

The influence of the content of cis-1,4- structure in isoprene rubber on its mechanical properties

Binbin Zhang¹ Wenjie Hu²

1. Pucheng Shaanxi Coal Technology Research Institute Industrialization Demonstration Industrial Base Co., Ltd., Weinan, Shaanxi, 715599, China

2. Shaanxi Coal and Chemical Technology Research Institute Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710199, China

Abstract

Isoprene rubber (IR) is widely recognized as the optimal substitute for natural rubber (NR) due to its closest resemblance in microstructure to NR, with mechanical properties serving as the critical determinant for its application scope. The research demonstrates that for IR specimens with cis-1,4-structure content exceeding 94%, this structural parameter emerges as the critical determinant of mechanical performance, with its impact becoming more pronounced at higher concentrations. Notably, when the cis-1,4-structure content surpasses 98%, the performance characteristics of isoprene rubber become comparable to those of No. 5 standard natural rubber (NR), indicating its potential for complete (100%) substitution of natural rubber in practical applications.

Keywords

Isoprene rubber (IR); Natural rubber (NR); Cis-1,4-structure; Mechanical properties

异戊橡胶中顺 1,4- 结构含量对其力学性能的影响

张彬彬¹ 胡文杰²

1. 蒲城陕煤技术研究院工业化示范基地有限公司, 中国·陕西 渭南 715599

2. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 中国·陕西 西安 710199

摘 要

异戊橡胶因其微观结构与天然橡胶最为相近, 被公认为天然橡胶的最佳替代品, 其力学性能的优劣成为限制其应用范围的核心指标。本文通过对不同规格的异戊橡胶进行综合对比, 研究顺1,4-结构含量对其力学性能的影响。研究表明, 顺1,4-结构含量在94%以上的异戊橡胶, 其顺1,4-结构含量是影响其力学性能的关键因素, 且顺1,4-结构含量越高, 其对力学性能的影响越明显。当顺1,4-结构含量超过98%以上时, 异戊橡胶性能与5号标准天然橡胶性能相当, 可100%替代天然橡胶应用于工业生产。

关键词

异戊橡胶; 天然橡胶; 顺1,4-结构; 力学性能

1 综述

我国受地理位置限制, 天然橡胶年产量不足 100 万吨, 而天然橡胶的年消费量已经突破 600 万吨, 天然橡胶进口依存度超过 80%, 严重威胁我国橡胶战略资源安全^[1]。国产天然橡胶性能也不及泰国、马来西亚、印度尼西亚等国的进口天然橡胶, 进一步影响了我国橡胶行业及其下游延伸制品领域的高质量发展。我国合成橡胶工业的快速发展有效缓解了我国橡胶行业发展困境, 当前合成橡胶总产能已突破 600 万吨, 但也存在低端产品产能过剩, 高端产品依赖进口的现实

问题, 合成橡胶行业整体表现出大而不强的特点^[2,3]。

聚异戊二烯橡胶, 因其微观结构与天然橡胶极为相似, 被公认为天然橡胶的最佳替代品^[4]。我国自 20 世纪 50 年代已经开始了关于异戊橡胶催化剂的研究^[5,6,7], 但直到 2010 年才首次实现工业化^[8,9]。经过五年左右的快速发展期, 我国异戊橡胶产能一度突破 40 万吨/年, 但 2015 年以后, 受天然橡胶价格冲击, 加之国产异戊橡胶性能始终比不上日本、俄罗斯等国的进口异戊橡胶性能, 很多装置停产或选择转产 SIS 等产品。截至 2024 年, 我国异戊橡胶总产能维持在 14.5 万吨/年, 但有部分装置长期处于停车状态, 近五年我国的异戊橡胶生产量约 5 万吨/年。

异戊橡胶的应用领域与天然橡胶基本一致, 主要涉及轮胎、胶管、胶带、鞋材等领域^[10]。力学性能是衡量其可应用领域的关键指标之一, 异戊橡胶的力学性能受顺 1,4-

