

稀土异戊橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面中的应用

赵姜维¹, 张 杰¹, 李传清¹, 徐 林¹, 赵树高², 张 萍²

(1. 中国石油化工股份有限公司 北京北化院燕山分院, 北京 102500; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要:研究稀土异戊橡胶(Nd-IR)在全钢载重子午线轮胎胎面中的应用。根据傅里叶转换红外光谱和核磁共振谱, Nd-IR的顺式1,4-结构摩尔分数大于0.98且不含有反式1,4-结构, 所有的序列单元与天然橡胶(NR)一样, 均以“头-尾”方式链接。Nd-IR的物理性能与NR相差不大, 将其以60%的比例替代NR用于全钢载重子午线轮胎胎面胶, 加工性能不受影响, 轮胎的各项性能均合格, 其中耐久性能远高于全NR生产的轮胎。

关键词: 稀土异戊橡胶; 微观结构; 物理性能; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶

中图分类号: TQ333.3; U463.341+.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2015)02-0093-04

异戊橡胶(IR)是所有合成橡胶(SR)中结构和性能最为接近天然橡胶(NR)的胶种, 被誉为“合成天然橡胶”, 广泛应用于轮胎、胶管、胶带、医用制品及其他橡胶制品制造。自从上世纪60年代以来, 先后开发了稀土系、钛系、钴系和锂系催化剂, 可以合成顺式结构摩尔分数为0.90~0.96的聚异戊二烯。有研究表明, IR的顺式结构含量的小幅提升可以显著提高其使用性能, 因此开发合成更高顺式结构含量(摩尔分数大于0.98)IR的技术广受关注。

稀土催化剂, 尤其是基于钹盐的催化剂, 具有较强的定向能力, 常用于合成IR^[1-2]。三元稀土催化剂羧酸钹/烷基铝/氯化烷基铝具有很高的活性和定向能力^[3-5], 但是已发现的大部分催化剂在以烷烃为溶剂时通常呈现非均相态, 难以在工业生产中应用。

最近, 中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院开发出一种新型均相稀土催化剂, 可合成出较高相对分子质量的IR^[6]。本工作采用傅里叶转换红外光谱(FTIR)和核磁共振谱(¹H-NMR, ¹³C-NMR)对所合成的IR的微观结构进行表征, 将其物理性能与NR进行对比。在此基础上, 采用所合成的IR部分替代NR试制全钢载重

子午线轮胎, 并对轮胎性能进行测试。

1 实验

1.1 原材料

稀土异戊橡胶(Nd-IR), 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院中试装置合成。高耐磨炭黑、氧化锌、硬脂酸、硫黄及促进剂NS等小料, 市售产品。

1.2 结构表征和性能测试

(1)Nd-IR的结构表征: 采用德国Bruker公司Tensor-27型FTIR仪以涂膜法测定, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数32; 采用德国Bruker公司400 MHz核磁共振仪在室温下测定, 以氘代氯仿为溶剂, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, 采集时间0.65 s, ¹H-NMR采集16次, ¹³C-NMR采集10 000~15 000次。

(2)门尼粘度采用日本岛津公司SMV-300型自动门尼粘度计测试。胶料的物理性能根据ISO 37:2005《硫化或热塑橡胶 拉伸应力应变特性的测定》测试。

2 结果与讨论

2.1 Nd-IR的微观结构

采用FTIR对中试生产的Nd-IR进行表征, 谱图如图1所示。图中833和886 cm^{-1} 处特征峰分别归属Nd-IR的1,4-结构和3,4-结构, 谱图

作者简介: 赵姜维(1982—), 男, 安徽潜山县人, 中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院高级工程师, 博士, 主要从事稀土橡胶研究工作。

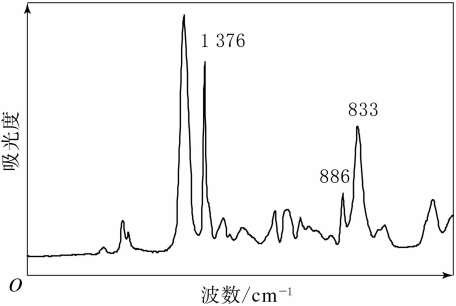


图 1 Nd-IR 的 FTIR 谱

中在 911 cm^{-1} 处没有出现吸收峰,说明不含有 1, 2-结构。从特征峰的强弱可以看出,微观结构以 1,4-结构为主。基于红外光谱定量计算出 1,4-结构和 3,4-结构的摩尔分数,分别为 0.981 和 0.019。

