

液体聚异戊二烯橡胶的研究进展

李传清, 贺小进*

(中国石化北京北化院 燕山分院, 北京 102500)

摘要:介绍液体聚异戊二烯橡胶(LIR)的发展现状、合成、应用及其干燥设备。与芳烃油相比, LIR 作为增塑剂能够改善橡胶的加工性能, 提高胶料的物理性能、耐屈挠疲劳性能和耐热氧化性能, 利于环保。目前国内 LIR 中试产品性能已达到国外同类产品水平。

关键词:液体聚异戊二烯橡胶; 合成; 应用; 增塑剂; 干燥设备

中图分类号: TQ333.3 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)05-0313-04

液体橡胶常温下具有流动性, 可浇注和注射成型, 加工设备简单, 施工方便, 具有合成橡胶的特性。液体橡胶可直接制造密封胶、胶粘剂等液状产品, 不需复杂加工设备, 可连续生产, 节约投资, 提高生产效率, 减轻环境污染, 产品质量均一。液体橡胶可用作橡胶加工助剂、塑料增韧剂、电子灌封剂和沥青改性剂。世界液体橡胶发展已有 80 多年历史, 1923 年 H. V. Hardman 将天然橡胶(NR)解聚成相对分子质量为 1 万~10 万的油状和膏状物, 1943 年出现了最早的合成液体橡胶, 目前世界上液体橡胶牌号已达百余种, 年产量为 30 万~40 万 t。中国石油兰州石化分公司石油化工研究院(简称兰州石化研究院)从 20 世纪 60 年代着手研发液体橡胶, 并成功生产出带官能团的液体聚丁二烯橡胶, 90 年代中国石油锦州石化分公司和中国石化北京燕山石化分公司分别建成千吨级液体聚丁二烯橡胶生产装置。

液体橡胶按结构分有二烯烃类均聚物、共聚物与聚烯烃类等, 按合成方法分有自由基聚合、阴离子聚合、配位聚合、高聚物降解及链端化学转化法等, 从外观上分为油状、稠状、蜜状、膏状及蜡状, 其相对分子质量为 500~5 000 乃至 10 000~50 000。

液体聚异戊二烯橡胶(LIR)由锂系阴离子活

性聚合而成, 玻璃化温度(T_g)为 $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$, 是一种无色无味粘稠性透明液体, 其结构可随意调整, 制品颜色浅、几乎无杂质、流动性好, 可用于一些对纯度要求较高的场合。除具有普通液体橡胶的性能外, 由于 LIR 链节结构与 NR 相同, 因此 LIR 更适合作为橡胶增塑剂或软化剂。传统橡胶加工过程中常用芳烃类低分子油作增塑剂或软化剂, 这些增塑剂不仅会减小硫化胶的定伸应力、拉伸强度等, 而且在高温下易挥发, 多数具有污染性, 在使用过程中易迁移到制品表面或被溶剂抽出, 导致制品体积收缩、变形而影响使用寿命, 还会对环境造成污染^[1]。随着人们环保意识的加强, 世界各国对环保要求越来越高。欧盟 REACH 法规要求 2010 年后出口到欧盟的橡胶制品中不能含对人体有害的芳烃类物质, 而我国目前轮胎加工过程中使用的增塑剂大多含有芳烃, 这些物质会随着轮胎磨损与橡胶颗粒一起进入大气而对环境造成污染, 进而对我国轮胎出口业造成很大冲击。LIR 是一种相对分子质量较低的液体聚合物, 可替代低分子油类作为橡胶增塑剂或软化剂。LIR 在硫化过程中与 NR 等非极性橡胶产生交联而使硫化胶获得优良的物理性能和化学稳定性, 这种增塑剂不迁移、不挥发, 也不会被溶剂抽出, 制品不产生收缩、变形、污染等现象。同时 LIR 还能节省混炼能耗, 提高挤出效率和挤出物尺寸稳定性, 改善挤出和压延胶料的表面质量, 改善未硫化胶片的粘性。与芳烃油相比, LIR 增塑 NR/顺丁橡胶(BR)体系的压缩疲劳温升和压缩永久

