http://pmse.scu.edu.cn

SBR用量对NR/SBR共混胶力学性能及与涤棉布附着力的影响

周大炜，侯占峰，刘建桥，辛振祥
(青岛科技大学 高分子科学与工程学院，山东 青岛 266042)

摘 要：文中通过绿色环保的水乳胶浆代替传统的油性胶浆制备方式，制备了天然胶乳(NRL)/丁苯胶乳(SBRL)水乳胶浆，测定了胶浆的黏度、共混胶干燥后的硫化特性、常温及高温力学性能及耐磨性能。同时利用胶浆制备了NR/SBR/涤棉布复合材料，测定了复合材料的剥离强度，并结合体式显微镜和扫描电镜(SEM)等表征手段研究了SBR用量对复合材料性能的影响。结果表明，胶浆方面，随着SBRL用量的提高，胶浆的黏度呈先升后降的趋势；共混胶正硫化时间(t_{90})逐渐延长，硫化曲线的最高转矩(MH)不断提高，常温与高温(60 ℃)定伸应力均增加，耐磨性能得到有效提升。胶浆粘合性能方面，随着SBRL用量的增加，剥离强度逐渐降低；体式显微镜和SEM显示，随着SBRL比例的增加，试样剥离后纤维布表面附胶量逐渐减少，侧面反映了剥离强度下降的原因。

关键词：丁苯胶乳；水乳胶浆；硫化特性；力学性能；粘合
中图分类号：TQ330.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)09-0057-08

目前，我国生产普通V带帆布挂胶主要采用浸胶工艺，胶浆大部分使用汽油等溶剂制作油性胶浆。V带有2层包布，内层包布制作多采用压延法挂胶，外层包布为汽油、甲苯等有机溶剂浸渍，包布胶被溶解之后，将包布浸渍于其中来完成[1]，而这种汽油、甲苯等有机溶剂溶解包布胶之后所得的胶浆，就叫做汽油胶浆，也叫油性胶浆。汽油胶浆的特点是胶浆渗透好、质量稳定，但生产与储存过程中存在安全隐患，并且会污染环境[2]，对人体的中枢神经等也有一定的损害[3]。同时，近几年国际原油价格不断攀升，汽油价格一直处在高位，导致V带生产成本不断提高[4]。虽然部分企业使用了汽油回收装置，但由于能源消耗大、回收率不高，经济效益不明显。为了改善V带包布胶中汽油胶浆的使用现状，依据水性胶浆的理念，以水为分散体基体，通过添加各种表面活性剂，在混炼胶的基础上，来实现制成水胶浆的目的。水性胶浆没有安全隐患，储存安全，无污染，并且对人体健康无影响，所以水性胶浆受到了人们的广泛欢迎[5]。与常规的汽油胶浆相比，它具有安全、环保、节约能源、工艺稳定性好、成本低等优点。

本文摒弃传统有机溶剂溶解橡胶配制胶浆的方法，直接使用胶乳配制水乳胶浆，比传统油性胶浆环保安全，比水性胶浆制备方便简单。天然胶乳(NRL)具有较好的粘合性，干胶具有较好的力学性能，但是由于分子链上没有其他刚性基团，导致其制成胶浆定伸较低，耐磨性[6,7]较差，负载时变形量较大，而且在温度稍高的工作环境中可能会变软发粘不能单独应用。故本文采用丁苯胶乳(SBRL)以不同比例混合NRL制成水乳胶浆，研究了SBRL用量对共混胶力学性能的影响以及对水乳胶浆/涤棉复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

高氨NBRL(60%固含量)：市售级；SBRL(60%固含量)：牌号1502，市售级；80/20涤棉布：三力士

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0181
收稿日期：2023-10-15
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFD2301202)
通讯联系人：辛振祥，主要从事橡胶加工及优化和橡胶资源化循环利用研究，E-mail: xzx@qust.edu.cn