Nd-IR 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图 2,在 1.68×10^{-6} 处出现了很强的共振,归属为 Nd-IR 的 1,4-结构中 $-\text{CH}_3$ 上的质子,表明 Nd-IR 微观结构中以顺式 1,4-结构为主。在 4.7×10^{-6} 附近有 2 个微弱的峰,归属为 Nd-IR 中少量 3,4-结构中 $=\text{CH}_2$ 上的质子。没有观察到 1,2-结构的特征共振信号,这与 FTIR 表征结果一致。基于 $^1\text{H-NMR}$ 计算 Nd-IR 的 1,4-结构和 3,4-结构的摩尔分数分别为 0.983 和 0.017。

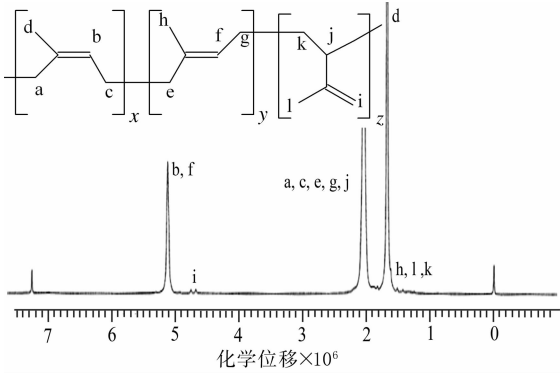


图 2 Nd-IR 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

鉴于 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 均难以区分顺式 1, 4-结构和反式 1,4-结构,进一步对 NR 和 IR 进行了 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征,结果如图 3 所示,顺式 1,4-结构、反式 1,4-结构和 3,4-结构相互链接组成的二元组序列和三元组序列归属属于表 1^[7]。

$^{13}\text{C-NMR}$ 谱在 15.9×10^{-6} 和 40.1×10^{-6} 处未观察到共振信号,表明 Nd-IR 中不含反式 1,4-结构。在 32.21×10^{-6} , 26.41×10^{-6} 和 $23.45\times$

10^{-6} 附近有很强的共振信号,分别归属为顺式 1, 4-结构中亚甲基碳(a 和 d)和甲基碳(e),表明 Nd-IR 微观结构中以顺式 1,4-结构为主,与 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果相吻合。在 47.93×10^{-6} 和 18.6×10^{-6} 附近的峰分别归属为 3,4-结构的次甲基碳(m)和甲基碳(o),表明 Nd-IR 均含有一定量的 3,4-结构。基于 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可以计算 Nd-IR 的顺式 1,4-结构摩尔分数,为 0.985。在图 3 中未观察到归属为头-头链接(30.7)和尾-尾链接(28.4)的特征共振信号^[8-9],表明 Nd-IR 与 NR 一样,所有结构单元均以头-尾方式链接。

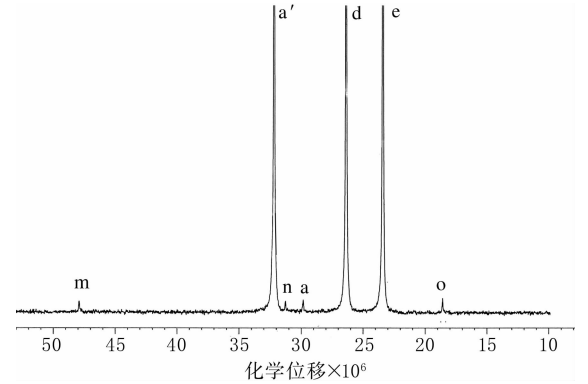
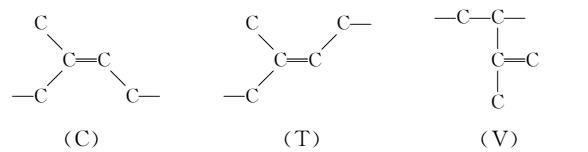


