

反式-1,4-聚异戊二烯橡胶的制备及其在轮胎胶料中的应用(一)

黄宝琛

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2. 青岛第派新材有限公司, 山东 青岛 266604)

摘要: 介绍反式-1,4-聚异戊二烯橡胶(TPI)的结构与性能、负载钛系催化本体沉淀聚合制备TPI的工艺、TPI在半钢子午线轮胎和全钢子午线轮胎中的应用,以及环氧化TPI(ETPI)和反式丁二烯-异戊二烯(TBIR)-TPI复合胶等TPI改性材料的性能。TPI的负载钛系催化本体沉淀聚合工艺的生产成本较低,且在生产过程中无三废排放;用TPI制备的轮胎耐屈挠性能、耐磨性能较好,每100 km油耗降低约2.5%,行驶里程延长约20%。

关键词: 反式-1,4-聚异戊二烯橡胶; 聚合工艺; 全钢子午线轮胎; 半钢子午线轮胎; 改性材料

天然橡胶(NR)是一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物,分子式为 $(C_5H_8)_n$,其成分中91%~94%是聚异戊二烯,其余为蛋白质、脂肪酸、灰分和糖类等非橡胶物质。NR是应用最广的通用橡胶。

我国既是NR生产大国,也是NR进口和消费大国。2001年我国NR消费量首次超过美国,成为世界第一大NR消费国和进口国。从1995到2012年,我国NR消费量增长超过3倍,但产量增长较缓慢,自给率由1995年的54%下降到2012年的27%,从2004年起我国NR自给率一直在1/3的战略安全警戒线以下。

总之,我国是一个自产一定数量NR而又大量进口NR的国家。目前除了加强NR的生产和进口以外,当务之急是采用适当的合成橡胶(SR)完全替代或部分替代NR。SR虽然综合性能不及NR,但其某些性能,如丁苯橡胶(SBR)的抗湿滑性、顺丁橡胶(BR)的抗疲劳性和耐磨性、丁基橡胶(IIR)的气密性、丁腈橡胶(NBR)的耐油性和氯丁橡胶(CR)的阻燃性等优于NR。其中聚异戊二烯橡胶由于结构和综合性能接近NR,已成为NR

的最佳替代胶种。

1 TPI的结构与性能

聚异戊二烯橡胶有顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(IR)、反式-1,4-聚异戊二烯橡胶(TPI)和3,4-聚异戊二烯橡胶(3,4-IR)3种异构结构,其中IR与NR结构最相似,开发和应用也最广泛。TPI又称合成杜仲橡胶、古塔波胶或巴拉塔胶,由异戊二烯定向聚合而得,与IR和NR是同分异构体。TPI既是塑料,又是橡胶,还可用作功能材料,用途广泛。但TPI作为一种新材料,其应用领域除了医疗领域以外,其他领域还未打开,建立TPI的工业化生产装置并将其应用于轮胎与橡胶制品中是当前亟待开展的工作。

聚异戊二烯橡胶的IR, TPI和3,4-IR三种异构体的分子结构见图1。

TPI室温下易结晶(熔点60℃),呈塑料或硬质橡胶状态。TPI具有与NR相同的不饱和双键密度,也能用硫黄硫化,充分交联后TPI失去结晶性而变成弹性体,其滚动阻力和生热在所有轮胎用橡胶中是最低的。TPI与乳聚丁苯橡胶(ESBR)、

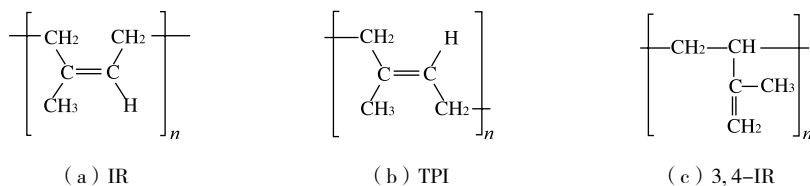


图1 聚异戊二烯橡胶的3种异构体分子结构

溶聚丁苯橡胶 (SSBR)、中乙烯基聚丁二烯橡胶 (MVBR)、低顺式聚丁二烯橡胶 (LCBR)、高乙烯基聚丁二烯橡胶 (HVBR) 等轮胎常用橡胶的动态粘弹 (DMA) 谱见图2。从图2可以看出: 与其他橡胶相比, TPI的0℃时的 $\tan \delta$ (表征抗湿滑性能) 和60℃时的 $\tan \delta$ (表征滚动阻力) 均较小, 说明TPI的滚动阻力较小, 抗湿滑性能略差。

