

IIR 的现状 & 未来展望

埃克森化工公司 Parente A E 等著 涂学忠编译

IIR 成为商品已有半个世纪,自从问世以来,就一直在合成橡胶工业中起着重要的作用。Gorlanov 和 Butlerov^[1]于 1873 年首次证实了异丁烯聚合的原理。但是直到 20 世纪 30 年代,德国 Farben I G 工业公司的 Otto^[1]才通过将异丁烯与三氟化硼进行低温聚合生产出分子量较高的聚异丁烯。后来, Otto 与埃克森的研究人员 Thomas 合作,使用纯化过的配料和更低的聚合温度生产出橡胶状的聚异丁烯。

1937 年 Sparks 和 Thomas^[2]推进了异丁烯聚合的技术水平,即通过在聚合物中加少量二烯烃,最好是异戊二烯,生产出第一种可硫化的 IIR。异戊二烯提供低不饱和度这一原理在弹性体体系中首次得到证实。其所提供的适宜不饱和度[约 2%(摩尔百分数)]不但提供了硫化所需的活性,而且维护了大量

聚异丁烯聚合物链的氧化惰性。这一新型共聚物于 1942 年以“ IIR(butyl rubber)”的名称推出,于 1943 年开始在埃克森与美国政府橡胶贮备局合作建立的工厂里批量生产。大约在 1947 年,埃克森把这项技术转让给了加拿大政府,加拿大在萨尼亚建立了其第一家 IIR 生产厂。1955 年埃克森化工公司从美国政府手里购买了第一批 IIR 生产厂。

1 IIR 的特性

IIR 合成的示意图和所得分子结构见图 1。低的、但足够硫化用的烯烃官能度形成了高饱和共聚物。分子中占主体的聚异丁烯部分的偕二甲基构型造成了这类聚合物的化学和氧化惰性、不透性以及高滞后性。这种独特的综合性能使得 IIR 成为直至第二次世界大战后轮胎内胎选用的聚合物。

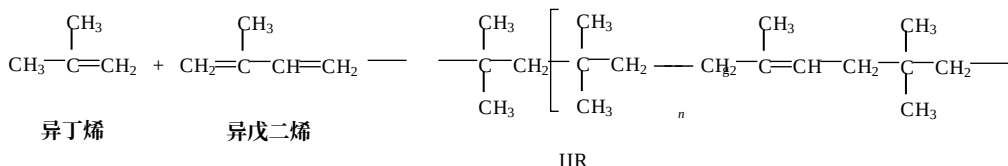


图 1 IIR 合成和分子结构示意图

低不饱和度需要高效的并用硫化体系实现大多数用途的硫化^[3]。这种硫化特性和溶解度参数使这种弹性体基本上不与其它通用弹性体相容。

50 年代中期,埃克森公司在接管得克萨斯州贝敦和路易斯安那州巴吞鲁日的 IIR 生产厂后不久,付出了很大努力研制一种全 IIR 轮胎。研制活动历时约 10 年,成功地试制出一种具有如下特性的轮胎:

乘坐舒适;

轮胎/路面噪声低;

改善了牵引性和制动及转向时的安全性(尤其是在湿路面上);

优异的耐老化/耐臭氧性能。

IIR 的这些优点使轮胎工业以及用户提高了对轮胎性能新标准的认识。它还引起了对轮胎设计特性和聚合物性能给轮胎使用性能造成的影响,例如胎面胶料的高滞后性对改善牵引性能的注意。1959 年全 IIR 轮胎在几家轮胎厂实现了工业化生产,但是由于

其胎面耐磨性能差、缺乏低温弹性和成本高，导致 4 年后停止了工业化生产。

尽管全 IIR 轮胎的工业化生产遭到了失败，但是对这种轮胎的研究开发活动刺激了新型 IIR，如高分子 IIR、高不饱和 IIR，IIR 胶乳以及最重要的第二代 IIR——卤化丁基橡胶(HIIR)的发展。

