

改性丁基橡胶

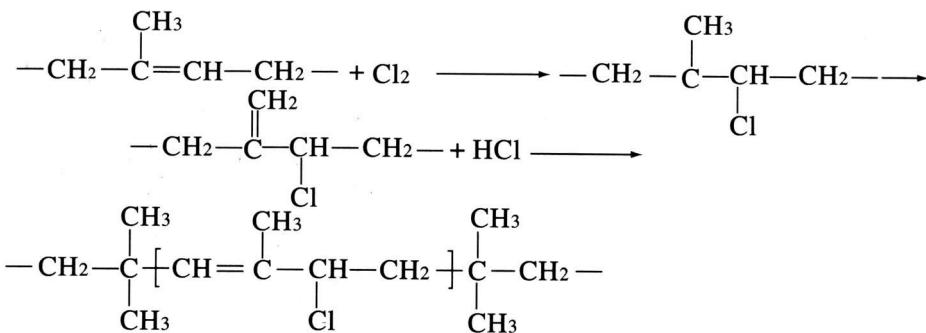
孙工, 何威

(盘锦振奥化工有限公司, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 介绍氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、磺化丁基橡胶、马来酸酐改性丁基橡胶、交联丁基橡胶、支化丁基橡胶、低相对分子质量丁基橡胶、液体丁基橡胶、丁基胶乳、丁基橡胶系弹性体和阻尼丁基橡胶及其他功能化丁基橡胶等的性能特点及用途。

关键词: 卤化丁基橡胶; 低相对分子质量丁基橡胶; 丁基胶乳; 丁基橡胶系弹性体; 功能化丁基橡胶; 改性

丁基橡胶(IIR)是异丁烯与少量的异戊二烯通过阳离子聚合生产的高饱和橡胶。由于异丁烯链节中两个对称取代的甲基使得丁基橡胶分子链呈随意卷曲的无定形状态, 侧甲基的密集排列限制了聚合物分子的热运动, 因而 IIR 具有优异的气密性和吸收能量的特性, 在拉伸时形成结晶, 有自补强作用。由于这些结构上的特点, IIR 主要用于制造轮胎的内胎或气密层, 还可用于蒸汽软管、输送带、胶布、电缆、化工设备防腐材料和防水材料等。IIR 的高饱和度使其具有许多优点, 但也限制了其与其他橡胶品种的并用。分子中缺少极性基团, 也使其与金属或橡胶的粘合性差。随着合成橡胶工业的发展和客户应用需要, 应开发能弥补 IIR 性能缺陷的衍生物。



溶液法已实现工业连续化生产, 成为目前主要的制造方法。CIIR 可视为少量氯代异戊二烯共聚物。由于 CIIR 分子的主要结构与 IIR 相同,

1 卤化丁基橡胶

卤化丁基橡胶(XIIR)一般包括氯化丁基橡胶(CIIR)和溴化丁基橡胶(BIIR)。IIR 卤化后除产生额外的交联位置外, 同时也增加了双键的反应性。XIIR 除保留了 IIR 的低透气、减震、耐臭氧及耐化学介质性能外, 还增加了普通 IIR 所不具备的特性, 如硫化速度快, 与天然橡胶、丁苯橡胶相容性好, 粘合性能改善, 可单独用氧化锌硫化, 有更好的耐热性。

1.1 氯化丁基橡胶

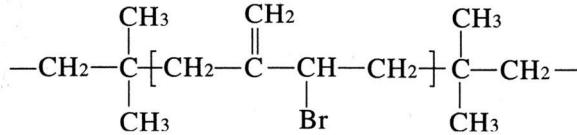
CIIR 的制备方法分溶液法、熔融法、分散法和固相法 4 种, 但只有溶液法在工业上获得了大规模生产应用, 溶液法是先把橡胶溶于四氯化碳、氯甲烷或己烷等溶液中, 然后在常温下通入氯气进行氯化, 即得 CIIR。具体反应过程如下。

