



异戊橡胶微观序列结构与结晶性能研究

谭金枚^{①②}, 李传清^①, 徐林^①, 张杰^①, 梁爱民^{①*}, 张立群^{②*}, 吴丝竹^②

① 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院, 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500

② 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100872

*通讯作者, E-mail: zhanglq@mail.buct.edu.cn; liangam.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2014-05-27; 接受日期: 2014-09-01; 网络出版日期: 2014-10-24

doi: 10.1360/N032014-00153

摘要 天然橡胶特有的应变诱导结晶能力赋予其优异的力学性能. 异戊橡胶作为唯一能够替代天然橡胶的合成橡胶品种, 其应变诱导结晶能力受到关注. 本文对 3 种异戊橡胶的微观序列结构进行了分析, 并研究了其结晶性能. 核磁分析结果表明: 3 种异戊橡胶的顺-1,4-结构含量差别不大; 从 1,4-结构单元的键接方式(序列结构)看, SKI-5 和 YS-IR 分子链中顺-1,4-结构单元均以头-尾相接的方式沿分子链排列, 不存在头-头键和尾-尾键接方式; SKI-3 中约有 0.4%~0.5% 的 1,4-单元采取头-头键接方式, 约有 0.3%~0.6% 的 1,4-单元采取尾-尾键接方式; 根据定量计算结果, 从分子链上 1,4-结构单元的序列分布来看, SKI-3 的规整性与 SKI-5、YS-IR 相近或略高. XRD 研究结果表明: 炭黑填充的天然橡胶硫化胶拉伸至 400% 以上时发生取向结晶; 而炭黑填充的异戊橡胶硫化胶需拉伸至 500% 以上时才发生取向结晶. 基本物理机械性能研究表明: 3 种异戊橡胶的性能相当, 拉伸强度和撕裂强度明显低于天然橡胶; 由于结构和组成上的差异, 异戊橡胶的结晶能力较天然橡胶差.

关键词

异戊橡胶
序列结构
结晶
应变诱导结晶

1 引言

天然橡胶与钢铁、石油、煤炭并称四大工业原料, 是关系国计民生的基础产业, 也是重要的战略物资. 我国是全球最大的天然橡胶消费国, 但受易植土地面积的限制, 我国天然橡胶产能和产量非常有限, 多年来供需矛盾严峻, 自给率持续低于国家确定的 1/3 战略安全警戒线.

异戊橡胶即顺式 1,4-聚异戊二烯, 因分子结构与天然橡胶相同, 俗称合成天然橡胶. 异戊橡胶可以替代或部分替代天然橡胶, 广泛应用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋等橡胶制品, 是合成橡胶中综合性能最好的胶种之一. 作为唯一能够替代天然橡胶的合成橡胶品种, 大力发展异戊橡胶是解决目前天然橡胶供需关系紧张的有效途径.

然而, 目前国内异戊橡胶市场还有待开发. 2009 年, 在国内没有异戊橡胶产品的情况下, 异戊橡胶进口量为 3.6 万吨; 2010 年, 我国进口异戊橡胶 6.5 万吨; 2011 年进口量为 5 万吨. 据了解, 国内部分轮胎企业曾进行过配方试验, 但未曾试用于轮胎. 除了价格方面的原因外, 异戊橡胶的性能优劣及产品质量稳定性是轮胎企业关注的重点. 因此, 研究异戊橡胶结构与性能的关系, 了解异戊橡胶与天然橡胶性能的差异, 根据异戊橡胶产品性能特点并针对目标市场进行实用配方开发, 将有利于异戊橡胶产品的市场推广和应用.

研究普遍认为, 天然橡胶优异的力学性能来源于其应变诱导结晶能力^[1-4]. 由于组成和分子结构方面的差异, 异戊橡胶的应变诱导结晶行为与天然橡胶存在差异^[5-8]. 为了进一步探索异戊橡胶与天

然橡胶的差异, 并促进异戊橡胶产品的推广和应用, 本文深入研究了异戊橡胶产品结构与应变诱导结晶行为和力学性能间的关系, 并进行了应用配方研究.

2 实验部分

2.1 主要原料

天然橡胶(NR)为海南 20 号标准胶; 异戊橡胶 SKI-3、异戊橡胶 SKI-5 (俄罗斯合成橡胶生产厂, 俄罗斯); 异戊橡胶 YS-IR (中国石化燕山分公司).

