.05	62
30	16.10	28.33	473	22	79.37	61
40	15.22	27.50	468	24	86.91	61
50	16.50	28.00	463	28	100.80	60

表 4-3 NR-g-EA/NR 共混物在 70℃热空气老化后的老化系数
Tab.4-3 Aging coefficients of NR-g-EA/NR blends after thermal aging at 70℃

NR-g-EA (份)	300%定伸应 力	拉伸强 度	扯断伸长 率	扯断永久变形	撕裂强度	邵尔 A 硬度
0	1.34	1.110	0.948	0.857	1.028	1.032
10	1.29	1.025	0.881	0.857	1.019	1.050
20	1.27	1.070	0.928	0.800	1.237	1.016
30	1.20	1.031	0.926	0.733	1.067	1.017
40	1.27	1.012	0.891	0.800	1.278	1.034
50	1.23	1.053	0.932	0.867	1.224	1.034

4.2.1.3 动态力学性能

在硫化胶的动态粘弹谱上, 0℃附近的 $\text{Tan } \delta$ 值越大, 表明硫化胶的抗湿滑性能越好, 而 60℃附近的 $\text{Tan } \delta$ 值越小, 表明硫化胶的滚动阻力越小。动态粘弹谱法成为目前研究胎面胶抗湿滑性和滚动阻力的主要手段。本论文也主要以此方法来研究胎面胶的抗湿滑性和滚动阻力的变化规律。需要说明的是, 由于不同仪器的参数以及测试时的试样加载方式的不同, 不同仪器上测试结果没有可比性, 因而本论文所采用的 0℃和 60℃时的 $\text{Tan } \delta$ 值只具有相对意义。

从图 4-3 的动态粘弹谱测试结果可知, 共混体系只有一个明显的峰, 它是天然橡胶的玻璃化转变峰, 大约在 -40℃附近, 这可能是在合成的接枝物 NR-g-EA 对 NR、均聚物 PEA 起到良好的相容作用, 故共混体系只有一个玻璃化转变峰。随着接枝物用量的增大, 从表 4-4 可以看出, 在 0℃共混物的 $\text{Tan } \delta$ 值随接枝物 NR-g-EA 用量的增大而增大, 在 30 份前与纯天然橡胶比, 基本相当, 10 份时更低, 当达到 40 份后, 比纯天然橡胶的大出较多; 接枝物用量为 50 份时, 共混物在 0℃的 $\text{Tan } \delta$ 值为 0.189, 而纯天然橡胶的是 0.123。表明当接枝物用量达到一定份数 (40 份) 时, 接枝物能较好的改善 NR 的抗湿滑性能。在 60℃时, 共混物的 $\text{Tan } \delta$ 值随接枝物 NR-g-EA 用量的增大而增大, 在 20 份前比 NR 的低, 30 份后比 NR 稍高, 说明在接枝物 NR-g-EA 用量不大时, 接枝物能降低共混物的滚动阻力。

表 4-4 NR-g-EA/NR 共混物在 0℃和 60℃时的 $\text{Tan } \delta$
Tab.4-4 $\text{Tan } \delta$ of NR-g-EA/NR blends at 0℃ and 60℃

NR-g-EA(phr)	0	10	20	30	40	50
$\text{Tan } \delta$ at 0℃	0.123	0.115	0.123	0.127	0.157	0.189
$\text{Tan } \delta$ at 60℃	0.0677	0.0655	0.0672	0.0689	0.0803	0.0857

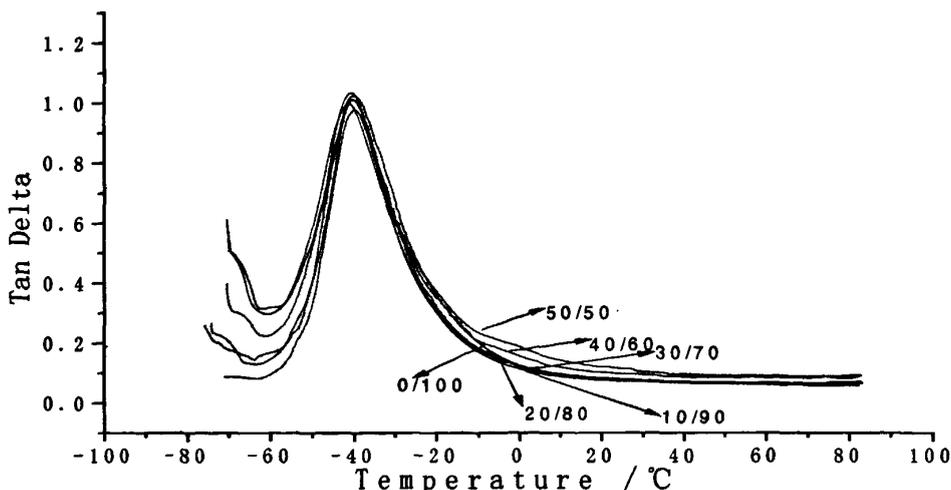


图 4-3 NR-g-EA/NR 共混体系 DMA 谱图
Fig.4-3 DMA spectra of NR-g-EA/NR blends

除了 DMA 法，RPA 法也可以在线测定硫化胶在某一定频率和温度（50—70℃）下的 $Tan \delta$ 值，相对比较滚动阻力的大小。本实验以 RPA 法则测试硫化胶在 60℃，变化频率（1—1200cpm）时的 $Tan \delta$ 值的变化情况，和在 120cpm（2Hz）下，变化温度（60—100℃）时 $Tan \delta$ 值的变化情况。来比较接枝物 NR-g-EA 用量对硫化胶滚动阻力的影响。

图 4-4 是在 2Hz 下对硫化胶进行温度扫描，可以看出，力学损耗因子 $Tan \delta$ 随着温度的增加而减少，在相同的温度下，随着接枝物 NR-g-EA 用量的增加，共混体系的 $Tan \delta$ 是下降的，且都比 NR 低。表明接枝物 NR-g-EA 在 2Hz 下力学损耗比 NR 小，即内生热小。

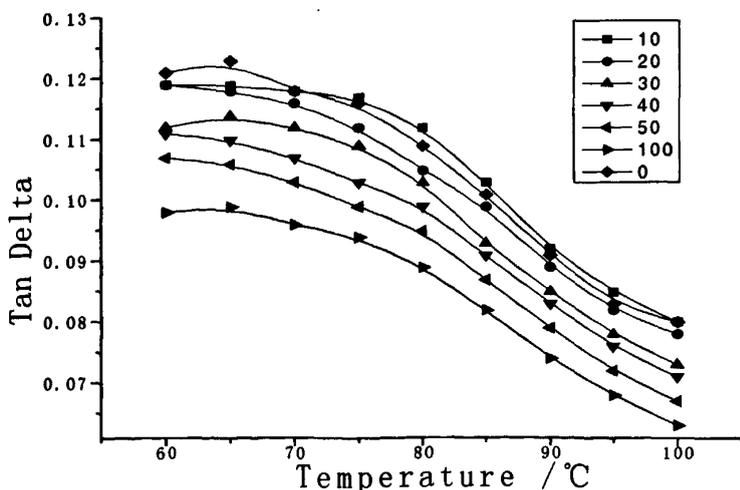


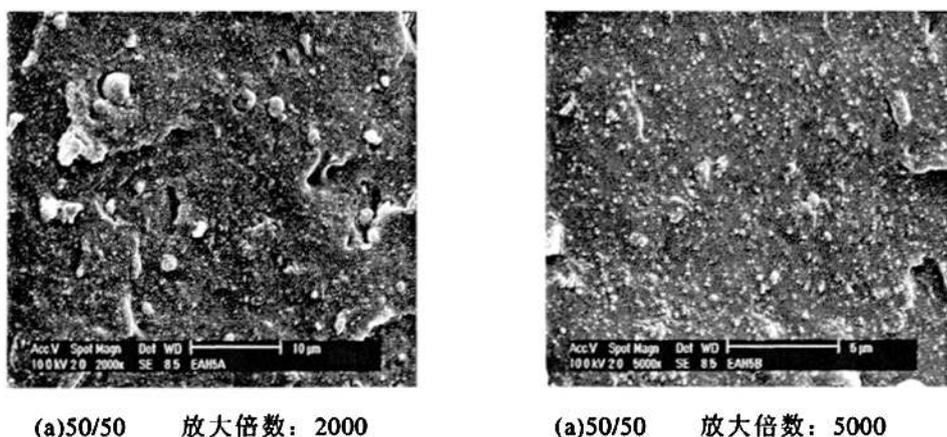
图 4-4 2Hz 时共混物的 $Tan \delta$ -温度关系曲线
Fig.4-4 $Tan \delta$ vs. temperature for blends at 2 Hz

结合物理机械性能、老化性能和 DMA 的实验结果可以看出，以等量的接枝物 NR-g-EA 代替 NR，共混体系能保持纯 NR 优良的力学性能，有些甚至超过它，而抗湿滑性和滚动阻力在接枝物用量恰当时可同时得到改善，调节接枝物的用量可得到高性能的轮胎胎面胶。从中可以看出，接枝丙烯酸乙酯比接枝丙烯酸甲酯在改善共混体系的动态力学性能上效果好多了^[80]。

4.2.1.4 扫描电镜分析

图 4-5 中(a),(b)分别为并用比 50/50 的拉伸断面的 2000、5000 倍扫描电镜形貌，图中没有发现三相之间的界面，图中看到的白色小颗粒经过 X 射线能谱分析证明是 ZnO，而不是接枝共混物的颗粒，见图 4-6。

