

## 产品应用

# 溴化丁基橡胶的应用研究及市场分析

高云芝<sup>1</sup>, 田恒水<sup>1</sup>, 张新军<sup>2</sup>, 马维德<sup>2</sup>

(1. 上海华东理工大学, 上海 200237; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

**摘要:** 介绍了溴化丁基橡胶的基本特性, 以及目前国内对溴化丁基橡胶的应用、性能的研究。分析了国内外卤化丁基橡胶的生产消费情况及发展前景。

**关键词:** 溴化丁基橡胶; 应用研究; 市场; 建议

溴化丁基橡胶(BIR)是 IIR 的改性产物, 改性的目的是提高 IIR 的活性, 改善其与不饱和橡胶的相容性, 提高自粘性、互粘性及其交联能力, 同时保持 IIR 的原有特性。IIR 溴化后除增加了交联位置外, 同时也增强了双键的反应性。这是由于 C-Br 键的键能较小, 溴化丁基橡胶的硫化反应活性较高, 所以其具有较快的硫化速度和较强的硫化适应性, 而且与通用橡胶的共硫化性能较好。与普通丁基橡胶相比, 溴化丁基橡胶增添了以下特性: (1) 硫化速度快; (2) 与天然橡胶、丁苯橡胶的相容性好; (3) 与天然橡胶、丁苯橡胶的粘接性能提高; (4) 可单独用氧化锌硫化(BIR 是唯一可单用硫磺或者用氧化锌硫化的弹性体), 硫化方式多样化; (5) 有较好的耐热性。

溴化丁基橡胶正是凭借如此多的优点, 在多种应用领域内正逐步替代普通丁基橡胶, 如子午线轮胎、斜交轮胎、胎侧、内胎、容器衬里、药品瓶塞和机器衬垫等工业产品。溴化丁基橡胶是制造无内胎轮胎和医药用制品不可替代的原材料。

## 1 溴化丁基橡胶的生产方法

BIR 的制备方法有干混炼溴化法和溶液溴化法。干混炼溴化法是在开炼机上将 N-溴代琥珀酰亚胺、二溴二甲基乙内酰脲或活性炭吸附溴(质量分数为 0.312)与 IIR 进行热混炼而制得 BIR; 溶液溴化法是将 IIR 溶解于氯化烃溶剂, 再通入质量分数约为 0.03 的溴而制备, 该过程是连续的, 产品质量均匀稳定。BIR 中溴的质量分数最佳值为 0.017~0.022。

## 2 溴化丁基的应用研究

### 2.1 工艺要求

溴化丁基橡胶分子链上存在双键, 同时含有溴原子, 因此可以采用多种方法进行硫化, 应根据橡胶制品所要求的物理性能选择硫化体系。溴化丁基橡胶的混炼、压延和压出操作工艺与门尼粘度相同的普通丁基橡胶相似, 但由于溴化丁基橡胶硫化速度较快, 容易焦烧, 所以应该注意下列情况:

1. 炼胶温度。溴化丁基橡胶的混炼温度若超过 130℃, 有焦烧危险, 并且温度过高, 胶料容易破碎, 导致胶料加工不良。

2. 溴化丁基橡胶对模具具有腐蚀性, 所以在模压时要加以防护, 如使用高质量的模具, 并用涂层保护, 避免使用水基脱模剂以及保持高温状态, 避免模具温度反复波动等。

### 2.2 并用和共混体系

#### 2.2.1 IIR/BIR

采用 BIR/IIR 并用可以改善 IIR 的加工性能和物理性能, 同时还可以缩短 IIR 的硫化时间, 并用胶的界面粘合力较大, 并且降低了胶料粘度, 改善了加工性能。此外, 在溴化丁基橡胶中加入普通丁基橡胶也是一种降低生产成本的重要途径。

普通丁基橡胶与溴化丁基橡胶并用可以改善胶料自粘性, 工艺性能良好; 并用胶中随着溴化丁基橡胶用量的增加, 硫化速度明显加快, 并用胶的紫外吸光度与易氧化物两项指标会逐渐得到改善; 并用胶中溴化丁基含量的变化对并用胶的物理机械性能、老化性能没有太大的影响; 普通丁基橡胶与溴化丁基橡胶并用胶的硫化体系采用硫磺

硫化或吗啡啉硫化效果良好。

### 2.2.2 NR/BIR并用体系

溴化丁基橡胶能以任意比例与天然橡胶并用。溴化丁基橡胶与天然橡胶并用,硫化速度快,可提高天然橡胶的气密性,改善其耐热、耐天候老化和耐各种化学药品的性能。而天然橡胶则能提高以溴化丁基橡胶为主的胶料的粘合性能。

