

丁基橡胶老化与稳定化的研究进展

张国杰,王清才,周志峰,张又文,赵天琪

(北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

摘要:介绍丁基橡胶(IIR)以及卤化丁基橡胶(XIIR)热降解、老化和稳定化的研究进展。在不同温度下,IIR和XIIR的热降解产物不同。老化温度不同,老化机理不同。热、氧、臭氧和光加速IIR和XIIR的老化进程,其老化降解主要是分子主链断裂,尤其是丙烯基基团断裂。对IIR和XIIR进行结构改性、添加稳定剂、优化硫化体系、使用新型填料与三元乙丙橡胶并用可提高IIR和XIIR的稳定性。

关键词:丁基橡胶;卤化丁基橡胶;热降解;老化;稳定化

中图分类号:TQ333.6

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)01-0005-06

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.01.0005

丁基橡胶(IIR)由异丁烯和少量异戊二烯共聚而成,由于聚合时异戊二烯单体用量小,其被认为是非极性饱和橡胶,具有良好气密性能和耐热氧老化性能。卤化丁基橡胶(XIIR)是在IIR的基础上发展而来,由于卤素原子的引入,使得XIIR不仅具有IIR优良的气密性能、耐老化性能,还具有良好的反应活性以及与其他橡胶优异的相容性。因此,IIR和XIIR被广泛应用于轮胎气密层、电缆绝缘层、阻尼减震橡胶材料、防护服和医药瓶塞等工业产品中^[1-2]。为了拓展IIR的使用范围,有必要去探究它在极端条件下的性能变化^[3]。

1 热降解

聚合物成型加工往往在无氧或者氧气浓度极小的环境中进行,热引起聚合物降解程度与产品质量密切相关,热降解研究得到重视。李中选等^[4]采用热重(TG)法分析了硫化和添加阻燃剂对IIR、氯化丁基橡胶(CIIR)等橡胶的热稳定性的影响,发现硫化并未使得IIR和CIIR的热稳定性得到提高;加入阻燃剂的硫化胶,其热稳定性得到明显提高。熊晓刚等^[5]采用TG法对5种溴化丁基橡胶(BIIR)(牌号分别为2255,2222,2211,2030,BIIR-C)的稳定性进行分析,发现5种胶料在

200~250℃出现第1个质量损失台阶,质量损失率为4%。原因为在这一温度区间BIIR产生结构异构化反应,同时伴随着一部分溴化氢的脱出;当温度升到290℃附近时,5种胶料的质量损失率达到90%,BIIR大分子链发生断裂。通过热分解动力学分析发现,BIIR中溴含量对热分解活化能有着重要影响。V. Dubey等^[6]采用裂解气相色谱/质谱联用、裂解气相色谱/红外光谱联用对IIR裂解产物进行了分析,并考察裂解温度对裂解产物的影响。结果表明:裂解温度为200℃时,IIR裂解不明显;裂解温度为300~500℃时,裂解产物为低聚物、IIR单体以及低相对分子质量挥发物;当裂解温度达到600~800℃时,裂解产物主要为小相对分子质量的挥发物。

2 老化

2.1 热氧老化

IIR在高温条件下主要受到热和氧的共同作用,发生老化降解,单一的热作用对IIR的影响短时间内不明显^[7]。J. P. Richard^[8-10]详细地研究了聚异丁烯(PIB)、IIR和XIIR的热氧老化过程及其老化机理。异戊二烯所带双键的引入,使得IIR相对于PIB变得不稳定,耐热氧老化能力降低;当老化温度为23~70℃时,3种橡胶的稳定性优劣顺序为IIR,CIIR,BIIR,这时降解主要发生卤族元素脱去以及烯丙基基团断裂,分析认为这一现象是由于

