

研究简报

TBIR 改性氯丁橡胶的结构与性能研究

宗 鑫, 蔡 磊, 李 宁, 李洪昱, 张新萍*, 贺爱华*

(山东省烯烃催化与聚合重点实验室 橡塑材料与工程教育部重点实验室 高分子科学与
工程学院 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要:氯丁橡胶(CR)作为极性合成橡胶具有优异的阻燃性、耐热性、耐候性及耐化学品性,但存在加工性能差、耐疲劳性能不理想等问题。而采用新型反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)改性 CR,可大幅度提高材料的综合性能,特别是耐疲劳性能显著改善。基于 CR 与 TBIR 的极性有较大差异且硫化体系及硫化机理不同,本文采用母炼胶共混法制备了不同质量比的 CR/TBIR 共混物,系统研究了 CR/TBIR 共混物的交联结构、相态结构及其对力学性能的影响。研究发现,随着 TBIR 用量增加,CR/TBIR 共混物的交联密度逐渐增大,含 10~20 质量份 TBIR 的 CR/TBIR 共混物的交联密度较 CR 增加约 20~30%;CR/TBIR=90/10 共混物中 TBIR 以小于 300nm 的“海岛相”结构均匀分布在 CR 基体中。由于加入 TBIR 后 CR/TBIR 共混物的交联结构与相结构发生明显变化,CR/TBIR 共混物的拉伸强度、拉断伸长率及压缩永久变形等较 CR 均有所改善,且疲劳性能显著提高;CR/TBIR 共混物的一级疲劳次数是 CR 的 1.5~2.2 倍,六级疲劳次数是 CR 的 2~4.6 倍。

关键词:反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶;氯丁橡胶;相结构;交联密度;屈挠疲劳

氯丁橡胶(Chloroprene Rubber,简称 CR)是以 2-氯-1,3-丁二烯为主要单体,通过自由基乳液聚合制得的极性合成橡胶^[1~4]。氯丁橡胶具有优异的阻燃性、耐热性、耐候性及耐化学品性^[5,6],在工业制品、汽车配件、电线电缆护套及粘合剂等领域具有广泛的应用^[7,8]。CR 中氯原子的电子效应和体积效应会使碳碳双键钝化,不能使用硫磺-促进剂体系硫化,只有 1.5% 的 1,2-结构的烯丙基在碱金属氧化物(氧化锌/氧化镁)体系下可以发生交联,生成 C—O—C 醚键^[9~12]。氯丁橡胶自身存在易焦烧、加工性能差、耐疲劳性能差等综合性能不平衡的问题^[13~15]。为了改善氯丁橡胶的加工性能和耐疲劳性能,通常对氯丁橡胶进行化学改性或采用天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)等与 CR 共混改性。但是由于极性 CR 与非极性通用橡胶的热力学不相容,探讨共混物的相容性是研究的关注点^[16~21];Aleksandra 等采用 BR 改性 CR,通过两相共交联的研究,改善了 CR/BR 并用体系的相容性,使得 CR/BR(80/20)共混物的拉伸强度和拉断伸长率分别提高 40% 和 20%;廖明义等通过添加 SBS 作为相容剂,改善 CR/BR 并用胶的相容性,进而将并用胶拉伸强度提升约 20%;Kim 等将 CR 与环氧化天然橡胶共混,可以改善 CR/NR 体系的相分离,提高材料的抗弯裂和抗裂口增长性能。

反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)是一类新型合成橡胶材料,具有较高的生胶强度、优异的耐疲劳性能^[22~30]。TBIR 分子链具有较多 α -亚甲基和与其相连的碳碳双键,可采用硫磺/促进剂硫化体系,生成 C—(S)_n—C 交联键^[31~33]。前期研究发现,TBIR 改性 CR,CR/TBIR 的耐疲劳性能显著提高^[34],但极性 CR 与非极性 TBIR 为热力学不相容体系,且 CR 及 TBIR 两相的硫化体系及硫化机理不同^[35](CR 采用氧化锌/氧化镁硫化体系,TBIR 采用硫磺/促进剂硫化体系),将 CR、TBIR、硫化体系直接

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.004

收稿:2020-03-03;修回:2020-10-17;

基金项目:山东省重大基础研究项目(ZR2017ZA0304)及泰山学者工程资助;

作者简介:宗鑫(1995-),男,硕士,主要从事聚合物纳米复合材料研究;

* 通讯联系人:贺爱华,女,博士生导师,主要从事定向聚合制备橡塑新材料的基础与应用研究。E-mail:aihuahe@iccas.ac.cn,ahhe@qust.edu.cn;张新萍,女,博士,主要从事聚合物纳米复合材料研究。E-mail:zhangxinping@qust.edu.cn.

