

在橡胶加工设备中制备溴化丁基橡胶

于方琪, 刘 冉, 刘顺凯, 张翠美, 赵季若, 冯 莺*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 选用无溶剂的本体法, 以N-溴代琥珀酰亚胺与少量丁基橡胶(IIR)和稳定剂的预混物为溴化剂, 在橡胶加工设备中对IIR进行化学改性, 制备溴化丁基橡胶(BIIR)。通过红外光谱、核磁共振氢谱对产物BIIR的结构进行分析, 并考察反应时间、温度和溴化剂用量等对BIIR硫化特性和物理性能的影响。结果表明: 采用该方法可以制得BIIR, 没有观察到腐蚀设备的情况, 产物BIIR的硫化速率相比原料IIR有明显提高, 硫化特性和物理性能达到了商品BIIR的水平; 溴化反应温度应在60~100 ℃范围内, 在所考察的范围内, 溴化剂用量和反应时间对BIIR的硫化特性和物理性能影响不大。

关键词: 丁基橡胶; 溴化丁基橡胶; 溴化改性; 硫化特性; 物理性能

中图分类号: TQ333.6; TQ333.99 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)05-0281-05

丁基橡胶(IIR)具有极佳的气密性、高阻尼性、耐天候老化和耐化学腐蚀等优异性能, 但由于分子链中双键含量小且缺少极性基团, 硫化速率很慢, 自粘性差, 与其他胶种(如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等)互粘性差, 对其加工性能带来若干负面影响, 限制了其发展^[1-3]。

IIR的官能化改性是赋予其新性能的重要方法。目前关于IIR官能化改性的研究很多, 如磺化丁基橡胶^[4]、马来酸酐化丁基橡胶^[5-7]、溴化丁基橡胶(BIIR)等。在诸多IIR的官能化改性研究中, 溴化改性大大拓宽了IIR的应用领域, 其产品可以应用在医用瓶塞和轮胎气密层等领域, 并且是目前无内胎轮胎几乎唯一的气密层材料。

BIIR的主链结构与IIR相同, 前者通过在烯丙基位上引入溴原子, 不仅活化了烯丙基结构中的双键, 同时在分子结构中形成了活泼的烯丙基溴结构。因此BIIR除保留了IIR的原有性能外, 双键活性提高, 还可以通过溴原子与金属氧化物、树脂等多种物质进行硫化, 增加额外的交联结构, 提高了橡胶的硫化速率以及与其他橡胶的粘合性、相容性, 很大程度上优化了橡胶的性能^[8-9]。相对于另外一种卤化改性丁基橡胶——氯化丁基橡胶(CIIR), C—Br键的键能比C—Cl键小, 因此BIIR

具有更高的反应活性, 应用更为广泛^[10-11]。

BIIR的制备方法主要包括溶液法和干胶混炼法两种^[12], 溶液法采用液溴、干胶混炼法采用溴或含溴试剂作溴化剂。N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)是一种广泛应用的固体溴化剂, 常用于烯丙基位、苄位的溴化反应, 不仅反应条件温和, 操作方便, 可以认为是溴的替代物, 而且反应选择性高, 副反应较少^[13]。本研究在哈克转矩流变仪中以NBS与少量IIR和稳定剂组成的预混物为溴化剂合成BIIR, 考察产物结构, 研究工艺条件对产物性能的影响, 并与商品BIIR进行比较。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR, 牌号268, 不饱和度1.77%, 美国埃克森美孚化工产品; 溴化剂NBS, 上海强顺化工有限公司产品, 使用前先与IIR和少量稳定剂预混。

1.2 BIIR的制备

在哈克转矩流变仪中加入IIR和NBS预混物, 当温度达到设定的反应温度后, 保持一定时间, 排胶, 得到BIIR。

1.3 试样制备

(1) 基本配方: BIIR 100, 炭黑N330 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂4020 1, 硫黄 1, 促进剂DM 0.6, 促进剂TMTD 1。

(2) 混炼工艺: 设定哈克转矩流变仪转速为60

作者简介: 于方琪(1989—), 女, 河南周口人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶加工改性与功能化研究。

*通信联系人

$r \cdot \text{min}^{-1}$, 密炼室温度为 60°C , 待温度稳定后, 依次加入BIIR、硬脂酸、氧化锌、促进剂DM、防老剂、炭黑、促进剂TMTD和硫黄进行混炼, 混炼时间约为15 min。然后将混炼胶在两辊开炼机上翻炼, 薄通5次, 下片备用。