作者简介:张国杰(1992—),男,河南虞城人,北京橡胶工业研究设计院有限公司硕士研究生,主要从事热塑性弹性体制备与老化研究。

游离的卤族元素诱导IIR的分解以及C—Br的键能($209\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)小于C—Cl的键能($327\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)导致;当老化温度为 $80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,3种橡胶的稳定性优劣顺序为BIIR,CIIR,IIR,由于卤素元素容易脱除,XIIR在高温条件下相对于IIR容易发生交联,导致其稳定性提高,而BIIR在高温条件下更易发生交联使其稳定性相对于CIIR更好。李遵敏^[11]研究了树脂、CIIR和BIIR的用量对IIR热氧老化性能的影响,当树脂、CIIR和BIIR用量分别为8,11和9份时,IIR老化后性能保持率高、综合物理性能较好。S. Jipa等^[12]分别采用红外光谱法和化学发光法分析了IIR,CIIR和BIIR在 $160\sim 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热氧老化过程,3种胶料的热氧稳定性优劣顺序为:CIIR,IIR,BIIR,其中IIR主要发生主链断裂,而CIIR和BIIR主要发生交联反应。G. K. Kannan等^[13]分别在 $80,100$ 和 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对BIIR进行了热氧老化研究。根据老化试验数据,采用阿累尼乌斯方程预测到在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使用条件下BIIR的使用寿命为89年,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使用条件下BIIR的使用寿命为25年。

2.2 臭氧老化

臭氧是导致橡胶发生老化的一个重要因素,其中橡胶的结构尤其是不饱和度以及应力应变、温度、臭氧浓度是影响聚合物臭氧老化的重要因素。由于IIR中含有异戊烯基团,在一定的条件下,臭氧很容易与异戊烯基团发生反应,导致IIR的老化降解^[14]。在二烯类橡胶的臭氧老化研究中,K. W. Ho^[15]发现在臭氧老化的过程中,含有双取代双键的橡胶在非极性溶液中既能产生交联产物也能产生降解产物,而含有三取代双键的橡胶仅能产生分子链断裂产物;两种橡胶在极性溶剂中仅能产生分子链断裂产物;在溶液中,由于受到臭氧化合物中第2号位氧原子的攻击,橡胶发生分子主链断裂,由于游离基碳氧化合物生成,橡胶发生交联反应。他们又将IIR,BIIR和CIIR溶于己烷中进行了臭氧老化研究,发现IIR和CIIR主要发生分子链断裂,生成醛、酮等羰基化合物;在相同不饱和度条件下,BIIR降解速度比CIIR更快,这是由于在降解的过程中,BIIR分子发生结构重排,从稳定的溴代伯位丙烯构型向更易发生降解的溴化甲基丙烯基构型转变^[16]。

2.3 光老化

2.3.1 射线老化

聚合物在航天领域得到广泛的应用,然而宇宙中的高能射线会严重破坏聚合物结构,导致性能下降。R. Chandra等^[17]研究了 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,IIR在空气中受到 γ 射线照射而导致其分子构成和物理性能变化,由于含氧基团的生成以及分子链断裂,IIR的分子结构、数均相对分子质量以及拉伸强度和密度发生了改变。当辐射剂量小于 50 Mrad 时,IIR主要发生分子链断裂;当辐射剂量大于 50 Mrad 时,IIR主要发生分子链交联。D. J. T. Hill等^[18]研究BIIR和CIIR在高能射线下的老化情况,发现约有75%的老化反应发生在卤化异戊烯基团上,在试验条件下BIIR稳定性优于CIIR,当辐射剂量为 $5\sim 10\text{ Mrad}$ 时两种橡胶主要发生交联反应,当辐射剂量大于 10 Mrad 时两种橡胶主要发生分子主链断裂反应。M. Smith等^[19]研究了 γ 射线的辐射剂量和老化温度对填充炭黑IIR物理性能影响,发现当温度不变时,随着辐射剂量的增大,IIR50%和100%定伸应力不断增大,但拉伸强度不断减小;当辐射剂量相同时,在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下IIR主要发生交联反应,在温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时IIR主要发生分子主链断裂反应。

