

综述·专论

反式丁戊橡胶的特性及其在动态橡胶制品中的应用研究进展

王浩^{1,2}, 葛怀涛¹, 王日国^{1,2}, 栾波^{1,2}

(1. 山东华聚高分子材料有限公司, 山东 滨州 256500; 2. 山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 山东 滨州 256500)

摘要:介绍反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(简称反式丁戊橡胶, TBIR)的特性及其在动态橡胶制品中的应用研究进展。TBIR由丁二烯和异戊二烯两种结构单元组成, 具有高反式-1,4-结构, 分子链柔顺, 玻璃化温度低, 可以改善天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶等通用橡胶并用胶的相容性和共硫化特性及其填料分散性。含TBIR的胶料耐疲劳性能和耐磨性能优异、滚动阻力和生热低。TBIR在高性能绿色轮胎、减震制品、输送带、传动带、橡胶履带及健身弹力带等领域具有广阔的应用前景。

关键词:反式丁戊橡胶; 耐疲劳性能; 耐磨性能; 滚动阻力; 动态橡胶制品

中图分类号: TQ333.99

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)09-0714-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0714



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着橡胶工业的飞速发展以及人们对安全环保意识的提高, 高性能绿色轮胎和长服役寿命非轮胎橡胶制品的研发成为橡胶行业研究的热点。天然橡胶(NR)^[1]作为用量最大的通用橡胶品种, 具有优异的综合性能, 包括优异的加工性能、力学强度和耐疲劳裂纹扩展性能; 丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)分别是用量最大和第二大的合成橡胶品种, SBR具有优异的抗湿滑性能^[2], BR具有优异的耐磨性能和耐屈挠疲劳龟裂^[3]。虽然NR, SBR和BR等通用橡胶均具有非常优异的性能, 但是其单一胶种的性能仍难以满足在苛刻环境中应用的橡胶制品的需求。橡胶并用虽然能够综合多种橡胶材料的应用性能, 但并用胶种之间的相容性、共硫化特性以及填料在并用胶基体中的分散与偏析会严重影响橡胶制品的应用性能。

动态性能良好的橡胶及助剂新品种的研发可有效助力实现高性能绿色轮胎和长服役寿命非轮胎橡胶制品的开发, 其中青岛科技大学采用负

载钛催化体系催化异戊二烯和丁二烯共聚合制备反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(简称反式丁戊橡胶, TBIR)的技术^[4-8]成功在山东京博控股集团集团有限公司转化, 生产的TBIR耐疲劳性能和耐磨性能优异, 滚动阻力和生热低^[9], 并且克服了传统反式橡胶硬度大、混炼胶粘性差、难以加工等缺点, TBIR曾以高品质合成橡胶列入发改委《战略性新兴产业重点产品和服务指导目录》。

1 TBIR的结构与特性

TBIR是由异戊二烯结构单元和丁二烯结构单元组成的高反式-1,4-结构的共聚型高分子材料。TBIR的结构特性如下。

(1) 两种结构单元。TBIR由丁二烯和异戊二烯两种结构单元组成, 这决定了其与NR或异戊橡胶(IR)、BR、SBR等具有非常优异的相容性。

(2) C=C键。每个丁二烯和异戊二烯结构单元均含有1个C=C键, 决定了TBIR可采用硫黄硫

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目(2021CXGC010901); 泰山学者工程项目

作者简介: 王浩(1991—), 男, 山东菏泽人, 山东华聚高分子材料有限公司工程师, 硕士, 主要从事反式丁戊橡胶的应用技术研究和市场开发。

E-mail: huajutech1@chambroad.com

引用本文: 王浩, 葛怀涛, 王日国, 等. 反式丁戊橡胶的特性及其在动态橡胶制品中的应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 714-718.

Citation: WANG Hao, GE Huaitao, WANG Riguo, et al. Research progress of characteristics of TBIR and its application in dynamic rubber products[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 714-718.

