稀土异戊橡胶的结构和性能研究

李传清，谭金枚，张 杰，赵青松
（中国石化北京化工研究院 燕山分院，北京 102500）

摘要：研究中国石化北京化工研究院燕山分院稀土异戊橡胶（YS-NdIR）的结构和性能并与俄罗斯钛系异戊橡胶进行对比，采用 YS-NdIR 等量替代天然橡胶（NR）进行试验。结果表明：YS-NdIR 具有较高的顺式 1，4-结构质量分数和相对分子质量，有利于应变诱导结晶，物理性能较好，其综合性能达到国外同类产品水平。与 NR 胶料相比，采用 YS-NdIR 等量替代 NR 后的胶料具有较好的加工性能，保持了良好的物理性能和动态力学性能。

关键词：稀土异戊橡胶；钛系异戊橡胶；天然橡胶；物理性能；动态力学性能
中图分类号：TQ333.3；TQ332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-890X(2012)08-0478-05

我国目前已成为世界上最大的天然橡胶（NR）消费国，也是世界上最大的 NR 进口国。降低橡胶工业对国际 NR 市场的过分依赖，增加我国合成橡胶供应量，提高合成橡胶使用比例，成为重要的发展战略之一。

异戊橡胶（IR）的微观结构和性能与 NR 非常相似，是 NR 最理想的替代品。IR 的发展与 NR 密切相关，其工业化生产始于 20 世纪 60 年代。我国于 20 世纪 70 年代率先开发出稀土 IR[1-2]，但受原材料来源的限制一直停留在研究阶段而未能实现工业化。

稀土 IR 微观结构规整，相对分子质量较高，取向性高而凝胶含量低，代表了 IR 工艺技术的发展方向。本工作研究中国石化北京化工研究院燕山分院稀土 IR（简称 YS-NdIR）的结构和性能并与俄罗斯钛系 IR 进行对比，采用 YS-NdIR 等量替代 NR 进行试验。

1 实验

1.1 原材料

YS-NdIR，中国石化北京化工研究院燕山分院中试产品；俄罗斯钛系 IR（牌号 SKI-3）和 NR（牌号 SCR20），工业级，深圳市鑫城橡胶有限公司提供；炭黑，牌号 N330 和 N375，天津海豚炭黑发展有限公司产品；氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂 NS，石家庄市冀京化工科技有限公司提供；芳烃油，淄博泰畅润滑油有限公司产品；防护蜡，中国石化河南油田分公司南阳石蜡精细化工厂产品。

1.2 试验配方

IR 胶料对比配方：IR（变品种） 100，炭黑 N330 35，氧化锌 5，硬脂酸 2，硫黄 2.25，促进剂 NS 0.7。

NR/IR 并用胶配方如表 1 所示。

表 1 试验配方 份

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
NR	100	85	70
YS-NdIR	0	15	30

注：配方其余组分及用量为炭黑 N375 60，氧化锌 4，硬脂酸 2，芳烃油 5，防护蜡 1，硫黄和促进剂 NS 2.8。

1.3 设备和仪器

XK-160 型开炼机，上海双益橡塑机械厂产品；XLB-D400×400×2 型平板硫化机，上海第一橡胶机械厂产品；AG-20kNG 型电子拉力机、MV-300 型自动门尼粘度计和 LC-10AT 型凝胶渗透色谱（GPC）仪，日本岛津公司产品；LAT-100 型磨耗试验机，荷兰 VMI 公司产品；Tensor 27 型中红外光谱仪和 400 MHz 核磁共振波谱（^{13}C-NMR）仪，德国 Bruker 公司产品；TA-DMA2980 型动态粘弹谱仪（DMA），美国 TA 公司产品。

作者简介：李传清（1966—），男，湖南常德人，中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师，硕士，主要从事合成橡胶成套技术的开发工作。

1.4　试样制备

IR 性能对比胶料按照 ASTM D 3403—2007《橡胶的试验方法. IR(异戊橡胶)的评定》规定工艺进行混炼,采用平板硫化机硫化,硫化条件为 145 ℃×20 min。

NR/IR 并用胶按照 GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及制样方法》的附录 A 规定工艺进行混炼,采用平板硫化机硫化,硫化条件为 145 ℃×15 min。

