

溶聚丁苯橡胶的开发与应用

汪多仁

(吉化公司石井沟联合化工厂 吉林 132105)

在国外,由于高性能轮胎的发展以及汽车燃料法规的严格限制,要求轮胎生产者必须使用具有低滚动阻力、高抗湿滑性和耐磨耗的溶聚丁苯橡胶,因此,尽管目前SSBR的生产成本比BR高出约17%,但SSBR已越来越多的用在轮胎上。1992年,美国、西欧和日本溶聚丁苯橡胶总消耗量的比例分别占15%、22%和20%。2000年,美国SSBR的使用比例已增加到22%,而西欧和日本的比例将增加到30%。

1 理化性能

溶聚丁苯橡胶是集耐低温性能、低滚动阻力和高抓着性能于一体,集合了各种橡胶的优点,弥补了其他橡胶的不足。具有无色透明,无污染,不含凝胶,玻璃化温度低,不冷流的特点。压出收缩率小,表面光滑,尺寸稳定,混炼功率低,生热小,加工中无需特殊助剂和设备;硫化胶物理机械性能好,撕裂强度高、耐磨耗、生热小,与NR并用有良好的相容性,配合剂分散均匀;用于轮胎时滚动阻力小,抗湿滑性能好。SIBR的动态力学性能和物理机械性能优异,门尼粘度为70~90,拉伸强度为16~20MPa,扯断伸长率为450%~600%,邵尔A型硬度为70~90。

2 工艺开发

高苯橡胶的合成方法有3种,即最早使用的SBR1502与高苯树脂机械共混法,以及目前广泛采用的SBR 1502乳液与高苯树脂乳液共凝聚法和一步直接合成法。

具有代表性的锡偶联溶液丁苯橡胶是日本JSR公司与普利司通公司开发的,其乙烯基结构含量为40%~70%,结合苯乙烯量为10%~

23%。与乳液丁苯橡胶相比,其滚动阻力减少近30%;抗湿滑性和耐磨性提高3%和10%,用其生产的轮胎可节能3.6%~6.2%。

其进一步发展与改进的工艺,可使共聚物的湿牵引性能和冰上牵引性能、滚动阻力、断裂强度等性能达到最佳化。即用更复杂的路易氏碱(如多醚类或多叔胺类)制备高乙烯基结构的溶液丁苯橡胶,以保证形成无规结构和提高乙烯基结构含量(可高达70%)。典型的路易氏碱为乙二醇二甲醚和二甲氧基甲基四氢呋喃。

目前偶联技术还在不断的发展,不仅可以对同一种活性聚合物进行偶联,也可以对不同活性聚合物进行偶联,即通过高分子设计手段先制得结构与组成各不相同的活性多段聚合物,然后将不同的活性聚合物进行偶联。这两种结构不同的活性聚合物链段可以是无规的,也可以是渐变的或嵌段的,并且在硫化胶中互不相容。

溶液丁苯橡胶轮胎胎面减少滞后损失的一种有效方法就是使聚合物带有卤化锡的活性终端。将部分Sn原子结合到引发剂上,就可以使每一个聚合物链都含有一个Sn基团,而且仍然可以留一部分活性链端与其它终止剂基团反应,这对改进聚合物性能必将有重要作用。

胶料组合物改性是指在制备胶料过程中进行改性的技术,包括用环戊二烯树脂改性溶液丁苯橡胶胶料的技术,可改进载重胎胶料的耐裂口增长性能。用芳烃氧化物为改性剂对未硫化的、并带有3%~5%不饱和碳键的溶液丁苯橡胶进行二次反应器改性的技术。用烷氧基硅烷作为改性剂并用氧化硅补强以改善橡胶耐磨性、降低滚动阻力和提高机械性能的技术。

溶液聚合橡胶的特点是纯洁、非橡胶组分含

量低、无剩余单体。其所用苯乙烯的含量,以嵌段形式按统计规律分布的苯乙烯链节的比例、共聚物的分子量和二烯部分的微观结构都可以在很宽的范围内变化。从而为拓宽新型聚合物的应用范围提供了极大的可能性。俄罗斯已工业化生产了许多锂基聚合物,在各生产部门获得了广泛的应用,产量最大的是溶聚丁苯橡胶,该共聚物中苯乙烯总含量占 18%、25%和 65%(质量份)。

精密的聚合物技术,是低油耗轮胎用橡胶的重要的聚合物设计技术。这项技术不仅仅可以控制乙烯基量,而且也可对顺式、反式结构的含量进行控制。可通过开发能够控制分子排列顺序的精密聚合催化剂,以谋求得到高功能化的聚合物。

