

用钹催化剂改进的 1,4-顺式聚丁二烯 Europrene Neocis

E. Lauretti *et al.* 著 涂学忠译

今天的轮胎生产者面临着制造的轮胎既要全面提高质量,又要实现品种多样化的挑战。因此,专用聚合物的应用变得越来越重要。同时轮胎工业要求不断改进现有聚合物。

在现有聚合物中,聚丁二烯橡胶在降低滞后损失,提高耐磨性能及耐屈挠龟裂、弹性和低温屈挠性能方面起着重要的作用。

Eni Chem 弹性体公司对这一挑战的回答是开发了一系列顺式含量非常高的聚丁二烯并实现了商品化生产,这些产品的商品名为 Europrene Neocis。Europrene Neocis 是采用溶聚法在脂肪族溶剂中制造的,使用了以钹有机金属络合物为基的专利齐格勒-纳塔催化剂。值得强调的是,脂肪族溶剂的应用为满足世界对无污染技术的要求作出了巨大贡献。

钹催化剂使聚丁二烯 1,4-顺式含量高达 98%,从而使聚合物能在拉伸下结晶,因

而提高了产品各项物理性能,同时降低了滞后。

市售 Europrene 有 3 个品种:

(1)标准品种,品名为 BR40,门尼粘度指标为 43;

(2)高分子量品种,品名为 BR60,门尼粘度指标为 63;

(3)充油品种,品名为 Neocis BROE,门尼粘度指标为 32。

本文涉及 Neocis 的各种性能,首先要讨论的是标准品种(BR40)的特性。

1 Europrene Neocis BR40

1.1 微观和宏观结构

表 1 示出了 Neocis BR40 的生胶性能并与用锂、钛和钴催化剂的一系列其它商品化聚丁二烯进行了对比。

Neocis 的 1,4-顺式含量高于其它任何商

表 1 各种聚丁二烯的物理化学性能

胶种	1,4-顺式含量, %	乙烯基含量, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$G^{(1)}$	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$
Nd-BR ²⁾	98.2	0.8	444	3.3	0.96	-102.1	-4.2
Co-BR	96.5	1.3	328	2.5	0.85	-101.2	-6.8
Ti-BR	92.7	4.0	283	2.1	0.95	-102.0	-22.5
Li-BR	42.7	10.7	216	2.0	0.98	-90.1	—

注:1)支化指数; 2)Europrene Neocis BR40。

品聚丁二烯,而 1,2-乙烯单元含量比较低,从而使这种聚合物具有最高的有规立构度。催化剂体系还影响了宏观结构。如表 1 所示,与钴、钛和锂系聚丁二烯相比,Neocis 的分子量分布比较宽。此外,如支化指数所示,Neocis 大分子是完美线性的。支化指数(G)按照

Drott-Mendelson 法评价^[1]。具有完美线性大分子的聚合物的 G 值为 1, G 值越低,支化度越高。

最高 1,4-顺式含量、最低 1,2-结构含量以及链的线型相结合,使 Neocis BR 分子几乎完美无缺,因此在拉伸下有强烈结晶倾向。

1.2 加工性

为了比较全面地介绍聚丁二烯的加工性能,进行了若干试验以评价在胶料制备和加工各阶段聚丁二烯的性能。

既用开炼机,也用密炼机进行了母炼工艺的研究。从实际出发,可以这样简单地说明母炼:从分离状态的各种配合剂开始,通过逐步增加被混材料界面的接触面积获得一均匀的体系。根据混炼方法的不同,亦即是用开炼机,还是用密炼机,在炼胶机的运动部件向填充剂粒子传递机械能、随后再把粒子细分并均匀分散的过程中,各种弹性体必然显示出不同的流变性。

在用开炼机混炼时,弹性体最好在慢速辊上形成稳定的包辊胶,以便进行这种能量交换。因此在开炼机上的加工性能可以用所谓 Tokita-White 阶段来描述^[2,3],亦即:

第1阶段:弹性体艰难地进入辊隙并被破碎。

第2阶段:通常在慢速辊上形成有弹性的、平整的包辊胶。

第3阶段:包辊胶看上去较粗糙,有很多颗粒,而且常脱辊。

第4阶段:包辊胶变得均匀有光泽,基本上是粘性的。与第2阶段(弹性行为)和第4阶段(粘性态)有关的流动状态创造了填充剂分散的条件。考虑到要求炭黑分散快而好,第2阶段是最佳的。由此可见,较好的开炼机混炼性能与聚合物在温度和辊距变化时具有较高的稳定性有关。

图1 通过从第2阶段到第3阶段的温度转变(T_{2-3})与辊距的关系示出了各种聚丁二烯用开炼机混炼的性能。未报告钪系聚丁二烯的开炼机混炼性能,因为在所进行的试验中它总是显示出第3阶段的行为。

应当指出,温度转变随 1,4-顺式含量增高而加剧,这一点在辊距变为零时得到了证实,而曲线的斜率似乎与分子量分布的宽度有关。具有最高顺式含量和熔融温度以及分

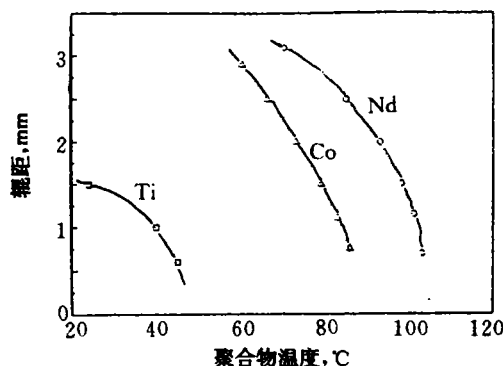


图1 Europrene Neocis BR40 在开炼机上的混炼性能: Tokita-White T_{2-3} 温度转变与辊距的关系
子量分布相当宽的 Neocis BR (见表1) 显示出较好的开炼机加工性能。

通过假定只有在高温阻止了拉伸诱导的结晶时才发生温度转变可以解释上述事实。这实际上是有规立构聚丁二烯被挤过辊隙,并经受非常短时间的极大变形时显示出的自补强机理^[4]。

在提高转变温度方面,加宽分子量分布起的作用与提高 1,4-顺式含量类似,使生胶性能获得了进一步改善。这与 Neocis BR 显示出的较高生胶强度非常吻合。

密炼机加工性能很难评价,没有单一而简便的方法来测定混炼胶的好坏。已提出几项试验用于测定炭黑的分散水平^[5],也提出了各种实际混炼参数的评价标准^[5-8]。

但是常用的方法是测量所谓的炭黑混入时间(BIT),它是与炭黑胶料转矩-时间曲线第2个峰对应的时间。使用装有辊筒式转子的 PL2000 Brabender 塑性仪测量各种聚丁二烯的 BIT 值。试验配方为: BR 100; HAF NBS378 50; 氧化锌 3; 硬脂酸 2。混炼条件: 混炼室温度 90°C; 转子转速 90 r·min⁻¹。混炼程序为: 炭黑+小药 $\xrightarrow{0.5\text{min}}$ 聚合物 $\xrightarrow{0.5\text{min}}$ 降压砣 $\xrightarrow{30\text{min}}$ 卸料。

表2 所列试验结果表明,加宽分子量分布和/或提高 1,4-顺式含量来提高物理性能

对密炼机混炼行为有不利影响。锂系聚丁二烯 BIT 最短,而 Neocis BR 稍高于钴系和钛系聚丁二烯。其原因是为了加大橡胶与填充剂界面的接触面积,使填充剂更容易混入,在密炼机中橡胶粉碎是主要机理^[8]。