由此可以看出 NR-g-EA，NR、PEA 三种组分分散均匀。



(a)50/50 放大倍数：2000

(a)50/50 放大倍数：5000

图 4-5 接枝物共混物的拉伸断面的 SEM 图片

Fig.4-5 SEM photos of failure morphology at break of NR-g-EA/NR blends

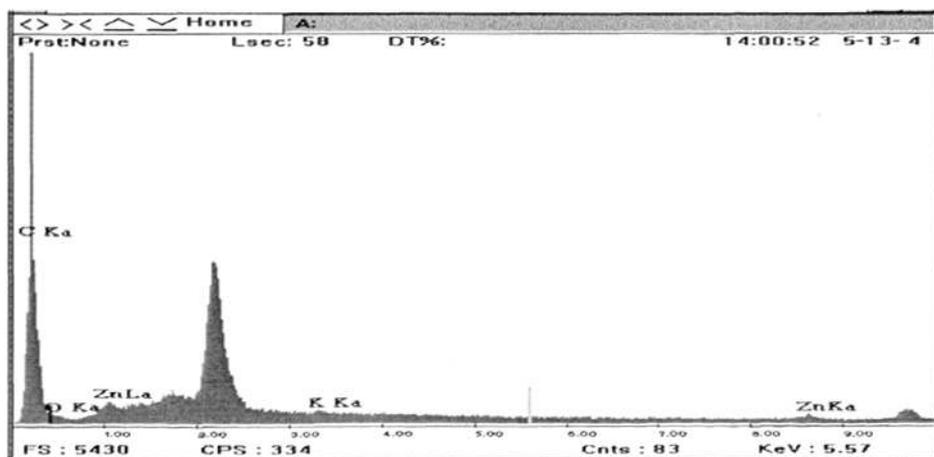


图 4-6 拉伸断面的 CPS 分析图片

Fig.4-6 CPS spectra of failure morphology at break

4.2.2 接枝物 NR-g-BA 对 NR-g-BA/NR 共混体系性能的影响

4.2.2.1 接枝物 NR-g-BA 对共混体系物理机械性能的影响

在实验配方中以一定量的 NR-g-BA 接枝物代替等量 NR。从表 4-5, 图 4-7 和图 4-8 可以看出, 随着接枝物 NR-g-BA 用量的增加 (0-50 份), 硫化胶的 300% 定伸应力迅速上升, 纯 NR 的 300% 定伸应力为 13.48MPa, 而 NR-g-BA 用量增到 50 份是 16.88MPa, 约上升 25%, 这可能是由于共混物的交联密度不断增大的原因。拉伸强度和撕裂强度则是下降, 撕裂强度下降的幅度大些, 纯 NR 的拉

表 4-5 NR-g-BA/NR 共混体系的主要力学性能
Tab.4-5 Mechanical properties of NR-g-BA/NR blends

NR-g-BA (份)	300% 定伸 应力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长 率 (%)	扯断永久 变形 (%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
0	13.48	26.20	483	28	81.20	61
10	14.23	25.88	477	28	79.41	61
20	15.20	26.60	476	28	74.24	62
30	15.44	24.24	451	28	71.49	61
40	15.83	23.08	431	24	70.56	62
50	16.88	21.49	372	20	61.09	63

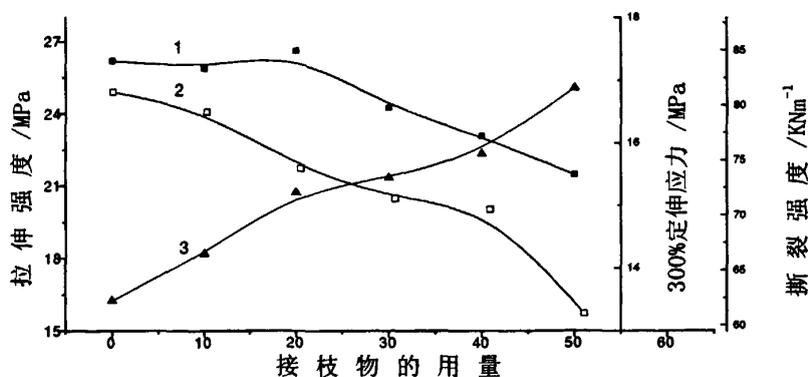


图 4-7 NR-g-BA 的用量对 NR-g-BA/NR 共混体系(1)300%定伸应、力
(2)撕裂强度和(3)拉伸强度的影响

Fig.4-7 Effect of NR-g-BA content on:(1)300% modulus,(2)tensile
strength and (3)tear strength of NR/NR-g-BA/NBR blends
NR/NR-g-MA/NBR blends

伸强度为 26.20MPa 而 NR-g-BA 用量增到 50 份是 21.49MPa, 约下降 18%; 纯 NR 的撕裂强度为 81.20MPa, 而 NR-g-BA 用量增到 50 份是 60.09MPa, 约下降

24.8%。伸长率和永久变形是下降的，邵尔 A 硬度是上升。这可能是在合成实验中，生成的硬性物质均聚物 PBA 和刚性支链-PBA（相比较与天然橡胶而言，因为 PBA 的 T_g 大于天然橡胶的 T_g ）的含量和共混物的交联密度等有关。随着接枝物 NR-g-BA 用量的增加，单位体积内的硬性物质和刚性支链含量不断增大，同时交联密度也是上升，故定伸应力迅速上升，伸长率和永久变形快速下降，邵尔 A 硬度增大。

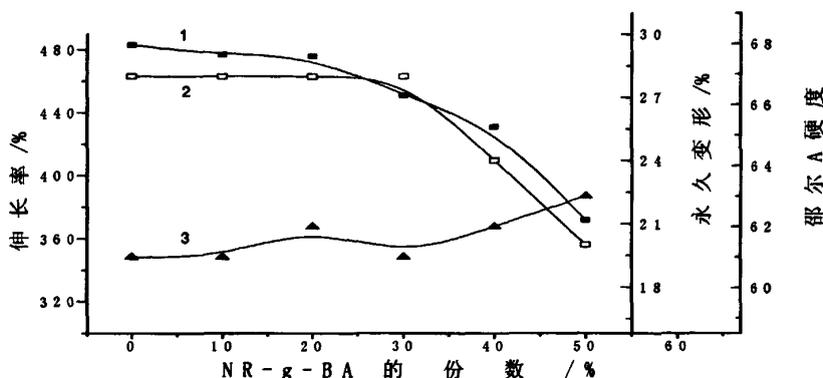


图 4-8 NR-g-BA 的用量对 NR-g-BA/NR 共混体系(1)伸长率，(2)邵尔 A 硬度和(3)永久变形的影响

Fig.4-8 Effect of NR-g-BA content on:(1)elongation at break, (2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/NR-g-BA/NBR blends

4.2.2.2 热老化对共混物的力学性能的影响

表 4-6 为 NR-g-BA/NR 共混物经 70℃ 热空气老化 72 小时后的力学性能。表 4-7 为 NR-g-BA/NR 共混物经 70℃ 热空气老化 72 小时后的力学性能老化系数。从中可以看出，经老化后，硫化胶的伸长率和永久变形有不同程度的下降，硬度有不同程度的提高，大约上升 1-3 度，定伸应力则是增大的，这主要由于交联密度增大的缘故；共混物的拉伸强度有不程度的增加，撕裂强度是下降的趋势，幅度不大。总体来说，NR 和 NR/NR-g-BA 共混体系的耐老化性能较好。

表 4-6 NR-g-BA/NR 共混物在 70℃ 热空气老化后的物理机械性能

Tab.4-6 Mechanical properties of NR-g-BA/NR blends after thermal aging at 70℃

NR-g-BA (份)	300%定伸应 力(MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长 率(%)	扯断永久 变形(%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
0	18.23	29.13	458	24	82.77	64
10	17.39	27.04	435	22	72.91	64
20	18.46	27.30	437	24	78.00	65
30	18.58	25.75	413	24	66.08	64
40	19.09	23.92	376	22	62.13	64
50	20.90	21.43	312	16	60.86	65

表 4-7 NR-g-BA/NR 共混物在 70℃ 热空气老化后的老化系数
Tab.4-7 Aging coefficients of NR-g-BA/NR blends after thermal aging at 70℃

NR-g-BA (份)	300%定伸 应力	拉伸强度	扯断伸长 率	扯断永久变 形	撕裂强度	邵尔 A 硬度
0	1.34	1.110	0.948	0.857	1.028	1.032
10	1.22	1.045	0.912	0.786	0.918	1.050
20	1.21	1.026	0.918	0.857	1.05	1.048
30	1.20	1.062	0.916	0.857	0.891	1.049
40	1.21	1.036	0.872	0.917	0.881	1.032
50	1.24	0.997	0.839	0.727	0.996	1.032

4.2.2.3 动态力学性能

图 4-9 是接枝物 NR-g-BA 用量对共混体系动态力学的影响, 从图中可以看出, 只有一个明显的玻璃化转变峰, 是天然橡胶的, 说明 NR-g-BA/NR 有良好的相容性。随着接枝物 NR-g-BA 用量的增加, 玻璃化转变峰值降低, 说明 NR 的含量不断的减少, 同时峰的宽度不断的增大, NR 的玻璃化转变峰在 -75°C , 而均聚物 PBA 是 -56°C , 由于加了 50 份炭黑, 都向高温移动了, 接枝物 NR-g-BA 能很好的改善 NR 与 PBA 的相容性, 两个峰相互移近, 并且合二为一, 从而得到宽峰。

