

溴化丁基胶乳乳化工艺研究

林 浩¹, 周元林^{1*}, 付万发², 熊 鹰¹, 方 义¹, 李迎军¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:对制备溴化丁基胶乳的乳化工艺进行研究。优化乳化工艺条件为: 乳化剂 油酸钾/十二烷基苯磺酸钠(用量比为 5/2.5), 溶液中 BIIR 质量分数 0.15, 剪切速率 $16\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 乳化时间 30 min。采用优化工艺, 溴化丁基胶乳的产率可达 90% 以上, 胶乳各项性能能够满足涂覆和浸渍等工艺要求。

关键词: 溴化丁基胶乳; 乳化工艺; 产率; 粒径

中图分类号: TQ331.4⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)01-0043-04

BIIR 是由 IIR 与溴元素在一定温度范围内进行反应制得的, 其具有 IIR 具备的透气率低, 热稳定性、耐臭氧和耐天候老化性能好, 减震性能佳, 耐化学腐蚀和耐水气侵蚀性能良好等特性, 同时由于引入了溴原子, BIIR 的硫化活性远优于 IIR, 从而可采用更多的硫化方法, 且硫化胶稳定性也具有优势。溴化丁基胶乳属于人造胶乳^[1-3], 是将 BIIR 制成溶液, 加入乳化剂使其乳化, 除去溶剂后浓缩而制成, 其具备 BIIR 所有特性, 用途更广, 可用于制备难以成型的产品等。目前, 国内有关制备溴化丁基胶乳的研究报道较少^[4], 溴化丁基胶乳制备的关键是乳化工艺。乳化剂的选择、乳化强度和时、乳化液的浓度等都会影响到胶乳的产率和性能。

本工作对制备溴化丁基胶乳的乳化工艺进行研究, 以期对溴化丁基胶乳工业化生产提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR, 牌号 2030, 德国朗盛公司产品; 石油醚, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂产品; 氢氧化钾, 分析纯, 成都市联合化工研究所产品; 十二烷基苯磺酸钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司产品; 油酸钾, 自制。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10876033)

作者简介: 林浩(1985—), 男, 安徽颍上人, 现在广州金发科技股份有限公司工作, 硕士, 主要从事气防护橡胶材料的研究。

* 通信联系人

1.2 试样制备

1.2.1 溶解

以石油醚为溶剂, 将 BIIR 在 60 °C 下搅拌溶解, 制成 BIIR 质量分数为 0.05~0.25 的均匀溶液。

1.2.2 乳化

将不同组成的乳化剂溶解在相同量的水中, 并用氢氧化钾调节 pH 值为 10 左右。将油相和水相混合, 用高剪切乳化机在 $10\ 000 \sim 25\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 剪切速率下高速剪切 10~60 min, 分散成稳定的乳化液。

1.2.3 回收

缓慢升温并搅拌回收石油醚, 用 400 目(孔径为 40 μm)滤布过滤后备用。

1.2.4 浓缩

采用加热蒸发浓缩方法, 即在 70~80 °C 下搅拌, 蒸发多余水分, 浓缩至所需固形物含量。本工作制备的胶乳固形物质量分数控制在 0.50 左右。

1.3 测试分析

胶乳产率(y_1)根据所得胶乳固形物含量和胶乳总质量近似计算, 计算公式为

$$y_1 = \frac{\omega_s m}{m_r + m_x} \cdot 100\%$$

式中 ω_s ——胶乳固形物质量分数;

m ——胶乳总质量;

m_r ——橡胶质量;

m_x ——胶乳制备过程中添加物质(乳化剂和 pH 值缓冲剂等)的质量。

胶乳粒径及其分布采用 MS2000 型激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司产品)测定,测定前将胶乳用水稀释 100 倍。

胶乳其余性能均按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂品种和用量

乳化剂的乳化能力与其亲水亲油平衡值(V_{HLB})有关^[5]。在选择乳化剂时,通常需选择与被乳化物亲水亲油平衡值相近的乳化剂,同时也需要考虑其它因素,如乳化剂的离子类型和分子结构等^[6]。亲水亲油平衡值作为一个经验数据具有相对比较意义,其计算方法有溶度法、结构因子法和质量法等。根据结构因子法,亲水亲油平衡值的计算公式为

$$V_{HLB} = 7 + \sum H_i + \sum L_j$$

式中 $\sum H_i$ ——分子中亲水基团亲水亲油平衡值之和;