2.3.2 紫外光老化

太阳光是导致户外使用的聚合物材料降解的最主要原因之一,其中紫外光(波长为 $150\sim 400\text{ nm}$)对聚合物的破坏非常严重。H. H. G. Jellinek等^[20]研究了在 NO_2 、 SO_2 和臭氧气氛中,IIR受到紫外光(波长大于 280 nm)照射的老化情况,通过对未受到紫外光照射和受到紫外光照射样品粘度的分析,发现IIR主要发生分子主链断裂。R. P. Singh等^[21]研究了空气气氛中,在 $-15\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、紫外光波长为 366 nm 条件下IIR性能变化,发现随着老化时间的延长,IIR主要发生分子主链断裂、相对分子质量减小、羰基指数不断上升、过氧化物的浓度先增大后减小。王思静^[22]在紫外老化箱中对BIIR进行了老化研究,发现BIIR在老化过程中主要发生交联反应,随着老化时间的延长,其交联密度和硬度不断增大,拉伸强度和拉伸伸长率不断下降,同时伴随降解反应;预测出BIIR在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的紫外光照条件下其使用寿命可达540 d。

2.4 其他老化

S. Ali等^[23]研究高温(405~515 °C)条件下填充白炭黑的IIR在硅油中的老化情况,发现在老化过程中白炭黑发生迁移,随着白炭黑含量的下降,IIR硬度、拉伸强度、拉伸伸长率和模量明显下降。王思静^[22]研究BIIR分别在50 °C的93#汽油、环己烷和乙醇溶液中老化情况,发现在93#汽油中浸泡10 d后,BIIR的质量溶胀率达到100%,且表面发粘,BIIR耐油性较差;在环己烷溶液中浸泡7 d后,BIIR质量溶胀率达到96.2%;在乙醇溶液中浸泡后BIIR几乎不溶胀。

3 稳定化

3.1 结构改性

为了提高聚合物的使用性能,采用物理或者化学方法在其主链或者侧链上引入化学基团已经成为常用的方法之一。秦豹等^[24]通过在IIR的分子链上引入含有双键的极性侧基制备出了羧基化IIR,其既具有BIIR硫化特性又保持了IIR优良的耐老化性能。袁养龙等^[25]使用液溴对所制备的CIIR进行溴化制备出了溴化-氯化丁基橡胶(B-CIIR),B-CIIR热稳定性高于CIIR,并随着溴质量分数的增大其热稳定性进一步提高。

3.2 稳定剂

XIIR已越来越多的代替IIR被应用,采用添加稳定剂的方法提高其稳定性成为研究方向。XIIR的稳定化主要聚焦于两个方面:吸收卤化气体(HX),抑制其自动催化作用;捕捉自由基,阻止自动氧化^[26]。在热老化过程中硬脂酸可以与XIIR反应释放出HX,同时它还起到防焦烧的作用;环氧类大豆油作为辅助型热稳定剂可以与硬脂酸在内的酸反应生成稳定的化合物。由于价格便宜,目前这两类化合物是工业化XIIR最常用的热稳定剂^[27]。

受阻酚是链终止质子给予体抗氧化剂,是最有效的抗氧化剂之一,被广泛应用于聚合物的抗热氧稳定化中。肖琪^[28]将液体抗氧化剂1520加入到BIIR中,结果表明抗氧化剂1520的加入明显提高了BIIR的热降解反应表观活化能,使得BIIR的热分解反应机理由相界面反应机理转变为更复杂的三级化学反应机理。武海川^[29]采用溶液法分别将抗氧化剂1330,FT-NOX3036和1010加入到BIIR中,作为对

照又采用开炼法将FT-NOX3036加入到BIIR中,经过处理后采用差示扫描量热法分析了加入抗氧化剂的BIIR氧化诱导期,结果表明固体抗氧化剂1330的效果最好,液体抗氧化剂FT-NOX3036的效果要优于固体抗氧化剂1010。

3.3 硫化体系

由于橡胶硫化过程中生成不同的化学键,硫化体系的选择对硫化胶的稳定性具有重要的影响。A. Adhikary等^[30]研究了偶联剂Si69对IIR热稳定性和热氧稳定性的影响,发现偶联剂Si69的加入对IIR的热稳定性没有明显的影响,但能够提高IIR的热氧稳定性。K. D. Naba^[31-32]研究了不同的硫化系统对BIIR性能的影响,结果表明在150 °C下,采用传统硫黄、半有效和有效硫化体系硫化的BIIR耐热稳定性差,而采用酚醛树脂/氧化锌、马来亚酰胺/促进剂硫化体系硫化的BIIR具有优异的耐热老化性能,增大酚醛树脂的含量可以提高BIIR的热稳定性。S. G. Sathi等^[33]以4,4'-亚甲基二(N-苯基马来酰亚胺)作为BIIR的硫化剂、氧化锌或过氧化二异丙苯作为硫化促进剂,所制备的硫化胶相对于以传统硫黄硫化体系制备的硫化胶具有较高的交联密度、较低的压缩生热和较优异的热稳定性。

