

应用理论

天然橡胶/反式-1,4-聚异戊二烯并用胶的制备及性能研究

祝欣欣¹, 玄璐佳¹, 崔凯文¹, 桂红星², 王洪振^{1,2*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 海口 571101)

摘要: 制备减震制品用天然橡胶(NR)/反式1,4-聚异戊二烯(TPI)并用胶,并研究天然TPI(杜仲胶和古塔波胶)和合成TPI(牌号TPI-28, TPI-58, TPI-80)对NR/TPI并用胶性能的影响。结果表明:合成TPI的结晶度高于天然TPI;天然TPI和合成TPI对NR/TPI混炼胶的加工安全性和硫化速率的影响十分微小;与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力提高,回弹值增大,压缩永久变形减小,阻尼性能提高,动态生热降低,耐热空气老化性能改善,耐疲劳性能显著提高,尤其是NR/TPI-28硫化胶的六级屈挠龟裂疲劳次数和伸张疲劳次数分别达到100万和近200万。NR/TPI并用胶可显著延长减震制品的使用寿命。

关键词: 反式-1,4-聚异戊二烯;天然橡胶;微晶结构;阻尼性能;耐疲劳性能

中图分类号: TQ333.3;TQ332.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)03-0183-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.03.0183



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是应用最广的通用橡胶,其主要成分为顺式-1,4-聚异戊二烯^[1]。NR具有优异的物理性能和加工性能,因此广泛应用于汽车轮胎、减震制品、密封圈和健身器材等中。NR基本满足了减震制品对高弹性、低生热和耐磨等需求,但是NR的耐动态疲劳性能和耐热老化性能较差,无法满足减震制品日益增高的动态使用需求,因此通常对NR进行改性以延长减震制品的使用寿命。

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)是NR的同分异构体,具有分子链含有碳-碳双键、柔顺及反式结构有序三大特征^[2-4],其中分子反式结构有序决定了TPI易结晶,常温下呈硬质塑料态,但因TPI分子链中具备柔性链段结构,因此其通过适度交联抑制结晶可使其成为弹性体。这种弹性体具有滞后损失小、生热低和阻碍裂纹形成等特性,又因

碳-碳双键的存在决定了其可与NR共硫化,故NR/TPI并用胶广泛应用于减震制品^[5-6]。目前TPI主要有两种来源:一种是生物TPI,从杜仲树和古塔波树的皮、叶和种子等中提取^[4],其中杜仲树是我国特有的植物资源,古塔波树则来自于东南亚热带雨林;另一种是合成TPI,目前的制备方法有本体聚合和溶液聚合。天然TPI与合成TPI的化学组成和结构基本一致,但是在反式结构含量、相对分子质量及其分布、杂质种类及含量等方面仍存在细微差异,导致天然TPI与合成TPI的结晶度和宏观物理性能不同。

目前对于TPI改性NR的基础研究和应用探索越来越多^[7-9],但关于天然TPI与合成TPI之间的微观差异以及二者与NR并用胶的宏观性能差异的研究尚不全面。本工作选取杜仲胶(EUG)和古塔波

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD2301204)

作者简介: 祝欣欣(1997—),女,山东济南人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶绿色加工的研究。

*通信联系人(qustwhz@163.com)

引用本文: 祝欣欣,玄璐佳,崔凯文,等.天然橡胶/反式-1,4-聚异戊二烯并用胶的制备及性能研究[J].橡胶工业,2024,71(3):183-190.

Citation: ZHU Xinxin, XUAN Lujia, CUI Kaiwen, et al. Preparation and properties of NR/TPI blends[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(3): 183-190.

胶(NGP)2种天然TPI及3种门尼粘度不同的合成TPI来改性NR,从TPI的结晶度和门尼粘度入手,研究减震制品用NR/TPI并用胶的性能,着重分析其耐疲劳性能的差异。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCRWF,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;EUG,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为102,山东贝隆杜仲生物工程有限公司产品;NGP,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为43,印度尼西亚产品;合成TPI,牌号分别为TPI-28,TPI-58和TPI-80,门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为28,58和80,青岛竣翔科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XSM-500型橡塑密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;VC-150T-3-FTMO-3-RT型平板硫化机,佳鑫电子科技(深圳)有限公司产品;204F1型差示扫描量热(DSC)仪和242型动态力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品;MV-2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-GS-MB型邵尔硬度计、GT-7042-RE型回弹试验机和GT-7011-DHD型屈挠疲劳试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;AT-7000S型Zwick拉力试验机,德国Zwick Roell公司产品;MZ-4003B型橡胶立式疲劳试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;GT-7012-AB型恒温老化箱,高特威尔检测仪器有限公司产品。

