

液体橡胶的特性及其在橡胶工业中的应用

任文坛,张 勇,彭宗林,张隐西
(上海交通大学高分子材料研究所,上海 200240)

摘要: 液体橡胶属于功能性聚合物,在橡胶工业中具有广阔的应用前景。尤其是在橡胶加工行业中,它作为一种多功能助剂,将发挥十分重要的作用。本文将介绍液体橡胶的分类以及液体橡胶的分子结构、流变和交联等基本特性,着重阐述它作为多功能橡胶助剂使用时在橡胶工业中的应用。

关键词: 液体橡胶; 多功能橡胶助剂; 分子结构; 交联

液体橡胶是一种在常温下可流动的粘稠状功能性聚合物。在橡胶工业中具有广泛的应用前景。就目前的应用状况来看,它可作为制备弹性体的预聚体或基础原材料,同时,还可以作为橡胶和塑料等聚合物的加工助剂以及聚合物用填料的改性助剂。它不仅可以提高橡胶材料的力学性能、耐溶剂抽出、热稳定性等物理机械性能,改善橡胶与金属或非金属的粘着性,还可以提高橡胶的混炼、挤出、压延和硫化等工艺性能。

为此,本文将对液体橡胶的分类、各种液体橡

胶的基本特性进行说明,讨论液体橡胶对橡胶性能的影响,结合轮胎和其他橡胶制品行业的具体情况,着重介绍它作为多功能增塑剂、增粘剂、填料改性剂等 在橡胶工业方面的应用,从而为橡胶新配方、新产品的开发、研制提供参考。

1 液体橡胶的分类

目前,所有的固体橡胶品种几乎都有相应的液体橡胶,其品种也比较繁杂。表 1 所示为液体橡胶的基本分类。

表 1 液体橡胶的分类

类型	典型牌号
不带活性基团	
液体乙丙橡胶(LEPDM)	TRILENE 56; TRILENE 67; TRILENE 4038; EPDM 6616
液体丁二烯液体橡胶(LPB)	Polyoil Hiils 110; Flosbrene 25
液体异戊二烯(LIR)	LIR 30; LIR 50; LIR 290; LIR 200
液体天然橡胶(LNR)	DPR; Lovival R
液体丁腈橡胶(LNBR)	LNBR X820; LNBR X730; PDL610; LNBR 6701
液体丁苯橡胶(LSBR)	N TL201/222
液体聚硫橡胶	LP 31; JLY 124; Y14; S 300; HBT
带活性基团	
液体聚氨酯橡胶	Adiprene 100; Cyanaprene A8
羧基液体丁二烯橡胶(CTPB)	HC 434; Nisso PB C
端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)	Hycar CTB; Hycar CTBN;
端羟基液体丁二烯橡胶(HTPB)	Nisso PB G; Polybd R 45
端羟基液体丁腈橡胶(HTBN)	Poly bd CN 15
羧基化液体异戊二烯橡胶(XLIR)	LIR 410; LIR 403
端溴基液体丁二烯橡胶(BTPB)	XPRD B 241
液体硅橡胶	SD 33; 108 1; GD 401 RTV102; LIM 2400; TSE 3454

从其分子结构特征来看,液体橡胶可分为两类:一类是无活性端基或侧基的液体橡胶。另一类是带活性官能团的液体橡胶,其中包括分子链

内具有活性侧基的液体橡胶和遥爪型液体橡胶。如:羧基化液体异戊二烯橡胶(XLIR)就是具有活性侧基(羧基)的液体橡胶。带活性端基的液体橡

胶包括端羧基液体聚丁二烯橡胶(CTPB)、端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)、端羟基液体聚丁二烯橡胶(HTPB)、端羟基液体丁腈橡胶(HTBN),以及带有活性端胺基、端巯基、端异氰酸酯基、端卤基等各种活性端基的遥爪聚合物。

若按分子主链的结构分类,可以分为:液体二烯类橡胶、液体聚硫橡胶、液体硅橡胶和液体聚氨酯橡胶等类型。其中,二烯类液体橡胶诸如液体异戊二烯(LIR)、液体丁二烯液体橡胶(LPBI)、液体丁腈橡胶(LNBR)、液体天然橡胶(LNR)、液体乙丙橡胶(LEPDM)等,原料来源方便、价格低廉,研究和应用十分广泛。

此外,也可以根据其制取方法不同分为降解法液体橡胶和聚合法液体橡胶。降解法是通过将固体橡胶进行降解来制取的,而聚合法则是采用化学单体聚合的方法来制取。大部分液体橡胶是采用聚合法制取的,文献中只看到有降解法制备液体天然橡胶的报道。