3.4 填充剂

3.4.1 蒙脱土(MMT)

MMT是一种具有片层结构的硅酸盐,在一定的条件下可以呈纳米尺度分散在聚合物基体中,从而改善聚合物的物理性能^[34]、热稳定性^[35]、气体阻隔性能^[36]等。高利等^[37]采用机械法制备了BIIR/天然橡胶/有机改性蒙脱土(OMMT)纳米复合材料,OMMT的加入不仅改善并用胶的硫化特性,同时提高了热稳定性。李培耀等^[38]采用机械共混法制备出了剥离型BIIR/OMMT纳米复合材料,OMMT的加入不仅使BIIR的物理性能和硫化特性提升,还使耐溶剂性能和耐热稳定性显著改善。杨青^[39]使用叔丁基酚醛树脂对MMT进行原位改性,采用机械混炼法将改性后的MMT与CIIR共混制备出CIIR/叔丁基酚醛树脂改性蒙脱土纳米复合材料,其具有良好的物理性能和耐老化性能。

3.4.2 石墨烯

由于石墨烯具有优异的电学、光学、热学、力学性能,近年来已经引起了研究人员的极大兴趣

并成为广泛研究的材料之一。在聚合物领域,石墨烯复合材料同样得到关注^[40]。石墨烯及其衍生物在改善聚合物的气体阻隔性能和热稳定性中被认为是一种非常有前景的纳米填充物^[41]。Kotal Moumita^[42]通过改进Hummers法制备了氧化石墨烯(GO),并用间苯二胺(PPD)对GO进行改性,采用接枝法将改性的GO接枝到BIIR上合成了BIIR-g-GO-PPD接枝物,采用溶液混合法将BIIR-g-GO-PPD分散到BIIR中。结果表明,BIIR-g-GO-PPD在BIIR中分散性较好,所制备的BIIR比未加BIIR-g-GO-PPD的BIIR拉伸强度提高了200%,弹性模量提高了189%,气体阻隔性能提高了44%,最大热降解温度提高了17℃。Xiong Xiaogang^[43]用离子液(ILs)对GO进行改性,采用溶液混合法将GO-ILs分散到BIIR中,采用TG法、X射线衍射法、扫描电子显微镜对所制备的材料进行了表征。结果表明:GO-ILs很好地分散于BIIR中,两者具有良好的界面接触效果;相比未添加GO-ILs的BIIR,GO-ILs/BIIR纳米复合材料热分解活化能得到大幅提高。

3.5 与三元乙丙橡胶(EPDM)并用

EPDM具有优异的耐臭氧、耐热和耐天候老化性能,且与IIR和XIIR具有良好的相容性,IIR和XIIR与一定量的EPDM并用能够有效地提高其耐老化性能^[44]。A. S. Deuri等^[45]将一定量的EPDM与IIR并用,并考察并用胶的耐热、耐热氧和耐臭氧老化性能,发现相对于未并用EPDM的IIR,并用少量EPDM的EPDM/IIR并用胶最大热分解温度、热分解活化能和耐臭氧老化性能显著提高,原因为老化过程中EPDM起到抑制IIR交联键和分子主链断裂的作用。S. H. Botros^[46]通过分析IIR/EPDM并用胶热氧老化后的性能,发现当IIR/EPDM并用比为70/30时,所制备的并用胶具有较为优异的耐热氧化性能。

4 结语

IIR和XIIR因其优良的性能在工业和生活领域得到广泛应用,对其进行老化和稳定化研究能够更加深入地了解其使用性能和拓宽其应用领域。目前的研究表明在热、氧、臭氧和光等作用下,IIR和XIIR老化降解的起点出现在其分子主链

