

苯乙烯类热塑性橡胶的特性及应用

韩亚东 揭伟 张彦锁 贾刚

(中外合资东莞惠隆塑胶有限公司 511781)

摘要 叙述苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物的结构和性能特点、生产现状和发展历史,介绍典型品种性能,以及典型产品性能和主要用途。

关键词 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,热塑性橡胶

苯乙烯类热塑性橡胶(又称热塑性弹性体),即苯乙烯与二烯烃的嵌段共聚物(SDS)已有30余年的生产历史,因其性能优良、用途广泛而得到迅速发展,产量居各类热塑性橡胶之首,消耗量约占热塑性橡胶消耗总量的50%。目前,世界主要国家和地区的年产量已达60多万t,正在扩建的年生产能力尚有20余万t。主要用于制鞋、粘合剂、塑料改性、沥青改性以及工业橡塑制品和玩具等。

本文主要介绍苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物的结构、性能特点、发展历史和生产现状以及典型产品的性能和主要用途。

1 结构和性能特点

苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物的大分子是由聚苯乙烯树脂段(S,硬段)与聚二烯烃橡胶段(D,软段)构成。树脂段位于分子两端,分子量约为10—15000,中间的聚二烯烃段分子量约为50—70000。聚苯乙烯链段间的作用力使其形成一些物理交联点,聚集成物理交联区域,分散于聚二烯烃相中,呈微观两相分离体系。在常温下,聚苯乙烯段起类似硫化胶的补强作用,使高分子链间不产生较大的滑动;在高温下,物理交联结构受到破坏,这些交联点的约束能力消失,聚合物呈塑性流动。当温度降低后,又重新形成交联点。苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物的这种特有结构,使其兼有橡胶和塑料的性能,成为热塑性橡胶

材料。

苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物由于具有微观两相分离结构和交联状态的可逆性,在常温下呈现硫化橡胶材料的强度、弹性和形变特性,加工时,可利用其热塑性塑料的加工特性成型。作为橡胶材料应用时有如下特点:①加工性能良好,可采用标准的热塑性塑料加工设备和工艺成型,如注射、挤出、吹塑、铸模等,配料过程少,加工成型周期短,节省能源,生产效率高;②不需硫化,加工过程简单,设备投资少;③边角料可回收再加工;④密度小,着色容易;⑤低温弹性好,不易脆化,摩擦系数与硫化胶相近,用作鞋底时抗滑性好;⑥最高使用温度受限制,形变性能一般不及硫化胶;⑦作为粘合剂和改性剂应用时相容性好、增韧性强、粘性好、成本低等。

2 生产历史及现状

苯乙烯类热塑性橡胶中,苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物SBS是主要品种,1963年由美国Phillips Petroleum(菲利浦石油)公司开发成功,商品名为Solprene。1965年美国Shell Chemical(壳牌化学)公司开发出同类产品,商品名为Kraton。此后,英国、日本、前联邦德国相继采用此技术投入工业化生产。1967年菲利浦公司又推出星型结构的Solprene。1972年壳牌化学公司开发成功饱和型SBS,商品名为Kraton G。我国的SBS生产技术由

北京燕山石油化工公司于1984年开发成功,1989年在岳阳巴陵石化公司建成年产能力为1万t的生产装置。1993年燕山石油化工公司也建成了同样规模的生产装置。由于SBS具有性能优良、加工成型简便等优点,用途不断得到扩大,市场一度呈现供不应求的局面。特别是PVC树脂价格一再上涨,使PVC类软质塑料制品在性能和价格方面均无法与SBS相比;加之工业发达国家限制PVC制品进口,使SBS在鞋类、玩具、医疗器械和包装箱等方面大有取代PVC之势,致使SBS的需求量大大增加。许多公司(特别是台

