

橡胶配合加工技术讲座

第 5 讲 基橡胶(IIR)

肖建斌

(青岛化工学院 266042)

在已知的橡胶中,丁基橡胶(IIR)气密性能非常突出,是制作内胎的一种理想胶型。此外,它还具有优良的耐热、耐老化、耐臭氧、耐溶剂、电绝缘、减震及低吸水等性能,广泛用于内胎、水胎、硫化胶囊、电线电缆以及防水卷材等方面。因此,IIR在SR中占有特殊地位。目前国外已工业化生产IIR的国家有美国、英国、法国、加拿大、比利时、日本和俄罗斯等。

1 制造

IIR是一种线形无凝胶共聚物(即无支链,未硫化胶无交联),它是由异丁烯与少量异戊二烯采用离子型聚合法生产的,聚合反应如图1所示。

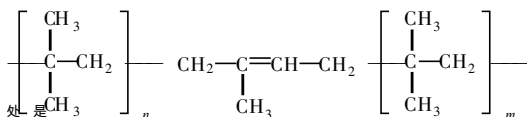
IIR的聚合是将异丁烯和异戊二烯溶于氯甲烷中,与溶于氯甲烷的三氯化铝催化剂混合,在 -96°C 的温度下进行反应,生成的IIR胶浆通过一个装有热水的闪蒸罐蒸发除去未反应的单体和氯甲烷,然后挤压脱水、干燥即得成品,干胶经过称量质量后进行包装,再入库。

2 结构与性质

2.1 结构

IIR的分子结构为规整的线形结构,分子链的主要部分是聚异丁烯,聚异戊二烯的链节只占 $0.6\%\sim 3.0\%$ 。异丁烯以头-尾相

连,而异戊二烯是1,4结合。其结构如下:



IIR一般是按不饱和度(异戊二烯质量分数)和门尼粘度(与相对分子质量有关)的大小进行分类,前者影响硫化速度和硫化胶的物理性能,后者影响塑性值。IIR的分类、用途及国外主要牌号对照见表1。

2.2 性质

2.2.1 一般物理性质

外观 黄白色粘弹性固体,冷流动性大;相对分子质量 20万~40万;相对密度 0.92;灰分质量分数 0.003~0.005;挥发分质量分数 0.001~0.003;稳定剂质量分数 0.001~0.0045;门尼粘度 $[\text{ML}(1+8)100^{\circ}\text{C}]$ $45\pm 5, 65\pm 5$ 和 75 ± 5 。

2.2.2 主要物理性能

(1) IIR的优点

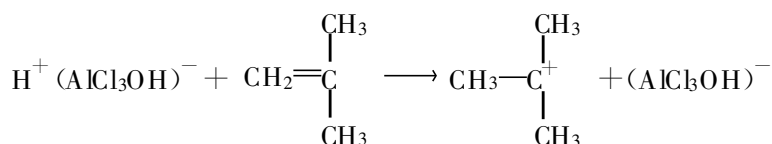
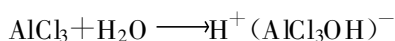
①透气性

IIR的透气性在烃类橡胶中是最低的。在 40°C 时,IIR的透气率约为NR的 $1/20$,BR的 $1/76$,SBR的 $1/8$,EPR的 $1/13$ 。随着温度的升高,透气率的差别越来越小,但是在较高温度下,差别仍很大。

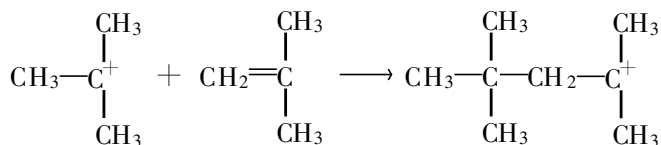
②耐热性

由于IIR的化学不饱和度低,且聚异丁烯链不活泼,因此IIR的耐热性和抗氧化性能均优于其它通用橡胶。采用耐热性的胶料配方,它的最高使用(间歇使用)温度可达 180°C ,在高温及长期老化后拉伸性能的变