2 液体橡胶的特性

2.1 液体橡胶的分子结构特点

对于无活性端基或侧基的液体橡胶来说,它们的分子结构与固体橡胶相同,只是分子量比固体橡胶小而已。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。前者的活性官能团沿分子主链无规分布,后者的活性官能团处在分子链的端部,每个液体橡胶分子中含反应性基团的数目称之为官能度。从理论上讲,每个遥爪型液体橡胶的官能度应该为2,即每个分子的两端各有一个反应性端基。实际情况并非如此,这类液体橡胶分子中的反应性基团数目从2~6个不等。也就是说,遥爪型液体橡胶产品是由不同官能度的分子组成的混合体,亦即:遥爪型液体橡胶的官能度有一个分布值,通常所说的液体橡胶的官能度实际是指平均官能度。不同的聚合方法,所得产物的平均官能度是有区别的。

液体橡胶的分子量界限在文献中没有一个严格的规定,早期有人曾认为液体橡胶是一种相对分子量为10000以下的粘稠状可流动液体。随着对液体橡胶输送、混合等加工设备性能的不提高,人们对液体橡胶分子量的认识也发生了变化,

所以有人将液体橡胶看作是在室温下具有流动性的聚合物。这样一来,分子量超过40000的聚合物也被认为是液体橡胶。同样,液体橡胶的分子量分布也并不是严格地限定在某一范围,通常分子量分布比固体橡胶的要窄,而且降解法液体橡胶比聚合法液体橡胶的分子量分布要宽。液体橡胶的分子量分布与合成方法也有很大的关系,离子聚合的液体橡胶与自由基聚合的液体橡胶相比,分子量分布就窄。

2.2 液体橡胶的流变特性

液体橡胶是低分子量高分子化合物,它是一种在室温下具有流动性的聚合物,受外力作用时它不但表现出粘性,还表现出弹性和塑性,即其既具有流动性又具有形变行为,这种流动性和形变行为强烈地依赖于液体橡胶的分子结构和外界条件(环境温度和作用力等)。当粘度较大的液体橡胶在外力作用下以较低的流速在较大截面流道中流动时,由于流道壁面的粘附作用及橡胶分子的无序运动和内聚力,其流动受到牵制,在流动截面上沿垂直于流动方向流速分布不均,越接近于壁面流速越小。

液体橡胶的本身粘度(η_a)是表征其流变行为的主要参数,它与相对分子量(M_n)及其分布、官能团种类和数量、支化度和链长以及剪切速率、温度等有关。剪切速率对液体橡胶的 η_a 有影响,在高剪切速率下呈非牛顿流体行为;而在低剪切速率下表现出牛顿流体行为,即遵守经验公式: $\eta_a = kM_n^\alpha$ 式中: k 、 α 为与温度有关的常数。低 M_n 液体橡胶的流动行为符合阿仑尼乌斯关系($1/\eta_a = A \exp(-E/RT)$),随温度升高, η_a 下降;聚合物的支化对 η_a 有影响,短支链有助于推开大分子,使柔性增加, η_a 下降;长支链则妨碍大分子的内旋转,使 η_a 升高。就活性官能团而言,它们的极性与 η_a 有很大关系,极性增加,剪切粘度急剧上升。研究发现,HCTPB的 η_a 随羧基与羟基配比增大(强极性基含量增加)而显著提高。

2.3 液体橡胶的交联特性

液体橡胶的交联特性与其分子结构有关,无活性端基或侧基的液体橡胶与普通的固体橡胶一样,在硫化剂、促进剂的作用下,分子之间可以产生交联。这类液体橡胶只能在分子链的中间部位发生交联,而分子的末端则成为自由链端,其硫化

胶的交联结构与对应的固体硫化橡胶的相同。加工时, 可以将配合剂与液体橡胶混合, 再采用设备将其注入模具, 加温硫化成型。同时, 也可以将它与固体橡胶共混并进行硫化。此时, 液体橡胶也会参与固体橡胶的硫化过程。

