

应用理论

液体聚异戊二烯橡胶对天然橡胶/反式聚异戊二烯橡胶并用胶性能的影响

刘欢欢, 庞松, 于洋, 吴友平*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究液体聚异戊二烯橡胶(LIR-50)用量对未填充和填充填料的天然橡胶(NR)/反式聚异戊二烯橡胶(TPI)(并用比85/15)并用胶硫化特性、结晶性、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明: NR/TPI并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 随着LIR-50用量的增大而延长, 且加工流动性变好; 在NR/TPI并用胶中TPI的结晶受到抑制, LIR-50用量对NR/TPI并用胶的结晶性影响不大; 随着LIR-50用量的增大, NR/TPI并用胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度及储能模量减小; 加入3份LIR-50的NR/TPI并用胶的撕裂强度最大、综合物理性能较好; LIR-50加入对NR/TPI并用胶的耐磨性能、抗湿滑性能以及滚动阻力基本无影响。

关键词: 液体聚异戊二烯橡胶; 天然橡胶; 反式聚异戊二烯橡胶; 硫化特性; 结晶性; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.3/.9; TQ332.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)09-0659-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0659



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

反式聚异戊二烯橡胶(TPI)^[1-2]与天然橡胶(NR)^[3]具有相同的单体单元(聚异戊二烯), 因此二者具有良好的热力学相容性。然而两者分子链的构型截然相反, 分子链的活动性有很大的差异, NR分子为顺式-1,4结构, 各结构单元的2个亚甲基(-CH₂-)在双键键轴的同侧, 因而NR在常温下是柔软的弹性体; TPI分子为反式-1,4结构, 各结构单元的2个-CH₂-在双键键轴的异侧, 分子链更为规整, 因而TPI在常温下会发生结晶, 表现出近乎硬质塑料的性质。研究^[4-13]发现, NR/TPI并用胶的耐磨性能、耐热氧老化性能、抗裂纹扩展性能以及动态力学性能较NR胶料提高。但试验观察发现, NR/TPI并用胶(混炼胶)停放过程中TPI相会发生明显的结晶, 这会导致并用胶发硬。另一方面, TPI会抑制NR的拉伸诱导结晶, 造成NR/

TPI并用胶的物理性能较NR胶料下降。

液体聚异戊二烯橡胶(LIR)是一种以异戊二烯为单体聚合而成的低相对分子质量的液体聚合物, 常温下呈粘稠状, 具有流动性。LIR大量双键的存在使其可以参与硫化, 可在不降低胶料的综合性能基础上提高胶料的加工流动性、降低加工能耗、改善填料分散效果^[14-19]。

基于LIR-50同时含有与NR相同的结构单元(LIR-50的顺式-1,4结构含量为70.8%)和与TPI相同的结构单元(LIR-50的反式-1,4结构含量为24.4%)^[16], 本工作以NR/TPI并用胶为基体, 研究LIR-50用量对未填充和填充填料的NR/TPI并用胶硫化特性、结晶性、物理性能和动态力学性能的影响, 以为LIR-50在NR/TPI并用胎面胶中的应用提供参考。

作者简介: 刘欢欢(1998—), 男, 河南南阳人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶并用及轮胎配方的研究。

*通信联系人(wuyp@mail.buct.edu.cn)

引用本文: 刘欢欢, 庞松, 于洋, 等. 液体聚异戊二烯橡胶对天然橡胶/反式聚异戊二烯橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 659-666.

Citation: LIU Huanhuan, PANG Song, YU Yang, et al. Effect of LIR on properties of NR/TPI blends[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 659-666.

1 实验

1.1 原材料

NR, SCR10, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; TPI, 青岛第派新材有限公司产品; LIR-50, 日本可乐丽公司产品; 炭黑N134, 天津亿博瑞化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号VN₃, 青岛德固赛化学有限公司产品; 偶联剂Si69和其余助剂, 市售工业品。

1.2 配方

1.2.1 未填充填料的胶料

NR 85, TPI 15, LIR-50 3, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 3, 促进剂 1.7, 硫黄 1.2。

1.2.2 填充填料的胶料

NR 85, TPI 15, LIR-50 变量, 炭黑N134和白炭黑 52, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 3, 促进剂 1.5, 硫黄 1.2, 偶联剂Si69和其他 1.2。

