

液体橡胶种类介绍及合成技术浅析

常师闻,张弘,王文斌,陈曦

(沈阳弘利科技有限公司,辽宁 沈阳 110004)

摘要:本文论文介绍了液体橡胶的种类、发展状况,并基于此对液体橡胶的相关用途、性能,以及所涉及的合成技术进行了分析,期望通过此次研究,对提高液体橡胶的技术应用水平有所帮助。

关键词:液体橡胶;液体聚丁二烯橡胶;液体丁腈橡胶;液体乙丙橡胶;液体丁苯橡胶;液体氟橡胶;液体硅橡胶

[DOI]10.12231/j.issn.1000-8772.2021.01.270

1 引言

随着人类社会的进步,人类对生活品质的追求不断提高,而材料作为推进社会发展的重要助推剂,人类社会对材料的要求也越来越高。橡胶作为一种原材料,在工业生产领域中运用作为广泛,很多领域生产、加工、制作都离不开橡胶原料。随着我们的橡胶产品更多地应用在了人类日常生活的各个领域,对于橡胶制品的要求更加广泛和多样化,并且这些材料很多种都会从环保的角度出发来衡量橡胶制品的性能好坏,因此也使得橡胶原材料形式也发生了更改,当前橡胶原材料的使用已经摆脱了传统的炭黑,向白炭黑、新型材料不进行过度,而且随着时代的发展,新型材料的种类也不断增多^[1]。

液体橡胶顾名思义是以液体形式存在的橡胶,物理属性和固体橡胶有明显的不同,产生这种情况的主要原因是由于液体橡胶本身的属性所致,液体橡胶分子量低于固体橡胶,因此具有流动性强的特点,在具体的应用中可以直接的运用到生产中,不需要进行融化,因此具有加工效率高的应用优势^[2]。因此,液体复合橡胶材料目前应用较为广泛,可以适用于多种情况的生产、加工,在一些成型空间狭窄、结构复杂的大型模具中直接进行挤压填充或者挤压成型,从而完全取代了特殊成型规格的其他液体复合橡胶材料。液体橡胶的应用方式也具有鲜明的特点,和传统固体橡胶的应用有明显的区别,传统的固体橡胶应用复杂,需要满足温度、压力条件,还需要借助疏的应用,来进行分子分化,形成三维网络结构,进而才能实现应用;而液体橡胶则是通过“扩链剂”来实现应用,进而达到相应的成品。

2 液体橡胶的种类

液体橡胶有繁多的种类,几乎每一种固体橡胶产品都有与对应的液体橡胶,其中第一代橡胶指的是不含活性端的液体橡胶,而对于带有活性末端官能团的液体橡胶我们将其称之为第二代液体橡胶。1956年 Sewers 开发成功阴离子活性聚合技术之后,第二代液体橡胶才算正式被开发,在橡胶分子链端引入官能基团,如羟基、羧基、胺基、溴基等,官能团的引入使液体橡胶能扩链交联或与带有其他官能基团的化合物反应,进而极大的拓展了液体橡胶的应用领域^[3,4]。

液体橡胶根据其主链结构的种类大致可分为如下几类:(1)双烯类液体橡胶;(2)链烯炔类液体橡胶;(3)聚氨酯类液体橡胶(聚醚型多元醇、聚酯型多元醇);(4)液体硅橡胶;(5)液体氟橡胶;(6)液体聚硫橡胶。各种液体橡胶可根据其分子结构、分子量、不同的官能团又可分成多种等级,很多产品已在军用、民用领域大规模的生产使用。

3 不同液体橡胶的特性及用途

常见的液体橡胶种类特性及用途如下:

3.1 液体聚丁二烯橡胶

液体聚丁二烯橡胶具有自身特定的属性,分子量较低,因此被称之为低分子聚丁二烯橡胶,属于不含任何官能团的液态橡胶,简称lpb。依据聚丁二烯橡胶的特性来看,该液体橡胶可以通过离子聚合、自由基聚合、配位聚合等多种工艺进行生产和加工制得,经过制成之后的液体橡胶弹性、电绝缘性和耐寒性都非常好,被广泛应用在电沉积涂装和水溶性涂料、胶粘剂、涂料、沥青改性、橡胶添加剂等领域。

聚丁二烯是作为液体橡胶的主链而存在的,主链是有活性端机来构成的,活性端机是由于不同的基团、相同的基团共同组建而成

的。常见液体橡胶有有端羟基聚丁二烯液体橡胶(HTPB)、端羧基聚丁二烯液体橡胶(CTPB)和端羟基羧基聚丁二烯液体橡胶(HCTPB)及端溴基聚丁二烯液体橡胶(BTPB)等^[5]。

