

# 功能性液体橡胶材料

D. Kilian, R. Boehm, M. Maeda\*

橡胶产品的生产总是力求在成本和性能两者之间获取平衡。为了帮助工艺生产者将其效益最大化，Kuraray公司开发了一系列具有不同分子量的（5,000-70,000）功能性液体橡胶。Kuraray液体橡胶（KLR）设计的初衷是用来塑化和硫化固体橡胶。这些液体橡胶包括异戊二烯，丁二烯和苯乙烯的聚合物主链，并且由于与极性相的接触，部分主链的侧链会有些变化。主链中的C=C不饱和双键提供交联点。正因为如此，它们也被称为反应型或者共固化型增塑剂。

KLRs产品有均聚型（标准级），共聚型和改性型。这些产品的广泛应用促进了各领域的进步与发展：橡胶产品（轮胎，传送带），粘合剂（溶液型，热熔型，胶乳，紫外固化型），汽车密封材料，建筑和其它应用领域（印刷板，涂料）。极性改性型KLR，LIR-403和LIR-410，除了塑化作用和固化作用外，还有其它功能。其羧基官能团能够改善橡胶与金属之间的粘合，且能促进填料在橡胶中的分散。

## 1 前言

增塑剂是用来优化混炼胶加工工艺的关键组分。橡胶的混炼依然是一种复杂而又神奇的工程，对适合原材料的选择并不是件容易的工作。本文介绍对Kuraray增塑剂的使用，可以降低胶料的门尼粘度，从而改善其加工性能，同时还能保持原有的力学性能不发生改变（图1）。增塑剂还能帮助降低产品报废率，提高生产效率，以便缩减材料的总成本。但是，使用增塑剂常会引起力

学性能的降低。另一问题是，增塑剂的迁移和迁出会破坏制品的外观。

增塑剂对周围环境和人体健康都有影响，正因为此，使用增塑剂，特别是邻苯二甲酸酯类增塑剂和芳烃油，已成为一个亟待解决的问题。Kuraray液体橡胶（液体聚丁二烯橡胶“LBR”液体聚异戊二烯橡胶“LIR”）作为增塑剂，可以与固体橡胶一起进行硫化。它们的使用有效地避免了上述所涉及的问题。由此，Kuraray洞察到KLR将会有相当大的发展潜力。LIR分子量一方面连接着限制较低的橡胶材料，一方面连接着限制较高的具有增塑效用的油状材料。可以说，液体橡胶是作为反应型增塑剂而起作用的。在橡胶混炼中，性能和硬度的调节是至关重要的因素。然而，当我们假设混炼胶拥有等量的交联剂时：通常的认知是，混炼胶的硬度是由较高分子量LIR（而不是KLR系列）来调控，因为其交联度更高。针对更多的软橡胶制品来说，我们建议使用较低分子量KLR，因为KLR具有相对较低的交联度（图2）。