的丙烯基基团上,老化温度变化能够改变老化机理,氧、臭氧和光能够加速老化进程。通过对IIR和XIIR进行结构改性、添加稳定剂、优化硫化体系、使用新型填充剂、与EPDM并用能提高其稳定性。对IIR和XIIR老化机理需要进一步研究的是:温度对其老化机理的影响,在什么温度条件下以分子断链反应或交联反应为主,发生分子断链反应是主链中丙烯基断裂还是交联键断裂。对IIR和XIIR的稳定化来讲,需要更多研究其与其他稳定性更好的胶种并用,对其进行结构改性以提高分子主链中丙烯基稳定性;如何保证其具有良好的使用性能,同时又能方便其循环利用。

参考文献:

- [1] 崔小明. 溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(6): 30-38.
- [2] 房尔园, 李建. 溴化丁基橡胶的研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2012, 38(8): 4-11.
- [3] Dubey V, Pandey S K, Rao N B S N. Research Trends in the Degradation of Butyl Rubber[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1995, 34(2): 111-125.
- [4] 李中选, 彭莹, 王忠, 等. 热重分析法研究橡胶耐热性能[J]. 橡胶工业, 2014, 61(5): 312-315.
- [5] 熊晓刚, 房尔园, 王经逸, 等. 不同牌号溴化丁基橡胶的结构与性能对比[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(3): 189-193.
- [6] Dubey V, Shrivastava R K, Tripathi D N, et al. Studies on the Thermal Degradation of Butyl Rubber[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1993, 27(2): 207-219.
- [7] 钟林. 溴化丁基橡胶热老化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [8] Richard J P. Activation Energy of Poly (Isobutylene) under Thermo-Oxidative Conditions from 40 to 100 °C[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 104(1): 57-61.
- [9] Richard J P. The Thermo-Oxidation of Isoprene Containing Copolymers of Isobutylene: Activation Energies and Reactions from Room Temperature to 100 °C[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 113(3): 55-65.
- [10] Richard J P. The Thermo-Oxidation of Chlorinated and Brominated Isobutylene-co-Isoprene Polymers: Activation Energies and Reactions from Room Temperature to 100 °C[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121(2): 311-320.
- [11] 李遵敏. 丁基橡胶热氧老化性能的研究[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(5): 1-4.
- [12] Jipa S, Giurginca M, Setnescu T, et al. Thermo-Oxidative Behaviour of Halobutyl and Butyl Elastomers[J]. Polymer Degradation & Stability, 1996, 54(1): 1-6.
- [13] Kannan G K, Gaikwad L V, Nirmala L, et al. Thermal Ageing Studies of Bromo-Butyl Rubber Used in NBC Personal Protective