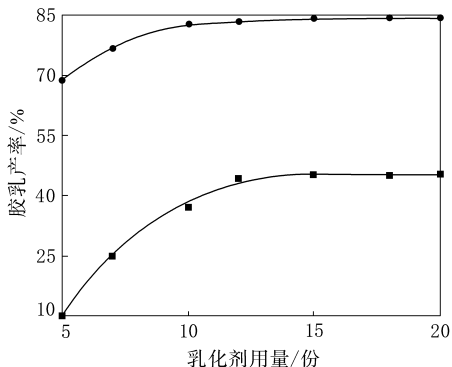
$\sum L_j$ ——分子中亲油基团亲水亲油平衡值之和(取负值)。

通常将油酸的亲水亲油平衡值定为 1,油酸钾的亲水亲油平衡值定为 20^[7]。丁基胶乳的乳化剂通常要求分子中含有 15~18 个碳原子,亲水亲油平衡值为 13 左右^[6]。因此,本工作采用油酸钾($C_{18}H_{33}OOK$)和十二烷基苯磺酸钠(碳链长相当于 15.5 个碳原子,亲水亲油平衡值为 11.7,接近丁基胶乳乳化剂所需亲水亲油平衡值^[8])为乳化剂。

乳化剂用量对胶乳产率的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,油酸钾和十二烷基苯磺酸钠都可以作为乳化剂,但单用油酸钾或十二烷基苯磺酸钠都难以在乳化剂用量较小时达到较高的胶乳产率;当油酸钾用量达到 15 份时,胶乳产率可达 84%,但继续提高其用量,胶乳产率提高不明显;当十二烷基苯磺酸钠用量达到 12 份时,胶乳产率仅为 45.1%,继续提高其用量,胶乳产率变化不大。由此可见,单用油酸钾作为乳化剂比单用十二烷基苯磺酸钠要好。

由于单用油酸钾或十二烷基苯磺酸钠作为乳化剂效果不佳,因此采用油酸钾/十二烷基苯磺酸



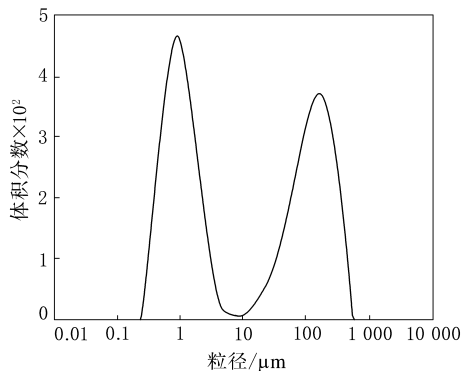
●—油酸钾;■—十二烷基苯磺酸钠。剪切速率为 16 000 $r \cdot \min^{-1}$, 乳化时间为 30 min, 溶液中 BIIR 质量分数为 0.15。

图 1 乳化剂用量对胶乳产率的影响

钠复配乳化剂,当油酸钾/十二烷基苯磺酸钠用量比为 2.5/2.5, 2.5/5, 5/2.5, 5/5, 7.5/5, 5/7.5 和 7.5/7.5 时,胶乳产率分别为 82.2%, 86.8%, 90.9%, 89.7%, 90.1%, 90.5% 和 91.4%。

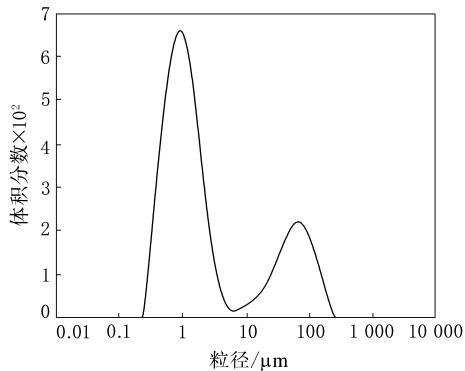
以油酸钾或十二烷基苯磺酸钠为乳化剂时胶乳粒径分布分别如图 2 和 3 所示,采用复配乳化剂时胶乳粒径分布如图 4 所示。

胶乳粒径测试结果表明,单用油酸钾作乳化剂,胶乳平均粒径为 1.320 μm ;单用十二烷基苯磺酸钠作乳化剂,胶乳平均粒径为 2.820 μm ;而采用复配乳化剂(油酸钾/十二烷基苯磺酸钠用量比为 5/2.5),胶乳平均粒径为 1.161 μm 。采用复配乳化剂,不仅胶乳产率较高,而且还可以得到平均粒径小、粒径分布范围窄的胶乳。