表2 Europrene Neocis BR40 的密炼机加工性:炭黑混入时间

胶种	门尼粘度	BIT, min
Nd-BR	43	4.50
Co-BR	43	3.75
Ti-BR	45	3.75
Li-BR	46	2.50

1.3 自粘性和生胶强度

生胶强度是以未硫化胶物理性能量度的。图2示出了 Neocis BR 优异的生胶强度。

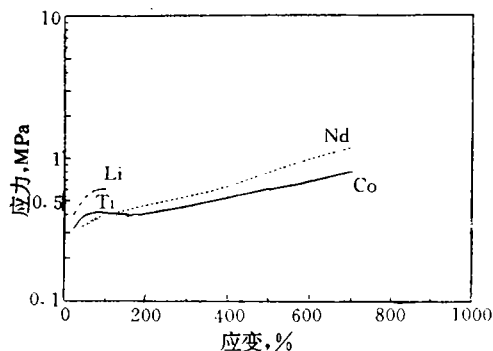


图2 Europrene Neocis BR40 的生胶强度

填充50份 N330 高耐磨磨黑胶料,后图3—10同

图3对胶料的自粘性进行了对比。这一性能是按照 Esh 法^[9]测量的,其量度是在施加的恒重下,使两块未硫化胶片分开所需的时间。这一性能与聚丁二烯的1,4-顺式含量和分子量分布有关,从而也与其物理性能有关。Neocis BR 此项性能亦优于其它 BR。

1.4 拉伸性能

图4对所测试的聚丁二烯的300%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度进行了对比,表明使用相同配方 Neocis BR 的性能较高。图5为撕裂强度与300%定伸应力(作为交联密度的量度)关系的包络图。从图

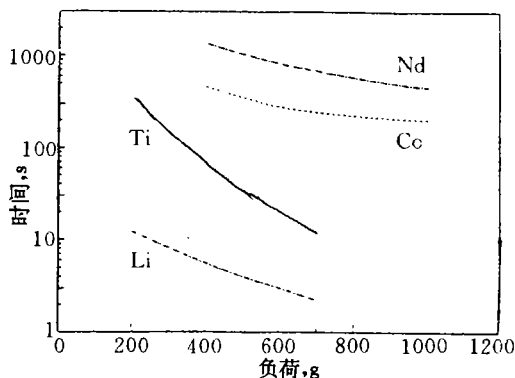


图3 Europrene Neocis BR40 的自粘性 (Esh 法^[9])