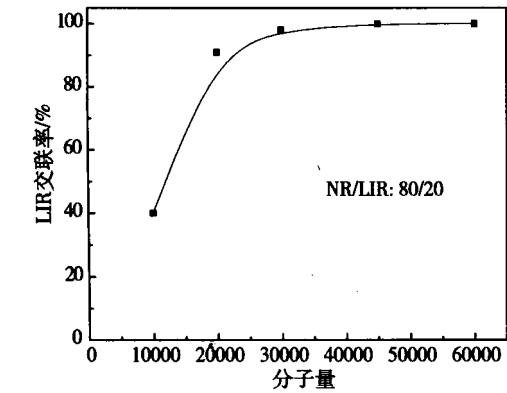


图 1 LIR 分子量对其交联率的影响

图 1 所示是将含有 20 份聚异戊二烯液体橡胶(LIR)的 NR 混炼胶硫化后, 硫化胶中交联 LIR 与总 LIR 含量的比值(交联率)。由图示可见, 交联率与 LIR 的分子量有关, 交联率随着分子量的增大而增大。当分子量增大到 30000 以上时, 交联率几乎达到 100%, 加入的 LIR 全部被交联。

遥爪型液体橡胶预聚物固化时, 是分子端部的活性端基发生化学交联, 硫化胶的交联结构中不含自由链端, 所得硫化胶的交联点间分子量比普通橡胶大, 同时, 交联网络结构规整有序、交联结构中无短链, 所以硫化胶的柔软性很好。其交联速度和交联程度依赖于活性端基的活性以及官能度等结构特性。

3 液体橡胶在橡胶工业中的应用

液体橡胶由于流动性好, 可以用浇注和注射成型工艺制备出形状复杂、尺寸精度高和性能好的橡胶制品。如: 浇注型聚氨酯、室温硫化硅橡胶、加成硫化硅橡胶等都是把液体橡胶作为预聚体制备橡胶弹性体的应用实例。值得注意的是液体橡胶在橡胶加工行业的应用更有意义。因而, 在此将着重介绍液体橡胶作为多功能橡胶助剂应用时的情况。

3.1 多功能加工助剂

液体橡胶作为一种反应性增塑剂和软化剂, 可以改善胶料的加工性能: 降低混炼胶的门尼粘

度; 缩短橡胶的混炼时间; 橡胶混炼时生热少; 减少耗电量; 改进压出及压延等工艺性能。同时, 液体橡胶对炭黑有良好的浸润性, 有助于炭黑聚集体的破裂, 并使炭黑在橡胶本体中均匀分散。所以说液体橡胶是一种多功能橡胶加工助剂。

表 2 为含 LIR 50 的 NR 混炼过程能耗分析结果。结果表明: 加入 LIR 50 的胶料在混炼时能耗下降了 20% 左右, 胶料温度低, 说明胶料混炼时生热小。此外, 对含炭黑胶料来说, 门尼粘度也有所下降, 这对于胶料的后续加工过程很有益处。表 3 所示的一组对比数据说明: 加入少量的 LIR 50, 就可以改善胶料的压出性能, 提高胶料的压出速率和 Garvey 口型压出指数(评价压出胶料表面质量的指标参数)。

表 2 含有 LIR 50 的 NR 混炼过程能耗分析结果

配方	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E	1 F
NR (RSS #1)	100	85	100	85	100	85
LIR 50	0	15	0	15	0	15
N 330 炭黑	0	0	50	50	50	50
氧化锌	0	0	5	5	5	5
硬脂酸	0	0	3	3	3	3
防老剂	0	0	1	1	1	1
密炼机电功率峰值 /kW	8.0	6.4	11.2	9.5	9.6	8.0
密炼机电功率下降 /%	-	20	-	15	-	17
密炼机总能耗比较	100	76	100	81	100	75
胶料最高温度 /℃	200	176	188	167	169	161
胶料门尼粘度 /100℃	-	-	74	60	79	63

注: 1 D 的加料顺序: NR 生胶→LIR 50 及其他配合剂; 1 F 的加料顺序: NR 生胶塑炼 2min→LIR 50 及其他配合剂。

表 3 LIR 50 对 NR/BR 并用混炼胶压出性能的影响

配方	2 A	2 B	2 C
NR (RSS #1)	50	48	46
BR	50	50	50
LIR 50	0	2	4
N 330 炭黑	50	50	50
门尼粘度(100℃)	85	83	80
压出速度 /(g·min ⁻¹)	25.1	26.9	27.2
Garvey 口型压出指数	8	10	11

图 2 所示的硫化胶透射电镜照片表明了 LNR 对炭黑在 NR 中分散性的影响。表明未加 LNR 时, 炭黑在橡胶中聚集, 加入 20 份 LNR, 炭黑聚集体破裂并均匀地分散在橡胶基体中。这充分说明了液体橡胶对于改善胶料的混炼是很有意义的。