1.3 配方

NR胶料配方(用量/份):NR 100,炭黑N330 30,白炭黑1165MP 20,偶联剂Si69 2,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂4010NA 2,硫黄 1.5,促进剂TBBS 1.5。

NR/TPI并用胶配方:除NR/TPI(配方1—5分别为EUG,NGP,TPI-28,TPI-58和TPI-80)并用比(用量/份)为85/15外,其余组分及用量同NR胶料配方。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼

将NR置于两辊开炼机上塑炼,塑炼完毕后塑炼胶在室温下存放备用。

一段混炼工艺:将密炼机的密炼室初始温度和转子转速分别调整为85℃和80 r·min⁻¹,待密炼机的初始条件稳定后依次加入NR塑炼胶和TPI,混炼约1 min;加入氧化锌、硬脂酸和防老剂4010NA,混炼约3 min;加入炭黑N330、偶联剂Si69和白炭黑1165MP,混炼约5.5 min;在145~150℃下排胶。

二段混炼工艺:将一段混炼胶、促进剂TBBS和硫黄在开炼机(辊温50℃)上进行二段混炼,左右割刀各3次,待胶料混炼均匀后调节辊距为0.2 mm,打三角包4次后调节辊距至1.5~2 mm,下片。

1.4.2 硫化

混炼胶置于室温下停放16 h后采用无转子硫化仪测试其硫化曲线(测试温度为160℃),得到 t_{90} ,再在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) DSC分析。按照GB/T 29611—2013《生橡胶 玻璃化转变温度的测定 差示扫描量热法(DSC)》测试结晶度,测试温度范围为0~120℃,氮气气氛,升温速率为10℃·min⁻¹。

(2) 门尼粘度按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测试。

(3) 硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

(4) 物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第一部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试(哑铃状试样),撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形

试样), 拉伸速率均为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 回弹值按照 GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试。

(5) 压缩永久变形按照 GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分: 在常温及高温条件下》进行测试。

(6) 动态力学性能采用 DMA 仪按照 GB/T 9870.1—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定》进行测试, 测试温度为 $-80 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 频率为 3 Hz 。

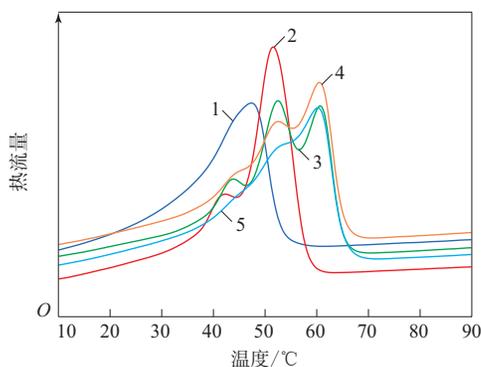
(7) 耐疲劳性能。耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能分别按照 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定 (德墨西亚型)》和 GB/T 1688—2008《硫化橡胶 伸张疲劳的测定》进行测试。

(8) 耐热空气老化性能按照 GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试, 老化条件为 $100 \text{ }^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TPI 的 DSC 分析

TPI 的 DSC 曲线见图 1。



1—EUG; 2—NGP; 3—TPI-28; 4—TPI-58; 5—TPI-80。

图1 TPI 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of TPI

由图 1 可知, 3 种合成 TPI 均呈现 3 个熔融吸热峰, 分别在 $42, 52$ 和 $62 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 对应 β, α 和 γ 晶型。天然 TPI 存在 α 和 β 晶型, 因此理论上应该存在 2 个熔融吸热峰, NGP 在 42 和 $52 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在 2 个熔融吸热峰, 即存在 2 种晶型, 并且以 α 晶型为主; 但 EUG 只有 1 个在 $48 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的熔融吸热峰, 究其原因, EUG 的门尼粘度较大, 随着温度的升高, α 晶型逐