2.2 硫化配方

硫化配方为: 生胶 100 份、硬脂酸 2.5 份、氧化锌 3.5 份、4010NA 2 份、CZ 0.8 份、硫磺 2 份、炭黑 50 份. 硫化条件为: $150^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$. 按照 GB/T 15340-94 标准要求进行混炼.

2.3 分析表征

红外光谱用 Bruker Tensor 27 中红外光谱仪(德国)测得, 以 CS_2 为溶剂, 将聚合物配成溶液, 然后在 KBr 片上涂膜后进行测试, 在 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围采集谱图. ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱用 Bruker AV 400 MHz 核磁共振谱仪(德国)测得, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 聚合物的分子量和分子量分布用岛津 LC-20A 型凝胶渗透色谱(日本)表征, 使用三根串联的 PLgel MIXED-B 色谱柱和 RID-10A 示差折光检测器, 柱温为 30°C , 聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为流动相, 流速为 1.0 mL/min . X-射线衍射在 D/MAX 2550 VB2+/PC 型衍射仪上(理学公司, 日本)进行, Cu 靶辐射源, 管压 40 kV, 管电流 100 mA, X 光波长 0.154055 nm , 扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$.

门尼黏度用岛津 SMV-300 型自动门尼黏度计(日本), 在 100°C 下按照 GB1232.1-2000 规定测试; 拉伸强度用岛津 AG-20kNG 型电子拉力机(日本), 按照 GB/T 528-2009 规定测试, 撕裂强度按照 GB/T 529-2008 规定测试.

3 结果与讨论

3.1 微观结构剖析

采用红外光谱方法对异戊橡胶微观结构进行定性和定量分析的方法已经成熟, 且方便、快捷^[9-12].

图 1 为各牌号异戊橡胶产品和天然橡胶的红外谱图. 3 种异戊橡胶的谱图中, 838 cm^{-1} 处为顺 1,4-结构的特征吸收峰; 890 cm^{-1} 处为 3,4-结构的特征吸收峰; 而在 842 cm^{-1} 处未出现反 1,4-结构的吸收峰. 在 1357 cm^{-1} 处为 CH_3 的变形振动吸收峰; 1454 cm^{-1} 处为 CH_2 的弯曲振动吸收峰; 1654 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰. 根据 838 和 890 cm^{-1} 处分别对应于顺 1,4-和 3,4-结构的特征吸收峰, 可进行微观结构的定量计算, 具体计算方法如下^[9, 10]:

$$1,4\text{-结构含量} = 100 \times A_{838} / (A_{838} + A_{890}) \quad (1)$$

$$3,4\text{-结构含量} = 100 - 1,4\text{-结构含量} \quad (2)$$

其中, A_{838} 为 838 cm^{-1} 处吸收峰的峰高; A_{890} 为 890 cm^{-1} 处吸收峰的峰高. 红外谱图定量分析结果表明, YS-IR、SKI-3 和 SKI-5 的 1,4-结构含量分别为 98.2%、99.6% 和 97.8%. 其中, SKI-3 的 3,4-结构含量最低, 为 0.4%. 由于天然橡胶中含有蛋白质等非橡胶烃物质, 因此红外谱图中除了上述特征谱带外, 在 1546 cm^{-1} 附近还出现了较弱的酰胺特征吸收谱带.

异戊橡胶中高含量顺 1,4-结构有利于应力诱导结晶, 提高其物理机械性能, 可用于替代部分天然橡胶用于轮胎、医疗卫生等领域.

由于红外谱图中难以区分顺式和反式结构含量, 我们采用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 对 3 种异戊橡胶的微观结构进行了进一步分析, 结果见表 1. 从结构单元组成来看, 3 种异戊橡胶产品顺-1,4-结构含量差别不大, 但稀土异戊橡胶(YS-IR 和 SKI-5)链节中基本不含反-1,4-结构, 而反-3,4-结构含量高于钛系异戊橡胶.