其中, LIR-50用量分别为0, 3, 5, 7份。

1.3 主要仪器与设备

300 mL RM-200C型密炼机, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品; X(S)K-160型开炼机和YS-25型压缩疲劳试验机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; XLB-D 350×350型平板硫化机, 北京环峰化工机械实验厂产品; M-3000A型无转子硫化仪、MV-3000VS型门尼粘度仪和AI-7000S1型电子拉力机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; D8 ADVANCE型X射线衍射(XRD)仪, 德国布鲁克AXS有限公司产品; STARe System型差示扫描量热(DSC)仪, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品; VA 3000型动态热机械分析(DMA)仪, 法国01 dB-Mettravib公司产品; LF-NMR型低场核磁共振交联密度仪, 苏州纽迈分析仪器股份有限公司产品; XY-1型邵氏A型硬度计, 上海化工机械四厂产品; RPA 2000型橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; MZ-4061型阿克隆磨耗试验机, 江苏明珠试验机械有限公司产品; S-4800型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 未填充填料的混炼胶制备

采用2段工艺制备未填充填料的混炼胶。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为100

℃, 转子转速为60 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 先加入生胶和LIR-50, 待转矩平稳后依次加入氧化锌、硬脂酸和防老剂, 充分混合后排胶。二段混炼在开炼机上进行, 将一段混炼胶薄通后包辊, 依次加入促进剂和硫黄, 混匀后割胶并打三角包, 胶料薄通5—6次, 调整辊距, 出片。

1.4.2 填充填料的混炼胶制备

采用2段工艺制备填充填料的混炼胶。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为100℃, 转子转速为60 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 依次加入生胶、LIR-50、炭黑、白炭黑和偶联剂, 在150℃下混炼5 min后排胶。二段混炼在开炼机上进行, 将一段混炼胶薄通后包辊, 依次加入硬脂酸、氧化锌和促进剂, 割胶并打三角包, 待胶料混匀后加入硫黄, 薄通5—6次, 调整辊距, 出片。

1.4.3 硫化胶制备

混炼胶室温停放24 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为140℃/15 MPa×20 min。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性。采用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996进行测试, 测试条件: 140℃×40 min。

(2) XRD分析。采用XRD仪进行XRD分析, 测试条件: 衍射角度(2θ)范围 5°~30°, 2θ变化速率 5°·min⁻¹。

(3) DSC分析。采用DSC仪进行DSC分析(氮气气氛), 未填充填料硫化胶的测试条件: 温度 -70~90℃, 升温速率 10℃·min⁻¹; 填充填料硫化胶的测试条件: 温度 -80~90℃, 升温速率 10℃·min⁻¹。

(4) 门尼粘度。采用门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2016进行测试。

(5) 物理性能。交联密度采用低场核磁共振交联密度仪进行测试, 测试温度为80℃; 邵尔A型硬度采用邵氏A型硬度计按照GB/T 6031—2017进行测试; 拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力机分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试。

(6) RPA分析: 采用RPA仪进行RPA分析, 测试条件: 温度 60℃, 频率 10 Hz, 应变 0.28%~42%。

(7) 动态力学性能: 采用DMA仪进行测试(拉伸模式), 未填充填料硫化胶的测试条件: 动应变 0.1%, 频率 10 Hz, 升温速率 3 °C · min⁻¹, 温度 -80~80 °C; 填充填料硫化胶的测试条件: 定应变 0.3%, 动应变 0.1%, 频率 10 Hz, 升温速率 3 °C · min⁻¹, 温度 -80~80 °C。

(8) 耐磨性能。采用阿克隆磨耗试验机按照 GB/T 1689—2014 进行测试。

(9) 磨耗表面形貌。采用 SEM 观察磨耗试样的表面形貌。

(10) 压缩疲劳生热性能。采用压缩疲劳试验机按照 GB/T 1687.3—2016 进行测试, 测试条件: 温度 55 °C, 负荷 1.01 MPa, 冲程 4.45 mm, 预热时间 30 min, 试验时间 25 min。

2 结果与讨论

2.1 未填充填料的NR/TPI并用胶的性能

2.1.1 混炼胶的硫化特性

未填充填料的并用胶的硫化特性见表1。本研究并用胶的编号中, U表示未填充填料; F表示填充填料; N表示NR, T表示TPI; L表示LIR-50, 数字表示LIR-50用量(份), 如UNTL0为未填充填料和LIR-50用量为0的NR/TPI并用胶。