(3) 硫化条件: $170^\circ\text{C} \times (t_{90} + 2 \text{ min})$ 。

1.4 测试分析

(1) 傅里叶转换红外光谱(FTIR)。产物经分离提纯后, 采用德国Brüker公司生产的TGAI RVERTEX 70型FTIR仪进行测试。

(2) 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)。采用Varian unity-500 NMR型核磁共振谱仪测试, 氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 室温测试。

(3) 硫化特性。采用高铁科技股份有限公司生产的GT-M2000-A型动态硫化仪按国家标准进行测试, 测试温度为 170°C , 以硫化速率指数(I_c)表征BIIR热硫化期的硫化速率:

$$I_c = 100 / (t_{35} - t_5)$$

(4) 物理性能。采用高铁科技股份有限公司生产的AI-7000S型拉力试验机按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 产物BIIR的表征

2.1.1 红外光谱分析

产物BIIR与原料IIR的红外光谱如图1所示。

从图1可以看出, BIIR和IIR均在 2949 和 2891 cm^{-1} 处均出现了较强的吸收峰, 对应为 $-\text{CH}_2-$

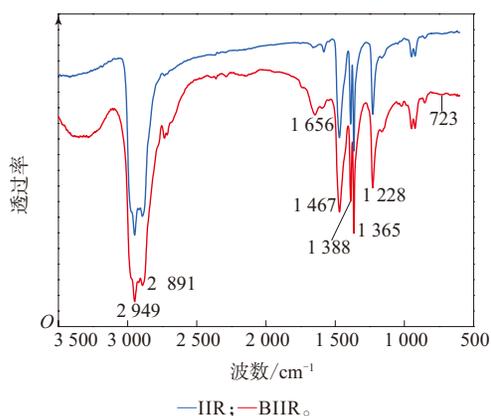


图1 BIIR和IIR的红外光谱

和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动特征峰。 1467 cm^{-1} 处的峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动, 1388 和 1365 cm^{-1} 两处尖峰归属于 $-\text{CH}_3$ 的两种弯曲振动, 1228 cm^{-1} 处峰归属于IIR主链的振动。在 1656 cm^{-1} 处BIIR出现了一个明显而较宽的吸收峰, 为 $-\text{C}=\text{C}-$ 的特征峰。 723 cm^{-1} 处的峰为碳-溴键的特征峰, 说明溴原子引入到了IIR分子链上。BIIR在 1656 cm^{-1} 处出现宽峰, 是由于烯丙基溴结构中溴原子的诱导作用, 使得双键的偶极矩增大, 吸收强度提高, 因此此处吸收峰的大小与溴含量相关。

2.1.2 核磁共振分析

产物BIIR和原料IIR的核磁共振氢谱^[14]如图2所示。

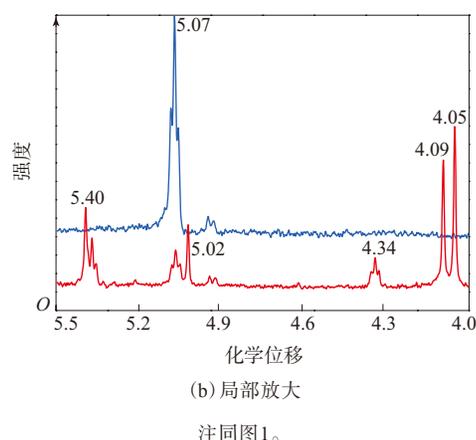
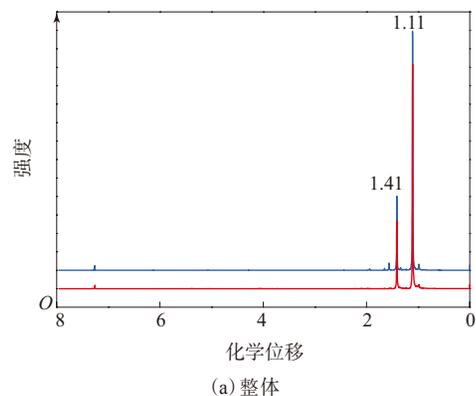


图2 BIIR和IIR的核磁共振氢谱

从图2可以看出, BIIR和IIR均在化学位移(δ)为 1.11 和 1.41 处出峰, 这是异丁烯结构单元中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 上H的特征峰。IIR在 $\delta = 5.07$ 处出现特征峰, 为异戊二烯结构中双键碳上质子的吸收峰。在 $\delta = 4.0 \sim 6.0$ 较小范围内, 二者的特

