

产品应用

溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物的特点及应用

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMS)除了具有丁基橡胶的优良气密性和阻尼性外, 还表现出更好的耐热性(优于三元乙丙橡胶)、耐臭氧性、耐候性。在轮胎胶料中并用 BIMS, 可以改善动态性能, 降低滚动阻力和提高抗湿滑性能, 其应用正在逐渐拓展。

关键词: 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物; 丁基橡胶; 天然橡胶; 轮胎; 橡胶制品

丁基橡胶(IIR)虽然具有优异的气密性、较低的玻璃化温度、优异的阻尼和耐老化性能, 但是与其他橡胶的相容性差, 而且高饱和度的分子链有较低的反应活性, 难以改性。20 世纪 90 年代, 美国埃克森公司开发出一种新型橡胶——溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMS), 商品名为 Exxpro。

BIMS 的制备: 第一步是异丁烯与对甲基苯

乙烯进行共聚, 形成一个饱和的共聚物主链, 而它又具有无规分布的对甲基苯乙烯侧基。聚合之后, 再进行自由基溴化, 一些取代对甲基苯乙烯基被溴化而转变成具有硫化能力和功能化的活性苄基溴。这些饱和的三元共聚物含有异丁烯 1%~8% 摩尔的对甲基苯乙烯和 0.5%~2.5% 摩尔的溴化对甲基苯乙烯, 其结构式如下所示:

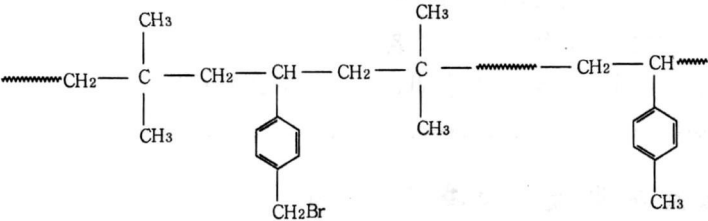


表 1 示出埃克森公司现产 3 个牌号的 BIMS。

BIMS 在分子结构上有两大特点: 分子链完全饱和及含有较高活性、可功能化的苄基溴, 因此它除了具有 IIR 的优良气密性和阻尼性外, 还表现出更好的耐热性(优于三元乙丙橡胶)、耐臭氧性、耐候性, 在轮胎胶料中并用 BIMS, 可以改善动态性能, 降低滚动阻力和提高抗湿滑性能。上述性能随

BIMS 中的溴摩尔分数增大而改善。

BIMS 的应用正在逐渐拓展之中, 其中着重在轮胎领域的开发, 包括无内胎轮胎气密层、胎侧、硫化胶囊、特殊的胎面胶等。在非轮胎制品方面, 主要用于车辆减震(如减震支座、空气弹簧)、药用瓶塞、软管、输送带、防水卷材和粘合剂等, 其中减震方面的用途最有发展前途。

以汽车发动机减震支座为例。发动机支座一般使用天然橡胶(NR), 因为 NR 具有有效的动态性能和较低的成本。近年来, 由于汽车机罩下的温度升高, NR 存在耐热寿命问题。虽然 IIR 的阻尼性能好, 又耐热, 但其动态性能较差, 而作为汽车发动机减震支座, 防振要求比低频阻尼更重

表 1 埃克森公司 3 个牌号的 BIMS

项 目	Exxpro3055	Exxpro3433	Exxpro3745
硫化速度	低	中	高
门尼粘度 ML(1+8)125 ℃	45±5	35±5	45±5
溴摩尔分数/%	0.50±0.05	0.75±0.07	0.09±0.02
钙摩尔分数/%	0.09±0.02	0.09±0.02	0.09±0.02
水分含量/%	≤0.3	≤0.3	≤0.3

要,首先要考虑的指标是要有低的动态刚度,BIMS 与 NR 并用可以满足要求。

试验表明,当 NR/BIMS 并用比为 80/20,70/30 和 60/40 时,以并用 20 份 BIMS 的动态性能最佳,而并用 40 份 BIMS 的并用胶,由于它的低温刚度低、阻尼高,在汽车发动机减震支座上已无实用意义。表 2 列出 NR, BIMS 与 NR/BIMS 的部分试验结果,由表 2 可见, NR 并用 BIMS 后,压缩永久变形和耐热性明显改善。

