

## 新产品 新技术

# 液体橡胶及其研究进展

刘志坚,王小萍,贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510640)

**摘要:**目前世界各种液体橡胶的年生产能力估计已达20万t左右,应用范围不断扩大。本文综述了液体橡胶的种类、特点、应用及其研究进展。

**关键词:**液体橡胶;改性剂

液体橡胶一般是指指数均相对分子质量为500~10 000,在常温下可流动的粘稠状的聚合物。1923年Hardman将天然橡胶降解首次制得液体橡胶,为橡胶工业开辟了一个崭新的领域,20世纪60年代初Uranek和Hsieh发表遥爪聚合物合成技术后,液体橡胶得到了迅速发展。70年代开拓了液体橡胶在民用领域的研究。到80年代美日等发达国家液体橡胶的民用量已经大大超过军工用量,占总用量的90%。目前,全球各种液体橡胶的年生产能力估计已达20万t左右。

液体橡胶在常温下具有流动性且本体粘度范围较宽,可以使用浇注工艺硫化成型,加工简便,易于实现连续化、自动化生产,不需要大型设备,可提高生产率,降低动力消耗。而含有官能团的液体橡胶由于活性官能团的存在,更容易扩链和交联成固体硫化橡胶,可在常温下短时间内形成三维立体结构,大幅度提高物理性能。液体橡胶可以直接加填充剂和补强剂制备橡胶制品,也可以加到热固性树脂及其他聚合物中进行改性。另外,液体橡胶的活性官能团可以与其他很多基团反应,形成各种结构的新型材料。

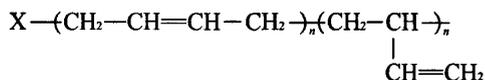
### 1 液体橡胶的种类及应用

液体橡胶的品种繁多,所有的固体橡胶品种几乎都有相应的液体橡胶,有无活性官能团及含活性官能团(如羟基、羧基、卤基、异氰酸酯基、氨基等)两大类。对于无活性官能团的液体橡胶来说,它们的分子结构与固体橡胶相同,只是相对分子质

量比固体橡胶小。带活性官能团的液体橡胶包括分子链内具有活性侧基的液体橡胶和遥爪型液体橡胶。本文将介绍11种应用较广泛的液体橡胶。

#### 1.1 液体聚丁二烯橡胶

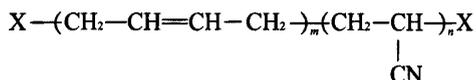
液体聚丁二烯橡胶可以采用自由基聚合、阴离子聚合、配位聚合、官能团部分转化等方法制得。其结构式如下:



无官能团的液体聚丁二烯由于含有不饱和键,可在加热升温的情况下以自动氧化的方法固化,也可以在室温下用加入金属干燥剂的方法固化。带活性官能团的液体聚丁二烯可根据官能团选择多环氧化合物、过氧化物、硫化物、胺类或异氰酸酯类化合物等交联固化。液体聚丁二烯主要用作涂料、热固性树脂、其他橡胶或树脂的添加剂。无官能团的液体聚丁二烯具有卓越的物理和电学性能而在电子和电力工业中得到广泛的应用。端基液体聚丁二烯具有良好的粘合性、相容性和弹性等物理性能,因此还广泛用于密封材料、胶粘剂、浇注制品。

#### 1.2 液体丁腈橡胶

液体丁腈橡胶一般是由自由基聚合法或阴离子聚合法制备,工业上多用自由基聚合法制备。其结构式如下(X为-H, -COOH, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>等基团):

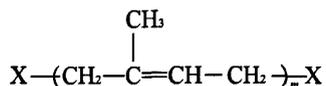


端基液体丁腈橡胶多用过氧化物、硫化物或异氰酸酯类化合物等交联固化,也可直接混入环氧树脂、酚醛树脂中,再经固化达到改性目的。

液体丁腈橡胶由于含有丙烯腈,因此具有很好的耐油性和极性,又具有流动性,可用于配制胶粘剂、导电胶和导热胶。经过氢化改性的液体丁腈橡胶具有更好的耐油性和更高的耐热性。端官能团的液体丁腈橡胶可用于橡胶制品、胶粘剂、封装材料,也可以用于耐低温、防腐、防水、电绝缘等特种涂料。HTBN还可作为常温固化耐烧蚀涂料应用在固体火箭发动机上,研究表明该涂料具有突出的耐烧性、优良的柔性和工艺性。以异氰酸酯为端基的丁腈液体橡胶在耐腐蚀聚氨酯弹性涂层、电子灌封及建筑防水涂料领域具有广阔市场。