近年,大分子活性链的支化扩链与端基官能团改性技术已成为提高 SSBR 综合性能的有效手段。SSBR 分子链中引入某些极性基团后,强化了橡胶与活性填料的亲和力,降低了炭黑等填料在胶料中自行集聚的 Payne 效应,从而改善了橡胶的滞后损失性,降低了轮胎的滚动阻力。同时,在相同结合苯乙烯含量下,SSBR 的玻璃化温度 T_g 随 1,2-结构含量的改变而在一定范围内变化,1,2-结构含量增加, T_g 有所提高。

SSBR 不同结构单元的含量均会影响其综合性能,尤其是 1,2-聚丁二烯和 3,4-聚异戊二烯结构的含量,必须进行严格控制。为使均嵌聚丁二烯或聚异戊二烯具有优异的低温性,要求 1,2-聚丁二烯结构和 3,4-聚异戊二烯结构含量低,一般情况下不超过 15%,为使共聚嵌段聚丁二烯或聚异戊二烯具有优异抓着性能,要求 1,2-聚丁二烯和 3,4-聚异戊二烯结构含量高,一般情况下为 70%~90%。

SIBR 聚合体系中各组分的含量通常为:苯乙烯(St)0%~40%,异戊二烯(Ip)15%~25%,丁二烯(Bd)40%~70%。根据其序列可分为线型无规型、星型无规型、线型嵌段型、星型嵌段型 4 种。目前,国内外 SIBR 的合成橡胶是以烷基锂为引发剂,采用可进行分子设计、能控制聚合物化学组成和微观结构的负离子聚合技术进行研制开发和生产,聚合方法有间歇聚合法、连续聚合法和条件渐变法 3 种。合成 SIBR 所用引发调节体系一般为正丁基锂-三嗪磷氧化物,橡胶的结构特征是具有多个玻璃化转变温度。

3 发展概况

随着活性负离子聚合技术的发展,美国菲利浦公司于 1964 年首先实现了 SSBR 的工业化生产。SSBR 的链规整性较好,产品的回弹性、生热、耐磨性及滞后损失性能均优于乳聚丁苯橡胶,但其加工性能及抗湿滑性能不佳,从而限制了它的应用。

20 世纪 80 年代初投产的第二代 SSBR,通过包括偶联在内的链端改性以及合理调节苯乙烯与乙烯基链节含量及其序列分布,兼顾了橡胶的低滚动阻力和高抗湿滑性,从而更全面地适应了轮胎的节能和安全需求。代表性产品有美国壳牌公司的 CariflexS-1215、日本合成橡胶公司 SL 系列锡偶联型 SSBR 和日本瑞翁公司的 NS 系列 SSBR 等。壳牌公司专利技术的特点是大分子链端有陡变的苯乙烯链节分布,偶联剂则可能采用己二酸二乙酯。合成橡胶公司产品的特点是在活性链端为丁二烯基锂的情况下进行锡偶联反应。瑞翁公司则将活性聚合物末端用含氨基的二苯甲酮类化合物改性,从而使硫化胶的回弹性显著提高,同时又无损于橡胶的抗湿滑性。

第三代 SSBR 应被视作一个广义概念,其本质是运用集成橡胶的理念,通过分子设计和链结构的优化组合,最大限度地提高了橡胶的综合性能。目前第三代 SSBR 有:(1)在大分子链中引入异戊二烯链段制成的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶(SIBR);(2)含有渐变式序列结构分布的嵌段型 SSBR。

1985 年德国休斯公司首先开发成功并实现 SIBR 半工业化生产,产品牌号为 Vestogral。1990 年美国固特异轮胎橡胶公司开始研究 SIBR,翌年投入试生产,已用于“Peugeot 605”豪华轿车轮胎上。俄罗斯的合成橡胶科学研究所、日本的横滨橡胶株式会社等都着手这一方面的研究,目前西欧轮胎市场也正在试用该产品。它们的聚合体系及合成方法各不相同,制得的 SIBR 在组配、结构和性能上也存在着差异。可以说,SSBR 的发展还是相当快的。该产品前途广阔。

目前,全球 SSBR 的年生产能力已超过 60 万 t,约占 SBR 总生产能力的 15%。2000 年 SSBR 在合成橡胶中的消费比例将达到 15%~20%,其中北美、西欧和日本更高一些。SSBR 的生产工艺