湾地区)看好这一契机,正在加紧扩大SBS的生产能力和开发性能更优的新一代产品^[1-3]。

世界主要国家和地区的苯乙烯类热塑性橡胶生产公司及年生产能力见表1。

3 主要品种及性能

苯乙烯类热塑性橡胶按软段成分可分为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS),苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)以及饱和型SBS(SEBS)和饱和型SIS(SEPS)。按大分子结构可分为线型和星型。按含油量不同可分为充

表1 苯乙烯类热塑性橡胶的生产公司和年生产能力^[4]

国家和地区	公 司	商品名	年生产能力,万t	技术来源	投产年份
美国	Shell Chemical	Kraton	17.0	本公司	1965
		Kraton G	4.5	本公司	1972
		Cariflex TR	—	—	—
		Elexar	—	—	—
比利时	Phillips Petroleum	Solprene	3.5	本公司	1968
	Petrochim	Solprene	1.0	Phillips	—
	Fina	Finaprene	6.0	—	—
西班牙	Calatrava-Empressa	—	—	Phillips	—
	Para La Industria	Solprene	0.5	—	—
	Petroquimica	—	—	—	—
日本	Japan Elastomer	Solprene T	1.2	Phillips	—
	JSR	JSR TR	2.5	本公司	1984
	电气化学	电化STR	—	—	—
	旭化成	Tufprene	0.6	Phillips	—
	—	Asaprene	—	—	—
前联邦德国	Rheinische Olefin	Cariflex TR	3.0	Shell	—
意大利	Enichem	Europrene SOLT	0.5	Phillips	1975
			2.5	燕山石化	—
法国	Shell Chimie	—	3.0	Shell	1970
墨西哥	Negromex	Salamanca	2.8	Phillips	—
澳大利亚	—	—	2.2	Phillips	—
台湾	合成橡胶	Taipol TPE	4.8	Phillips	1988
			0.9	Phillips	1995末
	奇美实业	Kibiton	5.0	本公司	1995.3
			5.0	本公司	1996
	李长荣化工	—	6.0	—	1995末
	英全化学工业	—	5.0	—	1995.7
	巴陵石油化工	—	1.0	燕山石化	1989
	—	—	2.0	燕山石化	1995末
中国	燕山石油化工	—	1.0	本公司	1993
	茂名石油化工	—	3.0	—	计划

油型和非充油型。上述各类按软段与硬段的单体比例不同及分子量不同又可分为若干牌号。

3.1 线型 SBS

典型线型 SBS 产品的性能如表 2 所示。

表 2 典型线型 SBS 产品性能

项 目	Kraton		YH	
	1101	4113	1401	1551
嵌段比(S/B),份	28/72	33/67	40/60	48/52
充油率, %	0	31	0	33
熔融指数 $MI(200^{\circ}\text{C},$ $5\text{kg}) \cdot \text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	<1	26	0.15—10	3.5—25
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.94	0.94	0.95	0.94
邵尔 A 型硬度, 度	71	46	82	60
拉伸强度, MPa	31.70	11.73	20.0	11.8
扯断伸长率, %	880	1150	500	950

3.2 星型 SBS[(SB)_nR]

典型星型 SBS 产品的性能如表 3 所示。

表 3 典型星型 SBS 产品性能

项 目	YH4402	Solprene411	Taipol TPE	
			416	475
S/B, 份	40/60	30/70	30/70	40/60
充油率, %	0	0	0	33
$MI(200^{\circ}\text{C}, 5\text{kg})$ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	0.1—5.5	0	1.2*	2.5*
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.95	0.94	0.94	0.94
邵尔 A 型硬度, 度	80	78	74	67
拉伸强度, MPa	21.6	19.3	18.0	20.0
扯断伸长率, %	550	700	800	1060

注: 条件为 $180^{\circ}\text{C}, 2.16\text{kg}$ 。

3.3 充油 SBS

线型 SBS 和星型 SBS 均可充油制成含油的 SBS, 常用的填充油为环烷油。SBS 充油后, 可改善产品的性能, 降低材料成本。典型充油 SBS 产品的性能见表 4。