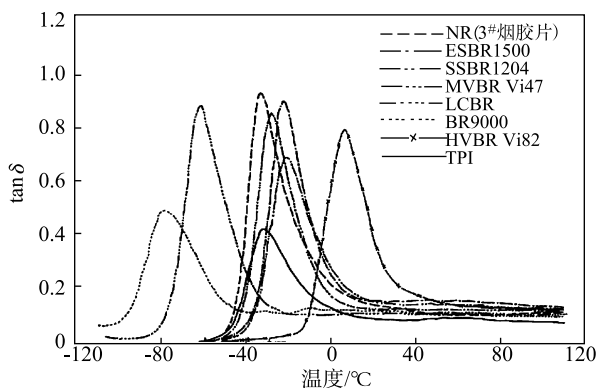


图2 TPI和轮胎常用橡胶的DMA谱

TPI也能与NR, SBR, BR和IR等并用, 并用胶具有滚动阻力和生热低、耐磨性能和耐疲劳性能好的特点, 这些正是高性能轮胎所需的。NR/ESBR并用胶和NR/ESBR/TPI并用胶的DMA谱见图3。

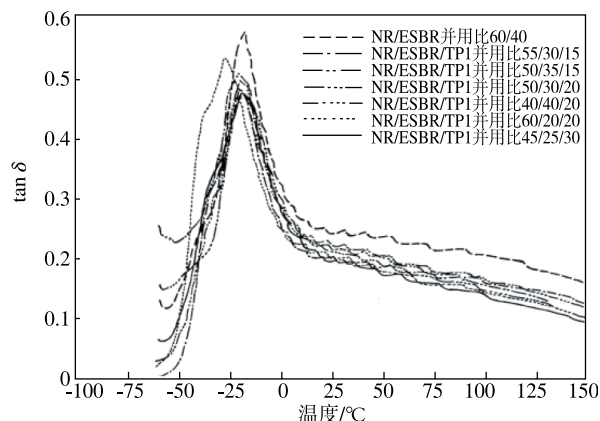


图3 NR/ESBR并用胶和NR/ESBR/TPI并用胶的DMA谱

从图3可以看出: NR/ESBR/TPI并用胶与NR/ESBR并用胶的抗湿滑性能差别不大, 滚动阻力减小; 且随着TPI用量增大, NR/ESBR/TPI并用胶滚动阻力减小程度增大。

2 TPI的生产工艺与工业化装置

20世纪60-70年代, 英国邓禄普 (Dunlop) 公司、加拿大宝蓝山 (Polysar) 公司和日本可乐丽 (Kurary) 公司先后研发生产了TPI, 这些公司均采用钒系催化溶液聚合法工艺。由于该工艺催化剂活性低, 溶液粘度大, 再加上生产规模小, 因此生产成本很高 (为NR的10倍), 难以规模化发展。因此目前TPI仅用于制备医用夹板, 也只有日本1家企业生产, 年产量约400 t。

青岛第派新材有限公司采用负载钛系催化本体沉淀聚合法生产TPI, 生产工艺见图4。

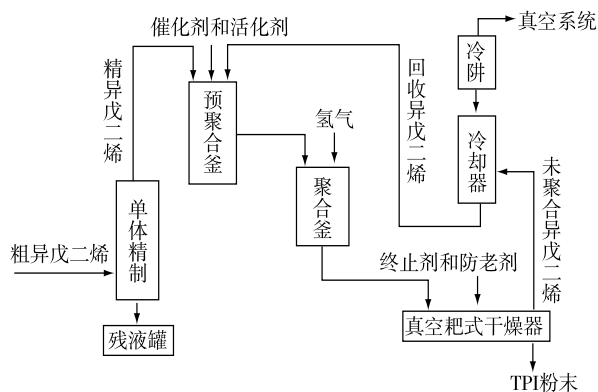


图4 TPI负载钛系催化本体沉淀聚合法生产工艺示意

年产500 t工业中试装置采用1台2000 L预聚合釜, 4台4500 L聚合釜, 1台5000 L真空耙式干燥器, 1台聚合釜可制备1 t左右粉末状TPI。用氢气分压可以调节TPI相对分子质量, 生产各种牌号产品。年产500 t TPI工业中试装置见图5, 中试装置第1批TPI出料情况见图6。



图5 年产500 t TPI工业中试装置

负载钛系催化本体沉淀聚合工艺的特点为：催化剂活性比国外钒系催化溶液聚合法工艺提高了30余倍，可免除后处理脱灰工艺，反式-1,4-聚异戊二烯含量不小于98%；聚合体系粘度低，有利于传质传热；产品为粉末状，无三废排放；工艺简单，投资少；能耗和物耗比IR和BR的溶液聚合工艺减