- Equipment[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2010, 69 (11): 841-849.
- [14] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [15] Ho K W. Ozonation of Hydrocarbon Diene Elastomers: A Mechanistic Study[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1986, 24 (10): 2467-2482.
- [16] Ho K W, Guthmann J E. The Ozonolysis of Butyl and Halobutyl Elastomers[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1987, 27 (7): 2435-2455.
- [17] Chandra R, Subhash V, Verma A K. Changes in Physical Properties and Molecular Structure of Butyl Rubber during γ -irradiation[J]. Polymer, 1982, 23 (10): 1457-1460.
- [18] Hill D J T, O' Donnell J H, Perera M C S, et al. High Energy Radiation Effects on Halogenated Butyl Rubbers[J]. Polymer, 1995, 36 (22): 4185-4192.
- [19] Smith M, Berlioz S, Chailan J F. Radiochemical Ageing of Butyl Rubbers for Space Applications[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98 (2): 682-690.
- [20] Jellinek H H G, Hrdlovic P. Chain Scission of Butyl Rubber by Nitrogen Dioxide. II. Photo-Oxidation as Function of Nitrogen Dioxide, Oxygen Pressure and Temperature[J]. Journal of Polymer Science: Part A-1, Polymer Chemistry, 1971, 9 (5): 1219-1233.
- [21] Singh R P, Chandra R. Ageing of Butyl Rubber against UV Irradiation[J]. Polymer Photochemistry, 1982, 2 (4): 257-267.
- [22] 王思静. 溴化丁基橡胶的老化行为与机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [23] Ali S, Ramzan S, Raza R, et al. Thermal and Thermo-Mechanical Behavior of Butyl Based Rubber Exposed to Silicon Oil at Elevated Temperature[J]. Journal-Chemical Society of Pakistan, 2013, 35 (6): 1437-1444.
- [24] 秦豹, 赵季若, 冯莺. 羧基化丁基橡胶的制备与性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32 (3): 37-40.
- [25] 袁养龙, 漆刚, 刘峰, 等. 溴氯化丁基橡胶的制备与性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2014, 40 (2): 153-160.
- [26] 钟世云. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [27] 刘娟, 孙宝兴, 姜在胜, 等. 全溴化丁基橡胶气密层配方研究[J]. 轮胎工业, 2017, 37 (6): 340-343.
- [28] 肖琪. 抗氧剂1520对溴化丁基橡胶热降解行为的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27 (5): 1-8.
- [29] 武海川. 添加不同抗氧剂后溴化丁基橡胶抗氧化能力的表征[A]. 2014年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文[C]. 成都: 2014: 287.
- [30] Adhikary A, Mukhopadhyay R, Deuri A S. The Effect of Silane Coupling Agent (Si-69) on Thermoxidative Stability of Butyl Rubber Compounds[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30 (16): 4112-4114.
- [31] Naba K D. Influence of Curing Systems on the Properties of Bromobutyl Rubber. Part III -Effect of Different Types of Curing Systems on the Cure Characteristics, Physical Properties and Thermo-Oxidative Degradation Characteristics[J]. Polymer Degradation and Stability, 1992, 36: 73-80.
- [32] Naba K D. The Influence of Curing Systems on the Properties of Bromobutyl Rubber. Part 2: Effect of Concentration of Curing Resin on the Dynamic Mechanical Properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 1990, 30 (2): 231-256.
- [33] Sathi S G, Jang J Y, Jeong K, et al. Thermally Stable Bromobutyl Rubber with a High Crosslinking Density Based on a 4, 4'-Bismaleimidediphenylmethane Curing Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (42): 44092-44106.
- [34] Das A, Costa F R, Wagenknecht U, et al. Nanocomposites Based on Chloroprene Rubber: Effect of Chemical Nature and Organic Modification of Nanoclay on the Vulcanizate Properties[J]. European Polymer Journal, 2008, 44 (11): 3456-3465.
- [35] Pluta M, Galeski A, Alexandre M, et al. Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 86 (6): 1497-1506.
- [36] Liang Y, Wang Y, Wu Y, et al. Preparation and Properties of Isobutylene-Isoprene Rubber (IIR)/Clay Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2005, 24 (1): 12-17.
- [37] 高利, 宋国君, 杨晓宇, 等. 溴化丁基橡胶/天然橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的结构与性能研究[J]. 弹性体, 2010, 20 (6): 22-25.
- [38] 李培耀, 宋国君, 杨晓宇, 等. 溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究[J]. 现代化工, 2010, 30 (9): 59-61.
- [39] 杨青. 氯化丁基橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备与性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2004.
- [40] Hyunwoo Kim. Graphene/Polymer Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010 (43): 6515-6530.
- [41] Yanbin Cui. Gas Barrier Performance of Grapheme/Polymer Nanocomposites[J]. Carbon, 2016 (98): 313-333.
- [42] Moumita Kotal. Functionalized Graphene with Polymer as Unique Strategy in Tailoring the Properties of Bromobutyl Rubber Nanocomposites[J]. Polymer, 2016 (82): 121-132.
- [43] Xiong Xiaogang. Structure, Thermal Conductivity and Thermal Stability of Bromobutyl Rubber Nanocomposites with Ionic Liquid Modified Graphene Oxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013 (98): 2208-2214.
- [44] Zaharescu T, Jipa S, Giurginca M, et al. Evaluation of Compatibility of EPDM and Butyl Rubber—II. Thermal and Radiation Stability[J]. Polymer Degradation & Stability, 1998, 62 (3): 569-574.
- [45] Deuri A S, Adhikary A, Mukhopadhyay R. Degradation of IIR/EPDM Blends. Part I[J]. Polymer Degradation and Stability, 1992, 38 (2): 173-177.
- [46] Botros S H. Thermal Stability of Butyl/EPDM Rubber Blend Vulcanizates[J]. Polymer Degradation & Stability, 1998, 62 (3): 471-477.

