

橡胶配合加工技术讲座

第 4 讲 聚异戊二烯橡胶(IR)

杨宗芳

(青岛化工学院 266042)

19 世纪以来,人们不断进行着以异戊二烯为原料制造 SR 的研究。直到 50 年代末期,丁二烯系的 SR 仍占主导地位,其主要原因是:①由于 NR 主要是顺式-1,4 结构的聚异戊二烯,而由异戊二烯制得的 IR 的结构规整性比较差,这种微观结构的差异致使 IR 的质量远不如 NR;②制备异戊二烯单体的技术复杂且成本高,因而在经济上不合算。

立构规整性问题直到齐格勒-纳塔型催化剂出现以后才得以解决。自此以后,美国的固特里奇公司、费尔斯通轮胎与橡胶公司、壳牌化学公司、固特异公司以及荷兰、前苏联、意大利、法国、日本、罗马尼亚、南非和巴西等相继实现了 IR 的工业化生产。

我国从 60 年代开始开发 IR。所试制的 IR 于 1966 年曾在轮胎中进行过应用试验,轮胎里程试验结果表明:所试制 IR 的性能接近美国壳牌化学公司产品的水平,但在连续聚合中,挂胶现象比较严重。1970 年采用有机酸稀土盐三元催化体系进行了产品中试,用试制的 IR 制成轮胎进行了实际里程试验,结果表明,国产稀土 IR 的性能与日本进口的铝钛 IR 大致相同。

1 IR 的制备

1.1 异戊二烯单体的制备

异戊二烯单体的制备方法有抽提法、丙烯二聚法、异戊烯脱氢法、异丁烯-甲醛法和丙酮乙炔法。

作者简介 杨宗芳,女,32岁。讲师。1990年7月在化工部北京橡胶工业研究设计院获高分子材料专业工学硕士学位,主要研究芳纶帘线在橡胶工业中的应用。已在《合成纤维》等刊物上发表论文3篇。

1.2 催化剂体系

目前生产 IR 基本上有 4 种催化剂体系:①齐格勒型催化剂,其主要成分为三烷基铝和四氯化钛,当铝与钛的量之比约为 1:1 时活性最强;②烷基锂催化剂;③一种以 $H_2AlN(CH_3)_2$ 和 $HAIClB(CH_3)$ 等替代齐格勒型催化剂中的三烷基铝的催化体系;④有机酸稀土盐三元催化体系。

1.3 聚合工艺

将异戊二烯单体精制、脱水并脱除聚合终止剂,与溶剂、催化剂一起在聚合釜中进行聚合反应,数小时后添加聚合终止剂和防老剂,回收未反应的单体和溶剂等,最后进行洗涤、脱水、干燥,即可得到 IR。

2 结构、品种及性能

2.1 结构

(1) 微观结构

顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶与 NR 有相似的化学组成、立体结构和物理性能,是一种综合性能较好的通用 SR,也称合成 NR。

NR 与 IR 的微观结构还是有差别的:NR 的顺式结构质量分数最大,高达 0.98 以上;用齐格勒型催化剂生产的 IR,其顺式-1,4 结构的质量分数为 0.98;用锂型催化剂生产的 IR,其顺式结构的质量分数较低,为 0.92;采用三氯化钒/烷基铝作催化剂可制得反式结构 IR,其反式-1,4 结构的质量分数为 0.98。

NR 的立体规整度高,结晶性好;而 IR 的结晶性低于 NR,这种结晶性是影响 IR 未

硫化胶加工性能和硫化胶物理性能的一个因素。

(2) 分子结构

橡胶分子的相对分子质量和相对分子质量分布对其加工特性和硫化胶性能有很大影响。IR的相对分子质量和相对分子质量分布会因催化剂的种类、聚合条件等因素的不同而变化。

若采用锂型催化剂聚合,可以通过调整催化剂用量来控制聚合物的相对分子质量。采用齐格勒型催化剂可制得立体规整性较高的IR,但不能通过调整催化剂用量来控制聚合物的相对分子质量。用锂型催化剂聚合IR(Cariflex IR)的数均相对分子质量为250万,而用齐格勒型催化剂聚合IR(Ameripol SN, Natsy N和Nipol IR)的数均相对分子质量约为40万~70万。

