

反式-1,4聚异戊二烯硫化胶及其共混硫化胶的研究*

宋景社 黄宝琛 范汝良 姚 薇 周瑞圣 史显忠

(青岛化工学院 266042)

摘要 研究了反式-1,4聚异戊二烯(TPI)硫化胶及其与BR、SBR、NR共混硫化胶的性能。结果表明,通过控制硫黄用量即交联密度,可使TPI硫化胶具有优异的力学和动态力学性能;TPI与BR、SBR、NR共混,工艺性能良好,当TPI/BR、TPI/SBR和TPI/NR共混比小于50/50时,共混硫化胶的力学和动态力学性能优于BR、SBR和NR硫化胶,特别是拉伸疲劳寿命大大延长,这正是高性能轮胎所需要的。

关键词 反式-1,4聚异戊二烯,硫化橡胶,共混,BR,SBR,NR

反式-1,4聚异戊二烯(TPI)又称合成杜仲橡胶,以往因其价格昂贵一般仅作为特种橡胶使用,如用作医用和形状记忆功能材料等^[1]。负载型钛系催化剂本体沉淀聚合工艺合成TPI新方法^[2]的出现,使合成TPI的成本大幅度降低,从而使TPI替代或部分替代NR,并作为通用SR成为可能。

严瑞芳等^[3]曾对杜仲橡胶的硫化特性及其应用做了大量研究,也对TPI硫化胶的性能作了探索^[4]。本文对钛系TPI的硫化胶及其与BR、NR、SBR共混的硫化胶性能做了初步研究,以探讨TPI用作橡胶制品及轮胎材料的可能性。

1 实验

1.1 原材料

TPI用负载钛催化剂本体沉淀聚合方法在100L聚合釜中聚合,反式-1,4结构含量 $\geq 98\%$,门尼粘度 $ML(3+4)100^\circ\text{C}$ 为77,自制;† NR,海南省产品;BR9000和SBR1500,齐鲁石化公司橡胶厂产品;其余助

剂均为市售工业品

1.2 配方及试样制备

试验配方为:生胶 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 2,高耐磨炭黑 50,芳烃油 8,促进剂 CZ 1;硫黄 2(或另有说明)。

胶料在SX-160型双辊炼胶机上混炼,辊温控制在 90°C 左右。在25t电热平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150^\circ\text{C}\times 15\text{min}$ 。用小型裁刀(长25mm,宽4mm,哑铃形)切成拉伸和撕裂试样。

1.3 性能测试

各项性能均按相应的国家标准测试。测试仪器有:XL-250型拉力试验机(拉伸速度 $500\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$),XHS型邵尔硬度计(A型),YS-25型压缩疲劳试验机(孔腔恒温在 38°C),拉伸疲劳试验机(拉伸频率为 $300\text{次}\cdot\text{min}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 TPI硫化胶的性能

前文^[3]研究表明,随着硫黄用量的增大,TPI硫化胶的交联密度增大,TPI结晶度下降,反映出TPI硫化胶由塑性体向弹性体过渡;当硫黄用量大于2份时,屈服点消失,表

* 国家自然科学基金及“863”计划资助项目。

作者简介 宋景社,男,28岁。讲师。青岛化工学院高分子材料专业硕士研究生毕业。在全国、国际高分子会议和《弹性体》等杂志上发表论文8篇,申请专利2项。

示此时 TPI 的结晶度已经很低, TPI 硫化胶已成为弹性体。下面通过进一步提高硫黄用量来探讨交联密度对 TPI 硫化胶各种性能的影响。

2.1.1 力学性能

硫黄用量对 TPI 硫化胶力学性能的影响见图 1 和 2。由图 1 和 2 可以看出, 随着硫黄用量的增大, TPI 硫化胶的定伸应力和硬度先降后升, 在硫黄用量为 4 份左右时达到极小值; 拉伸强度持续下降, 扯断伸长率则先略升而后迅速下降。硫黄用量小于 4 份时, TPI 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和硬度随硫黄用量增大而降低, 是由于硫化胶交联密度增加、TPI 结晶度降低所致。硫黄用量为 4 份左右时, TPI 为完全非晶体, 硫化胶定伸