因此 CIIR 一方面具有 IIR 分子主链对应的一切特性, 另一方面极性氯原子的介入可克服 IIR 硫化速度慢、粘合性能差、与高饱和橡胶难于共硫化

的问题。CIIR 可以单用或并用方式制造无内胎轮胎的气密层、浅色或白色胎侧、内胎、胶带胶管、密封绝缘或粘合用胶料。

1.2 溴化丁基橡胶

溴化丁基橡胶(BII R)的制备方法也分为上述4种方法,分子结构如下。



与 CIIR 相似, BIIR 因为引入了卤素溴, 其硫化活性远优于 IIR, 而可采用更多的硫化方法, 硫化稳定性也优于 IIR。

BIIR 的硫化活性比 CIIR 大是因为两者碳-卤键键能明显不同：碳-氯键键能为 331 kJ[·]mol⁻¹，碳-溴键能为 276 kJ[·]mol⁻¹，因此 BIIR 具有更快的硫化速度和更高的硫化活性，与并用胶的共硫化性能也更好。但从加工性能来看，CIIR 的焦烧时间更长，操作较为安全。BIIR 主要用于轮胎气密层、胎侧、内胎、药用瓶塞和胶垫等。

2 硼化丁基橡胶

磺化丁基橡胶(SIIR)是IIR 磺化后得到的产品。磺化剂可选用二氧化硫或其它硫化物。由于SIIR也含有极性基团，所以与卤化改性效果相近，主要用于聚合物改性和粘合剂等。

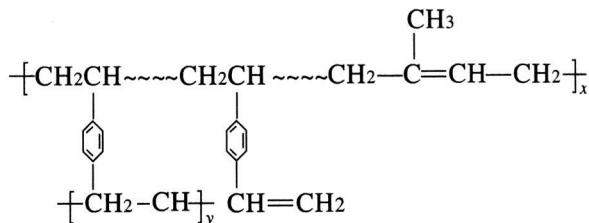
3 马来酸酐改性丁基橡胶

马来酸酐改性丁基橡胶(MIIR)是在IIR上接枝马来酸酐得到的橡胶。由于IIR大分子链上引入极性侧基,可提高生胶的硬度以及与其它聚合物材料的相容性或粘合性能,可用作聚合物增容剂、改性剂、溶剂型和热熔型胶粘剂以及热塑性弹性体的原料等。笔者在年产200t装置上中试得到的产品与埃克森公司的产品性能相当。

4 交联丁基橡胶

交联丁基橡胶是异丁烯、异戊二烯和二乙稀基苯的三元无规共聚物，又称三元丁基橡胶。由于加入了双官能团单体，分子间形成了交联键。

因为聚合物中含有部分交联结构,而不溶解于溶剂中,其结构如下。



交联丁基橡胶的非硫化胶没有冷流现象,且有较高的弹性复原性和生胶强度,与相近不饱和度的普通 IIR 相比具有更好的抗臭氧性能。交联丁基橡胶可以与普通 IIR 共混,其共混胶可以改进普通 IIR 的生胶强度和冷流性。交联丁基橡胶能与其它 IIR 以任意比例并用,也能与丁腈橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶并用、共硫化。交联丁基橡胶的配合方法与 XI-IIR 相近。交联丁基橡胶可以用过氧化物硫化,硫化后的交联丁基橡胶可以与丁腈橡胶、三元乙丙橡胶和聚乙烯并用。交联丁基橡胶的特殊性能使其主要用于密封剂、电器元件绝缘封装材料、汽车和建筑密封带、压敏粘合剂和垫圈等。笔者曾在建筑玻璃幕墙密封胶条和汽车窗玻璃密封胶条中做了许多应用实验,效果非常好,具有很好的发展前景。

5 支化丁基橡胶

5.1 星型支化丁基橡胶和星型支化溴化丁基橡胶

为克服 IIR 粘弹性不理想造成的加工困难,研究人员添加支化剂进行阳离子聚合制得星型支化丁基橡胶(SBBR),支化剂有聚丁二烯、聚异戊二烯、XIIR、K-树脂、氯化聚异戊二烯等。SBBR 是美国埃克森公司推出的新型 IIR,有低粘度级(SBB40)和高粘度级(SBB50)2 个系列。其分子结构并非一般线型长链,而是有节点的多臂星型构造物,故在性能上有不冷流、不塌陷的特性,构造上的特殊性还赋予其比普通 IIR 高得多的强度、硬度和易加工性。星型支化溴化丁基橡胶(BSBBR)也是埃克森公司的产品,是一种具有星型支化结构的 BIIR,是先经合成得到 SBBR,再经溴化处理制得的橡胶,故也称作溴化星型支化丁基橡胶,兼有 SBBR 和 BIIR 的综合性能,品种有 BSBB38 等,主要用于胎侧、气密层和内胎等。

