

橡胶配合加工技术讲座

第3讲 聚 丁 烯 橡 胶 (BR)

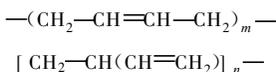
范汝良

(青岛化工学院 266042)

聚丁二烯橡胶(BR)是以1,3-丁二烯单体定向聚合所得的系列聚合物。早在1932年,前苏联即已生产了丁钠橡胶,这是第一个工业化生产的BR品种。由于Ziegler-Natta催化体系的发现,促进了聚丁二烯合成技术的迅速发展,1956年美国Phillips石油公司率先采用铝-钛催化体系合成顺式聚丁二烯橡胶,并于1960年实现了工业化生产。其后又采用钴系、锂系、镍系催化体系分别实现了工业化,60年代发展迅速,70年代以后处于相对稳定时期。我国于1971年采用镍系催化剂实现了顺式-1,4-聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)的工业化生产,同时也开发了稀土顺丁橡胶并进行了中试生产。目前,全世界共有20多个国家和地区生产BR,每年总生产能力约206万t,占SR生产能力的16%左右。我国5家BR生产厂均采用镍-铝-硼催化体系,1996年生产能力约为26万t。

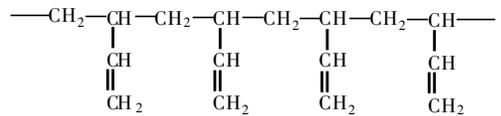
1 种类和制备方法

BR是以1,3-丁二烯为单体,采用不同催化剂和聚合方法制造的通用型SR。聚丁二烯结构可写成如下通式:

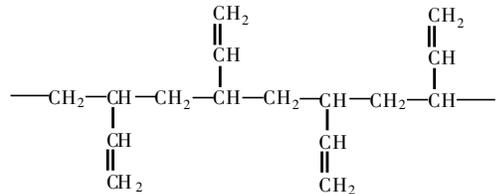


根据聚合条件不同,聚合反应可发生在1,2-碳原子上,也可发生在1,4-碳原子上。

1,2-聚丁二烯主要包括两种异构体:

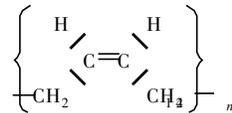


全同立构 1,2-聚丁二烯

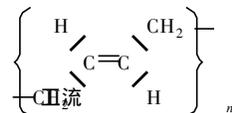


间同立构 1,2-聚丁二烯

1,4-聚丁二烯有顺式及反式两种:



顺式-1,4-聚丁二烯



反式-1,4-聚丁二烯

聚合物中以哪种结构为主以及各种类型的比例,主要取决于所用催化剂种类,其次与聚合温度、聚合方法、溶剂种类以及其它添加剂有关。根据聚合条件与环境不同,可分为溶聚丁二烯橡胶、乳聚丁二烯橡胶和丁钠橡胶,但其中开发与应用比较广泛的当属溶聚丁二烯橡胶。

1.1 溶聚丁二烯橡胶

溶液聚合丁二烯橡胶是丁二烯单体在有机溶剂(如庚烷、苯、甲苯、抽余油、加氢汽油

作者简介 范汝良,男,33岁。硕士。讲师。曾主持和参加多项研究课题,数次获得技术成果奖。已发表论文42篇。

等)中,利用 Ziegler-Natta 催化剂、碱金属或其有机化合物催化聚合而成。聚合末期加入终止剂使聚合停止,以得到适宜相对分子质量和门尼粘度的橡胶,同时加入防老剂作稳定剂。然后经过回收、凝聚、脱水、干燥、压型等工序制得成品橡胶,其中包括:

(1)高顺式聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)

以钴、镍、稀土体系等所构成的 Ziegler-Natta 催化体系所制备的聚丁二烯橡胶,顺式-1,4-聚丁二烯质量分数高达 96%~98%,称为高顺式聚丁二烯橡胶,简称顺丁橡胶(顺式 BR,习惯直接简写为 BR)。钴系顺丁橡胶率先在日本橡胶公司实现工业化。我国目前生产顺丁橡胶均采用镍系催化剂,同时我国于 1983 年研制成功用稀土催化的顺丁橡胶,顺式-1,4-聚丁二烯质量分数达 97%以上。

由钛系 Ziegler-Natta 催化剂制备的顺丁橡胶,顺式-1,4-聚丁二烯质量分数较低,只有 90%~96%,目前也有众多国家生产。

(2)低顺式聚丁二烯橡胶

此种橡胶是用有机锂催化体系制备的,顺式-1,4-聚丁二烯质量分数为 35%~40%,1,2-聚丁二烯质量分数约 10%,而反式-1,4-聚丁二烯质量分数为 50%~55%。