## 2 品级系列

Kuraray液体橡胶（KLR）由异戊二烯、丁二烯和苯乙烯合成。图3描述了最新的品级系列。如早先文章<sup>[1]</sup>所述，主要有以下三种聚合物：

- 均聚物型
- 共聚物型（嵌段和无规）
- 改性型（氢化，羧甲基丙烯酸化，环氧化）

最近，我们引进了一种新型的增塑剂KL-352。该增塑剂尤其适用于高硬度的EPDM混炼胶。此外，正在开发中的品种KL-610 613和630T也加入了该

图1：偏振光下的液体橡胶



\* Dr. Dirk Kilian

发展经理

dirk.kilian@kuraray.eu

Ralph Boehm

产品经理

Kuraray欧洲公司，法兰克福，德国

Mizuho Maeda

销售经理

Kuraray有限公司，东京，日本

产品的品级分布。

### 3 交联

交联或硫化是影响橡胶制品耐久性的一个重要因素。当使用KLR时，任何能够连接不饱和C-C键的方法都能够使混炼胶发生交联。举例说明，当交联

体系为硫磺体系或过氧化物体系时，这也是有可能的：如果存在羧基基团，应用异氰酸酯或者双酚A型树脂进行交联。

表1集中了含有LIR-403和LIR-410的有用配方。配方1-4的交联温度都在120°C以上。配方5和6中，加入了双酚-A。这样，胶料即使在室温下也能

完成交联。采用这些配方的胶料，由于进行了羧基化，因此与金属和帘布的粘合中都表现出较好的粘合性能。化学结构如图4所示。

### 4 汽车密封件

目前，汽车生产的发展趋势是增加使用特型粘合剂的量（每辆车高达

图2：橡胶和增塑剂的分子量分布

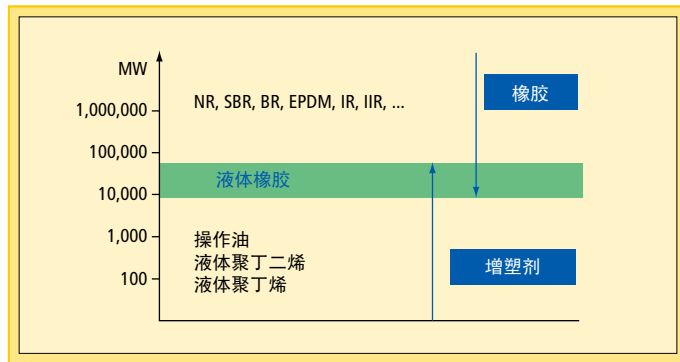


图3：Kuraray液体橡胶品种列表

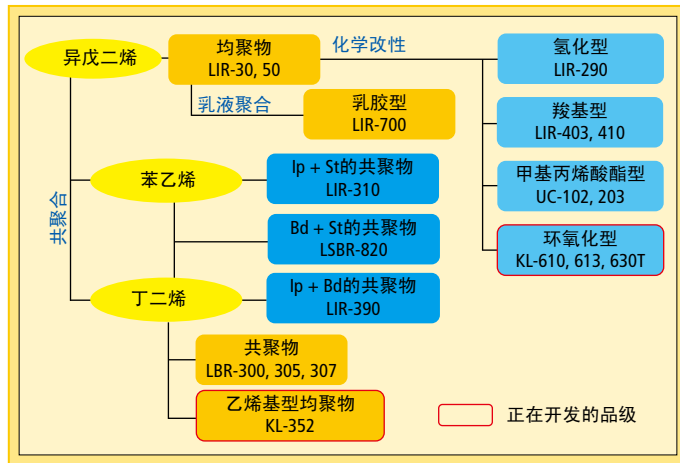


图4：羧基化型LIR用于粘合剂

品级	化学结构	38 °C下的熔融粘度 (Pa·s)	分子量 <sup>1</sup> (g/mol)	官能团数量 (每链段)
LIR-403	$\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_m \left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH} \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right) \right]_n$	200	34,000	3
LIR-410	$\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_m \left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH} \left( \begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right) \right]_n$	430	30,000	10

<sup>1</sup> 平均分子量（以标准聚苯乙烯来计算）

表1：添加LIR-403和LIR 410的粘合配方

配方	1	2	3	4	5	6
LIR-403	100	-	100	-	100	-
LIR-410	-	100	-	100	-	100
硬脂酸	2	2	2	2	-	-
ZnO	5	5	-	-	-	-
Ca(OH)2	-	-	5	5	-	-
丙二醇	3.3	3.3	2.5	2.5	-	-
双酚-A环氧树脂	-	-	-	-	10	10
四胺 <sup>*)</sup>	-	-	-	-	1	1

**硫化条件**

硫化条件	未硫化	未硫化	未硫化	未硫化	优异	未硫化
25 °C, 1周	未硫化	未硫化	未硫化	未硫化	优异	未硫化
120 °C, 30min	好	好	好	好	优异	优异
150 °C, 30min	优异	优异	优异	优异	优异	优异

<sup>\*)</sup> 3-(二甲基氨基甲基)酚  
LIR-403和LIR-410能被金属氧化物、金属氢氧化物和环氧树脂硫化

表2：添加LIR-50和LIR-390的耐腐蚀涂层配方

配方 <sup>1)</sup>	发泡		未发泡	
	1	2	3	4
LIR-390	100	-	100	-
LIR-50	-	60	-	60
BR	-	40	-	40
环烷烃操作油	200	200	100	100
活性碳酸钙	200	200	100	100
重质碳酸钙	400	400	200	200
发泡剂 (DPT)	1	1	-	-
发泡助剂	1	1	-	-