3.4 饱和型 SBS 和 SIS

特种线型 SBS 和 SIS 经过适度定向加氢

表 4 典型充油 SBS 产品的性能

项 目	YH4452	Solprene		Kraton 4122	Taipol TPE 485	JSR-TR 1000
		475	478			
结构类型	星	星	星	线	星	—
充油率, %	33	33	44	35	31	50
S/B, 份	40/60	40/60	40/60	48/52	32/68	40/60
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.94	0.94	0.93	0.95	0.93	0.94
邵尔 A 型硬度, 度	55	67	48	62	56	—
$MI(200^{\circ}\text{C}, 5\text{kg}) \cdot \text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	0.5—10.0	5	35	16	4.0 ¹⁾	1.5 ²⁾
拉伸强度, MPa	13.7	18.6	13.8	15.5	14.0	16.7
扯断伸长率, %	900	1000	1300	1150	1080	760

注: 1) 180°C ; 2) $190^{\circ}\text{C}, 2.16\text{kg}$ 。

使分子中的聚丁二烯链段和聚异戊二烯链段中的双键饱和, 分别氢化成聚乙烯(E), 聚丁烯(B)链段和聚乙烯(E)、聚丙烯(P)链段, 便制得饱和型 SBS (简称为 SEBS) 和饱和型 SIS (简称为 SEPS)。典型 SEBS 产品的性能见表 5。SEBS 具有较好的耐老化性、耐候性及耐热性, 适合于制做密封材料、鞋底、管材、板材等橡胶制品, 还可用作粘合剂、涂料、增稠剂等。

3.5 α -甲基苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物 (α -MS-B- α -MS)

以 α -甲基苯乙烯代替苯乙烯依制法不

表 5 典型 SEBS 产品性能^[4]

项 目	Solprene512	Kraton G	
		1650	1652
S/B, 份	30/70	30/70	30/70
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.91	0.91	0.91
$MI(190^{\circ}\text{C}, 2.16\text{kg})$ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	0.3	0	2.5
邵尔 A 型硬度, 度	85	72	77
拉伸强度, MPa	29.7	25.5	26.6
300%定伸应力, MPa	5.04	3.80	5.52
扯断伸长率, %	540	560	520

同可制得线型和星型结构的 α -MS-B- α -MS。它的玻璃化温度比 SBS 高, 耐热性好, 使用温度范围宽, 适用于制作要求耐热性优良的

制品。 α -MS-B- α -MS 与 SBS 和 SIS 的性能比较见表 6。

表 6 SBS 和 SIS 与 α -MS-B- α -MS 性能比较^[4]

项 目	SBS			SIS			α -MS-B- α -MS	
苯乙烯含量,重量%	30	52	80	17	25	50	35	34
$MI(190^{\circ}C, 2.16kg), g \cdot (10min)^{-1}$	64	75	5	73	14	100	38.4	39.6
拉伸强度,MPa	31.7	30.9	26.8	30.0	38.4	23.4	22.6	28.2
扯断伸长率,%	885	615	10	1350	1050	830	870	720
扯断永久变形,%	26	100	2	14	7	144	48	19
回弹值,%	61	39	46	69	54	37	50	42

4 应用

苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物可以单独使用,也可以与其它树脂和橡胶并用,以改进其共混料的性能或开发新材料。主要用途是制做鞋底、粘合剂、塑料改性剂、沥青改性剂及其它工业制品。部分制品的性能如表 7 所示。

4.1 制鞋

SBS 作为制鞋材料在成本、加工工艺及性能上较橡胶和 PVC 有较大优势(见表 8)。SBS 可以直接注射成鞋底,也可注射成大底,广泛用于制做运动鞋、皮鞋、轻便鞋等休闲鞋。SBS 制鞋的工艺过程一般为:配料→混料

