

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 崑

[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
$F_L/(dN \cdot m)$	0.97	1.21	1.33	1.43	1.57
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.02	11.32	11.60	11.75	12.12
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	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。

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($\tan\delta$)-应变曲线如图1所示。

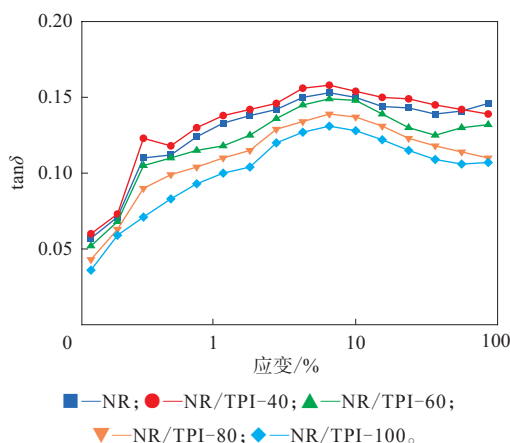


图1 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

从图1可以看出,与NR硫化胶相比,NR/TPI-40硫化胶的 $\tan\delta$ 略有增大,NR/TPI-60,NR/TPI-80和NR/TPI-100硫化胶的 $\tan\delta$ 均减小。随着TPI门尼粘度的提高,NR/TPI硫化胶的 $\tan\delta$ 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 $\tan\delta$ 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 °C were improved, but the flexural cracking resistance at 23 °C after 100 °C × 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 °C 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hm²(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)