

聚法尼支链丁基橡胶：一种高效、可持续的加工解决方案

丁基橡胶（IIR）是由异丁烯和异戊二烯在低于-90°C的反应温度下由阳离子引发的共聚反应形成的。市售牌号具有0.5~2.5 mol%的异戊二烯单体，该异戊二烯单体沿着聚合物骨架可用于硫化或进一步官能化反应。IIR的独特性质是由于异丁烯单元，其在空间上受到两个位于沿着主链的交替碳单元上的庞大甲基的存在的阻碍。为了容纳庞大的甲基，聚合物主链必须伸长和扭曲，使丁基橡胶链采用更密集的填充结构。丁基橡胶中的这种变形和增加的填充密度导致了对气体和湿气的优异渗透阻力。此外，IIR极低水平的不饱和度确保了优异的热稳定性、氧化稳定性和化学稳定性。

可以通过在异戊二烯单元中加入溴或氯来卤化IR，从而分别产生溴丁基橡胶（BIIR）或氯丁基橡胶（CIIR）（图1）。卤化可以提高硫化速率，并改善与高二烯橡胶类型（如聚丁二烯、聚苯乙烯-丁二烯或天然橡胶）的硫化相容性。

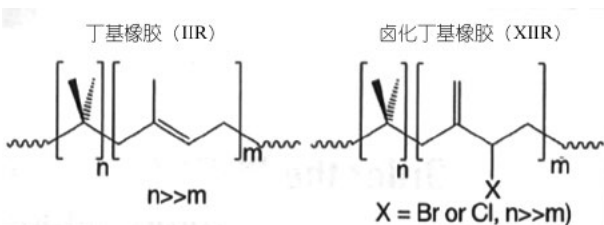


图1丁基橡胶（IIR）和卤化丁基橡胶（XIIR，X=Br或Cl）的化学结构

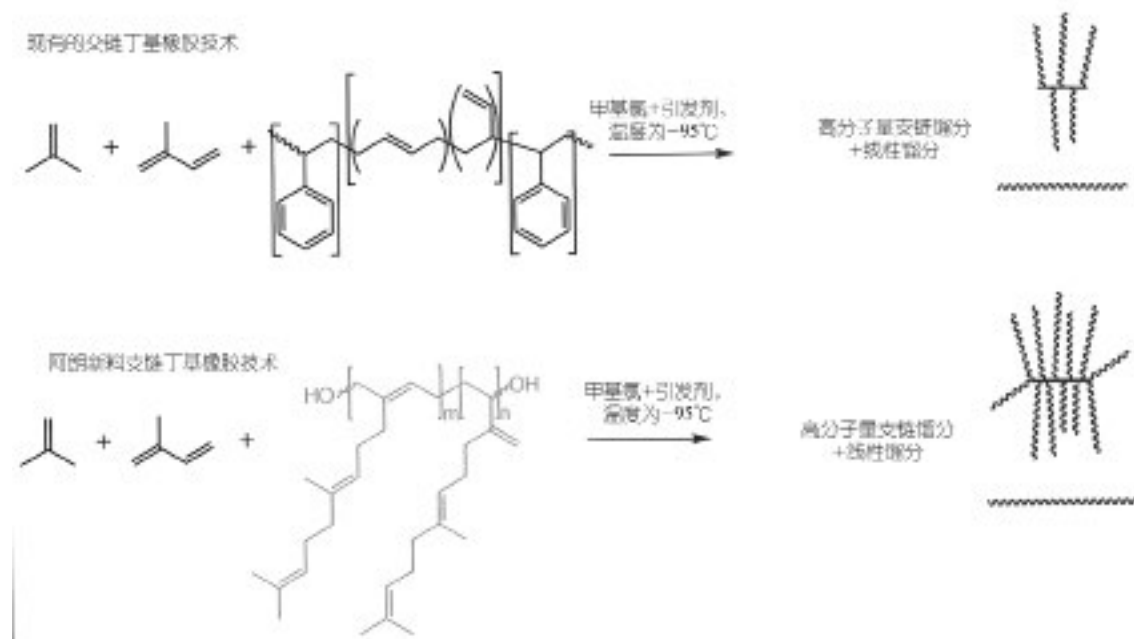
CIIR和BIIR都保留了母体IR弹性体的关键性能，包括与其他弹性体相比具有低的气体 and 液体渗透速率（包括低吸水性）。此外，由于制造工艺的性质，卤化丁基橡胶（XIIR）具有低可提取或可浸出材料，对药用制剂或生物试品（即血液采集）中可能存在的活性成分具有良好的相容性（即低反应性）。较低玻璃化转变温度（-68°C）使丁基橡胶在较宽的温度范围内保持韧性，这也使XIIR能够用于药品的冷冻干燥过程（冷冻干燥）。由XIIR制成的胶料也可以被设计成