【作者简介】张彬彬 (1993-), 男, 中国甘肃庆阳人, 硕士, 从事共轭双烯烃催化聚合工艺研究、异戊橡胶性能研究等。

结构 (cis-1,4) 含量、门尼粘度、凝胶含量等因素的影响,但核心影响因素却鲜有报道。本文认为异戊橡胶力学性能的核心影响因素是 cis-1,4 含量。异戊橡胶的 cis-1,4 含量主要受催化体系、聚合工艺的影响,其中催化体系是决定性因素,因此较难实现单一催化体系下不同 cis-1,4 含量的异戊橡胶性能对比,本文将选取不同规格的异戊橡胶进行综合对比,分析 cis-1,4 含量对其力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 原料

1# 异戊橡胶为实验室采用一种新型稀土催化剂自制,2# 异戊橡胶为日本瑞翁 IR2200 产品,3# 异戊橡胶为俄罗斯 SKI-3s 产品,4# 异戊橡胶为抚顺伊科斯 IR70 产品,5# 天然橡胶为国产 5# 标准胶。

2.2 分析测试方法

2.2.1 凝胶含量的测定

吊网法测聚合物凝胶含量:将干净的 120 铂镍网在烘箱中烘干冷却,恒重两次 (W_0);称取聚合物 250mg (W_p)溶于 50mL 甲苯中放置 48 小时,用镍网过滤后用甲苯冲洗三次,将镍网在真空干燥箱中烘干,恒重两次 (W_1)。计算凝胶含量: $GC = (W_1 - W_0)100\%/W_p$ 。

2.2.2 胶样 cis-1,4 含量测定

采用 ^1H-NMR 测定胶样的微观结构含量, ^1H-NMR 使用 Bruker Ultra-ShieldTM500MNz 光谱仪测试。取 4~5mg 样品常温下用氘代氯仿溶解配制均相的溶液,以 TMS 为内标,室温下测试。

2.2.3 胶样门尼粘度测定

生胶门尼粘度测定参照 GB1232-82,采用 GT-70SOSZ 型门尼黏度计测试。门尼黏度采用 $ML_{1+4} (100^\circ C)$,即试样在 $100^\circ C$ 下,加热 1 min,测试 4 min 后的门尼黏度值来表征试样的门尼黏度。

2.2.4 胶样力学性能测定

①拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率。

按 GB/T528-1998 在高铁科技股份有限公司生产的 GT-AI-70005 型电子拉力机上进行,拉伸速率为 500mm/min。

②撕裂强度。

采用直角形试样按 GB/T529-1999 在 GT-AI-70005 型电子拉力机上进行,拉伸速率为 500mm/min。

2.2.5 硫化胶样制备

胶样硫化配方如表 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 不同牌号异戊橡胶性能测定

实验选取了 4 种不同牌号的异戊橡胶和 1 种天然橡胶,分别测试其门尼粘度、凝胶含量、顺,4- 结构含量等基础性能。测试结果如表 2 所示。

表 1 胶样硫化配方

原料	用量 (质量分数)
生胶	100
硬脂酸	2
氧化锌	5
4010NA	1
炭黑 N330	35
硫黄	2.25
TBBS	0.7

注:1-5# 胶样均按照以上配方进行混炼,尽可能保持炼胶工艺和硫化制样过程一致。

表 2 生胶性能测试

胶样编号	1#	2#	3#	4#	5#
胶样牌号	自制	IR2200	SKI-3s	IR70	5# 标胶
生胶门尼 $ML_{1+4} (100^\circ C)$	80	88	74	74	91
凝胶含量 (%)	0.73	12.2	0.6	0.5	40.9
cis-1,4 含量 (%)	98.8	98.2	97.7	94.8	98