3.2 1,4-结构单元序列分布

根据红外和核磁分析结果可知, 3 种异戊橡胶的

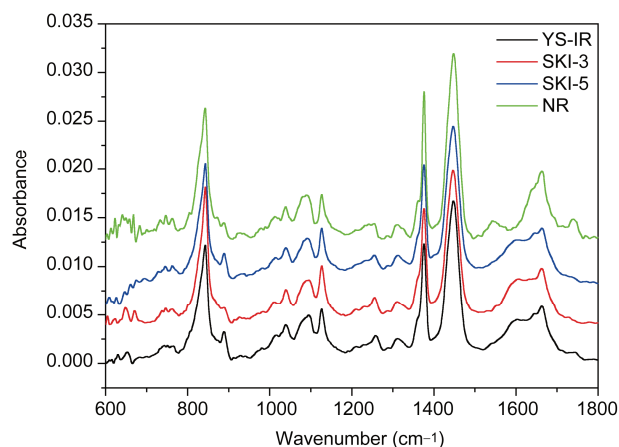


图 1 天然橡胶和异戊橡胶红外谱图

表 1 异戊橡胶核磁分析结果

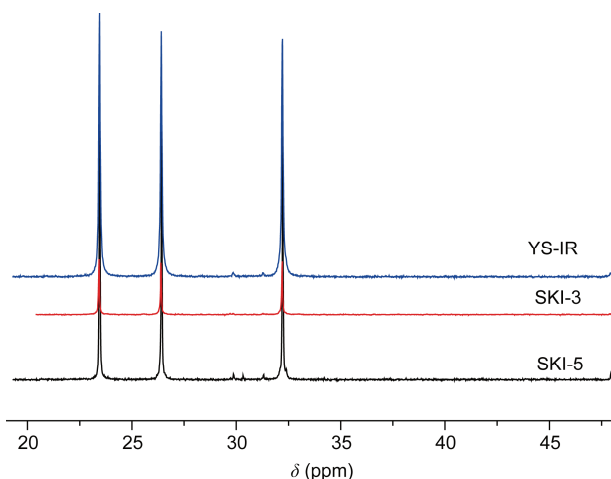
	Samples	NR	YS-IR	SKI-3	SKI-5
^1H NMR	1,4-%	100	98.0	99.4	97.3
	3,4-%	—	2.0	0.6	2.7
	<i>cis</i> -1,4-%	100	98.0	97.9	97.3
	<i>trans</i> -1,4%	—	—	1.6	—
	1,4-%	100	98.6	99.6	97.8
^{13}C NMR	3,4-%	—	1.4	0.4	2.2
	<i>cis</i> -1,4-%	100	98.6	98.9	97.8
	<i>trans</i> -1,4%	—	—	0.7	—

顺-1,4-结构含量差别不大. 为了更加清晰地认识结构对异戊橡胶性能的影响, 本文进一步对 NR、SKI-5、SKI-3 以及 YS-IR 进行了 ^{13}C NMR 测试, 以期得到顺-1,4-结构单元在分子链上的序列分布, 具体分析计算方法参见文献[13, 14]. 结果如图 2、表 2 和表 3 所示.

从表 3 可以看出, SKI-3 与 SKI-5 和 YS-IR 的 1,4-结构单元的链接方式存在明显差别. SKI-5 和 YS-IR 中除少量的 3,4-结构单元外, 分子链比较规整, 顺-1,4-结构单元均以头-尾相接的方式沿分子链排列, 既不存在头-头链接方式, 也没有尾-尾链接方式. 而 SKI-3 中含有一定量的头-头、尾-尾链接方式, 经碳谱定量可知, 采取头-头链接方式的 1,4-单元占 0.4%~0.5%、采取尾-尾链接方式的 1,4-单元有 0.3%~0.6%.

虽然 SKI-3 中反-1,4 结构单元的存在, 增加了序列分布的复杂程度, 但从定量计算结果上看, 其顺-1,4 单元采用头-尾链接的比例仍高于 SKI-5 和 YS-IR (表 3). 这一结果表明, 从分子链上 1,4-结构单元的序列分布来看, SKI-3 的规整性与 SKI-5、YS-IR 相近或略高.

