

丁基橡胶和卤化丁基橡胶在非 轮胎制品中的应用

N. Harmsworth 著 王名东译 涂学忠校

摘要 丁基橡胶是由异丁烯和少量异戊二烯合成的共聚物。引入异戊二烯是为硫黄和其它硫化剂硫化橡胶时,能有反应所需的双键。丁基橡胶的硫化胶具有低透气性和高减震性,而且对于热、臭氧和化学药品具有良好的抗耐性。与一般的丁基橡胶相比,卤化改性的丁基橡胶,无论是氯化丁基橡胶还是溴化丁基橡胶,其硫化反应速度和交联灵活性都会有大幅度的提高,且与通用橡胶有良好的相容性,粘合性能也能得以改善。丁基橡胶,特别是卤化丁基橡胶的优异性能和多方面的适应性,大大地拓展了该胶种在轮胎和非轮胎制品中的应用范围:轮胎内胎和气密层、轮胎硫化胶囊和水胎、医用橡胶密封、化工设备衬里、防护服装和防护用品、空调器胶管、管道缠绕带、汽车车身支座缓冲胶垫和缓冲器、电容器密封、模压制品和耐热输送带。本文仅限于讨论丁基橡胶和卤化丁基橡胶在非轮胎制品中的应用。

丁基橡胶(异丁烯-异戊二烯共聚物,即2-甲基-1-丙烯与2-甲基-1,3-丁二烯共聚物)是使用三氯化铝作催化剂将异丁烯与1%—3%的异戊二烯在-100℃下共聚制备的。

不同牌号的丁基橡胶主要通过分子量(门尼粘度)和摩尔不饱和度即异戊二烯的含量来区分。卤化丁基橡胶则主要通过卤素的品种和含量以及门尼粘度来区分。

不饱和度较低的丁基橡胶硫化比较困难,在使用硫黄硫化时,需配用活性较强的促进剂,诸如秋兰姆类和硫代氨基甲酸盐类促进剂。丁基橡胶的硫化还需要较高的硫化温度(160—180℃)。

卤化丁基橡胶有许多性质与丁基橡胶类似,当然,由于卤素的存在,无论是溴元素还是氯元素,都会带给胶料较高的硫化活性以及更为广泛的适应性。卤化丁基橡胶易于与高不饱和的弹性体共硫化。一般情况下,丁基橡胶被通用橡胶污染的问题,可通过采用卤素改性的方法来予以解决。

实际上,无论使用何种卤素改性,卤化丁基橡胶硫化胶的许多性质都是相同的。由于“C—Br”键的键能较小,溴化丁基橡胶硫化部位的反应活性较高,所以导致其具有较快

的硫化速度和较强的硫化适应性,而且与通用橡胶的共硫化性能较好。

由于溴化丁基橡胶的硫化速度较快,在配方中如果以溴化丁基橡胶直接替代氯化丁基橡胶,往往会导致焦烧时间缩短。这在某些场合下,对于大生产来说是难以接受的。在这种情况下,可以通过调整硫化体系的类型和用量来获得满意的加工安全性。

1 胶料性能

1.1 透气性

透气率是气体透过硫化胶薄片的迁移速率。气体通过聚合物薄膜的渗透过程包含了气体在薄膜中溶解和渗出薄膜两个步骤。透气率与气体在薄膜中的溶解度和气体渗出薄膜的渗出速率密切相关。