溴化丁基橡胶在轮胎生产中最大的用量是用在无内胎轮胎的气密层配方。有研究对溴化丁基橡胶气密层与溴化丁基橡胶天然橡胶并用气密层胶料进行了对比,结果表明,BIR与NR并用的目的是改善胶料自身的粘着性,并提高其物性,缩短其硫化时间。也有文献指出,BIR与NR掺用而不是100%采用BIR用于气密层配方还有一个原因是出于生产成本和生产工艺控制的角度考虑。但需要注意的是,由于BIR与NR共混本身在实际使用中很难达到均相,将对胶料的性能造成不利的影响,近年来的发展趋势是由BIR橡胶与NR掺用而得到基本不含油的低门尼粘度、易加工的100%BIR,以保证空气和水的透过性最低。目前气密层配方中BIR的使用随着轮胎产品的不同而不同,知名品牌的公司产品会采用100%的BIR或CIR,全钢载重无内胎子午线轮胎和高速度级别的乘用车轮胎(如V级、Z级)会采用100%的BIR或CIR,对全钢载重有内胎子午线轮胎和速度级别较低的乘用车轮胎(如S级、T级)会采用BIR橡胶与NR掺用。

### 2.2.3 EPDM/BIR并用体系

溴化丁基橡胶与三元乙丙橡胶并用,可以改变硫化速度(随着溴化丁基橡胶在并用胶中含量的增加,硫化速度急剧下降,直到溴化丁基橡胶的含量达到50%为止,随后出现相反的趋势),改善以此为基础的胶料的粘合、气密性和阻尼特性,反之,三元乙丙橡胶可以改善以溴化丁基橡胶为基础的胶料的低温脆性、耐臭氧和耐热性能。

### 2.2.4 BIR/CR并用体系

溴化丁基橡胶与氯丁橡胶并用的目的主要在于降低以溴化丁基橡胶为基础的胶料成本。溴化丁基橡胶与G型和W型氯丁橡胶一样,可以采用氧化锌或者硫黄硫化。溴化丁基橡胶与氯丁橡胶并用胶料的耐热、耐臭氧性能良好,耐压缩永久变形、耐天候老化性与氯丁橡胶相同。

### 2.2.5 BIR/NBR并用体系

在溴化丁基橡胶中并用丁腈橡胶,可以改善胶料的耐油、耐化学药品性能,提高产品的压缩永久变形性能,但物理机械性能较差。与丁腈橡胶并用,溴化丁基橡胶还可以改善丁腈橡胶的低温屈挠性、耐臭氧、耐酯和耐酮的性能,但是耐油性能和拉伸强度有所下降。

### 2.2.6 BR/BIR并用体系

顺丁橡胶与溴化丁基橡胶并用的目的,是利用溴化丁基橡胶良好的湿牵引性和顺丁橡胶较好的耐磨性以及低滚动阻力相互补充,取长补短。BR/BIR共混胶料用在胎面胶中,用白炭黑补强,因为含有溴化丁基橡胶的胎面胶料虽然具有良好的湿牵引性,但是耐磨性很差,原因之一是丁基橡胶与炭黑之间的相互作用差,而通过硅烷把橡胶与白炭黑偶联起来,就能大大改善丁基橡胶与填充剂的相互作用,得到良好的补强效果。在顺丁橡胶胎面胶料中加入白炭黑补强的溴化丁基橡胶,胎面胶的三大性能耐磨性、牵引性和滚动阻力都得到显著改善。

### 2.3 溴化丁基橡胶的再生利用

溴化丁基橡胶有很好的再生利用功能,这也是溴化丁基橡胶不同于其他橡胶的一大优势。溴化丁基橡胶的再生工艺非常简单,不需要经过高温脱硫等复杂工艺,只要经过一定的塑炼就可以使用,并且与溴化丁基橡胶的原胶混合良好。加入再生胶的溴化丁基胶料随着再生胶用量的增加,其拉伸强度会逐渐下降而伸长率会逐渐升高。但这种变化不是十分的明显,特别是再生胶加入量在15%以内,溴化丁基橡胶性能保持得很好,而且再生胶对溴化丁基的老化性能也没有太大的影响。此外,再生胶与原胶并用基本不影响产品的化学性能。

### 2.4 BIR的交联过程及机理

Scott PJ等研究了BIR和小分子模型(BPMN)的热稳定性,发现对BPMN小分子模型的推广分析与BIR的实际行为十分接近,可以应用于BIR硫化机理的研究。BIR处于硫化温度时将产生异构化,异构化的产生在很大程度上取决于体系中溴化氢的浓度,溴化氢从BIR上脱离时,BIR分子链中将形成共轭二烯结构,并伴随异构化产生。