根据文献, 稀土异戊橡胶的结晶速率高于钛系异

图 2 异戊橡胶 ^{13}C NMR 谱图表 2 NR、SKI-5、YS-IR 和 SKI-3 ^{13}C NMR 谱中化学位移的归属(ppm)

		1,4-结构示意图		3,4-结构示意图	
Carbon atom	Assignment ^{a)}	NR	SKI-5	YS-IR	SKI-3
3'	c-V-c	—	47.9	47.9	47.9
1	c,t-T	—	—	—	40.1
1	c-C	32.2	32.2	32.2	32.2
1	t-C	—	—	—	31.9
4',4	V-c, C-v	—	31.3	31.3	—
1	4,1-1,4 (c-c)	—	—	—	30.7
1	v-C	29.8	29.8	29.8	—
1	1,4-4,1	—	—	—	28.4
4	T-c,t, C-c,t	26.6	26.6	26.6	26.6
5	C	23.4	23.4	23.4	23.4
5'	V	—	18.6	18.6	18.6
5	T	—	—	—	15.9

a) 化学位移归属中, C 代表 *cis*-1,4-结构单元, T 代表 *trans*-1,4-结构单元, V 代表 3,4-结构单元; 相应的 c、t、v 代表与其邻近的结构单元

表 3 NR、SKI-5、YS-IR 和 SKI-3 中 1,4-结构单元序列分布(%)

Structure	NR	SKI-5	YS-IR	SKI-3
<i>cis</i> -1,4	100	97.8	98.6	98.9
<i>trans</i> -1,4	—	—	—	0.7
3,4	—	2.2	1.4	0.4
1,4- <u>1,4</u> (<i>cis</i> -head to tail)	100	96.2	97.2	97.6
1,4- <u>1,4</u> (<i>trans</i> -head to tail)	—	—	—	0.7
4,1- <u>1,4</u> (head to head)	—	—	—	0.47
1,4- <u>4,1</u> (tail to tail)	—	—	—	0.56
3,4- <u>1,4</u>	—	1.6	1.4	0.12

戊橡胶^[15], 由上述分析结果(钛系异戊橡胶(SKI-3)的规整性略高于稀土异戊橡胶(SKI-5 和 YS-IR))判断, 可能原因并不是稀土胶的顺-1,4-结构单元含量更高, 也不是因为稀土胶没有头-头、尾-尾链接方式, 很可能是其他结构因素造成的, 如分子量和支化度的差异, 这还需继续深入研究.

3.3 分子量及分子量分布

天然橡胶的分子量范围为 100~1000 万, 分子量分布大于 3^[15]. 3 种异戊橡胶的分子量及分子量分布见表 4. 根据 GPC 分析结果, YS-IR 的重均分子量接近 200 万, 分子量分布较宽; SKI-3 的重均分子量在 100

表 4 异戊橡胶分子量及分子量分布

Samples	$M_w (\times 10^4)$	$M_n (\times 10^4)$	M_w/M_n
YS-IR	197.1	46.6	4.23
SKI-3	109.5	29.5	3.71
SKI-5	144.4	44.6	3.24

万左右, 但低分子量级分较多; SKI-5 的重均分子量介于二者之间. 从分子量及分子量分布上看, 异戊橡胶与天然橡胶也存在明显差异. 天然橡胶中聚异戊二烯分子量分布很宽, 其高分子量的部分有利于结晶, 并且天然橡胶中存在的物理交联网络也有利于应变诱导结晶. 对于异戊橡胶而言, 提高顺-1,4-结构含量及分子量更有利于其应变诱导结晶.

3.4 异戊橡胶结晶性能分析

图 3 为未填充炭黑硫化胶的应力应变曲线, 图中天然橡胶和异戊橡胶样品的应力应变曲线均存在折点, 即应力突变点, 这可能是由拉伸过程中硫化胶分子链发生取向结晶所致. 当应变大于 3 时, 天然橡胶的应力应变曲线出现应力突变点, 而 3 种异戊橡胶样品, 当应变接近 5 时才出现应力突变点. 从填充炭黑硫化胶的应力应变曲线(图 4)可知, 3 种异戊橡胶的应力应变行为非常接近.