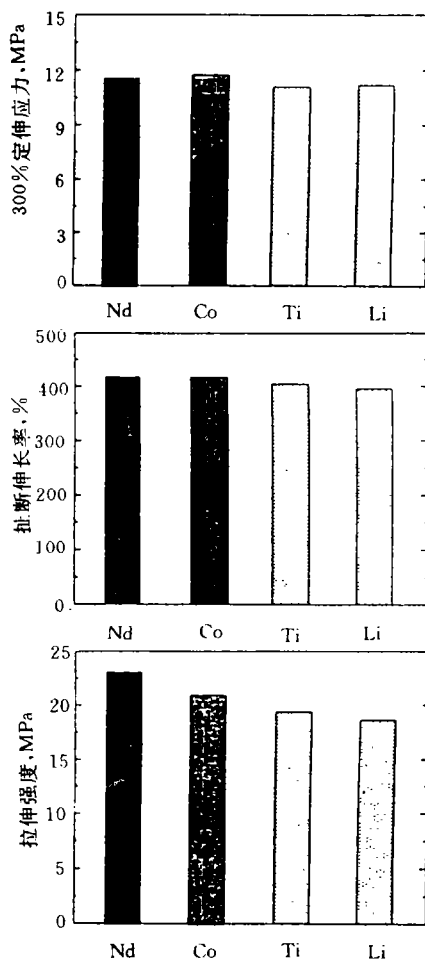


图4 Europrene Neocis BR40 的强伸性能

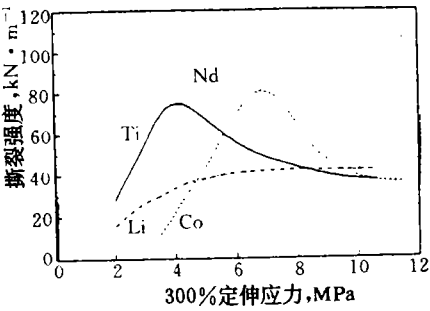


图 5 Europrene Neocis BR40 的撕裂强度与 300%定伸应力的关系

中可以看出,1,4-顺式含量越高,包络线最大值就越高,而且如以前测量聚异戊二烯性能时所发现的那样^[10],最大值移向 300%定伸应力较高处。

1.5 疲劳寿命

在物理性能中,疲劳破坏在轮胎中是最有意义的。为了评价 Neocis BR 的疲劳性能,使用了孟山都疲劳破坏试验,测试了具有不同交联密度,即不同 300%定伸应力的胶料。图 6 示出了 300%定伸应力同为 10MPa 的不同胶料疲劳寿命与 1,4-顺式含量的关系。图 7 示出了不同聚丁二烯的疲劳寿命(测试试样至 50%破坏时的屈挠次数)。考虑到橡胶破坏的统计学特性,收集了大量试样的试验数据,而且按照不同的统计方法进行了处理(见表 3)。为了在高置信度范围内描述弹性体的行为,Weibull 方程式已被证实是最适合的,因此选择它来描述胶料的疲劳性能。图 6 和 7 示出了聚丁二烯顺式含量由低到高,

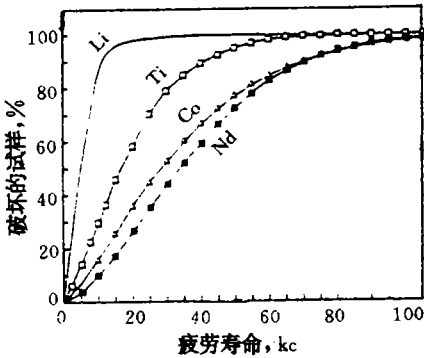


图 6 Europrene Neocis BR40 的疲劳寿命
孟山都疲劳破坏试验,应变幅度 1.36,
300%定伸应力 10MPa

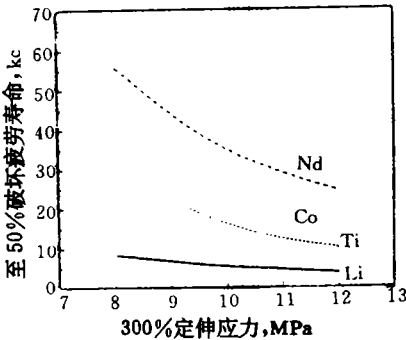


图 7 Europrene Neocis BR40 的至 50%破坏的
疲劳寿命与 300%定伸应力的关系
孟山都疲劳破坏试验,应变幅度 1.36

疲劳寿命的显著提高。
此外,在高顺式聚丁二烯之间也有明显的差别:Neocis BR40 的顺式含量仅比钴系聚丁二烯高百分之几,但这足以使它具有更优异的性能。

表 3 不同统计函数的平均拟合

函 数	方 程 式	校正系数
双指数	$F(n)=1-\exp\{-\exp[a(n-x_0)]\}$	0.91
正规	$F(n)=\int_{-\infty}^n \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{1}{2}\frac{(t-\mu)^2}{\sigma^2}] dt$	0.92
对数正规	$F(n)=\int_{-\infty}^n \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} t^{-1/2} \exp[-\frac{1}{2}\frac{(\ln t-\mu)^2}{\sigma^2}] dt$	0.92
指数	$F(n)=\exp[-\lambda(n-c)]$	0.95
维泊尔	$F(n)=1-\exp[-(\frac{n}{b})^a]$	0.99

1.6 物理性能和聚合物结构之间的相关性

Neocis BR 的行为可以用拉伸诱导结晶来解释。众所周知,橡胶在应力作用下的破坏都是因裂口增长机理造成的,裂口可以从硫化胶内部或表面上任何一个斑点或缺陷开始扩展。如果大量的应变能转换成热,则可阻止裂口增长,这一点可以通过粘弹能的耗散和/或应变诱导结晶实现。所有测试的聚丁二烯都具有类似的玻璃化温度(见表1)。因此可以假定,粘弹能的耗散只起次要作用,而物理性能取决于聚合物在拉伸下的结晶能力^[11]。