股份有限公司；硫磺、促进剂DM、氧化锌、白炭黑：市售级。

超声波细胞破碎机：Xinyi-800N，宁波新艺超声设备有限公司；开炼机：X(S)K-160，上海双翼橡塑机械有限公司；电动搅拌器：JJ-1A，常州天瑞仪器有限公司；热压平板硫化机：XLB-*500，湖州东方机械有限公司；冷压平板硫化机：XLB，青岛亚东机械集团有限公司；无转子硫化仪：MDR2000，美国Alpha公司；数字式厚度计：GT-313-AI，中国台湾高铁科技股份有限公司；气压式自动切片机：GT-7016-AR，中国台湾高铁科技股份有限公司；万能电子拉力试验机：Z005e，德国Zwick/Roell公司制造；DIN磨耗机：GT-7012-D，中国台湾高铁科技股份有限公司；数显式旋转黏度计；便携式数码显微镜：深圳一品呈科技有限公司；扫描电子显微镜：JSM-6700F，JEOL日本电子仪器公司。

1.2 试样制备

实验配方如Tab.1所示。

1.2.1 胶浆制备：按上述配方，先在NBRL与SBRL的共混胶乳中加入适量水稀释，后加入1 phr表面活性剂，搅拌15 min，将水性填料超声分散均匀后降温与其他水性配合剂共同加入到共混胶乳中，最后搅拌20 min得到水乳胶浆，水乳胶浆烘干后得到共混胶。

1.2.2 剥离测试试样的制备：取上述水乳胶浆一部分，将涤棉布浸渍到水乳胶浆中，每均匀浸渍1次，放入烘箱中100 ℃烘干，如此重复3次。彻底烘干之后，将浸渍布与缓冲胶共硫化制成布与胶剥离试样，将浸渍布与浸渍布重叠后与缓冲胶共硫化制成布与布剥离试样，然后将剥离试样剪成相应形状进行剥离测试。

1.2.3 老化条件：于70 ℃进行热空气老化72 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 硫化特性测试：按照国标GB/T 16584 —1996测试。测试温度为150 ℃。

1.3.2 力学性能测试：按照国标GB/T 528— 2008进行拉伸性能测试，拉伸速度为500 mm/min，测试温度为室温；按照国标GB/T 2792— 1998进行剥离强度测试，剥离速度为50 mm/min，测试温度为室温。

1.3.3 黏度测试：使用数显式旋转黏度计测试。测试温度为常温。

1.3.4 形貌表征：使用数码显微镜进行分析。测试平面为水平桌面；将剥离试样剥离后的附胶纤维布剪下一定大小，贴在导电胶带上，喷金后进行扫描电子显微镜分析，加速电压为5 kV。

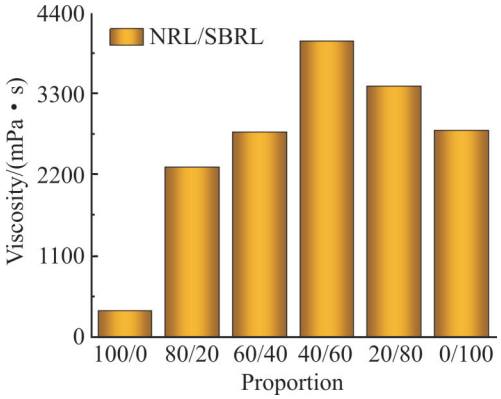


Fig. 1 Effect of NRL/SBRL on viscosity of composite slurry

2 结果与讨论

2.1 NRL/SBRL对水乳胶浆旋转黏度的影响

水乳胶浆的黏度对加工工艺有重要影响，胶浆的黏度越小，涤棉布浸润速度越快，但挂胶量会变小；胶浆的黏度越大，挂胶量越大，但涤棉布浸润速度会变慢，因此适宜的胶浆黏度至关重要。采用数显式旋转黏度计对水乳胶浆进行黏度测试，探索SBRL份数对胶浆黏度的影响。由Fig.1可知，NRL与SBRL并用时，随着SBRL在并用胶乳中比例增加，并用胶乳的黏度值先升高后降低，并用SBRL份

Tab. 1 SBRL variable basic recipe

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#
NRL	100	80	60	40	20	0
SBRL	0	20	40	60	80	100

note: latex concentration is 60%; other materials: 25 phr silica, 0.5 phr suspension agent, 0.5 phr accelerator DM, 2 phr ZnO, 1.5 phr sulfur

