

TPI 在氯丁橡胶中的应用

黄良平¹, 杨军¹, 王付胜², 李旭东²

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心, 湖南 株洲, 412007 2. 青岛科技大学, 山东青岛 266042)

摘要: 进行了反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)在氯丁橡胶中的应用试验。结果表明,在氯丁橡胶(CR)中并用TPI后,共混胶的拉伸强度降低,屈挠性能提高,TPI用量为20份时屈挠性能最佳;在CR/NR(70/30)并用胶中,用10份TPI代替等量NR后,共混胶的常规物理机械性能、热老化性能变化不大,但屈挠性能大幅度提高。

关键词: 反式-1,4-聚异戊二烯(TPI) 氯丁橡胶 天然橡胶 屈挠

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)又称人工合成杜仲胶,与普通天然橡胶(NR)或异戊橡胶(IR)具有完全相同的化学组成 $-(C_5H_8)_n-$,但分子链中的双键结构相反,因而性能上有很大差异。TPI的反式链节等同周期短,常温下以折叠链形式出现,低于60℃即迅速结晶,是具有高硬度和高拉伸强度的结晶型聚合物^[1]。杜仲胶硫化胶由于分子链的有序性,其动态疲劳性能很好。TPI分子链有三大特征:(1)含双键、(2)柔顺性、(3)反式结构。其双键可以用硫磺硫化体系进行硫化,链的柔顺性是其构成弹性体的基础,反式结构的有序性使其易于结晶。TPI的结晶性是其性能不同于NR性能的决定性因素。

有关TPI与橡胶的并用研究的报道较多。如将NR与TPI并用,可以在保持NR原有优良性能的同时,提高其疲劳性能和降低生热^[2];在TPI/HVBR/NR共混物中,NR用量为70份,HVBR用量为10~20份,可使胶料具有较低的滚动阻力和生热,且胶料的抗湿滑性明显改善^[3];在SBR用量为70~50份、TPI用量为15~25份和HVBR用量为15~35份范围内,共混物具有良好的综合性能,滚动阻力和抗湿滑性获得平衡,同时具有优异的耐磨性和耐屈挠疲劳性,是高性能胎面胶料的较理想配合^[4];如果在NR/BR并用胶中加入少量TPI,便可进一步提高胶料的耐屈挠性和降低生热^[5]等。但尚未见到TPI在氯丁橡胶(CR)中的应用研究的报道。本工作将总结TPI在CR中的应用试验结果。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶,3#烟片,泰国产;氯丁胶,GRT,美国杜邦公司产;TPI,青岛科技大学产;其他均为橡胶工业常用材料。

1.2 基本配方

橡胶 100,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 0.5,防 ODA/4010NA 7,石蜡 1.5,硫黄 0.8,促 DM 0.5,炭黑 40,软化剂 10,防焦剂 0.5。

1.3 试验仪器与设备

160×320开炼机,上海橡胶机械厂产;Y33-50A平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂;QT-10数字式材料试验机,美国MTS公司产;401-B老化试验

箱，上海实验仪器总厂产；疲劳龟裂试验机（频率为 300r/min），江苏江都精密试验机厂产。

1.4 试样制备

将开炼机辊温调至 70℃，加入 TPI 塑化后，加入其它塑炼好的生胶，待胶料包辊后，加入氧化镁，再依次加入硬脂酸、防老剂、促进剂等小料，然后加入炭黑、软化剂，最后加入氧化锌和硫黄，混炼均匀后将辊距调至 1mm，薄通 6 次下片，下片时间约 1min。混炼胶停放 8h 后返炼，下片。试样在平板硫化机上硫化，硫化条件为 150℃ × (TC90 + 5)min。

2 结果与讨论

2.1 CR/TPI 并用

TPI 用量对 CR 性能的影响如表 1 所示。

表 1 TPI 用量对 CR 性能的影响

项目	CR/TPI 并用比			
	100/0	90/10	80/20	70/30
TS2/min	5.88	3.33	3.02	3.13
TC90/min	25.70	15.82	12.67	10.42
ML/(dN.m)	5.90	6.13	5.85	4.60
MH/(dN.m)	25.11	25.73	23.58	19.78
MH - ML/(dN.m)	19.21	19.60	17.73	15.18
硬度(邵氏 A 型)/度	60	58	55	58
300%定伸强度/Mpa	7.1	6.7	6.3	6.6
扯断伸长率/%	574	628	614	581
拉伸强度/Mpa	17.5	16.8	16.6	15.3
屈挠次数 × 10 ⁻⁴				
1 级裂口	10.4	11.2	16.5	
6 级裂口	56.7	98.2	> 140	

2.1.1 硫化特性

从表 1 可以看出，与未加 TPI 的 CR 混炼胶相比，添加 TPI 的 CR 混炼胶的 TS2、TC90 缩短，MH - ML 减小。分析原因，配方中的氧化镁在氯丁橡胶中起防焦作用，但对 TPI 有促进焦烧和加速硫化的作用，使混炼胶的 TS2、TC90 缩短，在这一点上 TPI 与化学组成相同的 NR 相似。由于 TPI 与 CR 溶解度参数、极性差别较大，硫化体系也不相同，因此，CR/TPI 混炼胶共混结构较低，表现为 MH - ML 减小。

2.1.2 物理性能

从表 1 可以看出，与未加 TPI 的 CR 混炼胶相比，添加 TPI 的 CR 混炼胶的硬度、300%定伸强度、拉伸强度减小，扯断伸长率增大。这说明，TPI 与 CR 共混时相容性较差，共混胶的交联密度减小，导致拉伸强度减小，而扯断伸长率增大。