从表 4-8 和图 4-9 可知随着接枝物 NR-g-BA 用量的增大, 共混物 0°C 的 $\text{Tan } \delta$ 不断增大, 当接枝物用量增到 50 份时, 其 0°C 的 $\text{Tan } \delta$ 值为 0.175, 纯天然橡胶是 0.123, 较明显的提高了, 表明接枝物能提高 NR 的抗湿滑性。而在 60°C 附近的 $\text{Tan } \delta$ 却随接枝物用量的增大, 变化不大, 与纯 NR 相近, 有些更低, 如在 20 和 40 份时都比 NR 低, 说明接枝物可适当的改善 NR 的滚动阻力。从而说明接枝物能较好的改善 NR 的动态力学性能。

表 4-8 NR-g-BA/NR 共混物在 0°C 和 60°C 时的 $\text{Tan } \delta$
Tab.4-8 $\text{Tan } \delta$ of NR-g-BA/NR blends at 0°C and 60°C

NR-g-BA(phr)	0	10	20	30	40	50
$\text{Tan } \delta$ at 0°C	0.123	0.137	0.139	0.143	0.154	0.175
$\text{Tan } \delta$ at 60°C	0.0677	0.0709	0.0649	0.0704	0.0660	0.0723

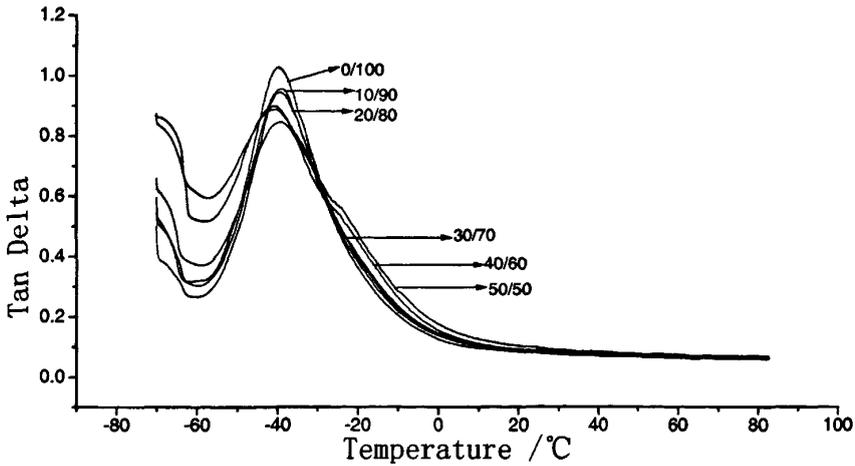


图 4-9 接枝物 NR-g-BA 用量对 NR-g-BA/NR 共混体系 $Tan\delta$ 的影响
Fig.4-9 DMA spectra of NR-g-BA/NR blends

图 4-10 和图 4-11 分别是用 RPA 法测试的结果。从图 4-10 中，可以发现，在接枝物 NR-g-BA 用量小于 40 份前，随着频率的增大，共混物的 $Tan\delta$ 增大，在达到 200cpm 后，基本不变。在接枝物用量小于 20 份时， $Tan\delta$ 值变化不大，甚至小于纯 NR，在 30-40 份时， $Tan\delta$ 值有所增大，幅度不大，到达 50 份时，曲线出现一个最大值，是接枝物的共振频率，大约在 60cpm 处，后降低，在到达 800cpm 附近，比纯 NR 要低。而纯接枝物（接枝物/NR=100/0）也和 50 份时一样，有个最值，这个值比 50 份的更强烈，大约在 60cpm，后快速降低，在 1000cpm 附近与纯 NR 相近。表明在接枝物用量不大时（小于 20 份），共混体系能保持纯 NR 低的滚动阻力，甚至更小。在用量较大时（大于 40 份），在较高频率下，能起到降低共混体系滚动阻力的效果。

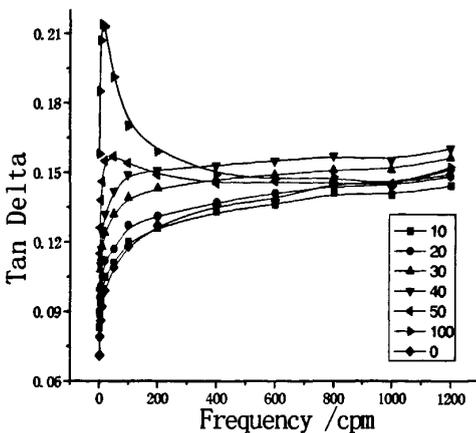


图 4-10 $Tan\delta$ -频率的关系曲线
Fig.4-10 $Tan\delta$ vs. frequency for blends

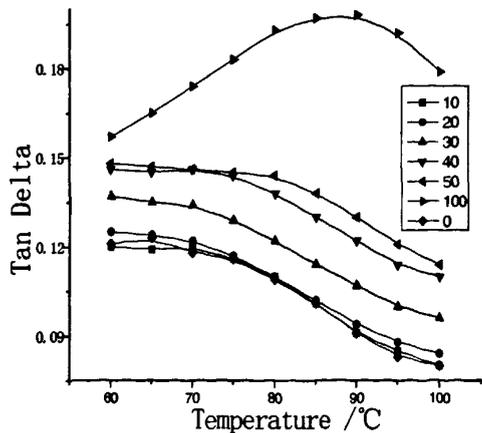


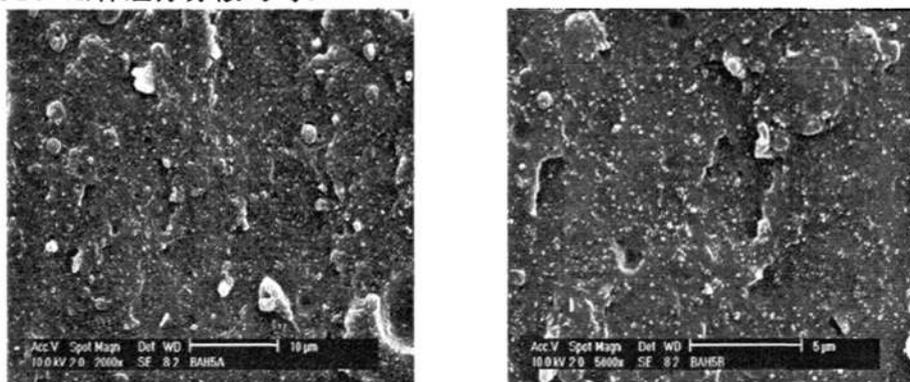
图 4-11 $Tan\delta$ -温度关系曲线
Fig.4-11 $Tan\delta$ vs. temperature for blends

图 4-11 在 2Hz 下做的温度扫描, 随着接枝物用量的增多, 共混体系的 $\tan\delta$ 值是增大的, 在较小用量 (小于 20 份) 时, 共混体系能保持 NR 低的滚动阻力。

结合共混物的物理机械性能, 可知在接枝物用量不大 (小于 20 份) 时, 接枝物 NR-g-BA 既能 NR 保持良好的物理机械性能, 又能改善动态力学性能。

4.2.2.4 扫描电镜分析

图 4-12 中(a),(b)分别为并用比 50/50 的拉伸断面的 2000、5000 倍扫描电镜形貌, 图中没有发现三相之间的界面, 图中看到的白色小颗粒经过 X 射线能谱分析证明是 ZnO, 而不是接枝共混物的颗粒, 见图 4-6。由此可以看出 NR-g-BA, NR、PBA 三种组分分散均匀。



(a)50/50 放大倍数: 2000

(b)50/50 放大倍数: 5000

图 4-12 接枝物 NR-g-BA/NR 共混物的拉伸断面的 SEM 图片

Fig.4-12 SEM photos of failure morphology at break of NR-g-BA/NR blends

4.2.3 双单体接枝物 NR-g-(BA-AN)用量对共混体系性能的影响

4.2.3.1 双单体接枝物的用量对共混物的物理机械性能的影响

从表 4-9, 图 4-13 和图 4-14 中可以看出, 随着接枝物 NR-g-(BA-AN)用量的增加 (0—50 份), 硫化胶的 300% 定伸应力先下降后上升, 但幅度不大。拉伸强度和撕裂强度是先上升后下降。伸长率也是先上升后下降, 而永久变形是先下降后上升, 邵尔 A 硬度是下降趋势。总体来说, 单体用量 BA/AN 为 7:1 时, 共混体系的力学性能比纯 NR 要好, 在接枝物 NR-g-(BA-AN)用量为 20 份时, 性能最佳。

表 4-9 NR-g-(BA-AN)/NR 共混体系的主要物理机械性能
Tab.4-9 Mechanical properties of NR-g-(BA-AN)/NR blends

NR-g-(BA-AN) (份)	300%定伸 力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长 率(%)	扯断永久 变形(%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
0	13.48	26.20	483	28	81.20	61
10	12.57	26.52	505	24	84.48	59
20	14.16	27.43	491	24	84.46	59
30	13.78	26.43	485	26	92.58	59
40	13.77	26.39	483	26	87.51	58
50	14.12	26.78	485	26	80.17	58

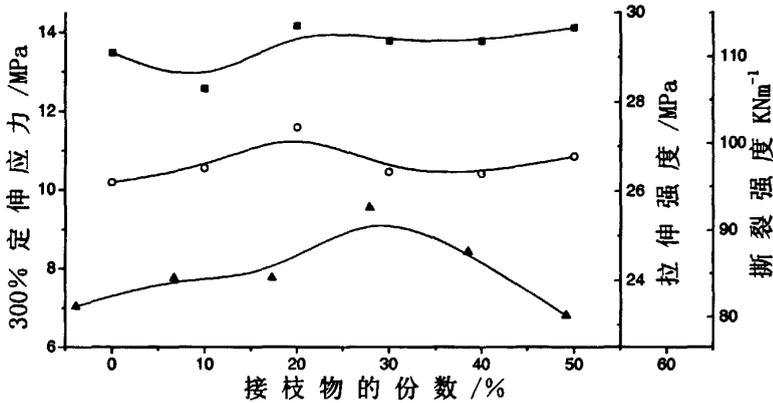


图 4-13 NR-g-(BA-AN)的用量对 NR-g-(BA-AN) /NR 共混体系(1)300%定伸应力、(2)撕裂强度和(3)拉伸强度的影响

Fig.4-13 Effect of NR-g-(BA-AN)content on:(1)300% modulus,(2)tensile strength and (3)tear strength of NR/NR-g-(BA-AN)/NR/NBR blends