不同牌号的异戊橡胶从 1#-4#, cis-1,4 含量逐渐降低,2# 凝胶含量达到 12% 以上,其他胶样均在 1% 以下,生胶门尼粘度介于 74-88 之间,5# 为参与对比的 5# 标准天然橡胶。

将不同胶样按统一配方进行混炼、制样,测试其拉伸强度和撕裂强度,测试结果如表 3 所示。不同 cis-1,4 含量的异戊橡胶拉伸强度和撕裂强度变化曲线如图 1 所示。

表 3 硫化胶力学性能测试

胶样编号	1#	2#	3#	4#	5#
胶样牌号	自制	IR2200	SKI-3s	IR70	5# 标胶
拉伸强度 (MPa)	30.9	28.6	27.6	26.3	28.3
断裂伸长率 (%)	588.8	583	617.8	621.2	517
撕裂强度 (kN/m)	70.54	59.45	58.77	45.61	74.54

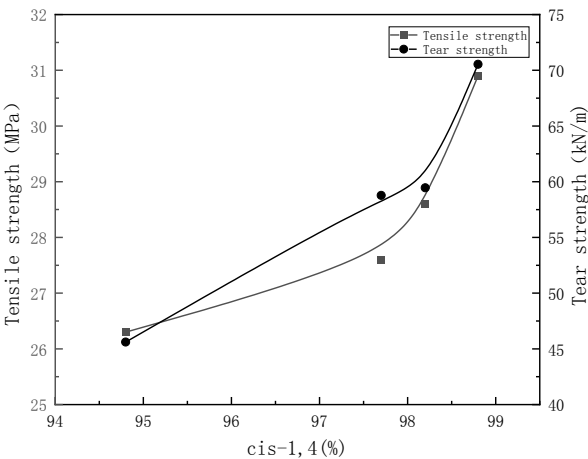


图 1. 拉伸强度 / 撕裂强度随 cis-1,4 含量变化曲线图

从表 3 和图 1 可以发现,在不考虑凝胶含量和门尼粘度的影响条件下,随着异戊橡胶中 cis-1,4 含量的提升,硫

化胶的拉伸强度和撕裂强度均呈现上升趋势。当 cis-1,4 含量 > 98% 以上时, 其拉伸强度超过 5# 标准天然胶, 而撕裂强度低于 5# 标准胶, 推测这主要是天然橡胶独特的自补强特性导致的。从图 1 可以看出, 当 cis-1,4 含量超过 97.5% 时, 拉伸强度和撕裂强度出现急速增高趋势。

3.2 不同门尼粘度异戊橡胶性能测试

表 1 和表 2 中测试了不同牌号的异戊橡胶性能, 因存在门尼粘度不同、凝胶含量高低不同的干扰项, 为了进一步确认异戊橡胶的力学性能是否主要受 cis-1,4 含量的影响, 我们选取了自制的不同门尼粘度的同一种异戊橡胶进行测试, 结果如表 4 所示。门尼粘度对异戊橡胶拉伸强度和撕裂强度的影响趋势如图 2 所示。

表 4 不同门尼粘度的胶样性能测试

胶样编号	1#-1	1#2	1#-3	1#-4	1#-5
胶样牌号	自制	自制	自制	自制	自制
生胶门尼 ML1+4 (100℃)	60	67	71	80	89
凝胶含量 (%)	0.65	0.50	0.54	0.73	0.84
cis-1,4 含量 (%)	98.67	98.51	98.8	98.8	98.9
拉伸强度 (MPa)	29.47	29.52	29.45	30.9	30.4
断裂伸长率 (%)	614.7	612.8	594.5	588.8	565.6
撕裂强度 (kN/m)	67.33	69.53	69.67	70.54	72.71

