

文章编号:1006-3080(2014)02-0153-08

溴氯化丁基橡胶的制备与性能

袁荞龙¹, 漆刚¹, 刘峰¹, 刘青^{1,2}

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,
上海 200237; 2. 江苏圣杰实业有限公司, 南京 210007)

摘要:以丁基橡胶(IIR)为原料,在非啮合反向双螺杆挤出机中制备了氯化丁基橡胶(CIIR),在80 °C下用液溴溴化CIIR正己烷溶液获得溴氯化丁基橡胶(BCIIR)。用¹H-NMR、热重分析仪和无转子硫化仪对卤化丁基橡胶的结构、热稳定性和硫化性能进行了研究。结果表明,氯化挤出制备了w(Cl)=1.1%的CIIR,当氯化挤出温度为100~110 °C时,有利于生成仲位氯代烯丙基结构,CIIR中尚余少量异戊二烯结构。BCIIR中w(Br)为0.2%~0.8%,并随液溴加入量的增加而提高。CIIR的溴化会导致橡胶的重均分子量和不饱和度下降,但不饱和度仍可保持在1.2%左右。CIIR溴化后热稳定性提高,BCIIR的热分解温度高于CIIR,并随溴质量分数的增加而进一步升高;BCIIR的硫化速度明显加快,比CIIR提高了5%,比IIR提高了14%。

关键词:丁基橡胶; 氯化丁基橡胶; 溴氯化丁基橡胶; 热稳定性; 硫化速度

中图分类号:TQ330.1

文献标志码:A

Preparation and Properties of Bromochlorinated Butyl Rubber

YUAN Qiao-long¹, QI Gang¹, LIU Feng¹, LIU Qing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Jiangsu Shengjie Industrial Co. Ltd, Nanjing 210007, China)

Abstract: Butyl rubber was chlorinated to form chlorinated butyl rubber(CIIR) in non-intermeshing counter-rotating twin-screw extruder, and further brominated in hexane solution by liquid bromine at 80 °C. Bromochlorinated butyl rubber(BCIIR) was obtained and characterized by proton nuclear magnetic resonance, thermal gravimetry and rotorless curemeter. Results show that CIIR with the mass fraction of chlorine 1.1% is prepared by chlorination extrusion process. Secondary chloro allylic structure in CIIR is facile to achieve when the temperature of chlorination extrusion is in the range of 100—110 °C. Furthermore, a small amount of isoprene structure is still in CIIR. The mass fraction of bromine in BCIIR is in the range of 0.2%—0.8%, and increases upon the increasing of the amount of liquid bromine. The bromination of CIIR results in decrease of weight-average molecular weight and unsaturation degree of the rubber. However, the unsaturation degree of CIIR retains about 1.2%. The thermal stability of CIIR is improved with bromination. The thermal decomposition temperature of BCIIR is higher than that of CIIR, and enhances with the increase of mass fraction of bromine. The rate of vulcanization of BCIIR expedites markedly, which is 5% higher than that of CIIR, and 14% higher than that of butyl rubber.

收稿日期:2013-06-07

基金项目:国家863项目(2009AA03Z538);上海市重点学科项目(B502)

作者简介:袁荞龙(1964-),男,常州人,教授,研究方向为耐热材料。E-mail:qlyuan@ecust.edu.cn

Key words: butyl rubber; chlorinated butyl rubber; bromochlorinated butyl rubber; thermal stability; vulcanization rate

丁基橡胶(IIR)因其高气密性、高阻尼及耐热等特性而被广泛用于制造内胎、子午胎气密层、密封制品及减震制品等,但硫化速度慢,难共硫化和难与其他胶种共混。丁基橡胶中异丁烯和异戊二烯是以头-尾结构相连的,且约 90% 的异戊二烯为反式构型。通过对丁基橡胶进行卤化(氯化和溴化)改性,卤化后丁基橡胶仍具有与卤化前含量相当的双键,可作为硫化的活化点,以改进丁基橡胶在工艺上的不足。氯化丁基橡胶(CIIR)具有丁基橡胶的特点,比丁基橡胶硫化速度快,可与其他橡胶共硫化,已广泛应用于轮胎和药用瓶塞,以及输送带、胶管、电线电缆外包皮和门窗密封条。另外可用作胶黏剂,其自黏性与互黏性优于丁基橡胶^[1]。与氯化丁基橡胶相比,溴化丁基橡胶(BIIR)具有硫化速度快、粘合性能和耐热性能好、焦烧安全性低、可单独用氧化锌硫化等优点,已在多种应用领域逐步替代普通丁基橡胶,如子午线轮胎、耐热内胎、容器衬里、药品瓶塞和机器衬垫等工业产品中^[2]。