→造粒→成型。配料是以 SBS 为主料,配以树脂、软化剂、填充剂和添加剂。成型工艺主要以注射和模压为主。

4.2 粘合剂

SBS 的化学组成及结构特点使其兼有塑料和橡胶两种材料性能,是十分适合做粘合剂的高分子材料。用于制造粘合剂的 SBS 消耗量约为 35%,可以制成溶剂型覆膜胶和压敏胶、无溶剂型热熔胶和压敏胶以及建筑装修胶等,具有制法简便、成本低廉、性能可调、粘接性能好等优点。

4.3 塑料改性剂

SBS 由于与大多数聚合物具有极好的相

表 7 SBS 的部分制品性能

用 途	密度, $Mg \cdot m^{-3}$	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	邵尔 A 型硬度, 度	特 点
鞋类					
拖鞋	1.10	6.8	410	81	价格低,容易制造,
鞋底	1.02	6.4	450	67	柔软性好,防滑及
泥地鞋	1.02	6.0	480	59	耐磨性好
一般挤出制品					
覆盖品	1.68	5.3	210	86	容易挤出
全胶鞋	1.02	20.3	960	59	高弹性
水管	1.26	7.7	800	65	低温耐屈挠性好
垫片	1.27	14.2	910	69	密封性好
乳管	1.26	11.0	1040	49	纯度高,易处理
一般模压制品					
柔软性玩具	1.00	5.7	870	46	柔软,易着色
蛙鞋	0.98	12.6	780	76	柔软,防水性好
拐杖鞋	0.99	7.4	630	48	防滑,耐磨
高尔夫球杆把	0.98	8.8	880	62	摩擦系数大
其它制品					
医用管件	0.93	6.3—13.3	800—1300	45—55	高纯度,透明
汽车零件	1.16	14.0	900	84	耐冲击及耐候性好

表 8 SBS 和 PVC 与橡胶制做
鞋底的特点比较

项 目	橡胶底	PVC 底	SBS 底
加工过程	复杂	简单	简单
生产率	低	高	高
成本	高	高	低
弹性	好	差	好
防滑性	好	差	好
耐磨性	好	差	良
染色性	差	好	好
耐寒性	好	差	好
密度	大	大	小

容性,并且具有橡胶的回弹性、较高的拉伸强度、优越的耐低温性和塑料成型加工性能,已广泛应用于塑料改性。它可使聚苯乙烯(PS)、PP、PE、PVC、聚酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等塑料的抗冲击性、耐撕裂性、回弹性和耐屈挠性等性能得到明显改进。

4.4 沥青改性剂

沥青遇冷易脆、遇热流淌的缺点限制了其应用范围。加入 SBS 后,可以提高沥青的软化温度,改善低温脆化性能,降低对温度的敏感性,提高韧性、强度、回弹性、抗冲击性和耐久性等。改性后的沥青更适宜制做油毡、铺筑路面和制造防水涂料。

参考文献

- 1 Lee Chang Yung plans TPE plant. Asian Plastics News, 1994; (9/10): 4
- 2 张美玲. 原料价格窜升, 底厂叫苦连天. Taiwan Footwear News. 1994; (9): 30—33
- 3 张美玲. 大底厂受惠, 益鸿改向奇美购买 TPE. Taiwan Footwear News, 1994; (6): 64—65
- 4 刘大华等. 合成橡胶手册. 第一版, 北京: 化学工业出版社, 1991: 823—853

收稿日期 1995-06-20

耐超高温混炼胶出售

本公司提供下列混炼胶及模具, 欢迎试用:

1. 耐 350℃ 高温硅橡胶混炼胶(详见《橡胶工业》1995 年第 10 期);
2. 耐 200—250℃ 水蒸汽的混炼胶;
3. 耐 -100℃ 的低温混炼胶;
4. 出售撕边“O”形圈群模, 每副 300 元(详见《橡胶工业》1996 年第 1 期);
5. 通用型硅橡胶混炼胶 37000 元·t⁻¹。

宁波昌泰橡胶技贸有限公司

地址 浙江省宁波市四横街 17 号 邮政编码 315020 传真 0574-7309054

联系人 欧世渊 电话 0574-7675711 BP 0574-7366744-10400