征峰明显不同,这是BIIR中异戊二烯结构单元被溴化的结果。在 $\delta=4.05$ 和 $\delta=4.09$ 处两个比较明显的峰为 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 上H的特征峰,在 $\delta=4.34$ 处为 $-\text{CHBr}-$ 结构上H的特征峰。在 $\delta=5.02$ 和 $\delta=5.40$ 处的峰是与 $-\text{CHBr}-$ 结构相连的 $-\text{CH}_2-$ 上的H引起的。

红外光谱和核磁共振氢谱结果都表明本研究所采用的方法可以将溴原子引入到IIR分子结构中,得到BIIR。

2.2 反应条件对产物BIIR性能的影响

2.2.1 反应温度

在NBS预混物用量为5.7份(以IIR用量为100份计,下同)、反应时间为20 min的条件下,考察反应温度对产物BIIR混炼胶硫化特性(170 °C)和硫化胶物理性能的影响,结果如图3和表1所示。

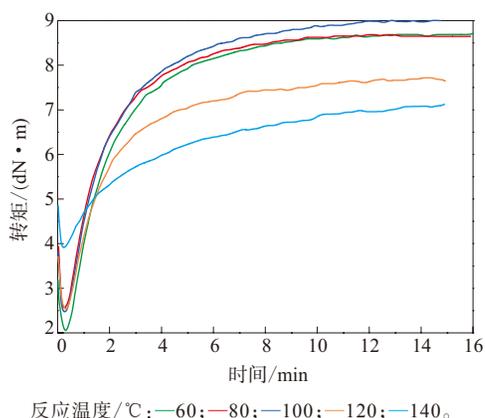


图3 反应温度对产物BIIR硫化曲线的影响

表1 不同反应温度下制备的BIIR混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能

项 目	反应温度/°C				
	60	80	100	120	140
$M_H - M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	6.5	6.3	6.6	5.4	3.2
t_{90} / min	5.53	5.22	5.67	5.88	9.78
I_c / s^{-1}	2.7	3.0	2.7	2.9	1.8
300%定伸应力/MPa	14.24	15.34	13.58	12.53	11.23
拉伸强度/MPa	18.41	17.98	14.47	16.71	12.68
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	40	39	45	40	32

从图3和表1可以看出,在60~100 °C范围内,BIIR的硫化速率变化不大,转矩差值($M_H - M_L$)相当,说明该温度范围内改性得到的BIIR的硫化特性接近。改性温度升高到120和140 °C时,转矩差值降低,这可能是由于温度过高引起C—Br键断

裂,致使溴含量降低,导致硫化交联程度降低,造成300%定伸应力减小,同时也引起拉伸强度降低(140 °C)。

2.2.2 NBS预混物用量

在反应温度为60 °C、反应时间为20 min的条件下,考察NBS预混物用量对产物BIIR混炼胶硫化特性和硫化胶物理性能的影响,结果如图4和表2所示。

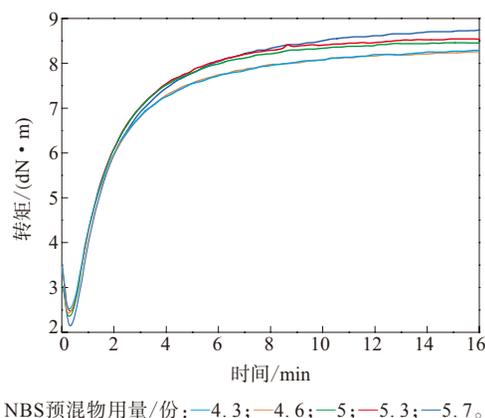


图4 NBS预混物用量对产物BIIR硫化曲线的影响

表2 不同NBS预混物用量下制备的BIIR混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能

项 目	NBS预混物用量/份				
	4.3	4.6	5.0	5.3	5.7
$M_H - M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	5.9	5.9	6.4	6.3	6.5
t_{90} / min	6.13	5.63	5.42	5.53	5.68
I_c / s^{-1}	2.7	2.6	2.6	2.6	2.7
300%定伸应力/MPa	12.52	13.94	14.00	14.07	14.24
拉伸强度/MPa	17.73	17.50	18.17	18.49	18.41
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	43	42	41	47	40

从图4和表2可以看出:在所考察的范围内,NBS预混物用量对产物BIIR的硫化速率几乎没有影响,工艺正硫化时间相当;各项物理性能也变化不大。上述物理性能都达到了商品BIIR的水平。