Richard^[3] 和 Baldwin 等^[4] 提出了间歇法制备卤化丁基橡胶工艺,在 $\omega=20\%$ 的丁基橡胶溶液中溴化和氯化得到了 $\omega(\text{Br})=1.5\%\sim6\%$ 的溴化丁基橡胶和 $\omega(\text{Cl})=1.25\%$ 的氯化丁基橡胶。Parker 等^[5] 提出了丁基橡胶溶液在反应器中连续与氯气接触得到氯化丁基橡胶。Gardner^[6] 对卤化丁基橡胶的结构进行了分析,表明卤代反应发生在丁基橡胶中的异戊二烯上,且卤化率可达 90% 以上。Chu 等^[7] 研究表明溴化丁基橡胶中存在 3 种主要结构:未溴化的丁基橡胶结构 I,仲位烯丙基溴结构 II 及其异构体——伯位烯丙基溴结构 III,且结构 III 较结构 II 更加稳定。加热硫化时“Exo”(外向型)烯丙基结构 II 会向“Endo”(内向型)型烯丙基结构 III 转变^[8]。Malmberg 等^[9] 研究表明商品级溴化丁基橡胶以“外向型”异构体为主,但在溶液或固态路易斯酸调解下会发生由“外向型”向“内向型”的结构重排,生成伯位烯丙基溴结构 III。国内对卤化丁基橡胶制备也开展了研究。伍一波等^[10] 用液溴对丁基橡胶溶液进行溴化制备了溴化丁基橡胶,研究了溴代烯丙基构型的转变。反应时间延长及在碱性条件下反应,溴化丁基橡胶均会发生分子结构的重排,由仲位烯丙基溴结构向更稳定的伯位烯丙基溴结构转移^[11]。中和反应后 pH 增大,仲位烯丙基溴的含量

提高,而伯位烯丙基溴的含量下降^[12]。

在溶液中制备卤化丁基橡胶,后续溶剂的回收以及环境保护方面费用很高。在挤出机内连续卤化丁基橡胶制备卤化橡胶的工艺最早在美国专利(USA4 185 057)中公开。20世纪 80 年代初,Exxon 公司的 Kowalski^[13-15] 等开展了丁基橡胶固相连续制备的研究,提出了在反向非啮合双螺杆挤出机中导入氯气或溴气卤化丁基橡胶制备氯化或溴化丁基橡胶,并对溴化丁基橡胶可能的溴化结构进行了深入研究。

Serniuk 等^[16] 提出了在 $\omega=1.2\%$ 的氯化丁基橡胶苯溶液中加入液溴,在室温下反应 1.5 h,得到 $\omega(\text{Cl})=1.1\%$ 、 $\omega(\text{Br})=0.3\%$ 的溴氯化丁基橡胶(BCIIR)。溴氯化丁基橡胶的物理特性(拉伸强度、延伸模量和黏性)和与不饱和橡胶的硫化及其硫化协同特性都好于相应的氯化或溴化丁基橡胶。本文尝试用双螺杆反应挤出机制备氯化丁基橡胶,再用液溴溴化氯化丁基橡胶溶液制备溴含量可控、稳定的溴氯化丁基橡胶,并对该工艺制备的溴氯化丁基橡胶的结构、热性能和硫化性能进行研究。

1 实验部分

1.1 实验原材料

丁基橡胶:进口,BK-1675N(异戊二烯质量分数为 1.8%);氯气:工业级,成都华融化工有限公司;环氧大豆油:分析纯,上海美兴化工股份有限公司;正己烷、硬脂酸钙和液溴:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 丁基橡胶的氯化

丁基橡胶的氯化挤出在 $\varnothing 50\text{ mm}$ 剖分式异向双螺杆挤出反应机上进行。在螺杆转速 50 r/min 下将丁基橡胶以条块状加入反应挤出机中,在邻近加料口处计量加入防老剂环己烷溶液,再依次在挤出机的 3 段氯化区内导入不同计量的工业氯与氮气的混合气体,出料口附近脱挥后挤出得到氯化丁基橡胶。

1.3 氯化丁基橡胶的溴化

将 10 g 干燥的氯化丁基橡胶装入盛有 100 mL 正己烷的四口烧瓶中溶胀 12 h,室温下搅拌,使其充分溶解。将 0.2~0.6 mL 液溴稀释在一定体积

的正己烷中,在黑暗的条件下,将其迅速加入到溶胶中,剧烈搅拌,在75~85℃反应3~10 min后,冷却至室温。将 $w=2\%$ 的氢氧化钠溶液迅速加入并中和15 min,溶液呈乳白色,用去离子水充分洗涤3次后,至pH呈中性。分离后旋蒸除去溶剂,真空干燥得到淡黄色溴氯化丁基橡胶胶样。