共混导致硫化体系在 CR 及 TBIR 相分散不均匀,进而使得共混物中两相的硫化时间与速率不匹配,存在交联密度较低、交联网络不均匀的问题。上述不理想的聚合物交联网络结构可能会对 CR/TBIR 并用胶的综合性能产生负面影响。

针对上述问题,本工作采用母炼胶共混法预先制备 CR 母炼胶(含氧化锌/氧化镁硫化体系)及 TBIR 母炼胶(含硫磺硫化体系),然后将两种母炼胶以不同比例共混制得 CR/TBIR 共混物,进而系统探讨 CR/TBIR 共混物的交联密度、相形貌及其对性能的影响,以期开发高疲劳寿命、高强度、高耐候性的橡胶材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

氯丁橡胶 S-40V(硫醇改性,反式-1, 4-结构>85%(mol), $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}=48$),日本 Denka 股份有限公司;反式-1, 4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶 TBIR(反式-1, 4-结构>92%(mol),丁二烯单元含量 17.3%(mol),门尼粘度 $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}=65$, $M_w=770K$, $M_w/M_n=3.1$),山东华聚高分子材料有限公司;其它原料与助剂均为市售品。

1.2 实验配方

1.2.1 表征共混物性能及相容性的实验配方(质量份) CR/TBIR 共混物(各自母炼胶的质量比):100/0,90/10,80/20,0/100。

表 1 CR、TBIR 母炼胶的配方
Table 1 Formula for CR and TBIR parent compounds

	CR 母炼胶	TBIR 母炼胶
CR	100	0
TBIR	0	100
氧化锌	5	5
氧化镁	4	0
硬脂酸	1	2
防老剂 4010NA	3	3
促进剂 NA-22	1	0
促进剂 NS-80	0	2
硫磺	0	1

1.2.2 表征 CR 相区及 TBIR 相区交联密度的实验配方(质量份) CR 及 TBIR 母炼胶配方如表 2 所示(+代表含有硫化体系的配方;-代表不含硫化体系的配方):

CR/TBIR 共混物(质量比):CR(+)/TBIR(-)=90/10;CR(-)/TBIR(+)=90/10。

1.3 试样制备

1.3.1 母炼胶的制备 一段密炼:在温度 60℃、转速 60r/min 条件下向转矩流变仪中加入生胶,2min 时加入除硫化剂和促进剂以外的橡胶加工助剂,8min 时排胶,控制排胶温度在 100℃左右,室温放置 30min。

二段密炼:在温度 50℃、转速 35r/min 条件下向转矩流变仪中加入一段密炼的混炼胶、硫化剂和促进剂后,6min 时排胶,控制排胶温度小于 90℃,室温停放 30min。

1.3.2 CR、TBIR、CR/TBIR 共混物的制备 密炼:在温度 50℃、转速 35r/min 条件下,将 CR 和 TBIR 母炼胶按照相应共混比共混 6min,控制排胶温度小于 90℃。

表 2 CR(－)、CR(＋)、TBIR(－)和 TBIR(＋)母炼胶的配方

Table 2 Formula for CR(－), CR(＋), TBIR(－) and TBIR(＋) parent compound

	CR (－)	CR (＋)	TBIR (－)	TBIR (＋)
CR	100	100	0	0
TBIR	0	0	100	100
氧化锌	0	5	0	5
氧化镁	0	4	0	0
硬脂酸	0	1	0	2
防老剂 4010NA	3	3	3	3
促进剂 NA-22	0	1	0	0
促进剂 NS-80	0	0	0	2
硫磺	0	0	0	1

开炼:开炼机初始温度为 40℃,前辊/后辊的转速比为 25/20r/min,辊距为 1mm,将混炼胶软化 4 次,在 0.2mm 辊距下薄通打 6 次三角包,在 0.8mm 辊距下薄通搓卷 4 次,1mm 辊距下片。

1.3.3 CR、TBIR、CR/TBIR 硫化胶的制备 混炼胶在 23±0.1℃ 条件下停放 16h 以上,采用 ALPHA 公司生产的 MDR 2000 型无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性曲线,测试温度 150℃,压力 10MPa,时间 60min。然后使用美国 RCM 公司生产的 NP24-100T4CS 型平板硫化机对试样进行硫化,硫化条件为:150℃×10MPa×($t_{90}+3\text{min}$), t_{90} 为无转子硫化仪测试出的工艺正硫化时间。