具有良好的密封和再密封性能，例如，允许针头穿透而不会明显碎裂。这些特性的结合使XIIR成为医疗行业的理想用途。

丁基橡胶是一种相对线性的聚合物，主要是由于共聚单体含量低。在一些情况下，更高分子量/高门尼丁基的胶料可能遭受较差的可加工性，而相反地，更低分子量/低门尼丁基胶料可能获得差的生坯强度。一种使加工性能对分子量的依赖性解耦的方法是生产支链丁基橡胶。这可以在聚合过程中通过加入支化剂来实现。丁基橡胶的支化剂传统上是基于苯乙烯-丁二烯共聚物，其中丁二烯段在支化过程中是活性的。如图2所示，生长的丁基聚合物链终止于支化剂的不饱和度和度上，导致产生高分子量支化部分和较低分子量线性链。研究表明，由这种支链丁基橡胶衍生的胶料具有提高的生坯强度和流动稳定性，同时也表现出更好的加工性能。

Arlanxco（阿朗新科）公司最近开发了一种新的平台技术，使用聚法尼烯作为支化剂生产支化丁基橡胶。聚法尼烯是一种生物基聚合物，由高纯度反式-β-法尼烯通过酵母发酵过程生产而成。与传统的基于丁二烯的支化剂不同，由于存在相对较长的侧链，聚法尼烯采用“瓶刷”结构。这种结构导致在聚合过程中可接近的不饱和位点明显增多；因此，聚法尼烯是比先前使用的苯乙烯-丁二烯衍生物明显更有效的支化剂。与现有技术中使用的苯乙烯-丁二烯衍生物相比，聚法尼作为支化剂的有效性大约高出了10倍（图2）。Arlandheo公司已申请该平台技术的专利保护。

聚法尼丁基橡胶（PF-IIR）也可以卤化以生产聚法尼卤化丁基橡胶（PFD-XIIR）。与基于丁二烯的支化剂相比，使用聚芳烯作为支化剂的一个明显好处是所得聚合物的清洁度：由于聚芳烯是高效的，PF-IIR含有最少的残留或未合并的支化试剂。因此，与使用苯乙烯-丁二烯基支化剂制备的支链卤化丁基橡胶不同，卤化后，聚合物可保持无色。聚法尼支化剂的残



余不饱和度与卤素的反应采用与丁基橡胶链中的异戊二烯共聚单体相同的结构。在使用丁二烯支化剂的情况下，溴化反应会产生高度着色的产物，并且可以容易地消除溴化氢（HBr）。

本文介绍了一系列使用聚法尼烯生产的支链丁基橡胶及其在各种橡胶胶料中的应用，包括药用密封和内衬配方。

1 实验

1.1 丁基橡胶试品

使用传统的丁基橡胶聚合实验室程序制备了一系列PF-IIR试品。这包括在-95°C的氯甲烷中，在聚法尼烯（Total Cray Valley）的存在下，使用氯化铝作为引发剂聚合异丁烯和异戊二烯。制备的聚合物的性能如表1和表2所示。PF-IIR采用标准实验室技术，以Br₂（溴）为溴源进行溴化。

表1 药用胶料研究中使用的溴丁基橡胶样品

特性	Arlanxeo X BUTYLBB 2030	Arlanxeo X BUTYL BBX2	PF-BIIR 1	PF-BIIR 2	PF-BIIR 3
门尼粘度 (MU; 1+ 8,125°C)	34	47	56	51	41
Ca (ppm)	1 386	1,413	1,420	1,115	1,371
Br (wt%)	1.76	1.82	1.81	1.83	2.18
支化程度	0	0	++	+	+++

表2 内衬胶料研究中使用的溴丁基橡胶样品

特性	Arlanxeo X BUTYLBB 2030	Arlanxeo X BUTYL BBX2	PF-BIIR 4	PF-BIIR 5	PF-BIIR 6
门尼粘度 (MU; 1+ 8,125°C)	34	47	33	50	34
Ca (ppm)	1 386	1,413	1,456	1,218	1,148
Br (wt%)	1.76	1.82	1.98	1.88	1.87
支化程度	0	0	4+	+++	++