1.4 溴氯化丁基橡胶的混炼

将溴氯化丁基橡胶在双辊混炼机(上海橡胶机械厂,S(X)K-160A)上混炼,然后再加入硬脂酸钙或滑石粉和环氧大豆油。分散剂的质量是卤化丁基橡胶质量的0.1%~2%,环氧大豆油的质量是卤化丁基橡胶质量的1%~3%。混炼均匀后,压片得到硫化测试用胶样。丁基橡胶和氯化丁基橡胶采用同样工艺混炼。

1.5 分析与测试

1.5.1 氯化丁基橡胶中氯含量测定 参考国家标准GB/T7139-2002,采用氧瓶燃烧-滴定的方法测定,并采用美国戴安公司的DX600离子色谱仪进行离子色谱(IC)分析。

1.5.2 BCIIR 卤素含量测定 溴氯化丁基橡胶同时含有氯、溴两种卤素,卤素的质量分数采用氧瓶燃烧-滴定的方法测定,溴氯化丁基橡胶中溴质量分数参照式(1)计算。

$$w(\text{Br}) = w - 2.253 \cdot 2w(\text{Cl}) \quad (1)$$

其中: $w(\text{Br})$ 为溴氯化丁基橡胶样品中溴的质量分数; $w(\text{Cl})$ 为氯化丁基橡胶样品中氯的质量分数; w 为溴氯化丁基橡胶样品中卤素(以氯计)的质量分数。

1.5.3 卤化丁基橡胶不饱和度测定 从¹H-NMR图上氯化丁基橡胶溴化前后相对应的特征化学位

移,根据¹H-NMR特征峰的面积计算出橡胶溴化前后双键的含量,从而计算出氯化丁基橡胶和溴氯化丁基橡胶的不饱和度 U_{CHR} 与 U_{BCIIR} ,公式如下

$$U_{\text{CHR}} = \frac{A_{5.35} + A_{5.03}}{A_{1.41}} \times 100\% \quad (2)$$

$$U_{\text{BCIIR}} = \frac{A_{5.35} + A_{5.03} + A_{5.42}}{A_{1.41}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 $A_{5.42}$ 表示¹H-NMR图谱中位移为5.42的质子峰积分面积,其余 $A_{1.41}$ 、 $A_{5.35}$ 和 $A_{5.03}$ 的意义类似。

1.5.4 卤化丁基橡胶的表征 氯化丁基橡胶和溴氯化丁基橡胶溶解在氘代氯仿中,采用核磁共振氢谱仪(Bruker, Avance 500)分析卤化丁基橡胶的结构;将氯化丁基橡胶和溴氯化丁基橡胶溶解在四氢呋喃中,采用凝胶渗透色谱仪(Waters 1514)测定其分子量,流速1 mL/min;橡胶在空气中的热稳定性用热失重分析仪(Perkin Elmer, Pyris Diamond TG/DTA)表征;橡胶压制圆片后用硫化仪(蠡园电子, MDR-2000)测试其硫化性能,振动频率1.7 Hz,旋角±0.5°。

2 结果与讨论

2.1 丁基橡胶的挤出氯化

丁基橡胶的卤化反应见图1。异戊二烯质量分数在3%左右的丁基橡胶(见图1结构式I)卤化后,可制备出“外向型”卤化丁基橡胶(结构式II)和“内向型”卤化丁基橡胶(结构式III),卤化反应中还存在异丁烯卤化(结构式IV)的副反应。“外向型”卤化丁基橡胶是丁基橡胶卤化制备的目标产物。