因此,分子链具有高的有规立构度,亦即1,4-顺式含量最高,而乙烯基含量最低的Neocis BR 显示出优异的物理性能和疲劳寿命。

1.7 磨损和动态性能

按照 DIN 标准测量耐磨性能。试验数据显示出耐磨性能对1,4-顺式含量强烈的依赖关系(图8)。

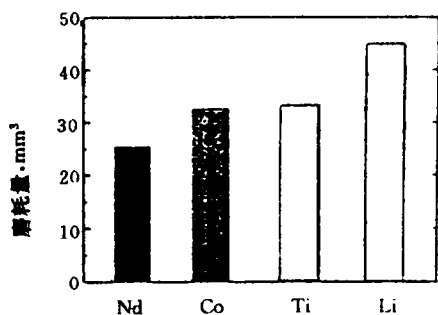


图8 Europrene Neocis BR40 的耐磨性能
(DIN 53516 试验方法)

磨损过程可以描述为由于橡胶表面严重撕裂,橡胶粒子从整体上脱落下来^[12]。

Grosh 和 Shallamach^[12]研究了这一现象并指出,能在拉伸诱导下结晶的弹性体具有优异的耐磨性能。可结晶弹性体的耐磨性能随着聚合物熔点的增高而提高。因此,Neocis BR 优异的耐磨性能与其较高的熔点有关,因而也就与其有规立构度高有关。

用生热试验估量的低滞后损失(图9)是

Neocis BR 的另一优点。这一优异性能部分是因为其有规立构度较高(乙烯基含量低使其玻璃化温度稍低于其它聚丁二烯),部分是因为其链线型度和分子量高,提高了其弹性。

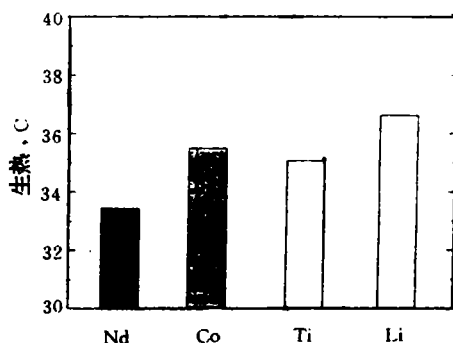


图9 Europrene Neocis BR40 的生热
(固特里奇屈挠试验机)

1.8 胎面和胎侧胶料

通过对胎面和胎侧胶料的试验,检测了Neocis BR 与其它聚合物并用时拉伸性能、疲劳性能、耐磨性能和滞后性的改善。

为了分析某些助剂对胶料性能的影响和优化胶料配方,使用了以试验设计为基础的统计方法。在试验设计中,通过使用统计分析方法能预测响应受控方式改变输入,评价了自变量(聚丁二烯百分比、炭黑和加工助剂含量)和因变量(胶料性能)之间的关系。

采用了3变量中心复合试验设计^[13],制备20种胶料以代替包含所有变量组合的理论上的125(5³)种胶料,分析了5个水平的3个变量。

与试验数据拟合的回归方程式为:

$$Y_i = A_i X_1 + B_i X_2 + C_i X_3 + D_i X_1 X_2 + E_i X_1 X_3 + F_i X_2 X_3 + G_i$$