1.2 聚合物测试

对于原料聚物流变学，使用配备有25mm厚度板的Anton Paar MCR应力控制流变仪，使用1mm厚的试品进行测量。在20°C至110°C的温度下进行了线性粘弹性频率扫描试验，频率范围为10⁻³至10⁺² rad/s。在

20°C的参考温度下构建了G'和G''的时间-温度叠加主曲线。进行了垂直校正以补偿模量的温度依赖性。

对于胶料测试，根据ASTM D1646在100°C下进行胶料门尼粘度测量。tc90和Δ扭矩值根据ASTM D-5289使用移动模流变仪在170°C下测定矿物填充胶

料（160℃测定炭黑填充胶料）。进行橡胶过程分析仪（RPA）分析，以确定60℃、频率为0.5Hz、应变扫描范围为0.06%-300%时的佩恩效应。还对100℃下0.1 Hz至40 Hz的复合频率扫描进行了RPA分析。生坯强度试样在100℃下成型，然后根据ASTM D6746进行测量。用于应力应变、撕裂和渗透性测试的试样在170℃下（矿物填充胶料为160℃）硫化tc90+5min，压缩永久变形测试硫化tc90+10min。应力应变分析按照ASTM D412完成，硬度测试按照ASTM D2240完成。模具B和C撕裂测试按照ASTM D 624完成。根据ASTM D 1434标准，在40℃的氧气环境下进行渗透性测量，并按周期（两个周期）进行收敛。压缩设定值按照ASTM D395程序获得。

1.3 胶料配方

药用密封胶料和低油内衬胶料的数据列于表3和表4中。

表3 含有溴化丁基橡胶的药用密封胶料配方

成分	标签	单位/份
溴化丁基橡胶	1A	100
Glomax LL (高岭土)	1B	70
Maglite K (氧化镁)	2A	5
蜘蛛硫	2A	1

混炼程序：
第1阶段：实验室密炼机，60 r/min，初始温度 60℃
0 s后：加入聚合物 1A
60 s：加入填料 1B
240 s：进行扫描
300 s：投料

阶段2：实验室开炼机，40℃
在开炼机上带状混炼并添加硫化剂，2A
用6次 3/4 切削和六次端面切削精制胶料

表4 含溴化丁基橡胶的内衬胶料配方

成分	标签	单位/份数
溴化丁基橡胶	1A	100
炭黑 N660 Sterling V	1B	60
Sunpar 2280 (石蜡油)	1B	7or5
SI Group SP-1068	1B	4
Akrochem 硬脂酸 TP	1B	1
蜘蛛硫	2A	0.5
Vulkacit DM/C (甲基溴三丁基锡胶料)	2A	1.3
Kadox 911 (氧化锌)	2A	3

混炼程序：
第1阶段：实验室密炼机，60 转/min，初始温度 60℃
0 s：添加聚合物，1A
60 s：添加填料和添加剂，1B
240 s：进行扫描
300 s后：投料
第2阶段：实验室开炼机，40℃
在开炼机上进行带状复合并添加硫化剂，2A
用6次 3/4 切削和六次端面切削精制胶料

2 结果和讨论

2.1 原料聚合物性能

对PF-BIIR试品进行分析以确定流变特性。为了显示在聚合物中观察到的相对支化水平，生成了van Gorp-Palmen图，以证明商用阿伦新溴丁基橡胶和PF-BIIR之间的差异。如图3所示，该图表明，在低 G^* （x轴）下， δ （y轴）较低的试品表明材料更支链。通过比较 $G^*=300000$ Pa时的 δ ，可以从图3中获得有关短链数量的其他信息。这里， δ 越高表示聚合物短链越多；而较低的 δ 表示较少的短链。PF-BIIR 试品通常遵循这样一种趋势：聚法尼烯含量较高的试品支化程度较高（低 G^* 时 δ 值较低）；而聚法尼烯含量较低的试品支化程度较低（低 G^* 时 δ 值较高）。