数为60 phr时黏度最大。这是因为并用初期,2种胶乳的界面积比例发生很大变化,当SBRL并用比例增加,SBRL表面的粒子很快以置换的方式迁移到NRL表面,同时NRL表面的稳定剂相对较缓慢地迁移到SBRL表面腾出的空位。在并用胶乳刚形成时,由于NRL吸附稳定剂的速度高于SBRL,从而NRL的稳定性增加,而SBRL的稳定性却比混合前低,随着SBRL份数的增加,共混胶乳的稳定性逐渐下降,使胶浆的黏度上升。但是随着SBRL份数的增加,此影响逐渐减弱,由于SBRL稳定性的降低,在整个并用胶乳中形成疏松的网络结构,所以表现为并用胶乳黏度的先增加后降低[8]。

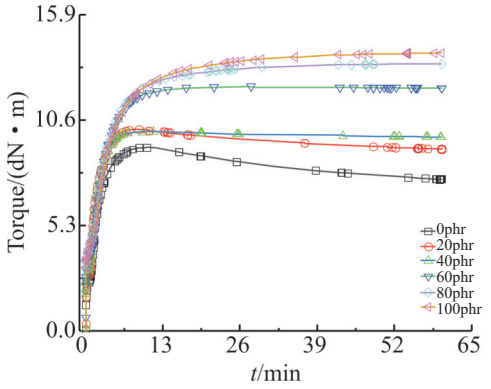


Fig. 2 Effect of SBRL/NRL on vulcanization curves of composite slurry

2.2 水乳胶浆的硫化特性

Fig.2和Tab.2分别为水乳胶浆的硫化曲线图和硫化特性的相关数据。由图表可知,随着SBRL含量的增加,硫化时间逐渐延长。这是因为SBRL中不饱和键较少,随着共混含量的增加,水乳胶浆不饱和化学键数量减少,从而硫化速度变慢,硫化时间变长。同时随着SBRL份数的增加,硫化曲线的MH与ML逐步增加,这是由于随着丁苯份数的增加,共混橡胶中刚性基团苯环的数量逐步增多,使得分子间作用力提高,最终使得橡胶扭矩得到提高。同时由MH-ML逐渐增大可知,随着SBRL份数的增加,胶料的模量也逐渐增大。

2.3 NRL/SBRL对水乳胶浆物理力学性能的影响

2.3.1 *常温物理力学性能*:Fig.3(a)和Fig.3(b)为水乳胶浆的硫化胶常温物理力学性能。由Fig.3可知,随着SBRL含量的增加水乳胶浆定伸应力逐渐增加,同时断裂伸长率也随着丁苯橡胶份数的增加呈现下降的趋势。这是因为丁苯橡胶中含有刚性基团苯环,所以随着丁苯橡胶份数的增加,苯环的数目增加,分子链的活动能力下降,从而定伸应力逐渐

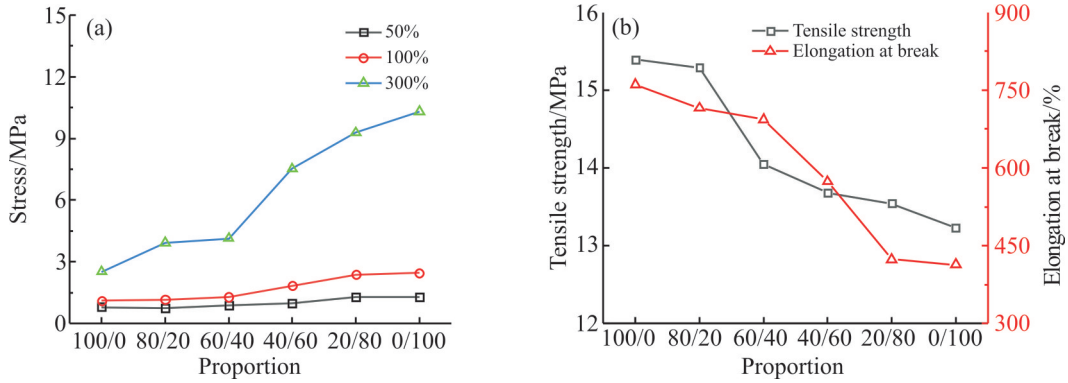


Fig. 3 Effect of NRL/SBRL on (a) tensile stress, (b) tensile strength and elongation at break of rubber at room temperature