化体系硫化;TBIR的 α -H含量介于NR与BR之间,决定了其与NR,BR和SBR具有良好的共硫化特性;也正是因为 $C=C$ 键的存在,TBIR的耐热老化性能与NR和BR处于同一水平。

(3) 高反式-1,4-结构。由高反式-1,4-结构组成的高分子材料相对易结晶,反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)^[10]常温下是一种具有橡塑二重性的硬质半结晶性聚合物材料,由于丁二烯结构单元的引入破坏了TPI大分子链的规整性,因此TBIR的结晶性能要明显弱于TPI^[11],并且结晶性能可调控。TBIR弱的结晶性能可改善混炼胶的尺寸稳定性,同时不会因为结晶性能太强而影响混炼胶的粘性。

(4) 多种级分组成。在聚合反应过程,由于丁二烯的竞聚率显著高于异戊二烯^[12],因此得到的最终产物每个分子链的组成是有差异的。通过逐步等温结晶分级或升温淋洗搭配核磁共振技术得知,TBIR是由丁二烯结构单元含量不同和异戊二烯嵌段长度不同的多种级分组成的高分子共聚物^[13]。丁二烯含量高、异戊二烯嵌段长度小的级分可有效改善NR与BR的相容性,丁二烯含量低、异戊二烯嵌段长度大的级分可有效提升混炼胶的格林强度和尺寸稳定性,多种级分TBIR在动态橡胶制品应用过程中具有多种效能,因此TBIR是一种性能优异的多功能橡胶新材料。

(5) 分子链柔顺。TBIR的分子链柔顺性好,硫化胶具有非常优异的弹性。

(6) 玻璃化温度低。随丁二烯结构单元含量的提高,TBIR的玻璃化温度逐渐降低^[11];TBIR的玻璃化温度低于NR和TPI^[14],因此其耐低温性能更优异。

TBIR具有优异的耐疲劳性能、耐磨性能和弹性,较低的滚动阻力和生热,较高的力学强度,良好的自补强性能和加工性能。相对分子质量和丁二烯含量是影响TBIR应用性能的重要因素。研究表明,随着TBIR相对分子质量的增大,NR/TBIR并用胶的拉伸强度、耐疲劳性能和耐磨性能均明显改善^[15];丁二烯含量低的TBIR硫化胶的拉伸性能好,丁二烯含量高的TBIR硫化胶的耐磨性能、弹性和耐疲劳性能优异,滚动阻力和生热低^[11]。

2 TBIR在高性能绿色轮胎领域中的应用研究

轮胎结构非常复杂,其由性能要求不同的十

几个半成品部件组成。TBIR优异的耐疲劳性能和耐磨性能以及低滚动阻力和生热等恰好是高性能绿色轮胎需求的。研究^[16]表明:采用10~20份TBIR与NR并用制备全钢子午线轮胎胎面胶,TBIR/NR胎面胶(混炼胶)的格林强度与100%定伸应力比NR胎面胶均显著提高,表明其可以改善胎面部位的尺寸稳定性;在保持胎面胶的拉伸性能和抗湿滑性能前提下,胎面胶的撕裂强度和弹性略有提高,压缩生热降低,耐屈挠疲劳性能提高约1~2倍,滚动阻力降低10%,DIN磨耗量减小18%~25%,阿克隆磨耗量减小17%~25%。TBIR/NR并用胶可制备高性能(节油、安全、长服役时间)全钢子午线轮胎胎面胶^[17],并且配方优化后,TBIR/NR并用胶的性能更加优异。TBIR/NR并用胶也可以用于全钢子午线轮胎的基部胶、胎肩垫胶、上三角胶和带束层等部位,以改善这些部位的耐疲劳性能并降低滚动阻力和生热^[14,18,19]。

用于半钢子午线轮胎胎面胶的溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有非常优异的抗湿滑性能,BR具有非常优异的耐磨性能。研究^[20-21]表明,与SSBR4526/稀土BR CB24(并用比为70/30)并用胶相比,采用10~30份TBIR取代BR CB24的并用胶以动态热机械性能分析仪(DMA)测试的0℃时的损耗因子(表征抗湿滑性能)增大28%~66%,耐疲劳性能提升约2倍,耐磨性能显著改善(DIN磨耗量减小21%~36%,阿克隆磨耗量减小13%~43%),压缩生热降低3℃。这表明TBIR在绿色轿车轮胎胎面胶领域具有很好的应用前景。

