

## 专家论坛

## 液体橡胶的开发应用(二)

于清溪

(续上期)

## 3 主要液体橡胶的发展

## 3.1 双烯类液体橡胶

## 3.1.1 液体聚丁二烯橡胶

液体聚丁二烯橡胶最富于弹性,同时电绝缘性和耐寒性也很好,分为1,2 BR和1,4 BR液体橡胶两大类型以及它们的活性聚合物。

1,2 BR液体橡胶是以金属钠为催化剂,由乳液聚合的低聚物,分子量1000~4000,微观分子结构中1,2位结合量达60%~90%。早在1925年即在德国问世,系最老的液体橡胶,初期并未得到重视和利用,一直到20世纪50年代才开始用于电沉涂装和水溶性涂料,被称之为“合成干胶”。

1,4 BR液体橡胶系以齐格勒为催化剂的阴离子型的溶液聚合物,于1960年开发成功。分子量600~4000,微观结构含顺式1,4达70%以上。由自由基引发剂溶液聚合的乙烯基在65%以上,除电沉涂装和电喷涂料之外,还广泛用作橡胶、树脂和沥青等的改性剂。美日欧各国的石油化学和合成橡胶公司大多均有生产,在20世纪70~80年代的高峰时期有10余家企业30多个商品牌号,全球产量一度达到20多万t。

1,2 BR和1,4 BR的官能基活性液体橡胶。近些年来,1,2 BR和1,4 BR液体橡胶的遥爪(远螯)技术聚合的活性聚合物——端羟基BR、端羧基BR、端卤基BR以及端环氧基BR等,由于物性得到很大改善,使之能够用于制造橡胶制品,因而用量开始扩大。商品名有:美国的Poly bd(ARCO)、Hystl、Butarez(Phillips)和日本的

CTP 8(JSR)等。

端羟基BR以环氧树脂、酸酐、异氰酸酯(MDI)和金属氯化物等固化,机械强度高,电绝缘性强,几乎可高达固态橡胶的水平。从上世纪70年代开始,美国Poly bd等牌号已用之于汽车上的各种橡胶配件,并采用注射RIM型与NCO反应的方式生产外装饰、隔音、减震等橡胶材料。美国前费尔斯通公司还耗用大量人力物力开发无帘线的液体橡胶轮胎。据称这种注射模塑法对于形状复杂的橡胶制品尤为适用,一时间受到各方关注,但未能推广。

端羧基BR以多氮丙啶化合物、多环氧基化合物固化,粘着性好,易于加工,因而在胶粘剂、粘合剂等方面获得了大量应用。特别是作为火箭固体燃料的粘接剂,由于胶粘性和粘合性具佳,而且粘度适宜,常温下化学稳定,开始燃烧时又可供作燃料,因而成为火箭发射时不可缺少的材料,并由此导致端羧基BR在80年代的快速发展。

端卤基BR主要以端Br基居多,与其他橡胶有很好的相容性,为灵活多变的液体橡胶。主要在加拿大的宝兰山公司生产,适用于制取对木材、混凝土、金属、玻璃等具有良好粘接性的万能胶粘剂,亦可用于密封胶、浇铸和注射的橡胶制品。

端环氧基BR用多官能基化合物、酸酐和醇类(丙二醇)固化。在中温固化的有很高的拉伸强度,一般可达37~47MPa;高温固化的抗压强度能达到300MPa以上,抗冲击性能优异,弯曲强度可达70~90MPa。它是高强度的胶粘剂和树脂改性剂。前苏联生产的用作防水耐蚀涂料,表面平整光滑。

近年美国还出现含丙烯酸酯的液体 BR, 分子量为 5000 ~ 5500, 有丙烯酸含量 15% 和 50% 两种, 用紫外线硫化。由于它有丙烯酸官能基的存在, 作胶粘剂用时有较高的粘接性。

我国兰州石化研究院在 60 ~ 80 年代也开发出端羟基 BR 液体橡胶, 具有良好的浇铸成型性能, 粘度很低, 用于固体火箭推进剂、石油压裂弹、水轮机涂覆层、环氧树脂改性以及电子灌封等都取得了良好效果, 并且申请了专利。

### 3.1.2 液体异戊橡胶

液体异戊橡胶(1,4 IR)是阴离子或配位阴离子溶液的低聚物, 特点是粘性非常好。主要在日本有生产, 分子量有 500 ~ 2000(瑞翁生产的 Quintol)和 29000 ~ 47000(可乐丽生产的 LIR)两种, 用作初粘性大的胶粘剂和粘性涂料。

端羧基 1,4 IR 液体橡胶又进一步改进了粘着性并可用金属化合物、胺类交联硫化, 除大量用作胶粘剂之外, 也作为橡胶和树脂的改性剂使用。它同固态异戊橡胶一样, 由于价格等方面的原因, 生产数量最多不过几千吨, 市场始终难以打开。