2.2.3 反应时间

在NBS预混物用量为5份、反应温度为60 °C的条件下,考察反应时间对产物BIIR混炼胶硫化特性和硫化胶物理性能的影响,结果如图5和表3所示。

从图5和表3可以看出,不同反应时间得到产物BIIR的硫化速率指数大致相同,说明溴化反应可在短时间内完成。在反应时间为15~30 min范

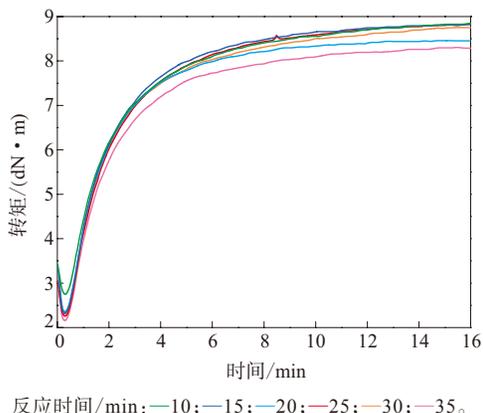


图5 反应时间对产物BIIR硫化曲线的影响

表3 不同反应时间下制备的BIIR混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能

项 目	反应时间/min					
	10	15	20	25	30	35
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	6.0	6.6	6.4	6.6	6.4	6.3
t_{90} / min	6.27	5.83	5.42	6.03	5.92	5.87
I_c / s^{-1}	2.4	2.7	2.6	2.5	2.7	2.5
300%定伸应力/MPa	13.61	14.40	14.00	13.98	13.70	13.12
拉伸强度/MPa	18.00	17.17	18.17	18.22	17.25	17.01
撕裂强度/ ($kN \cdot m^{-1}$)	42	40	41	37	37	42

围内,转矩差值相当。反应时间变化,各项物理性能变化不大。因此可以得出结论,在所考察的范围(10~35 min)内,反应时间对产物BIIR的硫化特性和物理性能影响不大。

2.3 产物BIIR与原料IIR及商品BIIR的对比

在NBS预混物用量为5份、反应温度为60℃、反应时间为20 min的条件下改性制得BIIR。产物BIIR与原料IIR及商品BIIR(BIIR-2255, BIIR-2030)混炼胶的硫化曲线对比如图6所示。

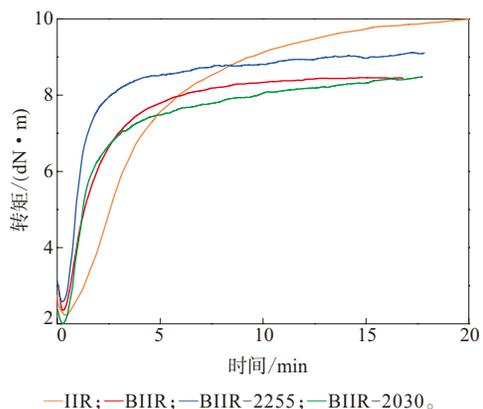


图6 产物BIIR与原料IIR及商品BIIR的硫化曲线对比

从图6可以看出,相对IIR, BIIR的硫化性能明显改善。与IIR相比,3种BIIR的硫化速率明显加快,产物BIIR与BIIR-2030的硫化速率相当, BIIR-2255的工艺正硫化时间最短,硫化速率最快。产物BIIR的转矩与BIIR-2030相当, BIIR-2255较高。由此可见,溴化改性可明显提高IIR的硫化速率,且产物BIIR的硫化特性已经达到商品BIIR的水平。

产物BIIR与原料IIR及商品BIIR混炼胶的硫化特性及硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 产物BIIR与原料IIR及商品BIIR混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能

项 目	生胶品种			
	IIR	BIIR	BIIR-2255	BIIR-2030
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	8.1	6.4	6.3	6.2
t_{90} / min	10.90	5.42	3.35	5.45
I_c / s^{-1}	1.0	2.6	4.0	3.6
300%定伸应力/MPa	5.21	14.00	9.76	8.31
拉伸强度/MPa	15.76	18.17	19.83	15.16
撕裂强度/ ($kN \cdot m^{-1}$)	48	41	52	44

从表4可以看出, IIR的工艺正硫化时间较长,产物BIIR则大幅度缩短,并且硫化曲线很快进入平坦期,基本达到BIIR-2030的水平。产物BIIR的300%定伸应力和拉伸强度也与BIIR-2030相当,说明可以采用本工艺技术路线制备BIIR。

3 结论

本研究采用无溶剂的本体法,以NBS预混物为溴化剂制备BIIR。在产物BIIR的红外和核磁共振氢谱图上分别发现了含溴结构的特征峰和相应的化学位移。探讨了不同反应条件对产物性能的影响,得到以下结论。

(1) 溴化反应温度在60~100℃范围内,产物BIIR的硫化特性比较接近,温度升高至120℃以上,转矩差值减小,物理性能下降。

(2) 在所考察的范围内, NBS预混物用量对BIIR的硫化速率和物理性能影响不大。

(3) 溴化反应可以在较短时间内完成,延长反应时间对BIIR的硫化速率和物理性能影响不大。

参考文献:

- [1] 熊磊. 丁基橡胶的接枝改性与应用研究[D]. 上海:华东理工大学, 2010.