Tab. 2 Vulcanization characteristics of SBRL/NRL composite slurry

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#
ML/(dN·m)	2.45	2.85	3.01	3.79	3.86	3.59
MH/(dN·m)	9.23	10.13	10.02	12.29	13.42	13.98
(MH−ML)/(dN·m)	6.78	7.28	7.01	8.5	9.56	10.39
t_{10}/min	0.97	0.82	0.83	1.29	1.17	1.04
t_{90}/min	4.97	4.25	4.36	7.36	11.50	14.77

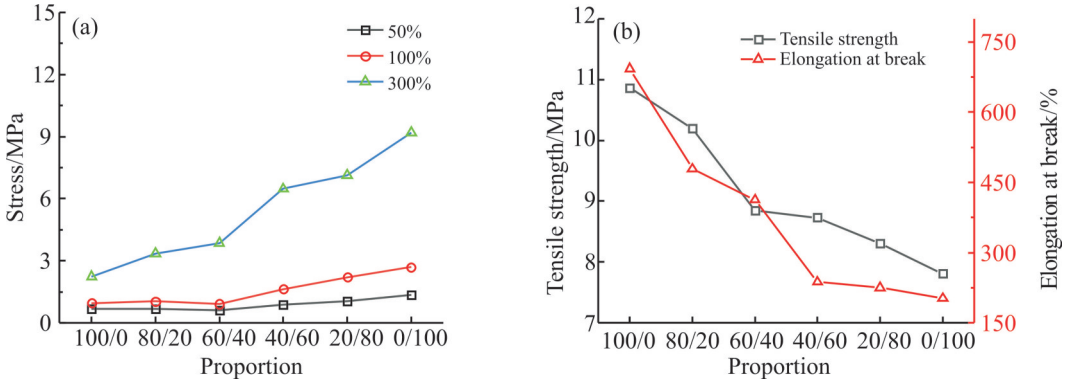


Fig. 4 Effect of NRL/SBRL on (a) tensile stress, (b) tensile strength and elongation at break of rubber at high temperature (60 ℃)

增加。同时由于天然橡胶在拉伸作用下会发生应力诱导结晶[9]，故天然橡胶本身具有自补强作用，但是丁苯橡胶是非自补强橡胶，故随着丁苯橡胶份数的增加拉伸强度呈现下降的趋势。同时，丁苯橡胶分子链中含有刚性基团苯环，分子链之间的空间位阻较大，从而分子链之间发生相对滑移的能力较弱，故随着丁苯橡胶份数的增加，硫化胶的拉断伸长率逐渐下降。

2.3.2 高温(60 ℃)物理力学性能：Fig.4(a)和Fig.4(b)为水乳胶浆的硫化胶高温物理力学性能。由Fig.4可知，与常温时的规律相似，随着SBRL含量的增加，水乳胶浆定伸应力逐渐增加，同时断裂伸长率呈现下降的趋势。这是因为丁苯橡胶中含有刚性基团苯环，所以随着丁苯橡胶份数的增加苯环的数目增加，从而定伸应力逐渐增加。同时，由于天然橡胶是自补强橡胶，而丁苯橡胶是非自补强橡胶，故拉伸强度随着丁苯橡胶份数的增加逐渐下降。并且丁苯橡胶分子链中含有大位阻刚性官能团苯环，从而分子链之间发生相对滑移的能力下降，故随着丁苯橡胶份数的增加硫化胶的断裂伸长率也逐渐下降。

