

研究简报

高疲劳寿命减震橡胶的结构与性能研究

张剑平, 张新萍, 蔡 磊, 宗 鑫, 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
工程学院 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要:天然橡胶 NR 是减震制品的主要橡胶基体材料之一,但是 NR 硫化胶的耐疲劳性能较差,严重影响了制品的服役寿命。本工作首次将新型合成橡胶—高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶 TBIR 引入减振橡胶配方中,研究了不同共混比例的 NR/TBIR 橡胶的结构与性能。研究发现,TBIR 与 NR 具有很好的相容性;同时,二者的硫化速率较为接近,硫化速率匹配性较高;未填充 NR/TBIR 硫化胶具有更低的压缩生热,更高的硬度及回弹性,以及突出的耐屈挠疲劳性能;填充 NR/TBIR 硫化胶表现出更好的动静刚度比及更突出的耐屈挠疲劳性能。可见,TBIR 在减震制品中应用时可显著提高制品的服役寿命。

关键词:减震;天然橡胶;反式橡胶;耐疲劳

橡胶材料独特的粘弹性能使其具有优良的减震、隔音及缓冲性能,被广泛用作减震基体材料^[1~4]。天然橡胶 NR 因其优异的加工及良好的综合力学性能而广泛应用于各类减震制品中,但是其耐疲劳性能较差^[5~9]。橡胶减震垫(例如铁道轨道减震垫、桥梁减震垫等)一般都难以进行更换,因此对耐疲劳性能的要求非常高。目前,常用的改性方法包括两种:一种是对 NR 基体进行化学改性(如环氧化处理)^[10~13],但是这种方法往往成本较高;另一种方法是将 NR 与其它橡胶(常用顺丁橡胶)并用,这一方法成本较低;然而,顺丁橡胶 BR 强度较低、硫化速率较慢、与 NR 相容性差、减震性能较差,所得并用胶的综合改性效果不太理想^[14]。反式-1,4-聚异戊二烯 TPI 具有优异的耐疲劳性能,在轮胎工业领域有一定的应用。将 TPI 应用到减震领域的研究已有报道^[15~17]。NR/TPI 胶料能够在保持原有性能的同时,提升材料的耐屈挠疲劳性能,并且降低动态生热^[18]。李良萍等^[19]研究了 NR/TPI 共混体系的动态伸张疲劳性能,他们认为交联密度较低的硫化胶中存在的微晶可能与伸张疲劳性能改善有关。

新一代高反式合成橡胶——反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶 TBIR 是含有反式-1,4-聚异戊二烯 TPI 嵌段及聚丁二烯嵌段的共聚物,表现出非常优异的耐疲劳性能^[20~25]。TBIR 中的 TPI 嵌段(~80mol%)与 NR 热力学相容,因此 TBIR 与 NR 具有良好的相容性。在我们之前的研究工作中,我们更多地关注 TBIR 在轮胎各个部位中的应用^[26~35],没有涉及其在减震制品中的应用。本文通过在 NR 中并用少量 TBIR,研究 NR/TBIR 并用胶结构与性能的综合影响,特别是 TBIR 对共混胶耐疲劳性能的影响,进而探索 TBIR 在减震制品中的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

1.1.1 主要原料 天然橡胶 NR,牌号 SCRWF,产地:中国海南;顺丁橡胶 BR,牌号 BR9000,齐鲁石化;

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.006

收稿:2018-09-30;修回:2018-11-02;

基金项目:国家“973”计划项目[2015CB654700(2015CB654706)],山东省重大基础研究项目(ZR2017ZA0304),国家自然科学基金(51473083)及泰山学者工程资助;

作者简介:张剑平(1992-),男,硕士,主要从事反式橡胶的加工应用研究;

* 通讯联系人:贺爱华,女,博士生导师,主要从事可控定向聚合制备橡塑新材料的基础与应用研究。E-mail:aihuae@iccas.ac.cn,ahhe@qust.edu.cn.