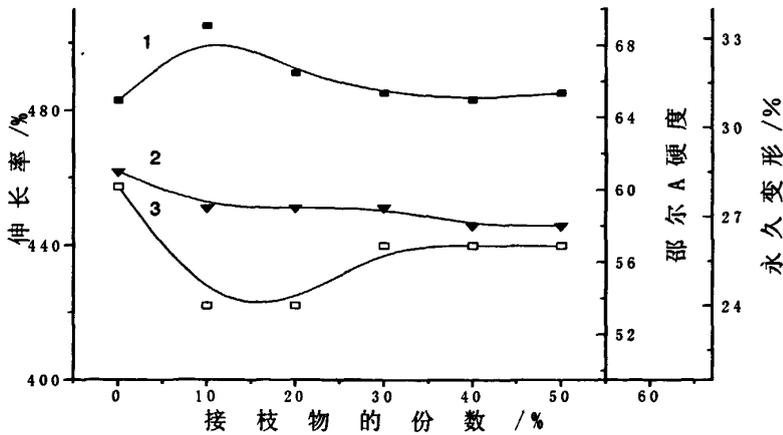


图 4-14 NR-g-(BA-AN)的用量对共混体系(1)伸长率, (2)邵尔 A 硬度和(3)永久变形

Fig.4-14 Effect of NR-g-(BA-AN) content on:(1)elongation at break, (2)permanent set and (3)shore A hardness of NR/ NR-g-(BA-AN)/NBR blends

表 4-10 和表 4-11 分别是 NR-g-(BA-AN)在 70℃热空气老化后的力学性能和老化系数。从中可知,经老化后,硫化胶的伸长率和永久变形有不同程度的下降,纯 NR 的伸长率下降 5.2%,是最低的,共混物的拉伸强度有不程度的增加,结合拉伸强度与伸长率来说(以两者老化系数之积来含量,越大越好),NR 的老化性能较好,但是其他共混物也不错。硬度有不同程度的提高,大约上升 3 度,定伸应力则是增大的,这是由于交联密度增大的缘故;撕裂强度的变化不大,总体来说,保持率较高。与纯天然橡胶相比,力学性能变化的幅度差不多,总体来说,共混体系耐老化性较好。

表 4-10 NR-g-(BA-AN)/NR 共混物在 70℃热空气老化后的物理力学性能
Tab.4-10 Mechanical properties of NR-g-(BA-AN)/NR blends after thermal aging at 70℃

接枝物 (份)	300%定伸 应力(MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长 (%)	扯断永久变 (%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A
0	18.23	29.13	458	24	82.77	64
10	16.99	28.47	461	22	78.90	62
20	18.32	29.78	454	22	87.29	62
30	16.72	27.66	436	24	99.97	63
40	17.29	27.48	453	22	80.65	62
50	17.41	28.32	449	22	78.41	62

表 4-11 NR-g-(BA-AN)/NR 共混物在 70℃热空气老化后的老化系数
Tab.4-11 Aging coefficients of NR-g-(BA-AN)/NR blends after thermal aging at 70℃

接枝物 (份)	300%定伸应 力	拉伸强 度	扯断伸长 率	扯断永久变 形	撕裂强 度	邵尔 A
0	1.34	1.110	0.948	0.857	1.028	1.049
10	1.35	1.074	0.913	0.917	0.930	1.051
20	1.29	1.080	0.925	0.917	1.034	1.051
30	1.21	1.046	0.900	0.923	1.080	1.068
40	1.26	1.041	0.938	0.846	1.016	1.069
50	1.23	1.058	0.926	0.846	0.978	1.068

4.2.3.2 动态力学性能

理想的胎面胶料应同时具有高的抗湿滑性和低的滚动阻力,从有关资料可知,可以用在 1~110Hz 下,0℃附近的 $\tan \delta$ 值表征胶料的抗湿滑性, $\tan \delta$ 值越高,胶料抗湿滑性能越好,在相同频率下,50~70℃时的 $\tan \delta$ 值表征胶料的滚动阻力, $\tan \delta$ 越低,胶料的滚动阻力越低。本实验分别以 10Hz 下,0℃和 60℃时的

$\tan \delta$ 值来表征胶料的抗湿滑性和滚动阻力。

图 4-15 是双单体接枝物 NR-g-(BA-AN)用量对共混体系 NR-g-(BA-AN)/NR 动态力学性能的影响,从图 4-15 和表 4-12 中可以看出,在 NR 中并用接枝物后,只有一个玻璃化转变峰,而且玻璃化转变温度向高温方向漂移了,说明 NR、均聚物、接枝物 BA-g-NR-g-AN 多相是相容的,随着接枝物 NR-g-(BA-AN)用量的增大,0℃附近的 $\tan \delta$ 值是增大的,在并用 10 份接枝物时,其 $\tan \delta$ 值是 0.131,而 NR 的是 0.123,当到达 50 份时, $\tan \delta$ 值增加到 0.183,说明接枝物能提高共混体系的抗湿滑性能。在 60℃附近的 $\tan \delta$ 值与 NR 差不多,NR、10 份、30 份、50 份分别是 0.0677、0.0689、0.0668、0.0768,可知双单体接枝物 NR-g-(BA-AN)在能适当的降低共混物的滚动阻力。表明双单体接枝物 NR-g-(BA-AN)能改善共混体系的动态力学性能。

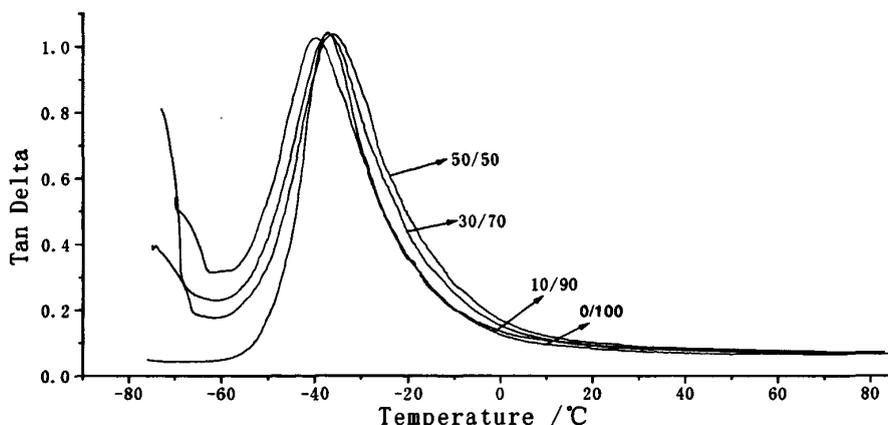


图 4-15 NR-g-(BA-AN)用量对 NR-g-(BA-AN)/NR 共混物 $\tan \delta$ 的影响
Fig.4-15 DMA spectra of NR-g-(BA-AN)/NR blends

表 4-12 NR-g-(BA-AN)/NR 共混物在 0℃ 和 60℃ 时的 $\tan \delta$
Tab.4-12 $\tan \delta$ of NR-g-(BA-AN)/NR blends at 0℃ and 60℃

NR-g-(BA-AN)(phr)	0	10	20	30	40	50
Tan δ at 0℃	0.123	0.131	0.139	0.152	0.170	0.183
Tan δ at 60℃	0.0677	0.0689	0.0668	0.0704	0.0743	0.0768

4.2.3.3 扫描电镜分析

图 4-30 为双单体接枝物 NR-g-(BA-AN)在并用比 50/50 的拉伸断面的 5000 倍扫描电镜形貌,图中都没有发现相之间的界面,图中看到的白色小颗粒经过 X 射线能谱分析证明是 ZnO,而不是接枝共混物的颗粒,见图 4-6。由此可以看出相组分分散均匀。

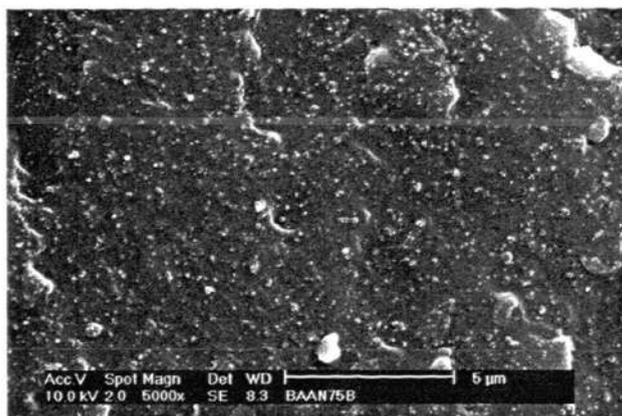


图 4-16 接枝物 NR-g-(BA-AN)/NR 共混物的拉伸断面的 SEM 图片
Fig.4-16 SEM photos of failure morphology at break of NR-g-(BA-AN)/NR

4.2.4 接枝物、纯乳胶和干胶的性能

4.2.4.1 接枝物、纯乳胶和干胶的力学性能

从表 4-13 和图 4-17 可知, 乳胶的力学性能比干胶的差很多, 100% 定伸应力乳胶只有干胶的 85.4%, 说明乳胶的交联密度比干胶的小; 300% 的定伸应力乳胶的只有干胶的 89.1%, 拉伸强度则只有 82.4%, 撕裂强度就更差, 乳胶的只有干胶的 44%, 伸长率也低于干胶。总之, 乳胶的力学性能比干胶差。