丁羟胶的另一名称是端羟基聚丁二烯橡胶,是以酸酐、异氰酸酯(mdi)、环氧树脂和其他各种金属类的氯化物聚酯为主要原料进行橡胶固化加工后制备合成而得,具有端羟基聚丁二烯聚酯橡胶产品具有良好粘接性和强度高、透明性好和橡胶材质优良及材料加工稳定耐热性能好等几大优势。端羟基聚丁二烯橡胶广泛用于隔音、减震等相关领域。

丁羧胶具有液体固化的特点,因此另一个名称是端羧基聚丁二烯酸酯液体固化橡胶,在加工中主要是运用多氮二环氧基丙脒化合物、多环二氮丙脒酸酯化合物和酯为主要原料并可进行橡胶固化,具有黏着性好、易于人工添加和耐热处理的多种特征,广泛应用于加工制造各种胶黏剂、粘合剂和材料等领域。

丁羧基橡胶由于具有酯液体润滑的属性特点,因此被称之为端羧基聚丁二烯酸酯液体润滑橡胶,该液体橡胶不仅有较强的伸缩性,而且还能满足硬性要求,即具有刚性特点,具有丰富的应用功能性,综合实际应用经济性能良好。广泛应用在建筑胶粘剂、密闭胶和塑料制品、环氧化学改性等各个方面。在丁羧基橡胶的使用过程中,由于具有自身的属性特点,所以具有良好的力学性能,对环境的适用性较强,使用和高压、各种不良环境等情况。

3.2 液体丁腈橡胶

液体丁腈系列的橡胶特点较为显性,常温下的表现形态为粘稠状,由于其形成的原料是丁腈橡胶,因此具有丁腈橡胶的一些物理属性,比如颜色为黄色,色泽清透,没有明显的特殊气味等等。液体丁腈橡胶可以有效地改善橡胶、塑料、树脂等的热、磨、耐寒、油、老化等性能,在具体的加工过程中,会和加工原料产生一定的化学反应,使得加工物品在伸缩强度方面、抗压能力方面、塑型效果等方面有明显的提升。

3.3 液体乙丙橡胶

液体二氟乙丙橡胶混合是一种低于于相对分子质量的白色液体状二元(二氯乙烯-二氟丙烯)或三元(二氯乙烯-二氟丙烯-二氯乙烯)的橡胶混合物,具有较低的弗拉门尼力和黏度。液体聚苯乙丙橡胶由于它们还具有耐老化、黏性低的强大优势,因此它们被广泛应用在橡胶树脂的加工改性、增塑、喷涂型密封胶等产品,同时添加液体乙丙橡胶可以有效的改善子午线轮胎的胶料混炼和压出收缩控制等问题。

3.4 液体丁苯橡胶

液体丁苯橡胶具有液体橡胶的共性特点,同样具有分子量低的属性,在常温下的表现呈黄色,液体呈粘稠状,有时也呈棕色特点,在应用过程中,一般会采用氧化剂的方式来对液体丁苯橡胶进行加热,使其凝固,凝固后的液体丁苯橡胶性能更稳定,而且还有较好的绝缘性能。此外液体丁苯橡胶还具有较强的兼容性,在生产加工中可以将和其它橡胶产品进行混合使用,还可以通过使用填充剂、加油品等方式,来保证较好的融合性,保证形成的液体橡胶产品具有较好的流动性能,所以所形成的橡胶液体成品应用广泛,可以用于胶黏

剂、密封材料等多项使用中。

3.5 液体氟橡胶

液体氟橡胶同样也具有液体橡胶的低分子特性,它不仅弥补了传统固态氟橡胶在加工、成型困难方面的缺陷,还实现了功能拓展,氟橡胶优良的性能被延续,如耐油性、耐热氧化稳定性、耐化学介质性和耐候性^[9]。从市面上液体氟橡胶的种类来看,具有品种丰富的特点,主要有以下两种分类,一种为无活性官能团液体氟橡胶,另一种为有活性官能团的液体氟橡胶,对于带有活性官能团液体氟橡胶而言,种类则较多,比如有端苯基、端异戊二烯基、端乙烯基等等,液体氟橡胶因其优异的物理及化学特性,所以在生产、加工中的应用范围较广,成为当前企业加工、生产中重要的液体橡胶产品使用材料。

3.6 液体硅橡胶

液体硅橡胶具有分子量低的特性,同时由于制作原料不同,所以还具有较强伸缩性、环保性、耐高温性等特点,在现代化的生产应用中,追求的是绿色加工,人们渴望获得绿色产品,因此液体硅橡胶的应用迎合了现代化的应用需求。液体硅橡胶在硫化的过程中具有较好的性能,比如不会产生较强的膨胀、收缩效果,在硫化的过程中也不会产生有害物质,还能达到较深层次的固化效果。此外在液体硅橡胶加工成为液体橡胶之后,能够产生相应的性能,满足加工生产需求,比如产生电性能、机械性能,在这些性能的依托下,能够达到较好的成型效果。此外通过相关的实践表明液体硅橡胶应用于加工生产具有成本低、操作程序简单、效率高等优势,因此液体硅橡胶已经广泛的应用到生产加工中,并逐渐的替代了一些传统的制品。