1.4 结构表征与性能测试

混炼胶的硫化特性:采用美国阿尔法 ALPHA 公司生产的 MDR2000 型无转子硫化仪按照国家标准 GB/T 16584-1996 进行硫化特性的测试,条件为 150℃×10MPa×60min,确定试样的硫化时间及硫化速率。

物理机械性能:采用德国 Zwick/Roell 公司生产的 ZBET-TC02.00 型电子拉力试验机按照国家标准 GB/T 528-2009 和 GB/T 529-2008 测试硫化胶的拉伸性能和直角撕裂性能,拉伸速率为 500mm/min。采用德国 Montech 公司生产的 RB3000 型橡胶回弹测试仪按照国家标准 GB/T 1681-2009 在室温 25℃ 下测定样品的弹性。采用德国 Bareiss 公司生产的 BS 09 型橡胶硬度计按照国家标准 GB/T531-2009 在室温 25℃ 下测定样品的硬度。

压缩永久变形:采用中国台湾高铁测试有限公司生产的 GT-7060-SA 型热空气老化箱按照国家标准 GB/T 7759.1-2015 进行压缩永久变形测试,测试条件:70±1℃×24h,压缩率 25%。

屈挠疲劳性能:采用中国台湾高铁测试有限公司生产的 GT-7011-LHD 型高低温拉伸疲劳试验机按照国标 GB/T 13934-2006 进行测试,测试温度为 23±2℃,测试频率为 10Hz。

动态热机械分析 DMA:采用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 DMA/STDA861 型动态热机械分析仪进行测试,剪切模式,应变为 0.1%,频率 10Hz,温度范围:－100~100℃,升温速率 3℃/min。

核磁交联密度:采用德国 IIC 公司生产的 XLDS-15 型核磁交联密度仪进行测试,磁场强度 0.35T,频率 15MHz,测试温度 80℃。

相结构:采用日本日立电子生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CR/TBIR 的硫化特性

CR 大分子主链的双键上连有极性吸电子取代基-氯原子,双键活性和反应能力降低^[36,37],同时 α-H 的活性也降低,导致氯丁橡胶不容易发生硫化。CR 通常采用氧化锌/氧化镁硫化体系,生成 C—O—C 交

联键^[36~38],交联密度较小。TBIR 分子链具有较多 α -H,可采用硫磺硫化体系,生成 $C-(S)_n-C$ 交联键,交联密度较大^[31~33]。CR、TBIR、CR/TBIR 共混物的硫化特性曲线和硫化特性参数如图 1 和表 3 所示。

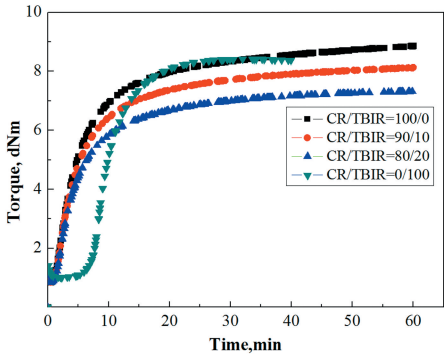


图 1 未填充 CR/TBIR 混炼胶的硫化曲线
Figure 1 Curing curves of unfilled CR/TBIR compounds

表 3 未填充 CR/TBIR 并用胶的硫化特性参数
Table 3 Cure characteristics of unfilled CR/TBIR compounds

CR/TBIR 共混比	100/0	90/10	80/20	0/100
$M_L/(dN \cdot m)$	0.85	0.85	0.84	1
$M_H/(dN \cdot m)$	8.87	8.13	7.33	8.42
$M_H-M_L/(dN \cdot m)$	8.02	7.28	6.49	7.42
t_{10}/min	1.65	1.71	1.75	7.45
t_{90}/min	21.62	20.62	19.77	16.43

CR 焦烧时间 t_{10} 较短,不利于加工;而 TBIR t_{10} 长,具有较好的加工安全性。随着 TBIR 并用份数的增大,CR/TBIR 共混物的 t_{10} 略微增加,加工安全性提高;工艺正硫化时间 t_{90} 有所降低,表明硫化速度加快,硫化效率提高。此外,与 CR 相比,CR/TBIR 共混物的最低扭矩 ML 基本不变,而最大扭矩 MH 降低,表明非极性 TBIR 的加入,可改善 CR/TBIR 共混物分子链柔顺性,降低分子间作用力,使分子链滑移变得容易。