从表1可以看出, NR混炼胶(UNL3)和TPI混炼胶(UTL3)的 t_{10} 和 t_{90} 差别不大, 因此NR与TPI并用时, 可实现共硫化。因TPI为反式结构, 其分子链排列规整, 故其混炼胶的 F_{max} 比NR胶料(UNL3)大。与LIR-50用量为0的UNTL0相比, LIR-50用量为3份的UNTL3的 t_{10} 有所延长, 加工安全性提高; UNTL3的 $t_{90} - t_{10}$ 有所缩短和 $F_{max} - F_L$ 有所减

表1 未填充填料的NR/TPI并用胶的硫化特性
Tab. 1 Vulcanization characteristics of NR/TPI blends without fillers

项 目	NR/TPI并用胶			
	UTL3	UNL3	UNTL0	UNTL3
t_{10}/min	8.59	9.34	10.32	12.05
t_{90}/min	19.10	18.23	19.51	20.18
$t_{90} - t_{10}/\text{min}$	10.51	8.89	9.19	8.13
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	0.24	0.29	0.20	0.31
$F_{max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.24	5.68	5.98	5.80
$F_{max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.00	5.39	5.78	5.49

小, 即硫化速率小幅提高和交联密度小幅减小。

2.1.2 NR/TPI硫化胶的结晶性

未填充填料的NR/TPI并用胶的XRD谱和DSC曲线分别如图1和2所示。

从图1可以看出: TPI硫化胶(UTL3)的谱线存在2个结晶特征峰; UNTL3和UNTL0的谱线与NR硫化胶(UNL3)相似, 坡度较缓, 这表明NR分子链破坏了TPI分子链的规整性, 导致TPI的结晶性受到抑制, 且UNTL3和UNTL0的弹性体特征与UNL3相同, 即加入3份LIR-50对NR/TPI并用胶的结晶性并无显著影响。

从图2可以看出, TPI硫化胶(UTL3)的结晶熔融温度(T_m)为32.8 °C, 熔融焓(ΔH)为-13.1 J · g⁻¹, UNTL0和UNTL3的DSC曲线与UNL3一样平缓, 未出现结晶熔融峰, 这与XRD分析结果一致。因此, NR/TPI并用比为85/15时, 并用胶中

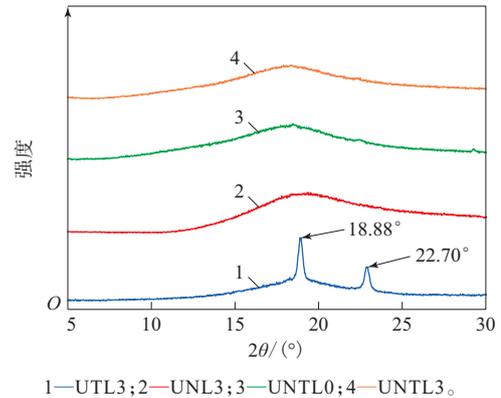


图1 未填充填料的NR/TPI并用胶的XRD谱
Fig. 1 XRD spectra of NR/TPI blends without fillers

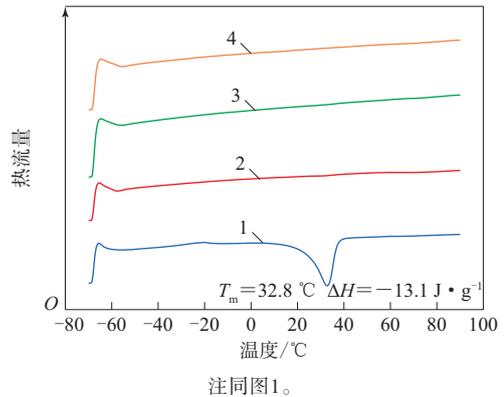


图2 未填充填料的NR/TPI并用胶的DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of NR/TPI blends without fillers

TPI未发生结晶,且LIR-50用量对NR/TPI并用胶的结晶性影响不大。

2.1.3 硫化胶的相容性

未填充填料的NR/TPI并用胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示。

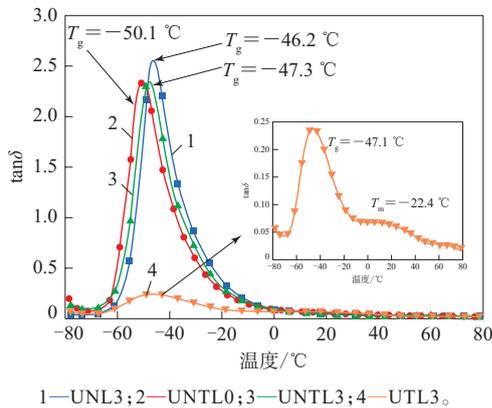


图3 未填充填料的NR/TPI并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 3 The $\tan\delta$ -temperature curves of NR/TPI blends without fillers