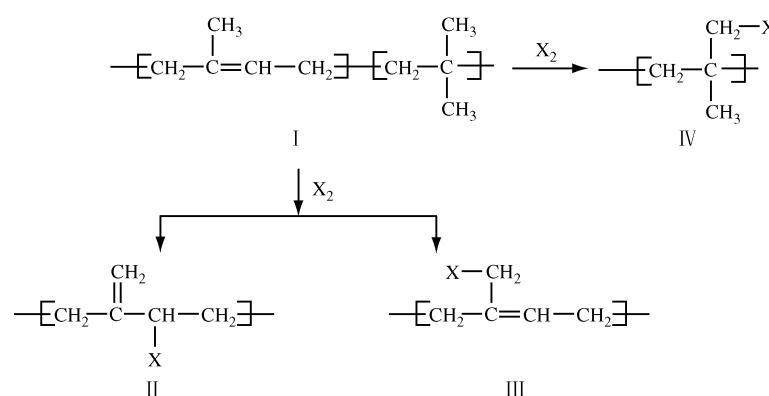


图1 丁基橡胶的卤化反应

Fig. 1 Halogenation of butyl rubber

聚合物的反应挤出制备工艺对聚合物反应、聚合物的产率和聚合物的结构等都有影响。表1示出

了不同螺杆转速 n 、氯气导入量 q_m 下制备的5种氯化丁基橡胶特性(PDI为分子量分布)。由结果可

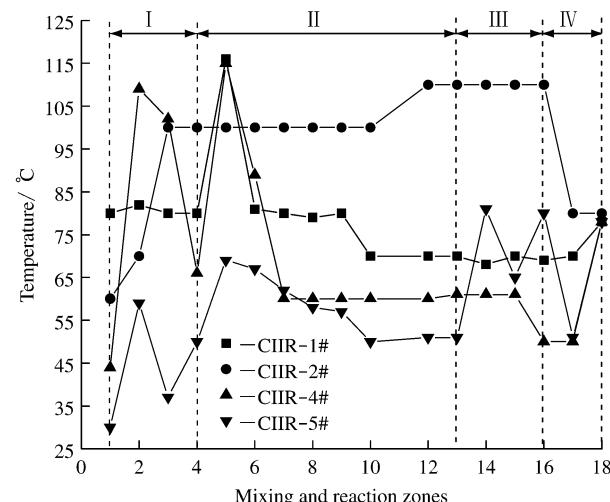
知,在相同转速下,当增加氯气导入量时,CIIR-2#比CIIR-3#中的氯质量分数略有增加;当提高螺杆转速至170 r/min,并相应提高氯气导入量时,CIIR-1#中氯的质量分数增加明显;当降低螺杆转速,但增大氯气导入量时,CIIR-5#中氯的质量分数并未提高,这是因为其混合区和氯化区温度较低,导致了

气-固两相氯化反应减弱(图2);而CIIR-4#在较高螺杆转速和增加氯气通入量下,产物的氯质量分数并未提高,且产物颜色变深,说明有交联副反应发生,这与图2中CIIR-4的混合区I和氯化区II中第1氯化段料筒温度过高有关。

表1 5种氯化丁基橡胶的氯化工艺及其特性

Table 1 Characteristics and chlorination process of five CIIRs

Sample	$n/(r \cdot min^{-1})$	$q_m/(kg \cdot h^{-1})$	Appearance	$w(Cl)/\%$	M_w	PDI
CIIR-1#	170	3.152	Pale yellow	1.16	401 800	1.522
CIIR-2#	150	1.330	A little yellow	0.96	292 300	1.56
CIIR-3#	150	1.013	Light brown	0.95	370 000	1.77
CIIR-4#	164	2.188	Brown	0.89	/	/
CIIR-5#	125	1.507	Pale yellow	0.84	392 400	1.39
IIR-6#	/	/	Pale yellow	/	362 500	1.42



I—Mixing zone; II—Chlorination zone; III—Mixing zone; IV—Devolatile zone

图2 表1中不同样品氯化挤出过程中各区温度分布

Fig. 2 Temperature distribution of various reaction zones for different samples prepared by chlorination extrusion

丁基橡胶和氯化丁基橡胶的GPC分析(见表1)结果表明,氯化挤出制备的CIIR-1#、CIIR-2#和CIIR-5#的分布与IIR-6#基本一致,CIIR-3#的PDI有所变宽;CIIR-2#重均分子量有所降低,这是由于丁基橡胶氯化中发生分子链的断裂引起的。

图3示出了表1中双向双螺杆氯化挤出制备的CIIR-2#的核磁共振氢谱,由结果可知,在化学位移为5.01和5.35处出现了“外向型”碳碳双键端氢的顺、反构型,结构中得到了所需的仲位烯丙基氯结构;化学位移为4.2附近归属仲位氯代碳上的氢,3.7处为伯位氯代碳上的氢。但丁基橡胶中不饱和双键上的氢在5.07处仍存在,说明氯化丁基橡胶的样品中尚有未发生氯化反应的异戊二烯结构。对比

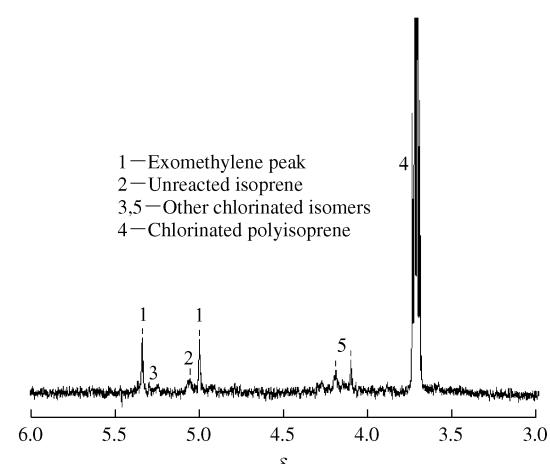


图3 CIIR-2#的¹H-NMR谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of CIIR-2#