(3) 支化及凝胶结构

和其它高分子化合物一样,IR在合成过程中不仅会产生直链状分子,也会产生部分支链,甚至还可能产生具有立体网状结构的凝胶分子。IR的支化度和凝胶结构随所用催化剂的不同而不同,如表1所示。

表1 NR和不同催化体系的IR的结构特性

性 能	NR ¹⁾	IR		
		烷基铝/ 钛	铝/ 氢/ 钛	烷基锂
门尼粘度	89	92	83	76 ²⁾
凝胶质量				
分数	0.11	0.24	0.04	0
特性粘度 ³⁾	7.60	4.10	4.36	6.97
重均相对				
分子质量	335.6万	75.2万	81.3万	120.4万
支化指数 ⁴⁾				
$g^{1/2}$	0.55	0.9~1.0	0.9~1.0	1.0~1.1

注: 1) DSR-5; 2) 门尼粘度[ML(1+4)100℃]为假门尼粘度值(试料在门尼粘度计中破碎,测得值低于实际门尼粘度值); 3) 溶剂为甲苯,温度为30℃; 4) 系由实测特性粘度与计算值($[\eta] = 1.9 \times 10^{-4} M_w^{0.745}$)的比值算出的。

支化及凝胶成分的存在会改善胶料的耐冷流性和生胶强度,有时也会使胶料的压延和挤出特性变坏,而且对硫化胶的动态性能

也有不利的影晌。IR的所谓疏松凝胶结构与NR的凝胶结构不同,使其具有特殊的加工性能及硫化胶物理性能。

NR与IR在结构上存在的差异导致两者的物理化学性能有明显差别,最突出的是IR的生胶强度明显低于NR。此外,IR的粘合性能、硫化胶的定伸应力、撕裂强度、耐割口增长性能、高温强度、耐磨性及疲劳寿命等都不如NR。IR具有较高的弹性和蠕变,但扯断永久变形较小。

2.2 品种

生产IR所用催化剂不同,所得到的产品性能及用途也不同:

(1)采用齐格勒型催化剂生产IR的公司主要有:日本瑞翁公司、日本可乐丽公司、日本异戊二烯橡胶公司、美国固特里奇化学公司(Ameripol)、美国固特异轮胎与橡胶公司(Natsy N)、法国CPS公司(Natsy N)和前苏联(CKИ)等。用此种方法得到的IR,其顺式-1,4结构的质量分数达0.98以上,主要用于制造轮胎及其它橡胶制品。

(2)采用烷基锂作催化剂生产IR的公司主要有美国壳牌化学公司(Cariflex IR)和前苏联(CKИ-JI)。用此种方法得到的IR,其顺式-1,4结构的质量分数达0.92,主要用于生产工业橡胶制品、胶鞋、食品用橡胶制品及浅色橡胶制品。

(3)我国采用稀土化合物作催化剂生产IR,其顺式-1,4结构的质量分数可达0.94,主要用于制造轮胎及其它橡胶制品。

2.3 性能

与NR相比,IR具有如下特点:

(1)IR的质量均一且纯度高,其门尼粘度、胶色、硫化速度均比较稳定;

(2)IR不必像NR那样进行预炼,塑炼时间短,混炼加工方便,因而可以节省时间,降低电力消耗;

(3)IR基本是无色透明的,适用于浅色胶料和医用橡胶制品;

(4)膨胀和收缩小;

(5)在注压或传递模压成型过程中, IR 的流动性均优于 NR, 特别是顺式结构质量分数低的 IR 表现出优异的流动性;

