

生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶

1 范围

本文件规定了生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶（以下简称Bio-ItBR）的术语和定义、牌号命名、技术要求、检验规则、标志和随行文件、包装、运输与贮存等。

本文件适用于以生物基衣康酸酯和丁二烯为主要原料，经乳液聚合制得的生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 528 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定
- GB/T 1232.1 未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分：门尼黏度的测定
- GB/T 2941 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序
- GB/T 3516—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定
- GB/T 4498.1—2013 橡胶 灰分的测定 第1部分：马弗炉法
- GB/T 5576 橡胶与胶乳 命名法
- GB/T 5577 合成橡胶牌号规范
- GB/T 6038 橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化 设备及操作程序
- GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法
- GB/T 19187 合成生胶抽样检查程序
- GB/T 19188 天然生胶和合成生胶贮存指南
- GB/T 24131.2 生橡胶 挥发分含量的测定 第2部分：带红外线干燥单元的自动分析仪加热失重法
- GB/T 25268 橡胶 硫化仪使用指南
- ISO 19984-2 Rubber and rubber products – Determination of biobased content – Part 2: Biobased carbon content

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶 Bio-based itaconate-butadiene rubber

生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶，是由生物基衣康酸酯与丁二烯经乳液聚合得到的无规共聚物。

4 牌号命名

4.1 总则

Bio-ItBR牌号由橡胶代号、特征信息和其他附加信息3个字符组组成，每个字符组之间用空格隔开，牌号构成基于下列模式：

牌号		
字符组1	字符组2	字符组3

- 字符组1：橡胶代号（见4.2）。
- 字符组2：特征信息（见4.3）。
- 字符组3：其他附加信息（见4.4）。

5.1 技术指标

Bio-ItBR的技术指标要求见表2。

表2 Bio-ItBR 技术指标

项目	Bio-ItBR 6600	Bio-ItBR 6610	Bio-ItBR 7410
外观	白色至浅黄色块状固体		
生胶门尼黏度ML(1+4)100℃	55~64	55~64	35~44
挥发分含量（质量分数）/%	≤ 0.8		
灰分含量（质量分数）/%	≤ 0.6		
衣康酸酯含量（质量分数）/%	60±3	60±3	70±3
生物基碳含量（质量分数）/%	24±3	50±3	60±3
硫化特性	报告值		
300%定伸应力/MPa	11.0 ~ 16.0	12.0 ~ 16.0	12.0 ~ 17.0
拉伸强度/MPa	≥ 13.0	≥ 17.0	≥ 16.0
拉断伸长率/%	≥ 290	≥ 350	≥ 340

5.2 试验方法

5.2.1 外观

按自然光下目测的方法进行测定。

5.2.2 生胶门尼黏度

按照GB/T 1232.1规定的方法进行测定。

5.2.3 挥发分

按照GB/T 24131.2规定的方法进行测定。

5.2.4 灰分

按照GB/T 4498.1—2013中7.1方法A的规定进行测定。

5.2.5 衣康酸酯含量

按照附录A的规定进行测定。

5.2.6 生物基碳含量

按照ISO 19984-2规定的方法进行测定。

5.2.7 硫化特性

按照附录B的规定进行测定，测试条件：160 °C，40 min。

5.2.8 300%定伸应力

按照附录B的规定进行测定，在150 °C下硫化30 min制备硫化胶片。

5.2.9 拉伸强度

按照附录B的规定进行测定，在150 °C下硫化30 min制备硫化胶片。

5.2.10 拉断伸长率

按照附录B的规定进行测定，在150 °C下硫化30 min制备硫化胶片。

6 检验规则

6.1 检验分类

产品的检验分为型式检验和出厂检验两类。

6.2 检验项目

6.2.1 型式检验

第5章中所列要求均为型式检验项目。型式检验每个牌号每年至少进行一次，当存在以下情况时，需进行型式检验：

- a) 国家质量监督检验机构提出进行型式检验要求时；
- b) 装置停车半年以上，恢复生产时；
- c) 产品开始批量生产时；
- d) 原材料的变化，可能影响产品质量时。

6.2.2 出厂检验

出厂检验项目为外观、生胶门尼黏度、挥发分和灰分。

6.3 组批规则和抽样方案

6.3.1 组批规则

产品应以同一生产线上、相同原料、相同工艺生产的同一牌号的产品组批；生产单位可以一个班次生产的产品为一批，也可按其他适宜方式确定批次。

6.3.2 抽样方案

产品应按照GB/T 19187的规定确定抽样方案。产品应在干燥絮凝线处抽样，样品量应不低于300g。产品应按照GB/T 15340的规定制取实验室样品。

6.4 判定规则

产品应以批为单位进行检验和验收，按照第5章的要求对产品做出质量判定。若检验结果某项指标不符合产品标准要求时，应取保留的样品对不符合项进行复验。如复验结果不满足要求，应从双倍包装单元重新取样进行检验，以此次检验结果作为该批产品的质量判定依据。