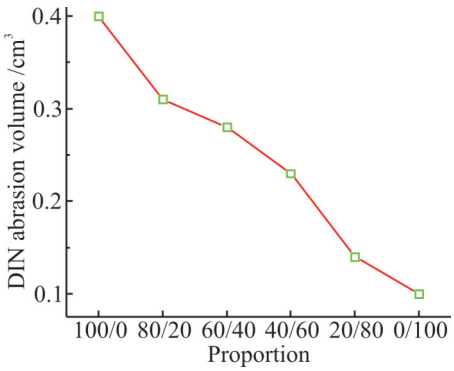


Fig. 5 Wear resistance of NRL/SBRL water latex paste

2.4 NRL/SBRL对水乳胶浆耐磨性的影响

Fig.5为水乳胶浆的DIN耐磨性能。由图可知，随着SBRL份数的增加，水乳胶浆的磨损体积逐渐减少，耐磨性呈现大幅度增强。这是因为聚合物基复合材料的磨损抗性取决于基体的硬度和韧性，SBR

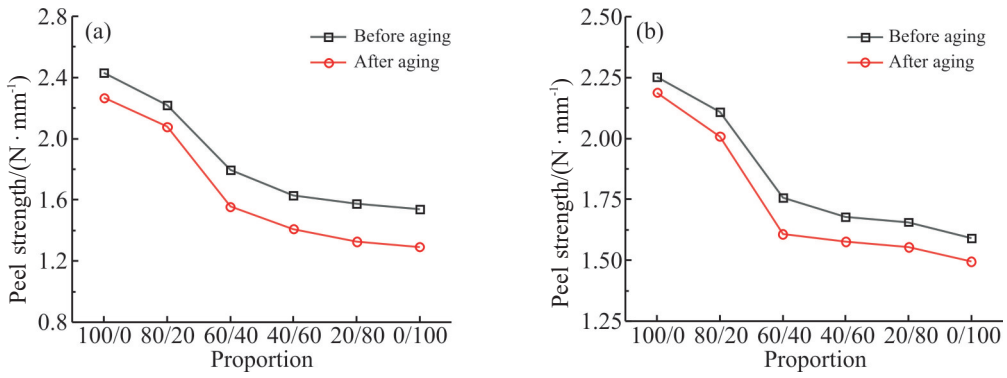


Fig. 6 Effect of NRL/SBRL on the adhesion of (a) fiber/rubber composites and buffer rubber adhesives, (b) fiber/rubber composites and fiber/rubber composites

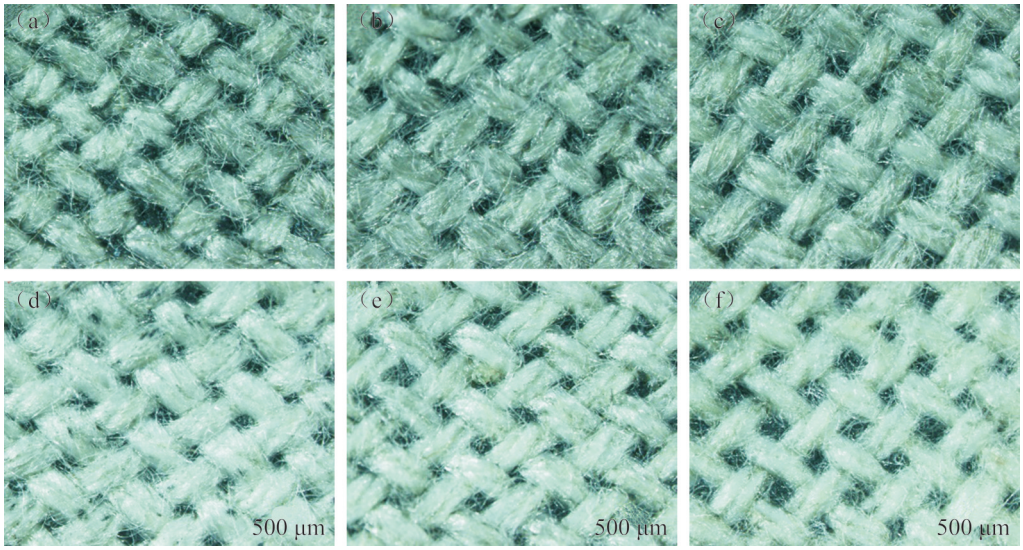


Fig. 7 Light microscopy images of (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 40/60, (e) 20/80 and (f) 0/100 NRL/SBRL strip specimens after stripping