2.2 CR/TBIR 的交联结构研究

使用核磁交联密度仪测试经过硫化交联反应后的 CR/TBIR 共混物的交联密度如表 4 所示。弛豫时间 T_2 越长,交联密度越低;拟合交联密度 Total XLD 越大,交联密度越大^[39~41]。CR 中只有 1.5% 的 1,2-结构的烯丙基结构在氧化锌/氧化镁体系下可以发生交联,导致氯丁橡胶不容易发生硫化,交联密度较小。TBIR 分子链具有较多 α -H,可采用硫磺硫化体系,易硫化,交联密度较大。因此通过预制母炼胶的混炼工艺保证了 TBIR 相硫化体系的浓度,在 CR/TBIR 中引入单硫键、双硫键及多硫键,提高共混物的交联密度。由表 4 可知,TBIR 的总交联密度、物理交联密度、化学交联密度均大于 CR。分析认为,TBIR 极性较 CR 低,链相互作用弱,因此 TBIR 链缠结较 CR 多,所以 TBIR 物理交联密度较高;同时,TBIR 中含有较多的活泼 α -H,易于发生硫化交联反应,这使得 TBIR 的化学交联密度也较大;因此,TBIR 的总交联密度明显高于 CR。随着 TBIR 用量的增加,CR/TBIR 共混物的化学交联密度及总交联密度逐渐增加。加入 10~20 份 TBIR 的共混物的交联密度约增加 20%~30%。

为了进一步研究 CR/TBIR 共混物中 CR 相与 TBIR 相的交联密度,我们将添加硫化体系的 CR(+)与未添加硫化体系的 TBIR(-)和未添加硫化体系的 CR(-)与添加硫化体系的 TBIR(+)按照 90/10 的质量比制得共混物,通过核磁法可分别测得其交联密度。我们首先测试硫化前共混物的交联密度,以

表 4 未填充 CR/TBIR 硫化胶的交联密度和松弛时间
Table 4 Relaxation time and crosslinking of CR/TBIR vulcanizates

CR/TBIR 共混比	100/0	90/10	80/20	0/100
弛豫时间 T2, ms ⁻¹	1.29	1.28	1.25	1.26
物理弛豫时间 T2, ms ⁻¹	2.11	2.09	2.09	2.03
总交联密度, 10 ⁻⁴ mol/cm ⁻³	1.43	1.63	1.91	1.85
物理交联密度, 10 ⁻⁴ mol/cm ⁻³	0.89	1.07	1.07	1.09
化学交联密度, 10 ⁻⁴ mol/cm ⁻³	0.54	0.56	0.84	0.76

此作为物理交联密度;进一步测试硫化后共混物的交联密度,以此作为共混物的总交联密度;之后通过总交联密度与物理交联密度拟合得到化学交联密度。所得到的交联密度数据如表 5 所示。无论 CR 组分与 TBIR 组分中添加硫化体系与否,CR/TBIR 共混物的物理交联密度基本相同。共混物硫化后,含 90 份 CR(+)组分的 CR(+)/TBIR(-)共混物的化学交联密度为 $0.34\times10^{-4}/(\text{mol}/\text{cm}^{-3})$,而含 10 份 TBIR(+)组分的 CR(-)/TBIR(+)共混物的化学交联密度为 $0.22\times10^{-4}(\text{mol}/\text{cm}^{-3})$,CR(+)/TBIR(+)共混物的化学交联密度为 $0.56\times10^{-4}(\text{mol}/\text{cm}^{-3})$,10 份 TBIR 贡献的交联密度占 40%左右,90 份 CR 贡献的交联密度占 60%左右。由此我们可知,加入 TBIR 可以有效提升共混物的交联密度,并且在共混物中引入单硫键、双硫键及多硫键等交联键结构,从而赋予材料更好的动态力学性能^[42]。

表 5 CR/TBIR=90/10 硫化胶的交联密度
Table 5 The crosslinking densities of CR/TBIR=90/10 vulcanizates