图 3 Nd-IR 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

表 1 脂肪族碳原子的序列归属

化学位移 $\times 10^6$	序列标识	序列结构	链接方式
18.60	o	C (T)-V* -C(T)	
23.45	e	C*	
26.41	d	C* - C(T)	
29.85	a	V-C*	头-尾
31.28	n	T* - T	
32.21	a'	C- C*	头-尾
47.93	m	C (T)-V* -C(T)	

表 1 中 C,T,V 的化学结构为



2.2 Nd-IR 的物理性能

采用下述配方对 Nd-IR 和 NR 的物理性能进行测试:橡胶(变品种) 100,高耐磨炭黑 35,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂 NS 0.7。胶料采用开炼机进行混炼,硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$,测试结果如表 2 所示。

表 2 Nd-IR 和 NR 的物理性能对比

项 目	Nd-IR	NR
生胶门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69	68
硫化胶性能		
邵尔 A 型硬度/度	64	66
300%定伸应力/MPa	12	14
拉伸强度/MPa	23	24
拉断伸长率/%	594	488
拉断永久变形/%	26	23

从表 2 可以看出,Nd-IR 的各项性能与 NR 相差不大,这可能是由于 Nd-IR 顺式 1,4-结构含量较高的缘故。

2.3 全钢载重子午线轮胎的试制

将 Nd-IR 以 60%的比例替代 NR 用于全钢载重子午线轮胎胎面,进行轮胎试制。替代后的胶料加工性能与全 NR 相差不大。试制轮胎(12.00R20)按照相应的国家标准进行成品性能测试,结果如表 3 所示。

表 3 试制轮胎性能

项 目	60%Nd-IR	100%NR
压穿强度/J	2 832~5 882	2 831~5 216
耐久时间/h	122.30	65.37

从表 3 可以看出,Nd-IR 替代 NR 生产的轮胎性能合格,且耐久时间长达 122.3 h,几乎是全 NR 生产轮胎的 2 倍,表明 Nd-IR 替代 NR 后,可在一定程度上提高轮胎的使用性能。

3 结论

Nd-IR 的顺式 1,4-结构摩尔分数大于 0.98,

且所有结构单元均以头-尾方式链接。

Nd-IR 的物理性能与 NR 相差不大,Nd-IR 可以 60%的比例替代 NR 用于全钢载重子午线轮胎的胎面。以 Nd-IR 替代 NR 试制轮胎的耐久性能远高于全 NR 轮胎。

参考文献:

[1] Friebe L,Nuyken O,Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta Catalysts and Their Application in Diene Polymerization[J]. Adv. Polym. Sci.,2006,204:1-154.

[2] Zhang Z,Cui D,Wang B,et al. Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal Precursors[J]. Struct. Bond,2010,137:49-108.

[3] Oehme A,Gebauer U,Gehrke K. The Influence of the Catalyst Preparation on the Homo-and Copolymerization of Butadiene and Isoprene[J]. Macromol. Chem. Phys.,1994,195(12):3773-3781.

[4] Nickaf J B,Burford R P,Chaplin R P. Kinetics and Molecular Weights Distribution Study of Neodymium-catalyzed Polymerization of 1,3-Butadiene[J]. Polym. Sci.,1995,33(7):1125-1132.

[5] 长春应用化学研究所. 稀土催化合成橡胶文集[M]. 北京:科学出版社,1980:70-82.

[6] 张杰,华炜,谭金枚,等. 钕系均相稀土催化剂、其制备方法及其应用[P]. 中国:CN 102108105A. 2009-12-25.

[7] 闫家宾,张玉昆. 聚合物物理化学手册[M]. 北京:中国石化出版社,1995:400-405.

[8] Khatchaturov A S,Dolinskaya E R,Prozenko L K,et al. ¹³C NMR Determination of Units Formed by Irregular Addition in Polyisoprene[J]. Polymer,1977,18(9):871-877.

[9] Sato H,Ono A,Tanaka Y. Distribution of Isomeric Structures in Polyisoprenes[J]. Polymer,1977,18(6):580-586.