高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶 TBIR,丁二烯摩尔含量为 19.7%,门尼粘度 $ML_{3+4}^{100^{\circ}\text{C}}=72.2$,重均分子量 $M_w=6.40\times 10^5$,分子量分散指数 $M_w/M_n=3.09$,山东华聚高分子材料有限公司;炭黑 N330 及其他原料与助剂均为市售品。

1.2 样品制备

1.2.1 配方设置 基础配方:生胶 100,ZnO-80 5,硬脂酸 2,炭黑 N330 50(0),微晶蜡 1,防老剂 4020 1,防老剂 RD 1,促进剂 NS 1,硫黄 2。

NR/TBIR 共混比分别为 100/0,90/10,80/20,70/30,60/40。

1.2.2 试样制备 前期准备:天然橡胶在 60°C 烘箱内烘 3h,在开炼机上开炼薄通 10 次备用。

混炼胶制备:胶料的密炼在 RM-200C 哈普转矩流变仪上进行。密炼机的初始温度为 70°C ,转速为 70rpm,填充系数为 0.75,排胶温度控制在 150°C 左右。当密炼机的温度到达预设温度后开始实验,首先投入生胶,2min 时投入活化剂、防老剂、微晶蜡,4min 时投入一半炭黑,6min 时投入另一半炭黑,8min 时打开上顶栓清扫,12min 时排胶。通过调节转速和冷却水开关来控制排胶温度在 150°C 左右。胶料的开炼在 X(R)S-160A 型双辊开炼机上进行。开炼机初始温度为 40°C ,转速为 40rpm,辊距 1mm,将密炼机母胶包辊后加入硫磺及促进剂,混合均匀,左右各割 4 刀,在 0.2mm 辊距下薄通打三角包 6 次,2mm 辊距下排气后下片。

硫化胶制备:混炼胶停放 12h 以上,用 ALPHA 公司生产的 MDR2000 型无转子硫化仪测试硫化特性参数,测试温度为 150°C ,以在硫化曲线中测得的 t_{90} 为硫化时间,在佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司生产的 HS-100T-RTMO 型平板硫化仪上硫化试样,硫化条件: $150^{\circ}\text{C}\times 10\text{MPa}\times t_{90}$ 。

1.3 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 $150^{\circ}\text{C}\times 45\text{min}$,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 Zwick/Roell Z005 型电子拉力试验机按照国家标准 GB/T 528-2009 测试硫化胶的拉伸强度及拉断伸长率,拉伸速率为 500mm/min。直角撕裂性能按照国家标准 GB/T 529-2008 测试,拉伸速率为 500mm/min。采用橡胶冲击弹性试验机按照国家标准 GB/T 1681-2009 在室温 25°C 下测定样品的弹性。采用邵氏 A 硬度计按照国家标准 GB/T 531-2009 在室温 25°C 下测定样品的硬度。

压缩温升:采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的 GT-RH-2000 型压缩生热试验机按照国家标准 GT-RH-2000 进行压缩温升性能测试,测试条件:温度 $55\pm 1^{\circ}\text{C}$,冲程 $4.45\pm 0.03\text{mm}$,负荷 $1.00\pm 0.03\text{MPa}$ 。

压缩永久变形: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: $70\pm 1^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$,压缩率 25%。

热空气老化性能:采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 401 A 型老化箱按照 GB/T 3512-2001 进行测试,老化条件为 $100^{\circ}\text{C}\times 72\text{h}$ 。

屈挠疲劳性能:采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的德墨西亚疲劳试验机按照国标 GB/T 13934-2006 进行测试,测试温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

动态热机械分析 DMA:采用美国 TA 公司生产的 Q800 型 DMA 仪进行测试,拉伸模式,应变为 0.1%,频率 10Hz,温度范围: $-80\sim 100^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

动静刚度比测试的试样尺寸为 $\Phi 29\text{mm}\times 12.5\text{mm}$,试验环境温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

静刚度测定方法:

试验前,所用部件及设备在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下静置 24h 以上。将标准试样水平放置在试验机上,采用力控制模式,预加静载 20N,卸载,停留 1min,再次加载 20N,卸载,停留 1min。正式试验,施加周期载荷 $72\sim 360\text{N}$,载荷循环 1000 次,得到静刚度值。

动刚度测试方法:

试验前,所用部件和设备在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下静置 24h 以上。将标准试样水平放置在试验机上。采用力控制模式,预加静载 5N,卸载,停留 1min,再次加载 5N,卸载,停留 1min。正式试验,施加周期载荷 72~360N,加载频率 4Hz,载荷循环 1000 次,得到动刚度值。

