

产品应用

溴化丁基橡胶的配合 加工及应用(一)

崔小明

(北京燕山石油化工公司研究院, 北京 102500)

摘要: 全面介绍了溴化丁基橡胶的性能特点、配合技术、加工工艺以及应用情况, 包括其硫化体系、补强体系、增塑体系等配合体系的选用, 与其他橡胶的并用以及其再生利用等情况, 指出了我国溴化丁基橡胶存在的问题和未来发展重点。

关键词: 溴化丁基橡胶; 丁基橡胶; 硫化体系; 补强体系; 橡胶并用

溴化丁基橡胶(BIIR)是丁基橡胶(IIR)的溴化改性产品, 其研究开发始于20世纪50年代, 目的是提高IIR硫化性能并改善它与其他橡胶并用的相容性。美国固特异公司于1954年用本体间歇法工艺开发出BIIR产品(牌号为Hycar2202), 但是1969年该装置由于生产过程困难复杂而停产。1965年, 加拿大宝兰山公司(后被德国拜耳公司收购)成功地开发出一种连续溶液法BIIR生产工艺, 并于1971年在其Samia厂实现工业化生产, 1980年又在比利时Antwerp建设了生产装置, 开始工业化生产。1980年, 埃克森公司引进宝兰山公司技术, 在英国Fawley建设了BIIR工业化生产装置, 此后又在美国的IIR装置上增加了BIIR生产。1985年, 埃克森公司与JSR公司合作在日本Kashima建立了BIIR生产装置, 基础胶由Kawasaki工厂提供。目前世界上BIIR生产基本由美国埃克森公司、德国朗盛公司等国外大公司所垄断。北京燕山石油化工公司建有目前我国惟一一套IIR生产装置, 年生产能力为3万t, 但是只能生产普通IIR产品。预计2011年我国IIR的消费量将达到约27万t, 其中卤化丁基橡胶(XIIR)的需求量将达到约20万t, 我国IIR(包括XIIR)的生产发展前景广阔。

1 BIIR的结构与性能

1.1 分子结构

BIIR是IIR与溴元素在一定温度范围内进

行反应制得的, 可视为异丁烯和少量溴代异戊二烯的共聚物, 其中溴化异戊二烯在BIIR分子链中是随意分布的。BIIR的分子结构见图1。在BIIR分子中, 由于(b)位有取代溴原子存在, 使得(a)位置上的碳原子双键被活化, 通过烯丙基溴可以进行多种交联反应。

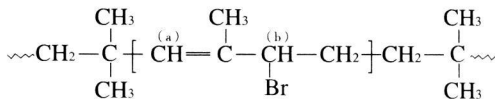


图1 BIIR分子结构

1.2 BIIR的性能特点

1.2.1 与普通IIR比较

IIR溴化后产生额外的交联位置, 同时存在不饱和双键和烯丙基溴, 因此BIIR不仅保持了IIR原有的透气性低、衰减性高、耐老化、耐天候、耐臭氧及耐化学药品性能等特点, 还增添了普通IIR所不具备的特性: (1)硫化剂用量少, 硫化速度快; (2)能用各种硫化剂硫化; (3)能与NR, SBR, NBR和CR等并用; (4)BIIR本身与其他橡胶有良好的硫化粘合性能, IIR则较差; (5)耐热性能比IIR优异。这些特点使得BIIR在多个应用领域正在逐步地替代普通IIR, 生产如子午线轮胎和斜交轮胎的胎侧、耐热内胎、容器衬里、药用瓶塞以及机械衬垫等工业产品。

BIIR采用氧化锌硫化, 热稳定性更好, 在贮存和加工过程中不变色。

1 2 2 与氯化丁基橡胶(CIIR)比较

BIIR 和 CIIR 的许多性能基本相同, 两者都保持了 IIR 的透气性低、耐老化、耐天候和耐屈挠疲劳性能等特点, 并且能与 NR 和其他不饱和橡胶共硫化和粘合。当两种 XIIR 的应力-应变性能相近时, 老化疲劳寿命相当。与 NR 并用时, 透气性都随 NR 含量的增加而增大, 耐热老化性能和老化后屈挠性能都逐渐下降。但是两种 XIIR 的性能也有差别: (1)BIIR 具有更多的活化硫化点, 硫化速度更快, 与不饱和橡胶能更好地粘合; (2)BIIR 的老化性能优于 CIIR, 特别是在 150 ℃以上的高温下表现更好; (3)由于 BIIR 的硫化速度快, 与其他橡胶并用时如果配方不变, 两种 XIIR 不能完全互换; (4)BIIR 的焦烧安全性比 CIIR 差。