从图3可以看出, TPI硫化胶(UTL3)的 $\tan\delta$ 明显小于NR硫化胶(UNL3),这是因为TPI结晶限制了分子链运动。从UTL3的放大图可以看出, UTL3出现2个 $\tan\delta$ 峰,分别对应玻璃化温度(T_g , $-47.1\text{ }^\circ\text{C}$)以及 T_m ($22.4\text{ }^\circ\text{C}$),即TPI硫化胶与NR硫化胶的 T_g ($-46.2\text{ }^\circ\text{C}$)相差不大,表明TPI和NR具有良好的热力学相容性^[4]。UNTL3的 $\tan\delta$ 峰位置与UNL3和UTL3接近,这说明NR, TPI和LIR-50三者相容性良好。此外,由于LIR-50中除了1,4-结构异戊二烯外还含有少量的空间位阻更大的3,4-结构异戊二烯^[20],因此其 T_g 相对要高于NR和TPI,故LIR-50用量为3份的UNTL3的 T_g 较LIR-50用量为0的UNTL0向高温偏移。

2.2 填充填料的NR/TPI并用胶的性能

2.2.1 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

填充填料的NR/TPI并用胶的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

从表2可以看出:随着LIR-50用量的增大, NR/TPI并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 略有延长,硫化速率有所降低,这是由于LIR-50参与硫化,消耗了部分硫磺;NR/TPI并用胶的 F_{\max} 和 $F_{\max}-F_L$ 减小,这是因为LIR-50起到增塑作用,其增大了橡胶分子链的

表2 填充填料的NR/TPI并用胶的门尼粘度和硫化特性
Tab. 2 Mooney viscosities and vulcanization characteristics of NR/TPI blends with fillers

项 目	NR/TPI并用胶			
	FNTL0	FNTL3	FNTL5	FNTL7
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	31	31	25	20
硫化仪数据				
t_{10}/min	5.39	5.59	6.15	6.17
t_{90}/min	11.29	11.51	12.35	12.37
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	5.90	5.92	6.20	6.20
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.63	1.63	1.68	1.48
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.35	13.71	13.05	11.88
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.72	12.08	11.37	10.40

间距,减小了橡胶分子间的作用力,因而并用胶的硫化速率降低,交联密度减小。

从表2还可以看出,随着LIR-50用量的增大, NR/TPI并用胶的门尼粘度逐渐减小,这也验证了LIR-50起到增塑作用。

2.2.2 硫化胶的结晶性

填充填料的NR/TPI并用胶的XRD谱和DSC曲线如图4和5所示。

从图4和5可以看出,与未填充填料的NR/TPI并用胶的谱线相比,填充填料的NR/TPI并用胶的谱线相一致,均无结晶特征峰,同时无结晶熔融峰,说明NR/TPI并用胶中TPI的结晶受到抑制,且加入不同用量的LIR-50对胶料的结晶性并无影响。

从图5还可以看出,随着LIR-50用量的增大, NR/TPI并用胶的 T_g 向低温偏移,这是因为加入LIR-50增加了橡胶基体的流动性,同时引入了更多的分子链末端,提高了分子链的活动能力。

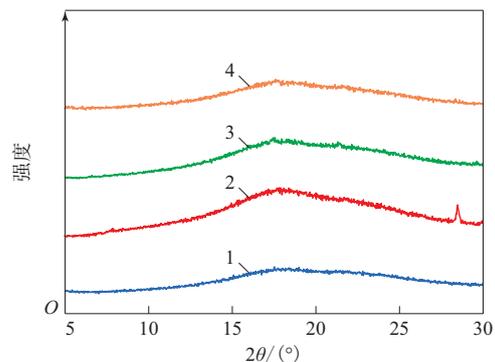
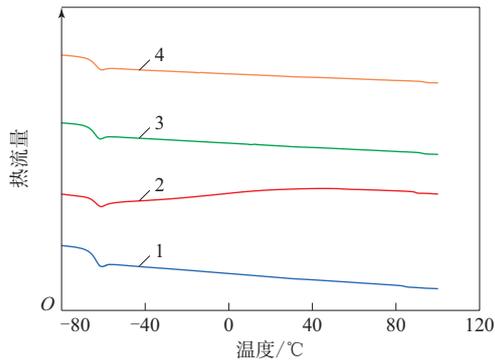


图4 填充填料的NR/TPI并用胶的XRD谱
Fig. 4 XRD spectra of NR/TPI blends with fillers



注同图4。

图5 填充填料的NR/TPI并用胶的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of NR/TPI blends with fillers

