

# 橡胶配合加工技术讲座

## 第3讲 聚丁烯橡胶(BR)(续完)

范汝良

(青岛化工学院 266042)

(接上期)

### 2.5.3 在鞋底中的应用

(1)BR用于胶鞋大底

BR用于胶鞋大底的配方举例见表5。

(2)MVBR用于球鞋大底

MVBR用于球鞋大底时的配方举例见表6。

表5 使用BR的胶鞋大底配方

组 分	用量/份	组 分	用量/份
NR 5#	50.0	碳酸钙	22.0
BR	50.0	防老剂 D	1.0
高耐磨炉黑	60.0	促进剂 NOBS	1.3
氧化锌	5.0	促进剂 D	0.7
硬脂酸	3.0	促进剂 M	0.9
固体古马隆	15.0	硫黄	1.6
30号机油	25.0	合计	235.5

### 2.5.4 在输送带覆盖胶中的应用

BR用于输送带覆盖胶的配方例见表7。

### 2.5.5 在电线电缆胶料中的应用

BR用于电线电缆的配方举例见表8。

### 2.5.6 在吸引胶管中的应用

BR用于吸引胶管的配方举例见表9。

### 2.5.7 在体育用品中的应用

BR用于高尔夫球的配方举例见表10。

## 3 乳聚丁二烯橡胶

乳液聚合丁二烯橡胶系丁二烯乳液聚合而成,聚合温度有低温(5℃)和高温(56℃)之分。1963年美国Texas-US Chemical公司在乳聚丁苯橡胶装置上实现了工业化生产。我国没有开展此方面的研究工作。

表6 使用MVBR的球鞋大底配方 份

组 分	配 方 编 号	
	1	2
NR(白绉片)	70.0	60.0
MVBR	30.0	40.0
白炭黑	44.8	44.8
氧化锌	3.0	3.0
硬脂酸	3.0	3.0
锭子油	5.0	5.0
萘烯树脂	5.0	5.0
二甘醇	2.0	2.0
促进剂 M	0.9	0.9
促进剂 DM	1.3	1.3
促进剂 TMTD	0.3	0.3
硫黄	1.8	1.8
合计	167.1	167.1

乳聚丁二烯橡胶中顺式-1,4-聚丁二烯质量分数为10%~20%,反式-1,4-聚丁二烯质量分数为58%~75%,1,2-聚丁二烯质量分数为25%,各种链节在聚合物分子中呈无规分布。这种橡胶的配合需用较高量的硫黄和促进剂,需用炭黑补强,一般用高耐磨炉黑和中超耐磨炉黑,可填充更高用量的油/炭黑,低温柔顺性好,温度敏感性小,抗返原。

由于乳聚丁二烯橡胶门尼粘度适中,不需塑炼,加工性能好,共混性能也好,与NR, SBR等并用,显示出优良的耐屈挠、耐磨和动态力学性能,因此主要用于对耐磨和低温屈挠性要求高的橡胶制品。

## 4 BR的新品种及其发展

### 4.1 MVBR

MVBR可作为一种通用胶种而单独用于汽车轮胎和各种橡胶制品中。它在耐磨

表 7 使用 BR 的输送带覆盖胶配方 份

组 分	配 方 编 号		
	1	2	3
NR(烟胶片)	70	50	30
BR	30	50	30
SBR	0	0	40
混气槽法炭黑	15.0	21.5	22.4
高耐磨炉黑	23.9	0	0
中超耐磨炉黑	0	25	30
半补强炉黑	15	11	0
氧化锌	4	4	4
硬脂酸	2.5	3	3
石蜡	1.0	1.0	1.0
防老剂 A	1.0	0.5	0.5
防老剂 D	1.0	1.5	1.5
固体古马隆	8	12	16
50 号机油	7	0	0
促进剂 CZ	0.9	1.1	1.8
促进剂 DM	0.9	0	0
硫黄	1.8	1.4	1.8
合计	182.0	182.0	182.0

表 8 使用 BR 的电线电缆胶料配方 份

组 分	配 方 编 号	
	1	2
SBR1512	80	0
BR	0	80
高苯乙烯树脂	20	20
碳酸钙	25	25
氧化锌	10	10
硬脂酸	1	1
矿质胶	50	50
氧化铅	2	2
促进剂 TMTM	2.3	2.3
促进剂 MZ	2.5	2.5
硫黄	1.8	1.8
合计	194.6	194.6

性、滚动阻力和抗湿滑性之间具有最佳平衡,兼具有 BR 和 SBR 的优点。国外文献报道,乙烯基质量分数为 35% 的 MVBR,其玻璃化转变温度( $T_g$ )为  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ,根据 HUELS 化学公司专家的研究结果, $T_g = -70\text{ }^\circ\text{C}$  的 MVBR,其撕裂强度和抗湿滑性能良好,并具有相当于 SBR/BR(并用比为 65/35)并用胶的  $T_g$ ,表明可以用仅由丁二烯一种单体均聚制备的 BR 来代替由苯乙烯和丁二烯共聚而成的 SBR。