2 BIIR 的配合、加工与应用

2.1 配合体系

BIIR 与普通 IIR 的结构类似, 其配合和加工方法也大同小异, 只是硫化体系有所不同而已。

2 1 1 硫化体系

BIIR 存在双键, 且含有反应性的溴, 因此可用多种方法进行硫化, 其应用范围也更加广泛。BIIR 硫化具有以下特点: (1)硫化剂类型多, BIIR

对多种硫化体系都具有良好的适应性, 其硫化体系一般是以氧化锌为基础, 再配合硫黄和促进剂, 还可以用过氧化物硫化以获得小的压缩变形, 采用不同硫化体系, 硫化胶的性能和用途也各不相同; (2)硫化活性较高, 硫化速度快, 焦烧时间短, 硫化剂用量少; (3)与高不饱和橡胶共硫化的可能性更大, 只需要使用硫黄/促进剂 DM 体系即可完成并用胶的共硫化。不同硫化体系 BIIR 硫化胶的性能对比见表 1 所示。

2 1 1 1 硫黄硫化体系

硫黄硫化体系在 BIIR 硫化体系中占有重要地位, 其组成可分为纯硫黄和硫黄/促进剂两大类。由于纯硫黄硫化胶易返原, 且硫化胶性能较差, 因而其应用较少。硫黄与促进剂和氧化锌组成的硫化体系可有效地硫化 BIIR, 并获得综合性能良好的硫化胶。常用的促进剂有噻唑类、次磺酰胺类和秋兰姆类。在硫黄硫化体系中, 一定要控制硫黄的用量(一般为 0.5~1.5 份), 因为产品容易喷霜。在体系中添加促进剂 TMTD 和 DM 可以提高硫化速度, 改善硫化胶的物理性能。硫黄硫化体系最重要的用途是 BIIR 与其它橡胶并用胶的硫化, 硫黄用量保持较小, 硫化胶就可以获得良好的物理性能和耐热性能。

表 1 采用不同硫化体系的 BIIR 的性能

项 目	硫化体系					
	氧化锌	硫黄	胺类	吗啡琳	过氧化物	树脂
175 ℃硫化特性						
<i>t</i> ₁₀ /min	1.8	1.8	1.0	0.8	1.2	2.0
<i>t</i> ₉₀ /min	4.5	6.0	14.5	2.5	4.5	6.2
硫化胶性能						
邵尔 A 型硬度/度	44	43	42	40	44	44
拉伸强度/MPa	6.7	6.8	5.7	6.9	5.4	6.8
拉断伸长率/%	830	930	840	890	490	910
拉断永久变形/%	32	35	35	35	18	36
70 ℃×72 h 热空气老化后						
邵尔 A 型硬度/度	45	45	43	42	46	46
拉伸强度/MPa	6.8	7.7	5.9	7.6	5.6	7.2
拉断伸长率/%	880	930	830	890	450	930
拉断永久变形/%	35	40	30	35	18	38
压缩永久变形/%	45	48	27	30	33	49

注: 试验配方为 BIIR2030 100, 陶土 8Q 石蜡 1, 硬脂酸 1.5, 硫化体系 变化。氧化锌硫化体系: 氧化锌 6, 促进剂 TMTD 0.4, 促进剂 DM 0.3。硫黄硫化体系: 硫黄 1, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 DM 0.5。胺类硫化体系: DAIKNO1 1, 氧化镁 2。吗啡琳硫化体系: 硫化剂 DTDM 2, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 DM 0.5。过氧化物硫化体系: 过氧化物 DCP 2, 氧化镁 2。树脂硫化体系: 烷基酚醛树脂 SP1045 2, 氧化镁 2。