7 标志和随行文件

7.1 标志

产品外包装上应有明显的标志。标志内容可包括：产品名称、牌号、批号（生产日期）、净含量、标准编号、储存有效期、生产厂名称、厂址等。

7.2 随行文件

产品出厂时，每批产品应附有产品质量检验单。产品质量检验单上应注明产品名称、牌号、批号、执行标准等，并加盖质量检验专用章。

8 包装、运输与贮存

8.1 包装

产品为块状胶，胶块用PE、PE+EVA、合适规格的EVA中的一种材料的薄膜热合封装，包装规格：每块胶块净含量为20kg或其他包装单元，也可根据用户要求包装。包装容器应清洁、干燥、不得有破损的现象。

8.2 运输

产品在运输时要保持常温、干燥、通风、清洁，应避免日光直接照射和雨水浸泡，同时避免包装破损和杂物混入。

8.3 贮存

贮存条件应符合GB/T 19188的要求。在贮存条件下，产品贮存期限自生产日期起为2年。

附录 A
(规范性)
衣康酸酯含量的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

A.1 概要

将经抽提的Bio-ItBR样品溶解在氘代氯仿中，在给定的参数条件下，测定试样的核磁共振氢谱，得到衣康酸酯的峰面积和丁二烯的1,4-结构、1,2-结构的峰面积。通过不同化学环境下质子的化学位移以及积分面积值来确定Bio-ItBR中不同单体结构含量。

A.2 试剂

A.2.1 氘代氯仿 (CDCl_3)：纯度 $>99.8\%$ ，含 $\leq 0.03\%$ 的四甲基硅烷 (TMS) 作为内标。

A.2.2 甲醇：分析纯。

A.3 仪器

A.3.1 核磁共振波谱仪：具有150 MHz或更高频率的傅立叶变换核磁共振波谱仪 (FT-NMR)。

A.3.2 抽提器：符合GB/T 3516—2006的规定。

A.3.3 真空烘箱：温度可控制在 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；真空度 $<133\text{ Pa}$ 。

A.3.4 分析天平：精确至0.1 mg。

A.4 取样和制样

按照GB/T 15340的规定取样。按照GB/T 3516—2006中第8章方法A的规定，用甲醇 (A.2.2) 抽提样品，在真空烘箱 (A.3.3) 中干燥抽提后的样品至恒重。

A.5 分析步骤

A.5.1 取10 mg~30 mg按A.4制备的样品放进5 mm核磁样品管内，加入0.5 mL或者0.6 mL氘代氯仿 (A.2.1)，室温下溶解至少4 h。

注：根据所使用核磁共振波谱仪的分辨率选择试样的浓度。

A.5.2 设定核磁共振氢谱试验条件：

- a) 脉冲程序：单脉冲；
- b) 试验温度：室温 $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 数据点：32 k；
- d) 中心频率： 5×10^{-6} ；
- e) 扫描宽度： $15\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}$ ；
- f) 脉冲角度： 30° ；
- g) 脉冲间隔时间：1 s~3 s；
- h) 扫描次数：32次~256次。