1.5　测试分析

红外光谱分析采用涂膜法,以二硫化碳为溶剂;核磁共振分析中以氘代氯仿为溶剂;凝胶渗透色谱试验以四氢呋喃为溶剂,采用苯乙烯标准柱。

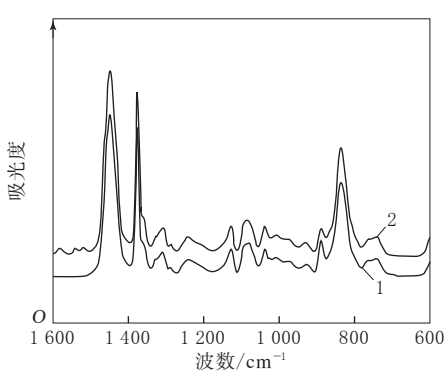
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》进行测定;动态力学性能采用 DMA 进行分析,测试频率为 2 Hz,测试温度为 −150～+100 ℃,升温速率为 5 ℃·min^{-1},试样尺寸为 40 mm×5 mm×1 mm;其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2　结果与讨论

2.1　结构分析

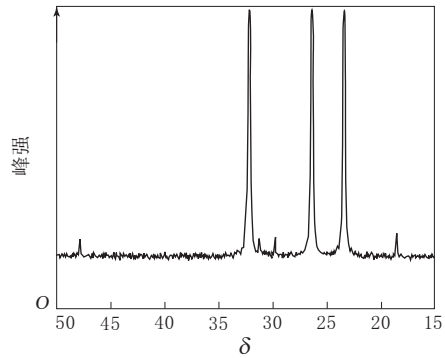
采用红外光谱法[3-4]和核磁共振法对不同品种 IR 进行了结构分析对比,红外光谱和^{13}C-NMR 谱分别如图 1 和 2 所示,各异戊二烯结构单元质量分数如表 2 所示。

从图 1 可以看出,不同品种 IR 均有共同的特征谱带。838 cm^{-1}处为顺式 1,4-结构单元的特征吸收峰,890 cm^{-1}处为 3,4-结构单元的特征吸收峰,在842 cm^{-1}处未出现反式1,4-结构单元的吸收峰,1 357 cm^{-1}处为 CH_3—的变形振动吸收峰,1 454 cm^{-1} 处为—CH_2—的弯曲振动吸收峰,1 654 cm^{-1}处为 C═C 的伸缩振动吸收峰。红外光谱分析结果表明,2 种橡胶均为高顺式结构的聚异戊二烯。

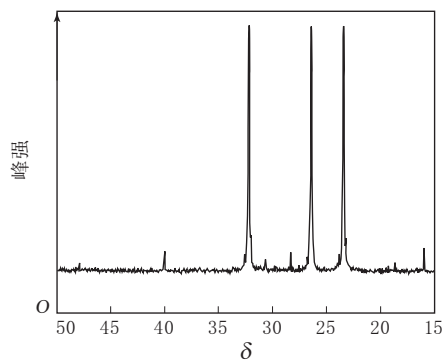


1—YS-NdIR;2—SKI-3。

图 1　不同品种 IR 的红外光谱



(a)YS-NdIR



(b)SKI-3

图 2　不同品种 IR 的^{13}C-NMR 谱

表 2　不同品种 IR 的各异戊二烯结构单元质量分数

项　　目	YS-NdIR	SKI-3
红外光谱法		
1,4-结构	0.984	0.990
顺式	0.984	0.950
反式	0.000	0.040
3,4-结构	0.016	0.010
核磁共振法		
1,4-结构	0.986	0.991
3,4-结构	0.014	0.009

从图 2 和表 2 可以看出,SKI-3 的图谱在 δ=40 位置[5]出现反式 1,4-结构单元的特征峰,而 YS-NdIR 的图谱中没有出现反式 1,4-结构单元的特征峰。YS-NdIR 的 1,4-结构质量分数为 0.986,但其不含反式 1,4-结构,因此顺式 1,4-结构质量分数较高。SKI-3 的 3,4-结构质量分数仅

为 0.009，而 1,4-结构质量分数为 0.991。

采用 GPC 法对不同 IR 进行分子结构特性分析，分析结果如表 3 所示。

表 3 不同品种 IR 的分子结构特性分析结果

项 目	YS-NdIR	SKI-3
重均相对分子质量×10^{-5}	19.71	10.95
数均相对分子质量×10^{-5}	4.66	2.95
相对分子质量分布指数	4.23	3.71