轮胎的胎侧胶和胎圈护胶要求具有非常优异的耐疲劳性能,常采用NR/BR并用胶,但是NR与BR的相容性和共硫化特性差,炭黑在并用胶中不均匀分散和偏析等结构因素限制了NR/BR并用胶性能的发挥。具体而言,在NR/BR并用胶中,NR与BR的相区尺度大、相界面明显,并且炭黑大部分分散在BR相区而形成聚集体,在NR相区中炭黑分散非常少;并用10~20份TBIR后,NR与BR的相区尺度明显缩小,而且炭黑在橡胶基体中的分散效果显著提升,TBIR改善NR/BR并用胶相容性和炭黑分散性的机理见图1^[22]。也正是由于TBIR可显著改善NR与BR的相容性和共硫化特性、炭黑分散性,因此含TBIR的胎侧胶^[23]和胎圈护胶^[24]均具有

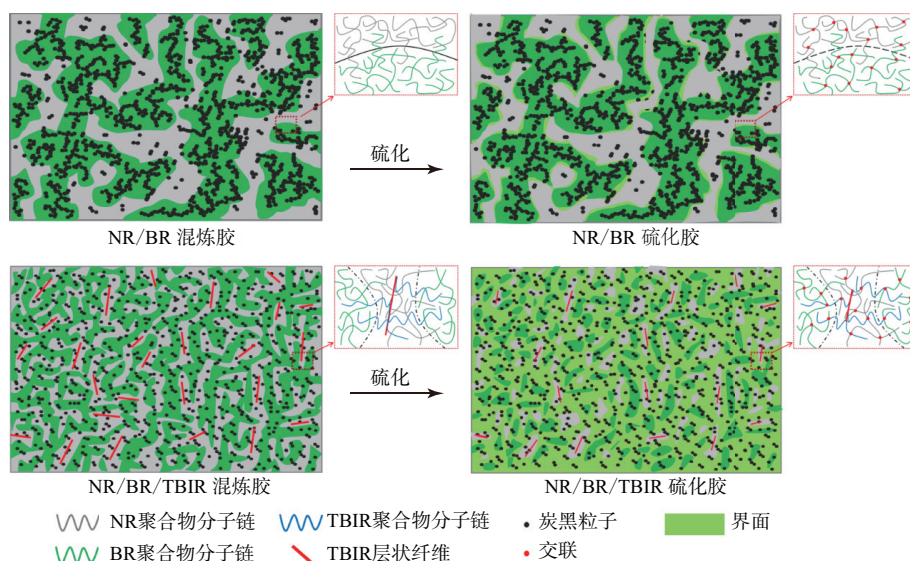


图1 TBIR改善NR/BR并用胶相容性和炭黑分散性的机理

Fig. 1 Mechanism of TBIR improving compatibility and carbon black dispersion of NR/BR blends

非常优异的耐疲劳性能。

3 TBIR在非轮胎橡胶制品中的应用研究

TBIR在不同模量NR动态制品中的应用^[25]表明,在低模量、中模量和高模量的NR动态制品中并用10份TBIR,并用胶的拉伸性能(包括定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率)和撕裂性能均基本保持不变,并用胶的1级屈挠疲劳性能分别提升100%,47%和31%,6级屈挠疲劳性能分别提升69%,75%和48%。TBIR在宽模量范围内可明显改善NR动态制品的疲劳性能,特别是对低模量的NR动态制品的

疲劳性能改善幅度更明显。不同模量NR硫化胶与NR/TBIR(并用比90/10)并用胶的屈挠疲劳裂纹扩展情况见图2。

结合橡胶制品领域性能需求,TBIR/NR并用胶可应用于衬套和球铰等领域。在健身使用的弹力带领域,采用天然乳胶制备的弹力带的300%应变的拉伸疲劳寿命只有5 000次左右,青岛某厂家并用近40份TBIR后,开发出300%应变的拉伸疲劳寿命达到近10万次的健身弹力带。