图6 中试装置第1批TPI出料情况

小1/2~2/3。

该工艺合成TPI的成本不仅比国外工艺低，也比溶液聚合法合成IR低，该工艺的成功研发为TPI的推广应用，特别是在轮胎中的应用打下了基础。TPI负载钛系催化本体沉淀聚合工艺的物耗和能耗见表1。

从表1可以看出，负载钛系催化本体沉淀聚合工艺的吨产品能耗低，且无三废排放。该方法合成的TPI理化性能指标见表2，不同牌号TPI的功能与用途见表3。

表1 TPI负载钛系催化本体沉淀聚合工艺的物耗和能耗

项 目	规格	单价	吨产品消耗量	吨产品成本
原材料				
异戊二烯	纯度>99.5%	16000元·t ⁻¹	1.03 t	16480元
催化剂	钛含量2.0%	100元·kg	1 kg	100元
活化剂	浓度90 g·L ⁻¹	60元·kg	8 kg	480元
防老剂264	工业品	28元·kg	5 kg	140元
氢气	纯度>99.99%	10元·Nm ³	1 Nm ³	10元
能耗				
电		1元·(kW·h) ⁻¹	800 kW·h	800元
汽		180元·t ⁻¹	0.4 t	72元
合计				18082元

表2 TPI理化性能指标

项 目	指 标	项 目	指 标
外观	白色或浅乳黄色粉末或颗粒	灰分含量/%	≤0.5
反式-1,4-聚异戊二烯含量/%	≥98	挥发分含量/%	≤0.3
结晶度/%	30	邵尔A型硬度/度	≥42
熔点/℃	60	拉伸强度/MPa	≥30
密度/(g·cm ⁻³)	≥0.95	拉断伸长率/%	≥400

TPI与IR生产工艺对比见表4。

青岛第派新材料有限公司在中试装置基础上筹建了年产1万t TPI工业化装置,采用15 m³预聚合釜和35 m³聚合釜,比中试装置放大了约8倍,工艺流程见图7。

3 TPI在轮胎中的应用

3.1 全钢子午线轮胎

全钢子午线轮胎和工程机械轮胎是目前国内轮胎企业的发展重点,也是NR需求量大的轮胎品种。因此,TPI是否能部分替代NR在全钢子午线轮

表3 不同牌号TPI的功能与用途

牌 号	门尼粘度[ML (3+4) 100 °C]	功能与用途
TPI-I型	<20	流动性好,可用作橡胶助剂母粒载体或加工助剂
TPI-II型	20~40	塑性好,可用作医用材料
TPI-III型	40~60	加工性能好,可用作形状记忆材料和一般橡胶制品
TPI-IV型	60~80	动态性能和加工性能好,可用于轮胎和动态橡胶制品
TPI-V型	80~100	动态性能好,加工性能较差,可用于轮胎
TPI-VI型	>100	加工性能较差,可用作充油橡胶或其他特殊领域

表4 TPI与IR生产工艺对比

项 目	IR	TPI
聚合工艺	溶液聚合工艺	本体沉淀聚合工艺
工艺流程	复杂	简单
投资	大	比IR低50%左右
能耗和物耗	高	比IR低50%左右
三废处理	需处理大量污水	无
加工性能	常温下太软,加工性能不好	常温下较硬,60 °C以上加工性能接近NR,半成品冷却后较硬,粘合性能较差,成型前需烘热。
应用	性能接近NR,可部分替代NR	可部分替代NR,提高轮胎橡胶制品性能,还可以用于医用材料和形状记忆功能材料等高附加值产品。
推广现状	用户较熟悉,可以直接推广应用	用户不熟悉,需要一个推广过程。