渐增多, 熔融吸热峰宽逐渐增大, β 晶型遭到破坏, β 晶型含量逐渐减小。

由图 1 计算得到的 5 种 TPI 的结晶度见表 1, ΔH 为所测 TPI 的熔融焓, ΔH_0 为完全结晶 TPI 的熔融焓, 为 $12.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1 TPI 的结晶度
Tab. 1 Crystallinities of TPI

项 目	EUG	NGP	TPI-28	TPI-58	TPI-80
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	3.969	4.446	4.828	4.750	4.728
结晶度 ¹⁾ /%	31.25	35.00	38.02	37.40	37.23

注: 1) 结晶度 = $(\Delta H / \Delta H_0) \times 100\%$ 。

从表 1 可以看出, 3 种合成 TPI 的结晶度均比天然 TPI 的结晶度高, 这是由于天然 TPI 中反式-1,4-结构含量小于合成 TPI, 并且合成 TPI 中含有可以作为成核剂的催化剂残渣, 促进了晶核合成, 导致结晶度提高。除此之外, 合成 TPI 的结晶度随着门尼粘度的不同而呈现规律性变化, 这说明 TPI 的结晶度与门尼粘度有关, 门尼粘度过高, 分子间作用力较大, 分子链段运动受限, 分子链便无法通过链段运动排列到晶格中去, 因此门尼粘度最高的 EUG 结晶度最低, 门尼粘度最低的 TPI-28 的结晶度最高。

2.2 NR/TPI 并用胶的性能

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

NR 和 NR/TPI 混炼胶的门尼粘度和硫化特性见表 2。

从表 2 可以看出, NR 并用 TPI 后, NR/TPI 混炼胶的门尼粘度的变化与 TPI 自身的门尼粘度相关, 配方 2 混炼胶的门尼粘度大于配方 1 混炼胶, 配方 3—5 混炼胶的门尼粘度依次增大, 这是由于 EUG 的门尼粘度大于 NGP, 而 TPI-28, TPI-58 和 TPI-80

表 2 NR 和 NR/TPI 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

Tab. 2 Mooney viscosities and vulcanization characteristics of NR and NR/TPI compounds

项 目	NR 混炼胶	NR/TPI 混炼胶				
		配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
门尼粘度 [ML (1+4) 100 $^\circ\text{C}$]	51	69	50	55	65	68
硫化仪数据 (160 $^\circ\text{C}$)						
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.62	2.16	1.62	1.80	2.15	2.25
$F_{\text{max}} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	16.15	17.89	17.29	16.57	17.69	17.90
$F_{\text{max}} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	14.53	15.73	15.67	14.77	15.54	15.65
t_{s1} / min	1.99	1.82	1.78	1.97	1.91	1.88
t_{90} / min	5.19	4.90	4.53	5.22	5.16	5.02

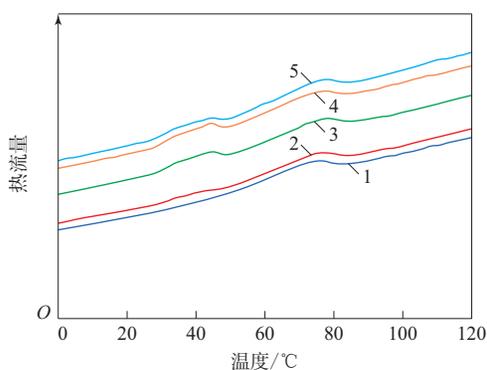
的门尼粘度依次增大。

从表2还可以看出,NR并用TPI后,NR/TPI混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 没有显著变化,这是由于TPI的结晶度和门尼粘度并不影响硫化体系,因此不同品种的TPI对NR/TPI并用胶的加工安全性和硫化速率的影响十分微小。相较于NR混炼胶,5种NR/TPI混炼胶的 F_L 有不同程度的增大,其中NR/TPI-80混炼胶的 F_L 最大,流动性最差,NR/EUG混炼胶次之,这是由于TPI-80和EUG分子反式结构有序性高、分子链结构规整,常温存放中极易结晶,导致混炼胶中残留有微晶结构,妨碍了胶料流动,导致胶料的流动性变差,并且TPI-80和EUG本身的高门尼粘度导致NR/TPI-80和NR/EUG混炼胶的门尼粘度较高,流动性差;5种NR/TPI混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 有不同程度增大,NR/EUG混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 最大,这是由于 $F_{max}-F_L$ 表征硫化胶的交联密度,主要取决于硫化体系,而混炼胶中残存的微晶结构在并用胶中充当了物理交联点,因此NR/TPI硫化胶的交联密度均有提高。需要注意的是,虽然EUG的结晶度最低,但是NR/EUG混炼胶的门尼粘度最高,这在于NR与EUG分子链之间相互缠结形成自身的物理交联点,因此NR/EUG硫化胶的交联密度也最高,表现为NR/EUG混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 最大。