CR/TBIR 共混比	CR (+)/TBIR (-)=90/10	CR (-)/TBIR (+)=90/10	CR (+)/TBIR (+)=90/10
弛豫时间 T2, ms ⁻¹	1.48	1.65	1.28
物理弛豫时间 T2, ms ⁻¹	2.13	2.25	2.09
总交联密度, 10 ⁻⁴ mol/cm ⁻³	1.42	1.18	1.63
物理交联密度, 10 ⁻⁴ mol/cm ⁻³	1.08	0.96	1.07
化学交联密度, 10 ⁻⁴ mol/cm ⁻³	0.34	0.22	0.56

2.3 CR/TBIR 的相结构

由于极性橡胶与非极性橡胶为热力学不相容体系^[43],机械共混难以制备均相共混物。我们采用 DMA 和 TEM 表征了硫化交联后的 CR/TBIR 共混物的损耗因子和相态结构,结果如图 2 与图 3 所示。CR/TBIR 共混物 tan δ 曲线上存在两个损耗峰(见图 2),这表明 CR/TBIR 共混体系中存在相分离。此外,由图 2 可知,CR/TBIR 的损耗因子相比 CR 有所降低。一方面,由于 CR 大分子主链上含有极性侧基,分子间作用力较大,导致 CR 的损耗因子较高,加入柔顺性较好的 TBIR 后内摩擦减少,对共混物起到一定增塑作用,使分子链滑移变得容易,共混物损耗因子降低;另一方面,TBIR 取代 CR 后,降低了共混物中 CR 的含量也可能导致共混物损耗因子降低。

CR/TBIR 共混物的 TEM 图如图 3 所示,CR、TBIR 均为相结构;而 CR/TBIR 共混物中,TBIR 作为分散相(白色相)分布于 CR 基体(灰色相)中。CR/TBIR=90/10 中 TBIR 相呈岛状分布在 CR 基体相中,形成均匀“海岛”相结构,TBIR 相区尺寸在 300nm 以下,其中粒径分布在 100~200nm 的相区最多,约占总量的 50%,表现为微观相分离结构。当 TBIR 用量为 20 份时,CR/TBIR=80/20 中 TBIR 相区尺寸变的不均匀,部分 TBIR 相凝聚为微米尺寸的“丝带状”相结构,部分以 160~400nm 的 TBIR 岛相分布在 CR 基体中,相结构均匀性较差。