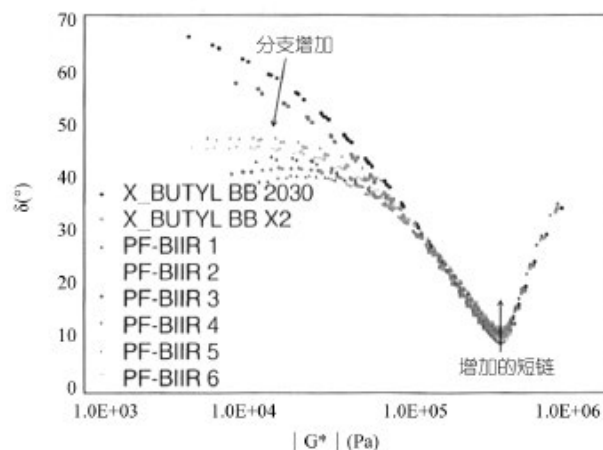


图3 Arlanxeo溴丁基橡胶（X丁基BB 2030，X丁基BB X2）和实验室生产的聚亚乙基溴丁基橡胶的van-Gorp-Palmen图（PF-BIIR 1-6）

2.2 用于演示的药用塞配合研究

使用通用药用塞制剂配制了一系列聚法尼烯溴丁基橡胶试品（PF-BIIR 1-3），与Arlanxeo商用X_BUTYL BB 2030（ 1.8 ± 0.2 wt% Br，ML[1+8]125℃:32±4 MU）和X_BUTYLBBX2（ 1.8 ± 0.2 wt% Br，ML[1+8]225℃:46±4mU）作为对照。胶料数据汇总在表5中。X_BUTYL是Arlanxeo的注册商标。

如图4所示，与线性Arlanxeo对照试品相比，PF-BIIR胶料表现出更大的混炼扭矩。扭矩的增加可归因于PF-BIIR试品中的分支，并且与聚合物的门尼粘度无关。使用RPA测试的胶料的Payne效应（图5）显示，与Arlanxeo BIIR对照组相比，PF-BIIR胶料实例的填料分散性有所改善。随着在PF-BIIR共聚物中观察到的混

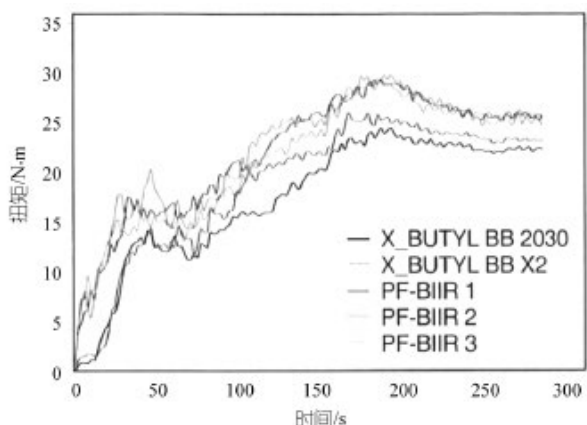


图4 溴丁基药用密封胶料随时间 (s) 的混炼扭矩 (Nm)

炼器扭矩的增加和填料分散性的改善, 在与线性溴丁基橡胶的比较中, 可以用更少的混炼时间 (可能还有更少的能量输入) 实现相同的填料分散。

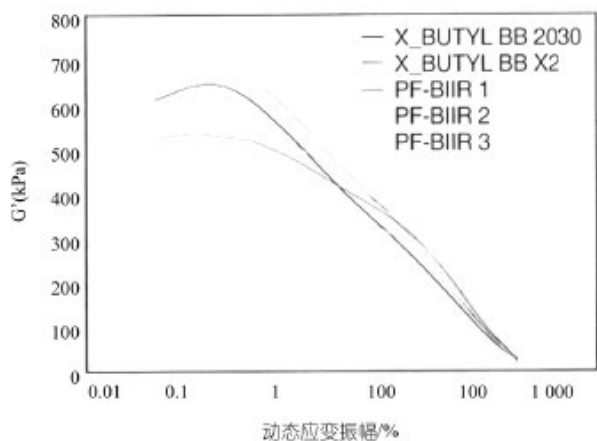


图5 溴丁基药用密封胶料在60°C下测得的Payne有效检测 (或应变扫描) 图显示在0.06%的动态振幅下, 改进的填料分散体具有较低的G'