2.2.2 DSC分析

NR/TPI硫化胶的DSC曲线见图2。

由图2可知,5种NR/TPI硫化胶均有微弱的熔融吸热峰,这说明硫化过程虽然破坏了TPI的结



1—配方1;2—配方2;3—配方3;4—配方4;5—配方5。

图2 NR/TPI硫化胶的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of NR/TPI vulcanizates

晶,但是仍有部分未被完全融化的微晶残留在硫化胶中。

2.2.3 物理性能

NR和NR/TPI硫化胶的物理性能见表3。

表3 NR和NR/TPI硫化胶的物理性能

Tab.3 Physical properties of NR and NR/TPI vulcanizates

项 目	NR硫化胶	NR/TPI硫化胶				
		配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
邵尔A型硬度/度	61	63	63	65	64	64
100%定伸应力/ MPa	1.95	2.30	2.05	2.50	2.06	2.13
拉伸强度/MPa	27.05	25.73	25.75	23.93	25.88	24.05
拉断伸长率/%	623	595	590	496	603	558
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	95	73	60	57	62	57
回弹值/%	64	68	66	68	66	67

从表3可以看出,与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力提高,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均降低,回弹值增大。究其原因:一方面是由于NR在自补强性和凝胶的贡献下,其本身的拉伸性能比TPI更优异;另一方面,在常温测试条件下,TPI是结晶性塑料,而NR属于高弹性橡胶,两者构型完全不同,因此共混时会出现一定的缺陷,易产生应力集中,影响橡胶分子链的应力传递和NR与TPI的界面间相互作用,使NR/TPI硫化胶的整个三维硫化网络无法均匀承载外力,导致NR/TPI硫化胶的拉伸强度和撕裂强度降低。另外,由于TPI的结晶性,NR/TPI硫化胶内残留的微晶结构起到了补强的作用,导致NR/TPI硫化胶的硬度和100%定伸应力提高。NR/TPI硫化胶的回弹值增大,表明其弹性提高,有利于振动传递,增强其在减震制品中的应用优势。在5种NR/TPI硫化胶中,NR/TPI-28硫化胶的结晶度最高,因此其拉伸强度和拉断伸长率最低,硬度和100%定伸应力最高。

2.2.4 压缩永久变形

硫化胶的压缩永久变形是表征其减震性能的一个重要指标,其受恢复能力的支配,影响硫化胶恢复能力的因素主要有弹性和网状结构等。NR和NR/TPI硫化胶的压缩永久变形见图3。

由图3可知,与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的压缩永久变形减小,其中NR/EUG和NR/TPI-

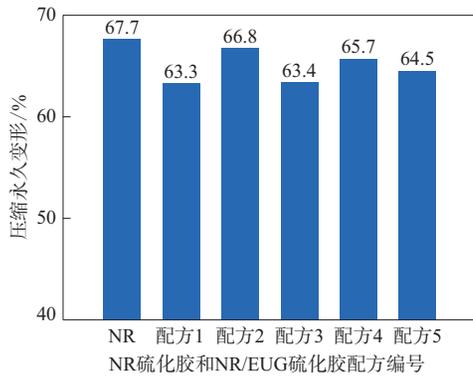


图3 NR和NR/TPI硫化胶的压缩永久变形

Fig. 3 Compression sets of NR and NR/TPI vulcanizates

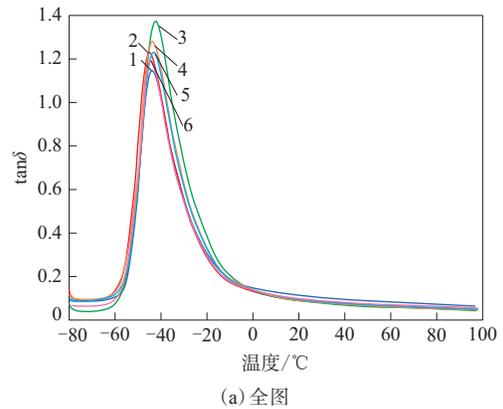
28硫化胶的压缩永久变形较小。分析认为:TPI属于结晶型橡胶,分子链呈反式有序结构,动态力学损耗小,因此NR/TPI硫化胶的储能模量高,压缩永久变形小;此外,NR/TPI硫化胶中残存的微晶结构作为物理交联点,提高了交联密度,从而减小了压缩永久变形;而NR/EUG和NR/TPI-28硫化胶的门尼粘度和交联密度均较高,因此弹性较高,压缩永久变形较小。

