

不同品种异戊橡胶的性能对比

王超¹, 孙培培², 徐林¹, 赵青松¹, 梁爱民¹, 韩丙勇²

(1. 中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:对不同品种的异戊橡胶(IR)进行性能对比。结果表明:各种 IR 胶料的物理性能基本相当,中国石化北京化工研究院燕山分院钛系 IR(YS-TiIR)的动态力学性能更为均衡;YS-TiIR 以一定比例等量替代天然橡胶(NR)用于载重轮胎胎面胶,胶料的综合性能与俄罗斯 SKI-3 等量替代 NR 胎面胶基本相当,其中以 30 份 Ti-IR 等量替代 NR 后,胶料的加工性能和物理性能变化最小。

关键词:钛系异戊橡胶;稀土异戊橡胶;天然橡胶;胎面胶

中图分类号:TQ333.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)01-0028-05

异戊橡胶(IR)因分子结构与天然橡胶(NR)相同,俗称合成天然橡胶^[1],可替代 NR 应用于各类橡胶制品。IR 按催化体系可分为锂系 IR(Li-IR)^[2]、钛系 IR(Ti-IR)^[3]和稀土 IR(Nd-IR)^[4]。前苏联于 20 世纪 80 年代开始批量生产 3 个牌号的 Nd-IR 工业化产品。中国科学院长春应用化学研究所于 20 世纪 70 年代开发出 Nd-IR,相关研究持续至今。中国石化北京化工研究院燕山分院近两年先后开展了 Nd-IR 和 Ti-IR 的研究工作,在催化剂制备和聚合工艺等方面进行了大量研究,取得了一定成果。

IR 是合成橡胶中性能最接近 NR 的胶种,部分替代 NR 用于轮胎胎面胶已成为其应用的热点之一^[5]。傅彦杰等^[6]以 20 份俄罗斯 IR 替代 10 份 NR 和 10 份丁苯橡胶(SBR)用于某规格轮胎胎面胶配方中,或以 30 份 IR 等量替代 NR 用于某规格轮胎胎体胶配方中,配方其余组分和用量均不变,试验结果表明胶料综合性能无变化。毛霞等^[7]在农业轮胎胎面胶配方中用 IR 等量替代 NR,适当调整硫化体系,胶料的各项物理性能完全满足农业轮胎胎面胶性能要求,工艺性能良好,成品轮胎性能达到国家标准要求,经济效益较好。牟延亭等^[8]以牌号为 CKH-3 的俄罗

斯 IR 完全替代 NR 与顺丁橡胶(BR)和 SBR 并用于胎面胶中,针对硫化速度慢、拉伸强度低等缺点调整硫化体系,改变补强剂和软化剂用量,并添加活化胶粉,胶料物理性能和成品轮胎性能与采用 NR 的配方相近。

载重轮胎是一种使用 NR 较多的轮胎,胎面胶是轮胎中耗胶量最大的部件。本工作采用中国石化北京化工研究院燕山分院的 Ti-IR 部分替代 NR 用于载重轮胎胎面胶配方,研究胶料的性能变化情况,并与俄罗斯进口 Ti-IR 和 Nd-IR 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

中国石化北京化工研究院燕山分院 Ti-IR(简称 YS-TiIR),中国石化北京化工研究院燕山分院产品;俄罗斯 Ti-IR(牌号 SKI-3,分为黑白两色,黑色所加防老剂为胺类污染型防老剂,白色所加防老剂为酚类非污染型防老剂,下文除特别说明外均为黑色)、俄罗斯 Nd-IR(牌号 SKI-5)和 NR(牌号 SCR20),工业级,深圳市鑫城橡胶有限公司提供;炭黑 N220 和 N330,天津海豚炭黑有限公司产品。

1.2 配方

IR 胶料对比配方:IR(变品种) 100,高耐磨炉黑 35,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂 NS 0.7。

作者简介:王超(1976—),男,湖南邵阳人,中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师,博士,主要从事合成橡胶技术开发工作。

载重轮胎胎面胶配方见表 1^[8]。

表 1 试验配方						份
组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
NR	100	80	70	80	70	
YS-TiIR	0	20	30	0	0	
SKI-3	0	0	0	20	30	