图2和表1结果,在氯化区段将温度控制在100~110℃,可在异戊二烯结构上进行氯代反应,生成具有“外向型”仲位烯丙基氯结构的氯化丁基橡胶。

丁基橡胶在挤出机内的氯化是气固两相反应,单位时间和单位质量内丁基橡胶胶粒与氯气在螺筒内的反应与胶粒的大小有关,在物料输送中,螺杆的组合及其与筒壁对胶料的剪切可翻新胶粒表面,使丁基橡胶的氯化反应均匀化。图4示出了丁基橡胶氯化挤出中停车打开螺筒后物料在挤出机中的状态。由图可知,氯化反应所用的挤出机可使条块状丁基橡胶剪切为均匀细小的胶粒,满足丁基橡胶氯化的气固反应。将氯化挤出得到的氯化丁基橡胶压制成长条状,剖开后对块状氯化丁基橡胶的表层和内层均匀定三点取小样进行氯含量测试和核磁共振氢谱分析,氯质量分数结果见表2。由结果可知,氯化挤出制备的氯化丁基橡胶中氯含量均匀。



图4 丁基橡胶氯化挤出时螺杆内的丁基橡胶

Fig. 4 Butyl rubber particles in the screwer during chlorination extrusion

表2 反应挤出机上制备的氯化丁基橡胶的氯质量分数

Table 2 Chlorine mass fraction in CIIR prepared by chlorination extrusion

Sampling spot	w(Cl)%	
	Oxygen bomb combustion-IC	Oxygen bomb combustion-titration
Outer surface layer (left)	1.43	1.45
Central	1.50	1.48
Outer surface layer (right)	1.46	1.46

2.2 氯化丁基橡胶的溴化

反应挤出制备的氯化丁基橡胶既有“外向型”又有“内向型”烯丙基结构,且存在的少量尚未氯化的异戊二烯可进一步用于卤化反应。不同溴化条件下制备的溴氯化丁基橡胶的核磁共振氢谱图见图5,溴氯化丁基橡胶中溴质量分数和各特征峰面积列于

表3中。由结果可知,化学位移为5.07处异戊二烯中双键的特征峰随液溴加入量增加而消失,5.35和5.04处分别归属于仲位氯代烯丙基结构中双键上反式和顺式氢。当液溴加入量为0.2 mL时(以每10 g 氯化丁基橡胶计,下同),氯化丁基橡胶中的异戊二烯溴化完全,5.07处的特征峰消失;加入0.4 mL液溴后,在5.42处出现了明显的仲位溴代烯丙基结构中双键端基反式氢的特征峰,4.20附近为仲位卤代碳上氢的特征峰。说明氯化丁基橡胶溴化得到了溴氯化丁基橡胶,且为“外向型”仲位溴氯代丁基橡胶。溴氯化丁基橡胶中溴的质量分数在0.20%~0.75%,并随滴入液溴体积的增加而增加;但当液溴滴加至0.5 mL时,溴氯化丁基橡胶中的溴质量分数趋于稳定,可达0.75%。

表3中溴氯化丁基橡胶数均分子量低于氯化丁基橡胶的数均分子量,说明氯化丁基橡胶在溴化过程中溴化反应较激烈,发生的自由基取代反应会引起大分子链断裂,从而导致溴化后氯化丁基橡胶数均分子量下降。

2.3 溴氯化丁基橡胶的不饱和度

不饱和度对橡胶的硫化和老化有重要影响。氯化丁基橡胶中含有部分双键,溴化过程中会伴随着加成副反应的发生。了解溴氯化丁基橡胶不饱和度(双键含量),一方面对确定橡胶加工工艺有指导作用,另一方面也可了解氯化丁基橡胶的有效溴化率。用化学法滴定^[17]和¹H-NMR法测定的溴氯化丁基橡胶不饱和度的结果见表4。氯化丁基橡胶溴化后不饱和度下降了,化学滴定法测得的不饱和度下降了22.9%,而核磁共振氢谱测得的不饱和度下降了23.3%,两种方法的测定结果相近。不饱和度的下降主要是由于溴化过程中发生双键的加成,但氯化丁基橡胶的溴化仍以取代反应为主。

2.4 溴氯化丁基橡胶热性能

将氯化丁基橡胶、溴氯化丁基橡胶在空气气氛下进行热性能分析,相应的结果列于图6和表5中。可以看出,在室温至300℃时卤化丁基橡胶都保持了较好的热稳定性,5%质量热损失($T_{d5\%}$)基本相近。氯化丁基橡胶溴化后10%的质量热损失($T_{d10\%}$)的热分解温度和400℃下橡胶的残炭率都提高了,而且随着溴质量分数的增加,残炭率显著升高。说明溴化后氯化丁基橡胶的热稳定性提高了,溴质量分数的增大有利于溴氯化丁基橡胶热稳定性的提高。这是由于氯化丁基橡胶溴化后分子链极性增大,大分子链相互作用增加使链断裂所需要的能量相应增加,从而增加了橡胶的耐热性。

表3 化学位移3.0~6.0内质子峰面积和溴氯化丁基橡胶的溴质量分数与数均分子量

Table 3 Integral area ratio of proton peaks between 3.0 and 6.0, bromine mass fraction and molecular weights of BCIIRs