### 1.3 液体聚异戊二烯橡胶

液体聚异戊橡胶有液体天然橡胶(LNR)和合成的液体聚异戊二烯橡胶(LIR)两种。结构如下(X为—H,—OH,—COOH等基团):



LNR为解聚的粘稠液体,而LIR是阴离子或配位阴离子溶液的低聚物。LIR用硫磺硫化,带官能团的LIR则可用金属氧化物、胺类物质交联固化。

LIR具有低相对分子质量、低玻璃化温度、无色无味、透明、无残留的卤素等特点。因此可用于胶粘剂和密封材料,还广泛用于橡胶和树脂的改性材料。LIR可等量部分替代NR在轿车轮胎三角胶中应用,可降低门尼粘度,提高炭黑分散性,节省混炼能耗,改善加工性能,减少胎圈窝气现象,而成品轮胎的高速性能和耐久性能基本不变。

### 1.4 液体硅橡胶

液体硅橡胶是相对分子质量较低的以硅氧烷(—R<sub>2</sub>SiO—)为链节的聚合物,主要有液体硅橡胶(LSR)和室温硫化型硅橡胶(RTV)两种。LSR为端乙烯基的聚二甲硅氧烷。它以有机铂化合物为催化剂,与含端氨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。而RTV为两末端含有羟基或乙酰氧基等活性官能团的各类聚硅氧烷,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。

液体硅橡胶是很有发展前途的材料。它已广泛用于各种橡胶制品。因为其相对粘度低,具有快速分散和对玻璃及其他基质非粘性的特点,特别适合制造小件产品。同时它具有其他液体橡胶无可比拟的耐热性、耐寒性、耐天候老化性以及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。众多的优点使得它在汽车、建筑、电子电力、医疗保健、机械工程等领域得到了广泛应用。例如,通用电气公司最近把耐高温的液体硅橡胶用于汽车发动装置材料。

### 1.5 液体乙丙橡胶

液体乙丙橡胶是低相对分子质量的乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-共轭二烯三元共聚物。目前主要采用茂金属催化剂合成。液体乙丙橡胶可以用过氧化物、硫磺和树脂硫化体系进行交联。

液体乙丙橡胶具有粘度低、耐老化性好的特点,现在除了用作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。

### 1.6 液体聚硫橡胶

液体聚硫橡胶(LPSR)为主链含单硫或多硫键,末端带有巯基(—SH)的低相对分子质量聚硫橡胶。其分子结构式:



LPSR分子中无不饱和键,链上有活性基团巯基(—SH),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体橡胶。固化剂通常为二氧化铅、二氧化锰。

由于聚硫橡胶的分子链是饱和的,含有硫原子,因此具有优越的耐油、耐溶剂、耐老化、抗冲击等性能,以及低透气率和优良的耐低温屈挠性,广泛用于粘合剂、弹性密封胶。LPSR还可用作皮革的浸渍剂、印刷辊、牙科印痕材料、丁腈橡胶硫化剂等。

### 1.7 液体丁苯橡胶

液体丁苯橡胶可采取自由基聚合法或阴离子聚合法制得,目前有无活性官能团和带端羟基两种产品。端羟基液体丁苯橡胶可用过氧化物、硫化物或异氰酸酯类化合物等交联固化。

液体丁苯橡胶与某些通用橡胶的相溶性好,可掺混使用,而且可添加填充剂和油品。由于混合物分散均匀,浇注流动性好,可用于多种橡胶制品、胶粘剂、封装材料等,也可用作橡胶和树脂的改性剂,还可用作耐低温和防腐防水等的特种材料。