2.2.5 阻尼性能

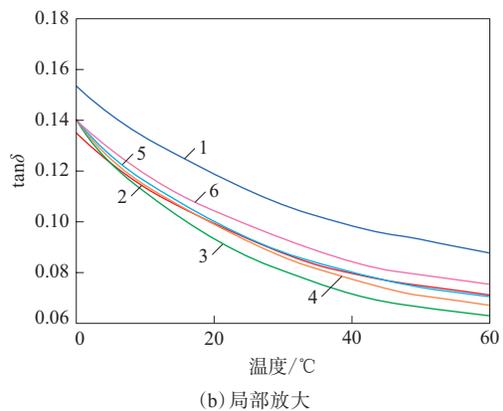
橡胶材料将外界施加的一部分振动能转化为热能散失的过程称之为阻尼,橡胶材料的阻尼性能可以通过DMA中的损耗因子($\tan\delta$)峰值来表征。NR和NR/TPI硫化胶的DMA曲线见图4。

由图4可知,NR/TPI硫化胶的DMA曲线只呈现出1个损耗峰,这说明NR与TPI的相容性较好。另外,对于聚合物结晶性与阻尼性能之间的关系,理论上认为,结晶会使聚合物中的自由体积减小,聚合物分子链段难以运动,不利于聚合物阻尼,但在实际测试中,NR/TPI硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值比NR硫化胶大。分析认为,NR/TPI硫化胶的微晶阻碍了橡胶分子链的运动,增大了橡胶分子链的运动内摩擦力,因此NR/TPI硫化胶的损耗模量和 $\tan\delta$ 峰值增大,阻尼效果优异,NR/TPI并用胶适用于阻尼减震制品^[10-15]。

从图4还可以看出,在玻璃化温度以上,随着温度的升高,5种NR/TPI硫化胶的 $\tan\delta$ 均减小,说明NR/TPI硫化胶的动态疲劳生热降低,这是由于TPI分子反式结构有序程度高,滞后损失小,且结晶度随着温度的升高而逐渐降低,体系的形态结构逐渐稳固、紧密,橡胶分子链运动摩擦时产生



(a) 全图



(b) 局部放大

1—NR硫化胶;NR/TPI硫化胶;2—配方1,3—配方2,4—配方3,5—配方4,6—配方5。

图4 NR和NR/TPI硫化胶的DMA曲线

Fig. 4 DMA curves of NR and NR/TPI vulcanizates

的内耗减小,生热降低。

通常,硫化胶60 °C时的 $\tan\delta$ 值可以表征滚动阻力和生热。与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶60 °C时的 $\tan\delta$ 明显减小,因此NR与TPI并用可降低硫化胶的滚动阻力和动态生热,NR/TPI并用胶适用于减震制品。

2.2.6 耐疲劳性能

NR和NR/TPI硫化胶的耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能见图5。

由图5可知,与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的耐屈挠疲劳和耐伸张疲劳性能均显著提高。NR/TPI硫化胶的六级屈挠龟裂疲劳次数均超过26万,其中NR/TPI-28硫化胶的六级屈挠龟裂疲劳次数更是达到100万以上,是NR硫化胶的5倍以上;NR/TPI硫化胶的耐伸张疲劳次数均在100万以上,NR/TPI-28硫化胶达到近200万,是NR硫化

