TPI的门尼粘度对NR/TPI减震制品性能的影响

宋雅婷，于 龙，王 鹏，盛恩恬，王 崴
[高特威尔科学仪器（青岛）有限公司，山东 青岛 266042]

摘要：研究反式异戊橡胶（TPI）的门尼粘度对天然橡胶（NR）/TPI减震性能的影响。结果表明：与NR硫化胶相比，NR/TPI硫化胶的硬度增大，拉伸性能和抗撕裂性能降低，压缩永久变形减小，在－30，23和70 ℃下的耐屈挠龟裂性能提高，但在100 ℃×48 h热老化后23 ℃下的耐屈挠龟裂性能降低；随着TPI门尼粘度的提高，NR/TPI硫化胶的拉伸性能、撕裂强度和回弹值提高，静态压缩永久变形、动静刚度比和损耗因子减小，耐压缩疲劳性能以及在－30，23和70 ℃下的耐屈挠龟裂性能提高；高门尼粘度TPI在橡胶减震制品中的应用性能更优异。

关键词：反式异戊橡胶；天然橡胶；橡胶减震制品；门尼粘度；物理性能；耐疲劳性能
中图分类号：TQ333.3 **文章编号：**2095-5448(2024)04-0208-04
文献标志码：A **DOI：**10.12137/j.issn.2095-5448.2024.04.0208

OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

天然橡胶（NR）综合性能优异且用量大，使用NR的橡胶减震制品加工性能好、强度高，但随着橡胶工业的发展，单独使用NR已难以满足市场对橡胶减震制品性能的更高要求，如更好的耐疲劳性能、更低的动静刚度比、更小的压缩永久变形等。反式异戊橡胶（TPI）是一种在常温下低结晶性的橡塑二重性材料[1-2]，其与NR的相容性好，可以显著改善NR的动态性能[3-6]。近年来国内外学者对采用TPI制备高性能橡胶减震制品进行了大量研究[7-12]，为TPI在橡胶减震制品领域的应用奠定了充分的理论基础。

相对分子质量和门尼粘度是影响橡胶性能的关键因素。相对分子质量高，链末端少；相对分子质量低，链末端多。链末端活动能力对粘性的贡献较大、对弹性的贡献较小，相对分子质量影响橡胶的粘弹性，从而影响橡胶制品的使用性能[13]。一般而言，随着橡胶相对分子质量和门尼粘度的提高，胶料的加工性能降低，使用性能改善[14]。

作者简介：宋雅婷（1993—），女，山东聊城人，高特威尔科学仪器（青岛）有限公司工程师，学士，主要从事橡塑材料的测试设备开发及应用研究。
E-mail：qd146@goodtechwill.com

本工作以NR减震制品配方为基础，系统研究了不同门尼粘度的TPI与NR并用对应用性能的影响，以期为高性能橡胶减震制品的开发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR，CV60，越南产品；TPI，牌号TPI-40，TPI-60，TPI-80和TPI-100，门尼粘度[ML（1＋4）100 ℃]分别为39，63，82和100，青岛竣翔科技有限公司产品。

1.2 配方

配方（用量/份）：NR 100或NR/TPI 80/20，炭黑 45，氧化锌 4，硬脂酸 2，防老剂 4.5，石蜡油 9，硫黄 1.2，促进剂 1.95，防焦剂 0.2。

1#配方采用NR，2#配方采用NR/TPI-40，3#配方采用NR/TPI-60，4#配方采用NR/TPI-80，5#配方采用NR/TPI-100。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机和X（S）R-160A型两辊开炼机，上海科创橡塑机械设备有限公司产品；

M-3000-AU型无转子硫化仪、AI-7000-MU1型电子拉力试验机、GT-RH-2000型压缩生热试验机、GT-7011-DHD型德默西亚疲劳试验机、RPA8000橡胶加工分析(RPA)仪、GT-7017-EMU型热空气老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4　试样制备

胶料一段和二段混炼均在密炼机中进行。一段混炼工艺为:生胶→混炼1 min→氧化锌、硬脂酸、防老剂、炭黑和油→混炼2 min→清扫→混炼时间达到5 min时排胶。二段混炼工艺为:一段混炼胶→促进剂、硫黄、防焦剂→混炼2 min→排胶,在开炼机上下片。