设 Y_i = 胶料性能

X_1 = BR 百分比

X_2 = 炭黑含量

X_3 = 加工助剂含量

则利用F检验和不足的拟合参数对拟合程度进行统计学评价^[14]。

根据回归方程绘出了显示各变量对胶料

性能影响的曲线。在下一步中使用 Harrington 法^[15] 和 Derringer^[13] 计算机程序得到可满足使用性能要求的胶料配方。

每种胶料性能理想程度的量度 d_i 规定在 1—10 的范围内。

然后将各个理想程度 d_i 综合为一个复合理想程度 D , 作为各个独立理想程度的几何平均值(见图 10 实例)。

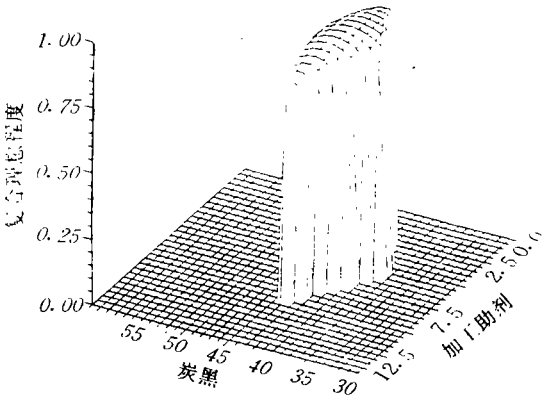


图 10 Europrene Neocis BR40 的复合理想程度与炭黑和加工助剂含量的关系

D 的最大值表明是各变量满足使用性能要求的最佳组合,因而也就是具有最佳平衡性能的胎面胶和胎侧胶配方(见表 4)。

使用这种胎面胶和胎侧胶配方对Nd-BR

表 4 胎面胶和胎侧胶配方			份
配 方	胎面	胎侧	
NR	50	50	
BR	28	50	
SBR	22	0	
氧化锌	4	4	
硬脂酸	2	2	
中超耐磨炉黑 N220	53	0	
高耐磨炉黑 375	0	45	
防老剂 Santoflex 13	2	3	
防老剂 Anox HB	1	1.5	
防老剂 Riowax 721	0	2	
芳烃油	5	4	
加工助剂	3.5	4.2	
促进剂 Santocure NS	1.6	0.8	
硫黄	1.2	2	

和 Co-BR 的使用性能进行了对比。

Neocis BR40 再次显示出优越性,尤其是胎面胶对比中,撕裂强度和耐磨性能好(图 11),而且用固特里奇屈挠试验机测定的生热和动态力学分析的 $\text{tg}\delta$ 估量的滞后损失低(图 12)。

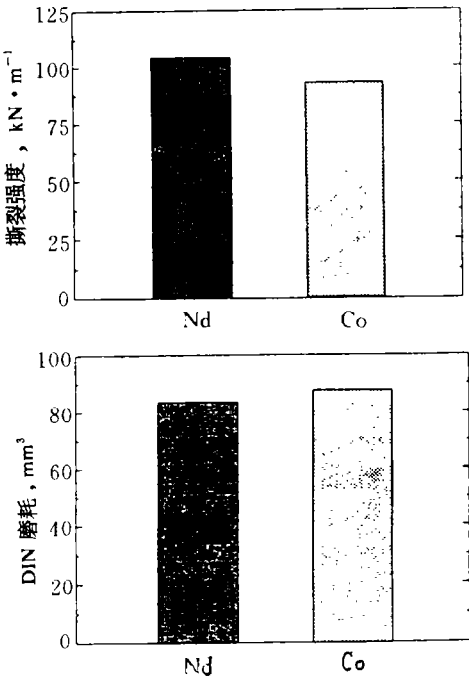


图 11 Europrene Neocis 胎面胶的撕裂强度和耐磨性能

胎侧胶料试验证实 Neocis BR 具有较高的撕裂强度和疲劳寿命(图 13)。

因此,可以说即使胶料中的聚丁二烯的用量只有一半,Neocis BR 仍能赋予胶料一定的优势。

2 Neocis BR60 和 Neocis BROE

Enichemi 弹性体公司开发了两种专用的 Nd-BR,即 Neocis BR60 和 Neocis BROE。Neocis BR60 和 Neocis BROE 的物理化学性