### 3.1.3 液体丁苯橡胶

液体丁苯橡胶(SBR)可采取自由基乳液或阴离子聚合法制得, 有一般的和带有端羟基的, 分子量 2000 ~ 15000。主要用作涂料、密封胶和胶粘剂, 亦可作为橡胶的增塑剂。用于制造橡胶制品时, 因物性较低, 机械强度不到一半, 未能发展。生产企业只有美国曾有 4 家公司生产过, 现大部分已处于停顿状态。

### 3.1.4 液体氯丁橡胶

液体氯丁橡胶(CR)的耐气候性好, 具有难燃和易粘合的特点, 同时也有一定的耐油性。通常是由 2-氯丁二烯乳液聚合而得, 一般来说两端无官能团基。主要作为橡胶的改性剂(增塑剂)、粘合剂和密封胶而用。目前世界上只有美国杜邦和日本电气化学两家以 Neoprene F 和电化 LCR 的牌号生产, 数量甚小。

### 3.1.5 液体丁腈橡胶

液体丁腈橡胶(NBR)具有很好的耐油性和极性, 为丁二烯与丙烯腈在乳液中自由基聚合而成, 分子量 2000 ~ 4000。通常有非活性聚合和活性聚合两种, 后者又有无规官能团和端封官能团基之分, 端封官能团基还有端羟基、端羧基、端硫

醇基、端胺基等多种, 最主要的是端羧基液体丁腈橡胶。

多年来, 液体丁腈橡胶常以增塑剂的形式使用, 作为丁腈橡胶、环氧树脂的改性剂, 使工艺加工操作容易。它可解决由于使用常规酯类增塑剂而带来的, 在橡胶于油中使用时被抽出以及挥发而产生的耐油体积重量变化和橡胶硬化等问题, 因而受到欢迎。

端羧基液体丁腈橡胶以环氧树脂、碳化二胺、MAPO、MAPO+TDI 等固化。主要用于胶粘剂, 特别适用于结构性胶粘剂的使用, 也是火箭推进剂的良好粘接剂。近年来, COOH 基 NBR 更作为配线基板材料与环氧树脂并用, 大量使用在 IC 积层电路等方面, 进入了高新技术领域。端硫醇基液体丁腈橡胶用环氧树脂+胺、二氧化铅+过氧化铅固化, 用作电子灌封和浇铸材料。端胺基液体丁腈橡胶可作为聚氨酯的中间体, 浇铸制取弹性好、且耐油的聚氨酯制品, 也可用于改性端羟基聚丁二烯的胶粘剂。

目前世界上生产液体丁腈橡胶的企业主要为日本的瑞翁, 它在美欧等地均有收购的企业, 为世界最大的 NBR 生产厂家, 以 Hycar、Nipol 等商品名出售, 按官能团基的不同有 CTBN、MTBN、ATBN、VTBN 等多种。我国兰州石化公司现也有液体丁腈橡胶生产, 分为液体丁腈-26、丁腈-40、羧基丁腈以及带官能团端基的液体羟基、羧基丁腈橡胶等, 用途期待扩大。

## 3.2 烯炔类液体橡胶

### 3.2.1 液体聚异丁烯和液体丁基橡胶

液体聚异丁烯(IM)为活性阳离子的低聚物, 通常亦可视为液体橡胶的一种, 早在 50 多年前已问世。美德两国现在均有生产, 按分子量大小有 200、300、800、1800 和 8000、13000、50000 等多种, 从油状、蜜状到膏状不等, 气密性好, 粘着性强。较低分子量的作为密封胶、润滑油添加剂、聚合物改性剂; 较高分子量的广泛用作各种增粘材料、填缝材料、表面保护材料、改性添加材料和密封材料等领域。

液体聚异丁烯由于不能硫化, 有易流动的缺点, 因此, 近些年来出现了以其为基料与异戊二烯共聚的液体丁基橡胶(IIR)及其卤化改性的共聚物(X-IIR), 用以代替液体聚异丁烯, 现已成为密

封胶类和粘合剂中最有竞争力的材料,用途不断扩大。

### 3.2.2 液体氟橡胶

日本大金工业公司以偏氟乙烯与六氟丙烯自由基聚合,率先开发出液体氟 26 橡胶。它的分子量为 2000,具有氟橡胶的各种特性,目前主要供作氟橡胶改进工艺加工的增塑剂来使用,其他用途由于价格昂贵,尚待开辟。美国杜邦公司也以 Viton 型氟橡胶制成了密封/填缝胶专用的液体氟橡胶,称为 Pelseal OP,无需单独的硫化剂活化,耐温范围可达 $-40 \sim +208^{\circ}\text{C}$ ,受到各界关注。