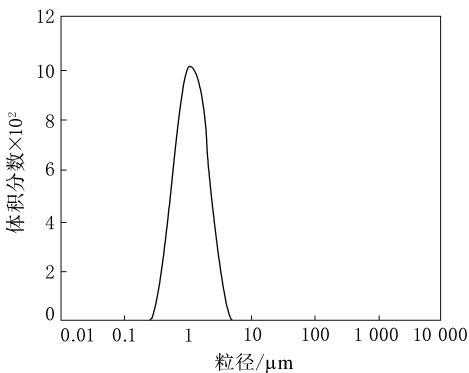
油酸钾用量为 15 份。剪切速率为 16 000 $r \cdot \min^{-1}$, 乳化时间为 30 min, 溶液中 BIIR 质量分数为 0.15。

图 2 以油酸钾为乳化剂时的胶乳粒径分布



十二烷基苯磺酸钠用量为 12 份。剪切速率为 16 000 $r \cdot min^{-1}$, 乳化时间为 30 min, 溶液中 BIIR 质量分数为 0.15。

图 3 以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂时的胶乳粒径分布



油酸钾/十二烷基苯磺酸钠用量比为 5/2.5。剪切速率为 16 000 $r \cdot min^{-1}$, 乳化时间为 30 min, 溶液中 BIIR 质量分数为 0.15。

图 4 采用复配乳化剂时的胶乳粒径分布

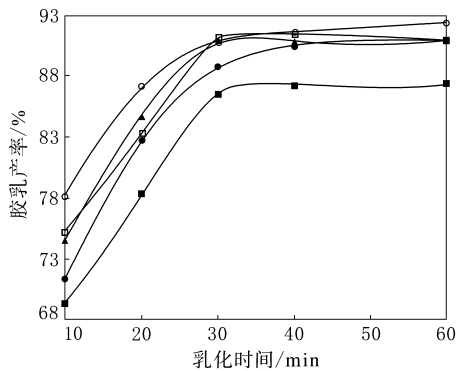
2.2 乳化时间和乳化强度

采用复配乳化剂(油酸钾/十二烷基苯磺酸钠用量比为 5/2.5), 溶液中 BIIR 质量分数为 0.15 时, 剪切速率(乳化强度)和乳化时间对胶乳收率的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着乳化强度的增大, 胶乳产率总体呈增大趋势, 达到最大产率的时间缩短。当剪切速率为 16 000 $r \cdot min^{-1}$ 时, 乳化 30 min 左右胶乳产率即可接近最大值, 继续增大剪切速率和延长乳化时间, 胶乳产率变化不大, 因此确定剪切速率为 16 000 $r \cdot min^{-1}$, 乳化时间为 30 min。

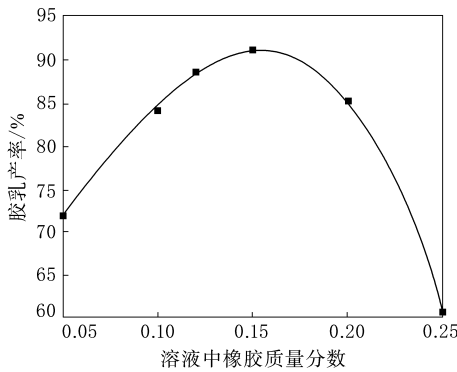
2.3 橡胶溶液浓度

采用复配乳化剂(油酸钾/十二烷基苯磺酸钠用量比为 5/2.5), 溶液中 BIIR 质量分数对胶乳收率的影响如图 6 所示。



剪切速率/($r \cdot min^{-1}$): ■—10 000; ●—13 000; ▲—16 000; □—22 000; ○—25 000。

图 5 剪切速率和乳化时间对胶乳收率的影响



剪切速率为 16 000 $r \cdot min^{-1}$, 乳化时间为 30 min。

图 6 溶液中 BIIR 质量分数对胶乳收率的影响

从图 6 可以看出, 随着溶液中 BIIR 质量分数的增大, 胶乳产率先增大后减小, 当 BIIR 质量分数为 0.15 时, 胶乳产率最大, 达到 90% 以上。分析认为, 溶液中 BIIR 浓度过低, 乳化体系稳定性差, 易导致分层, 且所需乳化剂的量较大; 而 BIIR 浓度过高, 溶液粘度过大, 难以制备出胶乳溶液。