2.2.3 物理性能

填充填料的NR/TPI并用胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:随着LIR-50用量的增大, NR/TPI并用胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力和拉伸强度呈减小趋势, LIR-50用量为3份的并用胶的撕裂强度达到最大;加入LIR-50后NR/TPI并用胶的拉断伸长率增大,这主要归因于并用胶的交

联密度减小。

总体上看,加入3份LIR-50的NR/TPI并用胶具有良好的物理性能。

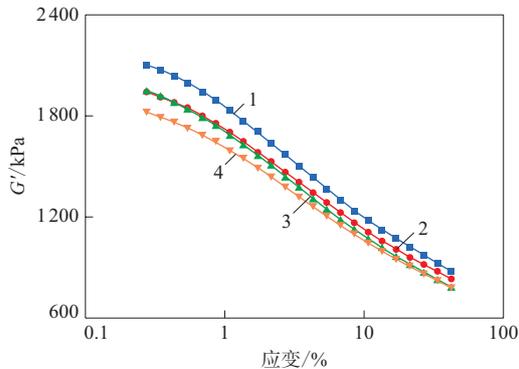
2.2.4 RPA分析

填充填料的胶料的储能模量(G')随应变的增大呈下降趋势的非线性响应,通常称为Payne效应^[21]。以 $\Delta G' = G'(\text{应变}0.28\%) - G'(\text{应变}42\%)$ 表征Payne效应的强弱,一般认为 $\Delta G'$ 越大,填料分散性越差,填料网络结构越强,胶料的Payne效应越强,而 $\Delta G'$ 越小,填料分散性越好,填料网络结构越弱,胶料的Payne效应越弱。填充填料的NR/TPI并用胶的 G' -应变曲线和 $\tan\delta$ -应变曲线分别如图6和7所示。

从图6可以看出,随着LIR-50用量的增大, NR/TPI并用胶的 $\Delta G'$ 减小,这可以归结于2个原因:一是LIR-50起到增塑作用,对橡胶基体发挥增塑作用;二是LIR-50可以增大填料与填料之间的相对移动性,使填料能够均匀地在橡胶中分散^[15]。

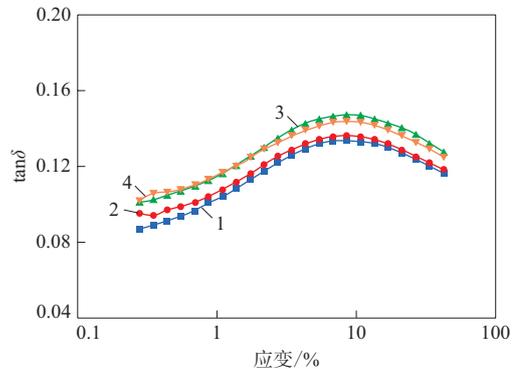
表3 填充填料的NR/TPI并用胶的物理性能
Tab. 3 Physical properties of NR/TPI blends with fillers

项 目	NR/TPI并用胶			
	FNTL0	FNTL3	FNTL5	FNTL7
交联密度 $\times 10^4 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.43	1.35	1.26	1.28
邵尔A型硬度/度	64	63	63	61
100%定伸应力/MPa	2.2 \pm 0.04	2.2 \pm 0.06	2.0 \pm 0.05	2.2 \pm 0.2
300%定伸应力/MPa	12.6 \pm 0.2	12.3 \pm 0.3	11.5 \pm 0.3	11.6 \pm 0.7
拉伸强度/MPa	29.1 \pm 1.3	29.0 \pm 0.7	28.9 \pm 0.6	28.3 \pm 0.7
拉断伸长率/%	556 \pm 19	578 \pm 22	601 \pm 13	592 \pm 18
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	132.9 \pm 9.7	135.0 \pm 12.6	132.0 \pm 9.9	110.2 \pm 6.1



注同图4。

图6 填充填料的NR/TPI并用胶的 G' -应变曲线
Fig. 6 The G' -strain curves of NR/TPI blends with fillers



注同图4。

图7 填充填料的NR/TPI并用胶的 $\tan\delta$ -应变曲线
Fig. 7 The $\tan\delta$ -strain curves of NR/TPI blends with fillers

从图7可以看出,与LIR-50用量为0的NR/TPI并用胶相比,加入LIR-50的NR/TPI并用胶的 $\tan\delta$ 增大,其中加入3份LIR-50的并用胶的 $\tan\delta$ 较小,生热低。