(6)IR 的屈服强度、拉伸强度均低于 NR, 由于 IR 的生胶强度低, 挺性差, 致使应用 IR 的轮胎坯存放时易变形, 硫化装模困难;

(7)与含等量炭黑的 NR 相比, IR 硫化胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度及硬度均较低。

3 配合

IR 与 NR 的主链分子结构是一样的, 因而在配方设计上没有本质区别。但需要注意 NR 中含有的非橡胶成分有加速硫化的作用, 以及 IR 与 NR 在分子微观结构和相对分子质量分布等方面的差异对其加工性能和硫化胶物理性能的影响。

3.1 硫化体系

IR 的硫化体系主要是硫黄硫化体系, 其耐热硫化体系也和 NR 一样, 可采用无硫硫化体系或有效硫化体系。然而, 在采用硫黄硫化体系时, IR 的硫黄用量要相应比 NR 的硫黄用量少 10% ~ 15%, 一般不高于 2.5 份, 用量过多会使硫化胶的拉伸强度迅速减小。

IR 与 NR 硫化体系的主要差别在于对促进剂的品种及用量的要求不同。由于 NR 含有的脂肪酸和蛋白质等物质在硫化中起活化作用, 而 IR 则缺少这些物质, 因此 IR 的硫化速度比 NR 慢。要获得与 NR 相同的硫化速度, IR 的促进剂用量必须相应地增加 10% ~ 20%。

实验结果表明, 不同牌号 IR 的硫化速度也略有差异, 但均比 NR 慢。要获得平坦的硫化曲线, IR 必须采用 2 种以上的促进剂并用, 且胺类促进剂比较有效。

若选用次磺酰胺类为主促进剂, 则以秋

兰姆类作第二促进剂较好; 若单独使用噻唑类促进剂, 则硫化速度慢, 应选用胍类作第二促进剂; 若选用噻唑类-秋兰姆类促进剂体系, IR 的硫化速度、硫化胶物理性能均不够理想; 厚制品的硫化时间长, 其配合与 NR 相同。

一般, IR 硫化胶的 300% 定伸应力比 NR 小, 如要得到与 NR 一样的定伸应力, 促进剂用量要增加 20%。

若 IR 与其它橡胶并用, 当 IR 的并用比例较大时, 最适宜采用促进剂 CZ, NOBS, TMTM, TMTD, TETD, ZMBT, ZDC, ZDMC, M 和 DM 等, 且要注意硫化剂和促进剂的分散, 为此应选用液体或熔点低、分散性好的促进剂或硫化剂。硫化剂和促进剂最好用 NR 或 SBR 制成母炼胶来使用; 当 NR 与 IR 并用时, 尤其需高温短时间硫化时, 要增加促进剂用量。

使用最广泛的硫化活性剂是氧化锌和硬脂酸并用体系。在透明制品配方中最好使用活性氧化锌和硬脂酸锌的并用体系。虽然硬脂酸锌盐分散性好, 但从透明性来看, 使用月桂酸更好。在纯胶配方中, 胶料硫化速度快时, 会引起喷霜, 但使用高活性促进剂可以缓解这种现象。一般, 在 IR 配方中氧化锌的用量为 5 份, 硬脂酸的用量为 2 ~ 3 份。要想进一步将 IR 的硫化速度调整到 NR 的水平, 可添加三乙醇胺(TEA)、二甘醇(DEG)、聚乙二醇(PEG)、促进剂 H 等活性剂和促进剂 TMTD, TS, D, DT 等助促进剂。在白色配方中采用上述方法同样也是有效的, 唯有纯胶配方的硫化速度最慢。

当 NR 中并用的 IR 比例低于 50% 时, 几乎就没有必要调整硫化体系。

3.2 补强填充体系

NR 的填充剂一般均适用于 IR。各种炭黑对 IR 性能的影响与对 NR 的影响大体相同。采用相同的炭黑配方时, IR 硫化胶的拉伸强度、定伸应力和硬度均比 NR 小。炉黑