5.2 长链支化轻度交联丁基橡胶

长链支化轻度交联丁基橡胶(LCB)是我国自行开发的新型IIR。其特点是既有较长的支链,又经低度交联,故有不冷流、生胶强度高、加工性能好、硫化胶回弹值高等特点,适宜用于制作各种成型制品和胶粘剂。但因市场应用开发力度不够,一直没有推广。

6 低相对分子质量丁基橡胶

低相对分子质量IIR的相对分子质量大约在35 000~45 000之间,不饱和度3%~4%,具有高相对分子质量IIR的基本特征。山西煤炭化学研究所曾采用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3\text{-TiCl}_4$ 为催化剂,加氢汽油为溶剂,在-16℃下进行聚合得到低相对分子质量IIR产品。笔者曾通过高相对分子质量IIR进行高温剪切降解,也得到类似产品,可用于涂料、密封剂、粘合剂、嵌缝胶、包覆胶膜等方面。

7 液体丁基橡胶

液体丁基橡胶是指平均相对分子质量在2 000~3 000,不饱和度为3.5%的粘稠液体状异丁烯和异戊二烯的共聚物。生产方法有聚合法和降解法两种。聚合反应温度比普通IIR的聚合温度要高,引发剂不用 AlCl_3 。

液体丁基橡胶降低粘度和高不饱和度,其它性质与普通IIR相似。利用其可流动性,可用于密封剂、嵌缝胶、电子元器件的灌封料和耐腐蚀涂料以及轮胎喷涂材料等。

8 丁基胶乳

丁基胶乳(IIRL)是将IIR溶解、卤化、脱溶剂、浓缩等制得的,溶解采用的溶剂沸点需低于水,以便汽提时脱除溶剂,适用溶剂有己烷、环己烷、苯或石油醚。卤化剂主要考虑亲水亲油平衡值、分子结构、相对分子质量及基团类型等因素。IIRL稳定性差,在乳化时需要加入稳定剂,如 KH_2PO_4 和 Na_2SO_4 等。前苏联生产充油IIRL,美国Enjay化学公司生产水性IIRL。IIRL硫化后具有良好的耐老化、耐臭氧、耐化学介质和低透气性能,拉伸强度和撕裂强度较低。IIRL主要用于胶粘剂、帘子布涂胶、抗腐蚀介质制品以及防潮

包装用涂层等。

9 高阻尼丁基橡胶

高阻尼丁基橡胶(HDIIIR)是国外新近开发的IIR,具有极佳的减震缓冲性能,可用于制作胶垫和海绵等。埃克森公司推出的BYTU1068是一个高性能HDIIIR品种,其特点是门尼粘度高,不饱和度小,硫化胶具有优异的物理性能和耐候性能,可以单独使用,也可以与支链型丁基橡胶并用,以制造可树脂硫化的耐热、耐屈挠的IIR制品。

10 丁基橡胶系热塑性弹性体

10.1 接枝型丁基橡胶热塑性弹性体

丁基橡胶系热塑性弹性体是聚烯烃热塑性弹性体(TPO)中仅次于三元乙丙橡胶系热塑性弹性体的产品。其中作为代表的接枝型热塑性弹性体是溴化羟甲基苯酚甲醛树脂使IIR与低密度聚乙烯或高密度聚乙烯接枝的聚合物。接枝型共聚物是2种不同大分子通过主链和支链以化学键连接所形成的聚合物,通常具有2种均聚物所具备的性能,具有独特的分子结构与微观形态,其合成途径主要有3种。

1. 接出接枝。即在聚合物主链上引入活性官能团以产生活性点而引发另一种单体聚合,从而在聚合主链上生成另一种聚合物支链。

2. 接入接枝。即通过嫁接方法(化学键)将一种聚合物分子链(端基上含有官能团)作为支链接到另一种聚合物(侧基上含有官能团)的分子链上。

3. 末端含有进一步聚合的官能团的大分子单体与小分子单体共聚,形成以大分子单体为支链,小分子单体的聚合链为主链的接枝共聚物。

因此,这类聚烯烃热塑性弹性体与三元乙丙橡胶系热塑性弹性体相比,有着相近或较好的耐油、耐化学介质和电绝缘性能,可通过注塑、挤塑和吹塑等加工方法应用于薄膜、鞋和电线电缆等制品。