2 1 1 2 氧化锌硫化体系

BIIR 与普通 IIR 的一个不同点就是它可以使用氧化锌硫化,一般氧化锌用量在 3~6 份。氧化锌不仅能单独硫化 BIIR,而且还能与其它多种硫化剂协同使用,改善硫化胶的性能。氧化锌硫化体系包括纯氧化锌和氧化锌/促进剂两大类。当用氧化锌硫化时,胶料的焦烧安全性、耐老化性能较好,但是硫化速度慢,硫化胶强度较低,胶料容易发粘。可在该硫化体系中加入促进剂、活化剂等增加胶料的交联密度。氧化锌硫化的胶料耐热性能较好,常用于产品质量检验和低抽出物产品如药用瓶塞。为了提高硫化速度和交联度,缩短焦烧时间,常使用秋兰姆和硫化氨基甲酸盐促进剂。促进剂 TMTD, DM 和 Voltac 不仅可以改善硫化胶力学性能和耐老化性能,而且还可以同时改善其硫化粘合性能。二硫代氨基甲酸盐如促进剂 ZDC 能促进氧化锌硫化,改善硫化胶的耐热和抗压缩永久变形等性能,且能用于低温硫化工艺。

2 1 1 3 胺类硫化体系

作为橡胶防老剂的芳香族胺类化合物如防老剂 DPPD(N, N'-二苯基对苯二胺)和防老剂 AD-PA(丙酮与二苯胺的反应产物)等都可用作 BIIR 的硫化剂,其硫化胶的耐热、抗压缩永久变形及耐臭氧性能非常优异。马来酰亚胺硫化体系能有效硫化 BIIR,其硫化胶的特点是耐热、耐臭氧和抗压缩永久变形性能优异。它与氧化锌共用时,能提高硫化活性;与过氧化物共用时,可增强交联效果,提高硫化胶性能。不过,由于胺类硫化体系硫化速度较慢,且硫化胶的物理性能较差,必须加入 TMTD 等促进剂和活化剂等,一般很少使用。

2 1 1 4 吗啡啉化合物/秋兰姆化合物硫化体系

以吗啡啉化合物(如促进剂 DTD)作为主要的硫化剂,并辅之以秋兰姆化合物(如促进剂 TMTD)硫化 BIIR,其硫化胶具有较好的物理性能和耐老化性能,且硫化速度快,焦烧安全性好。该类硫化体系也可以用于 BIIR 与 NR 的并用胶。

2 1 1 5 过氧化物硫化体系

与 IIR 不同, BIIR 能用过氧化物硫化。但是,使用有机过氧化物时,硫化速度慢,且硫化胶物理性能较差,所以必须加入亚苯基双马来酰亚胺作为助剂才能使过氧化物硫化胶具有良好的应

力-应变性能、耐热性能和抗压缩永久变形性能。

2 1 1 6 树脂硫化体系

使用少量树脂便可以硫化 BIIR,如使用 2 份烷基酚醛树脂 SP1045 即可硫化 BIIR。如果要求定伸应力高、压缩永久变形小时,树脂用量可达到 7 份,树脂的用量范围一般为 1~7 份。硫化胶的耐热性能很好,但它的硫化速度较慢。酚醛树脂是通过烷基化反应进行硫化的,因此影响其硫化速度和起始交联的因素与影响氧化锌硫化的相同,为制造药用 BIIR 制品提供了另一个无硫硫化体系。树脂硫化胶的特点是耐臭氧、抗压缩永久变形及耐屈挠性能良好,但耐热性比促进剂 EZ 和秋兰姆类促进剂硫化的差。

2 1 1 7 烷基苯酚二硫化物硫化体系

烷基苯酚二硫化物(如 Voltac 5[#])对 BIIR 的硫化活性较高,即使使用防焦剂也易焦烧。在 BIIR 与高不饱和橡胶并用胶中,一般不需要像 CIIR 那样使用 Voltac 5[#] 共硫化。使用硫黄/促进剂 DM 体系即可完成并用胶的共硫化,达到良好的粘合水平。

2 1 1 8 硫脲硫化体系

BIIR 可用硫脲进行硫化,其硫化胶的耐臭氧、耐热性良好。促进剂 NA-22 的焦烧时间较短和硫化速度较快,而促进剂 ETU 和 EUR 等常用硫脲化合物对 BIIR 的硫化速度较慢,而且硫化胶的性能较低。用硫脲化合物硫化, BIIR 硫化速度快于 CIIR,但 BIIR 存在易焦烧的缺点。

2 1 2 补强体系

补强体系对 BIIR 的物理性能具有重要的影响,是 BIIR 获得实际使用价值不可缺少的组分之一。

2 1 2 1 炭黑

BIIR 和普通 IIR 一样,是一种结晶性橡胶,本身有一定的拉伸强度。但是添加适量的补强填料可以提高 BIIR 的物理性能,也可以改善其加工性能。添加不同填料的 BIIR 性能见表 2 所示。