注:配方其余组分及用量为炭黑 N220 50,氧化锌 3.5,硬脂酸 2.5,防老剂 4010NA 2,硫黄 2,促进剂 CZ 0.8。

1.3 试样制备

1.3.1 IR 基本性能对比胶料

胶料采用 SK-160 型开炼机按照 ASTM D 3403—2007《橡胶的标准试验方法. 异戊橡胶 (IR) 的评定》规定工艺进行混炼,采用 XLB-D 400×400×2 型橡胶平板硫化机硫化,硫化条件为 145℃×30 min。

1.3.2 载重轮胎胎面胶料

胶料采用 SK-160 型开炼机按照 GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》附录 A 规定工艺进行混炼,采用 XLB-D 400×400×2 型橡胶平板硫化机硫化,硫化条件为 150℃×15 min。

1.4 测试分析

(1)红外光谱分析。采用德国 Bruker 仪器公司生产的 TENSOR-27 型红外光谱仪进行红外光谱分析,制样方法为红外光谱涂膜法,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。

(2)核磁共振分析。采用德国 Bruker 仪器公司生产的 400 MHz 核磁共振仪进行核磁共振分析,溶剂为氘代氯仿,四甲基硅氧烷零定标,氢谱工作频率为 400.13 MHz。

(3)差示扫描量热 (DSC) 分析。采用日本理学株式会社生产的 DSC-DTA PTC-10A 低温型 DSC 仪进行 DSC 分析,气氛为氮气,测试温度为 -150~+100℃,升温速率为 20℃·min⁻¹。

(4)门尼粘度。采用日本岛津公司生产的 SMV-300 型自动门尼粘度计按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》测定门尼粘度 [ML(1+4)100℃]。

(5)拉伸性能。采用日本岛津公司生产的

AG-20kNG 型电子拉力机测定拉伸性能。

(6)动态力学性能。采用美国 TA 公司生产的 DMA2980 型粘弹谱仪测定动态力学性能,测试频率为 2 Hz,测试温度为 -150~+100℃,升温速率为 5℃·min⁻¹,试样尺寸为 40 mm×5 mm×1 mm。

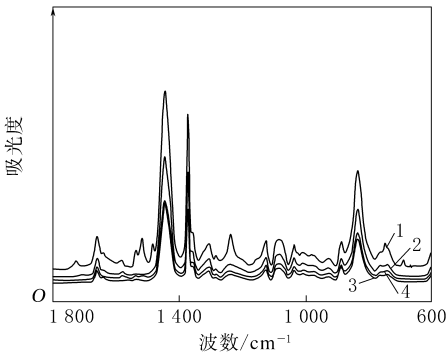
(7)耐磨性能。采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的 GT-7012-D 型 DIN 磨耗机测定耐磨性能。

(8)压缩生热性能。采用北京友深电子仪器有限公司生产的 Y3000E 型压缩生热试验机按照 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》测定压缩生热性能,冲程为 4.45 mm,负荷为 1 MPa,温度为 55℃。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

对不同品种 IR 进行了结构对比,红外光谱见图 1,各异戊二烯结构单元摩尔分数见表 2。



1—YS-TiIR;2—SKI-3(白);3—SKI-3;4—SKI-5。

图 1 不同品种 IR 的红外光谱

表 2 不同品种 IR 的异戊二烯结构单元摩尔分数

项 目	YS-TiIR	SKI-3(白)	SKI-3	SKI-5
红外光谱法				
1,4-结构	0.994	0.980	0.991	0.994
3,4-结构	0.006	0.020	0.009	0.006
核磁共振法				
1,4-结构	0.993	0.977	0.990	0.994
顺式	0.954	0.967	0.948	0.955
反式	0.039	0.010	0.042	0.039
3,4-结构	0.007	0.023	0.010	0.006