2.4 CR/TBIR 硫化胶的物理机械性能

CR 中加入 TBIR 后,一方面为 CR/TBIR 共混物中引入键能较低的单硫键、双硫键和多硫键^[44],交

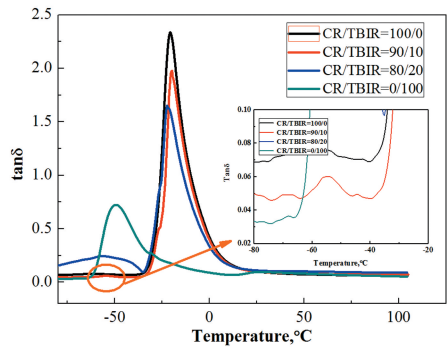


图 2 CR/TBIR 硫化胶的 DMA 曲线

Figure 2 DMA curves of CR/TBIR vulcanizates

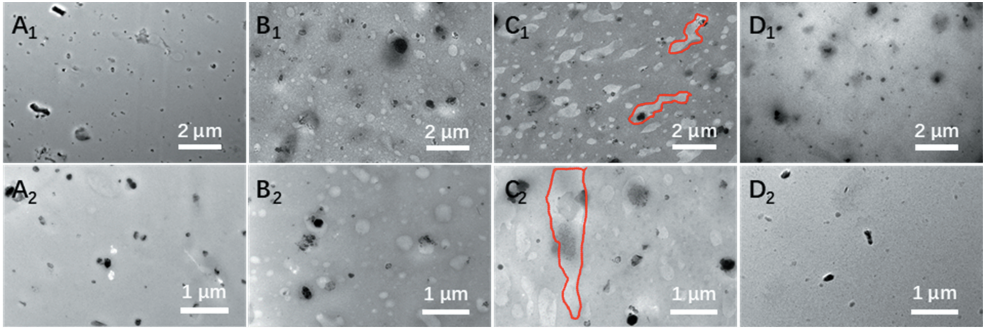


图 3 CR/TBIR 硫化胶的 TEM 图

A. CR/TBIR=100/0, B. CR/TBIR=90/10, C. CR/TBIR=80/20, D. CR/TBIR=0/100; 1:高倍放大,2:低倍放大

Figure 3 TEM images of CR/TBIR vulcanizates

A. CR/TBIR=100/0, B. CR/TBIR=90/10, C. CR/TBIR=80/20, D. CR/TBIR=0/100;

1: high magnification, 2: low magnification

联密度增大;另一方面,CR/TBIR 共混物具有复杂的相形貌。这些结构特点会影响 CR/TBIR 共混物的物理机械性能。如表 6 所示,10 份 TBIR 与 CR 共混,共混物的交联密度增大,TBIR 均匀分散在 CR 基体中,共混物的拉伸强度及断裂伸长提高、压缩永久变形降低。20 份 TBIR 与 CR 并用,一方面 TBIR 相在 CR 基体中分散不均匀,存在大尺寸 TBIR 相,相界面张力增大,受力时相界面处容易破坏;另一方面聚合物交联网络结构不均匀性增大,导致 CR/TBIR 共混物压缩变形增大,撕裂强度降低。CR/TBIR 共混物交联密度的增加有利于增加硫化胶的拉伸强度,但是妨碍了氯丁橡胶的分子链取向结晶,使硫化胶的定伸应力略微降低;键能较低的单硫键、双硫键和多硫键等交联结构的引入,使硫化胶的硬度逐渐降低,而拉断伸长率明显增加,疲劳性能显著改善。从相图上可知,10 份 TBIR 的 CR、TBIR 共混物的相结构更均匀稳定,相应地,综合力学性能最好。

由图 4 可以明显看出,加入 TBIR 后,CR/TBIR 共混物的耐屈挠疲劳性能显著提高。CR/TBIR 共混物的一级疲劳次数提高 1.5~2.2 倍,六级疲劳次数提高 2~4.6 倍。一方面,TBIR 相对 CR 具有很强的结晶能力,微晶纤的存在能够阻碍裂纹的引发与生长^[45,46],对提高 CR/TBIR 共混物的耐疲劳性能有很大的帮助;另一方面,TBIR 的加入为共混物中引入了多硫键,在一定温度和反复变形的应力作用下,多硫键的断裂和重排作用缓和了应力,对提高 CR/TBIR 共混物的耐疲劳性能有很大的帮助^[42]。

表 6 未填充 CR/TBIR 硫化胶的物理机械性能
Table 6 Mechanical properties of unfilled CR/TBIR vulcanizates

CR/TBIR 共混比	100/0	90/10	80/20
拉伸强度, MPa	13.68±0.05	14.41±0.02	14.06±0.01
100%定伸应力, MPa	1.08	0.99	0.95
300%定伸应力, MPa	1.92	1.90	1.69
伸长率, %	665±25	717±20	776±18
撕裂强度, MPa	27.22±0.01	27.40±0.01	25.51±0.02
硬度, 邵 A	46.5±0.1	44.7±0.1	44.4±0.3
回弹, %	62.5±0.3	61.4±0.6	61.2±0.3
压缩永久变形, %	7.16±0.02	7.08±0.01	8.49±0.01
一级疲劳, ×10 ⁴ cycles	8.7±0.6	12.4±1.1	19.4±1.3
六级疲劳, ×10 ⁴ cycles	11.9±1.2	24.4±0.8	54.4±1.5