由表 2 可知,炭黑对 BIIR 有很好的补强作用,特别是高结构的炭黑如炭黑 N330 对 BIIR 的补强效果最好。炭黑对硫化胶硬度和拉伸强度影响由大到小的顺序为炭黑 N330、炭黑 N990、喷雾炭黑,而对拉断伸长率的影响正好相反,喷雾炭黑的影响最大。炭黑用量不同,胶料的性能有很大

的变化。随着炭黑用量增大,硫化胶的硬度和拉断永久变形增大,而拉伸强度增大到一定程度后不再升高,并会有较小幅度下降。拉断伸长率随炭黑用量增大而逐渐减小。几种矿物填料对BIIR的补强作用相对较小,且补强效果基本接近。

2 1 2 2 白炭黑

白炭黑是一种优良的补强剂,能赋予橡胶较

高的拉伸强度、拉断伸长率、弹性、耐热性和撕裂强度,在橡胶制品中具有广泛的应用。炭黑和白炭黑作为 BIIR 的补强填充剂,在性能上有明显的差别。将相同用量(60 份)的白炭黑(牌号为 HI-si233)和几种不同类型的炭黑(N115, N326, N660, N550 和 N762)分别加入 BIIR 中进行对比试验,试验结果见表 3 所示。

表 2 采用不同填料的 BIIR 性能

项 目	炭黑			矿物填料		
	喷雾炭黑	N990	N330	碳酸钙	硅藻土	陶土
175℃硫化特性						
t_{10}/min	1.7	1.6	1.6	1.8	2.0	1.8
t_{90}/min	5.8	5.5	5.4	6.0	6.5	5.5
硫化胶性能						
邵尔 A 型硬度/度	37	47	50	2	9	48
拉伸强度/MPa	12.5	6.8	17.5	12.1	10.9	11.4
拉断伸长率/%	940	750	710	840	800	790
拉断永久变形/%	30	18	15	35	47	50
70℃×72 h 热空气老化后						
邵尔 A 型硬度/度	42	52	4	3	50	49
拉伸强度/MPa	10.8	16.6	17.4	12.7	11.6	11.7
拉断伸长率/%	870	705	710	830	800	790
拉断永久变形/%	25	18	15	30	20	35
压缩永久变形(100℃×72 h, 压缩率 25%)/%	28	31	23	27	43	30

注: 试验配方为 BIIR2030 100, 硫化剂 DTDM 2, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 DM 0.5, 氧化锌 2, 硬脂酸 1, 黑色填料 40 或白色填料 80。

表 3 炭黑及白炭黑补强 BIIR 的性能对比

项 目	炭黑					白炭黑 (Hi-si233)
	N115	N326	N550	N660	N762	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	83.2	67.7	65.9	62.2	54.2	57.4
170℃硫化特性						
t_{52}/min	1.37	1.38	1.55	1.65	1.81	2.86
t_{90}/min	5.50	4.94	4.58	4.89	4.78	9.32
硫化胶性能						
邵尔 A 型硬度/度	73	68	63	60	55	53
100%定伸应力/MPa	1.56	1.48	1.43	1.38	1.36	1.22
300%定伸应力/MPa	4.51	4.34	4.30	3.76	3.73	4.18
拉伸强度/MPa	13.86	13.21	9.25	9.46	10.05	12.32
拉断伸长率/%	714	699	626	637	666	674
压缩永久变形(70℃×22 h, 压缩率 25%)/%	35	32	28	26	25	8
100℃×72 h 热空气老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+3	+4	+3	+4	+3	+1
拉伸强度变化率/%	-16.8	-14.3	-9.9	-10.7	-14.6	-2.0
拉断伸长率变化率/%	-5.9	-7.1	-4.5	-5.5	-7.8	-2.2

注: 试验配方为 BIIR 100, 补强填充剂 60, 促进剂 MBTS 1, 促进剂 TMTM 1, 硬脂酸 1, 石蜡油(Sunpar2280) 15, 氧化镁 1.5, 硅烷偶联剂 Si69 3, 聚乙二醇(PEG350) 4.5, 氧化锌(ZnO-80) 4, 硫黄(S-80) 1。