表 9 使用 BR 的吸引胶管配方 份

组 分	外层胶	中、内层胶
SBR 标准胶	35	0
SBR1712	30	35
BR	35	65
再生胶	40	40
高耐磨炭黑	50	60
碳酸钙	82.9	108.1
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	3.0	2.0
防老剂 A	1.0	0
防老剂 D	1.0	2.0
石蜡	1.0	1.0
古马隆树脂	6.0	5.0
30~50 号机油	28	13
松焦油	8.0	7.0
钙基脂	0	2
促进剂 M	0.8	1.2
促进剂 DM	1.0	1.4
硫黄	2.3	2.3
合计	330.0	350.0

表 10 使用 BR 的高尔夫球配方 份

组 分	缠绕高尔夫球	非缠绕高尔夫球
BR	100.0	100.0
重晶石	160.0	0
二甲基丙烯酸 丁二醇酯	0	62.5
白炭黑	0	62.5
过氧化二异丙苯	3.13	3.13
合计	263.13	228.13

注:硫化条件:  $150\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ min}$ 。

MVBR 主要可用过渡金属的络合引发体系以配位阴离子聚合来合成;同时又可用烷基锂为引发体系以阴离子聚合来合成。1973 年英国国际合成橡胶公司首先以丁基锂为引发剂,抽余油为溶剂,四氢呋喃或乙二醇二甲醚为结构调节剂,丁二烯为单体,进行溶液聚合,实现了 MVBR 的工业化。日本瑞翁公司也有工业化产品。我国在有机锂阴离子聚合合成 MVBR 方面也有系统研究,燕山石化公司研究院先后进行了小试、模试及中试研究,基本上摸清了聚合反应条件与聚合物结构、结构与性能和应用的相互关系,并与有关单位协作,在胶鞋、汽车轮胎、自行车

轮胎及杂品等方面开展了应用研究工作,成功地试制了轮胎并作了大量试验。结果表明:①MVBR 具有较好的抗湿滑性能、耐屈挠性以及耐热老化性,具有较好的透明性,适宜做成浅色制品和彩色制品,是综合性能较好的合成橡胶;②MVBR 适合轮胎生产工艺要求,它与 NR 和 BR 以适宜的比例并用制作轮胎,可使耐磨性、抗湿滑性同时得到改善,驾驶转向性较好,同目前国内生产的轮胎相比,其抗湿滑能力提高 10%左右,制动距离缩短 17%。

另外两种 MVBR 分别为复合型顺式-1,4-聚丁二烯橡胶和溶混型顺式-1,4-聚丁二烯橡胶。前者为日本产部兴产公司开发并于 1983 年工业化的新品种,它是将高熔点、高结晶状的 1,2-间规立构聚丁二烯以分散相分散于高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶连续相中而制成的,具有高效的补强性。商品牌号有 Ubepol-VCR 309 和 Ubepol-VCR 412,分别用于非轮胎制品和轮胎制品。而溶混型顺式-1,4-聚丁二烯橡胶则是用钼催化体系合成的高乙烯基聚丁二烯橡胶以分散相分散于高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的连续相中制成,是青岛化工学院与齐鲁石化公司橡胶厂联合研制开发的,目前正处于中试阶段。

#### 4.2 稀土顺丁橡胶

稀土顺丁橡胶是当代不同催化体系 BR 系列中最具特色且性能全面的品种,其线形结构度高,相对分子质量高且分布宽,除挤出流变性稍逊于镍系顺丁橡胶外,其它加工性能和硫化胶物理性能均明显占优。应用试验表明,掺用 50 份稀土顺丁橡胶的轮胎胎面胶,其里程指数和磨损指数分别比掺用 50 份镍系顺丁橡胶的对比轮胎平均高 5.6% 和 16.6%。此外,稀土顺丁橡胶在力车轮胎、自行车轮胎和输送带上的应用效果也优于镍系顺丁橡胶。

稀土顺丁橡胶的一个突出优点是其高门尼粘度的产品的合成工艺易行,借以能制得

抗湿滑性、耐疲劳性和加工性均得到改善的充油稀土顺丁橡胶。国内上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司、桦林集团有限责任公司等近 10 家轮胎企业应用稀土顺丁橡胶试制了 9.00—20 轮胎,里程试验表明,掺用 50 份充油稀土顺丁橡胶的轮胎里程指数和磨损指数与掺用镍系顺丁橡胶轮胎的相近,但前者具有良好的抗湿滑性。

