

## 专家论坛

## 液体橡胶的开发应用(三)

于清溪

(续上期)

## 3.4.7 液体 IPN 型聚氨酯橡胶

IPN 型互穿网络反应 CPU 是在 1980 年代出现的,它是继利用 RIM 技术的一次法连续工业生产 RIM 浇铸型聚氨酯橡胶之后,液体聚氨酯橡胶生产技术的又一次突破,使其性能又进一步得到提高与完善。这种 IPN 型聚氨酯 CPU 分为两大类:

**聚醚型 CPU:** 系由 PPG、PTMG 等二官能基聚醚与二异氰酸酯缩聚加成反应而得。可用以制造从软质到硬质的各种高强度、高耐磨以及耐热老化、耐臭氧和耐化学药品性皆佳,而且较聚酯型 CPU 更耐寒的、弹性好的橡胶制品。如汽车零部件、保险杠以及其他电气、建筑用品等。其拉伸强度可达 30~55 MPa, 伸长率 400%~550%, 撕裂强度 45~95 kN·m<sup>-1</sup>, 300%定伸应力 9~30 MPa, 邵尔 A 型硬度 80~97 度, 弹性 40%~56%。

**聚酯型 CPU:** 为己二酸与多元醇缩聚的己二酸酯与二异氰酸酯加成缩聚反应而得。主要供作汽车零部件、电气、建筑用品、体育用品等。其机械强度比聚醚型 CPU 还高,耐热性也好,但耐寒性略差。拉伸强度在 30 MPa 以上,伸长率 450%~600%,撕裂强度 60~130 kN·m<sup>-1</sup>, 300%定伸应力 5~25 MPa, 硬度 65~95, 弹性 42%~56%。

CPU 最大的用途是混入发泡剂,在浇铸的同时发泡制造发泡材料。其用量已占其世界总需要量的一半以上,其中软质类的橡胶状和硬质类的塑料状各占 2/3 和 1/3。软质泡沫材料主要用作汽车、飞机的隔音材料、坐垫、寝具、衣料、建材及夹套材料,已全部取代了乳胶海绵。泡沫材料以外的用途,近年来也发展很快,除了运动鞋、家具、家电用之外,现已大量用来制造齿形带、节能带、胶管和各种慢速轮胎,如自行车胎、农机轮胎和工业轮胎等,前景十分看好。

CPU 较之聚硫、有机硅类液体橡胶有较高的弹性,优异的粘接性和良好的耐龟裂、耐磨损、耐天候以及耐化学药品等性能,因而也是无溶剂型密封胶的良好材料。特别适用于构筑物、机场跑道、高速公路等接缝间隙的填充料,施工简单,平整光滑,是颇有前途的建筑密封胶。

目前,世界上生产液体聚氨酯橡胶的厂家已达 400 多家,生产规模在百万吨之上,产销量双双占到聚氨酯和液体橡胶的 4/5 左右,已成为世界液体橡胶的代表性产品。主要生产厂家牌号有:美国杜邦的 Adiprene, 尤尼劳尔的 Vibrathane, 德国拜耳的 Vulkollan, 日本聚氨酯的 Elastoran 等等,其生产品种已达百种以上。

我国是世界聚氨酯的最大生产消费国之一,其中年耗聚氨酯橡胶约 10 万 t,绝大部分为液体的。在上海、山东烟台、江苏南京等地,有世界级的大型聚氨酯原料生产基地。主要生产厂家和商品牌号有:扬州合成化工厂的 NF 系列,山西化工研究所合成材料厂的 JA 系列。此外,还有南京橡胶厂、沈阳聚氨酯橡胶厂等,总计已不下 10 多家和 10 余个品种。甘肃兰州、江苏徐州也引进国外聚氨酯轮胎生产技术和设备,青岛科技大学自行研发制造轮胎等,已经开始出现液体聚氨酯橡胶开发应用的热潮。

## 3.5 液体硅橡胶(硅酮橡胶)

液体硅橡胶由于其物性同固态硅橡胶相差无几,且又继承了硅橡胶的耐热性、电绝缘性以及耐老化性等优越性能,同时加工工艺简单又节能,硫化时间仅为普通橡胶的 1/10~1/20,因而在硅橡胶的加工应用中占有相当比重。近些年来,液体硅橡胶的种类不断增加,除了上述加工成型的液体硅橡胶(LSR)外,室温硫化型的硅橡胶(RTV)更是获得了大量发展,在某些领域已占据了主流。