2 结果与讨论

2.1 NR/TBIR 混炼胶的应力-应变曲线

反式共聚橡胶具有高度的链化学选择性(1,4-)及立构规整性(反式立构),在室温下具有一定的结晶性,因此 TBIR 生胶具有较高的力学强度。由图 1 可知,随着 TBIR 用量的不断增加,混炼胶的格林强度及模量均逐渐增大,橡胶基体模量及格林强度的提高有利于抑制混炼胶停放过程中的炭黑凝絮。TBIR 中存在一定量的丁二烯单体单元,这些单体单元的存在会阻碍 TPI 链段的结晶完善性,从而保证 TBIR 具有较好的橡胶弹性。

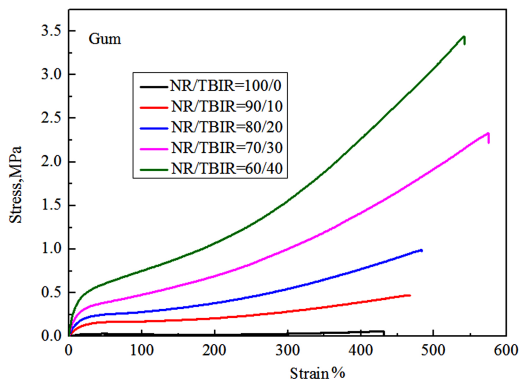


图 1 NR/TBIR 混炼胶的应力-应变曲线

Figure 1 Stress-strain curves of NR/TBIR compounds

2.2 NR/TBIR 并用胶的硫化特性参数

NR/TBIR 并用胶的硫化特性参数如图 2 及表 1 所示。可见,随着 TBIR 并用比例的不断增大,并用胶的最低扭矩(M_L)增加,这主要由 TBIR 的高强度造成的。与纯 NR 对比胶相比,NR/TBIR 并用胶的焦烧时间 t_{10} 及工艺正硫化时间 t_{90} 均有所增加。这是由于 TBIR 含有丁二烯单体单元,硫化反应活性较异戊二烯单体单元弱。此外,由最高扭矩与最低扭矩的差值 M_H-M_L 可以得知,随着 TBIR 用量的不断增大,未填充并用胶的交联密度略有增加。加入炭黑后,共混物的硫化特性参数的变化规律基本不变,但填充并用胶的扭矩和硫化速率 V_r 均大幅提升,这是因为炭黑能够补强基体材料,且弱酸性的炭黑对硫化速率有一定程度的促进作用。更为重要的是,填充体系的硫化速率并不随着 TBIR 用量的增大而发生改变,NR/TBIR 混炼胶的硫化速率基本一致,硫化速率匹配性对于共混硫化胶具有重要意义。由扭矩差可以得知,随着 TBIR 用量的不断增大,填充体系的交联密度略有增加。

2.3 NR 与 TBIR 的相容性研究

NR/TBIR 硫化胶的动态机械曲线如图 3 所示。由图 3 可知,随着 TBIR 用量的增加,未填充及填充共混硫化胶的损耗因子均向低温方向移动,共混硫化胶只呈现一个损耗峰,表明 TBIR 与 NR 具有很好的相容性。与未填充硫化胶相比,填充硫化胶的 $\tan\delta$ 值有所降低,这是因为大量炭黑也起到物理交联点的作用,进一步抑制了聚合物链的运动。

2.4 NR/TBIR 硫化胶的炭黑分散性

NR/TBIR 硫化胶的炭黑分散性如表 2 所示,随着 TBIR 的加入,硫化胶中填料聚集尺寸降低,同时分散度改善,这意味着加入 TBIR 有利于提高硫化胶的炭黑分散性。一般而言,炭黑在停放过程中会

发生一定程度的聚集^[36,37]。NR/TBIR 并用胶的强度较高,能够抑制这一炭黑聚集过程的发生,因此,加入 TBIR 的混炼胶中的炭黑聚集体数目会明显减少;并用胶硫化后,这些填料网络结构被聚合物交联网络固定下来,从而使得 NR/TBIR 硫化胶的炭黑分散性改善^[29]。