2 HIIR

1954 年 Morrissey^[4]首次在固特里奇实现对 IIR 的卤化，随后埃克森的 Baldwin^[5]对之加以发展，1961 年推出工业化产品——氯

化丁基橡胶(CIIR)。免费提供的产品开发技术和轮胎工业的合作推动了 CIIR 在气密层^[6]和白胎侧^[7]等轮胎部件中的应用。曾尝试在胎面胶料中使用 CIIR 以证实其在牵引性方面的优点，但要以牺牲磨损和滚动阻力性能为代价。

IIR 的工业化卤化方法是使元素氯和/或溴对 IIR 溶液卤化，见图 2。提高了硫化宽容度和动力学以及可以与通用弹性体共硫化的优点，扩大了 HIIR 在无内胎轮胎中，60 年代在无内胎子午线轮胎中的应用。

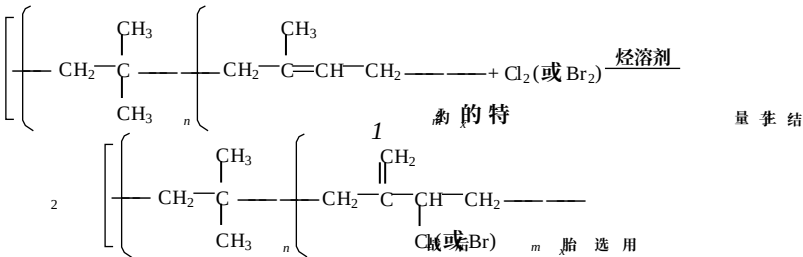


图 2 IIR 的卤化

优点：(1) 提高了硫化宽容度和动力学；(2) 可以与通用弹性体共硫化；(3) 保持 IIR 原有性能

在无内胎子午线轮胎中的应用要求在气密层胶料中采用高用量的 HIIR 以获得最佳使用性能，而且还导致了 BIIR 的应用。烯丙基官能度中 C—Br 键增高的活性提高了无内胎子午线轮胎 100 %HIIR 气密层的粘合性能^[8]。随着轮胎无内胎化和子午线化的发展，在 60、70 年代期间 HIIR 的消耗量迅速增长。目前，HIIR 的消耗量已约等于常规 IIR 的消耗量。

3 星形支化 IIR

IIR 分子中聚异丁烯段惰性较高，而且具有粘弹性，从而使 IIR 比较难以加工。由于缠结点之间的分子量高，IIR 及其卤化衍生物的生胶强度和耐蠕变性都很低，因此 IIR 主要借助于对门尼粘度和/或分子量的控制来获得某些加工性能，而且常常要以牺牲其它性能为代价。例如，为提高生胶强度

而提高分子量会导致松弛时间延长，反之亦然。1989 年，埃克森化工公司提出了一种新的 IIR 聚合物概念，它改变了其它分子结构，以适应对 IIR 加工性能的独特要求^[9,10]。通过在聚合过程中加入支化剂，获得了范围很宽的双峰分子量分布，高分子量部分含有高度星形支化的分子，从而加宽了分子量分布。因此这种新概念聚合物称之为“星形支化 IIR”。其聚合过程和聚合物性能示于图 3 和 4。

星形支化 IIR 具有不同的平衡粘弹性，从而改善了加工性能，同时还提高了生胶强度，加快了应力松弛。这是由于大星形分子和分子量分布中占主体的低分子量线性部分之间形成了良好的网络所致。新的星形支化 IIR 使内胎和气密层的加工工艺获得了重大改善。