耐磨性优于NR[10],故随着SBRL份数的增加水乳胶浆的耐磨性得到提高[11]。

2.5　NRL/SBRL对剥离强度的影响

采用180°剥离强度试验研究了纤维/橡胶复合材料的界面黏附性。Fig.6(a)和Fig.6(b)分别为NRL/SBRL对纤维复合材料与基体胶及NRL/SBRL对纤维复合材料与纤维复合材料剥离强度的影响。

由图可以看出,随着SBRL含量的增加,老化前后橡胶纤维复合材料与缓冲胶及橡胶纤维复合材料与橡胶纤维复合材料的剥离强度呈现逐渐下降的趋势。这是因为NRL黏度较高,SBRL黏度较低[12,13],随着SBRL份数增加,剥离试样剥离时发生破坏的位置逐步发生在胶浆与纤维的粘合界面处,而不是橡胶基体处,故随着SBRL份数增加剥离强度也随之下降。剥离强度是评估V带性能的一个重要指标,目前国家标准要求剥离强度需大于2.0 N/mm(国标GB/T1171-2017),本文少量的并用SBRL时仍然可以达到国家标准,本文配制的水乳胶浆剥离强度可以达到2.42 N/mm,传统油性胶浆剥离强度可以达到2.67 N/mm[14],虽然性能有略微的下降,但仍符合国家标准能够达到生产要求,而且成本更低更加环保安全。

2.6　剥离样剥离后的微观形态

Fig.7为不同共混比的NRL/SBRL复合材料的剥离试样剥离后的体式显微镜宏观图片。从图中可以看出,随着丁苯橡胶份数的增加,纤维布的颜色逐渐光亮,这是因为随着丁苯胶浆份数的增加,胶浆与纤维在界面处的相互作用变小,剥离试样剥离时,破坏位置发生在复合材料界面粘合层处附胶量减少所致。这也就解释了丁苯份数越多剥离强度越低的原因。

为了进一步研究水乳胶浆在纤维表面吸附的微观状态,本文对不同共混比的NRL/SBRL复合材料的剥离试样进行了SEM分析。Fig.8为不同共混比的NRL/SBRL复合材料的剥离试样剥离后的SEM照片。从图中可以更加清晰地看出,随着SBRL份数的增加纤维表面的附胶量逐渐减少,100PhrSBRL配方纤维表面附胶量几乎为0。反映出随着SBRL份数的增加剥离强度下降的原因,是因为随着SBRL份数的增加,剥离试样在剥离时破坏位置发生在纤维布与胶浆的界面粘合层,而不是发生在橡胶基体处[15]。