引入分支后, 溴丁基橡胶的加工性能得到改善。如图6所示, 随着 $\tan\delta$ 的增加, PF-BIIR试品与各自的Arlanexo对照组相比表现出更好的可加工性。PF-BIIR 1和2其门尼粘度高于X丁基BB X2的门尼粘度 (56MU和51MU对47MU); 但是由于PF-BIIR试品的低分子量线性部分而提高了可加工性。在PF-BIIR3 (41MU) 和Arlanexo X_BUTYLBB2030 (34MU) 的比较中也观察到了这种效应。

PF-BIIR的支链部分对其胶料的生坯强度的影响如表5所示, 这表明PF-BIIR的峰值生坯强度高于Arlanexo对照组, 与原料聚合物门尼粘度无关。例如, 在本研究中的3个PF-BIIR试品中, PF-BIIR3具

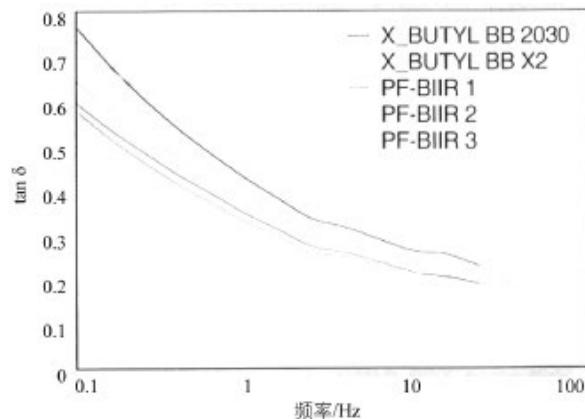


图6 溴丁基药用封闭胶料的 $\tan\delta$ 与频率 (Hz) 的关系图, 显示随着 $\tan\delta$ 的增加, 加工性能得到改善

有最低的门尼粘度 (41MU), 但其聚法尼烯含量最高, 在复合研究中的所有试品中具有最高的峰值生坯强度, 包括门尼粘度为47MU的X_BUTYL BB X2对照组。

溴丁基橡胶药用密封胶料的硫化性能也显示出使用PF-BIIR的益处。观察到压缩永久变形的改善, 特别是当比较具有相似门尼粘度的橡胶试品时 (表5)。与X_BUTYL BB X2 (47 MU) 相比, PF-BIR 1和PF-BIR 2 (分别为56 MU和51 MU) 在压缩永久变形方面具有16%的相对改善。此外, 与线性对照组BIIR胶料相比, 还提供了更高的300% 模量, 并提高了撕裂强度。PF-BIIR 试品的渗透性保持不变, 尽管引入了新的共聚单体进行支化, 这可能是由于聚合物结构和物理性质发生重大变化所需的负载量非常低。

2.3 气密层复合研究

还对 PF-BIIR 试品进行了无内胎轮胎气密层配方的混炼。由于在使用支链溴丁基橡胶的药用密封配方中观察到加工性有所改善, 因此选择了较低的加工油添加量 (2份) 用于 PF-BIIR 胶料, 以进一步证明这些新型丁基聚合物的实用性。将PF-BIIR试品与与正常 (7份) 和减少 (5份) 加工油含量混炼的Arlanexo对照组试品进行比较。这些胶料的数据如表6所示。

尽管配方中的工艺油较少, 但PF-BIIR试品在全油含量下与它们各自的Arlanexo对照材料相比具有相似的胶料门尼粘度。它们还展示了与全油对应物相似的填料分散性 (图7); 而XBUTYLBB 2030和XBUTYLBBX2在油减少时具有增加的胶料门尼粘度和变差的填料分散性。PF-BIIR的低分子量部分被认为类