混炼胶在室温下停放1 d后硫化,硫化条件为150 ℃/15 MPa×(t_{90}+3 min)。

1.5　性能测试

(1)硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为150 ℃。

(2)拉伸性能和撕裂强度(直角形试样)分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试。

(3)静态压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015进行测试,试验条件为:压缩率　25%,温度　70 ℃,时间　24 h。

(4)耐压缩疲劳性能按照GB/T 1687.3—2016进行测试,测试条件为:温度　(55±1) ℃,冲程　(4.45±0.03) mm,负荷　(1.00±0.03) MPa。

(5)耐屈挠龟裂性能按照GB/T 13934—2006在-30,23,70 ℃或100 ℃×48 h热老化后23 ℃下测试屈挠疲劳寿命。

(6)RPA分析。测试条件为:采用应变扫描,应变范围　0.1%～100%,温度　60 ℃,频率　10 Hz。

2　结果与讨论

2.1　硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出:与NR胶料相比,NR/TPI胶料的F_L增大,流动性略有降低,t_{10}和t_{90}基本一致;随着TPI门尼粘度的提高,NR/TPI胶料的F_L逐渐增大,流动性逐渐降低,交联密度略有提高。

表1　胶料的硫化特性

项　目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
F_L/(dN·m)	0.97	1.21	1.33	1.43	1.57
F_{max}/(dN·m)	11.02	11.32	11.60	11.75	12.12
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	10.05	10.11	10.27	10.32	10.55
t_{10}/min	4.54	4.58	4.60	4.64	4.58
t_{90}/min	10.67	10.63	10.54	10.57	10.72

2.2　物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2　硫化胶的物理性能

项　目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
邵尔A型硬度/度	54	55	56	57	57
100%定伸应力/MPa	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
300%定伸应力/MPa	8.8	8.4	8.9	9.4	10.1
拉伸强度/MPa	27.9	22.7	24.0	25.6	26.5
拉断伸长率/%	623	577	583	598	597
撕裂强度/(kN·m^{-1})	86	43	46	46	48
回弹值/%	64	62	63	65	65
静态压缩永久变形/%	21.8	21.9	21.2	20.7	20.2
动静刚度比	1.35	1.41	1.30	1.25	1.24

从表2可以看出:与NR硫化胶相比,NR/TPI硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均明显降低,硬度略提高;NR/TPI-40硫化胶的静态压缩永久变形基本不变,动静刚度比略增大;NR/TPI-60,NR/TPI-80和NR/TPI-100硫化胶的静态压缩永久变形和动静刚度比略减小;随着TPI门尼粘度的提高,NR/TPI硫化胶的硬度、拉伸性能、撕裂强度和回弹值提高,静态压缩永久变形和动静刚度比逐渐减小。

2.3　耐压缩疲劳性能

硫化胶的耐压缩疲劳性能如表3所示。

表3　硫化胶的耐压缩疲劳性能

项　目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
温升/℃	19.0	20.8	19.5	18.8	18.6
压缩永久变形/%	2.96	2.94	2.79	2.54	2.55

从表3可以看出:与NR硫化胶相比,NR/TPI-40和NR/TPI-60硫化胶的压缩疲劳温升略提高,NR/TPI-80和NR/TPI-100硫化胶的压缩疲劳温升略降低;NR/TPI硫化胶的压缩疲劳永久变形略有减小;随着TPI门尼粘度的提高,NR/TPI硫化胶的压缩疲劳温升逐渐降低,压缩疲劳永久变形呈减小趋势,耐压缩疲劳性能提高。

2.4 耐屈挠龟裂性能

硫化胶的耐屈挠龟裂性能如表4所示。

表4 硫化胶的耐屈挠龟裂性能 万次

项目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
−30 ℃屈挠疲劳寿命					
1级裂口	42.5	47.5	74.0	95.0	102.0
6级裂口	87.0	95.0	115.0	175.0	188.0
23 ℃屈挠疲劳寿命					
1级裂口	2.5	3.4	4.2	5.6	6.0
6级裂口	7.8	12.8	13.8	14.2	16.0
70 ℃屈挠疲劳寿命					
1级裂口	2.5	2.5	3.0	3.5	3.5
6级裂口	9.0	9.8	11.5	12.5	13.0
100 ℃×48 h老化后23 ℃的屈挠疲劳寿命					
1级裂口	2.0	2.0	1.5	2.0	1.8
6级裂口	7.5	6.5	6.0	6.3	6.0