从表 3 中数据可以看出,白炭黑补强的 BIIR 胶料的焦烧时间(t_{52})长,门尼粘度较低,其加工工艺性能比炭黑补强胶料好。同时发现,白炭黑补强的 BIIR 硫化胶的物理性能不比炭黑补强 BIIR 硫化胶差,而且其热老化性能和抗压缩永久变形性优于炭黑补强的 BIIR 硫化胶。通常在使用白炭黑作为补强剂时,要加入硅烷偶联剂(如 Si69 等)或/和多元醇类化合物等改性剂。

2 1 3 增塑体系

BIIR 常用的增塑剂品种有石油类操作油和酯类增塑剂,其主要功能是改善 BIIR 的加工性能,并改善硫化胶的耐低温性能。石蜡油和环烷油因与 BIIR 的相容性较好而获得优先选用,芳香族油由于与 BIIR 的相容性较差,且有脱色、污染、损害低温屈挠性等缺点而较少使用。增大石蜡油用量可以使胶料的粘度、硬度和定伸应力下降,适当增大油用量可以使硫化胶的强度增大。

2 1 4 增粘体系

在 BIIR 部件贴合过程中,胶料需要有良好的自粘性能。为了加快成型接头与其他部件、金属件的粘合,必须借助增粘体系,增加胶料的粘性。BIIR 常用的增粘剂包括非反应型酚醛树脂(如

SP-1068 和 SP-1077)、苯酚-乙炔树脂、炔类树脂等。前两类增粘剂的增粘效果较好,炔类树脂(如 Escorez 1102)的增粘效果虽然不如烷基酚醛树脂,但其价格较低,且很安全,不会缩短焦烧时间。而酚醛树脂可能与 BIIR 发生反应,从而缩短焦烧时间。为了提高与高不饱和橡胶的粘合性能,可适当增大增粘剂的用量。

2 1 5 防粘体系

在加工过程中,BIIR 会对加工设备的金属表面如辊筒产生粘附问题,为此,需要使用防粘剂。BIIR 常用的防粘剂品种为碱土金属硬脂酸,如硬脂酸锌、硬脂酸以及羟基硬脂酸甲酯等。

2 1 6 防焦剂

在 XIIR 的加工中,常用的防焦剂有氧化钙、氧化铅、氧化镁、硬脂酸锌以及噻唑化合物和胍化合物等。BIIR 的硫化速度比 CIIR 快,其焦烧安全性相对更低,为此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。一般采用氧化镁和苯并噻唑类促进剂延迟焦烧,以改善胶料的加工安全性,氧化镁一般用量为 0.2 ~ 1.0 份,苯并噻唑类促进剂用量一般为 0.5 ~ 1.5 份。
(未完待续)

阿波罗轮胎公司净利润下降近 9 成

据英国《轮胎与配件》报道,印度阿波罗轮胎公司 2008 年第四季度的净利润下降了近 90%;税后纯利总额仅为 8 900 万卢比(约合 138.3 万欧元),而上年同期为 8.2 亿卢比(约合 1 275 万欧元)。该公司解释说,由于汽车生产商大幅削减汽车产量,致使原配轮胎的销售额下降了 43%;而替换轮胎的市场销售额同比增长 11%,轮胎出口额也增长了 7%。

国 益

朗盛投资印度 重新布局橡胶助剂工厂

2009 年 1 月,朗盛(印度)公司在艾哈梅达巴德与古吉拉特邦政府签署一项谅解备忘录,朗盛将在古吉拉特邦投资 5 000 万欧元,在该邦贾哈

加迪亚建设公司在印度最大的现代化工厂,此项投资将创造大约 225 个就业机会。除包括一个离子交换树脂工厂外,朗盛的橡胶助剂工厂也将从马哈拉施特拉邦的塞恩搬迁到贾哈加迪亚。塞恩的助剂生产将逐步停止,于 2010 年在新址重新开始运营。

安 琪

印度轮胎降价

据英国《轮胎与配件》报道,随着石油和天然橡胶等原材料价格的下降,印度的主要轮胎生产商已采取降价措施来刺激销售。近日,阿波罗轮胎公司的各种轮胎售价削减 3% ~ 5%,这是该公司产品继 2008 年 12 月份降价 4% 之后的又一次降价。JK 轮胎工业公司紧随阿波罗公司之后也将其轮胎产品降价 3% ~ 3.5%。MRF 公司也宣布卡车轮胎的售价每条下调 400 卢比。郭 宜