### 1.8 液体聚氨酯橡胶

液体聚氨酯橡胶通常是由低聚多元醇和多异氰酸酯制备成预聚体,然后加入扩链剂进行扩链,而后经浇注成型、加热硫化而形成最终产品,为综合物性最佳的液体橡胶。

液体聚氨酯橡胶最大的用途是用作混入发泡剂。世界上有超过一半液体聚氨酯橡胶用于此方面。除此之外其他用途近年来也发展很快,除用于运动鞋、家具、家电之外,现还大量用来制造齿形带、节能带、胶管和各种慢速轮胎等。液体聚氨酯橡胶与 LPSR 和液体硅橡胶相比,具有较高的弹性,优异的粘合性和良好的耐龟裂、耐磨损、耐天候以及耐化学药品等性能,所以是无溶剂型密封胶的良好材料,特别适用于提高混凝土抗冲击和耐磨、水轮机叶片抗气蚀、设备构件抗磨蚀、混凝土裂缝修补后抗疲劳强度。

### 1.9 液体氯丁橡胶

液体氯丁橡胶(LCR)由2-氯丁二烯乳液自由基聚合而得,一般来说两端无官能团。它的耐气候性好,具有难燃和易粘的特点,同时也有一定的耐油性。LCR的固化是利用聚合物本身的硫化活性点烯丙基氯、 $\gamma$ -碳上的活性氢和双键三种反应。它主要用在无溶剂型胶粘剂、防水涂膜材料、密封材料、浇注橡胶制品和高分子材料改性等领域。目前世界上只有美国杜邦和日本电气化学两家以 NeopreneF 和电化 LCR 的牌号生产,数量甚小。

### 1.10 液体聚异丁烯和液体丁基橡胶

液体聚异丁烯是异丁烯单体的低分子液态均聚物,可用活性阳离子聚合法制备。由于高饱和度、长链大分子结构使液体聚异丁烯具有良好的吸震性,低气透性,低温柔软性等特点。较低相对分子质量的可用作密封胶、润滑油添加剂、聚合物改性剂;较高相对分子质量的广泛用于各种增粘材料、填缝材料、表面保护材料、改性添加材料和密封材料等领域。

液体聚异丁烯由于没有不饱和键和活性官能团,所以不能硫化,有易流动的缺点。为了克服这个缺点,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及其卤化改性物,用以代替液体聚异丁烯,使得它的用途不断扩大。

### 1.11 液体氟橡胶

液体氟橡胶通常是用偏氟乙烯与六氟丙烯经自由基聚合制备。液体氟橡胶的耐热、耐高温、耐老化性能很好,和硅橡胶差不多,优于其他橡胶。另外它还具有耐化学药品、耐候性等各种特性。不过由于价格昂贵,目前主要用作氟橡胶的增塑剂,其他用途有待开发。美国杜邦公司用 Viton 型氟橡胶制成了密封/填缝胶专用的液体氟橡胶。它大大改善了氟橡胶耐寒性能,可以耐 $-40^{\circ}\text{C}$ 的低温,而且不需要单独的硫化剂活化。

## 2 液体橡胶的研究进展

端羟基液体聚丁二烯(HTPB)被广泛用作橡塑电缆的绝缘密封材料,目前国内研制的材料击穿电压、抗张强度、剪切强度与介质损耗角正切均未达到日本同类产品水平。此外,Luo等研究了 HTPB / TDI / CB 的导电薄膜对各种溶剂蒸汽的感应行为和机理,发现这种薄膜在非极性的溶剂中比在极性溶剂中有更强的感应,且实验具有很好的重现性和稳定性。Rana等用 HTPB 作为聚醚砜(PES)超滤薄膜的表面改性添加剂。Cedric Plesse 等合成出具有 IPN 结构的 PEO / HTPB 复合材料,并通过各种分析手段对其进行表征。

端官能团的液体聚丁二烯还可以作为环氧树脂和其他高分子材料的改性剂。端羧基液体聚丁二烯(CTPB)作为环氧树脂的增韧改性剂,Shukla 等研究了 CTPB/EP 复合材料的热力学和物理性能,发现热稳定性、拉伸强度、模量、冲击强度、平面应力断裂韧度和弯曲强度都有不同程度的提高。

目前对液体丁腈橡胶的研究主要集中在 HTBN 和 CTBN。Yang 等比较了几种液体橡胶/聚氨酯(PU)材料的形态和自由体积变化,结果显示 HTBN/PU 材料的相分离度最低,自由体积和孔洞半径都最小。Yoon 等把 HTBN 用作水

