

橡胶配合加工技术讲座

第8讲 腈橡胶(NBR)

杜爱华

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

丁二烯-丙烯腈橡胶(acrylonitrile-butadiene rubber, nitrile rubber)是丁二烯与丙烯腈两单体经乳液聚合而得的共聚物,简称丁腈橡胶(NBR)。

NBR在早期是采用高温聚合(30~50℃)制成的,生胶中凝胶质量分数大,门尼粘度高,必须经过塑炼才能进一步进行加工,而且其挤出、压延工艺性能差,这就是所谓的“硬NBR”,或高温NBR,也称热法NBR。为降低凝胶质量分数,改进加工性能,在氧化-还原体系的基础上,开发了低温聚合(5~10℃)的NBR,其生胶的门尼粘度降低,加工性能改善,不需塑炼且物理性能好,这就是所谓的“软NBR”,或低温NBR,也称冷法NBR。50年代中期以来,美、英、德、日等国都开始改用或采用低温聚合法生产NBR。80年代中期,我国低温NBR也开发成功并投入批量生产。吉林化学工业公司有机合成厂引进日本合成橡胶公司低温聚合技术,已于1993年9月投产,年生产能力为1000t。目前,我国已能生产7个品种10余个牌号的NBR。此外,羧基丁腈橡胶、液体NBR也相继开发出来。近年来兰化公司合成橡胶厂开发的粉末NBR也通过了中国石化总公司技术鉴定,并建成了年生产能力200t的中试装置。这种粉末NBR生产采用凝聚法,其成粉技术处于世界先进水平。目前国际上能生产NBR的国家有15个之多。

1 制备

1.1 原料

NBR聚合单体为丁二烯和丙烯腈。

聚合引发剂:热聚合采用无机过氧化物(如

过硫酸盐);冷聚合采用氧化-还原引发剂(如过氧化氢和二价铁盐共存的催化体系)。聚合度调节剂:长链烷基硫醇等。乳化剂:阴离子表面活性剂、松香酸皂和脂肪酸皂等。电解质:氯化钾、磷酸钠和硫酸钠等。聚合终止剂:氢醌类、二甲基二硫代氨基甲酸盐类等。

1.2 聚合工艺

NBR的制造普遍采用乳液聚合法,也有研究采用溶液聚合法的。NBR乳液聚合早期采用高温聚合(30~50℃),目前多采用低温聚合(5~10℃),但高温NBR作为传统品种,国内外仍然有少量生产。

聚合前先按聚合配方配好单体及各种助剂的溶液,然后将物料投入聚合釜内并加入引发剂进行聚合反应,此后加入调节剂,调节橡胶的相对分子质量。当聚合反应进行至规定的转化率时,加入终止剂终止反应。将胶浆送至脱气塔脱去未反应的聚合单体,然后胶乳经过滤、凝固,再通过挤水、干燥,使水的质量分数不超过0.01,冷却后包装。

2 品种、结构与性能

2.1 品种

NBR的总产量虽不大,但品种繁多,牌号复杂。牌号主要反映NBR的制造方法、丙烯腈质量分数、门尼粘度以及其它一些特性。

2.1.1 根据工艺性能和应用范围分类

NBR可分为通用型和特殊型。

通用型NBR主要是指丁二烯和丙烯腈的二元共聚物,此类橡胶包括硬NBR和软NBR,以及低转化率、低粘度的软NBR,另外,还有一种对金属腐蚀性低的NBR。

特殊型NBR主要包括引进第三单体的三元共聚橡胶,如具有高强度的羧基丁腈橡胶以及含有部分交联结构的NBR,同时也包括NBR

与树脂的共混物以及粉末 NBR 和液体 NBR 等。

2.1.2 根据丙烯腈的质量分数分类

丙烯腈质量分数是影响 NBR 性能的重要指标, 依其不同可分为:

极高丙烯腈 NBR	丙烯腈质量分数 0.43 以上
高丙烯腈 NBR	丙烯腈质量分数 0.36~0.42
中高丙烯腈 NBR	丙烯腈质量分数 0.31~0.35
中丙烯腈 NBR	丙烯腈质量分数 0.25~0.30
低丙烯腈 NBR	丙烯腈质量分数 0.24 以下