Sample	V(Bromine)/ mL	Integral area ratio					w (Bromine)/ %	M_n	PDI
		5.35 ¹⁾	5.07 ¹⁾	5.01(5.04) ¹⁾	4.20 ¹⁾	3.70~3.75 ¹⁾			
BCHIR-1	0.1	1.58	0.60	0.68	1.00	7.85	0.20	204 700	2.01
BCHIR-2	0.2	1.38	—	0.87	1.00	9.53	0.35	169 900	1.96
BCHIR-3	0.3	1.45	—	1.05	1.00	7.21	0.40	236 300	2.00
BCHIR-4	0.4	1.81	—	0.97	1.00	7.75	0.65	184 500	2.36
BCHIR-5	0.5	1.65	—	1.23	1.00	11.38	0.70	200 600	2.18
BCHIR-6	0.6	1.58	—	1.14	1.00	0.55	0.73	206 600	2.14
BCHIR-7	0.7	1.53	—	0.94	1.00	2.21	0.75	175 900	1.91
BCHIR-8	0.8	1.47	—	0.81	1.00	2.58	0.75	166 300	1.86
CHR	—	1.25	0.54	0.55	1.00	2.66	—	255 800	1.72

1) Chemical shift

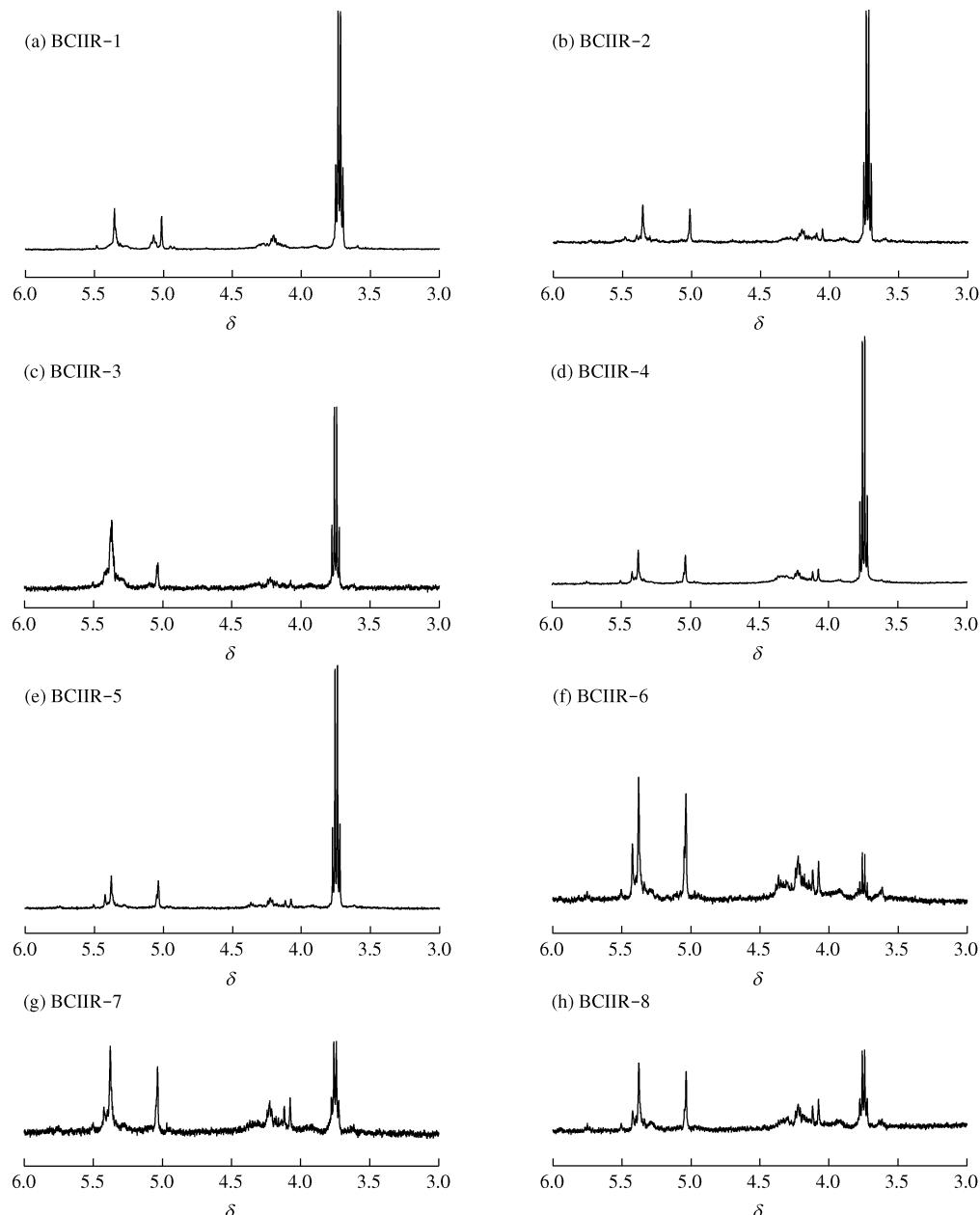
图5 不同溴化条件下的溴氯化丁基橡胶的¹H-NMR图Fig. 5 ¹H-NMR spectra of BCIIRs brominated at different process