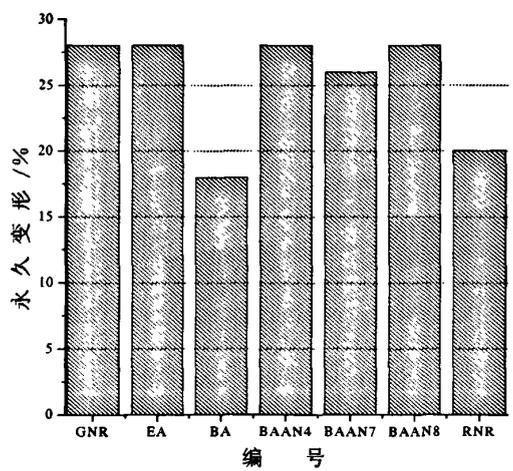
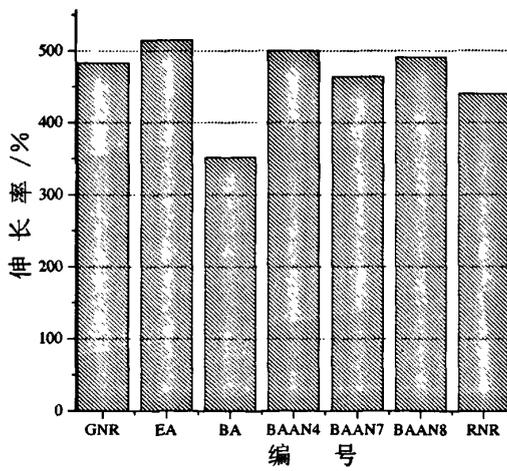
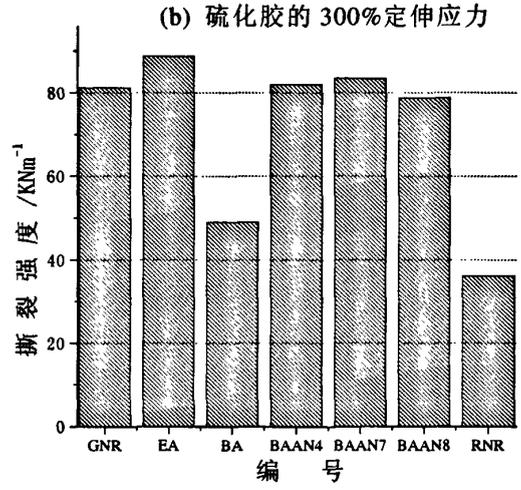
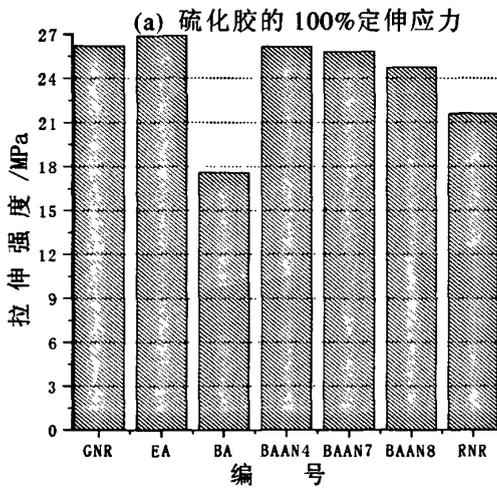
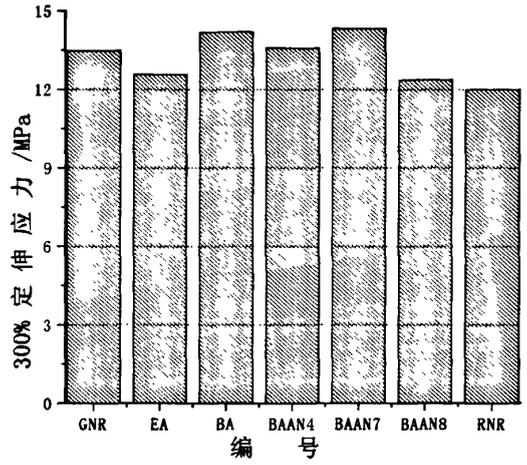
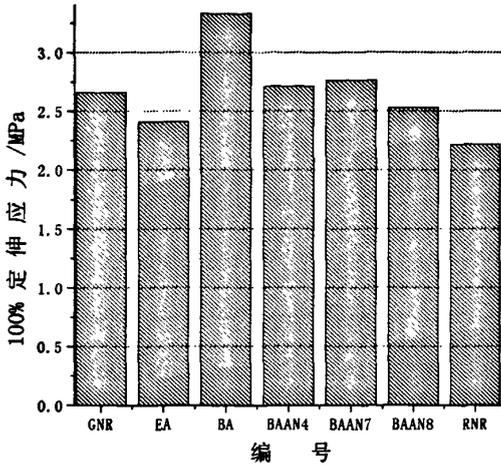
从表 4-13 和图 4-17 可以看出, 在乳胶上接枝支链后, 力学性能发生了较

表 4-13 接枝物、纯乳胶和干胶的力学性能

Tab.4-13 Mechanical properties of blends、NR and emulsion

编号	100 % 定伸应力 (MPa)	300% 定伸应力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	扯断伸长率 (%)	扯断永久变形 (%)	撕裂强度 (KN/m)	邵尔 A 硬度
GNR	2.66	13.48	26.20	483	28	81.20	61
EA	2.41	12.58	26.88	515	28	88.64	58
BA	3.33	14.20	17.56	352	18	49.08	60
BAAN4	2.71	13.59	26.14	500	28	81.94	59
BAAN7	2.76	14.33	25.80	464	26	83.45	57
BAAN8	2.53	12.38	24.72	491	28	78.80	57
RNR	2.22	12.01	21.60	440	20	36.18	53

注 GNR 表示干胶, EA 表示接枝物 NR-g-EA, BA 表示接枝物 NR-g-BA, BAAN4 表示 BA 与 AN 双单体的接枝物, 数值“4”表示 BA/AN 为 4: 1, 其他同理, RNR 表示乳胶。以下出现表示一样的意思。



(e) 硫化胶的伸长率

(f) 硫化胶的永久变形

图 4-17 硫化胶的力学性能

Fig.4-17 Mechanical properties of blends、NR and emulsion

大的变化。在乳胶上接枝丙烯酸乙酯和双单体丙烯酸丁酯与丙烯腈后，硫化胶的力学性能上升了很多，达到甚至超过干胶的力学性能，而接枝丙烯酸丁酯则使硫化胶的某些力学性能下降。

接枝物 NR-g-EA 硫化胶与乳胶相比，100%、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、伸长率分别增加 8.56%、4.75%、24.4%、145%和 17%，永久变形有所上升，主要是因为伸长率的增大，邵尔 A 硬度增大了 5 度，本文认为，在乳胶上接枝丙烯酸乙酯，从而使乳胶上有了支链 PEA，同时还有硬性物质均聚物 PEA，从而使得接枝物的交联密度增大，交联网络变得更完善，故接枝物 NR-g-EA 的力学性能得到很好的改善。同理，在乳胶上接枝双单体丙烯酸丁酯 (BA) 与丙烯腈 (AN)，BA 与 AN 三种不同比例得：到的接枝物的力学性能比乳胶都有很好的改善，到达甚至超过干胶的力学性能，其中 4: 1 与 7: 1 的效果更佳些。但是在乳胶上单接枝丙烯酸丁酯 (BA)，接枝物的力学性能变化规律与 EA 和双单体不同，定伸应力上升更大，100%、300%定伸应力分别上升约 50%和 18%，说明交联密度比 EA 和双单体的上升的更多，拉伸强度则是下降了 18.7%，撕裂强度上升 36%，伸长率下降 20%，永久变形也稍有下降，硬度上升很多有 7 度，主要原因是因为在乳胶上接枝上硬段支链，和有硬性物质均聚物 PBA，使得硫化胶的交联密度增大很多。综上所述本论文认为，在乳胶上接枝 EA、BA 和双单体 BA 与 AN，使得接枝物的硫化胶的交联密度增大，在交联密度到达某一值前，力学性能随着交联密度的增大而改善，在超过这个值后，力学性能就会下降。

4.2.4.2 接枝物、纯乳胶和干胶的动态力学性能

从图 4-18 和表 4-14 中可以看出,乳胶与干胶相比, 乳胶的玻璃化损耗峰比干胶高, 玻璃化转变温度也比干胶高, 在 0℃时, 乳胶的 $\tan \delta$ 值为 0.142, 比干胶的 0.123 高, 说明乳胶的抗湿滑性能比干胶好; 但是在 60℃时的 $\tan \delta$ 也比干胶高, 说明其滚动阻力比干胶大。

在乳胶上接枝极性的支链, 从 DMA 谱图中可以看出, 玻璃化损耗峰比乳胶低, 说明天然橡胶的含量减少了, 在 0℃时的损耗因子 $\tan \delta$ 值增大, 而在 60℃的 $\tan \delta$ 值则是减少的, 说明接枝极性支链的接枝物既能提高硫化胶的抗湿滑性能, 又能降低其滚动阻力。与干胶比, 在 0℃时的 $\tan \delta$ 值也是增大的, 在 60℃的 $\tan \delta$ 值则是变化不大。