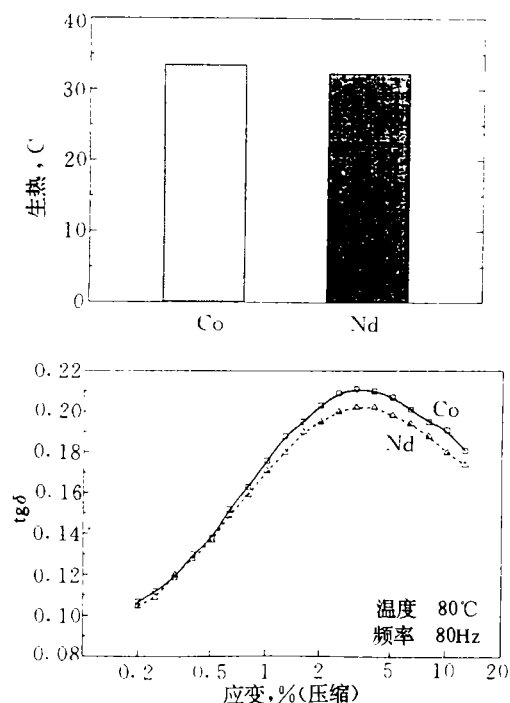


图 12 Europrene Neocis BR 胎面胶的动态性能示于表 5。应当指出,它们的微观结构与 BR40 完全相同。

表 5 不同品种 Europrene Neocis BR 的物化性能

胶种	门尼 粘度	1,4-顺式 含量, %	乙烯基 含量, %	T_g C	熔点 C
BR40	43	98.2	0.8	-102.2	-4.2
BR60	63	98.0	0.9	-102.2	-4.3
BROE	32	98.0	0.9	-95.2	-4.2*

注:熔点为聚合物熔点。

开发门尼粘度较高的品种 Neocis BR60 的原因是其性能随分子量的增高而获得改善。图 14 示出了分子量的提高给撕裂强度、耐磨性能、耐疲劳性能和生热等性能改善带来的好处。

这些性能使 Neocis BR60 甚至与 Neocis BR 40 相比都更像一种专用弹性体。但是,它具有高门尼粘度弹性体显著的缺点,就是它

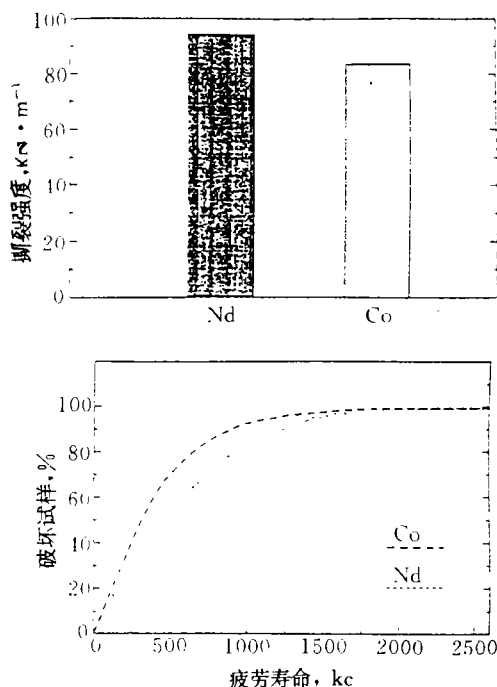


图 13 Europrene Neocis BR 胎侧胶料的撕裂强度和孟山都耐疲劳性能

比较难以加工。

使用充油品种可以使这一缺点得到弥补。Neocis BROE 基本聚合物与 BR60 非常相似,但是它具有优异的加工性能,而且还保持了高分子量赋予的极好的物理性能。

3 结论

Enichemi 弹性体公司用独特的钨基催化剂进行丁二烯聚合获得了重大成果,1,4-顺式含量提高了几个百分点,使聚合物具有明显的优点。图 15 汇总了这些优点,示出了聚合物结构与性能之间的相关性。

