

## 专家论坛

## 液体橡胶的开发应用(一)

于清溪

## 1 概述

液体橡胶作为橡胶的第二代原材料,多年来倍受世人关注,竞相研发。因为橡胶加工如果从固态改为液体,可以砍掉许多庞大复杂的加工设备,并使生产过程由间断操作变成连续化作业;同时还可提高生产效率,节省能耗,降低劳动强度,减少环境污染,使产品质量的均一性也进一步得到提升。

在此之前,先于橡胶固态加工而出现的乳胶生产工艺,虽然同属橡胶的液相加工类型,但由于其在水相之中的交联力度、补强老化以及对橡胶制品大敌“水”的彻底排除等问题长期难以完全解决,因而乳胶生产迄今仍大多只限于薄膜和纯胶类制品的领域,无法在轮胎、胶带等复合和厚制品方面实现突破性发展。因此,许多橡胶工业科技工作者把更多希望寄托在液体橡胶上面。

世界液体橡胶的研发已有80多年的历史。早在1923年,H. V. Hardman即将天然橡胶以苯胺等进行解聚,制成分子量为1~10万(较前下降10~100倍)的油状和膏状天然橡胶(DP-NR)。随后迄今,一直以液体天然橡胶“DPR”的名称长期在市场上销售,用以制造密封胶、填缝料、胶粘剂、粘接剂和油漆涂料等材料,开创了液体橡胶的先河。可是用它浇铸制造橡胶制品,则由于扩链交联问题未能很好解决,机械强度很低,迟迟未能兑现。

1943年,开始出现最早合成的液体橡胶。它是在研制聚硫橡胶的同时开发成功的液体聚硫橡胶,并在二次世界大战时期用于制造飞机燃油箱涂层及密封料。而后,相继出现了液体聚氨酯橡

胶(浇铸型聚氨酯橡胶)、液体硅橡胶(室温硫化硅橡胶)等,从而使液体橡胶不仅在密封胶、胶粘剂、涂料领域,而且在橡胶工业的制品领域也开始得到应用,并且迅速发展起来。

对于通用的二烯类和烯烃类橡胶来说,虽然是同固态橡胶大体同步开发成功的,但一直延迟到1956年开发成功活性聚合技术之后,才真正使液体橡胶迈入第二代橡胶的行列。在此基础上,于60年代开发成功的遥爪型又称远螯型液体合成橡胶,使其物性大幅度提高。这种液体橡胶是在橡胶分子链的两末端引入官能团基,如羟基、羧基、硫醇基、溴基、胺基、环氧基等,然后,用扩链剂在固化时使橡胶分子链增长,最终达到固体橡胶程度的性能。

目前,世界上持有官能团基的遥爪型液体合成橡胶,在二烯类和烯烃类方面已有端羟基、端羧基、端硫醇基、端胺基、端溴基、端环氧基等的聚丁二烯橡胶(BR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、乙丙橡胶(EPDM)等,商品牌号已达百余种之多,全球产销量约在30~40万t左右。包括其他的聚硫橡胶(T)、聚氨酯橡胶(CPU)和硅橡胶(RTV)等在内,总计液体合成橡胶的生产消费量估计已远超过120万t。

我国从上世纪60年代开始,兰州石化研究院即着手活性液体橡胶的研发,并成功的生产出带有官能团基的聚丁二烯液体橡胶。华东理工大学还开发了有独创性活性自由基聚合技术(ATRP)的工业化研究,并在北京燕山石化研究院进行了扩大试验,取得多项专利,颇有建树。

目前,全球液体橡胶的生产加工技术以浇铸型 CPU、RTV 和注射型 LBR 等为代表,已经确立并完全实现了工业化生产。但对于更多的二烯类和烯烃类液体橡胶来说,发展得并不像当时预期的那样快,有些甚至出现停滞状态。主要原因是,液体橡胶的成本居高难下,无法同固体橡胶相竞争;同时,液体橡胶在运输装卸和生产操作时带来预见未到的困难,以及橡胶力学特性方面存在差异等一些因素,都限制了在橡胶工业的广泛应用,因而至今仍限定在特定的橡胶制品领域。但总的来看,液体橡胶作为一种新形态的弹性体,未来发展潜力依然很大,为橡胶工业扩大原料来源和使用作出了重大贡献。

## 2 种类特性

液体橡胶是由同类合成橡胶以阴离子聚合、配位催化聚合或自由基乳液聚合等方式制取而发展起来的,现已基本形成自己的系列,在市场上出现了许多各有特点的商品。从外观表征和分子量(粘度)大小来看,可分为从油状、稠状、蜜状、膏状到蜡状,分子量由 500~5000 乃至 10000~50000 的各种类型液体橡胶(见表 1)。

按主链分子量的结构和聚合方式,液体橡胶又分为表 2 所列各种。在一般液体橡胶分子链两端引入官能团,即可形成有活性的官能团基液体橡胶。以官能团基分类的液体橡胶(见表 3)。