**耐热性能<sup>2)</sup>**

耐热性能 <sup>2)</sup>	好	好	-	-
190 °C, 30min	好	好	-	-
210 °C, 30min	好	不好	-	-

**剪切强度 (MPa)<sup>3)</sup>**

剪切强度 (MPa) <sup>3)</sup>	-	-	0.58	0.42
剪切强度 (MPa) <sup>3)</sup>	-	-	0.58	0.42

<sup>1)</sup> 活性氧化锌：4份；硬脂酸：0.5份；硫磺：5份；促进剂（二硫化苯并噻唑）：3份；促进剂（邻甲苯基二胍）：2份；抗氧剂(NS-6)：1份；硫化条件：150 °C, 30min  
<sup>2)</sup> 硬化测试  
<sup>3)</sup> 由于涂油铁板的粘合（粘合面积：20 x 50 mm；剪切速度：300 mm/min）

15kg)<sup>[2]</sup>。其中一部分用于NVH的用途(噪声振动摩擦),例如:抗撞击(坚硬的)材料,声阻尼(软的)材料,也包括耐腐蚀涂层(介质)。

图2给出了不同配方对于耐腐蚀弹性密封件或涂层方面的应用。在KLR应用领域中,加入增塑剂的份数与加入粘合剂的份数相当。原材料的化学结构如

图5所示。目的是要确保胶料具有良好的低温屈挠性,这也是原始设备制造商所要求的一项指标。主要因素是该配方具有较低的T<sub>g</sub>,可以用于与金属和帘

表3: 添加LIR-403和LIR-410的汽车密封件配方

配方	1	2	3	4
LIR-403	100	100	-	-
LIR-410	-	-	100	100
环烷烃操作油	50	30	50	50
轻质碳酸钙	150	-	150	-
活性碳酸钙	-	125	-	150
双酚-A环氧树脂	2	2	4	4
四胺 <sup>1)</sup>	1	1	2	1
物理机械性能 <sup>2)</sup>				
模量 100 % (MPa)	0.17	0.05	0.35	0.39
拉伸强度 (MPa)	0.22	0.02	1.22	1.09
伸长率 (%)	340	760	380	260
<sup>1)</sup> 3-(二甲基氨基甲基)酚				
<sup>2)</sup> 硫化条件: 25 °C, 30天; 测试样品尺寸: 10 x 50 x 2 mm; 测试速度: 50 mm/min				

表4: LIR-403和LIR-410在与金属粘合的应用

配方 <sup>*)</sup>	1	2
BR	40	40
LIR-30	60	-
LIR-403	-	60
环烷烃操作油	50	50
活性碳酸钙	200	200
硫化条件	140 °C, 20 min	140 °C, 15 min
铝板		
最大负载 (N)	82	721
伸长率 (mm)	1.8	4.4
注释	界面不好	粘合失败
钢板		
最大负载 (N)	77	650
伸长率 (mm)	0.9	4.1
注释	界面不好	粘合失败
<sup>*)</sup> 活性氧化锌: 4份; 硬脂酸: 0.5份; 促进剂DM: 3份; 促进剂DT: 2份; 抗氧剂(NS-6): 1份		

表5: UC级产品的特性

分类	UC-203	UC-102
分子量	36,000	19,000
甲基丙烯酰基官能团	3个单位/链	2个单位/链
甲基丙烯酸酯当量 (g/eq)	6,700	5,900
熔融粘度 (Pa·s 38 °C)	160	30
外观	透明 微黄	透明 微黄

图5: KLR级产品用于防腐蚀涂层

品级	化学结构	38 °C下的熔融粘度 (Pa·s)	M分子量 <sup>1)</sup> (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)
LIR-50	$\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	500	54,000	-63
LIR-30	$\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	70	28,000	-63
LIR-390	$\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_m \left[ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	400	48,000	-95

<sup>1)</sup> 平均分子量 (通过标准聚苯乙烯计算)