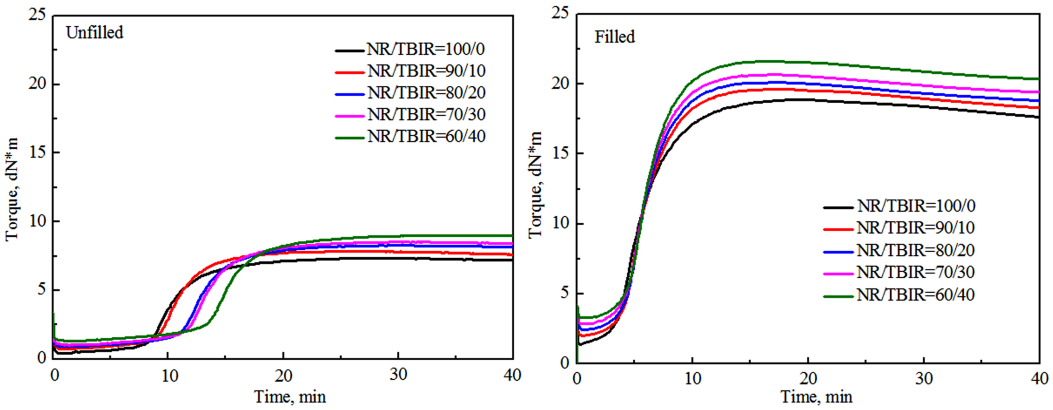


图 2 NR/TBIR 共混物的硫化特性曲线
Figure 2 Curing curves of NR/TBIR blends

表 1 未填充及填充 NR/TBIR 并用胶的硫化特性参数

共混比	未填充 NR/TBIR 并用胶					填充 NR/TBIR 并用胶				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
M_L , dN·m	0.43	0.73	0.90	1.03	1.32	1.39	2.02	2.46	2.86	3.28
M_H , dN·m	7.35	7.87	8.29	8.53	9.02	18.86	19.64	20.12	20.67	21.68
M_H-M_L , dN·m	6.92	7.14	7.39	7.50	7.70	17.47	17.62	17.66	17.81	18.35
t_{10} , min	8.05	8.60	10.29	10.80	11.92	3.53	3.94	4.06	4.08	4.21
t_{90} , min	14.98	15.59	17.46	17.97	20.13	10.02	9.56	9.45	9.39	9.49
V_r , min ⁻¹	14.43	14.31	13.95	13.95	12.18	15.41	17.79	18.55	18.83	18.94

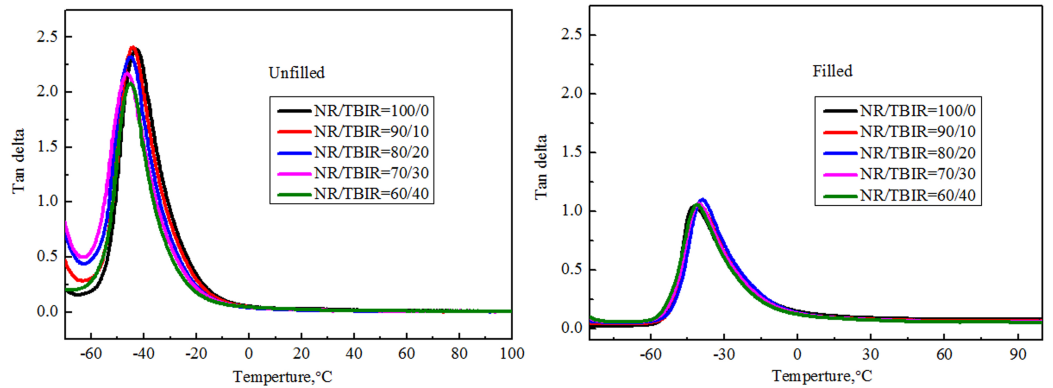


图 3 未填充及填充 NR/TBIR 硫化胶的 DMA 曲线
Figure 3 DMA curves of unfilled and filled NR/TBIR vulcanizates

表 2 NR/TBIR 硫化胶的填料分散度及聚集体尺寸

NR/BR 共混比	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
平均聚集体尺寸, μm	8.19	8.12	8.02	7.90	7.79
填料分散性, %	99.1	99.5	99.6	99.8	99.8