从表4可以看出：NR/TPI硫化胶在−30，23和70 ℃下的耐屈挠龟裂性能均优于NR硫化胶，且随着TPI门尼粘度的提高，NR/TPI硫化胶的屈挠疲劳寿命呈逐渐延长趋势；但是经100 ℃×48 h热老化后，NR/TPI硫化胶在23 ℃下的耐屈挠龟裂性能略逊于NR硫化胶。

2.5 RPA分析

硫化胶的损耗因子(tanδ)−应变曲线如图1所示。

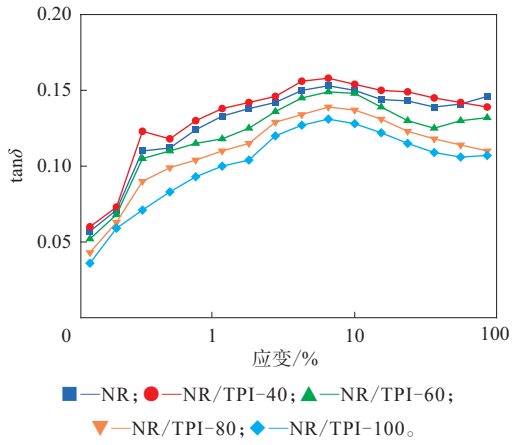

图1 硫化胶的tanδ−应变曲线

从图1可以看出，与NR硫化胶相比，NR/TPI-40硫化胶的tanδ略有增大，NR/TPI-60，NR/TPI-80和NR/TPI-100硫化胶的tanδ均减小。随着TPI门尼粘度的提高，NR/TPI硫化胶的tanδ逐渐减小。

3 结论

(1)与NR胶料相比，NR/TPI胶料的流动性略有降低，t_{10}和t_{90}基本一致；随着TPI门尼粘度的提高，NR/TPI胶料的流动性逐渐降低，交联密度略有提高。

(2)与NR硫化胶相比，NR/TPI硫化胶的硬度增大，拉伸性能和抗撕裂性能降低，压缩永久变形减小，在−30，23和70 ℃下的耐屈挠龟裂性能提高，但在100 ℃×48 h热老化后23 ℃下的耐屈挠龟裂性能降低。

(3)随着TPI门尼粘度的提高，NR/TPI硫化胶的拉伸性能、撕裂强度和回弹值逐渐提高，静态压缩永久变形、动静刚度比和tanδ逐渐减小，耐压缩疲劳性能以及在−30，23和70 ℃下的耐屈挠龟裂性能逐渐提高。

(4)高门尼粘度TPI在橡胶减震制品中的应用性能更优异。

参考文献：

[1] 王浩，崔虹虹，马韵升，等. 高反式-1，4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶在轿车轮胎带束层中的应用研究[J]. 高分子通报，2016(10)：61-67.

[2] 严瑞芳. 杜仲胶研究进展及发展前景[J]. 化学进展，1995，7(1)：65-71.

[3] WU Y F，YAO K C，NIE H R，et al. Confirmation on the compatibility between *cis*-1，4-polyisoprene and *trans*-1，4-polyisoprene[J]. Polymer，2018，153(8)：271-276.

[4] 王浩. 反式橡胶在轮胎中的应用研究[D]. 青岛：青岛科技大学，2016.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 王浩，葛怀涛，王日国，等. 反式丁戊橡胶的特性及其在动态橡胶制品中的应用研究进展[J]. 橡胶工业，2022，69(9)：714-718.

[8] 谭宇，陈彰斌，胡天辉，等. NR/TPI并用胶性能的研究[J]. 特种橡胶制品，2013，34(2)：19-21.

[9] 吴结义，李晓晓，吴明生. 天然橡胶/反式1，4-聚异戊二烯并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料性能的影响[J]. 橡胶工业，2016，63(7)：417-420.