作者简介:李传清(1966—), 男, 湖南澧县人, 中国石化北京北化院燕山分院高级工程师, 硕士, 主要从事高分子材料合成与高分子化工的研究。

* 通信联系人

变形较低,滚动阻力较小,有利于轮胎节能^[2]。因此开展 LIR 研究具有非常重要的意义。

1 国内外发展现状

日本可乐丽公司是最早开展 LIR 研发并唯一实现产业化的厂家,其年产量超过 5 000 t,售价为 5 000~7 000 美元·t⁻¹。除 LIR 外,该公司还生产其衍生物,如异戊二烯与丁二烯共聚物、改性 LIR 等,这些产品已广泛应用于轮胎、电线电缆、密封条、胶管、粘合剂、沥青改性和润滑油添加剂等产品中。目前国内已有日本可乐丽公司的 LIR 销售,部分产品已开始应用,效果良好,尤其是在轮胎三角胶和胎肩胶中的应用效果显著。刘立等^[3]研究发现,LIR 等量部分替代 NR 应用于轿车轮胎三角胶中可降低橡胶门尼粘度、提高炭黑分散性,节省混炼能耗、改善挤出成型和粘合工艺性能,减少轮胎窝气现象,提高成品轮胎合格率,现已在轮胎三角胶中大量使用。厦门正新橡胶工业有限公司、青岛黄海橡胶股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司也有使用,但由于国外产品价格昂贵,因此尚未大量使用。

我国 LIR 合成工业起步较晚,中国石化北京北化院燕山分院(简称燕山分院)2009 年完成了 LIR 的模式及中试合成研究,并在轮胎胎肩胶和三角胶中进行了试用,其结构及性能均达到国外同类样品水平。随着国内该项技术的开发成功,LIR 价格将会有一定幅度降低,产品竞争力将会进一步加强,使用范围也将更加广泛。目前国内 LIR 用量约为 2 000 t·a⁻¹,完全依赖进口。预计未来几年我国 LIR 用量将会有较大幅度的增加,达到 5 000 t·a⁻¹,并逐渐替代或部分替代传统增塑剂。华南理工大学在 LIR 用作硫化胶增塑剂方面做了大量的研究工作,取得了较好的效果^[2,4-8]。

2 LIR 的合成及应用

日本可乐丽公司生产的 LIR 是一种粘性液体橡胶,可用于溶剂型和热熔型粘合剂、密封胶及各种橡胶制品,其不仅是优良的增塑剂,能显著提高制品的持久粘性、耐热性能和附着力,而且是优良的沥青改性剂,还可用于合成润滑油。在橡胶

加工过程中 LIR 可作为反应性增塑剂和软化剂,在硫化过程中与硫黄或过氧化物进行共硫化,改进橡胶的加工性能,提高低硬度橡胶制品的物理性能。当 LIR 与白炭黑或粘土并用时可改进胶料物理性能,还可改进胶料与金属材料、玻璃材料间的粘合力。当 LIR 与 NR、异戊橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)、丁苯橡胶(SBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)等共硫化时,在制品中无迁移且制品在溶剂中无抽出,提高了制品耐老化和耐化学性能,可广泛应用于轮胎、电线电缆、胶管、密封件、印刷和纺织胶辊、胶鞋等橡胶制品中,还可用作粘合剂、密封胶、室温固化制品、聚氨酯材料改性剂、涂胶制品、沥青改性剂、润滑油添加剂等。

日本可乐丽公司生产的 LIR-50 对橡胶性能的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出,适量的 LIR 可以改善胶料的加工性能,且对物理性能未产生不良影响。