丁基橡胶的气体溶解度与其它弹性体类似,而其气体渗出速率与其它弹性体相比特别低。这也正是丁基橡胶最重要的基本特性之一,也是其用作气密材料的主要原因。

部分弹性体透气率与温度之间的关系如图1所示。所有硫化胶均含50份半补强炉黑而不含增塑剂。在室温条件下,丁基橡胶的透气率约为丁苯橡胶的1/10,而在80℃时,约

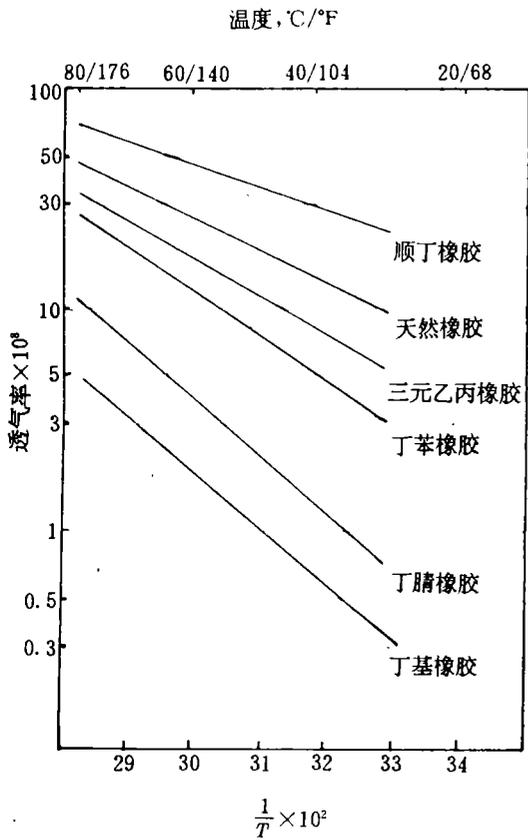


图 1 各种弹性体的透气率

各胶料均含 50 份炭黑

降至 1/6。在其它气体氛围下，如氢气、氮气和二氧化碳中，丁基橡胶也能保持较低的透气率。

由于气体分子的尺寸比网络交联键之间的距离小，所以硫化程度对透气率的影响不大。透气率会随填料的加入而减小。增塑剂可增加大分子链的流动性，因此它会使透气率增大。

1.2 耐老化性能

由于丁基橡胶分子链的不饱和度低和化学反应呈惰性，因此丁基橡胶具有很好的耐热氧老化性能。

硫黄硫化的丁基橡胶在高温下放置会变软。硫黄硫化，特别是在低成本的高硫/低促实用配方中，形成的交联键多为不稳定的多

硫交联键。树脂硫化体系对硫化胶的耐热性能会有所改善。树脂硫化所产生的交联键，无论在热或氧的条件下都非常稳定，故而使其硫化胶在高温下使用时显示出卓越的性能。

1.3 耐臭氧老化和耐天候老化性能

由于丁基橡胶和卤化丁基橡胶的不饱和度非常低，因此它们都具有出色的抗臭氧老化和耐天候老化性能。对于硫化胶而言，当不饱和度最低的橡胶硫化至硫化程度最高时，可获得最佳的抗臭氧老化性能。当然，良好的分散以及不受污染是非常关键的。对于某些在包装折叠处会产生较大应变的制品，建议适当添加抗臭氧剂加以防护。

1.4 耐蒸汽和耐水性能

丁基橡胶和卤化丁基橡胶硫化胶在室温下的耐水性很强，因为它们的渗水率都非常低。但如果要将它们长期或在较高温度下放置在水中，则需考虑采取防护措施以保证最佳的性能。主要措施是：

- 选择疏水性的、不含杂质的填料；
- 选用产生最少水溶性残余物的硫化体系。

图 2 示出了特意被氯化钠污染的各种无填料硫化胶浸入水中的吸水率对比数据。

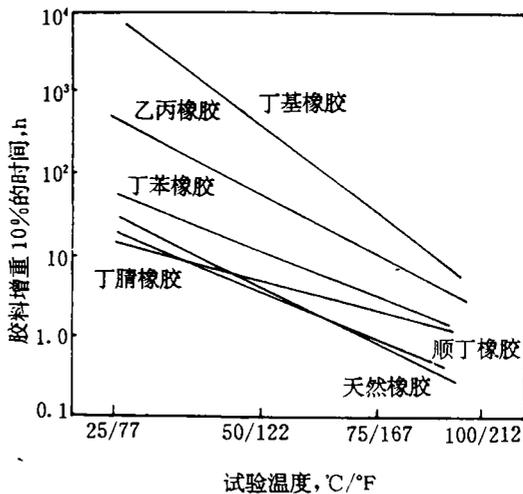


图 2 吸水性与温度的关系

各胶料均含 2 份氯化钠

1.5 对油、溶剂和化学药品的抗耐性能

丁基橡胶和卤化丁基橡胶对于动物油和植物油都具有特别优异的抗耐性。对于极性溶剂以及低浓度、中等浓度的氧化剂也具有很高的抗耐性。要获得良好的耐油、耐溶剂和耐化学药品性能,高硫化程度、高补强及良好的分散是非常重要的。