表5 含有溴化丁基橡胶的药用封口胶性能

属性	X BUTYLBB 2030	X BUTYL BB X2	PF-BIIR 1	PF-BIIR 2	PF-BIIR 3
峰值扭矩 (N.m)	24.4	26.0	30.5	29.2	29.8
G' (kPa; 动态振幅=0.06%, 0.5 Hz, 60°C)	617	682	530	573	452
胶料门尼粘度 (MU; 1+4+4, 100°C 时)	75	88	98	93	79
门尼曲线下面积 (1+4+4, 100°C 时)	852	1,902	2,564	2,167	1,676
Tanδ (25 Hz, 100°C 时)	0.25	0.21	0.21	0.22	0.27
峰值绿色应力 (MPa)	0.25	0.32	0.33	0.31	0.36
MH (dNm; 1° arc at 170°C)	17.8	18.4	18.7	18.4	16.6
ML (dNm; 1° arc at 170°C)	2.8	4.0	4.1	3.6	2.8
MH-ML (dNm; 1° arc at 170°C)	15.0	14.4	14.6	14.8	13.8
ts2 (min; 1° arc at 170°C)	2.4	2.4	2.1	2.1	2.7
t90 (min; 1° arc at 170°C)	10.1	10.0	10.6	10.5	11.4
硬度 (HA)	45	48	49	48	44
极限拉伸 (MPa)	11.8	11.5	10.6	11.7	9.6
300 % 时的模量 (MPa)	2.6	3.1	3.7	3.8	3.0
极限伸长率 (%)	976	859	757	787	815
压缩永久变形 (%; 70°C 下 22 小时)	19	18	15	15	18
模具 C 抗撕裂强度 (kN/米)	22.4	25.6	27.2	30.0	26.6
模具 B 抗撕裂强度 (kN/米)	28.5	32.0	33.1	33.1	33.1
渗透性 (cc mm/ (m ² d atm) ; O ₂ , 40°C)	123	121	115	119	121

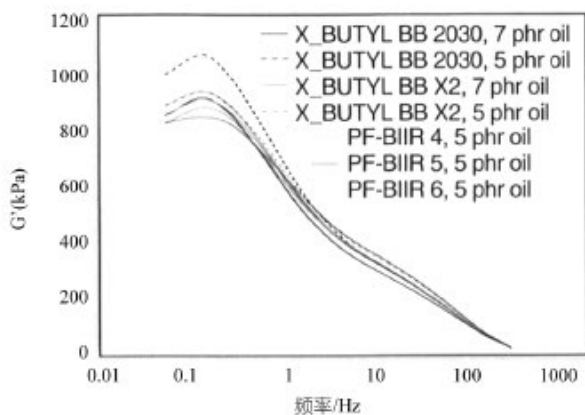


图7 在60°C下测得的溴丁基内衬胶料的Payne效应（或应变扫描）图，显示0.06%动态振幅下较低G'的填料分散性得到改善

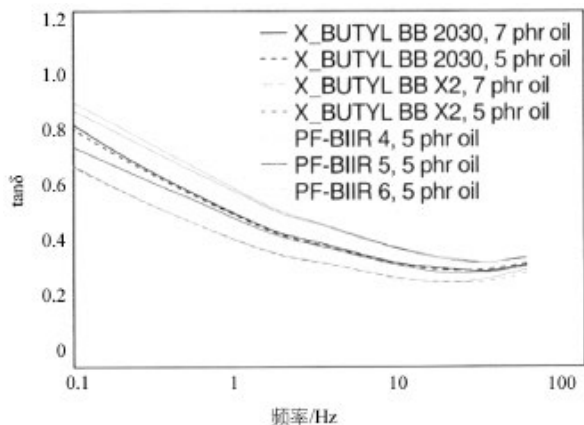


图8 溴丁基药用封闭胶料的tanδ与频率 (Hz) 的关系图，显示随着tanδ的增加，加工性得到改善

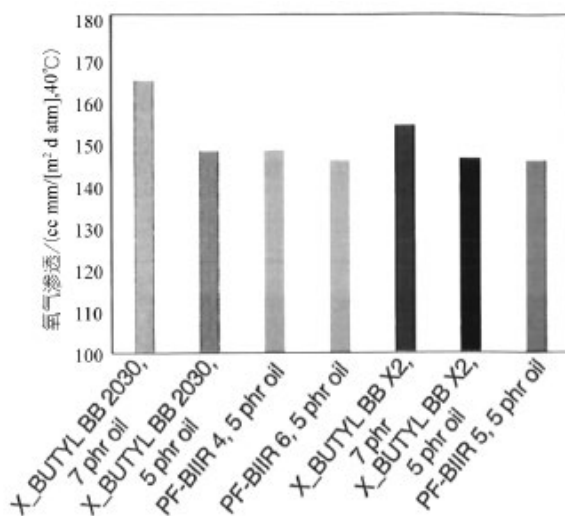


图9 40°C时 O₂的渗透率 (cc mm/ (m²/ d atm)) 数据，用于溴丁基内衬胶料

似于加工助剂，在混炼过程中使混炼物塑化；因此，配方中使用了较少的油。如图8所示，PF-BIIR胶料的增塑效果得到了说明，与门尼粘度相似的Arlanseo对照品相比，其加工能力明显提高。