### 3.2.3 液体乙丙橡胶

对属于 EPDM 类的液体乙丙橡胶,近年来随着乙丙橡胶在全球的快速发展和产销量突破百万吨成为仅次于丁苯、顺丁橡胶之后的第三大胶种,又重新成为人们研究发展的话题。由于液体乙丙橡胶具有粘度低、耐老化性好的特点,现在除了用于橡胶和树脂的改性剂、增塑剂和油品添加剂之外,又将其用于适合现场施工的喷涂型和涂敷型密封剂,并广泛用于制造室温硫化的防水膜片、密封垫片等。同时人们也在轮胎方面,特别是子午线轮胎的胶料不易混炼和难于控制压出收缩以及解决成型自粘性等问题,对液体乙丙橡胶寄予各种希望。

目前,美国尤尼劳尔、埃克森-美孚等公司均推出了有自己特色的液体乙丙橡胶,分子量 3300~8000,分为 EPM 类和 ENB 型 EPDM、DCP 型 EPDM 类液体橡胶两大类。将其加入 NR、CR、NBR 中并用,可以改善抗屈挠龟裂和抗臭氧老化性能。它是一种可交联型的增塑剂和加工助剂,并能降低混炼温度,使混炼更为均匀充分,也能作为屋面防水材料使用。荷兰 DSM 公司开发了称之为 ULV 的液体乙丙橡胶,门尼粘度只有 6~14,可作为硫化和非硫化的增塑剂使用,能改进胶料的加工流动性、表面特性,减少操作油用量,改进耐热老化性、可萃取性和挥发性。用它可制造超高硬度橡胶制品,也用于胶粘剂和密封胶等方面。

### 3.3 液体聚硫橡胶

液体聚硫橡胶(T)是最早开发的液体橡胶之

一,1929 年美国已投入商业化生产。至今虽然已经过去 70 余年,但其产量仍占聚硫橡胶全部的 3/4 以上。液体聚硫橡胶系由 2,2-二氯乙基缩甲醛与多硫化钠缩聚的胶乳,在亚硫酸钠、硫氢化钠存在下裂解而制成的带有端 SH 基的液态低聚物,分子量 1000~7500。液体聚硫橡胶具有优越的耐油性和气密性,能与多种氯化物、过氧化物、氧化剂、二异氰酸酯等反应生成弹性的固态橡胶。固化剂通常为二氧化铅、二氧化锰。上世纪 50~60 年代,主要作为军用飞机的衬层、填缝材料和固体火箭推进剂的粘接剂。70~80 年代起开始扩展用于民用,以弹性密封胶大量用在汽车、火车、船舶以及建筑等领域,特别是在复层玻璃上面效果非常好;同时也广泛用作环氧树脂的改性剂。

然而,液体聚硫橡胶的最大问题是交联度低,一般只有 0.05%~2.0%,因而机械强度很低,通常仅为 1~3MPa,伸长率可达 650%~1600%,300%定伸应力 0.6~2.4MPa,硬度为 34~51,物理机械性能的均调性很差,有的还有难闻的气味。这些问题虽经多年不断改进,但主要性能并未得到根本改善,因而迄今全世界产销量也不过 1~2 万 t。液体聚硫橡胶主要集中在美国,主要商品牌号有: Thiokol 的 LP 系列产品,Permafrol 的 P3 系列产品。另外,有日本积水化学的 S300 系列,我国锦西石化研究院 JLY 系列等,产量不过千百吨。

最近,日本东芝 Thiokol 公司开发出一种新的嵌段液体聚硫橡胶,现已正式在市场上销售受到欢迎。它是在液体聚硫橡胶的结构中加入丙烯酸醚的嵌段聚合物,通过采用异氰酸酯固化体系,可以进一步改进耐涂料性、柔软性及动态附加性等,并可作为增塑剂使用。还有将液体聚硫橡胶的 SH 等端基变成 OH,利用其与异氰酸酯的反应,可以向聚氨酯的用途方面发展。近来又研究设法提高液体聚硫橡胶的硫黄结合数,由目前的 2 个增加到 3~4 个,以期作为双烯类橡胶的新型硫化剂来推广使用。

### 3.4 液体聚氨酯橡胶

液体聚氨酯橡胶又名浇铸型聚氨酯橡胶(CPU),为综合物性最佳的液体橡胶,全世界产

耗量已达 90 多万 t, 远居各液体橡胶之首, 因此, 现今被视为液体橡胶的最代表性品种, 它在三大聚氨酯橡胶(CPU、MPU、TPU)中也占据了 80% 左右的份额。

CPU 主要是以聚醚(聚酯)二醇与二异氰酸酯反应的预聚体, 加入扩链剂制成液体聚氨酯, 而后经浇铸成型加热硫化而形成最终产品。作为液体橡胶的预聚体, 已经工业化生产的有多种多样的化合物, 因而形成了种类繁多的液体聚氨酯型橡胶。