2.2.5 动态力学性能分析

填充填料的NR/TPI并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图8所示,其0和60℃时的 $\tan\delta$ 如表4所示。

从图8可以看出,随着LIR-50用量的增大,NR/

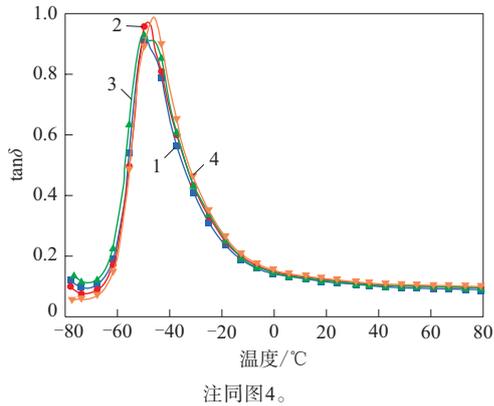
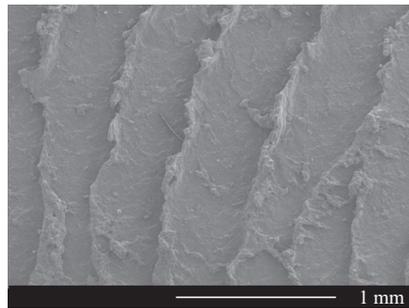
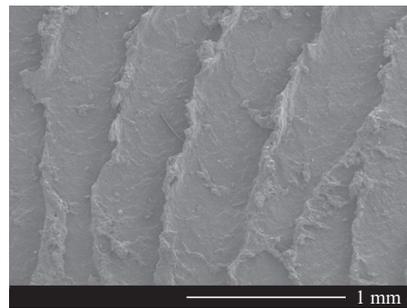


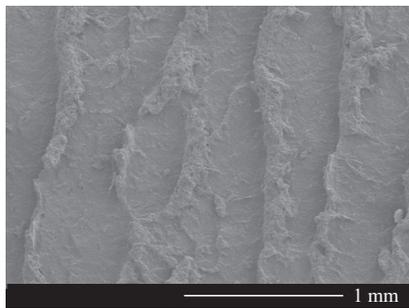
图8 填充填料的NR/TPI并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 8 The $\tan\delta$ -temperature curves of NR/TPI blends with fillers



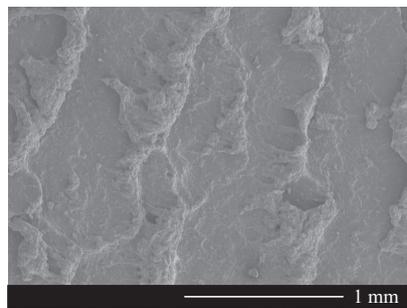
(a) FNTL0



(b) FNTL3



(c) FNTL5



(d) FNTL7

图9 填充填料的NR/TPI并用胶的磨耗表面的SEM照片

Fig. 9 SEM photos of wear surfaces of NR/TPI blends with fillers

表4 不同温度下填充填料的NR/TPI并用胶的 $\tan\delta$

Tab. 4 The $\tan\delta$ at 0 and 60 °C of NR/TPI blends with fillers

项 目	NR/TPI并用胶			
	FNTL0	FNTL3	FNTL5	NTL7
0 °C时 $\tan\delta$	0.14	0.15	0.15	0.15
60 °C时 $\tan\delta$	0.09	0.10	0.10	0.10

TPI并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线变化不大,几乎重合。

从表4可以看出,加入LIR-50后,0和60℃时的 $\tan\delta$ 无明显变化,表明LIR-50用量增大对NR/TPI并用胶的抗湿滑性能和滚动阻力基本无影响。

2.2.6 耐磨性能和压缩疲劳生热性能

填充填料的NR/TPI并用胶的耐磨性能和压缩疲劳生热性能如表5所示,磨耗表面的微观形貌如图9所示。

表5 填充填料的NR/TPI并用胶的耐磨性能和压缩疲劳生热性能

Tab. 5 Wear resistances and compression fatigue heat-up properties of NR/TPI blends with fillers

项 目	NR/TPI并用胶			
	FNTL0	FNTL3	FNTL5	FNTL7
阿克隆磨耗量/cm ³	0.263	0.268	0.275	0.280
压缩疲劳温升/°C	29.1	31.1	36.9	33.0
压缩永久变形/%	9.1	10.9	12.5	10.5