大多为间歇式,唯有日本 Asahi 公司和德国拜尔公司有连续法生产装置,其生产能力仅占 SSBR 生产能力的 10%。

我国燕山石化公司和茂名石化公司的溶聚丁苯橡胶装置基本上是属于第一代和第二代之产品或者属于第一代产品。

4 应用拓展

4.1 汽车制造

随着我国汽车制造业和高速公路的发展,轮胎必然向安全、节能、舒适、高质量发展,合成橡胶的使用比例也逐年增加。

溶聚丁苯橡胶是乳聚丁苯橡胶(ESBR)和聚丁二烯橡胶(BR)之间的优秀橡胶品种,与 ESBR 相比有不含凝胶、耐磨耗、耐低温、生热低、滚动阻力小的优点,与 BR 相比有不冷流、拉伸强度高、耐撕裂、抗湿滑性能好等优点。在加工工艺上有混炼胶收缩小、压出表面光滑、流动性好、花纹清晰、色彩鲜艳等 ESBR 及 BR 不具备的特有性质。因此,SSBR 作为优秀通用合成橡胶品种被广泛用于轮胎等橡胶制品中。

溶聚丁苯橡胶有不同型号产品,例如 F1204 为四臂星型无规结构、分子量大、分子量分布窄、支化度低。耐磨性好,滞后现象得以改善,成品胶的耐磨性、耐寒性、生热性、永久变形等性能都优于乳聚丁苯橡胶;而物理性能如拉伸强度、撕裂强度、抗裂口性以及对接路面的抓着力等方面都优于顺丁橡胶。能适应现代轮胎抗湿滑性高、滚动阻力低的性能要求,是制作轮胎的优良品种。

胎面胶是轮胎的重要组成部分。轮胎滚动阻力造成的能量损失约占能量总损失的 14.8%,而滚动阻力构成中胎面部位所占能耗比例最大,以 165SR 轿车轮胎为例,其值为 49%,所以,改善胎面胶料性能对降低滚动阻力,进而减少能耗是最为有效的。另外,显而易见胎面对轮胎牵引性和磨耗性关系重大。

目前普遍采用的橡胶共混虽然简便易行,但只能使胶料达到宏观均一相,存在严重微观相分离,影响胶料硫化,使各种橡胶原有优势不能充分发挥,因而限制了橡胶整体性能的提高,而用分子设计技术研制新型橡胶以提高轮胎性能则可从根本上解决这个问题。SSBR 具有的结构单元,既

克服了橡胶共混的不利因素,以可以将不同橡胶的优点集成起来,这就是集成橡胶的基本思想。

SSBR 的性能主要由结合苯乙烯及丁二烯微观结构等因素决定,SSBR 中结合苯乙烯增加,有利于改善加工行为、抗湿滑性和牵引性,但会降低耐磨性,在相同 1,2-结构时,玻璃化温度 T_g 随结合苯乙烯增多而呈线性提高,而 T_g 的提高,有利于提高胶料的拉伸强度。苯乙烯嵌段量增加有损于橡胶的强度、弹性,苯乙烯嵌段越多,其滚动阻力越大。分子量级分少(即分布窄),滞后损失少,橡胶的滚动阻力小,还有利于耐磨性,但加工性能较差;同时,由于分子量分布窄,在与更高的无机填料和填充油混合时,不会使胶料的物理机械性能明显下降。

SSBR 为 SnCl_4 偶联产物,末端为聚丁二烯基与 SnCl_4 偶联,因此具有更低的滚动阻力和更高的拉伸强度,最适于做轮胎。SSBR 发生偶联后,相对分子量分布加宽,不仅改善了加工行为,同时还有滚动阻力低,抗湿滑性及牵引性好等特点,可用于制作全天候轮胎。

溶聚丁苯胶胶料的挤出温度低,加工混炼功率低,生热挤出膨胀率、收缩率小,表面光滑,尺寸稳定性好,胎面重量、尺寸均在工艺控制指标范围的下限。胶料的压缩温度低,压缩永久变形小,老化前后磨耗小。成品胎耐久性能达国家 A 级标准。SSBR 用于自行车胎时,耐磨耗、耐刺扎、耐老化,弹性好,可制成浅色和彩色外胎。

第三代 SSBR(SIBR)是一种新型的胎面用胶,它的显著特点是分子链由多种链段结构组成,柔性高的链段可使橡胶具有优异的耐低温性能。这种胶无须共混,直接硫化后便可制得综合性能优异的轮胎胎面,另外它与其他通用橡胶共混性能良好,与各种配合剂混合效果也很好,因而亦可通过共混来制备性能优良、价格合适的高性能轮胎。