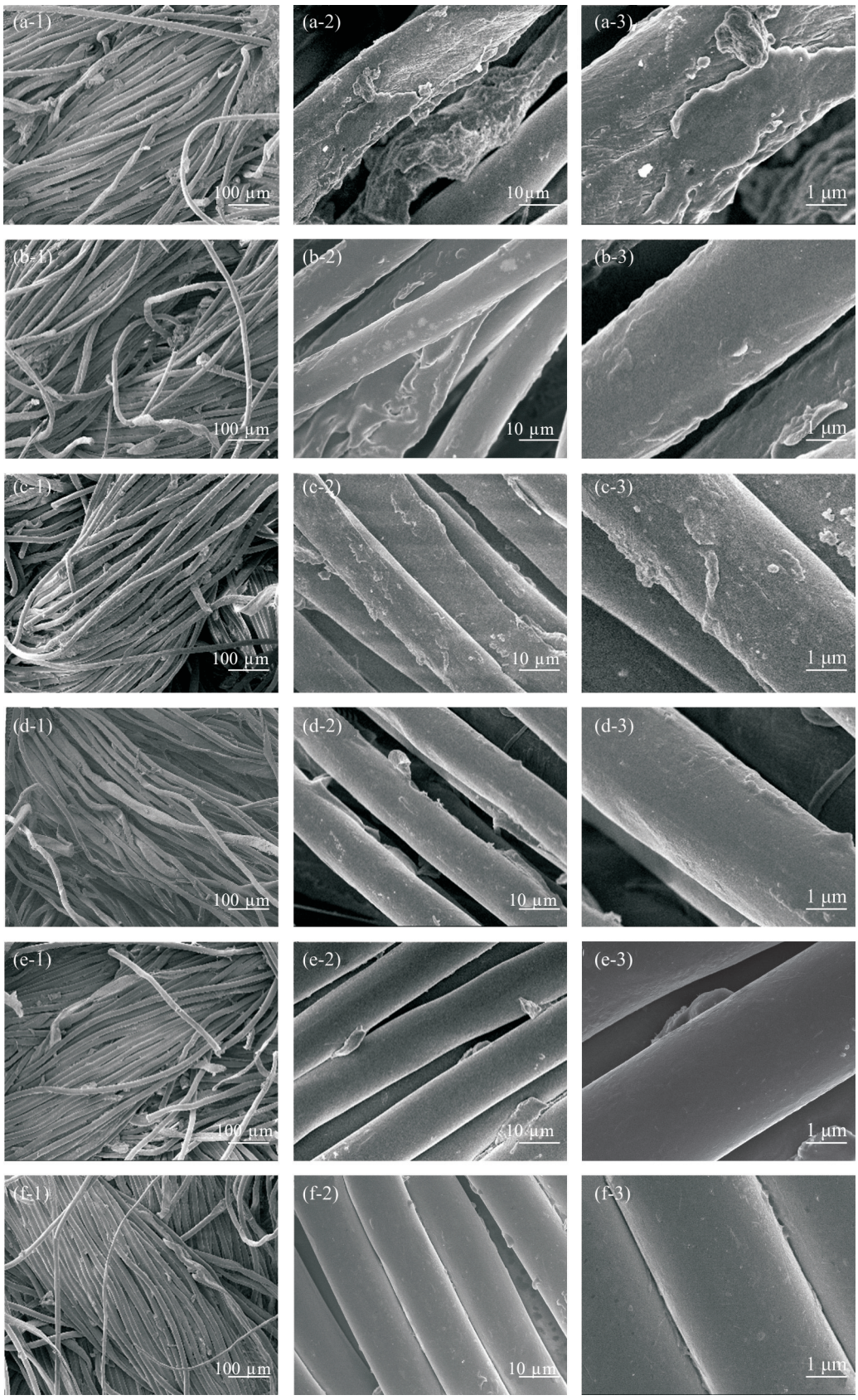


Fig. 8 SEM images of (a)100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 40/60, (e) 20/80, (f) 0/100 NRL/SBRL strip specimens after stripping

3　结论

本文通过湿法共混的方式制备的水乳胶浆具有安全、环保、成本低、产品质量稳定等优点,并利用其制备了橡胶/纤维复合材料。本文采用SBRL有效地提升了胶浆的定伸应力、耐磨性能,可用于改善水乳胶浆制成包布胶的耐磨性与耐久性。随着SBRL用量的提高,水乳胶浆黏度先上升后下降,黏度过高导致胶浆不稳定不易挂胶,黏度过低挂胶效率低。随着SBRL份数增加,共混胶MH逐步增加,t_{90}逐渐延长。此外,SBRL用量较低时不会大幅度降低剥离强度,并用20 phr SBRL仍然符合国标GB/T1171-2017达到生产要求,NRL/SBRL最适配比为80/20。

参考文献:

[1] 薛斌, 邓涛. CR用量对NR/SBR/CR共混胶力学性能及水性胶浆附着力的影响[J]. 橡塑技术与装备,2020, 46(9): 43-46.
Xue B, Deng T. Effect of CR dosage on mechanical properties and adhesion of water-based glue blend of NR/SBR/CR blend[J]. Rubber and Plastic Technology and Equipment, 2020, 46(9): 43-46.

[2] Okamoto K, Nakagawa M, Ichikawa T, *et al*. Induced fire hazards by gasoline spills[J]. Fire Safety Journal, 2020, 28: 103-112.

[3] Ekpenyong C E, Asuquo A E. Recent advances in occupational and environmental health hazards of workers exposed to gasoline compounds[J]. International Journal of Occupational Medicine Environmental Health, 2017, 30: 1-26.

[4] Kilian L, Zhou X. Oil prices, gasoline prices, and inflation expectations[J]. Journal of Applied Econometrics, 2022, 37: 867-881.

[5] 薛斌. V带包布胶及胶浆的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
Xue B. Study on the preparation and properties of V-belt cloth glue and glue[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.

