

日本 BR, SSBR 和 TPE 的化学改性技术

Iwakazu Hattori, Hiroshi Takino, Yoichiro Hibiya

(日本橡胶顾问公司, 东京 日本 105-0001)

1997年12月《联合国气候变化框架公约》第3次会议制订了《京都议定书》。众所周知,全球气候反常的原因之一是由于二氧化碳和甲烷等温室气体排放量的增大。《京都议定书》要求,工业化国家在2008—2012年间温室气体排放量要比1990年减小一定比例,例如要求日本二氧化碳排放量减小6%,欧盟减小8%。

尽管《京都议定书》规定的二氧化碳减排量对改善全球环境的作用仍受到质疑,但目前,不仅在《联合国气候变化框架公约》会议上,而且在联合国安理会和峰会以及亚太经合组织等的国际会议中也在严肃地商讨比《京都议定书》覆盖面更大的二氧化碳减排计划。

在橡胶工业中,降低轮胎滚动阻力、使用轻量化材料、加强废旧橡胶再生能力、推广生物燃料、开发生物材料相关技术等都是与此相关的重要议题。为使消费者更容易了解,2010年日本轮胎制造商开始实施非强制性的轮胎标签制度,该制度将轮胎滚动阻力分为AAA,AA,A,B,C五个等级,湿抓着力分为a,b,c,d四个等级。按轮胎标签制度分级的日本在售轮胎类型如表1所示。制备AAA和AA等级低油耗轮胎的基本技术包括采用末端化学改性的溶聚丁苯橡胶(SSBR)、炭黑高分散技术以及引入白炭黑,但技术细节未公开。

1 改性技术发展趋势

以下介绍取得工业化进展的SSBR化学改性或工业化技术。后面还将介绍SSBR、用其相似工艺制备的热塑性弹性体(TPE)氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)以及顺丁橡胶(BR)的基本改性技术。

这些二烯聚合物的发展趋势如图1所示。其中SBS和SIBS分别为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

2 化学改性技术

2.1 SSBR

轮胎是橡胶最大的应用领域,对全球气候变暖有重要的影响。由于日本、欧洲和美国严格的燃油消耗法规频频出台,促进了细粒子炭黑补强和分散的研究,目的是使轮胎同时获得低滚动阻力和高抗湿滑性。从19世纪70年代后期出现石油危机以来,降低燃油消耗已经成为轮胎研发的主流方向。19世纪80年代,分子链两端改性的SSBR成为合成橡胶研究的焦点。在1990年前后,SSBR仍是轮胎研究的重点材料,但研究的重心则转移到白炭黑上。尽管白炭黑在成本和加工性能等方面不具有优势,但与炭黑胶料相比,白炭黑胶料具有更低的滚动阻力和良好的抗湿滑性。作为补强填料,白炭黑和炭黑都要求更佳的补强性能,20世纪早期开发出了一一种性能优异的SSBR。Morikaw等研究了几种类型的SSBR,这些产品的制备工艺是在聚合引发和链终止阶段在SSBR分子链两端引入与白炭黑高相容性的官能团。据报道,将伯氨基和烷氧基甲硅烷基引入SSBR分子链末端,白炭黑和炭黑与橡胶的结合力将增大,与轮胎滚动阻力相关的室温时的 $\tan\delta$ 以及耐磨性能也得以改善。Hayashi等通过改变单体的用量和加入次数,研究了引入1,1-二苯基亚乙基衍生物的聚合反应,提出了一种不仅能将官能团引入SSBR分子链一端或两端,而且能引入链中任意位置的方法。

表 1 按日本轮胎标签制度分级的轮胎类型

类 型	规 格	滚动阻力 等级	抗湿滑性 等级	填料和聚合物
固特异				
Efficient Grip	185/65R15 88H~205/60R16 92H	A	b	白炭黑, 特种橡胶
邓禄普				
ENASAVE	185/65R15 88H~195/55R16	AA	b	白炭黑, 环氧化天然橡胶 (ENR)
ENASAVE RV503	175/65R14 82H~225/45R19	A	c	改性 SBR
ENASAVE EC202	145/65R13 69S~215/55R17 94V	A	c	多元改性 SBR
普利司通				
ECOPIA EP100S	185/65R15 88H 和 195/65R15 91H(2 个规格)	AAA	c	炭黑, 改性 SBR(纳米技术)
ECOPIA EP100	155/65R13 73H~225/45R18 91W	AA~A	c	炭黑, 改性 SBR
ECOPIA EX10	155/65R13 73S~245/45R19 98W	AA~A	b	白炭黑, 改性 SBR
横滨				
BluEarth AE-01	145/80R13 75S~215/60R16 95H	A	c	白炭黑, 大相对重均分子质量($\bar{M}_w$)SBR
DNA Earth-1	155/65R13 73S~245/35R20 95W	A	b~c	白炭黑, 改性 SBR 和 ENR
米其林				
Primacy LC	195/60R15 88V~245/45R19 98Y	A	c	全白炭黑
ENERGY SAVER	185/55R14 80H~215/60R16 99H XL	A	c	全白炭黑
东洋轮胎				
SUPER ECO WALKER	195/65R15 91H(1 个规格)	AAA	c	白炭黑, 超活性 SBR
ECO WALKER	155/65R13 73S~215/55R17 94V	A	c~d	炭黑和白炭黑, 改性 SBR