为了进一步分析异戊橡胶的应变诱导结晶能力, 采用 X-射线衍射方法跟踪比较了不同拉伸比条件下炭黑填充的天然橡胶与 3 种异戊橡胶硫化胶的应变诱导结晶行为(图 5). 图中 $2\theta = 18^\circ$ 附近为无定形聚异戊二烯的衍射峰; 随着拉伸比增加, 天然橡胶和异戊橡胶在 $2\theta = 14^\circ$ 和 $2\theta = 20^\circ$ 附近出现结晶衍射峰. 天然橡胶样品拉伸至 400% 以上开始出现结晶衍射

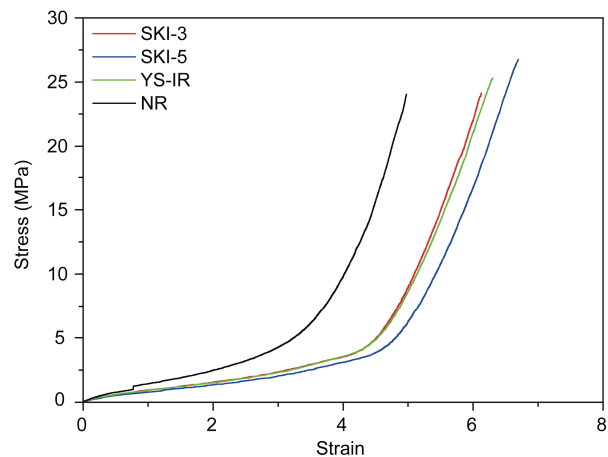


图 3 未填充炭黑硫化胶的应力应变曲线

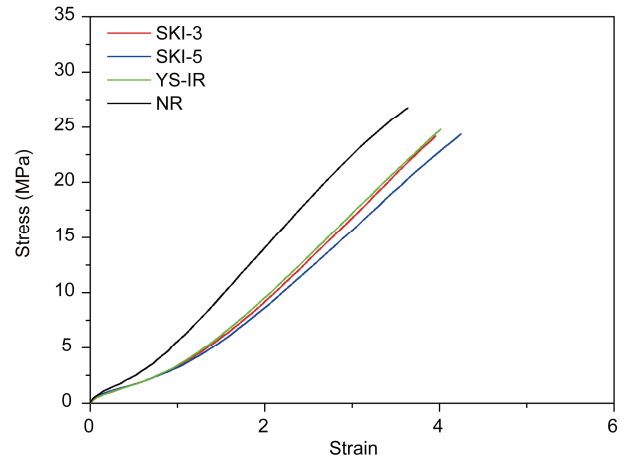


图 4 填充炭黑硫化胶的应力应变曲线

峰, 而 3 种异戊橡胶样品均需拉伸至 500% 以上才开始出现结晶衍射峰. 拉伸至 600% 时, 根据 XRD 结果计算得到天然橡胶、YS-IR、SKI-3 和 SKI-5 的相对结晶度分别为 23.3%、4.4%、4.9% 和 6.4%; 拉伸至 700% 时, YS-IR、SKI-3 和 SKI-5 的相对结晶度分别为 27.8%、23.5% 和 20.2%. XRD 结果与应力应变曲线结果基本相符. 因此, 无论是等温结晶还是应变诱导结晶, 天然橡胶的取向结晶能力是目前的异戊橡胶无法比拟的. 可能原因为: (1) 从聚异戊二烯分子结构方面来看, 天然橡胶的分子链结构更加规整, 更有利于链段规整排列; (2) 从组成方面来看, 天然橡胶中存在约 6% 的非橡胶烃物质, 导致形成天然网络结构从而增加了交联网络密度, 更有利于应变诱导结晶, 同时这种物理交联网络还能松弛应力^[1]. 此外, 天然橡胶中非橡胶烃物质尤其是硬脂酸还能起到结晶成核剂的作用, 促进结晶.

3.5 异戊橡胶的基本物理机械性能分析

3 种异戊橡胶的生胶和混炼门尼黏度见表 5. 结果表明, 3 种异戊橡胶的生胶门尼黏度和混炼胶门尼黏度均相近, 但混炼胶门尼黏度较生胶门尼黏度有较大幅度的下降. 异戊胶在热和机械力的作用下容易降解, 尤其是高分子量级分容易断链.