应注意的是，PF-BIR 5是一种门尼粘度为50 MU、油份仅为5份的试品，在34 MU、油量为7份的条件下，在测试频率范围内，其加工性能与Arlanseo X BUTYL BB2030对照品“相当”。同时，PF-BIIR聚合物的支链部分提高了橡胶胶料的生坯强度和流动稳定性。当形成更大的片材时，改善的流动稳定性（增加的生坯强度）可能是一个好处，并在轮胎成型和硫化

表6 使用不同含量工艺油的溴丁基橡胶内衬胶料性能

属性	K_BUTYLBB2030,7 份油	K_BUTYLBB2030,5 份油	X_BUTYL BBX2,7 份油	X_BUTYL BBX2,5 份油	PF-BIIR4,5份油	PF-BIIR5,5份油	PF-BIIR6,5份油
峰值扭矩 (Nm)	28.4	29.6	30.5	30.8	34.1	35.5	36.2
G' (kPa) (动态 振幅 = 0.06%, 60°C 时)	854	997	827	886	893	831	858
复合门尼粘度 (MU, 100°C, 1+4+4)	63	844	70	75	64	73	64
门尼曲线下面积 (100°C)	697	844	1,269	1,409	941	1,583	1,114
Tanδ (18 Hz, 100°C 时)	0.34	0.33	0.29	0.30	0.38	0.33	0.37
峰值绿色应力 (MPa)	0.26	0.28	0.28	0.35	0.31	0.34	0.30
M _H (dNm), 160°C	11.3	11.5	11.3	12.2	10.0	9.8	9.1
M _L (dNm), 160°C	3.0	3.3	3.7	4.0	2.6	3.2	2.6
M _H -M _L (dNm), 160°C	8.3	8.2	7.6	8.2	7.4	6.6	6.5
t ₅₂ (min), 160°C	2.8	2.8	2.5	2.3	2.1	1.9	2.1
t ₉₀ (min), 160°C	8.1	8.0	7.2	7.3	12.4	13.3	14.2
硬度 (HA)	55	57	55	57	59	56	58
极限拉伸 (MPa)	11.5	11.2	10.9	10.2	10.2	10.7	9.8
300% 时的模量 (MPa)	4.8	4.9	4.9	6.0	5.0	5.0	4.6
极限伸长率 (%)	681	663	609	499	647	677	691
渗透性 (cc MM/ (平方米 d atm); 02, 40°C 时)	183	167	182	170	165	166	164

过程中保持形状。

油较少的PF-BIIR胶料的渗透性得到改善，因为油用于增加基质中丁基链的迁移率，使气体分子更容易通过。当使用较少的油时，较低的渗透系数将导致汽车轮胎的空气滞留量更大。适当的轮胎充气压力可以明显提高轮胎的燃油经济性、安全性和使用寿命。如图9所示，与使用7份油的Arlanxeo X_BUTYL BB 2030和X_BUTYL BB X2对照组相比，使用5份油时内衬胶料的渗透率提高了约10%；并且在PF-BIIR胶料中具有改进的加工性能。

3 总结和结论

卤化丁基橡胶具有优异的抗渗透性、低萃取率和优异的密封性能，是药用封口应用的理想选择。支链卤丁基橡胶为卤丁基橡胶的某些应用提供了改进；然而，PF-BIIR尤其在用于药用密封应用以及轮胎内衬的硫化胶料性能方面显示出明显的改进。用PF-BIIR

观察到的绿色胶料的改进可以减少混炼时间，减少混炼过程中的能量输入，在压延过程中获得更好的胶料强度，以及更好的注塑成型。Arlanxeo开发的平台技术以聚法尼烯为基础，作为一种可持续来源、高效清洁的支化剂，在许多胶料性能方面显示出优势，包括更好的加工能力、更好的填料分散性、更高的生坯强度、更低的渗透系数和更低的压缩永久变形。

可以采用不同的策略，从而改善支化丁基橡胶胶料的抗渗透性和物理性能。聚法尼支化丁基橡胶所带来的这些好处也可用于其他行业，包括粘合剂和密封剂，在这些行业中，可以调整支化结构以提供改进的内聚强度和蠕变性能。不同填料体系、添加剂和替代硫化体系的影响超出了本文的范围，但一直是Arlanxeo进行额外内部研究的主题。

摘编自《Rubber World》No.6/2023

章羽