(3)反式-1,4-聚丁二烯橡胶

通常只需对制备顺式-1,4-聚丁二烯橡胶有效的催化剂体系稍加改变,即可制得反式-1,4-聚丁二烯橡胶,反式-1,4-聚丁二烯质量分数可达 95%~99%。

(4)乙烯基聚丁二烯橡胶(VBR)

根据乙烯基质量分数不同,乙烯基聚丁二烯橡胶又可分为低、中和高乙烯基聚丁二烯橡胶,其中低乙烯基聚丁二烯橡胶中,1,2-链节质量分数为 8%,顺式-1,4-聚丁二烯质量分数为 91%;中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)中,1,2-链节质量分数为 35%~55%,顺式-1,4-聚丁二烯质量分数为 35%~40%;而高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)中,1,2-链节质量分数为 70%~90%。通常只

需改变低顺式聚丁二烯橡胶的聚合条件,如加入极性不同的有机化合物和调节聚合温度,即可制备乙烯基质量分数不同的聚丁二烯橡胶。

1.2 乳聚丁二烯橡胶

乳液聚合丁二烯橡胶是由于丁二烯单体在水相介质中由乳化剂分散或在悬浮液状态进行自由基聚合所得的聚合物。

1.3 丁钠橡胶

丁钠橡胶是用碱金属作催化剂,由丁二烯单体进行本体聚合的反应产物,它是聚丁二烯橡胶最早的品种,1932 年前苏联开始工业化生产,由于性能不好,其它国家一直未进行工业化生产。

2 溶聚丁二烯橡胶

2.1 结构与特性

2.1.1 顺丁橡胶(BR)

BR 中顺式-1,4-聚丁二烯质量分数高达 96%~98%,分子结构比较规整,主链上无取代基,分子间作用力小,分子链细长,分子中有大量可发生内旋转的 C—C 键,分子链非常柔顺。同时分子主链中还存在大量具有化学反应活性的 C=C 键。如此分子结构决定了 BR 具有如下特性:

(1)优点

①回弹性优异, BR 是目前所有通用橡胶中回弹性最高的橡胶品种,甚至在 -40℃ 时仍能保持高弹性,而 NR 在这一温度下已开始结晶硬化,逐步丧失回弹性;

②耐磨耗性能优异;

③滞后损失小,生热低;

④玻璃化转变温度低,低温性能优异;

⑤耐屈挠性能优异。

(2)缺点

①拉伸强度与撕裂强度低, BR 的这两种强度均低于 NR 和 SBR,因而不耐刺扎和切割;

②抗湿滑性差,掺用 BR 制造的轮胎胎

面,在冰雪或湿路面上行驶时,易造成轮胎打滑,降低行驶安全性;

③加工性能欠佳,开炼机混炼时易脱辊;

④生胶具有冷流现象,生胶的包装与贮存比较困难。

2.1.2 乙烯基聚丁二烯橡胶(VBR)

VBR与BR相比,其分子结构中除含有1,4-链节结构外,还含有1,2-链节结构(也叫乙烯基结构),而且随乙烯基结构质量分数不同又分为高、中和低乙烯基聚丁二烯橡胶。研究表明,随着聚丁二烯橡胶分子结构中乙烯基质量分数的增大,玻璃化转变温度几乎呈线性提高,凡是与分子链柔性有关的性能,如耐磨性、回弹性、耐寒性以及抗湿滑性能都向BR所具性能相反的方向转化,即耐磨性、回弹性、耐寒性变差,而抗湿滑性能变好。而且乙烯基质量分数为35%~55%时的中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)具有较好的综合平衡性能。

与BR相比,VBR(特别是MVBR)具有如下特性:

(1)优点

- ①具有拉伸结晶行为;
- ②耐热氧、耐臭氧老化性能提高;
- ③抗湿滑性能优异;
- ④定伸应力增高;
- ⑤拉伸强度、动态生热与BR相当。

(2)缺点

- ①回弹性变差;
- ②伸长率和耐磨性稍有降低;
- ③硫化速度减慢;
- ④开炼机混炼行为与BR相当;
- ⑤低温性能较差。

2.2 配合

(1)硫化体系

BR一般采用硫黄硫化体系,也可采用其它硫化体系。对于硫黄硫化体系的含炭黑胶料,其硫化速度介于NR和SBR之间;而VBR的硫化速度随乙烯基质量分数增大而

减慢,其中的MVBR硫化速度列于NR,BR,SBR之后,属最慢者。

BR硫黄硫化体系中,硫黄用量通常取0.5~1.5份,最适宜的促进剂为次磺酰胺类,如促进剂CZ,NS,NOBS和DIBS等。若希望硫化速度再快些,可并用0.1~0.3份的胍类、秋兰姆类和二硫代二吗啡啉(DTDM),同时可保证较好的物理性能和耐热老化性能。