2.2 结构

2.2.1 微观结构

在 NBR 聚合过程中, 丁二烯的加成方式共有 3 种: 顺式-1, 4 加成, 反式-1, 4 加成和 1, 2 加成。

2.2.2 分子结构

通用型 NBR 的分子结构包括共聚物组成(用丙烯腈质量分数表示)、组成分布、相对分子质量分布、支化度、凝胶质量分数、丁二烯链段的微观结构以及链段分布等。表 1 所示为中高丙烯腈 NBR 的分子结构。

表 1 中高丙烯腈 NBR 的分子结构

项 目	指 标
共聚物组成	
平均组成(丙烯腈质量分数)	0.35
组成分布范围	0.295~0.405
丁二烯链段的微观结构	
反式-1, 4 加成	83%
顺式-1, 4 加成	8%
1, 2 加成	9%
链段分布	
BBB	20%
BBA	53%
ABA	27%
AAA	4%
AAB	6%
BAB	90%
相对分子质量及其分布	
$[\eta]_{\text{丁腈}}^{\text{MEK}}$	1.36
$M_n \times 10^{-4}(\text{Osm})$	6.9
$M_w \times 10^{-4}(\text{GPC})$	22.6
$M_w/M_n(\text{GPC})$	4.1
支化度	
$\lambda \times 10^5$	3.7

注: 胶样的丙烯腈质量分数为 0.35, 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C] 为 50。表中的 B 表示丁二烯链段, A 表示丙烯腈链段。

2.3 性能

2.3.1 基本性质

NBR 的基本性质见表 2。

表 2 NBR 的基本性质

项 目	丙烯腈质量分数			
	高	中高	中	低
相对密度	0.999	0.978	0.968	0.945
比热容/[kJ·(kg·°C) ⁻¹]	1.97	—	—	—
折射率(n_D)	—	—	1.523	—
线膨胀系数 $\times 10^{-6}/\text{°C}^{-1}$	150	170	175	—
玻璃化温度/°C	-22	-38	-46	-56
溶解度参数	10.30	9.64	9.38	8.70
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^9 \sim 10^{10}$			
功率因数(60 Hz)	0.3			
介电常数(1 kHz)	19			

2.3.2 分子结构对性能的影响

NBR 分子结构对性能的影响如表 3 所示。

2.3.3 硫化胶一般特性

(1) NBR 是非结晶性无定型聚合物, 生胶强度较低, 须加入配合剂才具有使用价值。丙烯腈质量分数较高的 NBR 有助于提高硫化胶的强度和耐磨性, 但会使弹性下降。

(2) 因含有极性腈基, 故 NBR 对非极性或弱极性的矿物油、动植物油、液体燃料和溶剂等化学物质有良好的抗耐性, 其中耐油是 NBR 最大的特点, 丙烯腈质量分数愈高, 耐油性愈好。

(3) 耐热性优于 NBR, SBR 和 CR, 可在 120 °C 的热空气中长期使用。

(4) 耐寒性、耐低温性较差, 丙烯腈质量分数愈高, 耐寒性愈差。

(5) 气密性较好, 在通用橡胶中仅次于 IIR。

(6) 耐热氧老化、日光老化性能优于 NR。

(7) NBR 的介电性能差, 属半导体橡胶。

3 配合

NBR 的配合设计原则与 NR 和 SBR 基本相似。但由于橡胶性能及产品种类的差异, 配合上需要做适当调整。

3.1 硫化体系

NBR 主要采用硫黄或含硫化合物作硫化剂, 也可用过氧化物或树脂等硫化。由于 NBR 制品一般要求永久变形小, 因此多采用较少的

表 3 NBR 的分子结构与性能的关系

结构变化	对性能的影响	测定方法
共聚物组成 丙烯腈质量分数 ↗	强度 ↗、耐油性 ↗、耐寒性 ↘、相对密度 ↗	分析丙烯腈质量分数
橡胶大分子结构 相对分子质量 ↗	强度 ↗、加工性能 ↘	测定门尼粘度
交联度 ↗	溶解性 ↘、加工性能 ↘	测定门尼粘度及凝胶质量分数
支化度 ↗	强度、定伸应力、硬度 ↘	测定极限粘度等
丁二烯加成方式 反式-1,4 加成质量分数 ↗	拉伸强度 ↗、热塑性 ↗、弹性 ↘	X 射线分析及红外吸收光谱分析
顺式-1,4 加成质量分数 ↗	弹性 ↗、玻璃化温度 ↘	X 射线分析及红外吸收光谱分析
1,2 加成质量分数 ↗	加工性能 ↘、低温性能 ↘、强伸性能 ↘、弹性 ↘	X 射线分析及红外吸收光谱分析