对于高性能的低滚动阻力轮胎,虽然通过结构设计及胶料配方的改进也可使性能所改善,但轮胎生产者发现对于生产这种高性能轮胎没有任何其它橡胶(包括 ESBR)能够代替 SSBR,因而 SSBR 在轮胎上的使用比例增加是大势所趋。

4.2 粘度指数和剪切强度改进剂

(下转第 10 页)

工艺的改进,常温粉碎方法完全能够生产 80~200 目的系列胶粉,以满足各种用途的需要。低温粉碎冷冻介质的消耗势必会增加胶粉的生产成本,低温条件对设备的材质要求和制造工艺更加苛刻,并且产品虽然细度上能满足要求,但胶粉光滑的表面状态并不能给使用带来更多益处。常温粉碎法生产的胶粉胶粒表面的毛刺状态和比较大的比表面积,有利于胶粉和其它材料的共混结合。因此,常温机械粉碎方法仍将是胶粉生产的主导方法,并且其产量在胶粉的总产量中也将占主导地位。

3 胶粉的活化改性是拓宽胶粉应用的重要途径

胶粉的改性,不仅可以大幅度提高掺用量,改善其与基质材料的相容性,而且胶料的拉伸性能、疲劳生热、抗撕裂性能、耐磨性能、动态疲劳性能都有提高,且改善了胶料的加工性能,降低了生产成本,拓展了胶粉替代橡胶的应用范围。同样,胶粉的活化改性对胶粉和热塑性树脂的共混、胶粉改性沥青也都起到良好的作用,提高了共混物的使用性能。

胶粉活化改性的方法很多,活化改性所采用的原料、设备都不相同,效果也不一样,应当根据各种制品的实际使用要求选择合适的活化改性方法。譬如,作为橡胶加工的应用,采用机械力化学方法是最佳的选择;接枝改性和聚合物涂层方法,对于胶粉和热塑性树脂共混效果不错;而作为沥青改性,采用脱硫改性的方法会起到很好的应用

效果。不能因为有了微细胶粉的产品,就放弃了活化改性的研究,活化改性将赋予胶粉新的功能,有利于拓宽胶粉的应用,提高胶粉的品质和档次。

4 国家政策的扶持和部门的协调是推进合成橡胶回收利用的必要条件

废旧橡胶的回收利用是环境保护和资源综合利用的新兴产业,其发展需要多方面的支持。国家政策上的支持是促进行业发展的重要保证,按照“谁污染,谁治理”的方针,对于橡胶制品(主要是轮胎),采取从源头做起,收取废旧轮胎的污染处理费,用于废旧轮胎的回收处理,这是一件大好事。认真细致地做好这一工作,建立废旧橡胶管理体系,这将在组织结构上予以保证。管理基金的建立,将有助于开发废旧橡胶利用的新技术、新设备及开拓新的应用领域。

废旧橡胶的回收利用还存在部门协调的问题。废旧橡胶的回收是环境保护、物资回收方面的事,废旧橡胶的处理是化工行业的事,而胶粉的利用,有的涉及建筑材料部门,有的涉及交通建设部门,部门之间的协调是一个系统工程,需要各部门之间的互相配合,协调发展。

中国的废旧橡胶特别是废旧轮胎,目前尚未达到泛滥成灾的局面,但是随着中国汽车工业的发展,不久的将来废旧轮胎将会大量涌现,这将给中国废旧橡胶回收利用提供新的商机,中国合成橡胶回收利用产业前景广阔。

(上接第 5 页)

矿油的粘度随温度变化很大,要得到粘度指数更高的油品,必须加入粘度指数改进剂。在润滑油中,SIBR 在不同温度下呈现不同的形态:低温时,长链分子收缩,对矿油的粘度影响不大;在较高温度时,线团伸展,使润滑油的内摩擦不致因温度升高而很快下降,起到改进粘度指数的作用。另外,SIBR 可以吸附在低温析出的石蜡晶体表面,抑制油品内空间结构的形成,保持油品的流动,在润滑油中作降凝剂使用。

5 市场展望

目前,我国还没有使用和生产 SIBR。溶聚丁苯橡胶在我国还处于开拓市场阶段,在轮胎中尚未正式使用。随着汽车工业的发展,特别是轿车工业的迅速发展,对轮胎的要求随之也就会更加严格,对兼有低滚动阻力和高抗湿滑性与耐磨性的第三代溶聚丁苯橡胶在轮胎制造中的需求量将进一步增加。因此,溶聚丁苯橡胶将会随着轮胎业的快速发展而极具开发前途。

参考文献:略