2.1.3 屈挠性能

从表 1 可以看出，与未加 TPI 的 CR 混炼胶相比，添加 TPI 的 CR 混炼胶的屈挠性能明显改善，无论是试样出现一级龟裂的屈挠次数还是出现六级龟裂的屈挠次数都有较大幅度的提高。据分析，TPI 改善屈挠疲劳性能的主要原因可能是：TPI 的反式结构使其分子柔顺性好，因此内摩擦小，故其生热低；TPI 玻璃化转

变温度高，橡胶分子在低应变疲劳条件下易于松弛，屈挠疲劳性能好；TPI 有较强的结晶性，可有效地阻止疲劳过程中裂纹的增长。

随 TPI 用量的增加，CR/TPI 共混胶出现一级龟裂和六级龟裂的屈挠次数逐渐增加，达到最大值后逐渐减小，当 TPI 用量为 20 份时，共混胶的屈挠性能最好。这是因为 CR 与 TPI 共混的相容性较差，当 TPI 用量过多时，硫化胶的交联网络中弱交联点增多，在屈挠试验时容易形成应力集中导致疲劳破坏。

2.2 CR/NR/TPI 并用

TPI 对 CR/NR 并用胶性能的影响如表 2 所示。

表 2 TPI 对 CR/NR 并用胶性能的影响

项目	CR/NR/TPI 并用比	
	70/30/0	70/20/10
TS2/min	2.55	2.68
TC90/min	19.12	26.65
ML/(dN.m)	12.24	7.21
MH/(dN.m)	28.67	22.64
MH - ML/(dN.m)	16.43	15.43
硬度(邵氏 A 型)/度	60	58
300%定伸强度/Mpa	10.9	9.3
扯断伸长率/%	490	574
拉伸强度/Mpa	18.5	19.6
100 × 168h 老化后		
硬度变化(邵氏 A 型)/度	+14	+14
扯断伸长率变化率/%	-54	-56
拉伸强度变化率/%	-13	-8
屈挠次数 × 10 ⁻⁴		
1 级裂口	1.2	56
6 级裂口	79	> 230

2.2.1 硫化特性

从表 2 可以看出，在 CR/NR (70/30) 并用胶中，用 10 份 TPI 代替 10 份 NR 后，混炼胶的焦烧时间 TS2 延长，同时，正硫化时间 TC90 也延长，但 MH - ML 减小。这说明 TPI 的起硫时间较 NR 稍长，硫化速度较慢，硫化胶的交联密度较小。

2.2.2 物理性能

从表 2 看出，在 CR/NR (70/30) 并用胶中，用 10 份 TPI 代替 10 份 NR 后，混炼胶的硬度、300%定伸强度降低，扯断伸长率、拉伸强度提高，而热老化性能变化不大。分析原因，TPI 的加入减小了硫化胶的交联密度，使扯断伸长率提高，同时，TPI 的高度结晶性提高了拉伸强度。这说明用 10 份 TPI 代替等量 NR 后，CR/NR 并用胶的综合性能并没有降低，而扯断伸长率和拉伸强度略有提高。

2.2.3 屈挠性能

从表 2 看出，在 CR/NR (70/30) 并用胶中，用 10 份 TPI 代替 10 份 NR 后，混炼胶的屈挠性能显著改善，无论是出现一级龟裂的屈挠次数还是出现六级龟裂的屈挠次数都有大幅度的提高。其原因已在上述分析，在此再次得到验证。这一

试验结果具有较强的实用价值,利用添加少量 TPI 的方法可以在保持 CR/NR 并用胶综合性能基本不变的前提下,大幅度提高屈挠性能。

3 结论

- 1) 在 CR 中并用 TPI 后,共混胶的交联密度减小,拉伸强度减小,而扯断伸长率增大。
- 2) 在 CR 中并用 TPI 后,共混胶的屈挠性能明显改善。当 TPI 用量为 20 份时,共混胶的屈挠性能最好。
- 3) 在 CR/NR (70/30) 并用胶中,用 10 份 TPI 代替等量 NR 后,共混胶的常规物理机械性能、热老化性能变化不大,但屈挠性能大幅度提高。

参考文献

- [1] Kent, E.G., Swinney, F.B, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1996;5(2):134
- [2] 李良萍,李翔,薛兆弘等,特种橡胶制品,2001,22(3):1-3
- [3] 张文禹,黄宝琛,杜爱华等,橡胶工业,2001,48(12):709-712
- [4] 张文禹,黄宝琛,杜爱华等,橡胶工业,2002,49(2):69-72
- [5] 杜爱华,黄宝琛,王炎等,合成橡胶工业,2002,25(3):158-160
- [6] 孟凡良,黄宝琛,姚薇等,橡胶工业,2004,51(7):407-410
- [7] 裘恂明,傅政,姬新生等,合成橡胶工业,2000,23(2):111-114

Application of trans-1,4-polyisoprene to neoprene

HUANG Liangping¹, YANG Jun¹, WANG fusheng², LI xudeng²

1.ZHUZHOU TIMES NEW METEIRAL TECHNOLOGY CO., LTD, ZHUZHOU, HUNAN, CHINA, 412007; 2.QINDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, QINDAO, SHANDONG, CHINA, 266042

It was studied the effect of trans-1,4-polyisoprene on properties of neoprene. The results showed that the CR/TPI blend with blending ratio of 80/20 possessed excellent flex fatigue resistant. The CR/NR/TPI blend with blending ratio of 70/20/10 revealed similar general mechanical properties and aging properties comparing with CR/NR blend with blending ratio of 70/30, and showed excellent flex fatigue properties.