收稿日期: 2018-07-21

Research Progress in Aging and Stabilization of Butyl Rubber

ZHANG Guojie, WANG Qingcai, ZHOU Zhifeng, ZHANG Youwen, ZHAO Tianqi

(Beijing Rubber Industry Research and Design Institute Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The research progress of thermal degradation, aging and stabilization of butyl rubber (IIR) and halogenated butyl rubber (XIIR) was introduced. At different temperatures, the thermal degradation products and aging mechanism were different. The aging process could be accelerated by heat, oxygen, ozone and light. The main mechanism of aging process was the breakage of the main molecular chain, particularly, the cleavage of acryl group. The heat stability of IIR and XIIR could be improved by structure modification, addition of stabilizers, optimization of vulcanization system, use of novel fillers, and blending with EPDM rubber.

Key words: butyl rubber; halogenated butyl rubber; thermal degradation; aging; stabilization

合成橡胶产业化关键技术获突破

由中国石油石油化工研究院牵头承担的国家重点研发项目——合成橡胶产业化关键技术取得阶段性成果,在星形支化丁基/溴化丁基橡胶合成、双B级轮胎制备技术等核心技术领域实现重大技术突破。这些“重量级”技术提升了我国轮胎产业的整体水平,工业化应用后将使我国轮胎产业跻身世界一流行列。

该项目由中国石油石油化工研究院牵头,中科院长春应用化学研究所、大连理工大学、清华大学、山东金宇实业股份有限公司、怡维怡橡胶研究院、浙江信汇新材料股份有限公司7家国内橡胶领域的科研机构和高校共同承担。

星形支化丁基橡胶/溴化丁基橡胶,是我国轮胎产业高端化过程中提高硫化胶囊寿命、减薄气密层迫切需要的橡胶品种。星形支化丁基橡胶是丁基橡胶的高端产品,其生产技术难度大、条件苛刻、聚合温度近 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$,国内一直没有成熟的技术和产品。项目团队从聚合原料、聚合工艺、聚合配方三个层面展开攻关,突破了淤浆法丁基橡胶聚合技术,采用阴离子聚合技术和理论,为阳离子丁基橡胶聚合制备了具有淤浆稳定功能的系列支化剂,开发出一整套淤浆法星形支化丁基橡胶制备技术。

此外,经过艰苦攻关,科研人员率先在国内发现了丁基橡胶溴化反应的动力学规律与调控机

理,开发出控制溴取代位和提高溴利用率的新工艺,使溴化丁基橡胶仲位溴选择性由84.2%提升到97%。

硫化胶囊是轮胎制造成型的核心部件,对轮胎质量和成本有重要影响。目前国内硫化胶囊的反复使用次数约为450次,与国外先进水平相比尚有很大差距,也导致国内制造的轮胎比国外先进的双B轮胎要低2~3个等级。

项目组针对星形支化丁基橡胶产品的结构特点,在加工理论上进行创新,研制出星形支化丁基橡胶耐高温、耐屈挠的硫化胶囊配方,使其平均使用寿命提高15%以上,达到527次。针对轮胎滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能不能同时提高的“魔三角”问题,项目组通过建立橡胶及填料微观结构与胎面胶滚动阻力、抗湿滑性能和干湿地操控性能的相互关系,开发了胎面胶滚动阻力、抗湿滑性能的配方平衡调控技术,制备的225/55ZR16规格轮胎的滚动阻力和抗湿滑性能均达到B级要求。

我国合成橡胶工业历经50多年的发展,现已成为全球最大的生产和消费国,但我国合成橡胶工业“大而不强”,正处在转型升级的“爬坡期”。

2017年,我国合成橡胶的年产能接近600万t,而年产量仅为355万t,年进口量超过100万t,主要胶种的对外依存度达28.5%。国内市场竞争白热化,低档次同质化竞争情况十分严重。

(摘自《中国化工报》,2018-12-13)