图6: 剪切试验

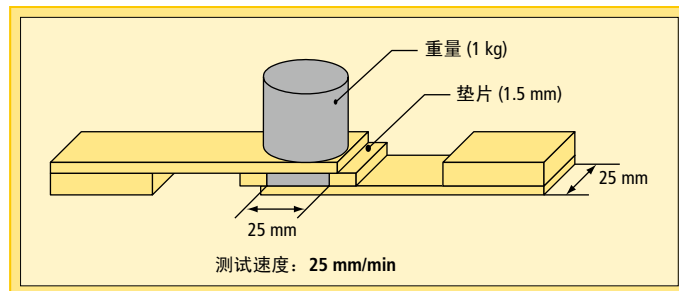


图7: UC级系列产品的化学结构

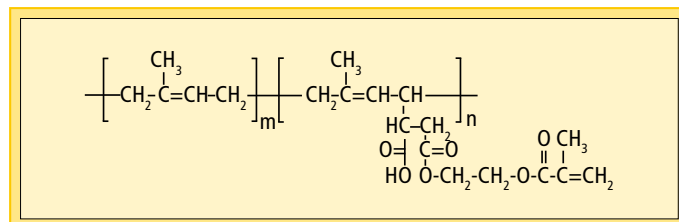
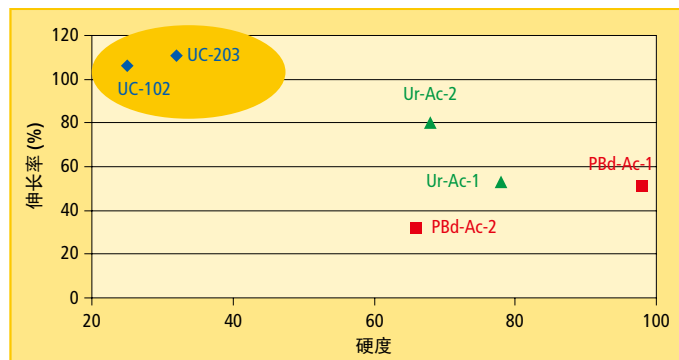


图8: 混合模型的伸长率和硬度 (聚合物和Darocure 1173, 比例为100:3)



布的粘合。

KLR在抗撞击、抗振动和声阻尼材料领域的应用也在增加，尤其是应用于中高档汽车的生产过程中。应用于化妆品领域的密封件以前使用的是PVC，但现在是由含KLR的胶料制造而成。在上述应用中，通常都添加了大量的无机填料。作为一种加工助剂，液体橡胶所起的塑化作用是非常有利的。由于无机组分强极性的特点，功能橡胶LIR-403和LIR-410与长链型的助剂（如操作油或非功能化KLR）相比，能够提供更好的分散性。配方例证见表4。

### 5 与金属的粘合

采用特级KLR也能促进胶料与金

属的粘合。我们建立了一套简单易行的试验测试方法，如图6所示。测试时，将混炼胶填入小型的腔中（25 x 25 x 1.5mm）。硫化完成后，拉伸测试之前，用锋利的裁刀将材料上多余的部分切掉。

表4对功能性LIR-403与非功能性LIR-30的数据进行了比较。基本上，LIR-403的分子量与LIR-30的分子量是相同的。但实验结果表明，LIR-403的粘合失败了，这与应用LIR-410时获取的结果相似。