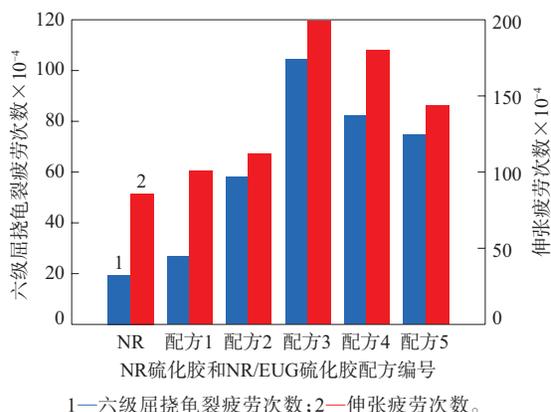


图5 NR和NR/TPI硫化胶的耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能

Fig. 5 Flexing fatigue resistance and tensile fatigue resistance of NR and NR/TPI vulcanizates

胶的2倍以上。分析认为, NR/TPI硫化胶中残留的微晶结构是使其耐疲劳性能显著改善的主要原因包括以下几个方面: (1) 微晶结构的强度和硬度高于非晶区, 起到承载外力的作用, 使得裂纹在遇到微晶结构时停止增长或拐弯; (2) 微晶结构充当物理交联点, 使得硫化胶的三维网状网络更加紧密稳固, 能够更加均匀分散周期性应力, 有效阻止屈挠过程中裂纹的形成和增长; (3) 微晶结构通过受热熔融的方式吸收外界周期性的外力产生的摩擦热能, 降低硫化胶内部的温度, 改善热老化效应, 从而提升硫化胶的耐疲劳性能; (4) TPI分子反式结构有序程度高, 这些有序结构的存在会阻碍初级裂纹的引发与生长, 并进一步产生裂纹支化, 裂纹支化能够在很大程度上加强能量耗散^[2, 16-20]。

在5种NR/TPI硫化胶中, 相较于2种天然TPI, 3种合成TPI对并用胶的耐疲劳性能改善效果较好, 其中NR/TPI-28硫化胶的微晶含量最大, 微晶结构的作用发挥最充分, NR/TPI-28硫化胶的耐疲劳性能最优异。

2.2.7 耐热空气老化性能

NR和NR/TPI硫化胶100 °C × 24 h热空气老化前后的100%定伸应力和拉伸强度分别见图6和7。

从图6可以看出, 热空气老化后, NR硫化胶和5种NR/TPI硫化胶的100%定伸应力均呈提高趋势。分析认为, 在100 °C的老化条件下, 硫化胶内部残留的微晶结构受热熔融, 硫化胶进一步交

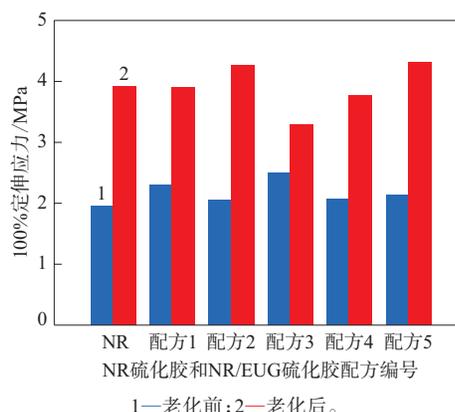
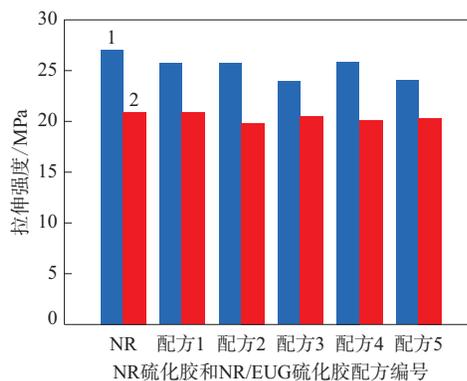


图6 NR和NR/TPI硫化胶热空气老化前后的定伸应力

Fig. 6 Moduli at 100% elongation of NR and NR/TPI vulcanizates before and after heat air aging



注同图6。

图7 NR和NR/TPI硫化胶热空气老化前后的拉伸强度

Fig. 7 Tensile strengths of NR and NR/TPI vulcanizates before and after heat air aging

联, 三维网络结构更加紧密, 橡胶分子链滑移进一步受限, 形变更困难, 因此硫化胶100%定伸应力提高。

从图7可以看出, 热空气老化后, NR硫化胶和5种NR/TPI硫化胶的拉伸强度明显下降, 这是由于NR和TPI分子中均含有大量不饱和双键, 极易发生自由基连锁反应, 从而致使硫化胶发生热氧老化。与NR硫化胶相比, 5种NR/TPI硫化胶的拉伸强度保持率明显提高, 即NR/TPI并用胶有利于改善减震制品的耐热空气老化性能。分析认为: TPI中残存的微晶抑制了橡胶分子对空气中氧的敏感性, 从而提高了硫化胶的耐热氧老化性能; 此外, 微晶的存在增大了硫化胶的交联密度, 增强了硫化网络的均匀性, 使硫化胶不易受到氧的攻击而发生橡胶分子断链的老化现象。