液体硅橡胶已成为液体橡胶发展中最为成功的典型产品。

### 3.5.1 LSR 型液体硅橡胶

LSR 为端乙烯基的聚二甲基硅氧烷,系聚合度为 1000 以上的液体橡胶。它以有机铂化合物为催化剂,与含端氟基的硅氧烷加成反应,使链增长和链交联而生成三维网状橡胶。橡胶拉伸强度可达 4.5~10.5 MPa,扯断伸长率 275%~725%,撕裂强度 15~45 kN·m<sup>-1</sup>,硬度范围 35~65。LSR 应用广泛,注射加工可制造各种模制品,特别是要求流动性好、强度高、颜色鲜艳的模压件和仿古艺术品。压出加工生产电线电缆、橡胶条。涂覆加工可制造以硅橡胶为底层的胶布、以纺织物补强的薄膜。LSR 最适于电子方面及高档的医用品。

### 3.5.2 RTV 型硅橡胶

RTV 为两末端基含有羟基或乙酰氧基等活性官能团的各种聚硅氧烷,在一定条件下,发生缩聚反应而形成交联的三维网状结构橡胶。视原料不同,有甲基 RTV、苯基 RTV、苯撑 RTV、苯醚 RTV、苯撑氟硅 RTV 等多种。RTV 从加工工艺上,又可分为单液型和双液型两种。

单液型 RTV:系将羟基封端的低分子量硅橡胶与补强材料、交联剂(能水解的多官能团硅氧烷)混合置于密封容器内,同时挤出并与空气中的水分接触,即形成三维网状橡胶。

双液型 RTV:是将橡胶与填充料各分为含交联剂和含催化剂的两个组分,用时将两者混合在一处,在室温下即可自行硫化而成。

近年来,RTV 的发展十分迅猛,应用面不断扩大,出现了许多高粘接型、高强度型、高伸长型、低模量型、阻燃型、耐油型以及快速固化型等一系列新品种,以满足市场各方面的需要。目前,世界各生产硅橡胶的国家都有液体硅橡胶的牌号,产量有的已超过了固体硅橡胶。

国外产品主要有美国通用电气公司的 RTV 系列,道康宁的 DC RTV 系列,联合碳的 K 系列;德国 GmbH 公司的 RTV 系列;日本信越化学公司的 KE-RTV、KE-LTV 系列,东芝公司与美国通用电气合资的东芝硅,东丽公司与美国道康宁合资的东丽硅等。一般来讲,单液型 RTV 有粘着性,但强伸性能较差,仅为双液型的一半左右,

主要用作模具胶、粘合胶和建筑密封胶以及防潮、抗震、通气的涂层材料。双液型 RTV 主要用于模压品、挤出品等橡胶制品,现在大量用其制造保鲜胶膜、复印胶辊、计算机键盘等产品。

我国现已是世界液体硅橡胶的生产使用大国。国内开发和生产的厂家甚多,主要有:吉林石化公司研究院和电石厂、四川晨光化工研究院和成都有机硅研究中心、上海树脂厂、蓝星星火化工厂、北京化工集团、南大实验工厂等多家。每家生产牌号约有 10~20 种以上,总计已达百余种之多,但除大型的星火之外,各家产量均不太大,未成规模。常见的 LSR(加成硫化硅橡胶)有:JHG 系列(吉林)、ND 系列(南大);RTV 有:GMX(双组分)(晨光)、GD(单组分)(晨光)、QD(北京化工)和 XH(星火)等,技术没有统一标准,生产十分分散。

液体硅橡胶是很有发展前途的材料。尽管其价格很高,但由于具有其他液体橡胶无可比拟的耐热性、耐寒性、耐气候老化性以及耐电绝缘性和耐化学药品性,还有良好的透气性、不收缩性、柔软性,加之加工使用也非常方便,因此,作高层建筑的密封胶已开始取代其他密封材料。在 IC 和电子领域,液体硅橡胶用量更不断增大,已成为理想的电绝缘材料和电子零部件。液体硅橡胶还广泛用作精密的铸模和仿真印痕材料,这已经成为其一大应用特点。

## 4 展望

纵观液体橡胶的发展历程,过去 80 多年间,大体上经历了以下 4 个阶段:

一是以天然橡胶为起点,由 1920 年代开始的从高分子聚合物中裂解制取液体天然橡胶。而后,进一步发展到对氯丁橡胶、丁基橡胶以及再生胶等裂解生产解聚液体橡胶的时代。

二是伴随着合成橡胶开发生产,从 30 年代开始同固态合成橡胶几乎同时出现的液体合成橡胶时代。迄今形成了前述 5 大类液体合成橡胶,其中 BR、SBR、CR、NBR、EPDM 等通用的双烯和烯炔型,其产销量已占到同类橡胶的 2%~10%;而 T、U、Q 等特种合成橡胶则已达到 50%~80%,出现甚至远远大于固态同类橡胶的局面。

三是由于发现活性聚合技术,从 50 年代开始

通过加入第三组分使液体橡胶持有无规则官能团,以及在 60 年代通过遥爪(远整)聚合技术使液体橡胶分子两端基经过扩链剂或交联剂形成三维网状结构液体橡胶的时代。由此,将液体橡胶带进可同固态橡胶物性相媲美的时期。四是借鉴嵌段聚合在热塑性弹性体的成功经验,从 90 年代开始悄然兴起的液体橡胶接枝嵌段的热塑性化时代。通过研发软硬橡胶链段与树脂链段的相互接枝嵌段,谋取制成性能更为优越的热塑性液体橡胶时期。

目前,前三个阶段的产品皆已相继问世,并且早已批量生产,应用范围正在扩大。产量比例最大的为液体聚氨酯橡胶,约占全部聚氨酯橡胶的 80%,全球产销量已近百万吨水平,在整个液体橡胶中也占据了 80% 以上的优势地位。液体聚硫和液体硅橡胶在同类橡胶中,也各占有 80% 和 50% 以上的位置。液体双烯类和烯烃类迄今所占比例仍然甚小,最多的液体聚丁二烯橡胶主要作

为粘接剂用于火箭领域,全球产销不过 20 ~ 30 万 t。而其他液体橡胶由于基本销定在涂料、密封胶、胶粘剂和橡胶、树脂的改性剂、增塑剂方面,应用范围窄,生产数量更是有限。

液体橡胶的主要用途如表 5 所示,大体可分为涂料、密封胶和胶粘剂;橡胶制品;非橡胶工业制品三类。液体橡胶应用优势主要在一类的涂料、密封胶和胶粘剂、粘接剂方面。由于不需溶剂,操作简单,环保节能,具有无可比拟的液体加工特点,发展前景看好。对于第二类在橡胶工业中制造橡胶制品,主要是液体聚氨酯橡胶,应用上从医用材料、制鞋材料、工业制品如齿形带、胶辊、安全件到慢速轮胎(实心胎、自行车胎、农工业轮胎等),又进一步扩展到电子信息领域,前景诱人。第三类用于橡胶、塑料改性以及非橡胶工业使用材料方面,特别是各种发泡体量大面广,无与伦比;其他在革用品、纸加工、纤维处理上,也都有较大发展潜力。

表 5 液体橡胶的主要用途

分类	用 途	双烯和烯烃类	聚硫类	聚氨酯类	硅酮类
一类	1. 涂料、涂覆剂	+	+	+	
	2. 胶粘剂、粘合剂(热熔型、室温固化型)	+	+	+	
	3. 混凝土胶粘剂,树脂混凝土	+	+		
	4. 火箭固体燃料粘接剂、兵器炸药粘合剂	+	+		
	5. 防水、耐化学药品涂膜	+	+	+	
	6. 建筑用密封胶	+	+	+	+
	7. 汽车前玻璃胶粘密封胶	+	+	+	+
二类	8. 电子零部件	+		+	+
	9. 医用材料	+		+	
	10. 牙科印痕材料、造型用弹性铸模			+	
	11. 制鞋材料			+	
	12. 地板料			+	
	13. 工业用弹性材料(车辆用安全件、汽车保险杠)		+	+	
	14. 工业用橡胶制品(胶带、胶管、密封件)	+		+	+
	15. 轮胎(实心胎、自行车胎、农工轮胎)			+	
	16. 翻胎胎面材料			+	
三类	17. 橡胶塑料用改性剂(软化剂、增塑剂、柔性剂、交联剂)	+	+	+	
	18. 各种发泡体			+	
	19. 合成革、弹性纤维			+	
	20. 皮革含浸材料			+	
	21. 纸加工、纤维处理	+			
	22. 道路铺装橡胶沥青改性剂	+			
	23. 土壤稳定剂、改良剂	+			