表 1 液体橡胶的区分

| 外观性状  | 分子量         | 橡胶种类                   |
|-------|-------------|------------------------|
| 油状聚合物 | 500~1000    | DP NR, 1, 4BR          |
| 稠状聚合物 | 1000~5000   | 1, 2BR, CR, NBR        |
| 蜜状聚合物 | 5000~10000  | 1, 4BR, IIR, SBR, EPDM |
| 膏状聚合物 | 10000~30000 | 1, 4BR, IIR            |
| 蜡状聚合物 | 30000~50000 | BR, IR                 |

表 2 一般液体橡胶分类

| 化学名称           | 聚合方式      | 分子量         |
|----------------|-----------|-------------|
| 聚异戊二烯(1, 4 IR) | 阴离子、配位阴离子 | 29000~47000 |
| 聚丁二烯(1, 4 BR)  | 阴离子       | 650~3200    |
| 聚丁二烯(1, 2 BR)  | 配位阴离子、自由基 | 1000~4000   |
| 丁苯(SBR)        | 阴离子、自由基   | 2000~15000  |
| 丁腈(NBR)        | 自由基       | 2000~4000   |
| 氯丁(CR)         | 自由基       | 2500        |
| 丁基(IIR)        | 阳离子       | 8000~50000  |
| 乙丙(EPDM)       | 阳离子       | 3300~8000   |
| 聚偏氯乙烯 六氟丙烯(F)  | 自由基       | 2000        |

表 3 活性液体橡胶分类

| 基本结构                    | 聚合方式             | 官能团  | 分子量        |
|-------------------------|------------------|--|------------|
| 双烯类                     |                  |  |            |
| 聚异戊二烯(1, 4 IR)          | 阴离子溶液<br>配位阴离子溶液 | -COOH  | 25000      |
| 聚丁二烯(1, 4 BR)           | 阴离子溶液            | -OH  | 2700~3000  |
|                         | -                | -COOH  | 1900~8600  |
|                         | -                | -Br  | 3800~14000 |
|                         | -                | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ | 4000       |
| 聚丁二烯(1, 2 BR)           | 自由基乳液            | -OH  | 2800       |
|                         | -                | -COOH  | 1000~4000  |
| 聚丁二烯 苯乙烯(SBR)           | -                | -OH  | 4500       |
| 聚丁二烯 丙烯腈(NBR)           | -                | -OH  | -          |
|                         | -                | -COOH  | 3200       |
|                         | -                | -SH  | -          |
|                         | -                | -NH <sub>2</sub>   | -          |
| 烯烃类                     |                  |  |            |
| 聚异丁烯(IM)                | -                | -COOH  | 1800       |
| 聚异丁烯 异戊二烯(IIR)          | -                | -OH  | -          |
|                         | -                | -COOH  | -          |
| 聚乙烯 丙烯<br>(EPM, EPDM)   | -                | -OH  | -          |
| 聚硫类(T)                  | 乳液缩聚             | -SH  | 1000~7500  |
| 聚氨酯类(U)                 | -                | -OH  | -          |
| 聚氧化丙烯(PO)               | -                | -OH  | 400~4000   |
| 聚(氧化四亚甲基)<br>乙二醇(P TMG) | -                | -OH  | 1000~2000  |
| 聚烯烃乙二醇(LPOG)            | -                | -OH  | -          |
| 聚ε-己内酯                  | -                | -OH  | 2000~4000  |
| 聚硅氧烷类(Q)                | -                | -SiOH  | -          |

近年来,活性液体橡胶的种类和数量日渐增多,并已开始形成主流。液体活性橡胶除用于密封胶、涂料、胶粘剂、粘接剂之外,更多地是用在以纯胶为主的橡胶制品方面。为使其能形成三维立体网状结构,必须使用与其分子两端官能基能反应的固化剂(扩链剂)和交联剂。常用的有:

1. 羟基液体橡胶——反应性低,用二或多异氰酸酯类,最常见的为甲苯二异氰酸酯(TDI)。

2. 端羧基液体橡胶——反应性中,用双环氧化物类,常见的如(二甲基氮丙啶)氧化磷(MAPO)。

3. 端溴基液体橡胶——反应性中,用叔胺类,一般为甲基五亚乙基六胺(MPEHA)。

4. 端硫醇基液体橡胶——反应性高,用丙烯酸酯+胺类,有三甲醇丙基三丙烯酸酯(TMP-TA)、二乙烯基乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)。