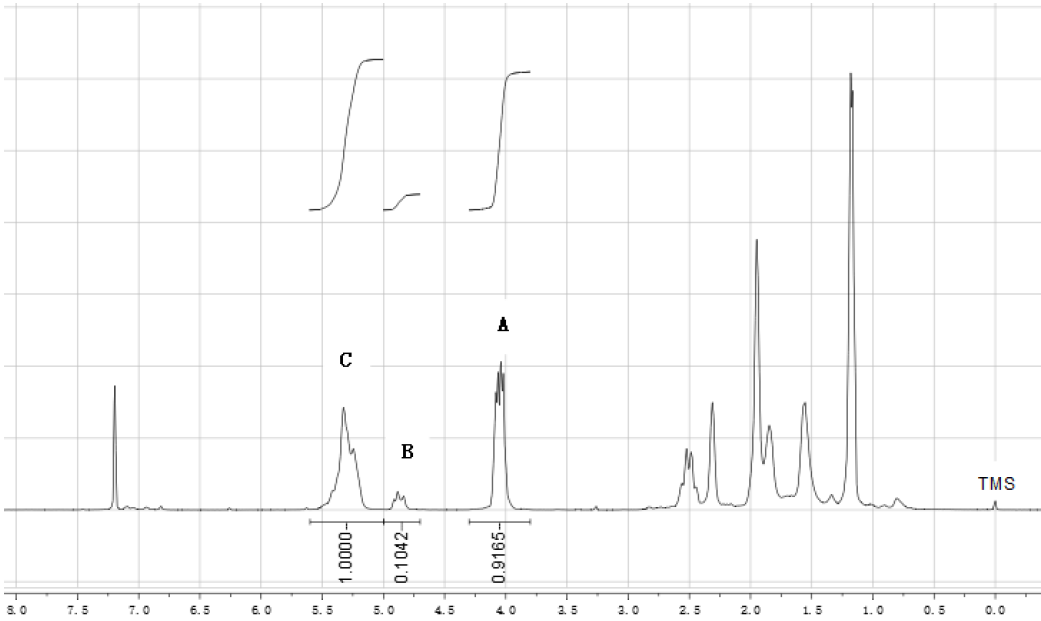
A.5.3 将配置好的样品放入仪器内进行测量。

A.5.4 记录图谱，按表A.1将 $8\times 10^{-6} \sim 0\times 10^{-6}$ 范围内谱峰准确积分。表A.1所列 S_A 、 S_B 、 S_C 是对Bio-ItBR样品溶液在核磁共振氢谱中信号积分面积的限定。图A.1所示为 S_A 、 S_B 、 S_C 在核磁共振氢谱中积分面积的示例。

表A.1 信号积分面积的限定

信号积分范围	面积
从约 4.30×10^{-6} 处到约 3.80×10^{-6} 处的最小强度点	S_A

信号积分范围	面积
从约 5.00×10^{-6} 处到约 4.70×10^{-6} 处的最小强度点	S_B
从约 5.60×10^{-6} 处到约 5.00×10^{-6} 处的最小强度点	S_C



图A.1 Bio-ItBR 典型核磁共振氢谱示例

A.6 结果计算

A.6.1 Bio-ItBR中衣康酸酯和丁二烯微观结构的相对摩尔数按照公式（A.1）~（A.3）计算。

$$n_{It} = \frac{S_A}{4} \dots\dots\dots (A.1)$$

$$n_{Bd_{1,2}} = \frac{S_B}{2} \dots\dots\dots (A.2)$$

$$n_{Bd_{1,4}} = \frac{S_C}{2} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

- n_{It} —— Bio-ItBR中衣康酸酯的相对摩尔数；
- $n_{Bd_{1,2}}$ —— Bio-ItBR中丁二烯1,2结构的相对摩尔数；
- $n_{Bd_{1,4}}$ —— Bio-ItBR中丁二烯1,4结构的相对摩尔数。

A.6.2 Bio-ItBR中衣康酸酯和丁二烯各微观结构含量以试样的质量分数计，数值以百分数表示，按照公式（A.4）~（A.6）计算。

$$\omega_{It} = \frac{M_{It} \times n_{It}}{M_{It} \times n_{It} + 54.09 \times (n_{Bd_{1,2}} + n_{Bd_{1,4}})} \dots\dots\dots (A.4)$$

$$\omega_{Bd_{1,2}} = \frac{54.09 \times n_{Bd_{1,2}}}{M_{It} \times n_{It} + 54.09 \times (n_{Bd_{1,2}} + n_{Bd_{1,4}})} \dots\dots\dots (A.5)$$

$$\omega_{Bd_{1,4}} = \frac{54.09 \times n_{Bd_{1,4}}}{M_{It} \times n_{It} + 54.09 \times (n_{Bd_{1,2}} + n_{Bd_{1,4}})} \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

M_{It} —— 衣康酸酯的分子量;

ω_{It} —— Bio-ItBR中衣康酸酯的含量;

$\omega_{\text{Bd}_{1,2}}$ —— Bio-ItBR中丁二烯1,2结构的含量;

$\omega_{\text{Bd}_{1,4}}$ —— Bio-ItBR中丁二烯1,4结构的含量。

结果保留至小数点后1位。

附录 B
(规范性)
生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶评价方法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

B.1 概要

本文件规定了评价Bio-ItBR硫化特性所用的标准材料、标准试验配方、设备、操作程序以及评价硫化橡胶拉伸应力-应变性能的方法。

B.2 试剂评价用混炼胶试样的制备

B.2.1 标准试验配方

标准试验配方见表B.1。
应使用符合国家或国际标准的标准样品。如果没有标准样品，应使用有关团体认可的材料。

表 B.1 标准试验配方

材料	质量份数
Bio-ItBR	100.00
氧化锌 ^a	3.00
硫磺 ^b	1.50
硬脂酸 ^c	1.00
炭黑 ^d	50.00
TBBS ^e	0.90
合计	156.40
^a GB/T 3185-2016 中 I 型。 ^b GB/T 2449.1-2014 中优等品，其中水分含量应小于 0.5%。 ^c GB/T 9103-2013 中 1840 型，一等品。 ^d 应使用当前我国的或国际的炭黑标准样品。炭黑应在 125℃±3℃下干燥 1h，并于密闭容器中贮存。 ^e N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺，粉末形态。按 GB/T 21184 规定，其最初甲醇不溶物含量应小于 0.3%。该材料应在室温下贮存于密闭容器中，每 6 个月检查一次不溶物含量，若超过 0.75%，则废弃或重结晶。	