此外, 有报道认为加入 10 份液体乙丙橡胶, 通常会使胶料的门尼粘度下降大约 10 多个门尼粘度单位, 特别适合解决高硬度、高填充炭黑子午

线轮胎胎面胶因高门尼粘度而不易混炼、挤出及纯卤化丁基橡胶内衬层胶易收缩、低自粘性等问题。

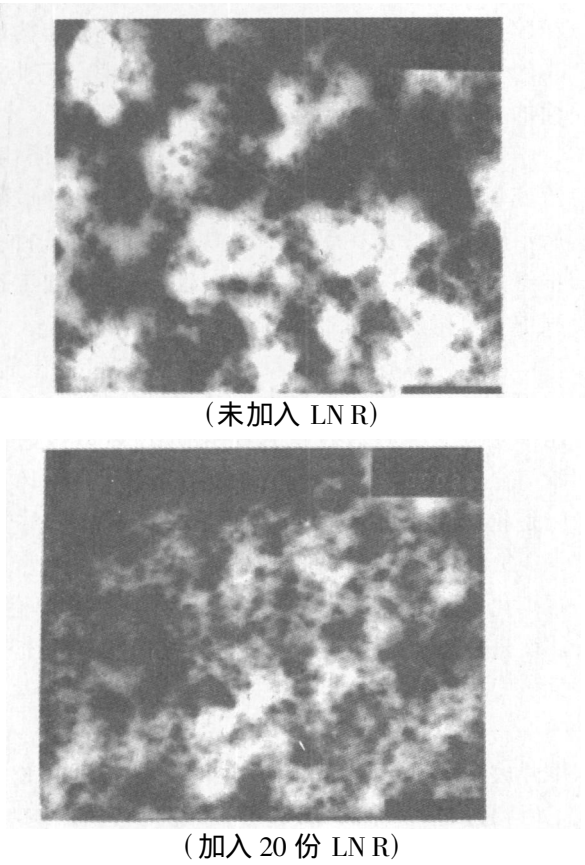


图 2 LNR 对炭黑在 NR 中分散性的影响

3.2 橡胶增粘剂

由于液体橡胶能够改善胶料对粘着对象的浸润性,所以它可以提高橡胶的自粘性和互粘性以及与金属、非金属材料的粘着性能。文献报道说明:HTBN(端羟基丁腈橡胶)、CTBN(端羧基丁腈橡胶)由于分子中引入了极性端基和侧链上的氰基,从而赋予其良好的粘接性。液体橡胶的增粘作用与其官能度、活性基团的极性及亲和性密切相关,一般来说官能度(反应活性基团数目)和活性基团的极性越高,增粘效果就越好。这些特性使带活性基团的液体橡胶在橡胶增粘方面得到了广泛应用。

羧基化液体异戊二烯可增加橡胶与金属的粘着性能,它既可以充分湿润橡胶与金属界面,增加界面结合力,又可以与金属之间形成化学粘合作用,增强橡胶与金属的粘着性能。表 4 所示的对比数据说明:羧基化液体异戊二烯 LIR 410 对改善天然橡胶与镀锌钢丝粘着性能具有较大的作

用,尤其是粘着试样经过热老化和湿热老化后,仍然具有较高的粘着力,这一特性对于轮胎、胶辊行业来说,十分有意义。

表 4 LIR 410 对 NR 与镀锌钢丝粘着性能的影响

配方	3 A	3 B	3 C	3 D
NR (RSS #1)	100	90	100	90
LIR 50	-	10	-	10
环烷酸钴(钴含量:6%)	3	3	5	5
通用炭黑	45	45	45	45
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
硫黄	2.2	2.2	2.2	2.2
促进剂	1	1	1	1
防老剂	1	1	1	1
粘着力 /kg	12.3	20.7	15.9	19.5
硬度(JIS A)	57	58	56	60
150℃×2.5h 热老化后				
粘着力 /kg	4.0	9.1	4.1	7.7
硬度(JIS A)	52	58	51	60
70℃×70h 湿热老化后				
粘着力 /kg	5.0	11.4	4.4	9.1
硬度(JIS A)	60	61	59	63

试样硫化条件:150℃×50min,粘着实验:剥离速度为30cm·min⁻¹;湿热老化,湿度100%。

3.3 填料改性剂

借助液体橡胶对填料的粘附力,可对填料进行表面包覆改性,进而提高其与聚合物本体的相互作用。热固性改性胶粉一般是采用液体橡胶表面包覆的方法来制取;此法工艺简单易行,效果较好、应用普遍。有人利用羧基封端丁腈橡胶(CTBN)对胶粉进行了涂覆改性。结果表明改性后的胶粉与聚合物共混时效果良好。也有人将液体LNBR与化学改性剂(硫黄、促进剂、甲基酚醛树脂、二硝基苯及过氧化物)混合制成胶浆。然后将胶浆包覆到胶粉表面上。由此法制得的胶粉为热固性活性胶粉,因液体橡胶涂层可提高胶粉与橡胶本体的相容性及分散性,硫化时使胶粉与橡胶本体之间产生良好的化学结合,可提高掺用量并获得良好的静态与动态性能。