VBR硫化速度较慢,因此硫化体系中的硫黄用量应比BR多。所用促进剂品种与BR相同,但用量必须增大。

采用其它体系进行硫化时,可用过氧化物类(如DCP)或硫载体类(如秋兰姆,DTDM),但前者硫化速度很慢,老化后其拉伸强度保持率很低,非特殊情况,一般很少使用;后者硫化速度可达到硫黄-促进剂体系的水平,而且老化后性能保持较好。

(2)填充补强体系

BR和VBR都可以用白色填料如白炭黑、陶土、碳酸钙和碳酸镁等作为浅色橡胶制品的补强填充剂,但只有白炭黑、碳酸镁的补强作用较好,碳酸钙几乎没有补强作用。

相比之下,炭黑则是这两种橡胶的最佳补强填充剂。与SBR和NR相比,由于BR和VBR对炭黑的润湿能力较强,因此即便填充更多的炭黑,对胶料的物理性能及使用性能仍影响不大。

大量试验证明,炭黑粒径越小,表面活性越大,结构性越高,对BR的补强效果越好。

(3)防护体系

从分子结构判断,BR的耐热氧老化性能及抗硫化返原性能均优于NR,而劣于SBR。相比之下,VBR由于主链中提高了乙烯基结构的质量分数使其耐热氧老化性能进一步提高,特别是MVBR,其耐热氧老化性能不仅优于NR和BR,而且优于SBR。

BR在受光氧和热氧老化时,胶料的硬度及定伸应力提高,导致胶料发脆,而回弹

性、拉伸强度、撕裂强度及扯断伸长率下降,最后失去使用性能,因此为保证 BR 制品的使用寿命,必须加入防老剂。

事实上, BR 生产过程中,为了防止后处理及贮存运输过程中发生老化,在聚合终期已加入了适量防老剂,如防老剂 264 或 SP,但这类防老剂为多元酚类或酯类,虽污染性很低,但防护效果较差。

BR 主要用于深色制品,因此可选用防护效果优良的污染型防老剂,其中以防老剂 RD, AW, BLE 等对 BR 的热氧防护最为有效。若并用部分 4020 或 4010NA,则热氧防护效果更佳。对 BR 的臭氧防护,对苯二胺类中的防老剂 4020, 4010NA, 4030 最为有效,若并用部分石蜡或微晶蜡,则可获得优异的动态和静态臭氧防护性能。因此,对 BR 的老化防护可采用防老剂 RD、4010NA、4020、微晶蜡并用的防护体系,这样可同时在臭氧、热氧、屈挠三个方面都得到满意的防护效果。

VBR 自身的耐热氧和耐臭氧性能优于 BR,故防老剂用量可适当减小。

(4) 软化体系

在 BR 中加入软化体系可改善加工性能和降低生产成本。研究结果表明,石油系软化剂如芳烃油、环烷油和链烷油都可作 BR 的软化操作油,其中以芳烃油最佳。而且加入软化油之后, BR 的性能有可能发生如下变化:

- ①门尼粘度下降,加工流动性能改善;
- ②焦烧时间延长,加工安全性提高;
- ③拉伸强度、定伸应力、硬度和回弹性下降;
- ④扯断伸长率和撕裂强度增大。

2.3 加工

(1) 塑炼

国产 BR 门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}C]$ 指标为 45 ± 5 ,因此不需塑炼即可直接混炼。如果门尼粘度偏高,可适当加以塑炼,门尼粘

度在塑炼初期稍有降低,而后变化很小,但加工性能较好,且物理性能保持不变。

VBR 则与 BR 不同,随着塑炼时间延长,门尼粘度下降幅度较大。

(2) 混炼

① 开炼机混炼

与 NR 和 SBR 相比, BR 的开炼机混炼行为较差。辊温和辊距控制不当,容易造成脱辊现象,延长混炼时间,混炼胶质量降低。解决办法是:辊温控制在 $40 \sim 50^{\circ}C$,缩小辊距,或在配方中加入某些有利于包辊的加工助剂。