高顺式 1,4-结构及高相对分子质量有利于 IR 应力诱导结晶[6]，从而提高胶料的物理性能。从表 3 可以看出，YS-NdIR 的重均相对分子质量接近 200 万，相对分子质量分布较宽；SKI-3 的重均相对分子质量在 100 万左右，但低相对分子质量级分较多。

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 4 所示。

表 4 不同品种 IR 生胶和混炼胶的门尼粘度

项 目	YS-NdIR	SKI-3
生胶	74	74
混炼胶	29	23

从表 4 可以看出，YS-NdIR 和 SKI-3 生胶门尼粘度相同，混炼胶门尼粘度较生胶门尼粘度都有较大程度的下降。与 SKI-3 相比，YS-NdIR 的混炼胶门尼粘度变化幅度略小。

2.2.2 硫化特性

不同品种 IR 混炼胶的硫化特性如表 5 所示。

表 5 不同品种 IR 混炼胶的硫化特性(145 ℃)

项 目	YS-NdIR	SKI-3
M_L/(dN·m)	1	1
M_H/(dN·m)	11	11
M_H-M_L/(dN·m)	10	10
t_{s1}/min	13.3	12.8
t_{90}/min	32.6	29.9

M_H-M_L 在一定程度上可以表征硫化胶的交联密度。从表 5 可以看出，YS-NdIR 硫化胶的交联密度与 SKI-3 硫化胶基本相当。与 SKI-3 相比，YS-NdIR 的 t_{s1} 接近，t_{90} 略长，硫化速率较慢。

2.2.3 物理性能

不同品种 IR 硫化胶的物理性能如表 6 所示。

表 6 不同品种 IR 硫化胶的物理性能

项 目	YS-NdIR	SKI-3
邵尔 A 型硬度/度	60	54
300%定伸应力/MPa	10.3	7.3
拉伸强度/MPa	28.7	26.4
拉断伸长率/%	587	621
拉断永久变形/%	31	30
撕裂强度/(kN·m^{-1})	55	55
阿克隆磨耗量/cm^3	0.49	0.51

从表 6 可以看出，与 SKI-3 相比，YS-NdIR 的 300%定伸应力和拉伸强度略大，耐磨性能较好。这是由于 YS-NdIR 的顺式 1,4-结构质量分数较高，链段规整，分子链柔顺性好，因此硫化胶的耐磨性能较好。但总的来说，YS-NdIR 和 SKI-3 硫化胶的物理性能差别不大。

2.2.4 动态力学性能

硫化胶 0 ℃下的损耗因子(tanδ)可以表征胶料的抗湿滑性能，其值越大，抗湿滑性能越好；60 ℃下的 tanδ 可以反映胶料的滚动阻力，其值越小，滚动阻力越小。不同品种 IR 硫化胶的 tanδ-温度和剪切储能模量(G')-温度曲线及其 60 和 0 ℃下的 tanδ 值及 T_g 分别如图 3 和表 7 所示。

从图 3 和表 7 可以看出，与 SKI-3 相比，YS-NdIR 在 60 和 0 ℃下的 tanδ 值均较小，表明 YS-NdIR 的滚动阻力低于 SKI-3，而抗湿滑性能稍逊于 SKI-3。