我国在丁二烯的稀土催化聚合研究方面曾处于世界领先水平。早在 1962 年,中科院长春应用化学研究所就对稀土钪系催化剂进行了系统的基础研究和应用研究,又与锦州石油六厂共同开发稀土顺丁橡胶及其充油胶的生产技术,并具备了工业化基础。而从 1983 年以来,除稀土顺丁橡胶本体聚合外,溶液聚合生产技术未能得到应有的发展。然而在同一时期,西欧和前苏联则在这一领域发展迅速。德国拜耳公司法国分公司、意大利 ENI 公司均在 80 年代工业化生产了稀土顺丁橡胶及其充油胶,英国和前苏联也先后生产了稀土顺丁橡胶。显然我国在稀土顺丁橡胶的工业技术上正处于落后状态。

目前,国外稀土顺丁橡胶年生产能力已近 10 万 t。可以预测,稀土顺丁橡胶在通用 SR 中将显示出越来越重要的地位。我国稀土资源丰富,而且具有稀土顺丁橡胶合成技术优势,加快稀土顺丁橡胶及其充油胶的工业化已不容迟疑。

#### 4.3 卤化顺丁橡胶

卤化顺丁橡胶是将顺丁橡胶溶解在苯等有机溶剂中进行卤化而得的改性顺丁橡胶,常见的有氯化顺丁橡胶和溴化顺丁橡胶。前苏联对氯化顺丁橡胶进行了系统研究并已工业化。研究表明,随着氯质量分数增大,氯化顺丁橡胶的玻璃化转变温度  $T_g$  提高,拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率和撕裂强度增大,但回弹性和压缩永久变形 ( $70^\circ\text{C}$ ) 降低。当氯质量分数达到 36% 时,其  $T_g$  为  $-40^\circ\text{C}$ ,与 CR(氯质量分数为 37%) 相

同,在室温和 100 °C 温度下,其拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度均高于 CR, NBR 和 BR,但其回弹性却最低。值得一提的是, BR 经氯化改性后气密性提高,甚至超过了 IIR;同

时,阻燃性也提高了。由此可见,在我国发展氯化或溴化顺丁橡胶,用以替代或部分替代 IIR 和 CR,已是当务之急。

### 1997 年全国橡胶技术讨论会 在承德召开

中国化工学会橡胶专业委员会组织召开的 1997 年全国橡胶技术讨论会于 9 月 8 ~ 12 日在河北省承德市召开。

出席本次会议的有橡胶专业委员会委员、论文作者、相关行业的代表以及境外公司代表共计 140 余人。其中具有高级职称的 74 人,占参加会议人数的一半以上。被选入本次会议论文集的论文共 70 篇,其中大会交流报告 11 篇,小会交流报告 24 篇。

本次橡胶技术讨论会有如下特点:一是科研院所、大专院校的论文比较多,这些论文质量较高且有一定的深度;二是橡胶行业的大企业,如上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司、桦林集团有限责任公司、东风轮胎厂等都派人参加;三是废胶粉利用方面的文章比较多,是行业关心的热门话题;四是关于计算机在橡胶工业中应用的论文仍占有一定比例,说明 1996 年计算机应用专题研讨会的影响尚在。

另外,与会代表对将学术交流论文编辑成论文集表示欢迎,但同时也对其逐步实现规范化、标准化提出了要求。

橡胶专业委员会组织的综合性橡胶技术交流会和由《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部主办的全国轮胎技术研讨会都是国内影响较大的技术会议,这两次会议间隔举行,保证每年都有一次较大规模的全国橡胶技术交流。

(中国化工学会橡胶专业委员会  
曹振纲供稿)

### 中国化工学会橡胶专业委员会 五届一次会议在承德召开

1997 年全国橡胶技术讨论会暨中国化工学会橡胶专业委员会五届一次会议于 9 月 8 ~ 12 日在河北省承德市召开。

在技术讨论会开幕式上,橡胶专业委员会秘书长曹振纲受中国化工学会委托,宣布了第五届橡胶专业委员会主任委员、副主任委员、秘书长和委员名单,并做了“开拓进取,为橡胶工业科技进步做出新贡献”的工作报告。报告简要回顾了第四届橡胶专业委员会 4 年来的 7 项主要工作,工作中的一些体会以及对新一届专业委员会工作的建议。报告的主要内容是,开展学术交流是学会工作的主课题和基本功,要紧紧抓住开展学术交流这一主课题,为橡胶行业广大科技工作者提供互相交流、共同进步的机会。今后应当努力提高学术活动的质量和水平,推动行业的科技进步,抓好每年一次的国内学术交流会,赢得社会的重视与支持。

在技术交流会期间举行的专业委员会五届一次会议上,审议讨论并通过了第四届专业委员会的工作报告,并重点讨论了关于认真筹办 1999 年全国橡胶技术讨论会暨中国化工学会橡胶专业委员会成立 20 周年庆祝大会事宜。专业委员会还就进一步提高学术活动质量水平,努力开好国内学术交流会(CRC)和国际学术交流会(IRC),加强与海峡两岸和周边国家橡胶界的交流与合作等问题进行了讨论。

(中国化工学会橡胶专业委员会  
曹振纲供稿)