### 3 国内外卤化丁基橡胶的供需现状及发展前景

因为目前单独、详细的溴化丁基橡胶的产量与消费量数据很难查到,所以用卤化丁基橡胶的供需现状来大体反映一下 B IIR 的市场情况。

#### 3.1 生产现状

1954年,固特里奇公司开始商业化生产溴化丁基橡胶。1961年,埃克森公司在 Baton Rouge工

厂开始生产氯化丁基橡胶。世界上只有美国埃克森公司和德国朗盛公司具有卤化丁基橡胶(H IIR)的生产技术和装置,对外不转让技术。2001年,世界卤化丁基橡胶的年生产能力为 49.5万 t,其中埃克森公司 26万 t 朗盛公司 23.5万 t。2005年,埃克森有三套、朗盛公司有两套合计 5套生产卤化丁基橡胶的装置,其所在地与生产能力见表 1。

表 1 2005年世界卤化丁基橡胶生产厂家

公司名称	所在地	年生产能力 万 t	主要产品
美国埃克森美孚化学公司	得克萨斯州贝敦	10.6	IIR, B IIR
	路易斯安那州巴吞鲁日	14.5	IIR, C IIR, B IIR
加拿大朗盛公司	安大略省萨尼亚	9.0	IIR, C IIR, B IIR
比利时朗盛公司	安特卫普	11.5	IIR, C IIR, B IIR
英国埃克森美孚化学公司	Fawley	10.5	IIR, C IIR, B IIR
日本丁基公司(埃克森与 JSR各拥有 50%)	川崎	8.0	IIR, C IIR, B IIR
	鹿岛	5.5	IIR, B IIR

#### 3.2 进口情况

目前我国尚没有卤化丁基橡胶的生产能力,所需卤化丁基橡胶全部进口。近年来我国丁基橡胶的进口量见表 2。卤化丁基橡胶的进口量增长迅速,已经赶上并超过普通丁基橡胶的进口量,以后还有更大的需求空间。

表 2 近年我国丁基橡胶进口量

	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
总进口量 万 t	2.69	3.01	3.93	4.51	5.54	8.35	9.88
IIR	2.10	2.31	2.24	2.55	3.15	4.30	4.17
H IIR	0.59	0.70	1.69	1.96	2.40	4.05	5.71

从进口来源来看,我国初级形状卤化丁基橡胶主要来自美国、法国、加拿大和英国。2004年我国从这些国家进口的初级形状卤化丁基橡胶达到 2.93万 t 约占初级形状卤化丁基橡胶总进口量 3.23万 t 的 90.8%,比 2003年的 2.69万 t 增长约 28.8%。从进口贸易方式来看,我国初级形状卤化丁基橡胶主要以进口加工贸易和一般贸易为主,2004年两者的进口量约占总进口量的 94.5%。产品主要从上海、青岛及芜湖等海关进口,进口量占总进口量的 63%。

#### 3.3 消费现状及市场前景

轮胎内胎丁基化和医药瓶塞丁基化包装推动了对丁基橡胶的需求,世界丁基橡胶需求量也从 1990年的 54万 t 增加到 2004年的 84.8万 t。近年来世界卤化丁基橡胶的消费情况见表 3。

从表 3中可以看出,世界丁基橡胶市场的总

消耗量呈稳步增长的趋势,年增长率一直在 2%左右,最近三年增幅较快,约为 5%,这主要是因为卤化丁基橡胶消费的增长拉动。卤化丁基橡胶年增长率基本为 5%。

表 3 近年卤化丁基橡胶消费情况

	1998	1999	2000	2001	2002	2003
总消费量 万 t	60.8	62.4	64.3	67.7	71.1	74.7
IIR	24.3	24.4	24.5	24.7	24.6	24.7
H IIR	36.5	38.0	40.0	43.0	46.5	50.0
H IIR所占比例 %	60.0	60.9	62.0	63.5	65.4	66.9

近年来我国卤化丁基橡胶消费量也在不断增加。2004年,我国卤化丁基橡胶的消费量为 5.68万 t 其中轮胎方面的消费量约占总消费量的 84%,医药瓶塞的消费量约占总消费量的 10.4%,其他方面的消费量约占总消费量的 5.6%。

根据国家有关部门发布的行业“十五”规划,我国轮胎工业主要发展子午线轮胎。在轮胎的结构上,轿车子午线轮胎发展宽断面系列、高速度级产品;载重车子午线轮胎重点发展无内胎全钢丝子午线轮胎,以满足未来汽车和道路升级发展的需要。轮胎行业将推广高等级轿车子午线轮胎、轻卡车子午线轮胎、低断面和无内胎全钢载重子午线轮胎生产技术。子午线轮胎的发展将会大大促进国内卤化丁基橡胶需求的增长。我国内胎丁基化(包括农用轮胎)和汽车轮胎子午化比例还很低,在今后还有很大的发展空间,预示着 IIR 和 H IIR 消费量将持续增长,其中 H IIR 的需求起主导作用。