表 1 LIR-50 对橡胶性能的影响¹⁾

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
NR	100	90	100
LIR-50	0	10	10
高结构中超耐磨炭黑	90	90	90
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂 810NA	1	1	1
硫黄	5	5	5
促进剂 CS	1.5	1.5	1.65
加工性能 ²⁾	不好	好	优秀
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	150	133	127
硫化胶性能 ³⁾			
邵尔 A 型硬度/度	85	87	85

注:1)相关资料来自日本可乐丽公司;2)肉眼观察;3)硫化条件为 120 ℃×20 min。

2.1 LIR 的合成

孙强强等^[9]采用保护基团引发剂(CH₃)₃CSi(CH₃)₂OCH₂CH₂Li合成了锂系异戊橡胶,聚合物相对分子质量可以调节,制得的异戊二烯聚合物中 1,4-结构质量分数达到 0.915。杨性坤等^[10]研究了在温度 20~50 ℃下,以环己烷为溶剂、*n*-BuLi 为引发剂、二氧六环(DOX)为极性添加剂的异戊二烯阴离子聚合产物的微观结构。结果表明:聚异戊二烯的 3,4-结构质量分数

随着温度升高而减小,同一温度下,随着 DOX 用量增大而增大;随着 DOX 用量的减小或温度升高,1,4-结构质量分数均增大。当 DOX 与 *n*-Bu-Li 摩尔比小于 10、温度为 50 °C 时,1,4-结构质量分数很容易达到 0.9 以上。程珏等^[11-12]研究了以环己烷为溶剂、正丁基锂为引发剂合成的异戊二烯阴离子聚合物微观结构随着四氢呋喃极性调节剂用量的变化情况。结果表明:聚合反应温度为 20~30 °C 时,异戊二烯在非极性溶剂中聚合时所得产物的 3,4-结构质量分数较小,仅为 0.05~0.08,1,4-结构质量分数为 0.92~0.95。Yoshizawa Tamae 等^[13]采用正丁基锂作引发剂、二甲苯作溶剂制得聚异戊二烯,其顺式 1,4-结构质量分数为 0.71,相对分子质量为 116 200,相对分子质量分布指数为 1.46。Ruediger A. H. Strecker^[14]以仲丁基锂和间-二乙烯基苯在冰浴中反应制得聚合引发剂,采用甲苯或庚烷作溶剂,聚合反应在绝热条件下进行,制得聚异戊二烯的顺式 1,4-结构质量分数为 0.724,反式 1,4-结构质量分数为 0.226,3,4-结构质量分数为 0.049。

2.2 LIR 的应用

2.2.1 橡胶工业

添加 LIR 可改善固体橡胶的加工性能,改进拉伸强度和压缩永久变形,提高撕裂强度,但拉伸伸长率减小。在全钢子午线轮胎胎面基部胶中使用 LIR-50,混炼胶的工艺性能明显改善、加工性能较好,硫化胶的 IRHD 硬度和定伸应力减小、回弹值增大,耐屈挠疲劳性能、耐热氧老化性能和动态性能明显提高。LIR-50 可等量替代酚醛类增粘树脂用于提高粘合强度且不影响其他性能。

2.2.2 粘合剂

粘合剂是 LIR 最早也最适宜的用途,其特点是不使用溶剂,可在常温常压下使用。可用于异种橡胶间的粘合及橡胶制品的修补。

2.2.3 密封材料

密封和嵌缝材料是 LIR 独特应用领域之一。常用于汽车和建筑方面,大多是在室外使用。二烯类液体橡胶具有良好的粘合、耐水和耐热性能。

2.2.4 电绝缘材料

电绝缘材料特别是封装和反浸材料过去广泛使用环氧树脂,但因其耐冷热周期性变化、耐冲

击性方面存在问题,美国目前正在转用二烯类液体橡胶作为电绝缘材料,日本也有向这方面转化的趋势。

2.2.5 树脂改性材料

LIR 用作树脂改性材料已经实用化,常用于改进 PVC 树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂以及聚氨酯树脂的性能,可使用的胶种为丁腈型、端羟基系、马来酸衍生物以及端羟基系液体橡胶。聚氨酯树脂中加入端羟基二烯类液体橡胶后可改进其低温脆性、拉断永久变形和水解性等。