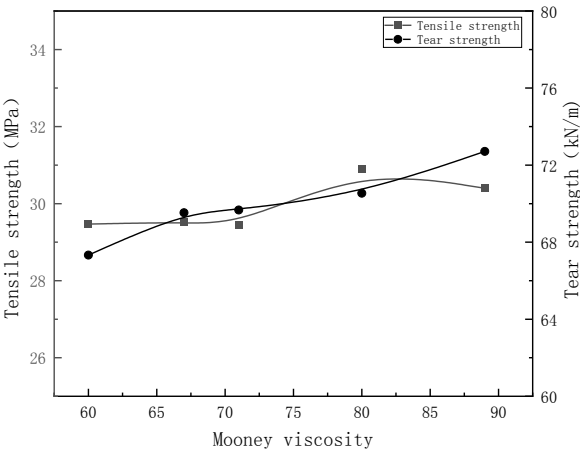


图 2. 门尼粘度对拉伸强度 / 撕裂强度的影响

从表 4 可以看出, 当异戊橡胶的 cis-1,4 含量相对稳定, 凝胶含量 < 1% 时, 在门尼粘度 60-90 的范围内, 不同的门尼粘度对橡胶的拉伸强度、撕裂强度的影响较小。结合图 2 来看, 随着门尼粘度的增高, 拉伸强度基本保持不变, 撕裂

强度增高较为明显, 门尼粘度每增高 5, 撕裂强度平均约增高 1kN/m. 而断裂伸长率对门尼粘度的变化较为明显, 随着门尼粘度的增高, 断裂伸长率表现出明显下降趋势, 与表 3 中的测试结果基本吻合。

4 结论

经过对不同 cis-1,4 含量的异戊橡胶进行力学性能测试, 可以得出当异戊橡胶的 cis-1,4 含量 > 94%, 门尼粘度 > 60 时, cis-1,4 含量是影响其力学强度的关键因素。当 cis-1,4 含量 > 98% 时, 其拉伸强度可以超过 5# 标准天然胶。同时验证了当门尼粘度在 60-90 之间, 凝胶含量不超过 12% 时, 二者对异戊橡胶拉伸强度和撕裂强度的影响很小, 基本可以忽略。

由此可以得出, 保证异戊橡胶较高的 cis-1,4 含量是生产出可媲美天然橡胶的高端异戊橡胶的前提, 未来我国的高端异戊橡胶生产, 应该朝着研发空间结构定向能力更强的催化体系, 能够满足聚合更稳定高效、工艺条件更温和的方向继续努力, 助力保障国际橡胶战略资源安全。

参考文献

[1] 崔小明. 近年我国天然橡胶进出口情况分析[J]. 橡胶科技, 2023, 21(10):473-477.

[2] 张波, 白雪玉. 我国合成橡胶市场现状及技术进展[J]. 石化技术, 2014, 21(2):6.

[3] 郑国军. 我国合成橡胶行业发展现状及瓶颈分析[J]. 中国石化, 2022(8):35-36.

[4] 李泽春, 齐兴国, 项健, 等. 天然橡胶与异戊橡胶支链结构对比分析[J]. 合成橡胶工业, 2024, 47(1):50-52.

[5] Shen Z, Gong Z Y, Zhong Z Q, Ouyang J. Sci. Sin. (Engl. Transl.) 1964, 13,1339.

[6] Shen, Z. Progress in coordination polymerization by rare earth catalysts, Inorg.Chim. Acta. 1987, 140, 7.

[7] 中国科学院长春应化所四室, 稀土催化合成橡胶文集, 北京, 科学出版社, 1980.

[8] 刘川, 中国石化股份有限公司北京燕山分公司研究院. 世界异戊橡胶生产现状及我国发展前景分析[C]//中国橡胶工业协会. 中国橡胶工业协会, 2010.

[9] 李金玲, 李树丰, 董长河, 等. 异戊橡胶生产技术研发进展及市场前景展望[J]. 弹性体, 2012, 22(5):80-83.

[10] 王曙光, 宗成中, 王春英. 顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶研究进展[J]. 中国橡胶, 2007, 23(005):37-40.