表 4 CIIR 和 BCIIR 的不饱和度

Table 4 Unsaturation degree of CIIR and BCIIR

Test method	Unsaturation degree		Decrease of unsaturation/%
	CIIR	BCIIR	
Chemical titration	1.57	1.21	22.9
¹ H-NMR calculation	1.46	1.12	23.3

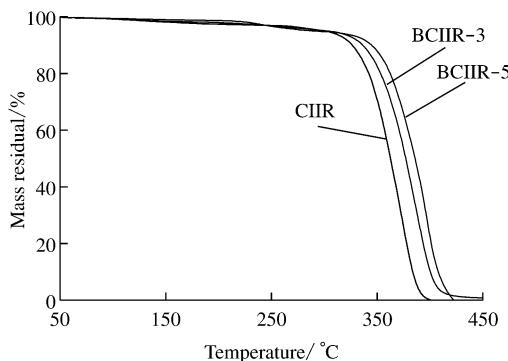


图 6 CIIR 和不同溴含量的 BCIIR 的 TGA 图

Fig. 6 TGA curves of CIIR and BCIIR with different bromine content

表 5 CIIR 和不同溴含量的 BCIIR 的 TGA 分析

Table 5 TGA data of CIIR, BCIIR-3 and BCIIR-5

Sample	T _{d5%} /°C	T _{d10%} /°C	Char yield at 400 °C/%
CIIR	300.6	326.4	0.13
BCIIR-3	303.1	336.3	10.17
BCIIR-5	291.3	345.1	22.13

2.5 溴氯化丁基橡胶的硫化速度

无转子硫化仪可用于橡胶的硫化过程研究^[18]。根据扭矩随测试时间的变化曲线(图 7)可以得到硫化特征参数。最大扭矩 M_H 和最小扭矩 M_L 分别反

映了橡胶在硫化温度下的模量和塑性, t_H 和 t_L 分别是扭矩达到 M_H 和 M_L 时所需时间, t_{10} 和 t_{90} 分别定义为相应扭矩达到 $(M_H - M_L) \times 10\% + M_L$ 以及 $(M_H - M_L) \times 90\% + M_L$ 时的焦烧时间和正硫化时间。当加热硫化时,由橡胶交联密度的变化和硫化曲线中剪切模量(扭矩)的关系可推算橡胶硫化的平均速度^[19]。李岩等^[20]用硫化仪研究了溴化丁基橡胶的热可逆季铵化交联反应,发现硫化温度和硫化时间对交联溴化丁基橡胶的凝胶含量有显著影响。

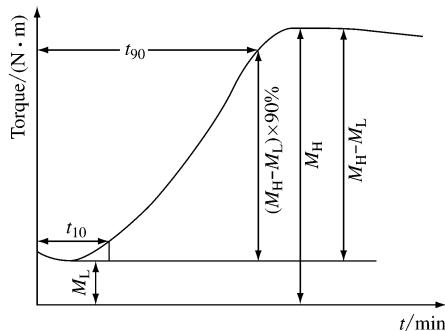


图 7 橡胶硫化过程中扭矩随硫化时间的变化

Fig. 7 Change of torque with time during rubber vulcanization process

丁基橡胶和卤化丁基橡胶的硫化曲线见图 8, 硫化特性参数列于表 6 中。从表结果可以看出,当丁基橡胶氯化后,橡胶硫化时的焦烧时间和正硫化时间缩短了,而最大扭矩和硫化速度增加了。氯化丁基橡胶溴化后焦烧时间和正硫化时间进一步缩短,最大扭矩和相应的硫化速度也明显提高。说明溴氯化丁基橡胶的硫化性能优于丁基橡胶,也好于氯化丁基橡胶。

表 6 IIR、CIIR 和 BCIIR 的硫化特性

Table 6 Vulcanization properties of IIR, CIIR and BCIIR

Sample	T/°C	$M_H/(10^2 \text{ N} \cdot \text{m})$	$M_L/(10^2 \text{ N} \cdot \text{m})$	t_{10}/min	t_{90}/min	Rate of vulcanization/(mol · s ⁻¹)
IIR	170	26.62	6.23	3.25	9.66	7.75
CIIR	170	28.54	5.36	3.16	8.76	8.39
BCIIR	170	31.23	4.76	3.04	7.89	8.83

3 结 论

(1) 采用氯化挤出工艺制备了氯化丁基橡胶,氯化挤出温度在 100~110 °C 内有利于生成仲位氯代烯丙基结构,氯化丁基橡胶的氯质量分数可达 1.1%,氯化丁基橡胶中尚余少量异戊二烯结构。