2.2.6 汽车工业

为提高汽车安全性能,欧美部分汽车装设了吸收冲击的橡胶制保险杠,分别采用 EPDM、聚氨酯进行注射成型,但其包括模型在内的设备投资以及低温下的吸收冲击性能问题还有待研究解决。二烯类液体橡胶在寒冷地区(-30 °C)仍有吸收冲击的效果。

2.2.7 增塑剂

国内对 LIR 用作橡胶增塑剂进行了研究,并与芳烃油进行了对比,其中以华南理工大学为典型代表。与芳烃油相比,LIR 增塑 NR/BR 体系可提高硫化胶硬度、定伸应力、拉伸强度及耐屈挠疲劳性能,降低硫化胶压缩疲劳温升和永久变形,减小滚动阻力,改善产品外观^[2,4,6-7]。

3 液体橡胶的干燥

液体橡胶干燥工艺是液体橡胶生产过程中非常重要的环节,它涉及到产品的外观、性能及生产能耗。以前液体橡胶干燥采用搅拌釜干燥器,它干燥时间长、效率低,且影响产品性能,后来发展为薄膜蒸发器(又称瞬间蒸发器),其传热效果好、蒸发效率高、停留时间短,而且还可减缓液体橡胶在干燥过程中的化学反应,延缓胶料老化,是当今常用的蒸发装置。兰州石化研究院和甘肃新力建筑安装工程有限责任公司对液体橡胶的干燥进行了研究,采用液体聚丁二烯橡胶和液体丁腈橡胶,干燥设备为薄膜蒸发器,分别考察了刮板线速度、进料速度、胶浆含水量、加热温度及系统真空度等对干燥效率的影响。扩试结果表明,薄膜干燥器用于液体橡胶干燥,试验重现性好,工艺稳定,产品质量合格,可满足工业化生产的要求^[15-17]。

4 建议

随着我国汽车工业的高速发展及对环保要求的更加严格,预计未来几年我国 LIR 用量将较大幅度地增加,并逐渐部分或完全替代传统增塑剂。同时随着我国乙烯改扩建装置陆续投入使用,国产 C_5 (包括异戊二烯) 资源将更加丰富, C_5 综合利用将被提到议事日程,因此目前我国开展异戊二烯综合利用尤其是 LIR 合成具有重大的现实意义。燕山分院目前已完成了 LIR 模试及中试合成研究,合成样品与日本可乐丽公司 LIR-50 和 LIR-30 结构相当,技术基本具备工业放大条件。国内企业若想尽快实现 LIR 产业化并成功替代国外产品,必须做到以下两点:一是要降低 LIR 成本,使国内橡胶加工企业用得起并愿意使用 LIR;二是要加大市场开发力度,与橡胶加工研究单位及橡胶加工厂家紧密联合共同开发 LIR 应用。

参考文献:

- [1] 尹国杰,杨阳,王小萍,等. LIR 对 NR/BR 混炼胶加工性能的影响[J]. 橡胶工业,2006,53(6):325-330.
- [2] 杨阳,尹国杰,王小萍,等. LIR-50 对 NR/BR 胶料混炼特性和力学性能的影响[J]. 弹性体,2005,15(5):47-50.
- [3] 刘立,项蝉,任福君. 液体聚异戊二烯橡胶在轿车轮胎三角胶中的应用[J]. 轮胎工业,2007,27(7):412-416.
- [4] 王万勋,陈勇军,朱立新,等. 液体聚异戊二烯对天然橡胶/聚丁二烯橡胶硫化胶微观结构和性能的影响[J]. 合成橡胶工

业,2006,29(3):211-214.