VBR 的开炼机混炼行为比 BR 还要差,胶料易破碎,成片困难,混炼胶粗糙,解决办法同 BR。

② 密炼机混炼

BR 的密炼行为优于开炼行为。但由于 BR 在密炼室内容易打滑,甚至于压碎而挂不上负荷,因此填充量要适当增大,一般比 NR 或 SBR 填充量增大 $10\% \sim 15\%$ 。混炼条件及程序可采用一般方法。全 BR 混炼后排胶成团性较差,但与其它橡胶并用则可改善排胶效果,达到最佳混炼。

(3) 压延和挤出

BR 与 NR 并用胶料压延温度应比全 NR 的低。布层胶中 BR 掺用量在 30 份以下时,可保证压延顺利进行。用量再增大,则会出现“漏白”现象,需加入增粘剂。当 BR 以 20 份以下掺用量与 NR 并用时,可大大改善压延性能,并可提高低温下的压延速度。

BR 与 NR 并用胶料挤出时,速度不宜过快,否则易出现挤出破边现象,但通过充分冷却,降低挤出机头温度和口型温度,可改善挤出性能。

VBR 的挤出口型比 BR 和 SBR 的小,比 NR 的大,但挤出效率较低。

(4) 成型

BR 与 NR 并用时,如果 BR 掺用量较大,应在接头处刷胶浆,以提高粘性。由于

BR 冷流倾向大, 成型好的半成品不宜受压, 宜单个停放, 否则易变形, 影响下道工序。

(5) 硫化

BR 在模型中易流动, 有利于模型硫化, 硫化条件与 NR 和 SBR 相似, 但不宜硫化过度, 否则定伸应力、生热、磨耗等性能反而会下降。

VBR 则不同于 BR, 由于其自身热稳定性较高, 可适当提高硫化温度, 甚至适合于 180 °C 以上的高温硫化(如注压成型硫化)。

2.4 并用

由于 BR 在加工性能和某些力学性能方面存在不足, 因此单独使用的场合很少, 而是通过与其它橡胶或塑料并用来扩大其使用范围。实践证明, BR 能与 NR, SBR 及 CR 互容, 而与 NBR 的互容性较差; 同时, 它可与 PE、PP、聚苯乙烯并用, 而与 PVC 之间由于相容性太差而不能并用。

2.4.1 BR 与其它橡胶并用

BR 与 NR 和 SBR 并用时, 可改善 BR 的混炼工艺, 提高 BR 的强度性能。当 NR 和 SBR 并用量较高(超过 50 份)时, BR 可改善它们的回弹性和动态力学性能。因此此类并用体系被广泛用于制造动态橡胶制品, 如轮胎、胶管、输送带和胶鞋等。

2.4.2 BR 与塑料并用

BR 与 PE 并用时, 可以提高 BR 的挺性、耐磨性和硬度, 而伸长率降低, 变形性增大; BR 与无规聚丙烯并用可改善 BR 的冷流性和包辊性, 提高摩擦因数, 也就是说可改善 BR 的抗湿滑性能。并用体系多用于制造输送带覆盖胶、力车轮胎胎面、胶鞋大底、胶管内外层以及轮胎垫带等。

2.5 应用

BR 具有弹性高、生热低、耐低温、耐屈挠和耐磨耗等优异性能, 同时通过与其它通用橡胶并用, 可弥补、克服或改善 BR 在拉伸强度、抗湿滑性、崩花掉块及加工性能方面所存在的不足。另外, 充油顺丁橡胶和 VBR 也

可改善抗湿滑性能, 特别是 MVBR 可以实现滚动阻力、抗湿滑和耐磨性的综合平衡, 基于这些特点, 使其在轮胎工业的应用颇为广泛, 而且在其它各类橡胶制品中的应用也愈来愈广。

2.5.1 在轮胎中的应用

BR 的耗用量中有 80% 以上用于轮胎工业, 且主要用于胎面胶和胎侧胶中。轿车轮胎胎面主要采用 SBR/BR/NR 并用体系, BR 用量为 35~50 份, 最高可达 80 份。载重汽车轮胎胎面主要采用 NR/BR 并用体系, BR 用量为 30~50 份, 高者可达 70 份。VBR 的问世, 弥补了 BR 抗湿滑性能的不足, 使其在高性能轮胎(如高速轮胎)胎面上的应用获得成功。