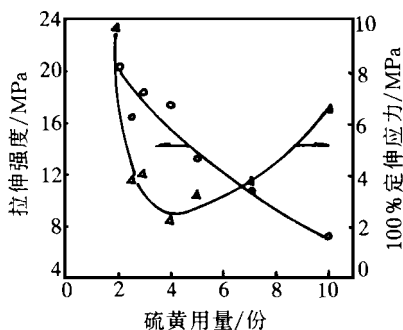


图 1 硫黄用量对 TPI 硫化胶拉伸强度和定伸应力的影响

硫黄/促进剂 CZ=1/0.5

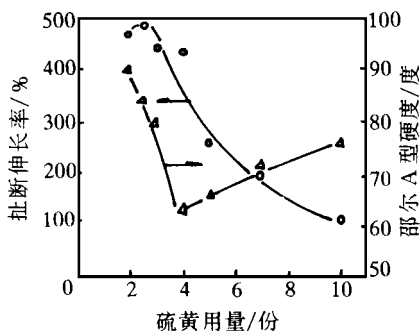


图 2 硫黄用量对 TPI 硫化胶扯断伸长率和硬度的影响

注同图 1

应力和硬度即呈现极小值。硫黄用量继续增大, TPI 硫化胶则表现出过硫化硬质胶的性质, 定伸应力和硬度升高, 拉伸强度和扯断伸长率降低。

2.1.2 动态力学性能

硫黄用量对 TPI 硫化胶动态力学性能的影响见图 3。由图 3 可以看出, TPI 硫化胶的压缩升温随硫黄用量的增大而先降低后提高, 硫黄用量为 7 份左右时出现极小值; 拉伸疲劳寿命随硫黄用量的增大而先升后降, 在硫黄用量为 7 份左右时出现极大值。这反映了 TPI 硫化胶在一定交联密度下可获得优异的动态力学性能。

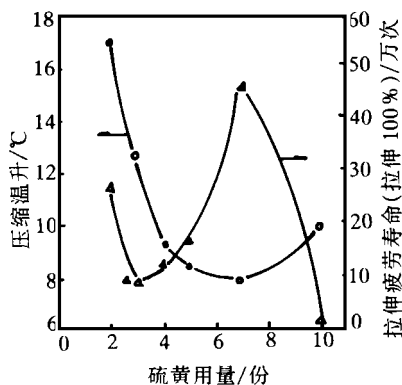


图 3 硫黄用量对 TPI 硫化胶动态力学性能的影响

注同图 1

2.2 TPI/BR 共混硫化胶的性能

2.2.1 加料顺序的影响

BR 生胶强度低, 加工性能较差, 用 TPI 与之共混能有效地克服这一不足。但 TPI 的生胶强度与 BR 相差很大, 不易共混, 因此加工条件和加料顺序对共混硫化胶的性能影响很大。由表 1 可以看出, 1 和 2 胶料的硫化胶力学和动态力学性能较好, 而 3 胶料的较差。混炼过程中, 3 胶料散兜, 很难包辊和混炼均匀, 下片也不光滑; 2 胶料配合剂全部加入 TPI 中, 吃料速度慢, 操作也很困难; 1 胶料易包辊, 不散兜, 下片较光滑, 混炼速度

表 1 加料顺序对 TPI/BR 共混硫化胶性能的影响

胶料	加料顺序	100% 定伸	200% 定伸	300% 定伸	拉伸强度	扯断伸长	扯断永久	邵尔 A 型	压缩温
		应力 /MPa	应力 /MPa	应力 /MPa	MPa	率 %	变形 %	硬度 /度	升 /℃
1#	TPI BR 配合剂	4.11	7.02	12.42	18.42	460	12	82	12.0
2#	TPI 配合剂, BR	3.45	6.57	12.29	18.51	490	10	82	14.4
3#	BR TPI 配合剂	3.98	5.42	7.92	9.30	380	24	78	14.8

也比 2 和 3 胶料快。综上所述, 1# 胶料具有较好的力学、动态力学和工艺性能, 因此共混胶料均采用 1# 胶料的加料顺序。

2.2.2 共混比对力学性能的影响

TPI/BR 共混比对共混硫化胶力学性能的影响见图 4~6。由图 4~6 可以看出, 随着 TPI/BR 共混比的增大, 共混硫化胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和硬度提高, 扯断永久变形增大。

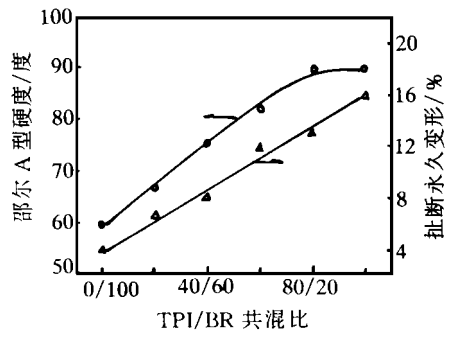


图 6 TPI/BR 共混比对共混硫化胶硬度和扯断伸长率的影响

2.2.3 共混比对动态力学性能的影响

BR 的优点是耐疲劳性能好、生热低。由图 7 可以看出, TPI/BR 共混比为 (20/80)~(40/60) 时, 共混硫化胶的拉伸疲劳寿命较长; 压缩温升虽有所提高, 但仍低于 SBR 硫化胶。