由硫化胶的力学性能结果(表 6)可以看出, 天然橡胶由于结构规整以及其中非橡胶烃物质的贡献, 具有较好的结晶性, 其拉伸强度和撕裂强度明显优于异戊橡胶, 因此力学性能突出. 而 3 种异戊橡胶由于微观结构差别较小, 拉伸强度、300% 定伸、撕裂强

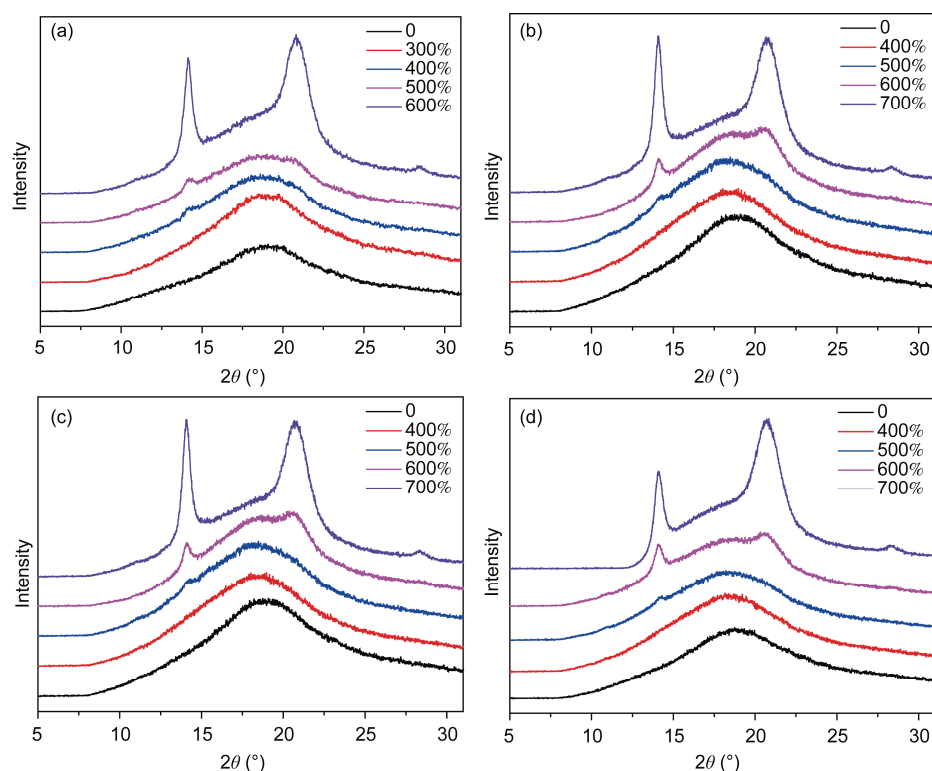


图 5 NR (a)、YS-IR (b)、SKI-3 (c)和 SKI-5 (d)的 X 射线衍射图

表 5 生胶及混炼胶门尼黏度

	NR	YS-IR	SKI-3	SKI-5
Mooney viscosity of raw rubber	67	79	74	76
Mooney viscosity of vulcanizate	44	45	46	43
ΔML	23	34	28	33

表 6 硫化胶的力学性能

	NR	YS-IR	SKI-3	SKI-5
Tensile strength (MPa)	26.5	24.7	24.1	24.3
Modulus at 300% (MPa)	14.0	12.3	11.9	12.1
Elongation at break (%)	526	530	539	520
Permanent deformation (%)	37	29	28	30
Tear strength (kN/m)	111	86	85	86
Hardness	72	72	71	71

度和扯断伸长率等基本物理机械性能相当, 力学性能接近.

4 结论

本文对 3 种异戊橡胶的结构进行了分析, 并研究

了其应变诱导结晶性能. 从结构上来看, YS-IR 和 SKI-5 两个牌号的异戊橡胶(采用稀土催化剂合成)不含反式 1,4-结构, 但 3,4-结构含量较高; SKI-3 含有少量反式 1,4-结构, 但 3,4-结构含量很低(低于 1%). 3 种合成异戊橡胶中, YS-IR 的顺式结构含量最高, 但仍低于天然橡胶中聚异戊二烯的顺式结构含量(100%). 采用核磁分析方法表征了异戊橡胶分子链中顺式-1,4-结构单元的序列分布, 通过定量计算, 结果表明, 钛系异戊橡胶(SKI-3)的规整性略高于稀土异戊橡胶(SKI-5 和 YS-IR). 从应力应变曲线和 XRD 结果分析, 与天然橡胶相比, 异戊橡胶在更高的拉伸比下才能发生取向结晶, 且结晶能力比天然橡胶差. 受样品来源限制, 3 种异戊橡胶应变诱导结晶行为的差异不明显, 因此, 对所发现的异戊橡胶结构方面的差异与应变诱导结晶行为的影响受到了一定限制. 对顺式结构差异更大的样品进行更深入的研究, 将是我们下一步工作的重点.