1.6 耐低温性和弹性

丁基橡胶和卤化丁基橡胶都兼具室温下的高减震性及低温下(-73℃)耐屈挠性的独特性能。丁基橡胶和卤化丁基橡胶的回弹性和低温性能显示出极好的平衡。这一点可以通过它与一些通用弹性体在一定温度范围内回弹性的比较来加以说明。图3示出了不同弹性体回弹值的对比,回弹值是一个直径为2.5cm的模压小球从1m高处下落后回弹的百分比。

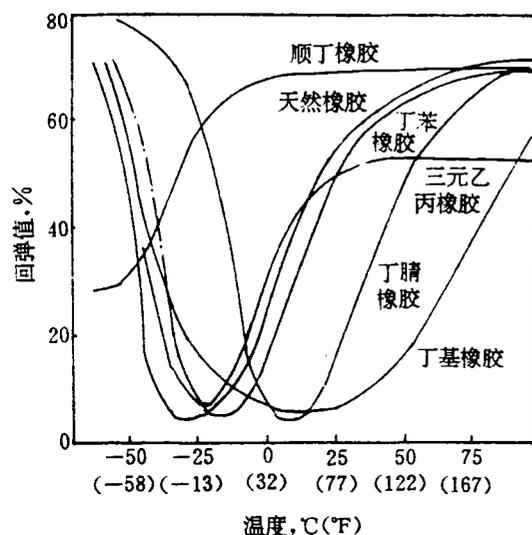


图3 落球回弹值与温度的关系

2 丁基橡胶和卤化丁基橡胶在非轮胎制品中的应用

2.1 医药用密封橡胶

丁基橡胶,特别是卤化丁基橡胶广泛地用作医药用密封橡胶(制品)。这些密封橡胶件在药品包装和医用器材方面起着重要的作

用。与密封环、封口条、垫圈、橡胶球和橡胶袋等其它橡胶配件相比,医用密封橡胶制品对弹性体的质量要求无疑是最苛刻的,它要求弹性体和硫化胶都必须符合材料纯度和均一性等方面的严格要求。由于卤化丁基橡胶具有低透气性、出色的化学和生物惰性、对硫化体系有广泛的适应性、耐热和杀菌、良好的密封和重封性以及当针刺入时良好的抗破碎性能和低毒性,使得它非常适合这方面的应用。医用密封橡胶的应用可分为几个主要方面:注射液的密封、冻干制品的密封、胰岛素容器的密封、注射器的活塞、储存麻醉剂等牙科用一次性储筒塞等。对于上述每一种产品,我们都设计了符合国家药典或国家标准对最终成品要求的各种配方^[1,2]。

各种技术条件要求的多样化和质量检查试验方法的差异,严格限制了配合剂的选择。

为了获得最优的加工工艺和硫化胶性能,应当优先选择锻烧陶土(单用)或者其与硅烷处理过的滑石粉、白炭黑、炭黑等并用作填料。对于大多数医用橡胶制品,建议不要使用增塑剂。这是因为增塑剂分子量低,无论是在试验中还是在与液体或冻干制品接触时,都易被抽提。最好使用聚丁烯、低分子量聚乙烯这类聚合物型加工助剂。

2.2 化工设备衬里

丁基橡胶和卤化丁基橡胶优异的抗化学腐蚀性及其对众多硫化体系的适应性,使之成为化工设备防腐蚀衬里的首选材料。卤化丁基橡胶与一般丁基橡胶相比,硫化速度和粘合性能更令人满意。丁基橡胶和卤化丁基橡胶在各种不同溶剂中体积溶胀非常低,这也是它们应用于该方面的重要原因之一。

除了用作化工设备防护衬里外,丁基橡胶衬里还常用作烧硬质煤发电站气体脱硫装置的防腐材料。采用气体脱硫装置是为了减少二氧化硫气体这一重要污染物的排放量。因此,选用氯丁橡胶、溴化丁基橡胶,或以其并用胶为主体的软质橡胶衬里作为脱硫装置