NR/BR并用胶可应用于减震制品(如空气弹簧和发动机悬置等)和输送带领域。TBIR可通过

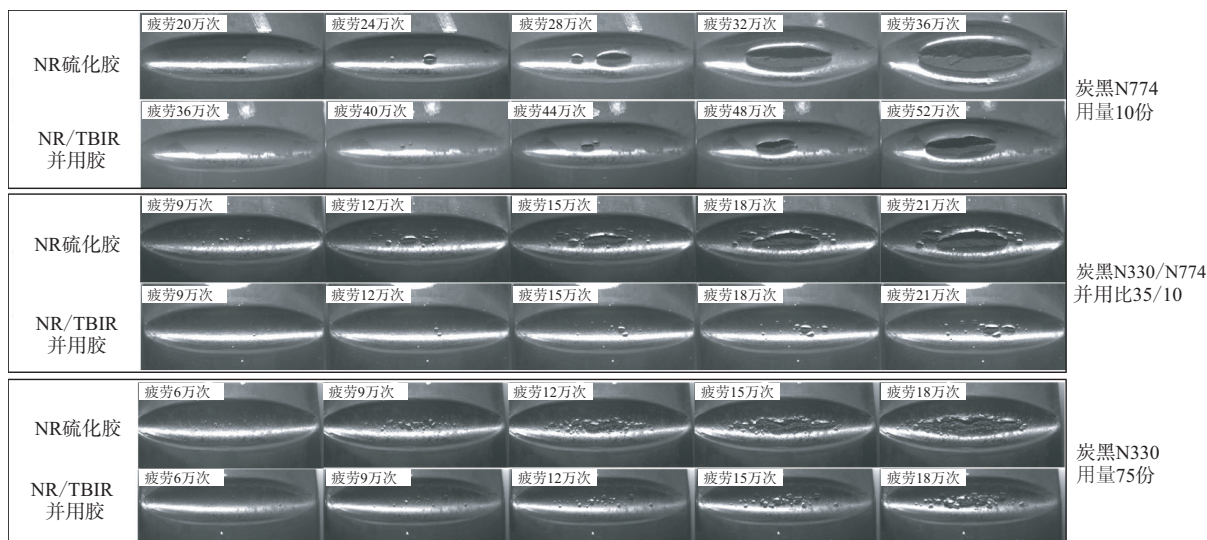


图2 不同模量NR硫化胶与NR/TBIR并用胶的屈挠疲劳裂纹扩展情况

Fig. 2 Flexural fatigue crack growth of NR vulcanizates and NR/TBIR blends with different modulus

改善NR与BR的相容性和共硫化特性、填料分散性,使含TBIR的空气弹簧和输送带耐疲劳性能明显改善^[23]。

NR/SBR/TBIR并用胶可应用于输送带和包布带领域。NR/SBR/TBIR并用胶的性能见表1,可知采用10份TBIR取代NR或SBR后,并用胶在其他性能基本不变的前提下,耐磨性能和耐疲劳性能明显提升。

此外,TBIR也可用于改善氯丁橡胶(CR)的耐疲劳性能^[26-27],CR/TBIR并用胶可应于减震、输送带和传动带领域。

表1 NR/SBR/TBIR并用胶的性能				
Tab. 1 Properties of NR/SBR/TBIR blends				
项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	
主体材料用量/份				
NR (SCR WF)	70	60	70	
SBR1502	30	30	20	
TBIR2249	0	10	10	
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	62	62	62	
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	2.0	
300%定伸应力/MPa	10.6	10.3	11.1	
拉伸强度/MPa	26.0	26.0	26.7	
拉伸伸长率/%	623	638	622	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	109	112	115	
回弹值/%	48	50	51	
DIN磨耗量(40 m)/mm ³	90.5	83.5	81.2	
6级屈挠疲劳寿命/万次	48.5	78.0	72.5	

4 TBIR的应用展望

TBIR作为一种多功能新型合成橡胶,其与NR,BR和SBR均具有优异的相容性,并且可以改善并用胶的相容性和共硫化特性及其填料分散性。目前我国NR,BR和SBR 3种通用橡胶的年消费量在800万t以上,可见TBIR的应用消费量前景非常可观。未来,TBIR将主要发挥耐疲劳性能和耐磨性能优异、滚动阻力和压缩生热低的特色以制备高性能绿色轮胎和长服役寿命非轮胎橡胶制品,应用于轮胎、减震制品、输送带、传动带、橡胶履带、健身弹力带、胶管及橡塑改性等领域。

参考文献:

[1] TZOUNIS L,DEBNATH S,ROOJ S,et al. High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotube modified natural fibers[J]. Materials & Design,

2014,58(6):1-11.