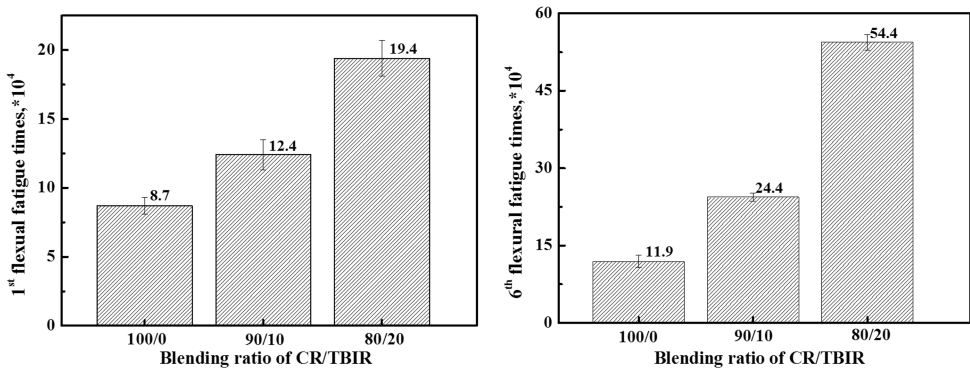


图 4 CR/TBIR 硫化胶的屈挠疲劳性能

A. CR/TBIR 硫化胶的一级疲劳寿命;B. CR/TBIR 硫化胶的六级疲劳寿命

Figure 4 The flexural fatigue resistance performances of CR/TBIR vulcanizates

A. 1st flexural fatigue times of CR/TBIR vulcanizates; B. 6th flexural fatigue times of CR/TBIR vulcanizates

3 结 论

在本文工作中,我们在传统氯丁橡胶基体中加入新型合成橡胶 TBIR,通过母炼胶共混法制得交联网络更均匀的 CR/TBIR 共混体系,系统研究了 CR/TBIR 共混体系的相结构和交联结构,以及这些纯胶结构对所得复合材料的综合力学性能的影响。研究发现,随着 TBIR 用量的增加,CR/TBIR 共混物的交联密度逐渐增加,加入 10 份 TBIR 共混物的交联密度增加约 20%,加入 20 份 TBIR 共混物的交联密度增加约 30%;加入 10 份 TBIR 后,TBIR 相均匀分布在 CR 基体相中,大部分相区尺寸在 300nm 以下,形成“海岛”相结构,这种具有均匀的微观相分离结构对共混体系的机械性能有重要贡献;加入 TBIR 后,共混物的拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形均有一定程度的提升,特别是共混物的疲劳性能,一级疲劳次数是对比胶的 1.5~2.2 倍,六级疲劳次数是对比胶的 2~4.6 倍。

参考文献:

[1] Kuwahara H, Sudo S, Iijima M. Polym Degrad Stabil, 2010, 95(12): 2461~2466.
[2] Kim B, Lee S B, Lee J. Int J Precis Eng Man, 2012, 13(5): 759~764.
[3] Makhiyanov N. Russ J Appl Chem, 2011, 84(3): 454~460.

[4] Maynard J T, Mochel W E. J Polym Sci Pol Chem, 2010, 13(69): 235~250.

[5] 杜军, 袁仲雪. 材料配合与混炼加工. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[6] Toopchi-Nezhad H, Tait M J, Drysdale R G. J Struct Eng, 2008, 134(10): 1627~1637.

[7] Celina M C, Wise J, Ottesen D K. Polym Degrad Stabil, 2000, 68(2): 171~184.

[8] Xu L C, Zheng L, Wen S P, Liu L. Compos Part A, 2019, 124: 1~29.

[9] 王作龄. 世界橡胶工业, 1998, 1(1): 56~62.

[10] 邓华, 罗权焜. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 39~42, 62.

[11] 周丽玲, 刘毓真, 付政, 李有秋. 特种橡胶制品, 2003, 24(2): 1~4.

[12] 黄良平, 黄自华. 特种橡胶制品, 2010, 31(1): 26~28.

[13] 王雪飞, 黄良平, 程海涛. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 42~46.

[14] 曾凤娟, 刘作华, 左赵宏, 杜军, 陶长元. 化工进展, 2013, 32(6): 1347~1351.

[15] 唐军辉, 张保生, 李斌, 刘洪平, 黄良平, 王雪飞. 特种橡胶制品, 2018, 39(3): 32~35.

[16] Byung Kyu Kim, In Hwan Kim. J Macromol Sci Part D, 1993, 32(3): 167~180.

[17] Ismail H, Leong H C. Polym Test, 2001, 20(5): 509~516.

[18] 陈福林, 岑兰, 廖俊杰, 周彦豪. 橡胶工业, 2007, 54(8): 475~478.

[19] Olejnik A, Smejda-Krzewicka A, Strzelec K. Int J Polym Anal Ch, 2019, 24(1): 18~31.

[20] Smejda-Krzewicka A, Olejnik A, Strzelec K. Iran Polym J, 2019, 28(4): 313~323.

[21] Liao M Y, Zhang H, Li J F. J Appl Polym Sci, 1999, 71(2): 215~220.

[22] 王浩, 邹陈, 贺爱华. 高分子学报, 2015, 12: 1387~1395.

[23] 王浩, 宋丽媛, 马韵升, 王日国, 贺爱华. 高分子学报, 2018, 3: 419~428.

[24] Niu Q T, Zou C, Liu X Y, Wang R G, He A H. Polymer, 2017, 109: 197~204.

[25] 宋丽媛, 张剑平, 王日国, 贺爱华. 高分子通报, 2018, 4: 44~52.

[26] 张剑平, 张新萍, 蔡磊, 宗鑫, 贺爱华. 高分子通报, 2019, 2: 44~51.