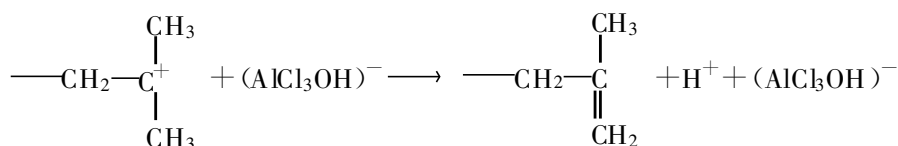
链引发



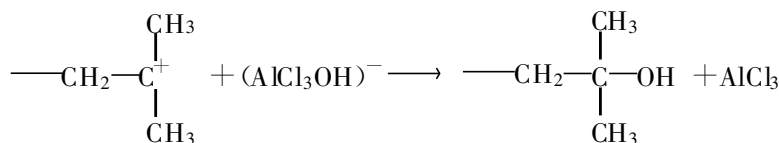
链增长



链终止



或



异戊二烯加成

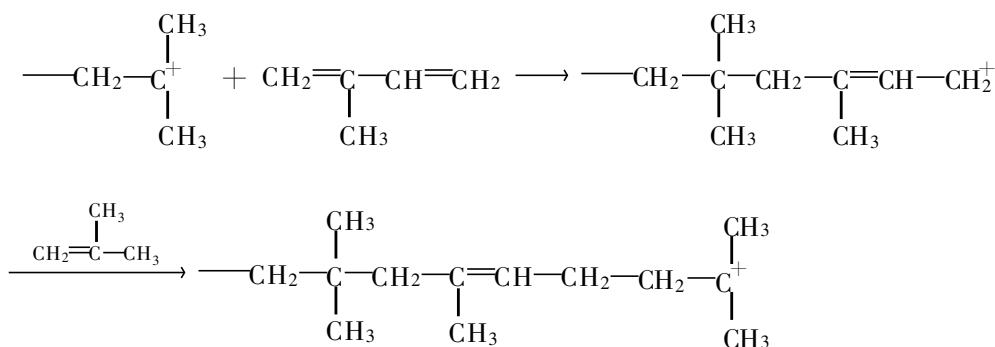


图1 异丁烯与异戊二烯的共聚反应

化很小,这就大大延长了制品的使用寿命。如用树脂硫化的 IIR 水胎,其寿命可达 600 次以上。

③耐候性

IIR 的耐候性能特别好,长期暴露在阳光和空气中,它的性能变化很小。特别是抗臭氧性能比 NR 高 10 倍以上。

④耐酸、碱和耐极性溶剂性能

IIR 的耐酸、碱性能很强,在醇、酮及酯

等极性溶剂中溶胀很小,但不耐烃类溶剂,在脂肪烃溶剂中膨胀较快。

⑤电性能

IIR 的电绝缘和耐电晕性能比一般 SR 好,体积电阻率可达 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

⑥减震性能

IIR 在 $-30 \sim 50^\circ\text{C}$ 的温度范围内,具有良好的减震性能;在玻璃化温度 (-73°C) 下仍具有屈挠性。

表 1 IIR 的分类、用途及国外主要牌号对照

不饱和度/ %	门尼粘度	防老剂 类型	加拿大 宝兰山	美国 Eniay	英国 埃克森	日本 JSR	法国 Soca	美国 Petro- Tex	美国 Bucar	主要用途
0.6~1.0	41~45	污染型	100	035	035	035	S04	D5	1000S	高压或中压电线电缆
		非污染型	—	065	065	—	N04	D5N5	1000NS	绝缘胶、薄膜食品包装材料
	51~60	非污染型	111	—	—	—	—	—	—	
	61~70	污染型	101	—	—	—	—	—	—	
		非污染型	102	077	—	—	—	—	—	
	71~80	非污染型	—	—	078	—	—	—	—	
1.1~1.5	41~50	污染型	200	150	150	—	S14	—	—	模型工业制品、防护制品、中压电线电缆绝缘胶
		非污染型	—	165	165	—	N14	—	—	
1.6~2.0	41~50	污染型	300	215	215	218	S24	—	—	内胎、模型与挤出制品、胶布制品、衬里、密封条、电线电缆包覆胶、耐油脂家庭用品
		非污染型	301	265	265	268	—	—	—	
	51~60		101-3	—	—	—	—	—	—	
	61~70	污染型	—	217	217	—	S26	—	—	
		非污染型	—	267	267	—	—	—	—	
	71~80	污染型	—	218	218	—	S27	F8	5000S	
2.1~2.5	41~50	污染型	400	325	325	—	S34	G5	6000S	模型与挤出制品、耐热输送带、蒸汽胶管、汽车散热器胶管、减震制品、硫化水胎
		非污染型	402	365	365	365	N34	G5NS	6000NS	
	71~80	非污染型	450	—	—	—	—	—	—	
2.6~3.3	41~50	污染型	500	—	—	—	—	—	—	模型制品(垫带、缓冲器)、胶管、输送带
		非污染型	600	—	—	—	—	—	—	

⑦吸水性

IIR 的水渗透率极低, 在一般温度下耐水性性能优异, 在常温下的吸水速率比其它橡胶低很多。

⑧耐寒性

IIR 不易发生低温结晶, 耐寒性能较好, 玻璃化温度 T_g 和脆性温度 T_b 仅次于 BR, IR 和 NR。

(2)IIR 的缺点

①内摩擦大, 在高速的周期性应变中滞后损失大、生热大。

②回弹值比其它橡胶低很多。

③硫化速度慢, 需要高温或长时间硫化。

④自粘性和互粘性差。

⑤相容性差, 与 NR 和其它通用橡胶的相容性差, 不宜并用, 仅能与 EPR 和 PE 并用。

⑥与填充剂的相互作用差, 不能获得良

好的补强效果。因此炭黑对 IIR 的补强效果较小, 填充炭黑母炼胶需要进行热处理, 这样才能提高硫化胶的拉伸性能、弹性、耐磨性和介电性能等。

(3)IIR 的特性与不饱和度和门尼粘度直接相关。随着橡胶不饱和度的增大, 其特性变化如下:

①橡胶的交联度增大, 硫化速度相应加快。

②硫化程度充分, 但耐化学药品性能逐渐下降。

③耐臭氧性能下降。

④电绝缘性能降低。

⑤粘合性和相容性得到改善。

⑥定伸应力和硬度逐渐增大。

3 配合

选用 IIR 时主要是根据它的物理性能、

硫化速度和加工性质来确定。为了达到理想的性能, 还需要考虑硫化体系、补强填充体系、增塑剂、防护体系和加工助剂。

3. 1 硫化体系

典型硫化体系用量、特点及用途见表 2。

表 2 典型硫化体系用量、特点及用途

硫化体系	配 方		特 点	用 途
硫黄-促进剂	硫黄	2	焦烧安全性良好, 硫化速度适当; 适用范围广, 成本低	广泛用于轮胎内胎和大部分橡胶制品
	促进剂 TM TD	1. 5		
	促进剂 DM	1. 0		
硫黄-超促进剂	硫黄	2	硫化速度快, 焦烧安全性适当; 物 理性能好; 抗硫化返原性好	
	促进剂 TDED C	1. 5		
	促进剂 DM	1. 0		
硫黄给予体	硫化剂 DT DM	2	抗压缩变形及耐热性能好; 硫化速 度较慢	
	促进剂 TM TD	2		
醌肟	对醌二肟	1. 5	硫化速度较快, 易焦烧; 电性能和 耐老化性能良好	用于连续硫化电缆和自然硫化胶浆
	促进剂 DM	4		
	四氧化三铅	5		
树脂	溴化羟甲基苯酚树脂	12	耐热老化、耐过热蒸汽和抗压缩变 形性能优异	常用于硫化胶囊和水胎
	氧化锌	5		
	或羟甲基苯酚树脂	12		
	氯化亚锡	4		

多硫键或单硫键, 一般硫黄用量为 1 ~ 2 份。不饱和度高的 IIR 硫化比较容易。

用硫黄硫化 IIR 时, 最常用的促进剂是秋兰姆类促进剂, 且常与噻唑类促进剂并用; 而最适合的并用体系是 60% 的二硫化四甲基秋兰姆和 40% 的 2-巯基苯并噻唑并用, 该体系可用二硫代氨基甲酸盐进一步活化, 加入氧化锌和硬脂酸也可改善硫化性能。这是 IIR 常用的硫化体系, 它适用于耐热温度为 100 ~ 140 ℃ 的各种橡胶制品。

3. 1. 2 醌肟硫化体系

双键少的 IIR 与硫黄反应困难, 而用对苯醌二肟硫化就比较容易。当双键增加时, 用对苯醌二肟交联速度也随之提高。硫化时, 对苯醌二肟或二苯甲酰基对醌二肟用四氧化三铅作促进剂, 同时配用硫黄以提高硫化程度。

四氧化三铅对胶料有污染性, 制作浅色制品时, 可用等量的促进剂 DM 替代。用对

3. 1. 1 硫黄硫化体系

IIR 是一种低不饱和橡胶。IIR 的硫化比 NR 和 SBR 困难得多, 因此硫化体系应选用高效促进剂, 且要求高温长时间硫化。硫化时, 硫黄在异戊二烯分子上进行交联形成

醌二肟交联时, 也可加入氧化锌, 该体系硫化速度快, 并可提高制品的耐热性和耐臭氧性, 但胶料易焦烧, 需要加入防焦剂, 而以十八烷基胺防焦效果较好。

醌肟硫化制品使用温度可达 150 ℃, 适用于电线、电缆和化工衬里等。

3. 1. 3 树脂硫化体系

树脂硫化体系可用叔丁基酚醛树脂或叔辛基酚醛树脂和溴化羟甲基苯酚树脂。前者必须以 CR、CIIR、氯磺化聚乙烯等作硫化助剂, 而后者因含卤素而不需要卤化聚合物作硫化助剂。IIR 采用树脂硫化, 形成牢固的 —C—C— 交联, 几乎不发生硫化返原现象, 具有很高的耐热性和良好的物理性能, 其硫化制品使用温度可达 150 ~ 170 ℃。缺点是硫化速度较慢且要求有较高的硫化温度, 树脂用量为 8 ~ 12 份。随着 IIR 不饱和度的增大, 树脂用量可适当减小。

(未完待续)