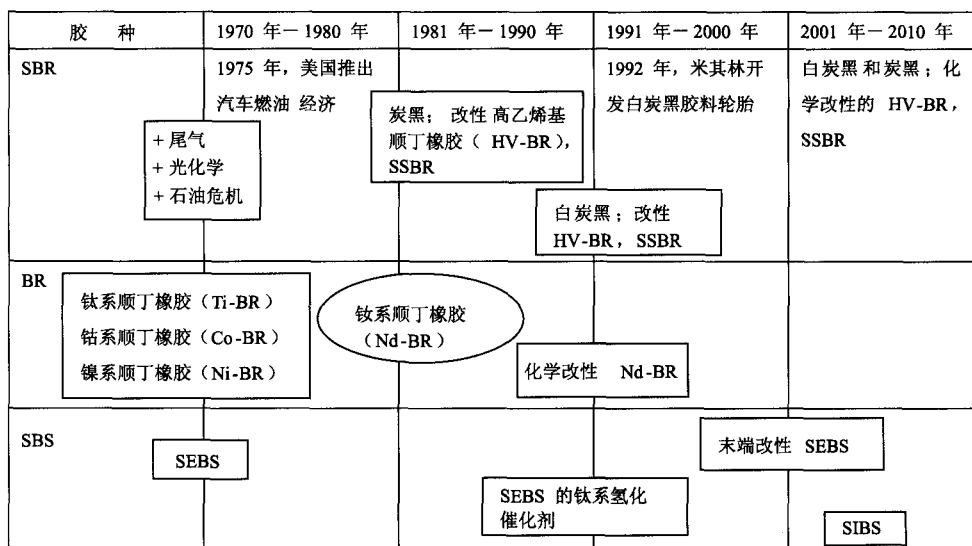


图 1 二烯聚合物技术发展趋势

2.2 BR

与 SSBR 不同, 长期以来人们都认为生产高顺式 BR 的过渡金属催化剂没有聚合活性且不能

对高顺式 BR 进行链末端改性。然而, 当分析具有准活性特征的 Nd-BR 的聚合反应时, 科学家发现对高顺式 BR 链末端改性也是可行的,

Tadaki 曾报道了该技术在 BR 工业化中的应用。这种改性 BR 的加工性能和耐磨性能得到了改善。

2.3 SEBS

SEBS 的耐热性、耐候性和再生能力优异,常用于聚烯烃改性,目前已在汽车配件方面得到广泛应用。

由于 SEBS 对聚酰胺和聚酯等极性聚合物没有改性作用,因此人们通过自由基聚合将马来酸酐引入 SEBS 的侧链形成官能团,这样 SEBS 与聚酰胺的相容性得以改善。但由于副反应产生的

官能团和分子交联量难以控制,改性后材料的流动性变得很差。改性 SEBS 的制备流程为先制备 SBS,再将羧基、烷基氨基和羟基等官能团引入链末端,然后氢化。目前已有将改性 SEBS 用于聚乳酸和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)以及粘土纳米复合材料改性的报道。尽管细节不详,据称已开发出性能优异的 PET/聚丙烯(PP)改性 SEBS 增容剂。

(北京橡胶工业研究设计院 曾 季译自
“International Rubber Conference &
Exhibition 2010”,P445~448)

行业动态

金宇公司绿色轮胎节能环保制造关键技术 获省立项扶持

山东金宇轮胎有限公司与青岛科技大学联合开发的绿色轮胎节能环保制造关键技术获得了 300 万元的“山东省自主创新成果转化重大专项项目”立项扶持资金。

通过该项目的实施,公司掌握了绿色轮胎节能环保制造关键技术,实现橡胶低温连续混炼技术、轮胎生产用蒸汽与冷凝水回收利用技术、溶聚丁苯橡胶应用技术等多项国内领先的具有自主知

识产权的绿色轮胎节能环保制造关键技术的产业化,并配置国际先进的橡胶低温连续混炼生产线、蒸汽余热与冷凝水回收利用装置、轮胎信息化制造生产线等绿色轮胎节能环保制造生产条件。

该项目的顺利实施,将有效提高公司的制造技术水平、装备技术水平和轮胎产品的国际竞争力,对于带动本地区轮胎企业的工艺改进和产品升级起到积极的推动作用。 陈桂林

山东银宝轮胎集团坚持走技术创新之路

山东银宝轮胎集团以持续为客户创造更大效益为指导思想,坚持走技术创新之路,积极开发拥有自主知识产权的新产品、新技术,有效推动品牌战略的实施。自 2009 年以来,银宝轮胎集团共获国家专利 32 项,其中包括发明专利 3 项、实用新型专利 22 项和外观设计专利 5 项。有 5 项科技成果被列入山东省技术创新重点项目计划,3 项科技成果通过中国石油和化学工业协会、山东省科技厅组织的科技成果鉴定,3 项科技成果通过

山东省经济和信息委员会新产品新技术鉴定。近日,银宝轮胎集团又获得 1 项实用新型专利和 1 项外观设计专利,为集团科技创新注入了新的动力。

为推进专利技术向经营成果转化,突出强化科技创新能力,集团成立潍坊市级企业技术研究中心和工程技术研发中心,致力于高、精、尖轮胎产品的研发,集中优势力量走科技化道路,满足国内外客户对高科技含量产品的需求。 清 风