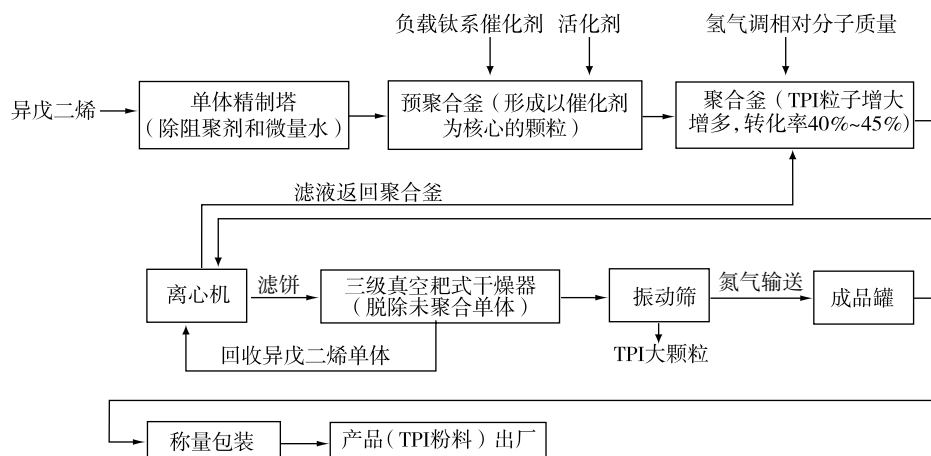


图7 年产1万t TPI工业装置工艺流程

胎和工程机械轮胎中应用,是推广TPI的关键,也对缓解我国NR紧缺具有非常重要的意义。TPI用量对NR/TPI并用胶性能的影响见表5。

从表5可以看出,与NR胶料相比,NR/TPI并用胶的硫化特性和基本物理性能差别不大,生热降低,滚动阻力减小,耐磨性能提高。

用TPI胎面胶制备11.00R20-18PR规格的全钢载重子午线轮胎并进行里程试验,行驶路线为金华至广州,行驶里程11万km,轮胎气压11 kg,路况为高速公路,载30~40 t不固定货物,试验结果见表6。

普通NR胎面胶的全钢子午线轮胎平均行驶里程约为10万km,NR/TPI(并用比80/20)并用胎面胶的轮胎行驶里程可达到15万km以上,可见用20%TPI代替NR的胎面胶可提高轮胎行驶里程50%以上。

3.2 半钢子午线轮胎

半钢子午线轮胎是用量最大,也是产量最大的轮胎。半钢子午线轮胎要求抗湿滑性能好,滚动阻力小,生热低,耐磨性能好,目前主要用SBR和NR作为半钢子午线轮胎胎面胶的主体材料。在车速越来越快的时代,轮胎滚动阻力与抗湿滑性能的矛盾更加突出,轮胎行业也需要更加优异的材料来提高产品性能。TPI在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用性能见表7。

从表7可以看出:并用TPI的胶料比未并用TPI的胶料定伸应力增大,拉断永久变形减小,拉断伸长率和撕裂强度减小,耐屈挠龟裂性能提高,滚动损失和动态变形减小,生热降低。

用TPI制备了几种不同型号的半钢子午线轮胎,其成品轮胎性能见表8。

表5 TPI用量对NR/TPI并用胶性能的影响

项 目	A1配方	A2配方	A3配方	A4配方	A5配方
主要组分用量/份					
NR(3#烟胶片)	100	95	90	85	80
TPI	0	5	10	15	20
硫黄	1.4	1.4	1.6	1.8	1.8
促进剂NOBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硫化仪数据					
t_{10}/min	6.93	7.22	6.70	7.12	6.33
t_{90}/min	21.08	22.02	20.55	20.33	20.65
硫化胶性能					
邵尔A型硬度/度	70	71	73	74	74
100%定伸应力/MPa	2.48	2.06	2.83	3.02	2.58
300%定伸应力/MPa	11.10	11.32	11.26	12.00	10.32
拉伸强度/MPa	19.74	19.93	19.11	19.71	19.30
拉断伸长率/%	508	521	500	496	541
拉断永久变形/%	27.0	26.5	24.9	25.1	27.1
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	88	87	86	81	83
回弹值/%	36	36	38	41	40
密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.145	1.150	1.149	1.150	1.153
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.35	0.35	0.34	0.31	0.32
压缩生热/ $^{\circ}\text{C}$	21.3	20.4	18.45	18.45	19.6
动态力学性能					
60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$	0.216	0.212	0.207	0.207	
弹性模量(G')/kPa		1555	1690	1685	1710

表6 TPI胎面胶全钢载重子午线轮胎里程试验结果

胎号	胎位	原花纹深度/mm	剩余花纹深度/mm	平均磨耗量/(mm·km ⁻³)	使用情况
S08051001	左前外档	16.5	5.0	1.0455	正常
C81543305	左前内档	16.5	5.0	1.0455	正常
S08051014	左中外档	16.5	12.0	0.4091	正常
S08051011	左中内档	16.5	12.0	0.4091	正常
C81543317	左后外档	16.5	8.0	0.7727	正常
C81543318	左后内档	16.5	9.0	0.6818	正常
C81544567	右前外档	16.5	8.0	0.7727	正常
C81507343	右前内档	16.5	5.0	1.0455	正常
S08051002	右中外档	16.5	12.5	0.3636	正常
S08051013	右中内档	16.5	12.0	0.4091	正常
C81543306	右后外档	16.5	7.0	0.8636	正常
C81504344	右后内档	16.5	6.0	0.9545	正常