[2] XIAO L,ZHAO S. Study on structure and properties of SSBR/SiO₂ co-coagulated rubber and SSBR filled with nanosilica composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,109(6):3900-3907.

[3] KWAG G, KIM P, HAN S, et al. High performance elastomer composites containing ultra high cis polybutadiene with high abrasion and low rolling resistances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,105(2):477-485.

[4] HE A H,HUANG B C,JIAO S K,et al.Synthesis of a high-trans-1, 4-butadiene/isoprene copolymers with supported titanium catalysts[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,89(7):1800-1807.

[5] ZHANG Q F, JIANG X B, HE A H. Synthesis and characterization of trans-1, 4-butadiene/isoprene copolymers: Determination of monomer reactivity ratios and temperature dependence[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2014,32(8):1068-1076.

[6] JIANG X B, ZHANG Q F, HE A H. Synthesis and characterization of trans-1, 4-butadiene/isoprene copolymers: Determination of sequence distribution and thermal properties[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2015,33(6):815-822.

[7] 贺爱华,姚微,贾志峰,等. 负载钛系催化剂催化合成高反式丁二烯-异戊二烯共聚物[J]. 高分子学报,2002(1):19-24.

HE A H, YAO W, JIA Z F, et al. Synthesis of high trans-1, 4-butadiene-isoprene copolymersby supported titanium catalysts[J]. Acta Polymerica Sinica,2002(1):19-24.

[8] 贺爱华,王日国,邵华锋,等. 一种反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶及其制备方法[P].中国:CN 103387641A,2013-11-13.

[9] HE A H,YAO W,HUANG B C,et al. Properties of a new synthetic rubber: High-trans-1, 4-poly (butadiene-copisoprene) rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,92(5):2941-2948.

[10] 严瑞芳. 杜仲胶研究新进展[J]. 化学通报,1991(1):1-6.

YAN R F. New research progress of Eucommia ulmoides gum[J]. Chemistry,1991(1):1-6.

[11] 王浩,李兰阁,葛怀涛,等. 丁二烯结构单元的含量对反式丁戊橡胶性能的影响[J]. 高分子通报,2020(8):35-42.

WANG H, LI L G, GE H T, et al. The influence of the contents of butadiene repeating units on the properties of trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer rubber[J]. Chinese Polymer Bulletin,2020(8):35-42.

[12] 贺爱华,姚微,贾志峰,等. 负载钛系催化丁二烯-异戊二烯共聚合的竞聚率及共聚物的结构[J]. 合成橡胶工业,2002,25(2):75-79.

HE A H, YAO W, JIA Z F, et al. Monomer reactivity ratio of butadiene-isoprene copolymerization and structure of copolymer[J]. China Synthetic Rubber Industry,2002,25(2):75-79.

[13] NIU Q T, LIU X Y, HE A H, et al. Isothermal crystallization fractionation and fraction characterization of trans-1, 4-poly (isoprene-co-butadiene)[J]. Polymer,2017,109:197-204.

[14] 王浩,崔虹虹,马韵升,等. 高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶在轿车轮胎带束层中的应用研究[J]. 高分子通报,2016(10):61-67.

WANG H, CUI H H, MA Y S, et al. The study of trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer rubbers as tire belts stocks[J]. Chinese Polymer Bulletin,2016(10):61-67.