(2) 以液溴为溴化剂,在 80 °C 下溴化氯化丁基

橡胶正己烷溶液,得到溴质量分数为 0.75% 的溴氯化丁基橡胶,溴化使得氯化丁基橡胶的分子量和不饱和度下降,但分子量分布变化不大,不饱和度仍可保持在 1.2%。

(3) 氯化丁基橡胶溴化后热稳定性提高,硫化速度比氯化丁基橡胶提高了 5%,比丁基橡胶提高了 14%。

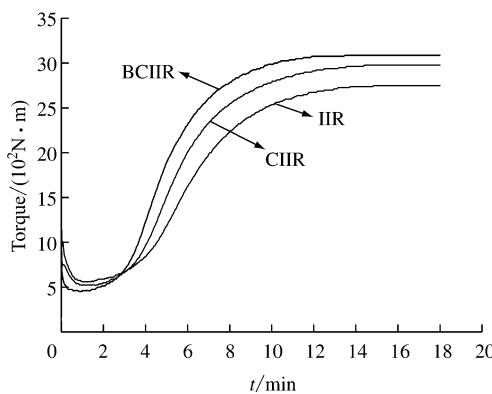


图8 IIR、CIIR 和 BCIIR 在 170 ℃ 的硫化曲线

Fig. 8 Vulcanization curves of IIR, CIIR and BCIIR at 170 ℃

参考文献：

- [1] Jagisch F C. Polyisobutylene polymers in sealants[J]. Adhesives Age, 1978, **21**(11):47-50.
- [2] 谢遂志. 橡胶工业手册(第1分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [3] Richard A, Richard T M. Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same: USA, 2631984[P]. 1953-03-17.
- [4] Baldwin F P, Thomas R M. Pneumatic tire: USA, 2944578 [P]. 1960-07-12.
- [5] Parker P T, Bryan Jr J L, Pugh D W, et al. Continuous chlorination and bromination of butyl rubber: USA, 3099644[P]. 1963-07-30.
- [6] Gardner T J. Conjugated diene butyl elastomer copolymer: USA, 4288575[P]. 1981-09-08.
- [7] Chu C Y, Vukov R. Determination of the structure of butyl rubber by NMR spectroscopy[J]. Macromolecules, 1985, **18**: 1423-1430.
- [8] Parent J S, Thom D J, White G, et al. Thermal stability of brominated poly(isobutylene-co-isoprene)[J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 2001, **39**: 2019-2026.
- [9] Malmberg S M, Parent S, Pratt D A, et al. Isomerization and elimination reactions of brominated poly(isobutylene-co-isoprene)[J]. Macromolecules, 2010, **43**: 8456-8461.
- [10] 伍一波, 李树新, 郭文莉. 溴化丁基橡胶的制备与结构表征[J]. 合成橡胶工业, 2006, **29**(4): 267-270.
- [11] 张扬, 李树新, 郭文莉, 等. 溴化反应条件对溴化丁基橡胶微观结构的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2010, **23**(1): 27-29.
- [12] 邓征威, 李树新, 郭文莉, 等. 中和反应后 pH 值对溴化丁基橡胶结构与性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2009, **32**(5): 374-376.
- [13] Kowalski R C, Davis W M, Newman N F, et al. Process for the manufacture of halogenated polymer: USA, 4513116[P]. 1985-04-23.
- [14] Kowalski R C, Davis W M, Newman N F, et al. Extrusion process for preparation improved brominated butyl rubber: USA, 4563506[P]. 1986-01-07.
- [15] Kowalski R C. Extruder halogenation of butyl rubber[J]. Chemical Engineering Progress, 1989, **85**(5): 67-73.
- [16] Serniuk G E, Kuntz I, Baldwin F P. Process for the halogenation of butyl rubber with chlorine and bromine, and product obtained thereby: USA, 3009904[P]. 1961-11-21.
- [17] 李昂. 橡胶不饱和度的化学法测定[J]. 特种橡胶制品, 2001, **22**(2): 43-45.
- [18] Dick J S, Pawlowski H, Scheers E. Alternate instrumental methods of measuring scorch and cure characteristics[J]. Polymer Testing, 1995, **14**(1): 45-84.
- [19] Pan Yongkang, Wang Xuehong, Yuan Qiaolong. Thermal, kinetic, and mechanical properties of glycerol-plasticized wheat gluten[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, **121**(2): 797-804.
- [20] 李岩, 高闪, 陈锦, 等. 溴化丁基橡胶的热可逆共价交联[J]. 合成橡胶工业, 2009, **32**(4): 302-305.

欢迎订阅

《华东理工大学学报(自然科学版)》

地址: 上海市梅陇路 130 号 436 信箱 邮编: 200237

邮发代号: 4-382