从表5可以看出:随着LIR-50用量的增大,NR/TPI并用胶的阿克隆磨耗量增大,耐磨性能变差,这是由于LIR-50的增塑作用导致并用胶的邵尔A型硬度以及300%定伸应力减小,但整体上磨耗量变化微小;NR/TPI并用胶的压缩疲劳温升先升高后降低,压缩永久变形先增大后减小,这是因为LIR-50的相对分子质量小,当其用量较小时,其在并用胶的交联网络中引入了更多的自由末端,分子链内摩擦增大;当其用量较大时,其增塑作用占主导^[22-23]。整体来看,加入3份LIR-50对NR/TPI并用胶的耐磨性能和压缩疲劳生热性能影响较小。

从图9可以看出,NR/TPI并用胶的磨耗表面均出现明显与摩擦方向平行的山脊状条纹,随着LIR-50用量的增大,并用胶变软,在外力的作用下其起的山脊状条纹变得平缓。

3 结论

(1) 随着LIR-50用量的增大,NR/TPI并用胶的门尼粘度和交联密度减小, t_{10} 和 t_{90} 延长,且加工流动性变好。

(2) 在NR/TPI并用胶中TPI的结晶受到抑制,LIR-50用量对NR/TPI并用胶的结晶性影响不大。

(3) 随着LIR-50用量的增大,NR/TPI并用胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力和拉伸强度减小;加入3份LIR-50的并用胶的撕裂强度最大,综合物理性能较好。

(4) 随着LIR-50用量的增大,NR/TPI并用胶的 G' 减小,这表明LIR-50对橡胶基体发挥了增塑作用。

(5) LIR-50的加入对NR/TPI并用胶的耐磨性能、抗湿滑性能以及滚动阻力基本无影响。

参考文献:

- [1] SONG J S, HUANG B C, YU D S. Progress of synthesis and application of trans-1,4-polyisoprene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(1): 81-89.
- [2] XU J R, WOODWARD A E. Quantitative investigation of the amorphous and crystalline components in trans-1,4-polyisoprene from solution[J]. Macromolecules, 1988, 21(1): 83-89.
- [3] YAMASHITA S, TAKAHASHI S. Molecular mechanisms of natural rubber biosynthesis[J]. Annual Review of Biochemistry, 2020, 89(1): 821-851.
- [4] 张伟,王睿,高爱林,等. 杜仲胶、本体法TPI(反式-1,4-聚异戊二烯)、溶液法TPI共混改性天然橡胶的性能分析[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(1): 78-84.
ZHANG W, WANG R, GAO A L, et al. Analysis of properties of modified natural rubber by eucommia ulmoides, bulk polymerized-TPI and solution polymerized TPI[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(1): 78-84.
- [5] BOOCHATHUM P, PRAJUDTAK W. Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their blends: Cure characteristics and crosslink distribution[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(3): 417-427.
- [6] BOOCHATHUM P, CHIEWNAWIN S. Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their blends: Crystallization characteristics and properties[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(3): 429-434.
- [7] 付文,苏绍昌,王丽. 偶联剂Si69改性白炭黑补强天然橡胶/反式聚异戊二烯并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 436-440.
FU W, SU S C, WANG L. Properties of coupling agent Si69 modified silica reinforced NR/TPI blends[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(4): 436-440.
- [8] QU L L, HUANG G S, NIE Y J, et al. Strain-induced crystallization behavior of natural rubber and trans-1,4-polyisoprene crosslinked blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3): 1346-1354.
- [9] BABOO M, DIXIT M, SHARMA K, et al. The structure and thermomechanical properties of blends of trans-polyisoprene with cis-polyisoprene[J]. International Journal of Polymeric Materials & Polymeric Biomaterials, 2009, 58(12): 636-646.
- [10] 付丙秀,庄涛,周丽玲. NR/TPI并用胶硫化体系的研究[J]. 橡胶科技市场, 2009, 7(15): 10-14.
FU B X, ZHUNG T, ZHOU L L. Study on curing systems of NR/TPI blends[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2009, 7(15): 10-14.
- [11] 鞠龙生,赵伟松. 新型异戊橡胶用量对并用胶性能的影响[J]. 橡塑资源利用, 2016(4): 6-9.
JU L S, ZHAO W S. Influence of the amount of new isoprene rubber on the properties of blends[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2016(4): 6-9.
- [12] 庞松,刘欢欢,于洋,等. 高速高载下天然橡胶-反式聚异戊二烯橡胶复合材料的耐磨性[J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2581-2592.
PANG S, LIU H H, YU Y, et al. Wear resistance of natural rubber-trans-polyisoprene rubber composites under high loads and high speeds[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2581-2592.
- [13] 张跃发,邵华锋,王日国,等. 白炭黑补强天然橡胶/高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业,