通过长期(1 008 h)热空气老化后测定的动态性能表明,少量(15~30 份)BIMS 与 NR 并用,明显改善汽车发动机减震支座胶料的耐热性能,而且呈现极好的高温下动态性能的稳定性。在 125℃下试验, NR 试样的初始 tan δ 值虽然比并用胶低,但一周后便上升至与并用胶接近,6 周后两者达到同样的阻尼效应。在动态刚度(K')方面, NR 和并用胶的初始水平相同,而随老化时间的增加, NR 试样的刚度增加较快,但添加 20 份 BIMS 的试样其刚度增加较慢,并且 K' 比纯 NR 试样要低得多。150℃×70 h 和 140 h 老化后, NR 的阻尼(tan δ 增加较大,而并用 BIMS 后初始阻尼虽然较 NR 高,但老化后变化小。经 150℃×210 h, 280 h, 515 h 和 995 h 老化后,并用 20 份 BIMS 的胶料保持最低的刚度,而在 150℃老化 140 h 之后, tan δ 的变化最小。试验数据表明,

表 2 NR/ BIMS 并用胶与 NR 和 BIMS 的性能比较

胶 料	NR ¹⁾	NR/ BIMS ²⁾	BIMS ³⁾
邵尔 A 型硬度/度	63	59	58
拉伸强度/MPa	23.2	20.2	14
100%定伸应力/MPa	2.8	2.3	2.6
300%定伸应力/MPa	13.2	12.0	12.6
拉断伸长率/%	490	460	360
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	42	
压缩永久变形(100℃×22 h)/%	52	39	27
125℃×70 h 老化后性能			
邵尔 A 型硬度/度	78	48	
拉伸强度/MPa	3.8	2.8	13.4
拉断伸长率/%	< 50	200	280
tan δ(15 Hz, 24℃)	0.11	0.15	
老化前后 tan δ 之差(150℃×140 h)	0.07	0.04	
K' (15 Hz, 24℃)/(N·mm ⁻¹)	850	900	
老化前后 K' 之差(150℃×140 h)	250	150	

注:试验配方 1) NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 炭黑 N550 35, 炭黑 N774 20, 石蜡 0.5, 防老剂 4010NA 2, 芳炔油 5, 凡士林 0.5, 促进剂 CZ 0.7, 硫黄 3.5; 2) NR 80, BIMS 20, 氧化锌 2, 硬脂酸 0.5, 炭黑 N550 35, 炭黑 N774 20, 石蜡油 5, 促进剂 CZ 2, 硫黄 0.5, 硫化剂烷基苯酚二硫化物(Vultac5) 1.5; 3) BIMS 100, 氧化锌 2, 硬脂酸 0.5, 炭黑 N550 35, 炭黑 N774 20, 石蜡油 5, 古马隆树脂 5, 促进剂 ZDC 0.5, 硫化剂烷基苯酚二硫化物(Vultac5) 1.5。

NR/BIMS 并用胶在汽车发动机减震支座领域具有良好的应用前景,因为它既能保持 NR 的强度,又能提高其长期热老化性能和保持动态性能的稳定性,从而延长使用寿命。

参考文献:略

2007 年马来西亚天然橡胶出口减少

据马来西亚政府部门统计,2007 年该国天然橡胶出口量降低 7.9%。2007 年共生产天然橡胶 120 万 t。其中,进口到中国 370 900 t,位居首位;随后是德国 135 924 t;韩国 61 136 t;美国 52 692 t。
杨 静

横滨橡胶着手在印度建厂

日本横滨橡胶公司计划在印度建立一座新的轮胎厂。2007 年 4 月,该公司在印度组建了一家名为“横滨橡胶印度公司”的全资子公司,并在距德里以西 30 英里的巴哈杜加尔(Bahadurgarh)工

业区购买了 25 英亩的土地,着手在印度建设一座新轮胎厂。目前,这座新厂的投资规模、轮胎产能和生产的轮胎品种等细节正在评估之中。

国 艺

诺基亚在哈萨克斯坦建合资企业

日前,芬兰的诺基亚公司在哈萨克斯坦组建一家名为“俄塔贝西公司”的合资企业,专门生产乘用车轮胎。该公司计划在 2009 年夏季或秋季先建成 1 条年产能 100 万条的轮胎生产线,并在 4 年的时间内,将总产能提升到 400 万条。该企业的产品主要供应当地市场,另外至少有 5%的轮胎出口到欧洲。
国 贻