注: ↗表示增加、增大、提高或改善; ↘表示减少、减小、降低或变差。

硫黄与含硫化合物并用,或单用含硫化合物(无硫硫化体系)作硫化剂。

3.1.1 硫黄硫化体系

硫黄/促进剂体系是 NBR 最广泛使用的硫化体系。

硫黄可使用粉末硫黄,为避免喷霜,也可使用不溶性硫黄。硫黄用量增大,硫化胶定伸应力和硬度增大,耐热性降低,但耐油性有所提高,耐寒性变化不大。

一般硫化软质 NBR 时的硫黄用量为 1.5~2.0 份,丙烯腈质量分数较高的 NBR 可少用些。低硫配合可提高硫化胶的耐热性,降低压缩永久变形及改善其它性能,因此 NBR 常采用低硫(0.5 份以下)高促硫化体系。

NBR 使用的促进剂主要是秋兰姆类和噻唑类促进剂,其中使用秋兰姆类促进剂的硫化胶物性,特别是压缩永久变形性较好,而且加工安全,故应用较普遍。此外还可使用次磺酰胺类促进剂。胺类和胍类促进剂常作为助促进剂使用。

硫黄与不同促进剂并用具有不同的性能,例如用硫黄与二硫化秋兰姆(如促进剂 TMTD, TEA, TRT)并用,采取低硫或无硫配合,耐热性优异;硫黄与促进剂 DM 或 CZ 并用,胶料强伸性能好;硫黄与一硫化秋兰姆(如促进剂 TS)并用,胶料具有较低的压缩永久变形和最低的焦烧倾向;采用高用量秋兰姆类与次磺酰胺类并用或秋兰姆类与噻唑类并用的低硫配方,硫化胶的物理性能优异,耐热性良好,压缩永久变形小,并且不易焦烧和喷霜,因此硫化体系的配合必须结合产品性能慎重选用。

为减小永久变形,可采用少量硫黄与秋兰

姆并用,但胶料的焦烧时间稍短。

硫化活性剂常采用氧化锌和硬脂酸,氧化锌在硫黄硫化和无硫硫化体系中的用量常在 1.0~5.0 份之间,硬脂酸的用量一般为 1.0 份。

为提高 NBR 的耐热性,最近出现了镉镁硫化体系,即用含镉化合物/氧化镁作硫化剂,其特点是耐热老化性和耐油性优异,压缩永久变形小,并且贮存稳定性好。但由于使用氧化镉、二乙基二硫代氨基甲酸镉等镉化物,需要注意毒性等问题。

3.1.2 过氧化物硫化体系

NBR 常用的过氧化物硫化剂有过氧化二异丙苯(DCP)和过氧化铅等。交联剂 DCP 的用量一般为 1.5~2.0 份,特殊情况可用至 5 份。使用过氧化物硫化的 NBR 的特点是,压缩永久变形小、耐热老化性能好、不易喷霜,但热撕裂性能不好。加入少量硫黄可在一定程度上改进撕裂性能。采用 DCP 硫化时,常配用助交联剂来提高交联程度,如使用氰脲酸三烯丙酯、酮肟等,用量为 1~5 份。

采用过氧化铅硫化的 NBR 低温性能好,拉伸强度大,但压缩永久变形大,易焦烧,采用过氧化铅硫化时可不使用氧化锌。加入 1.0 份硬脂酸有助于配合剂分散,过氧化铅用量一般为 5.0 份。

3.1.3 树脂硫化体系

采用树脂作硫化剂的硫化胶具有较好的耐热性,但硫化速度慢,需采用高温长时间硫化。常用的树脂为烷基酚醛树脂,如在 NBR 中加入 40 份烷基酚醛树脂,在 155 °C 下硫化 2 h,可获得性能良好的硫化胶。为提高树脂硫化反应的