2.5 NR/TBIR 硫化胶的物理机械性能

NR/TBIR 硫化胶的物理机械性能如表 3 所示。由表 3 可知,在不加炭黑的情况下,随着 TBIR 用量的增大,硫化胶的拉伸及撕裂性能皆有不同程度的降低,但是用量较低时相应性能基本不变。而随着 TBIR 用量的增加,硫化胶的压缩生热有很大程度的改善。由于 TBIR 独特的结晶行为,硫化胶的回弹有所提高,这有利于改善减震制品的振动传递效果,在减震制品应用时极具优势。由表 3 得知,在加入炭黑后,硫化胶强度大幅提升,并且随着 TBIR 的加入,填充与未填充硫化胶的力学性能变化规律基本一致。

表 3 未填充及填充 NR/TBIR 硫化胶的物理机械性能
Table 3 Mechanical properties of unfilled and filled NR/TBIR vulcanizates

共混比	未填充 NR/TBIR 硫化胶					填充 NR/TBIR 硫化胶				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
拉伸强度, MPa	24.7	24.1	23.0	17.2	14.7	30.2	27.9	27.3	24.9	22.6
100%定伸应力, MPa	0.79	0.79	0.78	0.78	0.81	2.47	2.56	2.43	2.47	2.38
300%定伸应力, MPa	2.24	1.76	1.74	1.64	1.63	12.57	12.53	12.05	12.25	11.47
拉断伸长率, %	697	722	702	693	672	624	602	580	528	501
撕裂强度, kN·m ⁻¹	27.1	27.0	25.3	24.0	22.2	94.7	69.1	62.9	62.2	56.4
压缩生热, °C	17.3	16.2	16.0	15.7	14.9	22.7	21.4	21.5	20.4	21.3
硬度, 邵 A	42	42	44	45	45	66	66	65	65	64
回弹, %	77	78	79	79	79	51	52	55	55	55
100℃热空气老化 72 h										
拉伸强度, MPa	16.9	14.4	13.7	12.0	9.7	23.2	20.8	19.0	16.3	16.9
100%定伸应力, MPa	0.79	0.96	0.97	0.97	0.98	5.88	6.11	6.07	5.90	4.67
300%定伸应力, MPa	2.96	3.36	3.16	2.87	2.84	—	—	—	—	—
拉断伸长率, %	510	497	485	448	424	285	261	251	232	274

此外,随着 TBIR 的加入,未填充及填充 NR/TBIR 硫化胶的耐热空气老化性能较 NR 硫化胶均略有降低,并用 10~20 份 TBIR 的 NR/TBIR 硫化胶经热空气老化后仍具有较好的力学性能。

2.6 NR/TBIR 硫化胶的减震性能研究

材料的压缩永久变形是减震材料性能的重要衡量指标之一。NR/TBIR 硫化胶的压缩永久变形性能如图 4 所示,随着 TBIR 用量的不断增大,硫化胶的压缩永久变形逐渐变小。硫化胶的压缩永久变形与材料的弹性及交联密度有关,加入 TBIR 后,硫化胶的弹性和交联密度均有所增加,因此未填充及填充硫化胶的压缩永久变形均有所改善。与纯胶相比,填充硫化胶弹性及交联密度的提高均会进一步导致压缩永久变形能力的改善;除此之外,相较于 NR, TBIR 与炭黑的相互作用更好,这也是压缩永久变形性能改善的可能原因之一。

动静刚度比对橡胶材料的振动传递及减震效果有重要影响。动静刚度比越小,材料回弹性越好,振动传递效果也越好。理想弹性体的动静刚度比为 1,而非理想弹性体的动静刚度比均大于 1;该值越趋近于 1,振动传递效果越好。NR/TBIR 硫化胶的动静刚度比如图 5 所示,相比于对比胶, TBIR 用量较小(10~20 份)时,并用胶的动静刚度比更趋近于 1;当 TBIR 用量较大时,硫化胶的动静刚度比与对比胶持平。可见,少量添加 TBIR 有利于改善材料的动静刚度比。硫化胶的动静刚度比与橡胶弹性、炭黑-橡胶的相互作用有关。一方面,由于 TBIR 具有一定的弱结晶能力,在抵抗变形的能力上要大于 NR;另一方面,少量 TBIR 的加入有利于改善炭黑分散性以及 TBIR 与炭黑的结合力,因此动静刚度比减小。