把1,2 LPB或化学改性后的1,2 LPB涂渍在CaCO₃和Al(OH)₃填料上,然后把这些填料加到EPDM橡胶中,能明显地产生增强效应。用改性1,2 LPB涂渍在超细重质CaCO₃上,将其作为SBR橡胶的填充剂也取得了令人满意的结果。实验数据表明:经改性1,2 LPB处理后的超细重质CaCO₃可明显提高SBR橡胶混炼胶的硫化速

度。并且改善了硫化胶的力学性能,可提高拉伸强度、300%定伸强度和撕裂强度等性能。硫化胶的弹性、耐磨性亦有不同程度地提高。改性后超细重质 CaCO_3 对硫化胶性能最显著的改进表现在胶料的耐屈挠龟裂有大幅度提高。所以采用液体橡胶对填料进行表面改性有助于提高填料在橡胶中的填充量,改善填充效果。

另外,改性 1, 2 LPB 加到软木粉填料中,还可以增强软木粉与橡胶基体的界面结合,改善橡胶基体对软木粉等惰性填料的界面浸润作用,提高制品的强度和弹性。在胶料中添加改性 1, 2 LPB 后,由于它对橡胶基体材料有良好的增粘作用,即可以在不降低制品其它物理机械性能的前提下,增大软木粉及其它廉价惰性填料的添加量,从而降低制品成本。与此同时,又能够在橡胶混炼操作中提高吃粉速度,缩短混炼时间,从而提高生产率。

4 结语

(上接第 15 页)

7. 衬贴胶板。胶板粘接面往钢板上贴覆,粘贴后,用压辊滚压,压实压紧,用橡皮锤轻轻振打。坡口搭接方向顺液体搅拌流动方向(顺时针方向)。胶板不得起皱或受力变薄。衬贴顺序:顶→槽体四壁→底部。槽体刷过固化剂,等挥发干后(约 25~40min),即可涂刷胶粘剂。顶、四壁衬胶完毕、检验合格后,方可拆除脚手架进行底部衬胶。

8. 修补、检验和保养。胶板衬贴后,进行检查。若衬胶损坏,必须将胶板割除,用丙酮将修整面清洗,然后重衬。凡有气泡的地方,要从接口处

通过文献资料的综述,对各种液体橡胶的分子结构、流变和交联等基本特性进行了介绍,针对橡胶加工方面的具体情况,着重阐述了它作为多功能增塑剂、增粘剂、填料改性剂等橡胶工业方面的应用。其主要结果可简要总结如下:

1. 液体橡胶作为功能性聚合物在分子结构、流变和交联等基本特性方面与普通的固体橡胶有所不同。其特点在于分子内具有活性基团,材料本身具有很好的流动性和浸润性,在橡胶加工过程中它可以发生接枝、交联等化学反应。

2. 液体橡胶是一种反应性增塑剂和软化剂,可以有效地改善胶料的混炼、压出及硫化工艺性能。尤其是经过改性的羧基化 LIR 可以改进橡胶与金属之间的热硫化粘着性能。因而,液体橡胶是轮胎等橡胶制品用的多功能助剂。

3. 利用液体橡胶的粘附性和化学活性,可以对硫化胶粉或其他惰性无机填料进行表面改性。从而进一步提高填料对橡胶基体材料的填充效果。

拉开放气,然后重新刷胶贴合。单台槽体衬胶完工后,必须至少停放 240h 后,才能投入生产使用。

3 结束语

冷法耐磨橡胶衬里可在现场施工,受衬设备不需运输,对保护设备壳体,延长设备寿命,防酸、防腐、防磨,密封防泄等起到积极作用。在铜陵冬瓜山铜矿投入使用 1 年多证实,冷法橡胶衬里未出现脱胶、翘边、起鼓、开裂、磨通等不良现象,获得成功。因此,冷法耐磨橡胶衬里非常值得在有色、黑色矿山、化工、冶金、煤炭、建材、化肥等行业推广应用。

RCD- II 型

橡 胶 炭 黑 分 散 度 测 定 仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部

电话: 010-68049822 68040705

传真: 010-68016773

E-mail: info@rubberinfo.com.cn