综上所述, 溴化丁基胶乳优化制备工艺条件为: 乳化剂 油酸钾/十二烷基苯磺酸钠(用量比为 5/2.5), 溶液中 BIIR 质量分数 0.15, 剪切速率 16 000 $r \cdot min^{-1}$, 乳化时间 30 min。

采用优化工艺条件制备的溴化丁基胶乳基本性能如下: 平均粒径 1.161 μm , 相对密度 0.94, 固形物质量分数 0.50~0.55, pH 值 10, 粘度 585 $mPa \cdot s$ 。

由此可见, 采用优化工艺条件制备的溴化丁基胶乳平均粒径约为 1 μm , 固含量较高, 粘度、相对密度和 pH 值都能够满足涂布、浸渍等工艺要求, 有望实现工业化批量生产。

3 结论

优化乳化工工艺条件为:乳化剂 油酸钾/十二烷基苯磺酸钠(用量比为 5/2.5),溶液中 BIIR 质量分数 0.15,剪切速率 $16\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,乳化时间 30 min。采用优化工艺条件制备的溴化丁基胶乳各项性能满足涂覆和浸渍等工艺要求。

参考文献:

- [1] Landini L, de Araújo S M, Lugão A B, et al. Preliminary Analysis to BIIR Recovery Using the Microwave Process[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(6): 2725-2731.
- [2] 王冰, 张鹏飞. 丁基橡胶聚合反应技术[J]. 石化技术, 2007,

14(2): 64.

- [3] 毛晨曦, 程斌. 丁基胶乳乳化剂配方的优化[J]. 化工中间体, 2006(1): 18-20.
- [4] 周元林, 付万发, 谷兵. 溴化丁基橡胶/酚醛硫化树脂复合胶乳的制备与硫化[J]. 化工进展, 2008, 27(10): 1601-1604.
- [5] 陈正行, 狄济乐. 食品添加剂新产品与新技术[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002: 325.
- [6] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] 黄玉媛, 杜上鉴. 精细化工配方研究与产品配制技术[M]. 广州: 广东科学技术出版社, 2003: 169.
- [8] 魏邦柱. 胶乳·乳液应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

收稿日期: 2010-07-25

Emulsification Process for Preparation of Bromobutyl Rubber Latex

LIN Hao¹, ZHOU Yuan-lin¹, FU Wan-fa², XIONG Ying¹, FANG Yi¹, LI Ying-jun¹

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The emulsification process for preparation of bromobutyl rubber latex was investigated. The optimized emulsification conditions were as follows: emulsifiers were potassium oleate/sodium dodecyl-benzenesulfonate with a mass ratio of 5/2.5; mass fraction of BIIR in the solution was 0.15, shear rate was selected at $16\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; the emulsified time was 30 min. The yield of bromobutyl rubber latex was more than 90% by using optimized process, and the properties of latex met the requirements of coating and dipping processes.

Key words: bromobutyl rubber latex; emulsification process; yield; particle size

一种纳米橡胶增韧尼龙材料的制备方法

中图分类号: TQ316.341 文献标志码: D

由上海杰事杰新材料股份有限公司申请的专利(公开号 CN 101555351, 公开日期 2009-10-14)“一种纳米橡胶增韧尼龙材料的制备方法”, 提供了一种纳米橡胶增韧尼龙材料的制备方法, 即采用原位聚合法将纳米橡胶(3~10份)、基体尼龙(81.8~96.93份)、阴离子聚合引发剂(0.05~8份)和活化剂(0.02~0.2份)经预混合后直接喂入合成设备(控制合成温度为 150~300℃)进行阴离子开环聚合反应, 挤出造粒制得产品。与现有技术相比, 该方法具有工艺流程简单、能耗小、环保、无污染等特点, 且产品具有优异的抗冲击性能。

(本刊编辑部 赵敏)

一种药用橡胶塞的表面处理方法

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.7 文献标志码: D

由郑州市翱翔医药包装有限公司申请的专利(公开号 CN 101560306, 公开日期 2009-10-21)“一种药用橡胶塞的表面处理方法”, 提供了一种药用橡胶塞的表面处理方法, 即先对已成型橡胶塞进行表面清洗处理, 然后将其置于含有氟类物质的超临界二氧化碳体系中处理 8~10 h 后取出, 再将其清洗后在 50~60℃下烘干得到表面处理胶塞。该方法具有工艺简单、易于实现工业化操作的特点, 不但保持了原有胶塞的物理化学性能, 而且具有优良的表面性能, 体现在表面的耐水性和耐溶剂性。

(本刊编辑部 赵敏)