### 6 电子及其它领域的应用

另一批KLRs就是所谓的UC级（表5）；它们的结构如图7所示。除了具有

反应活性的羧基基团外，其自身内部存在的极性，也强化了分散效果。这些材料甚至能够与丙烯酸单体和/或低聚物进行混合，并且能够通过紫外或发射电子束来实现硫化。

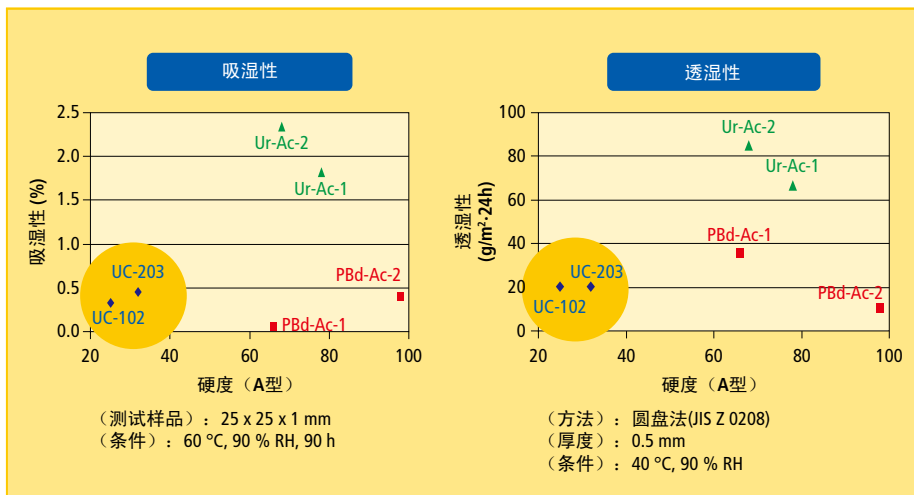
我们也看到了KLR的应用潜力，可以像陶器材料一样应用于电子领域。这些领域的应用都要求材料具有低粘性和高耐久性，以及耐高温（热老化）性能。在这些应用领域中，具有较高分子量的UC级产品，与普通丙烯酸或聚氨酯基产品相比，能提供更好的密封性能。KLRs具有收缩率较低的基本优点，可以应用在电子领域，表6列出了一些数值。图8中，将两种UC级产品与不同的聚氨酯和丙烯酸产品比较，给出了伸长率和硬度的图示。该图表能帮助配方设计人员选择合适的材料；如需要，还可以根据客户的需要加入丙烯酸单体和/或低聚物。与普通的硬质橡胶密封材料相比，软质密封混合材料适用于电子设备的G冲击保护。应用于电子领域时，密封材料的低吸湿性（膨胀）和低吸湿性（耐腐蚀）是相当重要的。在实验对比中，我们采用了比例为100:3的聚合物与Darocure1173（图9）的混合模型。结果数据显示，即使对柔软的材料，该产品也能提供非常好的性能。这些数据给配方设计人员提供了帮助。

表6：混合模型的物理性能对比（聚合物和Darocure 1173，比例为100:3）

品级	Mn (g/mol)	粘度 (Pa·s 38 °C)	Tg (°C:DSC)	收缩率 (%)	拉伸强度 (MPa)	拉伸伸长率 (%)	硬度 (A型)
UC-203	36,000	160	-60	0.5	0.4	111	32
UC-102	19,000	30	-61	1.2	0.3	106	25
UC-105	19,000	70	-58	1.5	0.7	29	61
PBd丙烯酸酯-1	1,000~5,000	700	-15	3.4	10.9	51	98
PBd丙烯酸酯-2	1,000~5,000	3	-72	2.6	1.1	32	66
氨基丙烯酸酯-1	5,000~1,000	50	-30	2.2	2.5	53	78
氨基丙烯酸酯-2	5,000~1,000	110	-36	1.5	2.1	80	68

配方：聚合物（低聚物）/Darocure 1173 - 100； 3； 灯：高压汞灯  
 硫化条件：光强度 64 mW/cm<sup>2</sup>； 传送速度 1m/min = 670 mJ/cm<sup>2</sup>； 照射次数 4  
 硬度：A型(ASTM D 2240)

图9：混合模型的吸湿性和透湿性（聚合物和Darocure 1173，比例为100:3）



### 7 结论

本文进一步对KLR（Kuraray液体橡胶）组合体系中的功能型可固化液体橡胶材料的品级分布图进行了扩展。在技术说明中，重点主要在汽车密封材料的应用领域。在这一领域中，我们确信该类材料将有很高的发展潜力。并提供应用数据及配方。此外，我们还展示了该类材料对填料分散的影响潜力及其优势，在与金属粘合，防腐蚀，及抗撞击和振动阻尼方面的应用。最后介绍了作

为密封材料在电子部件方面的应用。

[1] RFP Rubber Fibres Plastics, vol. 4, 3, 2009,  
p. 152–156.

Verbinden von Metallen können Schweißen  
ersetzen. konstruktionspraxis.de, 5 Mar 2008.

## 8 参考书目

[2] Weigel, Gudrun: Epoxidharzklebstoffe zum