从图 4-19 从可知, 0℃的 $\tan \delta$ 值, 最高的是接枝物 NR-g-EA (EA) 为 0.25120, 是 GNR2 倍, 后依次是 BAAN7、BA、BAAN8、BAAN4、RNR 和 GNR。在 60℃的 $\tan \delta$ 值比乳胶 RNR 都小, 比干胶 GNR 都大, 但是相差不大。表明在天然橡胶上接枝极性支链 EA、BA 和双单体 BA 与 AN, 能较大的提高抗湿滑性

能，同时有可使滚动阻力基本不变。

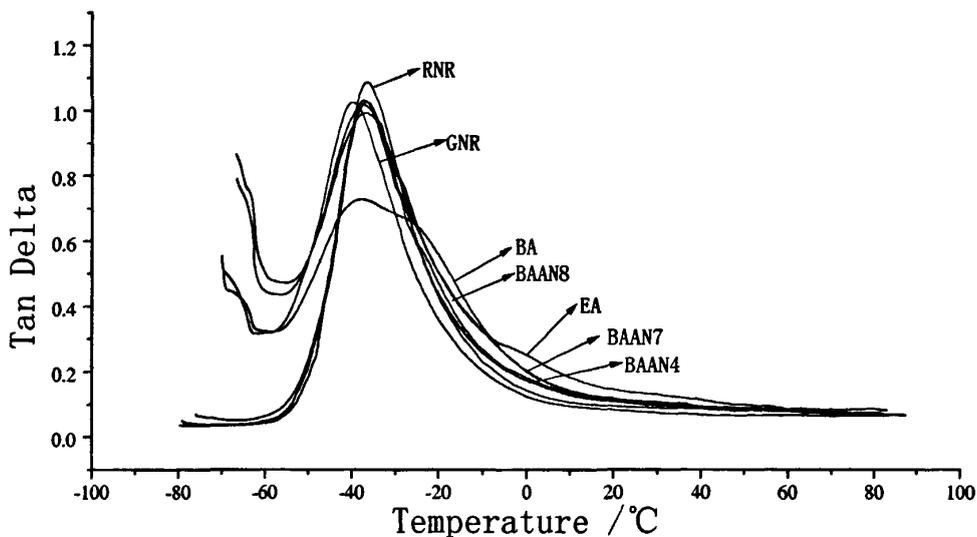


图 4-18 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

Fig.4-18 DMA spectra of vulcanized rubbers

表 4-14 硫化胶在 0°C 和 60°C 时的 $\tan\delta$

Tab.4-14 $\tan\delta$ of blends, NR and emulsion at 0°C and 60°C

$\tan\delta$	GNR	EA	BA	BAAN4	BAAN7	BAAN8	RNR
0°C	0.123	0.251	0.200	0.173	0.203	0.182	0.142
60°C	0.0677	0.0829	0.0793	0.0782	0.0791	0.0819	0.0868

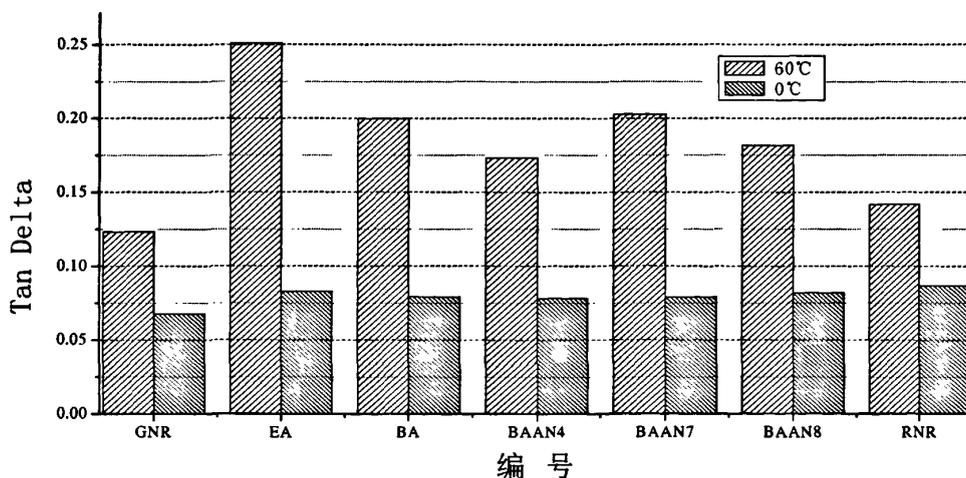


图 4-19 硫化胶的 0°C 和 60°C 的 $\tan\delta$

Fig.4-19 $\tan\delta$ of blends, NR and emulsion at 0°C and 60°C

图 4-20 和图 4-21 是在 RPA2000 上对硫化胶做的频率扫描和温度扫描。从中可以看出，在 60℃ 下的频率扫描中，干胶 GNR 的损耗因子 $\tan\delta$ 比 RNR 的稍高些，接枝物 BA 先随着频率的增大迅速上升，后快速下降，出现一个最大峰，

可能这个最大峰对应的频率是它的共振频率，在低频（小于 14Hz）时，接枝物 BA 的 $\tan\delta$ 较大，比 GNR 和 RNR 都高，当大于 14Hz 后，就接近 GNR，慢慢开始低于 GNR 和 RNR。在 60℃ 下，EA 最低，比 GNR 和 RNR 都低很多，其次是 BAAN7、BAAN8 和 BAAN4，这三者相差不大，比 GNR 和 RNR 都低，说明滚动阻力低。在 60℃，10Hz 时的 $\tan\delta$ 值分别为 0.11(EA)、0.12(BAAN7)、0.124(BAAN8)、0.124(BAAN4)、0.135(RNR)、0.138(GNR)和 0.147(BA)。

在 2Hz 下，对硫化胶进行℃扫描，发现随着温度的增大，BA 先增大后减少，出现一个峰值，其他都是下降趋势。与频率扫描一样的规律，最低的是 EA，其次是双单体接枝物 BAAN7、BAAN8 和 BAAN4，不同的是，在这里是 GNR 比 RNR 稍低。表明在天然橡胶上接枝极性支链 EA、BA 和双单体 BA 与 AN，除 BA 要在高频下，才能改善滚动阻力，其他的在 50-70℃ 时，可较有效的降低滚动阻力，效果最好的是 EA。

综上所述，在天然橡胶上接枝极性支链 EA、BAAN，可较大的提高其力学性能，使接枝物的力学性能达到甚至超过干胶的优良力学性能。同时又能改善其动态力学性能，既能较好的提高硫化胶的抗湿滑性能，又能降低其滚动阻力。

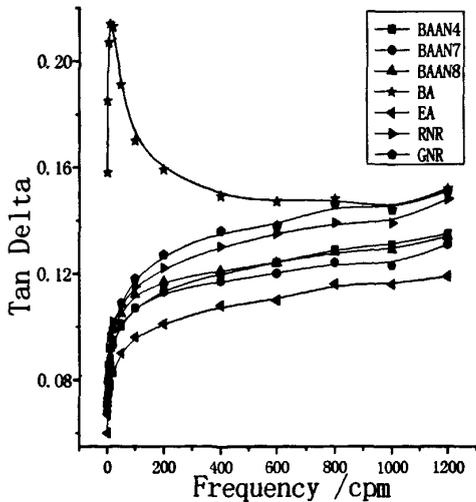


图 4-20 $\tan\delta$ -频率的关系曲线

Fig.4-20 $\tan\delta$ vs. frequency for blends at 60

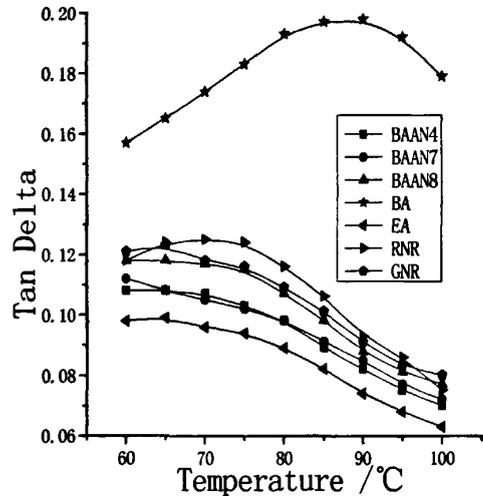


图 4-21 $\tan\delta$ -温度的关系曲线

Fig.4-21 $\tan\delta$ vs. temperature for blends at 2

4.3 本章小结

(1) 通过对 NR/NR-g-EA 共混物的力学性能和动态力学的分析, 表明共混物能保持 NR 优良的力学性能; 并且 NR-g-EA 能较好的改善 NR 的抗湿滑性能。

(2) 通过对 NR/NR-g-BA 共混物的力学性能和动态力学的分析, 表明在 NR-g-BA 接枝物用量小于 20 份时, NR/NR-g-BA 共混物能保持 NR 优良的力学性能同时也可适当的; NR-g-BA 能改善 NR 的抗湿滑性, 在高频时, 也能降低滚动阻力。

(3) 通过对 NR/NR-g-(BA-AN)共混物的力学性能和动态力学的分析, 表明 NR-g-(BA-AN)/NR 共混物可保持 NR 优良的力学性能, 在接枝物用量到达 40 份时, 接枝物能较好的改善 NR 的抗湿滑性。调节双单体接枝物的用量可得到较高抗湿滑性和低滚动阻力的胎面胶。

(4) 通过对干胶、接枝物和乳胶性能的比较, 可知, 在乳胶上接枝上 EA、BA 和双单体 BA 与 AN, 接枝物的力学性能比乳胶有很大的提高, 可达到甚至超过干胶的优良的力学性能; 接枝物能较大的提高 NR 的抗湿滑性能。