耐撕裂、耐疲劳、耐磨耗、自粘性和生胶强度等所有对轮胎制造和使用性能特别重要的性能都获得了显著改善,而且在工业生产胶料中也保持了这一改善成果。

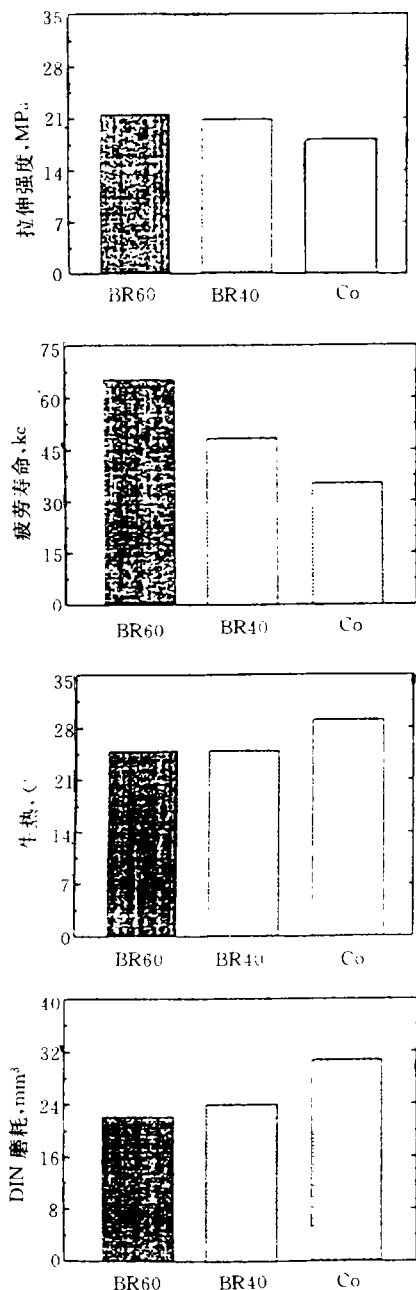


图 14 Europrene Neocis BR60 的主要性能

(填充 50 份 N330 高耐磨炉黑胶料)

Europrene Neocis 是 Enichemi 弹性体公司出售的钹系聚丁二烯的商品名, 有以下 3 种:

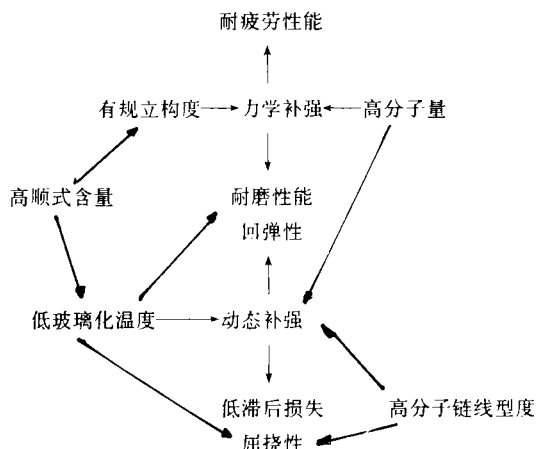


图 15 Europrene Neocis BR 结构与性能的关系

• Neocis BR40, 系标准品种, 当需要改善轮胎使用性能时, 可以作为其它商品化高顺式聚丁二烯更好的替代品。

• Neocis BR60, 系高门尼粘度品种, 可以称之为一种专用聚合物, 与 BR40 相比具有更多的优点。在特别强调需要提高轮胎使用性能时, 可考虑使用这种聚合物。

• Neocis BROE, 能够保持 BR60 良好的性能, 同时还具有非常好的加工性能。

图 16 示出了 Neocis 在轮胎中的用途。

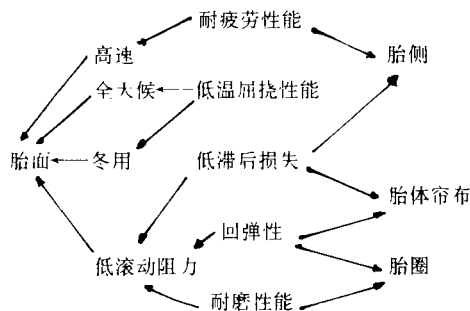


图 16 Europrene Neocis BR 在轮胎中的用途

参考文献(略)

译自“Tire Technology International”,
1993, P72—78

自 1995 年 11 月 27 日起, 本编辑部电话号码改为 8182211-2149, 传真号改为 8187428, 望广大读者相互转告。