医用胶塞丁基化是国内 H IIR 的第二大需求市场, 为保证医药安全, 国家医药主管部门规定国内所有药用胶塞一律停止使用普通天然橡胶瓶塞。医用胶塞生产厂商正在扩大丁基橡胶瓶塞生产能力, 主要是用卤化丁基橡胶, 以适应国内需要。溴化丁基橡胶由于硫化速度快、硫化效率高、硫化程度高、硫化剂用量少、可实现无硫无锌硫化等特点, 从而赋予了溴化丁基橡胶瓶塞良好的物理性能和化学性能, 使其具有良好的吸湿性, 在冷冻干燥制品中应用较好。对于低分子量的凝血酶抑制溶液, 用溴化丁基橡胶胶塞其稳定性显著提高; 同时其化学指标可控制在一个较好的范围内, 进而有力保证了与氨基酸、血液制品等大输液产品的相容性。欧美国家的丁基胶塞厂家多数采用溴化丁基橡胶, 目前我国也有一些公司全部使用溴化丁基橡胶生产胶塞。目前国内较大的生产线有 10 多条, 总生产能力达 100 亿只以上。

其他方面如胶带、胶管、粘合剂和防水卷材等对卤化丁基橡胶的需求也在逐渐增加, 预计 2010 年卤化丁基橡胶的总消费量将达到 12 万 t

### 3.4 价格走势

由于 H IIR 只有埃克森公司和朗盛公司能够生产, 所以国内市场一直被这两家公司所垄断, 其市场价格一直相当坚挺, 近几年随着市场需求量的加速增长以及石油价格的迅猛提升, 其价格增长速度加快。

初级形状的卤化丁基橡胶平均到岸价格如表 4 所示。从中可以看出, 我国卤化丁基橡胶市场进口价格自 1997 年以来一直维持在每吨 2200 美元以上, 2000 年由于国内市场需求迅速增加以及拜耳公司出口减少, 使得国内货源紧张, 价格大幅度上涨, 之后逐步攀升。

表 4 近年我国初级形状卤化丁基橡胶平均到岸价格

年份	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
吨价 美元	2217	2297	2408	2564	2466	2568	2597

以原拜耳公司生产的牌号为 2030 的溴化丁基橡胶为例, 1998 ~ 2004 年国内市场参考价格走势如图 1 所示。

## 4 存在问题与建议

### 4.1 存在问题

1. 目前我国尚不能生产溴化丁基橡胶, 完全

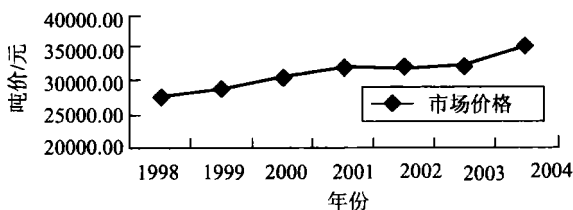


图 1 Bayer BIR2030 1998 ~ 2004 年价格走势

依赖进口, 不但价格完全被外商控制, 也会影响我国丁基橡胶产业的健康发展。

2. 产品应用范围较小。目前我国的溴化丁基橡胶绝大部分应用在轮胎行业和橡胶瓶塞, 其他方面的应用很少。

3. 应用研究太浅, 仅限于初步的基本性能研究, 没有在应用方面继续拓展。

### 4.2 发展建议

1. 尽快建成卤化丁基橡胶生产装置。国内应该尽快着手卤化丁基橡胶生产技术的准备或引进工作。目前燕山石化正在进行溴化丁基橡胶的制备技术攻关, 希望加快工作进度, 早日使我国具备卤化丁基橡胶的自主生产技术。

2. 在继续研究发展溴化丁基橡胶在轮胎和胶塞方面的应用基础上, 拓展其应用范围, 加快其在其他方面的应用。

3. 加强应用技术研究, 提高服务意识和水平, 为实现卤化丁基橡胶“市场 - 开发 - 生产 - 市场”的良性循环奠定基础。

参考文献: 略

## 双星巨型工程轮胎成功下线

日前, 双星轮胎总公司研发的 33 00 51 58PR 巨型工程无内胎轮胎成功下线, 标志着双星轮胎技术研发及生产能力实现了新突破。

该工程轮胎直径 3m 多, 自身质量达 2000kg 单胎定额负荷 61.5t 相当于 20 多条 10.00-20 斜交重载轮胎的载重量总和, 是目前双星轮胎生产的最大规格轮胎。该型号工程轮胎采用独特的胶料配方工艺、国际流行的花纹设计, 具有高载重不低速及超强的散热性能, 耐磨、耐刺扎、抓着力强, 适应复杂路况的独特优点, 适用于大型工程机械车辆及特种运输车辆。

王开良 马力