- 2019, 66(4): 270-274.
ZHANG Y F, SHAO H F, WANG R G, et al. Properties of silica reinforced NR/TBIR blends[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(4): 270-274.
- [14] LI Z G, REN W T, CHEN H, et al. Effect of liquid isoprene rubber on dynamic mechanical properties of emulsion polymerized styrene/butadiene rubber vulcanizates[J]. Polymer International, 2012, 61(4): 531-538.
- [15] 李倩倩, 赵素合, 张兴英, 等. 反应性液体异戊二烯橡胶增塑丁苯橡胶的性能[J]. 橡胶工业, 2014, 61(1): 5-11.
LI Q Q, ZHAO S H, ZHANG X Y, et al. Study on properties of SBR compound plasticized by reactive liquid isoprene rubber[J]. China Rubber Industry, 2014, 61(1): 5-11.
- [16] 王文玉, 董瑞宝, 李志波, 等. 液体低分子聚异戊二烯改性丁腈橡胶发泡材料[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3230-3234.
WANG W Y, DONG R B, LI Z B, et al. Liquid low molecular polyisoprene modified nitrile rubber foaming materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8): 3230-3234.
- [17] 苏忠魁, 陈晓丽, 侯红霞, 等. 新型液体聚异戊二烯橡胶的合成及结构表征[J]. 山东化工, 2018, 47(12): 35-37.
SU Z K, CHEN X L, HOU H X, et al. Synthesis and structural characterization of novel liquid polyisoprene rubber[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(12): 35-37.
- [18] 董瑞宝, 李志波, 王文玉, 等. 低分子量聚异戊二烯液体橡胶的结构表征及燃烧特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 76-79, 85.
DONG R B, LI Z B, WANG W Y, et al. Structural characterization and combustion characteristics of low molecular weight polyisoprene liquid rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 76-79, 85.
- [19] REN Y Q, ZHAO S H, YAO Q, et al. Effects of plasticizers on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber and synthetic polyisoprene[J]. RSC Advances, 2015, 5(15): 11317-11324.
- [20] 贾志欣, 杜明亮, 郭宝春, 等. 液体聚异戊二烯的结构表征[J]. 合成材料老化与应用, 2005, 34(4): 23-26.
JIA Z X, DU M L, GUO B C, et al. Structure characterization of liquid polyisoprene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2005, 34(4): 23-26.
- [21] YANG R Q, SONG Y H, ZHENG Q. Payne effect of silica-filled styrene-butadiene rubber[J]. Polymer, 2017, 116: 304-313.
- [22] 任月庆, 赵素合, 张兴英. 反应型增塑剂液体异戊二烯分子量对合成异戊橡胶的结构与性能影响[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41(18): 50-56.
REN Y Q, ZHAO S H, ZHANG X Y. Effect of reactive plasticizer liquid isoprene molecular weight on structure and properties of synthetic isoprene rubber[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2015, 41(18): 50-56.
- [23] 王小萍, 韩莲, 贾德民, 等. 液体聚异戊二烯对天然橡胶/环氧化天然橡胶共混物结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 102-105.
WANG X P, HAN L, JIA D M, et al. Effect of LIR on structure and property of NR/ENR blend[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(3): 102-105.

收稿日期: 2022-03-16

Effect of LIR on Properties of NR/TPI Blends

LIU Huanhuan, PANG Song, YU Yang, WU Youping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of the amount of liquid polyisoprene rubber (LIR-50) on the vulcanization characteristics, crystallinity, physical properties and dynamic mechanical properties of the unfilled and filled NR/TPI (85/15 of blend ratio) blends were studied. The results showed that, the t_{10} and t_{90} of the NR/TPI blends were extended with the increase of the amount of LIR-50, and the processing fluidity became better. The crystallization of TPI in the NR/TPI blend was inhibited, and the amount of LIR-50 had little effect on the crystallinity of the NR/TPI blends. With the increase of the amount of LIR-50, the Shore A hardness, tensile stress at 300% elongation, tensile strength and storage modulus of the NR/TPI blends decreased. The NR/TPI blends with 3 phr LIR-50 had the largest tear strength and better comprehensive physical properties. The addition of LIR-50 had little effect on the wear resistance, wet skid resistance and rolling resistance of the NR/TPI blends.

Key words: LIR; NR; TPI; vulcanization characteristics; crystallinity; physical property; dynamic mechanical property