结 论

(1) 用红外光谱表征天然橡胶的接枝物, 表明各种单体成功地接枝到天然橡胶上; 在相同配方下, 各种单体在天然橡胶上的接枝率, 从高到低是: BA, MA, EA, AN。随着单体用量的增加, MA、BA 和 AN 在天然橡胶上的接枝率是增加, EA 是先减少后增大。随着引发剂含量的增加, 四种单体在天然橡胶上的接枝率都是先增大后减少, MA 在引发剂含量为 4% 时出现最值, EA、BA、AN 则都是在 2% 时出现最值。随着单体的配比 BA/AN 的增大, 接枝率先增大后减少, 在 BA/AN 为 4 时, 接枝率达最高值。

(2) 通过对共混体系的物理机械性能的分析, 可知 NR 接枝极性单体 MA、EA、BA 和 AN 以及双单体 BA/AN 的接枝物对能较好改善 NR/NBR 共混体系的物理机械性能。通过对硫化胶的动态力学性能的分析, 可知在 NR 接枝极性单体 MA、EA、BA 和 AN 以及双单体 BA/AN 的接枝物对 NR/NBR 共混体系有增容效果; 通过对共混物的 DMA 分析, 表明接枝物能提高 NR/NBR 共混体系的抗湿滑性能; BA 和双单体 BA/AN 的接枝物同时还能降低 NR/NBR 共混体系的滚动阻力。

(3) 通过对 NR/接枝物共混体系的物理机械性能和动态力学性能的分析, 表明 NR/NR-g-EA 共混物能保持 NR 优良的力学性能, NR-g-EA 能较好的改善 NR 的抗湿滑性能; 而 NR-g-BA 接枝物在用量小于 20 份时, 才可使 NR/NR-g-BA 共混物能保持 NR 优良的力学性能, NR-g-BA 能改善 NR 的抗湿滑性, 在高频时, 也能适当的降低滚动阻力; BA-g-NR-g-AN/NR 共混物也可保持 NR 优良的力学性能, 在接枝物用量到达 40 份时, 接枝物能改善 NR 的抗湿滑性。通过对干胶、接枝物和乳胶性能的比较, 表明在乳胶上接枝上 EA、BA 和双单体 BA 与 AN, 接枝物的力学性能比乳胶有很大的提高, 可达到甚至超过干胶的优良的力学性能; 在接枝物你能较大的提高抗湿滑性能。

参考文献

- [1]. 陈士朝. 轮胎性能的发展和要求. 橡胶工业. 1997, 44(1):45-49
- [2]. Newell R. and Wallace. Oil extend natural rubber in passenger tire treads. [J]. *kautsch.Gummi kunstst.* 1992, 45(5):380-389
- [3]. Bond R. and Morton G.F. A tailor-made polymer for tyre applications. [J], 1984, 25(1):132-140
- [4]. 薛虎军, 低滚动损失轮胎胎面胶料的开发现状. 轮胎工业. 1991, (11):3~8
- [5]. 张华等. 理想的胎面材料——集成橡胶 SIBR (I) 集成橡胶及其合成方法. 弹性体. 1997, 7 (1): 34
- [6]. Nordsiek K H. The “integral rubber” concept—an approach to an ideal tire tread rubber. *Kauts Gummi Kunst*, 1985, 38(3):178~184
- [7]. Dunn J R. 轮胎性能的发展趋向要求述评[J] 吴秀兰摘译 轮胎工业, 1994, 14 (2): 15~21
- [8]. 陈士朝. 轮胎工业的发展和要求. 橡胶工业. 1997, 44(1):45~46
- [9]. Baker C L. Advances in NR science and technology .*Rubber World*. 1990, 202(6):24
- [10]. Menon A R R, Pillai C K S, Nando G B. Cure characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber modified with phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer—A comparison with aromatic oil. *J Appl Polym Sci*. 1999, 73(5):813~816
- [11]. Hesse K D. The existence and future environmental requirements—a challenge to E-SBR. *Kautsch Gummi Kunst*. 1993, 46(10):790~795
- [12]. Nagata N, Kobatake T, Watanabe H, Ueda A, Yoshioka A. Effect of chemical modification of solution-polymerized rubber on dynamic mechanical properties in carbon-black filled vulcanizates. *Rubber Chem Technol*. 1987, 60(5):837~839
- [13]. Fabris H J, Hargis I G, Livigni R A, Aggarwal S L. Structure and properties of a new synthetic tire rubber: high-trans SBR. *Rubber Chem Technol*, 1987, 60(4):721~726
- [14]. Yoshimura, N, Okuyama M, Yamagishi K. The present status of research on rolling resistance in Japan. The 151st meeting of rubber division, ACS, Anaheim, California, May 6~9, 1997. No. 31
- [15]. Nagata N, et al. Effect of chemical modification of solution-polymerized rubber on dynamic mechanical properties in carbon-black-filled vulcanizates. *Rubber Chem Technol*, 1987, 60(5):837~855

- [16]. Kern W.J.and Futamura S.Effect of tread polymer structure on tyre performance.Polymer.1988,(29):1801~1806
- [17]. Hong S W.New processing agent in tire compounds,Rubber Chem Technol.1989,62(1):167
- [18]. Hong S W.New processing agent in tire compounds.Rubber Worle,1990,202(5):33~38
- [19]. Graves D F.Benzofuroxans as rubber additives.Rubber Chem Technol.1993,66(1):61~72
- [20]. Rodgers M B,et al.Heavy duty truck tire materials and performance.Kauts Gummi Kunst.1993,46(9):718~726
- [21]. Ohshima N, et al.以锡化合物终止的溶聚丁苯橡胶 I 聚合物设计[A]秦怀德摘译.IN:IRC'85,Kyoto,1985:178~179
- [22]. Fujimaki T,er al. 以锡化合物终止的溶聚丁苯橡胶 II 在轮胎的应用[A]秦怀德摘译.IN:IRC'85,Kyoto,1985:184~185
- [23]. Yuichi Kitagawa,et al.New technology polymer for tires.IRC'95,Japan,1995,26A-6:402~403
- [24]. Yuichi Kitagawa,et al.New technology polymer for tires.Rubber World,1996,214(6):38~39
- [25]. Suzuki F.Rubber for low rolling resistance.Tire Technology International'97:87
- [26]. Hsu W L,Halasa A F,Matrana B A,Christian S M,Austin L E,Gross B B.Coupled styrene-isoprene-butadiene rubber.US 5,422,403(1995)
- [27]. Saito Y,Fukumoto T,Imaoka S,Yamamoto K,Wakatsuki K,Tsuji M.Rubber composition for tire treads.US 5,430,086(1995)
- [28]. Mahmud K,Wang M J,Francis R A,Belmont J A.Elastomeric compounds incorporating silicon-treated carbon blacks.US6,028,137(2000)
- [29]. Mahmud K,Wang M J,Francis R A,Elastomeric compounds incorporating silicon-treated carbon blacks.US6,028,137(1999)
- [30]. DiRossi R R,Holtzapple G M,Joseph K,Selover M H,Verthe J A.Rubber blends and tire with treads.US 5,300,577(1994)
- [31]. Karl A,Freund B,Vogel K.Carbon black and processes for manufacturing.US 5,859,120(1999)
- [32]. Smith R R,Pyle K J,Francik W P,Sandstrom P H.Heterogeneous silica carbon black-filled rubber compounds.US 5,696,197(1997)
- [33]. Halasa A F,Gross B,Hsu B,Chang C C.SIBR for high performance tyres.Eur

- Rubber J.1990,172(6):35-36
- [34]. Halasa A F.Preparation and characterization of solution SIBR via anionic polymerization.Rubber Chemistry and Technology 1997,70(3):295~298
- [35]. Aldel Halasa,Bill Gross,Bill Hsu and Chang C.C.SIBR for high performance tyres.Europ Rubb.J.1990,172(6)35~38
- [36]. Baker C S,Gelling I R,Newell R.Epoxidized natural rubber.Rubber Chem Technol.1985,58(1):67~71
- [37]. Terakawa K,Muraoka K,Urayama K.Application of epoxidized NR/dianmine vulcanizates for tire tread .Kautsch Gummi Kunstst.1998,51(5):326~327
- [38]. Muraki T.Rubber composition for tire tread .JP 06,220,254(1994)
- [39]. Mowdood S K,Zhang P,Bette C.Silica-reinforced tire compositions containing triazoles.US 6,014,998(1998)
- [40]. Sandstrom P H.Ternary blend of polyisoprene ,epoxidized natural rubber and chlorosulfonated polyethylene .US 5,736,593(1998)
- [41]. Segatta T J,Sandstrom P H,Verthe J A.Sulfur cured rubber composition containing epoxidized natural rubber and silica filler.US 5,396,940(1995)
- [42]. Hattori I,Sakakibara M,Tsutsumi F,Yoshizawa M.Modified conjugated diene polymer and process for production.US 4,906,706(1990)
- [43]. 赵旭升等, NR/环氧天然橡胶共混物的动态力学性能.橡胶工业.1999, 46 (9): 524~526
- [44]. Newell R,et al.Oil extended natural rubber in passenger tyre treads.Rubber Chem Technol,1992,45(5):380~389
- [45]. Marwede G W.欧洲轮胎用合成橡胶的现状[J].孔祥臻摘译.轮胎工业, 1994, 14 (7): 35~44
- [46]. Ueda A,Watanabe H,Akita S.新开发的高乙烯基丁二烯橡胶的结构和性能 [A]秦怀德摘译。In:IRC'85.Kyoto: 199~201
- [47]. Gargani L,Deponti P,Bruzzone M.High vinyl polbutadien dynamic properties[J].Kautsch Gummi Kunst,1987,40(10):935~937
- [48]. Yoshiolka A,Komuto K,Ueda A,et al.Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubber and their blends[J].Pure Application Chemical,1986,53(12):1697~1704
- [49]. Nordsiek K.H.et al.High Tg polyisoprenes for superior wet grip of tire treads.Kautsch Gummi Kunst.1994,43(9):755~760
- [50]. Agrawal P.K.Compatibility of poly(vinyl chloride) with epoxidized copolymers of butadiene-styrene.ACS-RDM,135th,NO.54