参考文献

- 1 Toki S, Hsiao BS, Amnuaypornsi S, Sakdapipanich J. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 2009, 50: 2142–2148
- 2 Tosaka M, Kawakami D, Senoo K, Kohjiya S. Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue. *Macromolecules*, 2006, 39: 5100–5105
- 3 Weng GS, Huang GS, Qu LL, Xie YJ, Wu JR. Large-scale orientation in a vulcanized stretched natural rubber network: proved by *in situ* synchrotron X-ray diffraction characterization. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 7179–7188
- 4 Dupres S, Long DR, Albouy PA, Sotta P. Local deformation in carbon black-filled polyisoprene rubbers studied by NMR and X-ray diffraction. *Macromolecules*, 2009, 42: 2634–2644
- 5 Kohjiya S, Tosaka M, Furutani M. Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber and synthetic *cis*-1,4-polyisoprene. *Polymer*, 2007, 48: 3801–3808
- 6 Kawahara S, Ruangdech J, Isono Y. Effects of nonrubber components on the crystallization behavior of natural rubber. *J Macromol Sci Phys*, 2003, B42: 761–771
- 7 Kawahara S, Kakubob T, Sakdapipanich JT. Characterization of fatty acids linked to natural rubber: role of linked fatty acids on crystallization of the rubber. *Polymer*, 2000, 41: 7483–7488
- 8 Tosaka M, Kawakami D, Senoo K. Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue. *Macromolecules*, 2006, 39: 5100–5105
- 9 [罗]埃列娜·齐奥塞斯库著. 黄葆同, 王佛松, 方天如, 译校. 异戊二烯定向聚合. 北京: 科学出版社, 1984
- 10 陈旭辉. 天然橡胶与合成聚异戊二烯橡胶的红外光谱鉴定. 光谱实验, 2001, 18: 314–316
- 11 Koenig JL. *Chemical Microstructure of Polymer Chain*. New York: John Wiley & Sons, 1980
- 12 Kraemer E, Lodder R. *Spectroscopy*. New York: Elsevier, 1996
- 13 Sato H, Ono A, Tanaka T. Distribution of isomeric structures in polyisoprenes. *Polymer*, 1977, 18: 580–586
- 14 Tanaka Y, Sato H. Sequence distribution of polyisoprenes. *Polymer*, 1976, 17: 413–418
- 15 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2006

Microstructure of polyisoprene and its effect on crystallization behavior

TAN JinMei^{1,2}, LI ChuanQing¹, XU Lin¹, ZHANG Jie¹, LIANG AiMin^{1*},
ZHANG LiQun^{2*} & WU SiZhu²

¹ Yan Shan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC; National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China

² College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100872, China

*Corresponding authors (email: zhanglq@mail.buct.edu.cn; liangam.bjhy@sinopec.com)

Abstract: It is widely accepted that the outstanding mechanical properties of nature rubber (NR) are partly attributed to the strain-induced crystallization. The strain-induced crystallization of isoprene rubber should also attract our attention because it is the only alternative for NR. The microstructure and crystallization of three grades of polyisoprene rubber has been studied by ¹³C and ¹H NMR. There exists slightly difference of *cis*-1,4 configuration among the three polyisoprene samples. According to the sequential structure of 1,4-configuration, the *cis*-1,4 units of SKI-5 and YS-IR adopt only head-to-tail arrangement. However, the 1,4-units of SKI-3 consist of head-to-head (about 0.4%~0.5%), tail-to-tail (about 0.3%~0.6%) and head-to-tail arrangement. According to the quantitative measurements, the regularity of the three samples are similar. The crystalizability of polyisoprene rubber have been studied through X-ray diffraction (XRD) method. The NR vulcanizates filled with carbon black crystallize above 400% elongation. But the crystallization of polyisoprene vulcanizates occurs when it is stretched above 500%. According to the mechanical tests, SKI-3, SKI-5 and YS-IR show comparative mechanical properties. The strain-induced crystallization performance of isoprene rubber is inferior to nature rubber because of the differences in the structure and composition.

Keywords: polyisoprene, sequential structure, crystallization, strain-induced crystallization