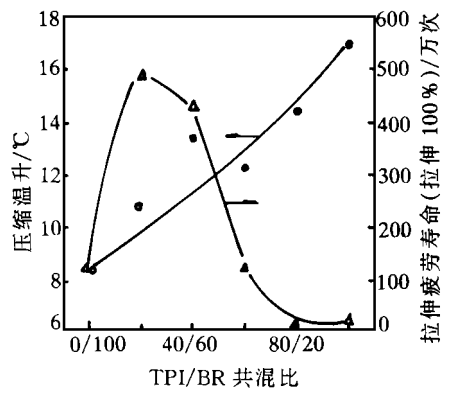


图 7 TPI/BR 共混比对共混硫化胶动态力学性能的影响

2.3 TPI/NR 共混硫化胶的性能

TPI 在静态下结晶, NR 在拉伸时结晶, 两者适当配合可以获得优异的综合力学性能。TPI/NR 共混硫化胶的性能见表 2。由表

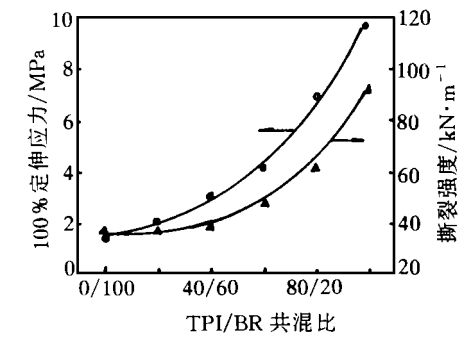


图 4 TPI/BR 共混比对共混硫化胶定伸应力和撕裂强度的影响

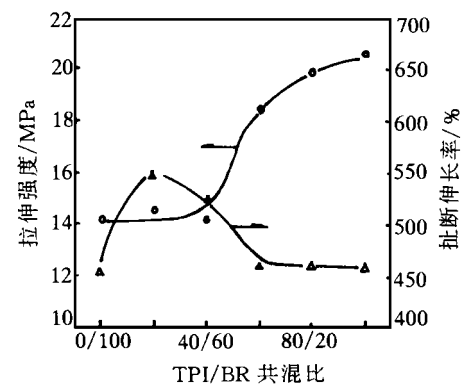


图 5 TPI/BR 共混比对共混硫化胶拉伸强度和扯断伸长率的影响

2可以看出,当 TPI/NR共混比小于 40/60时,共混硫化胶的定伸应力、拉伸强度、硬度和扯断伸长率与 NR硫化胶相近,这意味着 TPI的加入对 NR的优良力学性能几乎无不良影响;当 TPI/NR共混比大于 40/60时,共混硫化胶拉伸强度和扯断伸长率下降,硬

度增大,显示出硬质胶的行为。由表 2还可以看出,TPI不仅使 NR的压缩温升略有降低,而且使拉伸疲劳寿命大大延长(约 4倍),而这些性能的改进正是高速节能轮胎所需要的。

表 2 TPI/NR共混硫化胶的性能

性 能	TPI/NR共混比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
100% 定伸应力 /MPa	9.71	6.04	3.21	1.77	1.51	1.59
200% 定伸应力 /MPa	12.2	8.11	6.09	4.65	4.13	5.89
300% 定伸应力 /MPa	17.7	14.1	10.9	9.98	8.37	11.8
拉伸强度 /MPa	20.6	20.0	20.5	23.8	23.6	23.8
扯断伸长率 %	468	470	510	550	600	530
扯断永久变形 %	16	12	16	20	24	30
撕裂强度 /kN° m ⁻¹	92.9	60.3	52.1	49.1	47.1	65.4
邵尔 A型硬度 /度	90	91	81	61	60	63
拉伸疲劳寿命 (拉伸 100%) /万次	28	15	127	125	129	35
压缩温升 /°C	17.0	12.2	10.2	8.2	8.2	8.6

2.4 TPI/SBR共混硫化胶的性能

TPI/SBR共混硫化胶的性能见表 3。由表 3看出,TPI/SBR共混硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率较 SBR硫化胶有不同程度的提高;TPI/SBR共