- [5] 杜明亮,贾志欣,郭宝春,等. 液体聚异戊二烯橡胶动态流变性能的研究[J]. 橡胶工业,2006,53(7):389-392.
- [6] 尹国杰,杨阳,王小萍,等. LIR 对 NR/BR 混炼胶加工性能的影响[J]. 橡胶工业,2005,52(6):325-330.
- [7] 陈勇军,王万勋,朱立新,等. 反应性增塑剂 LIR 对 NR/BR 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2006,53(5):279-283.
- [8] 贾志欣,杜明亮,郭宝春,等. 液体聚异戊二烯橡胶的结构表征[J]. 合成材料老化与应用,2005,34(4):23-26.
- [9] 孙强强,鲁在君,张林,等. 高 1,4-结构含量的端羟基聚异戊二烯遥爪聚合物的合成[J]. 化学学报,2008(1):117-120.
- [10] 杨性坤,程珏,严自力,等. 二氧六环调节聚异戊二烯微观结构的研究[J]. 石油化工,2000,29(11):845-848.
- [11] 程珏,何辰辰,金关泰. 异戊二烯阴离子聚合机理的研究[J]. 弹性体,1998,8(2):12-16.
- [12] 程珏,何辰辰,金关泰. 异戊二烯/THF 负离子聚合产物的微观结构[J]. 合成橡胶工业,1998,21(2):88-91.
- [13] Yoshizawa Tamae, Otsuka Kiyoto, Nagata Shiro, et al. Method of Producing a Cyclized Polydiene[P]. USA:USP 4 678 841,1987-07-07.
- [14] Strecker Ruediger A H. Organo-dilithium Initiator for Anionic Polymerization, a Novel Polyisoprene, and Processes for Production Thereof[P]. USA:USP 3 862 251,1975-01-21.
- [15] 邹霞萍,顾伟,汤国平. 薄膜蒸发器在 ED 橡胶干燥中的应用[J]. 甘肃科技,2003,19(11):42-44.
- [16] 段玲. 薄膜蒸发器在液体橡胶干燥中的应用[J]. 甘肃科技,2004,20(10):99-103.
- [17] 罗延龄,薛丹敏. 薄膜蒸发器在液体橡胶干燥中的应用[J]. 化工科技,2000,8(5):9-12.

第 6 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

一种高温硫化硅橡胶及其快速制备方法

中图分类号:TQ333.93 文献标志码:D

由重庆大学申请的专利(公开号 CN 101775218A,公开日期 2010-07-14)“一种高温硫化硅橡胶及其快速制备方法”,涉及的高温硫化硅橡胶配方为:甲基乙烯基硅橡胶 100,气相法白炭黑 30,水化硅酸钙粉体 30,2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷 1.2,羟基硅油 10。其中水化硅酸钙粉体是以石英砂为硅质材料、生石灰为钙质材料,钙硅摩尔比为 1:1,水固比为 (5~6):1,经动态水热合成、干燥而得的白色粉体。该发明将水化硅酸钙粉体作为高温硫化硅橡胶的填料部分替代气相法白炭黑,可以促进硫化,缩短硫化时间。此外,水化硅酸钙粉体有一定的补强作用,还可以除去硫化剂分解产生的物质,从

而免去二次硫化工艺。

(本刊编辑部 赵敏)

一种橡胶电缆绝缘材料及其制造方法

中图分类号:TQ333.4;TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由佛山市顺德区凯华电器实业有限公司申请的专利(公开号 CN 101768311A,公开日期 2010-07-07)“一种橡胶电缆绝缘材料及其制造方法”,涉及的橡胶电缆绝缘材料配方为:三元乙丙橡胶 100,填充剂 80~120,橡胶软化油 2~5,稳定剂 4~8,活性剂 5~10,润滑剂 2~5,偶联剂 3~5,防老剂 2~5,交联助剂 2~5,过氧化物交联剂 2~5。该橡胶电缆绝缘材料多环芳香烃含量低,环保性能好,安全性强。

(本刊编辑部 赵敏)