收稿日期:2014-09-01

Application of Neodymium Isoprene Rubber in Tread of Truck and Bus Radial Tire

ZHAO Jiang-wei¹,ZHANG Jie¹,LI Chuan-qing¹,XU Lin¹,ZHAO Shu-gao²,ZHANG Ping²
(1. Yanshan Branch,Beijing Research Institute of Chemical Industry,SINOPEC,Beijing 102500,China;2. Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The application of neodymium isoprene rubber (Nd-IR) in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy were carried out to characterize the structure of Nd-IR. The test results showed that the content of cis 1,4-configuration in Nd-IR was above 98%,trans 1,4-configuration

tion could not be detected, and all repeating units of Nd-IR presented "head-to-tail" structure, which was same as natural rubber (NR). The mechanical properties of Nd-IR did not show significant difference with NR. By using Nd-IR to replace 60% of NR by weight in the tread compound of truck and bus radial tire, the processibility of the compound was not affected, the tire performance was qualified, and the endurance performance was much higher.

Key words: neodymium isoprene rubber; microstructure; mechanical property; truck and bus radial tire; tread compound

绿色轮胎——中国轮胎发展趋势

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2014年12月18日,朗盛公司携手中国汽车技术研究中心(CATARC)完成的《中国绿色轮胎发展研究报告》在上海隆重发布。报告显示,在国内外政策倒逼出口轮胎升级、国内政策淘汰落后产能、消费者接受程度越来越高的大环境下,预计2015年中国整个轮胎市场绿色化率有望突破20%,而这一数字在2010年仅为2%左右;到2020年,绿色轮胎将占到全国轮胎市场的60%以上。

中国汽车技术研究中心汽车技术情报研究所所长王玮楠表示,绿色轮胎在国内实现产业化,将基本遵循“先半钢后全钢、先原配后替换、先自愿后强制、先新产品后旧产品”的原则。

近10年来,随着中国汽车行业的高速发展,中国轮胎行业稳步发展,中国已成为全球最大的轮胎生产国和市场。然而,国内企业轮胎产品结构不合理、产品同质化严重,导致价格战愈演愈烈、产能过剩矛盾突出。此外,欧美地区国家轮胎节能环保、安全等方面技术法规要求趋严,对出口型企业 and 产品形成技术壁垒;国内资源危机和环境污染治理迫在眉睫,行业政策全面鼓励发展绿色轮胎,并将逐步设立行业准入门槛和落后产品产能淘汰机制。王玮楠认为,这些国内外综合因素倒逼轮胎产品技术升级,作为国内轮胎企业,加速提高绿色轮胎研发和生产能力,实现产品和技术提前布局,免受国家和市场强制性政策约束,已经成为轮胎行业共识。发展绿色轮胎将成为国内轮胎企业的必然趋势。

在政策推动方面,王玮楠预计,2015—2016

年C₁类轮胎自愿提供关于轮胎燃油效率、轮胎湿滑抓着力和轮胎噪声的等级,C₂和C₃类轮胎则部分自愿发展;2017年全部三类轮胎将有序地强制实施标签法规。

2014年,中国橡胶工业协会发布了《绿色轮胎技术规范》,为进一步推出中国轮胎标签法奠定了基础。此外,中国橡胶工业协会启动了以推动省油为目标的“绿色轮胎”发展计划。该计划目标为:到2015年,50%的中国轮胎生产商能够生产绿色轮胎,其中有不低于50%的产能是绿色轮胎,总产能25%以上为绿色轮胎。研究数据显示,绿色轮胎可降低20%~30%的滚动阻力,从而降低整车油耗4%~7%。

朗盛大中华区首席执行官钱明诚说:“开发节能环保、高技术含量、高附加值的绿色轮胎,可以为缓解中国日益增加的环境压力和资源压力作出贡献。作为一家特殊化学品集团,朗盛致力于凭借我们在高性能橡胶方面的知识和专长为轮胎行业转型升级添砖加瓦。”

中国汽车技术研究中心是归属国家国有资产监督管理委员会的全国性第三方权威机构,是国内唯一的国家级行业技术归口单位。其在汽车安全、汽车节能减排和新能源汽车等关键技术领域有很强的软硬件实力,并在政府制定汽车行业政策、标准和法规时提供重要意见。

朗盛在全球29个国家拥有52个生产基地,核心业务包括开发、生产并销售塑料、橡胶、化学中间体产品和特殊化学品,2013年销售总额为83亿欧元。朗盛已被纳入领先的可持续发展指数道琼斯世界可持续指数(DJSI)和FTSE4Good中。

(本刊编辑部 黄丽萍)