(1) BR 用于轮胎

NR/BR 以 50/50 并用于胎面时, 炭黑用量一般为 50~55 份, 软化剂用量为 4~8 份, 硫黄用量在 1.2 份左右, 次磺酰胺类促进剂一般在 0.7~1.0 份, 防老剂总量在 3 份左右。这一配方与全 NR 胎面胶配方相比可提高耐磨性, 且胎面损伤情况接近于 NR, 在我国东北地区, 轮胎综合里程达 4 万 km 以上。如果想继续提高抗湿滑和抗冰滑性能, 可通过适当增大炭黑和软化油用量加以改善。

轿车轮胎胎面胶配方举例见表 1。

表 1 使用 BR 的轿车轮胎胎面胶配方 份

组 分	配 方 编 号	
	1	2
BR	50.0	60.0
充油丁苯橡胶	68.75	68.75
中超耐磨炉黑	0	70
高耐磨炉黑	75	0
芳烃油	20.0	20.0
氧化锌	3.0	3.0
硬脂酸	2.0	2.0
防老剂 AW	1.5	1.5
防老剂 BLE	1.0	1.0
促进剂 NOBS	1.1	1.1
硫黄	1.9	2.0
合计	224.25	229.35

(2) 充油顺丁橡胶(OEBR)用于轮胎

OEBR 是在制造过程中已掺入 25 或 37.5 份芳烃油或环烷油的另一个品种, 国外已有 15 个国家 24 家公司生产 36 个牌号的 OEBR, 我国齐鲁石化公司橡胶厂已具备工业化技术, 并能生产出 3 个牌号的 OEBR。OEBR 用于制造轮胎可降低成本, 改善加工性能和胎面胶的抗湿滑性能。

OEBR 用于载重轮胎胎面胶的配方举例见表 2。

表 2 使用 OEBR 的载重轮胎胎面胶配方 份

组 分	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
NR					
1 [#] 烟胶片	100.0	70.0	70.0	50.0	30.0
BR	0	30.0	0	0	0
OEBR	0	0	41.25	68.75	96.0
中超耐磨炭黑	45.0	45.0	50.0	55.0	65.0
氧化锌	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 RD	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂 4010NA	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
操作油					
Sundex 4120	5.0	6.0	0	0	0
促进剂 NOBS	0.5	0.9	0.9	1.1	1.2
硫黄	2.5	1.85	2.0	1.9	1.8
合计	161.0	161.75	172.15	184.75	202.0

(3) MVBR 用于轮胎

试验结果表明, MVBR 用于胎面时, 在保证一定耐磨性的同时, 可兼顾抗湿滑性能和低滚动阻力的综合平衡。乙烯基质量分数为 48% 的 MVBR(Intolene 50)用于轿车轮胎胎面胶(车速 97~105 km·h⁻¹, 行驶 1 万 km 以上), 与 SBR1712 相比, 前轮轮胎的磨耗指数高出 24%, 后轮轮胎高出 30%。由此可见, MVBR 用于胎面时其性能比 SBR 更加优越。

MVBR 用于轮胎胎面胶的配方举例见表 3。

2.5.2 在力车轮胎中的应用

BR 用于自行车外胎时, 由于使用苛刻性低, 实际使用中胎面不崩花掉块, 磨面光滑。耐磨性及胎侧耐龟裂老化性能均优于 NR。

BR 用于自行车外胎的配方举例见表 4。

表 3 使用 MVBR 的胎面胶配方 份

组 分	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
NR	75	78	82	70	70
MVBR	25	22	18	0	0
BR	0	0	0	30	0
SBR	0	0	0	0	30
中超炭黑	40	10	30	40	0
高耐磨炭黑	10	40	20	10	50
氧化锌	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5
三线油	8.0	7.0	7.0	6.5	9.0
防老剂 4010	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂 CZ	0.8	0.6	0.7	0.8	0.8
硫黄	1.75	1.57	1.45	1.50	1.50
合计	170.55	169.17	169.15	167.3	171.3

表 4 使用 BR 的自行车外胎配方 份

组 分	配 方 编 号	
	1	2
NR	70	50
BR	30	50
再生胶	11	0
滚筒炭黑	30	15
高耐磨炭黑	15	35
氧化锌	5	3
硬脂酸	2.5	3
石蜡	0.9	0.9
防老剂 4010NA	1.0	1.0
防老剂 D	1.0	1.0
机油	6	8
促进剂 CZ	0.6	0.6
促进剂 DM	0.6	0.6
硫黄	2.1	1.8
合计	175.7	169.9

(未完待续)