总的来说,液体橡胶除液体聚氨酯、液体硅橡胶发展速度很快,每年有 8%~10% 的增长之外,近几年双烯类和烯炔类液体橡胶都已处于低潮态势,增速甚至低于 2.5%~3.5% 的固态橡胶,生产和使用技术有待新的提高和突破。

## 5 结语

1. 随同合成橡胶一起发展起来的液体橡胶,现已普及合成橡胶的各个领域,形成以液态加工为特征的独立分支。用其制造密封胶、粘合剂、胶粘剂和涂料等不需庞大的设备,不要溶剂,操作简单,常温固化,并具有环保节能和可在现场施工的特点,优势十分明显。

2. 以远整聚合技术合成的两末端带有 OH、COOH、Br、NH<sub>2</sub> 等官能团的官能团端基的液体橡胶,其物性已达到固态橡胶的水平。以聚氨酯类为代表的液体橡胶可用以制造从胶鞋、工业制品到慢速轮胎的各种橡胶制品。由于采用液相加工,可以大大缩短工艺流程,提高生产效率,实现连续化生产,可谓独具特色。

3. 液体橡胶采用浇铸法、注射法加工是橡胶工业生产方式的一次技术革命,突破了固态橡胶加工的传统工艺,开拓了新的生产途径。而以双

烯类为主的液体橡胶所固有的液态粘性,又给储运、操作、清理带来新的难题,加之受材料补强困难和成本价格居高不下等问题困扰,给液体橡胶的发展带来很大影响,历经坎坷,举步维艰。

4. 将液体橡胶作为增塑剂、改性剂使用,可以大大改善橡胶的工艺加工性能和某些物理机械性能。加入 10~15 份,能使胶料易于混炼、压延、压出,缩短时间,减少收缩,表面光滑,粘性适宜;同时制成的产品刚柔适度,不易被介质抽出,提高耐老化性能,因而很有前途。

5. 液体橡胶在高新技术领域,例如 IC 产业里的电子零部件、配线灌封剂绝缘材料,医疗上的固定剂、密封材料,特别是固体火箭推进剂、兵器炸药的粘接剂,前途无可限量。在医学和工业上用液体橡胶制造富氧膜也有其特点,值得研究推广。

6. 利用液体橡胶的活性基,以现代高分子设计法,除能制取从软到硬不同的液体橡胶之外,还可能制造出有软硬两嵌段的高强度橡胶。此时,如以二甲胺基取代羟基,甚至可以得到热塑性的离子键型弹性体。因此,液体橡胶也为当今热门发展的热塑性弹性体,开辟了又一个新的途径。

参考文献:略

(完)

## 成山集团 425/65R22.5 规格全钢载重子午线轮胎研制开发成功

日前,成山集团有限公司成功研制开发出 425/65R22.5 规格 T16、T68 两种花纹全钢载重子午线轮胎。该规格轮胎是针对欧洲市场特点研制开发的一种宽断面、低扁平系列的高性能轮胎,是载重轮胎中断面最宽、扁平系列最小的全钢载重子午线轮胎。该轮胎具有滚动阻力小、油耗低和驾乘舒适稳定等诸多特点。主要应用于中型载重车辆,替代原双胎并用,彻底改变了双胎并用时,由于路况复杂造成的双胎间夹石头的现象,有效的提高了轮胎的使用寿命和操纵安全性。

花纹设计方面,425/65R22.5 T16 花纹属导向花纹,有 5 条折线型花纹沟。轮胎具有优异的

牵引性能和直线行驶性能,转向更稳定。其独特气密层配方和胎圈设计,具有优异的保气性能和耐久性能。425/65R22.5 T68 花纹属驱动花纹,是有方向性的混合花纹,具有极佳的牵引力和出色的防湿滑性能。

目前,该规格轮胎在国内同行业中处于领先水平,它的研发成功,填补了该公司无 65 系列低断面全钢载重子午线轮胎的空白,标志着该公司在宽断面、低扁平系列全钢载重子午线轮胎的生产技术上取得了重大突破,在全钢载重子午线胎的发展过程中具有里程碑式的意义。

董兆清