性的PU改性剂,显著增加了PU的粘合强度。CTBN用作树脂的改性剂是当前应用研究的一大热点,研究发现用液体CTBN增韧氰酸酯(CE)树脂基体,可大幅度提高CE树脂的冲击强度,用CTBN对环氧树脂改性,形成了IPN结构,使得应力更加分散,增加了组分间的作用力,克服了传统改性方法以牺牲强度和降低玻璃化温度来增韧的缺点,得到了具有高断裂韧度、耐热等综合性能的材料。CTBN与环氧树脂的高分子合金在高剪切力作用下对铝板仍然有很好的粘合性,综合性能非常好,可用作阻尼粘合剂和能量吸收树脂。

LNR已广泛用于封装料、密封剂、填缝料、胶粘剂及橡胶制品等。LNR可用作NR复合材料的反应型增塑剂,加工时起着软化剂的作用,对炭黑有良好的渗润性。LNR也可以作为NR共混物的增容剂,可有效降低NR和其它组分间界面张力,增加相容性。另外,LNR还可以制成叉爪型结构材料,这使得它的用途更加宽广。端羟基液体天然橡胶(HTNR)与PPO和PU等接枝共聚物的合成和表征是目前的一个研究热点。

通常加入10份液体乙丙橡胶,会使胶料的门尼粘度下降15个门尼粘度值,提高胶料的加工性能。研究还发现,采用液体乙丙橡胶改性PP/CaCO<sub>3</sub>体系效果优于POE,可使材料既具有刚性又有韧性,拓宽了使用范围,同时也降低成本。另外最近Hakuta T等研究了交联剂VTMS对硅土填充的液体EPDM材料的物理性能的影响,发现加入VTMS后的材料的拉伸强度和撕裂强度都大大提高。

液体硅橡胶由于具有优异的耐高低温特性而

受到广泛关注。Lopez等对硅橡胶硫化过程的研究表明,与固体硅橡胶相比,液体硅橡胶加工时只需要更短的时间、更低的温度和更少的能耗。有人用有机蒙脱土替代二氧化硅填充液体硅橡胶,形成了片状结构的纳米复合材料,蒙脱土在材料中的分散性好,材料的物理性能都有很大提高。

同时LPSR也广泛用作环氧树脂的改性剂。王志成等研究发现,环氧树脂用量为8~10份、棕刚玉用量为100~120份、分散剂用量为0.5~0.6份时,LPSR/环氧树脂/棕刚玉复合材料的硬度较高,磨削性能较好,其弹性砂轮打磨的异型金属件表面粗糙度可达Ra 1.0 μm以下。廖原等制备了三种不同用途的LPSR改性环氧类胶粘剂,实验证明了3种改性环氧胶粘剂粘合强度较高,抗振动、抗冲击、耐水、耐化学介质、耐老化性能好,室温固化,操作简便,适用于各类石质文物粘接修复。

### 3 结语

液体橡胶具有突出优点,用途广泛。但也存在一些缺点,例如生产费用高,某些物理性能还达不到固体橡胶的水平等。这些因素都限制着它在民用领域的大规模应用。为了进一步开发应用液体橡胶,提高液体橡胶的市场竞争力,我们可以从以下几方面进行研究:降低原料价格,对于大规模使用液体橡胶有非常重要的意义;开发应用新的具有特殊功能的端官能团液体橡胶品种;加强对已有端官能团液体橡胶的应用研究,对其进行化学或共混改性,以适用不同领域的应用;突破固体橡胶加工的传统工艺,进一步开拓机械化、连续化、自动化的生产方式。

## 河北环宇橡胶有限公司设备转让

由于转产,部分设备低价转让:

1. Φ200 橡胶挤出机(带轮胎胎面模具)1台,桂林产;
2. 1500 卧式裁断机 1台,桂林产;
3. 四柱式轮胎硫化机(160T,200T)20台,青岛产;
4. 轮胎成型机(Φ650~1100)10台,烟台、沈阳产;

5. 轮胎定型机(Φ900,Φ700)2台,烟台、青岛产;
6. 贴合机(800~1100)10台;
7. 胎面压头装置;
8. 五辊压延机(Φ230×630);
9. 轮胎模具若干付。

电话:13603189015

联系人:高凤刚