5. 二甲氧基甲硅氧烷基液体橡胶——水。

这些反应的最大特点,是在适当条件下,大多皆可在常温下进行固化。如果橡胶分子两端基的

官能团与固化剂匹配得好,使之达到最佳增链效果时,其物性可达同类固体橡胶的水平,有时甚至会超过它们。液体与固体聚丁二烯橡胶的物性比较例(见表 4)。

表 4 液体与固态聚丁二烯橡胶物性比较

| 物性                           | 固体橡胶          |               |                | 液体橡胶             |                |                |
|------------------------------|---------------|---------------|----------------|------------------|----------------|----------------|
|                              | 高顺式<br>1,4 BR | 低顺式<br>1,4 BR | OH 基<br>1,4 BR | COOH 基<br>1,4 BR | Br 基<br>1,4 BR | 无官能团<br>1,4 BR |
| 拉伸强度 /MPa                    | 25            | 18            | 21             | 14               | 17             | 12             |
| 扯断伸长率 /%                     | 650           | 600           | 550            | 335              | 490            | 460            |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 55            | 45            | 60             | 35               | 53             |                |
| 邵尔 A 型硬度 /度                  | 68            | 73            | 72             | 80               | 73             | 58             |
| 弹性 /%                        | 57            | 58            | 40             | 33               | 40             |                |

从表 4 所列物性可以看出,带有官能团基的液体聚丁二烯橡胶的机械强度可达到固态橡胶的 80% 以上,而无官能团的液体橡胶仅为 50% 左右,因而难以制造出优质的橡胶制品,只能作为涂料、密封胶、胶粘剂以及固态橡胶的增塑剂之类的改性剂用。同样显示,官能团在分子链上无序排列的无规官能团基液体橡胶,性能可得到很大改善。在官能团基上再嵌段、接枝其他聚合物(橡胶、树脂)的液体橡胶,也同样具有优良的性能,因而近年来发展甚快。液体橡胶的主要特性是:常温为流动性液状聚合物,易于操作;可用浇铸法、注射法加工成型,设备简单,施工方便;远整型液体橡胶带有活性官能团,通过扩链固化和交联硫化,可在常温短时间达到三维立体结构,大幅度提

高物性;具有各种合成橡胶固有的特性,如耐高温性、耐老化性、耐油性、耐化学药品性以及气密性等性能。液体橡胶的主要优点是:最适于直接制造密封胶、胶粘剂、粘接剂、黏着剂、喷雾剂等液状产品,较之固态橡胶的溶液型和胶乳的水相型产品环保性好;不需固态橡胶那样庞大的从塑炼、混炼、压延、压出、成型到硫化的一系列加工设备,节约投资,节省能源,缩短操作时间,提高生产效率;用其制造橡胶制品可以使生产连续化自动化,降低劳动强度,减少操作人员,减轻粉尘污染,可以生产从胶鞋、工业制品到轮胎等的各种橡胶产品;是橡胶工业最良好的加工助剂,如增塑剂、硫化助剂、改性剂等,亦为塑料工业的增韧剂,电子工业的灌封剂、涂层剂和沥青的改性剂。

活性液体橡胶从加工成型上可以分为浇铸和注射两大类(见图 1 和图 2)。浇铸成型法主要用于液体聚氨酯(CPU)和液体硅橡胶(RTV);其工艺过程为将预聚物加入链增长剂并进行混合,然后铸入模内进行固化而成。注射成型法适用于一般烯烃和二烯类液体橡胶,如聚丁二烯橡胶(LBR)、丁腈橡胶(LNBR)等,是将液体橡胶加入填料进行混合,而后再混入固化剂经过注射或挤出、压模、压缩、传递、旋转、喷雾、涂覆等的成型工艺的一种而制成橡胶制品。注射成型也可制成发泡体材料。

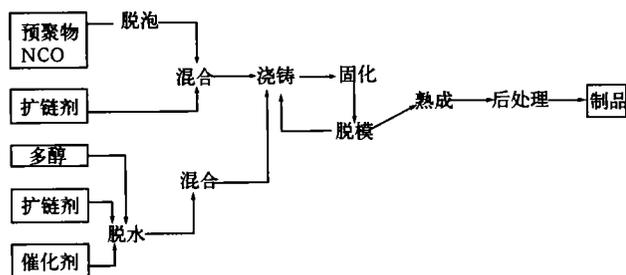


图 1 液体橡胶浇铸工艺生产流程

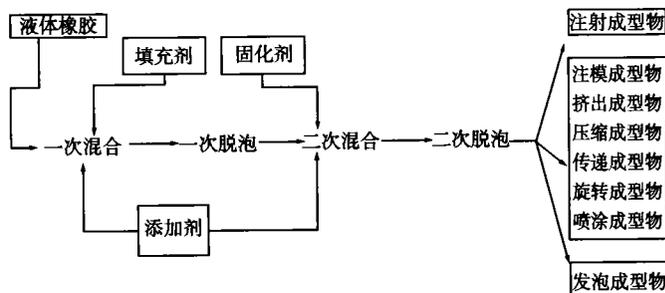


图 2 液体橡胶注射及其他生产流程

(未完待续)