[6] 战艳虎, 伍金奎, 闫宁, 等. 超声分散制备天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑/碳纳米管纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(1): 130-134.
Zhan Y H, Wu J K, Yan N, *et al*. Preparation of natural rubber/styrene-butadiene rubber/carbon black/carbon nanotubes nanocomposites through ultrasonic dispersion[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(1): 130-134.

[7] Sirisinha C, Sae-oui P, Suchiva K, *et al*. Properties of tire tread compounds based on functionalized styrene butadiene rubber and functionalized natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48696.

[8] 廖小雪, 王倩, 谭海生, 等. 天然胶乳与丁苯胶乳并用胶乳的性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12): 124-126.
Liao X X, Wang Q, Tan H S, *et al*. Study on the performance of natural rubber latex and styrene-butadiene latex combined with latex[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(12): 124-126.

[9] Varkey J T , Augustine S , Groeninckx G, *et al*. Morphology and mechanical and viscoelastic properties of natural rubber and styrene butadiene rubber latex blends[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2015, 38: 2189-2211.

[10] 姜良朋, 尹仟慧, 付菁菁, 等. 丁苯橡胶对竹粉/高密度聚乙烯复合材料冲蚀磨损特性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1):119-126.
Jiang L P, Yin Q H, Fu J J, *et al*. Effect of styrene-butadiene rubber on erosion and wear characteristics of bamboo powder/high-density polyethylene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2023, 39(1): 119-126.

[11] Tangudom P, Thongsang S, Sombatsompop N. Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene – butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers[J]. Materials & Design, 2014, 53: 856-864.

[12] 汪乐东. 环氧天然橡胶在天然橡胶配方中的粘合增进剂作用[J]. 现代橡胶技术, 2022(1): 15-22.
Wang L D. The role of epoxy natural rubber as an adhesion enhancer in the formulation of natural rubber[J]. Modern Rubber Technology, 2022(1): 15-22.

[13] Oter M K B. Epoxidised natural rubber as adhesion promoter in natural rubber based compounds[J]. Journal of Rubber Research, 2020, 23: 333-341.

[14] 刘焕民. 水乳胶浆在V带中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2006(22): 10-12.
Liu H M. Application of water latex paste in V-belt[J]. Rubber Science and Technology Market, 2006(22): 10-12.

[15] Zhang B, Chen S, Wang W, *et al*. Polyester (PET) fabrics coated with environmentally friendly adhesive and its interface structure and adhesive properties with rubber[J]. Composites Science and Technology, 2020, 195: 108171.

Effect of SBR Dosage on Mechanical Properties of NR/SBR Blend and Adhesion with Polyester Cotton Cloth

Dawei Zhou, Zhanfeng Hou, Jianqiao Liu, Zhenxiang Xin

(*College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: In this study, natural latex (NRL)/styrene-butadiene latex (SBRL) water latex paste was prepared by replacing the traditional oily rubber paste preparation method with green and environmentally friendly water latex slurry, and the viscosity of the slurry, vulcanization characteristics of the blended rubber after drying, mechanical properties at room temperature and high temperature and wear resistance were determined. At the same time, NR/SBR/polyester cotton composites were prepared with glue, the peeling strength of the composites was determined, and the influence of SBR dosage on the properties of the composites was studied by combination with bulk microscopy, SEM and other characterization methods. The results show that in terms of slurry, with the increase of SBRL dosage, the viscosity of the slurry first increases and then decreases. The positive vulcanization time (t_{90}) of the blended rubber is gradually extended, the maximum torque (MH) of vulcanization curve is increased, the constant tensile stress at room temperature and high temperature (60 ℃) is increased, and the wear resistance is effectively improved. In terms of adhesive adhesion, the peeling strength gradually decreases with the increase of SBRL dosage. Bulk microscopy and SEM show that with the increase of SBRL ratio, the amount of adhesive attached to the surface of fiber cloth after peeling of the specimens gradually decreases, and the reason for the decline in peeling strength is reflected in the side.

Keyword: styrene-butadiene latex; water latex slurry; vulcanization characteristics; mechanical properties; gluing