[10] 王志晔，荣先超，曹兰. 高耐久合成杜仲橡胶在天然橡胶基材减震制品中的应用研究[J]. 中国橡胶，2022，38(4)：43-45.

[11] 陈彰斌，黄自华，董晶晶，等. 杜仲橡胶在减震材料及制品中的应用研究[J]. 橡胶工业，2016，63(3)：165-168.
[12] 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.
[13] LIU X，ZHAO S H，ZHANG X Y，et al. Preparation，structure，and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites[J]. Polymer，2014，55(8)：1964-1976.
[14] WANG H，WANG R G，MA Y S，et al. The influence of *trans*-1，4-poly（butadiene-co-isoprene） copolymer rubbers（TBIR） with different molecular weights on the NR/TBIR blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science，2019，37(10)：966-973.

收稿日期：2023-12-10

Effect of Mooney Viscosity of TPI on Properties of NR/TPI Damping Products

SONG Yating，*YU Long*，*WANG Peng*，*SHENG Entian*，*WANG Wei*
[Goodtechwill Testing Machines（Qingdao） Co.，Ltd，Qingdao　266042，China]

Abstract：The effects of Mooney viscosity of trans-1，4-polyisoprene（TPI） on the properties of natural rubber（NR）/TPI damping products were studied. The results showed that，compared with NR vulcanizate，the hardness of NR/TPI vulcanizates increased，the tensile properties，tear resistance and compression set decreased，and the flexural cracking resistance at －30，23 and 70 ℃ were improved，but the flexural cracking resistance at 23 ℃ after 100 ℃×48 h heat aging decreased. With the increase of the Mooney viscosity of TPI，the tensile properties，tear strength and rebound value of NR/TPI vulcanizates were gradually improved，the static compression set，dynamic static stiffness ratio and loss factor decreased，and the compression fatigue resistance and flexural cracking resistance at －30，23，and 70 ℃ were improved. TPI with high Mooney viscosity showed better application performance in rubber damping products.

Key words：TPI；NR；rubber damping product；Mooney viscosity；dynamic property

云南省天然橡胶一二三产业融合发展实施意见发布

为推动天然橡胶一二三产业融合发展，全面提升天然橡胶产业发展规模和质量效益，加快构建现代产业体系，云南省工业和信息化厅等五部门发布《关于印发云南省天然橡胶一二三产业融合发展实施意见的通知》（以下简称《意见》），提出发展目标：云南省天然橡胶产业规模稳步扩大，产业结构和区域布局进一步优化，创新能力和核心竞争力显著增强，质量效益进一步提升，形成一批具有较强竞争力的骨干企业和较高知名度的品牌产品；到2025年，云南橡胶种植面积、产量稳定在56.67万hm^2（850万亩）、46万t以上，综合产值达到600亿元，其中农业产值达到100亿元，工业产值达到300亿元，服务业产值达到200亿元；力争2030年全产业链综合产值达到1 000亿元。

《意见》提出，以做大做强天然橡胶市场总量为引领，依托中老铁路建设我国天然橡胶陆路通道，努力发展“资源经济、口岸经济、园区经济”，提升云南天然橡胶产业发展质量和效益。在种植端，以数字胶园建设为切入点，全面提升天然橡胶育苗、种植、更新和管护的规范化和标准化水平，增强天然橡胶保障供给能力；在加工端，优化初加工布局，提升精深加工能力，如定制化生产高性能轮胎胶、白炭黑湿法混炼胶、航空轮胎胶等优势产品，提升橡胶手套、乳胶寝具、乳胶丝、避孕套、橡胶管带和减震垫等产品的加工能力，加快产业集群发展，扩大品牌影响力，深化资源综合利用，通过推进重大项目建设、创新产业发展模式、增强科技创新驱动，以专用胶、特种胶、浓缩乳胶为重点，大力发展轮胎胶、乳胶制品和橡胶木制品等，延伸产业链；在贸易端，以提升服务质量为目标，加大产业金融赋能，在西双版纳州推动建设天然橡胶产业园及保税监管场所，打造面向东南亚、南亚的天然橡胶加工中心、贸易中心和仓储物流中心。

（本刊编辑部）