3 结论

(1) 合成TPI的结晶度均高于天然TPI,且合成TPI的结晶度随着门尼粘度的升高逐渐降低,TPI-28的结晶度最高,为38.02%;2种天然TPI中,EUG的门尼粘度较高,结晶度较低,为31.25%。

(2) 天然TPI和合成TPI均对NR/TPI混炼胶的加工安全性和硫化速率的影响十分微小。

(3) 5种NR/TPI硫化胶均有微弱的熔融吸热峰,表明硫化过程虽然破坏了TPI的结晶,但是仍有部分未被完全融化的微晶残留在硫化胶中。

(4) 与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力提高,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度均降低,回弹值增大。

(5) 与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的压缩永久变形减小,其中NR/EUG和NR/TPI-28硫化胶的压缩永久变形较小;NR/TPI硫化胶的阻尼性能提高,且动态生热均降低。

(6) NR/TPI硫化胶的耐疲劳性能优于NR硫化胶,其中NR/TPI-28硫化胶的六级屈挠龟裂疲劳次数和伸张疲劳次数分别达到了100多万和近200万。

(7) 与NR硫化胶相比,热空气老化后NR/TPI硫化胶的100%定伸应力提高,拉伸强度保持率明显提高,表明其耐热老化性能明显提高。

总之,与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶,尤其NR/TPI-28硫化胶的耐疲劳性能好,NR/TPI并用胶更适用于减震制品。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] BABOO M, SHARMA K, SAXENA N S. Viscosity, glass transition and activation energy of solid *cis*-polyisoprene and *trans*-polyisoprene blends[J]. Phase Transitions, 2011, 84 (11-12): 901-907.
- [3] BABOO M, SHARMA K. Study on thermal and mechanical properties of *cis*- and *trans*-polyisoprene blends implanted by carbon ions[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011, 269 (21): 2479-2486.
- [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] HAN X, ZHANG D B, NIE H R, et al. Isothermal crystallization of *trans*-1, 4-polyisoprene from solutions: Kinetic parameters and crystal modification[J]. Polymer, 2018, 139: 36-43.
- [6] YAO K C, NIE H R, LIANG Y, et al. Polymorphic crystallization behaviors in *cis*-1, 4-polyisoprene/*trans*-1, 4-polyisoprene blends[J]. Polymer, 2015, 80: 259-264.
- [7] 付丙秀,周丽玲,李晨蔚,等. TPI用量对TPI/NR并用胶微观结构的影响[J]. 橡胶工业, 2009, 56(12): 716-721.
- FU B X, ZHOU L L, LI C W, et al. Influence of addition level of TPI on the micro-structure of TPI/NR blends[J]. China Rubber Industry, 2009, 56(12): 716-721.
- [8] 王韵然. 反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)/天然橡胶(NR)共混体系的性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2010.
- WANG Y R. Study on the properties of *trans*-1, 4-polyisoprene (TPI)/natural rubber (NR) blends[J]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2010.
- [9] 刘奇,杨凤,方庆红. 杜仲橡胶与合成反式-1,4-聚异戊二烯非等温结晶性能对比[J]. 橡胶工业, 2017, 64(4): 207-212.
- LIU Q, YANG F, FANG Q H. Comparison on non-isothermal crystallization performance of *Eucommia ulmoides* gum and *trans*-1, 4-polyisoprene[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(4): 207-212.
- [10] 刘士铎,陈云. 铁路用耐低温减震橡胶制品的配方优化[J]. 橡胶科技, 2022, 20(8): 389-391.
- LIU S D, CHEN Y. Formulation optimization of low temperature resistant damping rubber products for railway[J]. Rubber Science and Technology, 2022, 20(8): 389-391.
- [11] 何方科,胡余优,丁斌焯,等. 硫化工艺参数对汽车用天然橡胶胶料减震衬套粘接性能和耐湿热老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(6): 466-469.
- HE F K, HU Y Y, DING B X, et al. Effect of vulcanization process parameters on adhesive properties and humid heat aging resistance of NR compound shock-absorbing bushing for automobile[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6): 466-469.
- [12] 李承忠. 一种复合橡胶减震垫的制备方法[P]. 中国:CN 110294875A, 2019-10-01.
- [13] 马鸿川. 减震支座中的高强度阻尼橡胶合成材料分析[J]. 天津化工, 2023, 37(4): 48-51.
- MA H C. Analysis of high strength damping rubber composite materials in shock absorbing bearings[J]. Tianjin Chemical Industry, 2023, 37(4): 48-51.
- [14] 何欢,郑方远,翟小波,等. 橡胶阻尼材料研究进展[J]. 石油化工, 2023, 52(9): 1291-1296.