速度,可配用金属卤化物,如氯化亚锡(SnCl_2)和三氯化铁(FeCl_3)等,用量为 0.5~2.0 份。

此外,还有采用对苯醌二肟和多价金属氧化物作硫化剂的,但仅限于少数特殊用途。

3.2 防护体系

按照各种不同的老化因素,在 NBR 中选用防老剂时,可采取单用或并用的形式,一般用量为 1.5~2.0 份。在不喷霜和不影响物理性能的情况下,用量可达 3~5 份。与 1~2 份石蜡并用,可取得良好效果。一般说来,污染型防老剂的防护效果较好,但在白色或浅色制品中,应注意选用非污染型防老剂。在耐油配方中,应选用较难被抽出的防老剂或适当提高用量。

用于耐热制品的防老剂有 RD, BLE, D 等。抗臭氧效果较好的有防老剂 NBC,也可用防老剂 4010NA,或分别与石蜡并用。NBR 与 PVC 按 3:1 的比例并用抗臭氧效果最好,耐疲劳防老剂有 H 和 4010,耐光老化的有防老剂 DBHQ 和 WSP 等。

3.3 补强填充体系

NBR 是非结晶无定型聚合物,本身强力低,须补强后才有使用价值。各种炭黑对 NBR 的影响不同。粒径小的炭黑可提高 NBR 的拉伸强度、定伸应力、硬度及耐磨性,但使胶料门尼粘度升高、弹性降低。高结构炭黑可减小挤出膨胀,提高胶料门尼粘度和定伸应力。表面呈酸性的槽法炭黑会降低胶料的硫化速度,减小定伸应力。一般槽法炭黑用量为 50 份,高耐磨炭黑 50~60 份,半补强炉黑 60~100 份。

在白色和浅色制品中,常用白炭黑和硬质陶土等作补强剂,陶土有迟延硫化的作用,可加三乙醇胺来提高硫化速度。

云母和石墨可降低胶料透气性。在 NBR 胶料中加适量的氧化镁,可改进胶料的耐热老化性,用量可达 100 份,但易使胶料变硬,增大操作困难。碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、滑石粉能改进加工性,降低配方成本。石棉粉和云母粉也能提高胶料的耐热性。

补强填充剂的品种对 NBR 耐热老化性能影响较大,一般说来,配合炭黑的硫化胶耐热性较差,配合氧化镁的硫化胶耐热性良好。

补强填充剂的种类对耐油性的影响较小,

但用量对耐油性的影响却较大。

3.4 其它加工助剂

由于 NBR 中腈基的影响,使其加工工艺性能较差,因而需加入软化及增塑剂以达到降低粘度、提高塑性、改善工艺性能和硫化胶某些物性的目的。常用的软化剂和增塑剂为各种酯类和醚类化合物。

NBR 常用的软化剂有古马隆树脂、氯化石蜡、煤焦油、醇酸树脂和液体 NBR 等,用量在 10 份左右。

常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、癸二酸二辛酯(DOS)、磷酸三甲苯酯(TCP)等,其特点是能增大胶料弹性,降低其硬度并减小压缩永久变形,但耐油性较差。当要求增塑剂为非抽出性时,可使用高分子增塑剂,如聚酯类增塑剂和非干性醇酸树脂等;当要求耐寒性时,可选用 DOS 和己二酸二辛酯(DOA)等,或者将它们并用。

增塑剂对胶料的物理性能有一定的影响,因此要注意控制用量,一般用量都在 10~30 份。

4 加工

4.1 塑炼

NBR 比 NR 韧性大,塑性小,而且塑炼生热大,在高温($100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)下易产生凝胶,影响以后的加工和使用性能,因此宜采取低温、小辊距、低容量的塑炼方法。

开炼机塑炼时,塑炼温度应控制在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,辊筒速比控制在 1:(1.1~1.2),塑炼 NBR 时每批的量应小于 NR,辊距应更小。塑炼过程中用爬架冷却装置进行冷却可以提高塑炼效果。为获得稳定的塑性,最好采用分段塑炼,同时可采取加入增塑剂的办法来加快塑炼。液体 NBR 是非抽出性增塑剂,适量并用可改善 NBR 的加工性能和物理性能。

丙烯腈质量分数高的 NBR,塑炼时其塑性能值增大较快。一般经塑炼的聚合物其相对分子质量分布较宽,混炼加工性好,胶料门尼粘度高,挤出膨胀和压延收缩小。

(未完待续)