2.7 NR/TBIR 硫化胶的耐疲劳性能研究

耐疲劳性能是衡量减震制品性能的另一重要指标,与制品的使用寿命密切相关。NR/TBIR 硫化胶的耐屈挠疲劳性能如图 6 所示,随着 TBIR 用量的逐渐增大,未填充及填充硫化胶的耐屈挠疲劳性能显

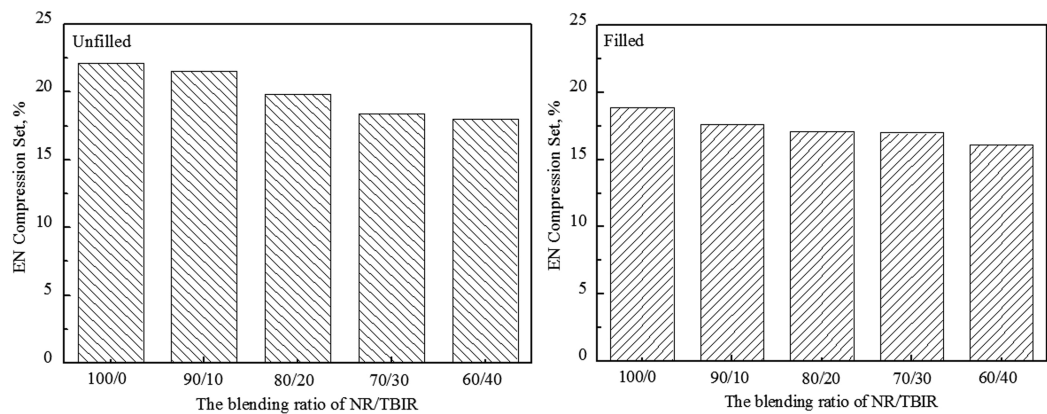


图 4 NR/TBIR 硫化胶的压缩永久变形

Figure 4 EN compression set of unfilled and filled NR/TBIR vulcanizates

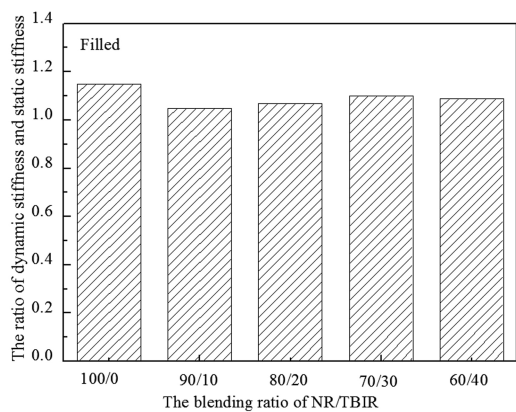
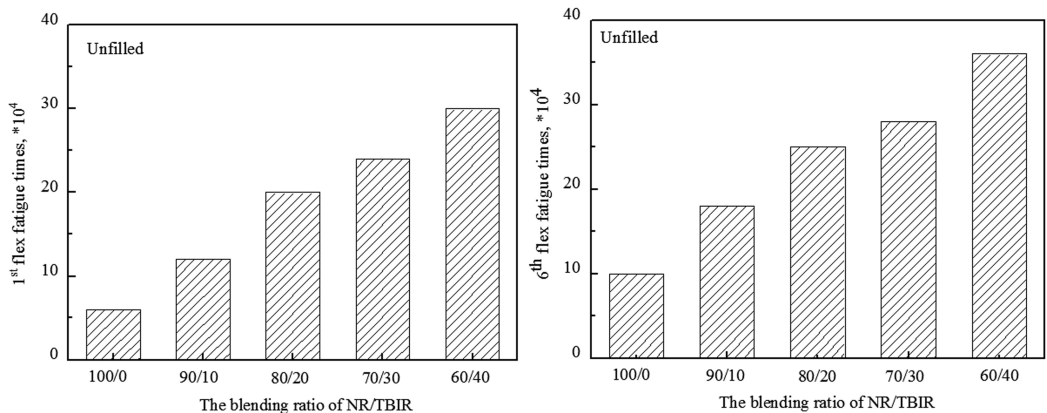


图 5 NR/TBIR 硫化胶的动静刚度比

Figure 5 The ratio of dynamic stiffness and static stiffness of NR/TBIR vulcanizates