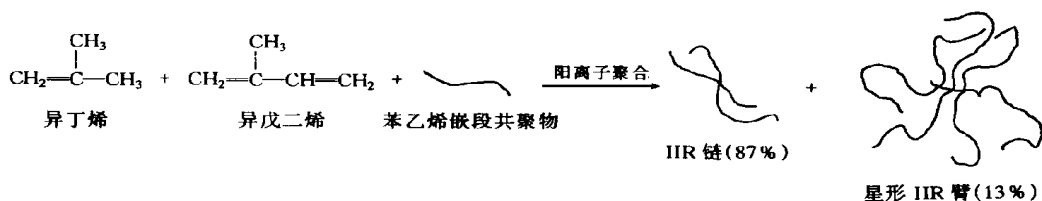


图3 苯乙烯嵌段星形支化 IIR

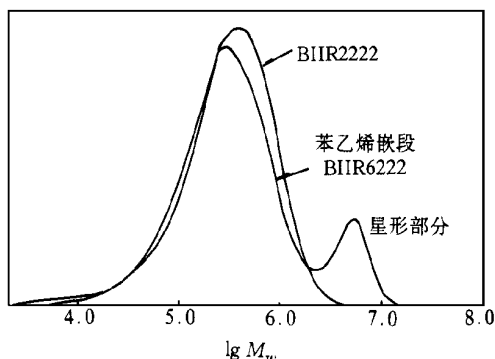


图4 苯乙烯嵌段 BIIR 与 BIIR 的分子量分布

门尼粘度 $ML(1+8) 125^\circ\text{C}$: 苯乙烯嵌段

BIIR6222 = 33; BIIR2222 = 32

4 IIR 和 HIIR 的主要市场

利用聚异丁烯主链弹性体及其卤化衍生物独特性能的用途如下:

IIR	HIIR
内胎	无内胎轮胎气密层
硫化水胎或隔膜	胎侧部件(白胎侧、覆盖胶条和防污染层)
减震垫	医学用途
容器耐化学衬里和胶片	减震垫
耐化学和耐渗透胶布	粘合剂和密封剂
粘合剂和密封剂	各种耐热模型和挤出制品
各种胶管、挤出和模型制品	

在各行业消耗量中,轮胎消耗量最大,占所生产的 IIR 类弹性体总量的 85%,非轮胎制品约占 15%。

世界消耗量从二战后的约10 万 t 增长到 1993 年的 50 万 t 以上,其中 HIIR 约占市场

份额的 50%左右。大部分增长是在 60 年代和 70 年代实现的。最近这些年的增长速度放慢到每年 1%左右。世界上有 3 家 IIR 和 HIIR 的主要生产商,其生产能力如下所示(援自 1992 年 IISRP 出版物“世界橡胶统计公报”):

生产商	品种	生产能力份额
埃克森化工公司及 其合资厂	IIR 和 HIIR	约 60%
拜耳(宝兰山)	IIR 和 HIIR	约 30%
俄罗斯	IIR	约 10%

5 新型异丁烯/对甲基苯乙烯弹性体

IIR 发明 50 年以后,采用异丁烯与对甲基苯乙烯(PMS)共聚的方法研制了新的第三代以异丁烯为基础的弹性体(图 5)。

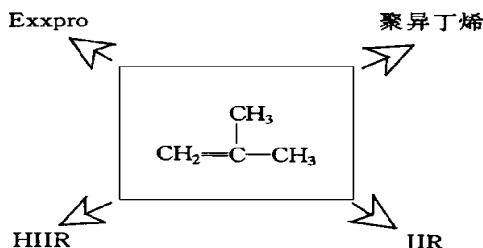
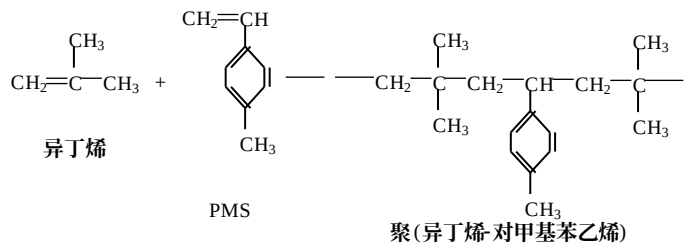