- [2] 孙工,何威. 改性丁基橡胶[J]. 橡胶科技市场,2009,7(19):19-22.
- [3] 赵小平,史铁钧,王申生. 丁基橡胶与卤化丁基橡胶的结构、性能及发展状况[J]. 安徽化工,2008,34(4):8-13.
- [4] Canter N H, Edison N J. Sulfonated Polymers[P]. USA: USP 3 642 728,1972-02-15.
- [5] 刘峰,熊磊,缪克存,等. 马来酸酐改性丁基橡胶的方法[P]. 中国: CN 101805427A,2010-08-18.
- [6] 韩秀山. 丁基橡胶功能化品种[J]. 四川化工,2002,5(3):53-55.
- [7] 秦豹,李兆荣,张晶晶,等. 反应性加工方法制备多官能化丁基橡胶——侧基含双键的羧化丁基橡胶的制备[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(2):101-104.
- [8] 李玉山. 溴化丁基橡胶工艺的应用与前景[J]. 石油化工设计,2010,27(3):29-30.
- [9] 臧亚南,寇景. 溴化丁基橡胶的研究进展[J]. 化工时刊,2010,24(11):54-56.
- [10] 高云芝,田恒水,张新军,等. 溴化丁基橡胶的应用研究及市场分析[J]. 橡胶科技市场,2007,5(2):4-7.
- [11] 崔小明. 溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J]. 世界橡胶工业,2010,37(6):30-38.
- [12] 吴耀辉,薛行华,李永峰,等. 溴化高分子的研究进展[J]. 广州化工,2008,36(6):11-15.
- [13] 吴警,裴文. N-溴代丁二酰亚胺在有机反应中的研究进展[J]. 广州化工,2011,39(9):31-34.
- [14] 单保涛,Muhammad Yaseen,陆颖舟,等. BIIR的制备与结构性能表征[J]. 橡胶工业,2010,57(6):325-329.

收稿日期:2015-11-16

Preparation of BIIR in Rubber Processing Equipment

YU Fangqi, LIU Ran, LIU Shunkai, ZHANG Cuimei, ZHAO Jiruo, FENG Ying

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this work, the brominated isobutylene isoprene rubber (BIIR) was prepared through solvent free bromination process using regular rubber processing equipment in which IIR was modified using pre-dispersed compound containing N-bromosuccinimide, small amount of IIR and stabilizer. The structure of product was characterized by FTIR and $^1\text{H-NMR}$ spectra, and the effect of reaction conditions (time, temperature and bromination agent level) on the curing characteristics and mechanical properties of BIIR was investigated. It was found that there was no equipment corrosion using this process. Compared with IIR, the curing rate of prepared BIIR increased significantly, and the curing characteristics and mechanical properties of the product reached the level of the commercial BIIR. The brominating reaction temperature should be at $60\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, and the addition level of brominating agent and the brominating time had little effect on the curing characteristics and mechanical properties of BIIR.

Key words: IIR; BIIR; bromination; curing characteristics; mechanical property

一种环氧端基聚硫代醚液体橡胶的 合成方法

中图分类号:TQ333.99 文献标志码:D

由锦西化工研究院有限公司申请的专利(公开号 CN 104558584A, 公开日期 2015-04-29)“一种环氧端基聚硫代醚液体橡胶的合成方法”, 提供了一种环氧端基聚硫代醚液体橡胶的合成方法: 由硫代二甘醇、羟乙基-2-羟丙基硫醚等为主单体合成硫端基聚硫代醚液体橡胶, 然后以聚乙二醇二缩水甘油醚树脂为转化剂, 将硫端基转化

成环氧端基, 最终生成产品。该工艺的优点是: 采用聚乙二醇二缩水甘油醚树脂作为端基转化剂, 克服了巯基环氧改性传统工艺粘度过大, 需加甲苯和丁酮等溶剂稀释, 反应放热剧烈, 容易产生副反应的缺点; 反应平稳, 产品质量容易控制, 生成的环氧端基聚硫代醚液体橡胶粘度适中, 稳定性好; 端基转化后保留了环氧树脂的强度以及聚硫代醚橡胶的韧性和耐热性, 改善了环氧树脂的脆性, 提高了材料的粘合性能。

(本刊编辑部 赵敏)