能加快硫化速度,但易焦烧,使用炉黑时最好使用次磺酰胺类迟效性促进剂。热裂法炭黑与高耐磨炭黑不同,硫化的活化作用较低。一般炭黑填充量为30~50份。

用白色补强填充剂时,IR的定伸应力明显地低于NR,这可认为是由于IR与NR对白色填充剂亲合性不同的缘故。白炭黑补强IR的硬度增大,还会产生粘辊现象。硅酸钙和硅酸铝在IR中经常使用,即使硅酸钙的用量较大,胶料粘度也不会大幅度提高。软质陶土和碳酸钙填充的IR与相同配合的NR比较,硫化胶物理性能较低。白炭黑和滑石粉并用时,IR的工艺性能也比较好。两种填充剂并用时必须考虑到填充剂的pH值对胶料硫化速度的影响。

由于IR无色且透明,故多被应用于透明配方。在透明配方中,NR使用碳酸镁作填充剂,而IR采用碳酸镁与水合硅酸盐类物质并用,可获得透明性比NR制品更好的橡胶制品。

3.3 防护体系

IR是双烯烃化合物,而NR则含有部分非橡胶烃物质,这些物质具有一定的防老化作用,因此,IR的耐老化性能比NR差。一般,通用防老剂、防臭氧剂都适用于IR,其中以仲胺类防老剂最为有效,在浅色橡胶制品中多使用酚类防老剂。在实际使用时应根据产品性能要求选用适宜的防老剂品种和用量。

3.4 其它配合剂

IR与NR使用同样的软化剂。而IR的混炼性能好,若与NR使用同量的软化剂,其表观粘度大幅度下降,特别是过炼时成型性能差,还可能产生冷流,因此其软化剂用量宜少些为好。

适用于NR的增粘剂也同样适用于IR,但由于IR过炼后会产生粘辊现象,因此其用量也必须严格控制。

IR在混炼时生热小,不易焦烧,一般不

需要加防焦剂。

4 加工工艺

4.1 塑炼

由于IR的相对分子质量比NR小,门尼粘度也低,因而IR的塑炼不需要专用设备,采用普通开炼机或密炼机即可。

低顺式IR的机械塑炼效果不好,故一般使用塑解剂塑炼,且塑炼时必须使塑解剂充分塑化,否则聚合物会由于缺乏粘性而成为碎块,使填充剂的分散性变坏,胶料不能成片,加工性能变差,混炼胶质量下降。

在薄通时,低顺式IR不能顺利地通过辊筒,往往是薄薄地包在前后两个辊筒上,此时通过调整前后辊筒的温差(将后辊温度提高5~10℃),就可使塑炼胶包在前辊上。低顺式IR在辊筒上形成连续的且表面有光泽的胶片所需的时间要比高顺式IR长3~5 min。

用开炼机塑炼高顺式IR与NR基本相同,但薄通所需时间及所消耗的功率有所不同。由于高顺式IR的塑性本来就接近已塑炼过的NR,因此在密炼机中塑炼时,在一段混炼中,当整包胶投入密炼机30~60 s后,即可进行加料混炼。

4.2 混炼

IR的混炼方法与NR非常相近,而高顺式IR与低顺式IR混炼效果不同。

若采用开炼机进行混炼,高顺式IR可以沿用NR的混炼方法,辊温为50~70℃,加工性能最好。为使硫磺分散均匀,一般在混炼初期,即趁橡胶尚未充分变软时加入硫磺。此外IR的配合剂比NR的配合剂易混入,因此混炼时间可稍有缩短。而过炼时,随着胶料的粘性提高,其挺性下降,故容易粘辊,特别是在大量填充白色填料时,就更为明显。为此要在缩短混炼时间的同时提高辊温。

(未完待续)