- [51]. Fusco JV, Power KW, et al. Bromo XP-50, brominated poly(isobutylene-co-p-methylstyrene): synthesis, functionalization and application [A]. IRC'92. Beijing: 103~104
- [52]. R. Sattelmeyer. Study zur Optimierung von Laufflächenmischungen. Kautschuk Gummi Kunst. 1994, 47(2): 11~116
- [53]. (日) 大森英三. 丙烯酸酯及其聚合物—I. 化学工业出版社. 1985: 15
- [54]. 杜宫本, 何森泉等. 天然橡胶接枝共聚研究回顾. 高分子材料科学与工程. 1996, 12(2): 8~13
- [55]. Ballantine D S, Glines A, Metz D J, et al. G values of gamma-ray initiation of vinyl polymerization and their relation to graft copolymer formation. J. Polym. Sci. 1956, (19): 219~224
- [56]. Bloomfield F M, Swift P Met. The polymerization of vinyl monomers in natural rubber latex. J. Appl. Chem. 1955, 5: 609~615
- [57]. Merret F. M. The interaction of polymerizing systems with rubber and its homologues. Part 2-Interaction of rubber in the polymerization of methyl methacrylate and of styrene, Trans Faraday Soc. 1954, (50): 759~764
- [58]. Allen P W, Merret F. M. Polymerization of methyl methacrylate in polyisoprene solutions. J. Polym. Sci. 1956, (22): 193~201
- [59]. Angier B. J., Turner D T. Graft inter polymers formed by γ -irradiation of natural rubber latex. J. Polym. Sci. 1958, (28): 265~267
- [60]. Cockbain E G, Pendel T D, Turner D T. Formation of graft polymer by γ -irradiation of natural rubber latex and methyl methacrylate. J. Polym. Sci. 1959, (39): 419~426
- [61]. Orszagh A. Radiation graft copolymerization in aqueous dispersion. J. Polym. Sci. 1959, (41): 167~176
- [62]. Oster G. Crosslink of polyethylene with selective wave lengths of ultraviolet light. J. Polymer science. 1956, (22): 185~188
- [63]. Cooper W, Fielden M. Graft polymerization in emulsion using visible and ultraviolet light. J. Polym. Sci. 1958, (20): 442~450
- [64]. Allen P W, Merret F W. Radiochemical studies of free-radical vinyl polymerizations. Part II. The polymerization of vinyl monomers in the presence of polyisoprenes: use of C^{14} -labeled initiators to determine the mechanism of graft-interpolymer formation. J. Polym. Sci. 1959, (34): 55~76
- [65]. Ayrey G. and More C. G. Radiochemical studies of free-radical vinyl polymerizations. Part I. The nature of the initiation and termination processes in

- methyl methacrylate and styrene polymerizations using C^{14} -labeled initiators. *J. Polym. Sci.* 1959, (34):41~52
- [66]. Scanlan J. The interaction of polymerizing systems with rubber and its homologues. Part I - The effect of dihydromyrcene on the polymerization of styrene, methyl methacrylate, methyl acrylate and vinyl acetate. *Trans. Faraday Soc.* 1954, (50):756
- [67]. Sekhar B C. Aeration of natural rubber latex. I. effect of polyamines on the hardness and aging characteristics of aerated latex rubber. *Rubber Chem. Technol.* 1958, (31):425~429
- [68]. Sen Gupta P K, Ghosh. *Anat. Chem.* 1956, (30):505
- [69]. Ghosh P, Sen Gupta P K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, (11):1603
- [70]. Scheele W, Rhode E. *Rubber Chem. Technol.* 1966, (39):768
- [71]. Benisha J, Kysela G, Staudoct E J. *J. Appl. Polym. Sci.* 1975, (19):1005
- [72]. Burfield D R, M G S. *Eur. Poly. J.* (a) 1978, (14):789; (b) 1978, (14):793; (C) 1978, (14):799
- [73]. Lenka S, Nayak P L, Das A P, et al. Grafting of vinyl monomer onto natural rubber. I. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using quinquevalent vanadium ion as the initiator. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, (30):429~433
- [74]. Lenka S, Nayak P L, Das A P, et al. Grafting of vinyl monomer onto natural rubber. II. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using tetravalent ions. *Angew. Makromol. Chem.* 1984, (126):107~114
- [75]. Lenka S, Nayak P L, Das A P, et al. Graft copolymerization onto rubber. VII. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using potassium peroxydisulfate catalyzed by silver ion. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, (30):2753~2759
- [76]. Lenka S, Nayak P L, Basak A. Graft copolymerization onto rubber. XII. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using dimethyl aniline-cupric ion redox system. *J. Polym. Sci.* 1986, (21):330~335
- [77]. Nayak P L, Basak A. Graft copolymerization onto rubber. XV. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber using a potassium permanganate ascorbic acid redox system. *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, (32):4271~4275
- [78]. Misra B N, Kaul J. Grafting onto Natural Rubber: Part II - Benzoyl Peroxide Initiated Graft Copolymerization of Ethyl Acrylate & Butyl Acrylate & Comparison of Monomer Reactivities. *Indian J. Chem.* 1983, 22A:601~602
- [79]. Barrie J A, Sagoo P. Gas transport in heterogeneous polymer blends. IV. Natural rubber-g-polystyrene. *Membrane. Sci.* 1989, (43): 229~242

- [80]. 吴清洁.NR-g-MA 的合成表征及其在高性能胎面胶中的应用.华南理工大学硕士论文.2002: 63-64
- [81]. 赵建青.甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元乳液接枝共聚.浙江大学.1989: 3~7
- [82]. Li Z C., et al. *J. Appl. polymer. Sci.* 1989, 38: 2171
- [83]. 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
- [84]. Nordsiek K.H. The "integral rubber" concept — — — an approach to an ideal tire tread rubber[J] *kautsch. Gummi kunstst.* 1985, 38(3): 178
- 赵旭升, 贾德民, 罗远芳等 NR/NBR 共混物的动态性能研究[J] *橡胶工业*, 1999, 46(2) : 75
- [86]. Sattelmeyer R *Novolak resins in tread compounds kautsch. Gummi kunstst.* 1994, 47(9): 659
- [87]. Sattelmeyer R 胎面胶料最佳化研究 杨邦正译 *轮胎工业*, 1995, 15(4) : 205
- [88]. 王小萍, 张安强, 曹斌等 NR/NBR 并用胶硫化体系的研究[J] *橡胶工业*, 1999, 46 (9) : 521
- [89]. Walsh D.J., Higgins J. S. *Compatibility of PMMA and chlorinated polyethylene. Polymer* 1982, 23: 336
- [90]. George S., Neelakanthan N. R., Verughese K. T, Thomas S. *Dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene/nitrile rubber: effects of blend ratio, reactive compatibilisation and dynamic vulcanization. J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1997, 35: 2309
- [91]. Varughese K.T, Nando G.B., De P.P., De S.K. *Melt flow behavior of blends from PVC and ENR. J. Mater. Sci.* 1988; 23: 3894

攻读学位期间发表的与学位论文内容相关的学术论文

序号	作者(全体作者,按顺序排列)	题目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分(章、节)	被索引收录情况
1	陈定森 王小萍 黄庙由 贾德民	NR/NBR 并用硫化胶性能的研究	华南理工大学研究生学报	2003.11 第六期 增刊	第三章	
2	王小萍 肖文生 陈定森 贾德民	神经网络在橡胶配方设计和性能预测中的应用	广东省橡胶会议	2003.12	第四章	
3	陈定森 王小萍 黄庙由 贾德民	NR 双单体接枝物改性 NR/NBR 共混体系的研究	橡胶合成工业	拟投稿	第三章	
4	陈定森 王小萍 黄庙由 贾德民	NR/接枝物共混体系的研究	橡胶合成工业	拟投稿	第四章	

注：在“发表的卷期、年月、页码”栏：

1 如果论文已发表，请填写发表的卷期、年月、页码；

2 如果论文已被接受，填写将要发表的卷期、年月；

3 以上都不是，请据实填写“已投稿”，“拟投稿”。

不够请另加页。

致 谢

本论文是在导师黄庙由教授和贾德民教授精心指导下完成的。从论文的选题、方案设计、关键问题的解决到论文的最终撰写，无不凝聚着导师的智慧和心血。导师渊博的知识、敏锐的治学态度、勤奋的工作作风以及在学术上对学生的悉心指导和生活中对学生的关心呵护，将使我终生受益。在此，谨向导师表示衷心的感谢和深深的谢意！

王小萍老师在本人这个实验中给予了热情的帮助和指导，特别是在本人选题和实验方案的确定上提出了很多宝贵的意见和设想。蔡长庚老师、何慧老师、郭宝春老师和朱立新老师在实验过程中给予的大力支持和帮助。本论文的实验和测试工作得到本院傅伟文、薛锋、古菊、蒋智杰、傅万飞老师的大力支持和帮助，在此，向他们表示衷心的感谢！

论文工作期间，还得到了周杨波博士、丁超博士、陈玉坤博士、洪浩群博士、范毅、谢怀兴、刘先锋、黄励、彭秋柏等同学的大力支持和无私的帮助，在此，表示由衷的谢意。

感谢本学院柯琼华书记、曾维平老师等三年来的关心和帮助。

感谢国家自然科学基金对本论文课题的资助！

最后，感谢我的母亲和亲人对我的理解和支持！