#### 3.4.1 液体聚(氧化丙烯)橡胶

系丙二醇(PG)在碱催化剂下与氧化丙烯(PO)开环聚合的、分子量为 400 ~ 4000 的聚醚型低聚物。除 PG 外, 可用丙三醇、三甲醇丙烷、四氢呋喃, 而 PO 也可以 PO/EO(氧化乙烯)取代进行共聚。这种端羟基聚合物与多价异氰酸酯反应而形成三维网状的醚型聚氨酯弹性体橡胶材料, 具有很高的机械强度、弹性和耐热性, 主要用作聚氨酯橡胶制品、聚氨酯泡沫材料、弹性密封材料以热固化树脂。以硅氧烷(二甲氧基甲基硅烷端基)改性的聚醚低聚物, 可用水常温固化形成耐热性、耐天候老化性非常好的软质三维网状橡胶。

#### 3.4.2 液体聚(氧化四亚甲基)乙二醇橡胶

为环氧丁烷二醇的低聚物, 分子量 1000 ~ 2000, 可由四氢呋喃开环聚合或二氯丁烷与 1, 4 丁二醇反应制得, 又称 PTMG。由于分子的两末端带有羟基, 能同多价异氰酸酯、羧酸基反应生成聚酯或聚氨酯交联的弹性体, 具有极好的耐磨性、耐撕裂性、耐菌性、耐霉性和耐水解性。主要用于弹性纤维以及浇铸的聚氨酯材料, 还有涂料、合成革等方面。

#### 3.4.3 液体聚烯烃乙二醇橡胶

为具有饱和烃骨架的液状到腊状物, 可与多价异氰酸酯反应制成聚氨酯弹性体。它较之 B-d 系和 PPG 系更具耐水性、耐天候性以及耐热氧化性。与双烯类、烯烃类橡胶的相容性好, 耐酸碱、耐电性也好, 同金属、橡胶的粘着性非常好, 因而最适合在电绝缘材料、涂层材料、胶粘剂以及聚合物改性等方面应用。

#### 3.4.4 液体聚ε-己内酯橡胶

为ε-己内酯在二醇或乙二醇存在下开环聚合制得, 分子量从 550 ~ 2000(涂料用)到 2000 ~ 4000(聚氨酯用), 高的甚至可达 1 ~ 10 万。作为聚酯型聚氨酯, 有很好的可挠性、耐水性及耐低温性能, 主要用于制造齿形带、胶管以及涂料、树脂的改性剂, 如内酯改性环氧树脂、内酯改性苯乙烯-丙烯醇树脂等。

#### 3.4.5 液体己二酸-乙二醇-丙二醇橡胶

为己二酸、乙二醇与丙二醇缩聚而成的分子量为 1000 ~ 3000 的酯型低聚物, 再与二异氰酸酯反应生成 NCO 端基的预聚物, 再同 4, 4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(简称 MOCA)混合浇铸成型硫化而得。其中己二酸也可以癸二酸, 己二醇也可用一缩二乙二醇代替。它的机械强度高, 耐天候老化、耐油性能也很好, 主要用于生产聚氨酯橡胶制品。特别适于制造胶辊、实心轮胎及各种耐高压的橡胶密封件等等。

#### 3.4.6 液体含双烯基聚氨酯橡胶

这类改性聚氨酯橡胶有:

1. 法国 EIF Atochem 公司开发的以端羟基聚异戊二烯(Poly Ip)、端羟基丁二烯(Poly Bd)和氢化聚异戊二烯二醇(EPOL)为基体制成的聚氨酯弹性体。前者有很高的拉伸强度和扯断伸长率; 后者有较高的耐热性, 在 150 °C 下一个月后仍保持较好的性能; 中者有优异的耐水性、耐化学药品性、低温柔性及电绝缘性能。它们全都能满足浇铸和耐湿的性能要求。

2. 中国兰州石化公司研究院以端羟基聚丁二烯为基体制成的聚氨酯弹性体, 用于水轮机涂覆的粘合强度大于 12MPa, 伸长率 400% 以上, 剪切强度不小于 10MPa, 耐水又耐磨, 可在常温下固化; 用于电子灌封的体积电阻高达  $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , 电耗和功率因数均好, 可室温固化, 放热少, 不收缩, 优于普通的聚氨酯。

3. 英国 CIL 公司, 美国 Synair 公司开发了浇铸型聚氨酯弹性体 Tyr kast 及特殊的单组分聚氨酯胶粘剂 Tyr Bond Rc-1。以其翻新的轮胎行驶里可达 14 万 km, 比普通翻胎高出一倍。

(未完待续)