著提高,其中未填充硫化胶的一级疲劳寿命提高 2~4 倍,六级疲劳寿命提高 2~3 倍。综合分析,NR/TBIR 并用硫化胶疲劳性能改善的原因有以下几个方面:一是 NR/TBIR 并用硫化胶中炭黑分散性改善,大尺寸炭黑聚集体降低,而大尺寸的填料聚集体会诱发产生裂纹,导致疲劳寿命的降低;二是 TBIR 室温下具有一定的结晶能力,尽管硫化会破坏结晶,但残存的微晶区会通过结晶熔融吸收热量,耗散能量;三是 TBIR 微晶区由大量折叠链有序结构组成,有序结构的存在会阻碍初级裂纹的引发与生长,并进一步



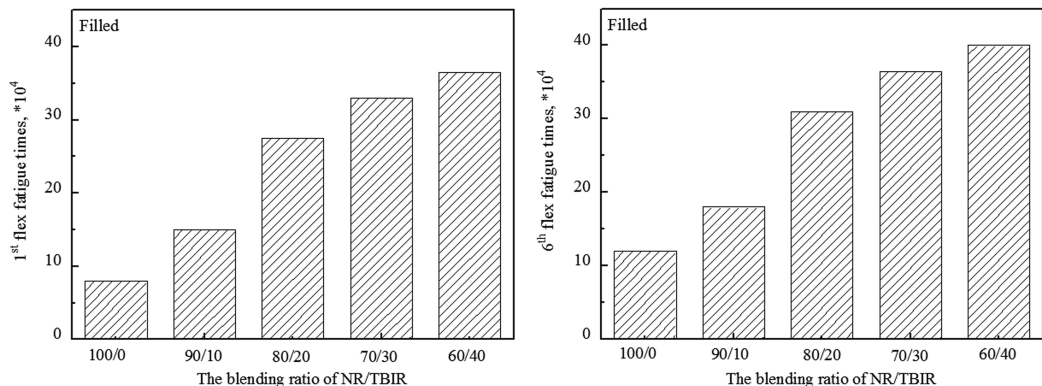


图 6 未填充及填充 NR/TBIR 硫化胶的耐屈挠疲劳性能
Figure 6 The flex fatigue resistances of unfilled and filled NR/TBIR vulcanizates

产生裂纹支化,裂纹支化现象能够在很大程度上加强能量耗散^[29]。因此,NR/TBIR 并用硫化胶具有优异的耐屈挠疲劳性能。

3 结论

(1)随着 TBIR 逐渐取代 NR,混炼胶的格林强度及模量大幅提高;共混胶的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,这意味着加工安全性变好以及加工效率提高;TBIR 加入后,硫化胶的交联密度增大。

(2)TBIR 的加入能够改善并用胶的炭黑分散性,这对并用胶的性能改善有重要作用。

(3)在填充体系中,10~20 份 TBIR 与 NR 并用,可保持 NR 的力学性能及损耗因子基本不变,压缩永久变形及回弹明显改善,动静刚度比更趋近于 1,这表明 TBIR 能够改善并用胶的弹性形变恢复能力及振动传递效率;更为重要的是,并用胶的耐一级裂口疲劳性能较 NR 硫化胶提高 80%~230%以上。因此,TBIR 在减震制品中的应用方面极具优势。

参考文献:

- [1] Frogley M D, Ravich D, Wagner H D. Compos Sci Technol, 2003, 63(11): 1647~1654.
- [2] 崔凌峰,熊玉竹,戴骏,李鑫,王兵辉,吴胜学. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5): 158~163.
- [3] Tanaka Y, Tarachiwin L. Rubber Chem Technol, 2015, 82(3): 283~314.
- [4] Wu J, Qu W, Huang G, Wang S, Huang C, Liu H. Biomacromolecules, 2017, 18(6): 1705~1712.
- [5] Brüning K, Schneider K, Roth S V, Heinrich G. Polymer, 2013, 54(22): 6200~6205.
- [6] Brüning K, Schneider K, Roth S V, Heinrich G. Polymer, 2015, 72(2): 52~58.
- [7] Imbernon L, Pauchet R, Pire M, Albouy P A, Tencé-Girault S, Norveza S. Polymer, 2016, 93: 189~197.
- [8] 梁威,杨青芳,薛丹,祖恩锋,杜江华,马爱洁. 合成橡胶工业, 2006, 29(4): 313~316.
- [9] 聂勇. 橡胶工业, 2008, 55(10): 607~609.
- [10] 黄良平,王雪飞,程海涛. 橡胶工业, 2013, 60(5): 296~300.
- [11] Ivanoska-Dacicj A, Bogoeva-Gaceva G, Rooj S, Wießner S, Heinrich G. Appl Clay Sci, 2015, 118: 99~106.
- [12] Noriman N Z, Ismail H, Rashid A A. Polym Test, 2010, 29(2): 200~208.
- [13] Zhao X, Niu K, Xu Y, Peng Z, Jia L, Hui D, Zhang L. Compos Part B-Eng, 2016, 107: 106~112.
- [14] 吕婧,赵菲. 弹性体, 2015, 25(5): 40~43.
- [15] 曹兰,王志晔,于明磊,黄硕,宗成中. 弹性体, 2017, 27(4): 32~37.
- [16] 王韵然,刘莉,王进,杨军. 橡胶工业, 2010, 5: 316~319.
- [17] 王韵然,王进,刘光辉,杨军. 2009, 57(2): 86~89.
- [18] 宋景社,黄宝琛,范汝良,姚薇,周瑞圣,史显忠. 橡胶工业, 1997, 44(4): 209~213.
- [19] 李良萍,李翔,薛兆弘,严瑞芳. 特种橡胶制品, 2001, 3: 1~3.

[20] 贺爱华, 姚薇, 黄宝琛, 焦书科. 化学学报, 2001, 59(10): 1793~1797.

[21] 贺爱华, 姚薇, 贾志峰, 黄宝琛, 焦书科. 高分子学报, 2002, 24(1): 19~24.

[22] 贺爱华, 姚薇, 贾志峰, 黄宝琛, 焦书科. 合成橡胶工业, 2002, 25(2): 75~79.

[23] He A H, Huang B, Jiao S, Hu Y. J Appl Polym Sci, 2003, 89(7): 1800~1807.

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

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

[26] 姚薇, 李旭东, 黄宝琛, 赵永仙, 贺爱华, 杜凯. 特种橡胶制品, 2004, 25(6): 49~53.

[27] Zhang Q F, Jiang X B, He A H. 高分子科学(英文版), 2014, 32(8): 1068~1076.

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

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

[30] 王浩, 崔虹虹, 马韵升, 张剑平, 宋丽媛, 贺爱华. 高分子通报, 2016, 10: 61~67.

[31] Jiang X B, Zhang Q F, He A H. 高分子科学(英文版), 2015, 33(6): 815~822.

[32] 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.

[33] 王浩, 张剑平, 王日国, 贺爱华. 橡胶工业, 2018, 65(2): 167~172.

[34] 王浩, 宋丽媛, 王日国, 贺爱华. 橡胶工业, 2018, 65(3): 313~317.

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

[36] Bouty A, Petitjean L, Degrandcourt C, Gummel J, Kwaśniewski P, Meneau F, Boué F, Couty M, Jestin J. Macromolecules, 2014, 47: 5365~5378.

[37] Gubbels F, Jerome R. Chem Mater, 1998, 10: 1227~1235.

Structure and Properties of Damping Rubber with Extended Fatigue Life

ZHANG Jian-ping, ZHANG Xin-ping, CAI Lei, ZONG Xin, 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 one of the main rubber matrix materials of damping products, the fatigue resistance of NR vulcanizate is unsatisfied, which seriously affects the service life of products. Herein, we introduce high *trans*-1, 4-butadiene-isoprene copolymer rubber TBIR into traditional NR damping rubber formulation for the first time. The structure and properties of NR/TBIR rubber with different blending ratios were studied. The results showed that TBIR and NR had good compatibility; at the same time, the vulcanization rates of TBIR and NR were close to each other, resulting in well-matched vulcanization rate. In addition, NR/TBIR vulcanizates had lower compression heat, higher hardness and resilience, and more outstanding flexural fatigue resistance. Furthermore, NR/TBIR vulcanizates displayed satisfied damping properties, for instance, good dynamic and static stiffness ratio and low compression permanent deformation. Consequently, the application of TBIR in damping products can significantly improve the service life of products with satisfied comprehensive performances.

Key words: Damping; Natural rubber; *Trans*-1, 4-(butadiene-*co*-isoprene) copolymer rubber; Fatigue resistance