- [15] WANG H, WANG R G, MA Y S, et al. The influence of trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer rubbers (TBIR) with different molecular weights on the NR/TBIR blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019 (10) : 966-973.
- [16] 王浩, 王日国, 贺爱华. 高性能卡车轮胎胎面胶的配方及性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017, 38 (s2) : 56-59.
WANG H, WANG R G, HE A H. Formula and properties of high performance truck tire tread compound[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 38 (s2) : 56-59.
- [17] 王浩, 葛怀涛, 栾波, 等. 高性能载重子午线轮胎天然橡胶/反式丁戊橡胶胎面胶的配方优化[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (9) : 696-700.
WANG H, GE H T, LUAN B, et al. Formulation optimization of NR/TBIR tread compound for high performance truck and bus radial tire[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (9) : 696-700.
- [18] 王浩, 王日国, 贺爱华. 天然橡胶/高反式-1, 4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (2) : 49-54.
WANG H, WANG R G, HE A H. Properties of natural rubber/high trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) rubber blends[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (2) : 49-54.
- [19] 王浩, 李兰阁, 王日国, 等. 一种全钢子午线轮胎胎面胶及其制备方法[P]. 中国: CN 110452425A, 2019-11-15.
- [20] 王浩, 马韵升, 贺爱华, 等. 反式-1, 4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶改性的高性能轿车轮胎胎面胶的结构与性能[J]. 高分子学报, 2018 (3) : 419-428.
WANG H, MA Y S, HE A H, et al. Structures and properties of high performance passenger car radial tire tread stock modified with trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018 (3) : 419-428.
- [21] ZHANG X P, CUI H H, SONG L Y, et al. Elastomer nanocomposites with superior dynamic mechanical properties via trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) incorporation[J]. Composites Science and Technology, 2018, 158 (12) : 156-163.
- [22] WANG H, WANG R G, HE A H, et al. Multi-block copolymer as reactive multifunctional compatibilizer for NR/BR blends with desired network structures and dynamical properties: Compatibility, co-vulcanization and filler dispersion[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 116 : 197-205.
- [23] 王浩, 宋丽媛, 王日国, 等. 高耐疲劳性轿车轮胎胎侧胶的配方设计与性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (3) : 313-317.
WANG H, SONG L Y, WANG R G, et al. Formulation design and properties of sidewall compound of PCR tire with high fatigue resistance[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (3) : 313-317.
- [24] 王浩, 邹陈, 贺爱华, 等. 高反式-1, 4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的结构表征及其在轿车轮胎胎圈胶中的应用研究[J]. 高分子学报, 2015 (12) : 1383-1391.
WANG H, ZOU C, HE A H, et al. Characterization of trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer rubber and its application as hump strip stocks in PCR tires[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015 (12) : 1383-1391.
- [25] 王浩, 葛怀涛, 栾波, 等. 反式丁戊橡胶在不同模量天然橡胶动态制品中的应用[J]. 中国橡胶, 2021, 37 (2) : 41-44.
WANG H, GE H T, LUAN B, et al. Application of TBIR in natural rubber dynamic products with different modulus[J]. China Rubber, 2021, 37 (2) : 41-44.
- [26] ZONG X, WANG S, LI N, et al. Regulation effects of trans-1, 4-poly (isoprene-co-butadiene) copolymer on the processability, aggregation structure and properties of chloroprene rubber[J]. Polymer, 2020, DOI: 10. 1016/j. polymer. 2020. 123325.
- [27] 张新萍, 张剑平, 蔡磊, 等. 高疲劳寿命氯丁橡胶基减振材料的结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40 (7) : 1571-1578.
ZHANG X P, ZHANG J P, CAI L, et al. Structure and properties of damping materials with super fatigue resistance based on chloroprene rubber[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40 (7) : 1571-1578.

收稿日期: 2022-05-18

Research Progress of Characteristics of TBIR and Its Application in Dynamic Rubber Products

WANG Hao^{1,2}, GE Huaitao¹, WANG Riguo^{1,2}, LUAN Bo^{1,2}

(1. Shandong Huaju Polymer Materials Co., Ltd, Binzhou 256500, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Binzhou 256500, China)

Abstract: The research progress of characteristics of trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) copolymer rubber (TBIR) and its application in dynamic rubber products was introduced. TBIR was composed of butadiene unit and isoprene unit with high content of trans-1, 4-structure, and its molecular chain was flexible and glass transition temperature was low. TBIR could improve the compatibility, co-vulcanization characteristics and filler dispersion of the rubber blends containing natural rubber, cis-1, 4-polybutadiene rubber, styrene butadiene rubber and other general-purpose rubbers. The compounds with TBIR presented excellent fatigue resistance and wear resistance, low rolling resistance and low heat built-up. TBIR had broad application prospects in the fields of high performance green tires, damping products, conveyor belts, transmission belts, rubber tracks and fitness elastic belts.

Key words: TBIR; fatigue resistance; wear resistance; rolling resistance; dynamic rubber product