10.2 丁基橡胶系热塑性硫化胶

丁基橡胶系热塑性硫化胶(TPV)是国外新近开发的热塑性硫化胶。IIR或XIIR的热塑性硫化胶具有气化阻隔性能,阻隔空气或氧气透过

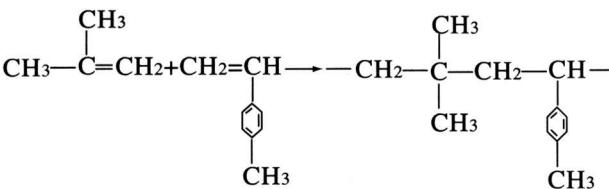
的能力比三元乙丙橡胶系热塑性硫化胶高 29 倍, 阻隔湿气透过能力高 4 倍, 耐热老化性能较好, 采用卤化丁基橡胶热塑性弹性体和高稳定交联剂, 能得到最好的耐热老化材料, 该材料能在 150 ℃以上的温度条件下长期使用, 还能保持高拉伸强度和耐屈挠性能, 可用于制作要求阻隔性能好又耐热的橡胶产品。

10.3 共混型热塑性硫化胶

共混型热塑性硫化胶是采用 IIR 等 1 种以上橡胶为橡胶相, 经部分、全部或选择性交联后与塑料相构成的热塑性硫化胶。如已有三元乙丙橡胶与 IIR 或 XIIR 的共混型热塑性硫化胶。三元乙丙橡胶与(X)IIR 的并用和交联能提高模塑性能。

10.4 异丁烯-对甲基苯乙烯共聚弹性体

用对甲基苯乙烯替代异戊二烯生产的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物有许多优点, 利用现有的 IIR 生产设备, 可以生产 IIR 类弹性体, 类似于聚对甲基苯乙烯的热塑性塑料。生产中仅需调节单体配比就可以实现, 笔者曾参考埃克森公司 XP-50 做了中试改进, 产品结构如下。



微晶纤维素用作轮胎新型补强剂

最近美国俄勒冈州立大学的科研人员发现, 一种从植物中提取的微晶纤维素可作为理想的轮胎补强剂。据介绍, 这种微晶纤维素可以从树木纤维, 甚至任何类型的植物纤维中提取, 属于纯天然纤维素的一种解聚产物。这种新型补强材料不仅能提高轮胎性能, 而且有助于降低汽车的燃油消耗。

研究表明, 这种微晶纤维素可以部分取代轮胎胶料中的白炭黑。含有这种新型材料的轮胎生产成本更低、能源需求更小, 而且具有更好的耐热性能。初步试验证实, 由这种新型补强剂制备的轮胎在冰雪路面和湿滑路面上的牵引能力与传统

这种新型的共聚弹性体除保留了 IIR 的全部优点外, 耐光降解性显著提高, 耐臭氧性能更优异, 扩大了硫化范围, 改进了 IIR 的动态力学性能。

此外, 也可以在异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物的侧链上引入一系列其它极性、光敏官能团, 开拓这些丁基橡胶类弹性体的应用空间与领域。与普通 IIR 不同, 异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物的溴化反应发生在苯环对位的甲基上, 反应活性相对较低, 不能采用普通 IIR 的溴化反应条件。

埃克森公司在 Baytown 建有一条年产 1 万 t 的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物的生产线, 商品名为 Exxpro, 牌号为 3035, 3433, 3745。

11 结语

从 1943 年 IIR 工业化以来, 生产工艺几乎没有大的改进, 但改性 IIR 的新品种研制却有突破性进展, 各种功能性的产品得到了很好的开发应用。目前我国还没有一套功能化的 IIR 装置, 无法满足国内市场的需求, 同时也限制了 IIR 国内市场的应用拓展, 随着盘锦振奥化工有限公司年产 10 万 t IIR 和年产 7 万 t XIIR 项目的开工, 其建成投产后生产的 IIR 不仅可以满足国内需求, 也将加快改性 IIR 的发展, IIR 及其改性产品具有良好的产业前景。

轮胎相当, 而在炎热的夏季, 其滚动阻力比传统轮胎更小、燃油效率更高, 因而更节油。国 益

A M Bromley 公司推出 全新轮胎压力监测系统

英国 A M Bromley 有限公司近期开发了一种专用于工程机械轮胎的压力监测系统。目前, 这一产品通过矿用机械轮胎(韦克菲尔德)有限公司供应英国国内工程机械轮胎市场。该设备有一个全新的操作界面, 可对轮胎气压进行实时监控和声音报警, 有效提高了轮胎的工作效率。另外, 该设备具有实时记录、下载数据以及进行多项分析的功能。

星 空