从图1可以看出,不同品种IR均有共同的特征谱带。837 cm⁻¹处为顺式1,4-结构单元的特征峰,889 cm⁻¹附近为3,4-结构单元的振动吸收峰,1 376 cm⁻¹处为侧甲基结构的特征吸收峰,1 449 cm⁻¹处为—CH₂—的特征峰,由峰高和峰面积大小可以看出,3,4-结构单元含量远远小于顺式1,4-结构单元含量,图中没有发现反式1,4-结构单元和1,2-结构单元的特征吸收峰,表明采用该催化体系合成的IR以顺式结构为主。从表2更为详细的定量数据可以看出,YS-TiIR与俄罗斯Ti-IR(SKI-3)结构基本相当。

从分子运动学观点看,玻璃化温度(*T_g*)是使冻结的链段开始运动所需的最低温度。橡胶弹性主要通过链段运动实现,当链段被冻结时,橡胶的弹性就消失了,因此 *T_g* 是橡胶使用的最低温度。对于胎面胶,低的 *T_g* 意味着良好的耐寒性和耐磨性。

对不同品种IR进行DSC分析,结果见图2。

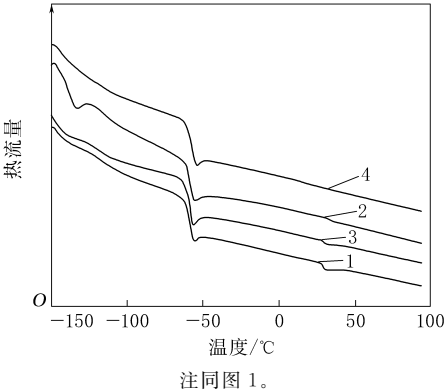


图2 不同品种IR的DSC曲线

从图2可以看出,YS-TiIR,SKI-3(白),SKI-3和SKI-5的*T_g*分别为-58.6,-58.3,-58.6和-57.3℃,即不同种类IR的*T_g*相近,均在-58.0℃左右。

2.2 基本性能对比

2.2.1 门尼粘度

不同品种IR生胶和混炼胶的门尼粘度如表3所示。

从表3可以看出,YS-TiIR与SKI-3生胶门尼粘度相当。与Nd-IR相比,Ti-IR的混炼胶门尼粘度变化幅度稍大。

表3 不同品种IR生胶和混炼胶的门尼粘度

项 目	YS-TiIR	SKI-3	SKI-5
生胶	75	74	80
混炼胶	23	19	33

2.2.2 硫化特性

YS-TiIR的硫化特性:*M_L* 0, *M_H* 8 dN·m(对应时间29.07 min),*t_{s1}* 7.28 min,*t₅₀* 10.20 min,*t₉₀* 17.13 min。这表明YS-TiIR易硫化且硫化时间短,易产生硫化返原。

2.2.3 物理性能

不同品种IR硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 不同品种IR硫化胶的物理性能

项 目	YS-TiIR	SKI-3	SKI-5
邵尔A型硬度/度	60	58	62
300%定伸应力/MPa	9.6	8.2	7.9
拉伸强度/MPa	25.0	24.5	28.7
拉断伸长率/%	546	589	653
拉断永久变形/%	24	26	30
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	53	40

从表4可以看出,YS-TiIR的300%定伸应力和拉伸强度高于SKI-3,撕裂强度低于SKI-3、高于SKI-5,拉断永久变形较小,硬度与SKI-3和SKI-5相当。其中YS-TiIR的300%定伸应力最高,说明其与炭黑结合较好。

2.2.4 动态力学性能

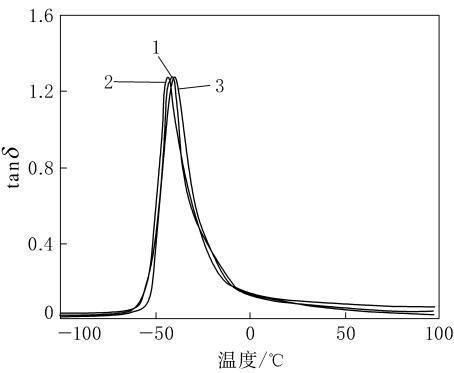
乘用轮胎滚动阻力减小5%~7%,载重轮胎滚动阻力减小2%~4%,均可节约燃油1%。同时,为了保证行车安全,要求轮胎具有较好的抗湿滑性能。橡胶的动态粘弹谱能同时反映这两项指标。在固定频率下,橡胶60和0℃下的损耗因子(tanδ)分别与相应轮胎的滚动阻力和抗湿滑性相对应。不同品种IR硫化胶的动态粘弹谱及其60和0℃下的tanδ和*T_g*分别见图3和表5。