- HE H, ZHENG F Y, ZHAI X B, et al. Research progress of rubber damping materials[J]. Petrochemical Technology, 2023, 52 (9) : 1291–1296.
- [15] 尹超, 麻俊方, 陈荣. 商用车C₅石油树脂/CIIR复合材料减震支座阻尼机理的分子动力学模拟研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(1) : 13–19.
- YIN C, MA J F, CHEN R. Molecular dynamics simulation study on damping mechanism of C₅ petroleum resin/CIIR composites for commercial vehicle damping bearing[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(1) : 13–19.
- [16] 张跃发, 邵华锋, 王日国, 等. 反式丁戊橡胶改性航空轮胎侧胶的结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(8) : 1733–1739.
- ZHANG Y F, SHAO H F, WANG R G, et al. Structure and properties of sidewall compounds for aircraft tyre modified by TBIR[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(8) : 1733–1739.
- [17] 国钦瑞, 邵华锋, 贺爱华. TBIR应用于航空胎侧胶的热氧化性能[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(4) : 789–794.
- GUO Q R, SHAO H F, HE A H. Thermal-oxidative aging performance of TBIR modified NR/BR vulcanizates in aircraft tire sidewall[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(4) : 789–794.
- [18] 张剑平, 张新萍, 蔡磊, 等. 高疲劳寿命减震橡胶的结构与性能研究[J]. 高分子通报, 2019(2) : 44–51.
- ZHANG J P, ZHANG X P, CAI L, et al. Structure and properties of damping rubber with extended fatigue life[J]. Polymer Bulletin, 2019(2) : 44–51.
- [19] 曹广如, 段小乐, 姜良广, 等. 胶料热炼工艺对轨道减震器性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(11) : 847–853.
- CAO G R, DUAN X L, JIANG L G, et al. Influence of compound hot mixing process on properties of track shock absorber[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(11) : 847–853.
- [20] 赵进之, 苏琳, 黄永强, 等. 天然橡胶/杜仲胶复合材料的制备及其阻尼性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023, 50(1) : 57–64.
- ZHAO J Z, SU L, HUANG Y Q, et al. Preparation and damping properties of natural rubber/Eucommia ulmoides gum composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2023, 50(1) : 57–64.

收稿日期: 2023-11-19

Preparation and Properties of NR/TPI Blends

ZHU Xinxin¹, XUAN Lujia¹, CUI Kaiwen¹, GUI Hongxing², WANG Hongzhen^{1,2}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: Natural rubber (NR) /*trans*-1, 4-polyisoprene (TPI) blends for shock-absorbing products were prepared, and the effects of natural TPI (*Eucommia ulmoides* rubber and *Guttapo* rubber) and synthetic TPI (grades TPI-28, TPI-58, TPI-80) on the properties of NR/TPI blends were studied. The results showed that the crystallinities of synthesized TPI were higher than those of natural TPI. Both natural TPI and synthetic TPI had very little impact on the processing safety and vulcanization rates of NR/TPI compounds. Compared with NR vulcanizate, NR/TPI vulcanizates had higher Shore A hardnesses and moduli at 100% elongation, larger rebound values, smaller compression sets, better damping performance, lower dynamic heat generation, preferred heat resistance to air aging, and significantly improved fatigue resistance. In particular, the number of times of six level flexural cracking fatigue and tensile fatigue of NR/TPI-28 vulcanizate were over one million and nearly two million respectively. NR/TPI-28 blend could significantly prolong the service life of shock-absorbing products.

Key words: TPI; NR; microcrystalline structure; damping performance; fatigue resistance