4 液体橡胶的合成方法

近年来液体橡胶的研究工作,主要是通过选择不同催化剂、改进工艺及开发新品种,目前,通过对当前液体橡胶的合成方法进行了了解,并阅读相关的文献,得知主要有自由基乳液聚合、负离子聚合等方法。

4.1 自由基乳液聚合

自由基乳液聚合的技术原理指的是采用不同的原料来引发聚合反应,进而达到固态橡胶液体化的效果。采用的原料主要有引发剂、乳化剂、单体、水等,通过对聚合反应进行观察,得知自由基乳液聚合在反应的过程中,主要使用的还原剂为硫酸亚铁,引发剂主要为环己酮过氧化物,因此对温度没有明显的要求,可以在较低温度下来完成加工^[9]。此外从生产工序来看,使用自由基乳液聚合法来进行橡胶产品生产,操作简单,工艺可控性强,但是所生产的液体橡胶制品的纯净度较低。

4.2 自由基溶液聚合

自由基溶液聚合方法也主要是采用不同的原料来引发聚合反应,但是不同的是所采用的聚合原料不同,主要有溶剂、引发剂、单体原料组成,聚合的原理是通过单体溶解的方式。对此需要选择合理的引发剂和溶剂,溶剂主要以乙醇、四氢呋喃等为主,引发剂为偶氮化合物、过氧化物。该方法下所形成的橡胶溶液制品具有粘性高的特点,因此应用性能较好。

4.3 负离子聚合

负离子聚合法和以上两种聚合方法不同,主要是采用链终止、链增长、链引发来实现反应,但是在反应的过程中,同样需要反应物的支持,需要金属化合物作为引发剂来支持反应。通过对负离子聚合法进行深入的研究,发现负离子聚合法的应用过程中,需要具备良好的应用环境、相应的设备体系,在设备运行的过程中不能有水、二氧化碳等杂志的存在,以此才能保证橡胶液化过程中负离子的活性。由此可以看出负离子聚合法具有较强的限制性,在具体的工业生产中具有较强的局限性。

5 展望

目前液体橡胶是工业生产中重要的应用材料,近几十年液体橡胶的制备方法、产品种类等都飞速的发展,液体橡胶的应用领域也被不断的开发扩大,液体橡胶已经成为高分子材料领域的一个重要分支。相较于固态橡胶,液体橡胶由于自身属性原因,能够保证加工生产中能够实现自动化、管道化、连续化,故而液体橡胶具有更大发展前途。目前,从液体橡胶的存在品类来看,虽然种类繁多,但是能够真正运用到实际工业生产中的液体橡胶产品并不多,而这限制我们从工业生产的角度充分利用这种产品。此外从液体橡胶的生产成本来看,需要相应的技术依托,所以成本较高,而且加工成的成品物理、化学特性稳定性较差,很难达到较好的应用效果,成品率相对固体橡胶较低,这也一定程度的限制着它在军用、日常加工生产等方面广泛的应用。展望未来,随着科技的不断进步,合成基理的更深入的研究,市场需求的不断扩大,以后会有更多种类的液体橡胶产品进入我们的视野,进而更好的为我国不断发展的工农等各行业提供更好的物质基础。

参考文献

- [1]魏绪玲,付含琦,郑聚成,等.橡胶补强填料的研究进展[J].高分子通报,2014,2:31-35.
- [2]贾红兵,王经逸.橡胶材料学[M].南京:南京大学出版社,2018:12.
- [3]赵旭涛,刘大华.合成橡胶工业手册[M].北京:化学工业出版社,2006,860.
- [4]康华.液体橡胶及其硫化[J].原材料,1998,4:3-11.
- [5]罗延龄.活性端基液体橡胶合成技术[J].合成橡胶工业,2001,24(2):119-122.
- [6]邵艳龙,钱家盛,章于川.液体橡胶的特性及其研究现状[J].现代橡胶技术,2008(01):6-13.
- [7]梁滔,魏绪玲,龚光碧,等.合成橡胶工业,2011,34(3):234-238.
- [8]秦伟程.氟橡胶生产应用现状与发展趋势[J].化学推进剂与高分子材料,2005,3(4):25-28.
- [9]曹同玉,刘庆普,胡金生.聚合物乳液合成原理性能及应用[M].第2版.北京:化学工业出版社,2007:2.
- [10]罗延龄.端官能团液体橡胶合成及应用研究进展[J].弹性体,1998,8(2):48-56.