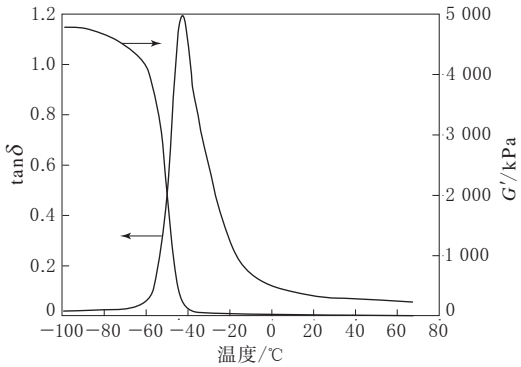
2.3 NR/IR 并用胶

2.3.1 门尼粘度

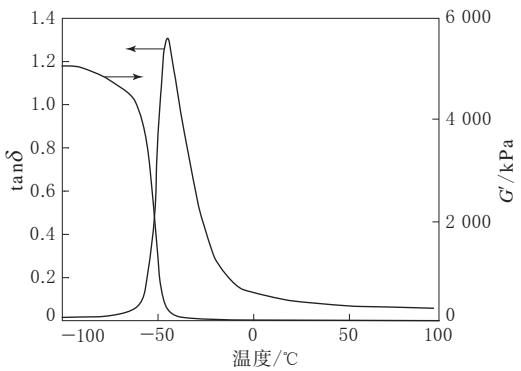
1#～3# 配方混炼胶的门尼粘度分别为 56，60 和 69。可以看出，随着 YS-NdIR 用量的增大，混炼胶门尼粘度不断增大。采用 YS-NdIR 等量替代 NR 对胶料的加工性能影响不大。

2.3.2 硫化特性

不同配方混炼胶的硫化特性如表 8 所示。从表 8 可以看出，与 NR 胶料相比，YS-NdIR 等量替代 NR 混炼胶的 M_L 和 M_H 略有增大，焦烧时间有所缩短，但硫化时间基本相当。



(a)YS-NdIR



(b)SKI-3

图 3　不同品种 IR 硫化胶的 tanδ-温度和 G'-温度曲线

表 7　不同品种 IR 硫化胶 60 和 0 ℃下的 tanδ 值及 T_g

项　　目	YS-NdIR	SKI-3
tanδ		
0 ℃	0.116 6	0.127 8
60 ℃	0.056 4	0.066 0
T_g/℃	−42.68	−45.72

表 8　不同配方混炼胶的硫化特性

项　　目	配方编号		
	1#	2#	3#
门尼焦烧时间(120 ℃)/min			
t_5	29	28	26
Δt_{30}	5	5	4
硫化仪数据(145 ℃)			
M_L/(dN·m)	6.1	7.0	7.5
M_H/(dN·m)	18.9	19.2	19.8
t_{10}/min	5.28	4.95	4.59
t_{50}/min	6.48	6.41	6.26
t_{90}/min	8.17	8.17	8.18

2.3.3　物理性能

不同配方硫化胶的物理性能如表 9 所示。从表9可以看出，与NR胶料相比，采用YS-NdIR等量替代 NR 后的硫化胶的定伸应力和拉伸强度略有增大，撕裂强度略有减小，其他性能较为接近。总体来看，采用 YS-NdIR 等量替代 NR 对胶料的物理性能基本无影响。

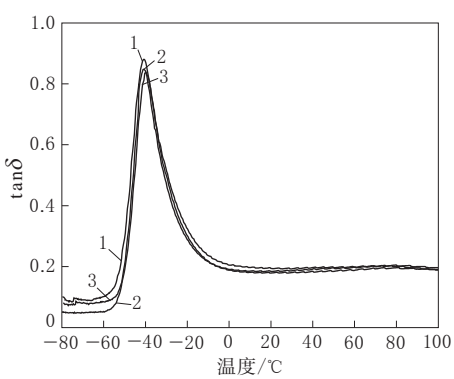
表 9　不同配方硫化胶的物理性能

项　　目	配方编号		
	1#	2#	3#
邵尔 A 型硬度/度	70	70	70
100%定伸应力/MPa	3.51	3.63	4.03
300%定伸应力/MPa	14.5	14.8	15.6
拉伸强度/MPa	26.2	26.5	26.7
拉断伸长率/%	544	544	540
拉断永久变形/%	25	25	23
撕裂强度/(kN·m^{-1})	122	114	103
回弹值/%	43	44	44
阿克隆磨耗量/cm^3	0.25	0.21	0.24

2.3.4　动态力学性能

不同配方硫化胶的 tanδ-温度曲线及其 60 和 0 ℃下的 tanδ 及 T_g 分别如图 4 和表 10 所示。

从图 4 和表 10 可以看出，与 NR 胶料相比，采用 YS-NdIR 等量替代 NR 后的硫化胶在 60 和 0 ℃下的 tanδ 值略小，即 NR/IR 并用胶的滚动阻力稍低于 NR 胶料，抗湿滑性能稍逊于 NR 胶料，但差别都不大。替代胶料与 NR 胶料的耐磨性能相当。