[27] 张剑平, 宋丽媛, 王浩, 王日国, 贺爱华. 高等学校化学学报, 2018, 39(6): 1334~1341.

[28] 牛庆涛, 邹陈, 王日国, 李兰阁, 贺爱华. 高等学校化学学报, 2018, 39(10): 966~970.

[29] Wang H, Zhang X P, Nie H R, Wang R G, He A H. Compos Part A, 2019, 116: 197~205.

[30] Wang H, Wang R G, Ma Y S, Luan B, He A H. Chinese J Polym Sci, 2019, 37(10): 966~973.

[31] Zhang X P, Cui H H, Song L Y, Ren H C, Wang R G, He A H. Compos Sci Technol, 2018, 158: 156~163.

[32] 王浩, 张剑平, 马韵升, 王日国, 贺爱华. 高等学校化学学报, 2017, 38(11): 2095~2101.

[33] 张跃发, 邵华锋, 贺爱华. 高等学校化学学报, 2019, 40(8): 1733~1739.

[34] 张新萍, 张剑平, 蔡磊, 宗鑫, 贺爱华. 高等学校化学学报, 2019, 40(7): 1571~1578.

[35] Hayeemasae N, Salleh S Z, Ismail H, J Mater Cycles Waste, 2019, 21(5): 1095~1105.

[36] Desai H, Hendrikse K G, Woolard C D. J Appl Polym Sci, 2010, 105(2): 865~876.

[37] Hendrikse K G, McGill W J. J Appl Polym Sci, 2015, 78(13): 2302~2310.

[38] Gennes P G. J Chem Phys, 1971, 55(2): 572~579.

[39] Grinberg F, Garbarczyk M, Kuhn W. J Chem Phys, 1999, 111(24): 11222~11231.

[40] Kuhn W, Barth P, Denner P. Solid State Nucl Mag, 1996, 6(4): 295~308.

[41] Akiba M, Hashim A S. Pro Polym Sci, 1997, 22(3): 475~521.

[42] 杨清芝. 实用橡胶工艺学. 化学工业出版社, 2005, 72~73.

[43] 赵孝彬, 杜磊, 张小平. 高分子通报, 2001, 12(4): 75~80.

[44] 谢竞慧, 张志广, 谭莲影, 黄良平, 王雪飞. 特种橡胶制品, 2018, 39(5): 34~37.

[45] Joly S, Garnaud G, Ollitrault R, Bokobza L. Chem Mater, 2002, 14: 4202~4208.

[46] Morozov I A. Macromolecules, 2016, 49: 5985~5992.

Study on the Structures and Properties of TBIR Modified Neoprene

ZONG Xin, CAI Lei, LI Ning, LI Hong-yu, ZHANG Xin-ping*, HE Ai-hua*

(Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-plastics (Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: As a polar synthetic rubber, CR with excellent flame retardant, good resistance to heat, weather and chemicals, suffers problems like poor processability and unsatisfied fatigue properties. Trans-1, 4-butadiene-isoprene copolymer (TBIR) can significantly improve the comprehensive properties of neoprene (CR), especially the fatigue resistance. Considering that the curing systems and curing mechanisms of CR and TBIR are different, and their polarity are quite different. CR and TBIR parent compounds are prepared with different curing agents and then CR/TBIR blends with different blending ratios were prepared, and the phase structure, crosslinking structure and mechanical properties of CR/TBIR blends were systematically studied. It was found that TBIR island-phases with dimension of less than 300 nm were uniformly distributed in CR matrix. With the increasing of TBIR dosage, the crosslinking densities of CR/TBIR vulcanizates increased gradually; the crosslinking densities of CR/TBIR vulcanizates containing 10~20 TBIR increased by about 20~30%. Due to the changes in the crosslinked structure and phase structure, the tensile strength, elongation at break and compression permanent deformation of CR/TBIR vulcanizates were improved compared with CR vulcanizate. Particularly, the fatigue resistance of CR/TBIR vulcanizates improved. The 1st flexural fatigue lifetime of the CR/TBIR vulcanizates was 1.5~2.2 times of that of the CR vulcanizate, and 6th flexural fatigue lifetime of the CR/TBIR vulcanizates was 2~4.6 times of that of the CR vulcanizate.

Key words: Trans-1, 4-(butadiene-co-isoprene) copolymer rubber; Chloroprene rubber; Phase structure; Crosslink density; Fatigue resistance