B.2.2 程序

B.2.2.1 通则

试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序按照GB/T 6038的规定进行。

B.2.2.2 实验室密炼机单段混炼程序

在一系列混炼试验开始前，混炼一个与试验胶料配方相同的胶料以调整密炼机工作状态。一批胶料混炼结束到下一批胶料混炼开始前，实验室密炼机温度应冷却到60℃。每一系列胶料混炼期间，密炼机的温度控制条件应保持不变。

混炼结束时卸下胶料的温度应不超过120℃。如有必要，调整胶料的量或混炼初始温度以满足这一条件。

	持续时间/min	累计时间/min
a) 加入生橡胶，放入上顶栓，塑炼橡胶。	1.0	1.0
b) 升起上顶栓，加入氧化锌和硬脂酸，然后加入炭黑，小心避免任何损失，清扫进料口，并放下上顶栓。	1.0	2.0

c) 混炼胶料。	5.0	7.0
d) 升起上顶栓，加入硫磺和TBBS，小心避免任何损失，清扫进料口，并放下上顶栓。		
e) 关闭电机，升起上顶栓，打开混炼室，卸下胶料。记录胶料的最高温度，应不超过120℃。	2.0	9.0
f) 将混炼的胶料立即通过辊距为0.8mm，辊温为50℃的开炼机。		
g) 将混炼胶打卷，纵向薄通六次。		
i) 将混炼胶制成约2.2mm厚的胶片，用于制备硫化胶片。		

B. 2. 2. 3 胶料的调节

胶料在混炼后和硫化前调节 2 h ~ 24 h。如有可能，按照 GB/T 2941 规定的标准温度和湿度调节。

B. 3 硫化特性评价

按照GB/T 25268的规定，测定以下标准试验参数： M_L ， M_H ， t_{s1} ， $t'_c(50)$ 和 $t'_c(90)$ 。

试验条件：

- 振荡频率：1.7 Hz (100 r/min)；
 - 振幅：0.5°；
 - 量程选择：至少选择 M_H 为满量程的75%；
- 注：对某些橡胶可能达不到75%。
- 模腔温度：160℃±0.3℃；
 - 预热时间：无。

B. 4 硫化胶拉伸应力-应变性能评价

在150℃下硫化胶片，从20 min、30 min、40 min、50 min和60 min中选择3个硫化时间。也可在145℃下硫化胶片，从25 min、35 min、50 min和75 min中选择3个硫化时间，其结果与150℃下硫化结果不相同。试验过程所选择的3个硫化时间应包括欠硫、正硫和过硫。

将硫化胶片调节16 h ~ 96 h，如有可能，按照GB/T 2941规定的标准实验室温度和湿度调节。
按照GB/T 528的规定测定硫化胶拉伸应力-应变性能。

《生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶》团体标准 编制说明

团体标准工作小组

2024 年 7 月

一、工作简况

1.1 任务来源

根据中国合成橡胶工业协会《关于印发 2023 年中国合成橡胶工业协会团体标准项目计划的通知》（中合胶协字〔2023〕21 号）要求，由山东京博中聚新材料有限公司作为牵头单位负责组织起草《生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶》团体标准。

本标准由中国合成橡胶工业协会提出并归口。标准由山东京博新材料有限公司承担，北京化工大学、北京化工大学、山东玲珑轮胎股份有限公司、无锡百年通工业输送有限公司、广东琳达高分子材料科技有限公司、浙江丰茂科技股份有限公司、茂泰（福建）鞋材有限公司共同参与编制。

计划完成时间 2025 年。

1.2 标准制定的背景及意义

橡胶作为基础工业原料，橡胶产业链安全关系到国家总体战略安全。由于地理位置的限制，我国天然橡胶产量不足，进口量超过 80%；合成橡胶原材料严重依赖于日益匮乏的化石资源，且很多高性能合成橡胶还主要依赖国外进口，严重制约着我国橡胶产业的发展。因此，开发新的橡胶产品及其生产技术，实现工业化应用对于我国橡胶产业的可持续发展具有重要的意义。

生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶以绿色环保生物基衣康酸酯为原料，属于全球首创、我国自主开发的一种新型橡胶材料，可减少化石原料的依赖，开辟了橡胶产业高质量发展和绿色可持续发展的新路径。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/616131020130010224>