图5 各代异丁烯聚合物

这类共聚物可以采用各种比例和分子量不同的单体制备,随后对共聚物进行不同程度的溴化,以获得不同品级的新型弹性体。溴化是对共聚物中的对甲基基团进行的,可形成对这种弹性体的硫化和改性至关重要的反应性苄基溴化物官能度。图6和7示出了



性也为制造新的接枝聚合物打开了大门。图9示出了 Exxpro 的改性范围及品种。

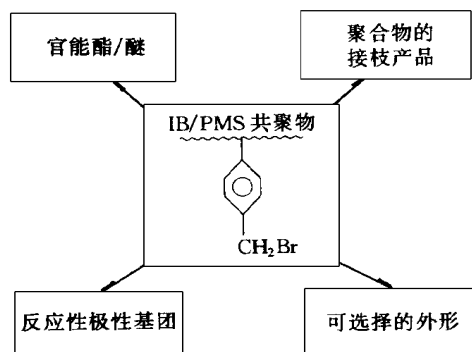


图9 Exxpro 聚合物的改性范围

已合成出羟基和羧基衍生物,并提供了具有环氧和氨基甲酸乙酯体系的反应性产品。Exxpro 的丙烯酸酯衍生物提供了一种基本无卤素的可硫化聚异丁烯弹性体,它可用自由基引发硫化反应,例如采用过氧化物和/或辐射硫化。

与其它聚合物接枝的产品形成了新的相容剂,可使两种聚合物并用体系获得协同性能。在热塑性产品中,低温屈挠性能获得了

改善,而屈挠模量下降很小。

目前正在对这些新产品进行系统的评价。它们为使用聚异丁烯为基础的弹性体提高其它聚合物体系的性能带来了希望。

7 结语

以异丁烯为基础的弹性体由于具有聚异丁烯主链赋予的独特性能,已成为合成橡胶工业一个重要的组成部分。耐热、耐臭氧和不透气性是这类弹性体在轮胎和非轮胎产品中获得重要地位的宝贵性能。

随着时间推移,常规 IIR 的市场逐步萎缩,而 HIIR 和星形支化 IIR 的消耗量日益增长,产品品种结构已发生了变化。

新问世的 Exxpro 弹性体可望扩大以聚异丁烯为基础的弹性体的应用范围。近期现有品种 IIR 和 HIIR 的年增长率预计为 1%,而新型 Exxpro 聚合物的年增长率将超过 1%。

参考文献(略)

译自“埃克森化工公司技术报告”

1997 年轮胎行业通讯工作会议 在厦门召开

1997 年轮胎行业通讯工作会议于 1997 年 6 月 16~19 日在厦门召开。会议由中国橡胶工业协会轮胎分会主办,来自轮胎生产厂家、研究设计院和新闻出版机构共 31 个单位的 44 名代表出席了会议。

会议总结了 1996 年轮胎分会通讯工作情况,表彰了 1996 年度全国轮胎行业优秀通讯员和优秀通讯组,宣布并讲评了 1996 年《轮胎信息》优秀稿件和优秀论文,上海轮胎橡胶(集团)公司余建国的《学邯钢重点转换

机制抓管理落在降本增效》、李友法的《中国民族轮胎工业面临生存危机绝非危言耸听》等 11 篇文章分获一、二、三等优秀稿件奖和优秀论文奖。

中国橡胶工业协会轮胎分会秘书长赵金荣在会上介绍了当前全国轮胎生产形势。目前国内效益亏损轮胎厂家占 45.8%,形势十分严峻。会议还邀请上海《文汇报》高级记者吴培恭、上海复旦大学新闻学院教授周胜林、上海新闻出版局周仁等向与会通讯员报告了当前国内时事、经济和新闻工作形势。

(本刊编辑部 宋凤珠供稿)