里形成的高腐蚀成分的防腐材料。这种衬里一般采用自硫化或预硫化胶片,使用市售的粘合剂粘贴。目前,已开发成功可在蒸汽、热水或热空气介质中硫化,适合在工厂“现场使用”的低温硫化体系^[3]。我们在这方面长期工作的经验已在以前发表的报告中进行了讨论^[4]。

2.3 防护服装和防护用品

人们对工业及军事上潜在公害认识的不断提高,使得防护服装的生产大幅度增长。

尽管许多塑料材料都具有良好的隔离防护性能,但只有弹性材料才可能兼顾低渗透性和舒适性服装所必需的柔韧性。由于丁基橡胶和卤化丁基橡胶对液体和气体的低渗透性,因此被广泛地用于防护服、雨披、保护罩、防毒面具、手套、橡胶套鞋和长统靴。除起隔离危险品的作用外,防护服装还必须具有不透性、柔韧性、重量轻、抗撕裂、耐磨耗、抗臭氧、耐天候老化及不易引起皮肤过敏等特性。

我们研究室为上述符合现行标准的防护用品设计了一些胶料配方,并在以前发表的论文中进行了讨论^[5]。

2.4 化学电容器的密封

丁基橡胶在化学电容器密封上的应用日益增多。对电容器密封的主要要求是:在整个使用寿命期内,无论是端部还是外壳内表面均不得泄漏电解液。密封件还要防止外界的杂质进入电容器,避免由于渗透作用损耗电解液或杂质掺入。根据压缩永久变形和电解液渗透性这两个最重要的性能指标就可以大致判定该种胶料是否符合产品要求。丁基橡胶与其它橡胶材料相比,优越性在于对二甲基甲酰胺(DMF)这样的常见电解质溶液具有很好的抗渗透性。作为电容器的密封,几十年来陆续使用过的有天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)。虽然它们目前仍在使用中,但是,越来越多地被丁基橡胶和丁基三元共聚物(XLJIR)所取代。适

宜这方面应用的胶料配方已有报道^[6]。

2.5 空调器胶管和密封

近来各类法规对于氯氟烃应用的限制,必然会影响致冷剂R12在汽车空调系统中的应用,而R-134a正在成为一种可供选择的致冷剂。使用R-134a必须使用可溶于R-134a的润滑剂,如聚亚烷基乙二醇和酯类等。在设计与R-134a接触的胶管和密封件等橡胶部件时,有两个主要参数:R-134a在各种弹性材料中的渗透率以及弹性材料在所需温度下于润滑剂和致冷剂介质中的物性下降幅度。

对于各种弹性体材料在润滑剂/致冷剂介质中的抗耐性试验已有报道^[7]。丁基橡胶和卤化丁基橡胶对于R-134a显示了良好的抗渗透性,而且在与丁腈橡胶(NBR)和氢化丁腈橡胶(HNBR)的对比试验中也显示出了较大的优势。丁基橡胶的耐聚亚烷基乙二醇抽提性被认为是合格的,但是丁基橡胶的耐酯类抽提性却明显低于NBR和HNBR。

2.6 管道缠绕带

丁基橡胶常被用作长达数百公里的大直径钢管外包层。这种胶管道主要用于输送原油和天然气,对这些长期埋在地下管道的保护是十分重要的。丁基橡胶外层主要用于防止管道遭受氧侵蚀及水分的渗透。

管道的防护层是一种螺旋缠绕带,它由柔软的塑料支撑层与粘合剂组成。这种塑料层一般用聚乙烯制作。

耐渗透的丁基橡胶为主体的粘合剂,形成了第二保护层。它具有良好的流动性,可以填充管道表面的空隙和缺陷。丁基橡胶是粘合剂理想的基本材料,它不仅耐水和氧的渗透,而且还具有良好的耐老化性能。丁基橡胶经特殊配合可以和聚乙烯保持良好的粘合。

参考文献(略)

译自“1994年国际橡胶会议论文集”,
第2卷,P319—326