从表5可以看出,YS-TiIR的滚动阻力明显低于SKI-3和SKI-5,抗湿滑性能稍逊于SKI-3、优于SKI-5。

2.3 IR等量替代NR用于载重轮胎胎面胶对比

2.3.1 门尼粘度

YS-TiIR,SKI-3和NR生胶的门尼粘度分别为81,74和67。1[#]~5[#]配方混炼胶的门尼粘度



1—YS-TiIR;2—SKI-3;3—SKI-5。

图 3 不同品种 IR 硫化胶的动态粘弹谱

表 5 不同品种 IR 硫化胶 60 和 0 ℃ 下的 tanδ 及 T _g			
项 目	YS-TiIR	SKI-3	SKI-5
tanδ			
60 ℃	0.054 3	0.066 1	0.055 3
0 ℃	0.133 5	0.138 5	0.127 9
T _g /℃	-41.84	-43.42	-40.36

分别为 44,42,45,46 和 36。可以看出,YS-TiIR 等量替代 NR 后,混炼胶门尼粘度变化不大。但以 30 份 SKI-3 等量替代 NR,相应混炼胶门尼粘度较 NR 胶料有较大幅度的降低。

2.3.2 物理性能

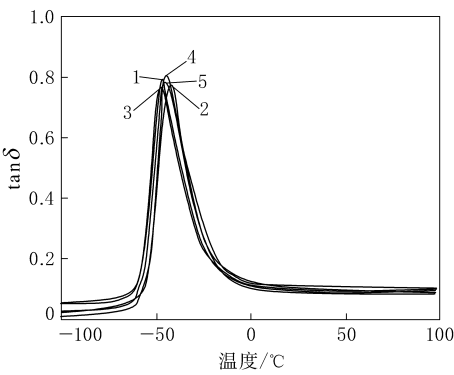
不同配方硫化胶的物理性能如表 6 所示。

表 6 不同配方硫化胶的物理性能					
项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	72	74	74	74	72
300%定伸应力/MPa	14.0	15.9	15.6	15.5	13.8
拉伸强度/MPa	26.0	25.8	26.3	25.9	25.9
拉断伸长率/%	526	463	469	462	503
拉断永久变形/%	37	33	33	34	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	111	108	109	127	123

从表 6 可以看出,采用 YS-TiIR 等量替代 NR 后,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度总体有一定程度的增大,撕裂强度和拉断永久变形略有减小。分别采用 20 和 30 份 SKI-3 等量替代 NR 后,硫化胶的撕裂强度增大,拉断伸长率和拉断永久变形有所减小,邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力先增大后减小。总体来看,采用 30 份以下的 YS-TiIR 等量替代 NR 对胶料综合性能无不利影响。

2.3.3 动态力学性能

不同配方硫化胶的动态粘弹谱及其 60 和 0 ℃ 下的 tanδ 和 T_g 分别见图 4 和表 7。



配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;5—5#。

图 4 不同配方硫化胶的动态粘弹谱

表 7 不同配方硫化胶 60 和 0 ℃ 下的 tanδ 及 T _g					
项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
tanδ					
60 ℃	0.092 1	0.093 4	0.093 2	0.090 6	0.090 8
0 ℃	0.117 0	0.119 0	0.117 2	0.112 5	0.120 9
T _g /℃	-44.97	-44.04	-46.76	-44.29	-44.94

从图 4 可以看出,采用不同品种 IR 等量替代 NR 后,各配方硫化胶的 tanδ-温度曲线与 NR 硫化胶很接近,说明在胎面胶配方中以 30 份以下的 Ti-IR 等量替代 NR,硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力变化很小,均能满足使用要求。

从表 7 可以看出,采用 YS-TiIR 等量替代 NR 后,硫化胶的抗湿滑性能有所提高,但滚动阻力略有增大;采用 SKI-3 等量替代 NR 后,硫化胶的滚动阻力有所下降,且随着 SKI-3 用量的增大,硫化胶的抗湿滑性能先下降后略有提高。总体来看,各硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力变化不大。