注：S胎号轮胎的胎面胶主体材料为NR/TPI（并用比80/20）并用胶，C胎号轮胎的胎面胶为全NR。

表7 TPI在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用性能

项 目	胎面胶配方					胎侧胶配方	
	C1配方	C2配方	C3配方	C4 配方	C5配方	D1配方	D2配方
主要组分用量/份							
NR	70	50	70	50	50	50	40
SBR	30	30	0	0	15	0	0
BR	0	0	30	30	15	50	40
TPI	0	20	0	20	20	0	20
炭黑N234	25	25	25	25	25	0	0
炭黑N339	25	25	25	25	25	25	25
炭黑N539	0	0	0	0	0	25	25
硫化仪数据							
t_{10}/min	6.72	6.97	6.60	6.33	6.63	6.88	6.88
t_{90}/min	15.10	16.15	12.58	13.02	13.83	12.87	13.47
硫化胶性能							
邵尔A型硬度/度	65	65	62	64	64	61	62
100%定伸应力/MPa	2.3	2.6	2.0	2.4	2.8	2.1	2.4
300%定伸应力/MPa	11.4	13.0	9.2	11.9	13.2	10.6	11.7
拉伸强度/MPa	26.7	24.0	26.2	22.0	23.5	21.6	17.3
拉断伸长率/%	571	481	600	494	472	525	421
拉断永久变形/%	21	12	17	12	12	11	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	52	62	52	52	52	50
屈挠龟裂次数×10 ⁻⁴							
1级裂口	5	36	22	225	36	>225	>225
6级裂口	36	75	95	>225	75	>225	>225
滚动损失（相对值）	2.75	2.35	2.10	1.95	2.25	1.70	1.65
动态变形/mm	0.9525	0.9144	1.0287	0.9017	0.9271	0.9144	0.8763
生热/℃	18	14	12	10	10	8	8
摩擦因数（22℃）							
干柏油路面	0.763	0.755	0.787	0.815	0.789		
湿柏油路面	0.346	0.336	0.320	0.326	0.324		

表8 半钢子午线轮胎性能

项 目	175/70R13捷达轿车轮胎		165/70R14-81T富康轿车轮胎			6.50R16C依维柯小客车轮胎	
	生产配方	试验配方	生产配方	试验配方1	试验配方2	生产配方	试验配方
胎面胶主体材料用量/份							
SBR1712 ¹⁾	60	60	50	25	25	70	45
SBR1500	40	20	30	30	30	0	0
BR9000	0	0	20	20	0	30	30
HVBR	0	0	0	0	20	0	0
TPI	0	20	0	25	25	0	25
机床高速试验							
190 km·h ⁻¹	合格	合格					
200 km·h ⁻¹			合格	合格	合格		
机床耐久性能							
120 h	合格	合格	合格	合格	合格		
100 h						合格	合格
燃油消耗量/[L·(100 km ⁻¹)]							
95 km·h ⁻¹	6.247	6.108				12.550	12.250
100 km·h ⁻¹			6.120	5.960	5.970		
制动距离 ²⁾ /m							
干柏油路面			12.1	12.3	12.2		
湿柏油路面			48.1	50.5	46.1		
行驶里程/万km	>15	>15	>15	>15	>15	12.0	14.5

注：1) 充油胶，用量折合干胶计。2) 初始速度50 km·h⁻¹。

从表8可以看出：用TPI制备的轮胎油耗低，特别值得注意的是富康轿车轮胎试验配方2中，其胎面胶采用SBR1712/SBR1500/HVBR/TPI（并用比

25/30/20/25）并用胶为主体材料，不仅每100 km油耗下降2.5%，而且抗湿滑性能提高，很好地解决了滚动阻力和抗湿滑性能这一矛盾。（未完待续）

信息·资讯

米其林北美公司推出拖拉机轮胎翻新用胎面胶

北美公司（MNA）推出了一种翻胎用预硫化胎面胶，商品名为Oliver Vantage Max Drive，它是专门为单轴和双轴驱动拖拉机轮胎而设计的。这种预硫化胎面胶具有低滚动阻力特性，

已通过SmartWay认证，胎面花纹深度为19/32英寸（482.6/812.8 mm），宽度有205，210，220和230四种规格。用其翻新的拖拉机轮胎节省燃油，而且具有优异的耐磨性能。

郭迪