配方编号：1—1#；2—2#；3—3#。

图 4　不同配方硫化胶的 tanδ-温度曲线

表 10　不同配方硫化胶 60 和 0 ℃下的 tanδ 值及 T_g

项　目	配方编号		
	1#	2#	3#
tanδ			
0 ℃	0.204	0.197	0.189
60 ℃	0.198	0.191	0.188
T_g/℃	−40.6	−40.3	−39.9

3 结论

(1)YS-NdIR 具有较高的顺式 1,4-结构质量分数和相对分子质量,有利于应变诱导结晶,具有较好的物理性能,各项指标均与国外同类产品基本相当。

(2)与 NR 胶料相比,采用 YS-NdIR 等量替代 NR 后的胶料具有较好的加工性能,且保持了良好的物理性能和动态力学性能,因此 YS-NdIR 能够以一定比例等量替代 NR 用于各种制品并保证其性能变化较小。

参考文献:

[1] 沈之荃,龚仲元,欧阳均.稀土化合物在定向聚合中的催化活性:Ⅱ.稀土螯合物与三烷基铝组成的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性[J].高分子通讯,1965,7(3):193-200.

[2] 逄束芬,扈晶余,杨继华,等.几种稀土定向聚合催化剂的活性[J].高分子通讯,1981(4):316-318.

[3] Ceausescu E.异戊二烯定向聚合[M].黄葆同,译.北京:科学出版社,1984:136.

[4] 陈旭辉.天然橡胶与合成聚异戊二烯橡胶的红外光谱鉴定[J].光谱实验,2001,18(3):314-316.

[5] Tanaka Y, Sato H. Sequence Distribution of cis-1,4- and trans-1,4- Units in Polyisoprenes[J]. Rubber Chemistry & Technology,1976,49(5):1129-1347.

[6] 于琦周,李柏林,李桂连,等.相对分子质量对稀土异戊橡胶性能的影响[J].特种橡胶制品,2008,29(4):4-8.

收稿日期:2012-02-24

Structure and Properties of Rare Earth Polyisoprene

LI Chuan-qing, TAN Jin-mei, ZHANG Jie, ZHAO Qing-song

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, Beijing 102500, China)

Abstract: The structure and properties of Yanshan Branch rare earth polyisoprene rubber (YS-NdIR) and Russian titanium polyisoprene rubber(SKI-3) were compared, and the properties of compounds with YS-NdIR instead of equivalent NR were investigated. The results showed that, the YS-NdIR possessed higher mass fraction of cis-1,4-units and molecular weight, and better physical properties. The comprehensive properties of YS-NdIR compound and Russian SKI-3 compound were equivalent. The compound of YS-NdIR instead of equivalent NR had good processability, physical properties and dynamic mechanical properties.

Key words: rare earth polyisoprene rubber; titanium polyisoprene rubber; NR; physical property; dynamic mechanical property

朗盛锁定不断增长的土耳其市场

中图分类号:F276.7 **文献标志码**:D

为进一步扩大在土耳其市场的业务,朗盛位于伊斯坦布尔的子公司(LANXESS Kimya Ticaret Ltd. Şti.)于近日正式成立,将负责朗盛在这个不断增长市场的业务。2011 年,朗盛在土耳其创造了 1.25 亿欧元的销售纪录,这个数字几乎是 2009 年的 3 倍。

“在土耳其成立子公司是我们全球成长道路上的又一重要里程碑。土耳其市场对朗盛极其重要,因为它地处东西方交界处,还是整个地区的增长动力。”朗盛集团董事会主席贺德满说。朗盛预计,2013—2016 年,土耳其经济每年将以 4%~5%的速度增长,增长速度远远超过西欧国家。

朗盛土耳其的业务涵盖所有产品线,包括高性能聚合物、特殊化学品和优质化学中间体,主要产品是应用于汽车制造的高性能橡胶产品、橡胶化学品和高科技塑料以及建筑行业用各色颜料。朗盛土耳其子公司成立前,朗盛通过经销商开展业务活动。

汽车和轮胎行业是朗盛在土耳其最重要的两个市场。朗盛预计,2013 年土耳其汽车行业将增长 8.5%,2014—2016 年间,每年将以 3.5%的速度增长。就建筑行业而言,朗盛预计未来几年土耳其建筑行业增长可达 4%~5%。

成立之初,朗盛土耳其子公司有 20 名员工,由 Ömer Bakir 担任总经理。

(本刊编辑部 黄丽萍)