2.3.4 耐磨性能

1#~5# 配方硫化胶的 DIN 磨耗量分别为 140,150,141,152 和 153 mm³。硫化胶的磨耗数据表明,随着 NR 用量的减小,硫化胶的耐磨性能总体降低。其中,以 30 份 YS-TiIR 等量替代 NR,硫化胶的 DIN 磨耗量与全 NR 硫化胶相当,耐磨性能基本没有降低;而以 SKI-3 等量替代 NR,硫化胶的耐磨性能降幅较大。

2.3.5 压缩生热性能

不同配方硫化胶的压缩生热性能如表 8 所示。

表 8 不同配方硫化胶的压缩生热性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
压缩疲劳温升/℃	37.6	33.5	34.2	34.6	34.6
静压缩变形率/%	-15.0	-13.6	-15.1	-15.0	-15.9
初动压缩变形率/%	-8.8	-8.0	-8.9	-9.3	-10.0
终动压缩变形率/%	-15.5	-14.6	-14.6	-15.2	-16.5
实际温度/℃	120.8	115.4	102.3	114.1	117.9

从表 8 可以看出,随着 NR 用量的减小,硫化胶的压缩疲劳温升和实际温度降低,其中降幅最大的是 YS-TiIR,其次是 SKI-3。采用 SKI-3 的硫化胶静、初动和终动压缩变形率均高于采用 YS-TiIR 的硫化胶。

3 结论

- (1)初步测试结果表明,YS-TiIR 与其余 IR 物理性能基本相当,动态力学性能更为均衡。
- (2)YS-TiIR 以一定比例等量替代 NR 用于

载重轮胎胎面胶,胶料的综合性能与俄罗斯 SKI-3 等量替代 NR 胶料基本相当,其中以 30 份 Ti-IR(包括 YS-TiIR 和 SKI-3)等量替代 NR 后,胶料的加工性能和物理性能变化最小。

参考文献:

[1] 钱伯章,朱建芳.我国异戊橡胶发展时机已经成熟[J].橡胶科技市场,2007,5(10):8-11.

[2] 周立新.锂催化异戊橡胶的合成、性能与应用[J].现代化工,2007,27(2):500-503.

[3] 李花婷,曹振纲.异戊橡胶应用技术及其发展前景分析[J].合成橡胶工业,2007,30(3):165-168.

[4] 邱艳平,张允武,丛悦鑫,等.稀土催化聚异戊二烯橡胶的合成及应用[J].齐鲁石油化工,2005,33(3):221-225.

[5] 曹建明,任美红,赵玉中.国内外异戊橡胶现状及我国发展建议[J].化工新型材料,2007,35(5):84-86.

[6] 傅彦杰,刘润祺,龚怀耀.俄罗斯异戊橡胶性能试验[J].橡胶工业,1995,42(3):140-143.

[7] 毛霞,曹桂娥,冯耀岭.异戊橡胶在农业轮胎胎面胶中的应用试验[J].轮胎工业,1994,14(7):8-10.

[8] 牟延亭,张大山.异戊橡胶 SKI-3 替代天然橡胶用于胎面[J].轮胎工业,1994,14(12):3-5.

收稿日期:2011-07-10

Property Comparison of Different Kinds of IR

WANG Chao¹,SUN Pei-pei²,XU Lin¹,ZHAO Qing-song¹,LIANG Ai-min¹,HAN Bing-yong²
(1. Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch,SINOPEC,Beijing 102500,China;2. Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China)

Abstract: The properties of different kinds of IR were compared. The results showed that, the physical properties of all IR compounds were equivalent and the dynamic mechanical property of Yan-shan branch titanium polyisoprene(YS-TiIR) was more balanced. By using IR instead of equivalent NR in tread compound of truck tire,the comprehensive properties of YS-TiIR compound and Russian SKI-3 compound were mainly equivalent,and with 30 phr titanium polyisoprene instead of equivalent NR, the processability and physical properties of compound had minimum change.

Key words: titanium polyisoprene;rare earth polyisoprene;natural rubber;tread compound

欢迎订阅 2012 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志