混比小于 60/40时,共混硫化胶压缩温升降低,拉伸疲劳寿命延长(约 9倍)。这说明 TPI可以改善 SBR的动态力学性能。只是当 TPI用量偏高时,因 TPI结晶,共混硫化胶的动态力学性能才又有所降低。

表 3 TPI/SBR共混硫化胶的性能

性 能	TPI/SBR共混比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
100% 定伸应力 /MPa	9.17	4.15	2.27	1.74	1.58	1.49
200% 定伸应力 /MPa	12.2	6.77	4.61	3.48	4.02	4.83
300% 定伸应力 /MPa	17.7	12.9	9.66	7.66	8.88	9.76
拉伸强度 /MPa	20.6	22.3	21.3	20.3	24.4	23.6
扯断伸长率 %	486	530	560	580	570	530
扯断永久变形 %	16	26	24	20	18	16
撕裂强度 /kN° m ⁻¹	92.9	—	47.9	49.1	39.9	44.9
邵尔 A型硬度 /度	90	86	75	59	62	64
拉伸疲劳寿命 (拉伸 100%) /万次	28	18	117	150	160	18
压缩温升 /°C	17.0	19	15	14	11	15

3 结 论

- (1)硫磺用量超过一定值时,TPI硫化胶
- (2)TPI与 BR,SBR,NR共混,共混工

成为典型的弹性体,具有优异的力学和动态力学性能

艺性能良好,在一定的共混比范围内,可显著改善 BR, SBR, NR 的力学和动态力学性能。

参考文献

1 刘大华主编 . 合成橡胶工业手册 . 北京: 化学工业出版社, 1987 572~ 575
2 黄宝琛, 贺继东等 . 高反式 -1, 4 聚异戊二烯的新合成

方法 . 中国发明专利公告 95110352. 0, 1996
3 严瑞芳 . 杜仲胶研究新进展 . 化学通报, 1991; (1): 1
4 Yan Ruifang. Verfahren zum herstellen von gummi aus transpolyisopren-kautschuk. Patent DE 3227757, 1985
5 姚薇, 宋景社等 . 合成反式 -1, 4 聚异戊二烯的硫化胶性能 . 弹性体, 1996; 6(1): 1

收稿日期 1996-11-18

Study on Vulcanizates of Trans-1, 4-Polyisoprene and Its Blends

Song Jingshe, Huang Baochen, Fan Ruliang, Yao Wei, Zhou Ruisheng and Shi Xianzhong
(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The properties of vulcanizates of trans-1, 4-polyisoprene (TPI) and its blends with BR, SBR or NR were studied. The results showed that the excellent mechanical and dynamical properties were obtained by controlling the sulfur level, that is crosslink density; the blends of TPI with BR, SBR or NR featured good processibility; the mechanical and dynamic properties of TPI/BR, TPI/SBR or TPI/NR vulcanizates were better than those of BR, SBR or NR vulcanizates when the blending ratio was lower than 50/50, in particular the tension fatigue property, which was just the property needed by performance tire, improved significantly.

Keywords trans-1, 4-polyisoprene, vulcanizate, blend, BR, SBR, NR

伊藤忠商社在印度尼西亚
发展 NR 事业

日本《橡胶工业》1996 年 32 卷 8 期 33 页报道:

日本伊藤忠商社于 1996 年 6 月 11 日宣布准备在印度尼西亚发展 NR 事业。这是该公司继在泰国发展 NR 事业后的又一举措,旨在满足 NR 用户对提高产品质量和稳定供给的要求。

伊藤忠商社与当地财团 PAN 公司 (主要经营农产品) 合作,取得了其子公司 ABP 新增加的股份,成为拥有 49% 股份的股东,该合资公司于 1996 年 9 月开始运作。

PAN 公司现有 3 家 NR 生产厂在运转, ABP 在苏门答腊岛南部的巨港年产 NR (SIR20) 2 万 t。合资公司计划 1998 年 NR 产

量达到 3.6 万 t。而且,将来准备还把 PAN 公司所拥有的另外两家工厂也吸收进来,使 ABP 公司成为 NR 事业的集约化产地,生产能力达到 9 万 t。

伊藤忠商社现已在泰国从事 NR 的生产,从 1996 年 2 月起,第 2 家工厂也已开工,计划年产能力为 10 万 t。目前,印度尼西亚是仅次于泰国的世界第 2 大 NR 生产国 (1995 年产量为 142 万 t),凭借其大面积的种植林和丰富的劳动力,21 世纪它将成为最有希望的 NR 生产国。

ABP 的资金为 20 亿盾 (约 9000 万日元),发行股票后的剩余金额为 72 亿盾 (约 3.2 亿日元)。

(钟莹编译 储民校)