橡胶材料的技术发展及应用(一)

李汉堂

(曙光橡胶工业研究设计院, 广西 桂林 541004)

摘要 按照用户的要求设计弹性体的基本结构或对弹性体进行化学改性, 这也许是现代化学工业潜力最大的技术之一。橡胶工业与这种技术的发展关系最为密切。随着橡胶工业的发展, 高性能橡胶材料也在不断地发展。笔者对橡胶材料的发展和应用作了简要的介绍。

关键词: 橡胶材料; 天然橡胶; 合成橡胶; 发展; 应用

1 天然橡胶

天然橡胶(NR)是非极性橡胶, 虽然本身具有优良的电性能, 但在非极性溶剂中易溶胀, 其耐油、耐有机溶剂性能差。NR分子中含有不饱和双键, 其耐热氧化、耐臭氧老化和抗紫外线性能都较差, 限制了它在一些特殊场合的应用。但NR通过改性可大大扩展其应用范围。

1.1 天然橡胶的改性

1.1.1 环氧化天然橡胶

环氧化天然橡胶(ENR)是天然橡胶经化学改性制得的特种天然橡胶。与NR相比, ENR具有完全不同的粘弹性和热力学性能, 如具有优良的气密性能、粘合性能、耐湿滑性能和良好的耐油性能。

ENR可与极性填充剂(如白炭黑)强烈结合。在无填充剂时, ENR硫化胶仍能保持NR所具有的高模量和拉伸强度。ENR 50具有良好的耐油性能和阻尼性能, 湿路面抓着性能优于充油丁苯橡胶(OESBR)。用于轮胎胎面胶时, 在没有偶联剂的情况下, ENR与白炭黑强的相互作用是提高低滚动阻力和湿路面抓着力综合性能的重要因素, ENR25与白炭黑/炭黑填充剂混合可获得最佳的耐磨性能。

另外, ENR的玻璃化温度(T_g)随环氧化程度的增加而呈线性提高, 这对于并用ENR来改善胎面胶的综合性能具有重要意义。Terakawak等人研究了六亚甲基二胺(HMDA)/ENR25/炭黑体

系。研究的结果表明: 在ENR胶料中加入HMDA可改善其机械性能, 提高弹性模量, 70℃的tan δ 明显减小, 而低温时的tan δ 保持不变。这表明, ENR/HMDA胶料可作为节油轮胎的胎面胶, 具有良好的低滚动阻力和湿路面牵引性能。

另外, 环氧化丁腈橡胶、环氧化天然橡胶和具有羟基的丁苯橡胶与白炭黑的相互作用非常大, 不会产生在白炭黑填充二烯系橡胶中所看到的高永久变形、低耐磨性能和低回弹性能的情况。

1.1.2 充油天然橡胶

随着全天候轮胎的出现, 要求轮胎不仅具有优良的干湿路面抓着性能, 而且在冬季使用时也具有良好的冰面牵引性能。研究表明, 以充油天然橡胶(OENR)部分替代OESBR时, 不仅可以较大幅度地降低滚动阻力, 而且也能使冰面抓着性能同时得到提高(以25%~50%的OENR替代OESBR时, 对湿路面牵引性能无不利影响)。可见, OENR也是全天候轮胎的一种优质材料。

1.1.3 接枝天然橡胶

目前研究得最多的是甲基丙烯酸甲酯(MMA)与NR接枝共聚, MMA接枝NR伸长率大, 硬度高, 具有良好的抗冲击性能、耐屈挠龟裂、动态疲劳性能、粘合性能和较好的可填充性能。工业上主要用来制造具有良好抗冲击性能的弹性制品, 如无内胎轮胎中的气密层等。如果与丁苯橡胶共混, 可用作胎圈三角胶胶料, 其生胶强度及与钢丝圈的粘合力明显提高, 并能增加钢丝圈的

挺性,保持钢丝圈的形状稳定。

1. 1. 4 氯化天然橡胶

氯化天然橡胶 (CNR)具有优良的成膜性能、粘附性能、耐候性能、耐磨性能、快干性能、抗腐蚀性能、阻燃性能和绝缘性能等优点,可广泛地应用于涂料、胶粘剂、油墨添加剂、船舶漆、集装箱漆、路标漆和化工防护漆方面,是最重要的工业衍生物之一。

全球范围的天然橡胶资源匮乏,供不应求,严重制约了橡胶工业的发展。除了扩大三叶橡胶树的种植面积,采取措施提高单位面积产量之外,有必要开辟新的天然橡胶资源,弥补供应不足。野生的银色橡胶菊及传统的药用植物杜仲再度进入人们的视线,有望成为第二、第三种天然橡胶资源。

1. 2 银菊胶

银菊胶又名戈尤腊橡胶或墨西哥橡胶,是从银色橡胶菊中提取的天然橡胶。银菊胶是一种灌木,分布在墨西哥北部和美国得克萨斯州南部地区。这种植物含有 20%的聚异戊二烯橡胶,其中包括 98%的 1,4顺式结构和 2%的 3,4顺式结构,组成非常接近于巴西三叶胶树产的天然橡胶。

在二十世纪 80年代初,银菊胶曾成为研究的焦点,其目的是以银菊胶在工业应用上取代天然橡胶。银菊胶需求量预期的增长,主要是基于在大量使用天然橡胶的子午线轮胎领域银菊胶的应用有新的发展,另外一个原因是可以利用不适合其它作物生长的干旱土地来种植银菊胶。

上世纪 70年代,美国固特异轮胎橡胶公司及费尔斯通公司均有过种植银色橡胶菊、加工及应用银菊胶的历史。其中银菊胶就是固特异给戈尤腊橡胶的新命名。上世纪 80年代,固特异用银菊胶试制出汽车轮胎和航空轮胎,其行驶里程、起落次数等使用性能接近天然橡胶。

银菊胶除物理机械性能与从三叶橡胶树得到的天然橡胶相近外,其最大的特点是不含蛋白质。自上世纪 90年代初以来,NR胶乳蛋白质致敏一直是 NR胶乳制品(特别是 NR胶乳手套)必须面对的一个严峻问题。存在于 NR胶乳中的天然蛋白质,会给那些容易过敏的人带来潜在的危险,乃至产生致命的过激反应,而这部分人在总人群中约占 10%。

2002~2003年美国 5个州先后出现胶乳手套过敏事件,在社会上引起强烈反响。在俄勒冈州,先是食品制作业工人,因在工作过程中穿戴 NR胶乳手套致敏,而向资方提出赔偿要求,接着是有 18例消费者,在食用接触过 NR胶乳手套的食品后出现过敏,而向公共健康保障部门投诉。在马萨诸塞州和康涅狄格州,接二连三出现多例医护人员因穿戴 NR胶乳手套而致敏的个案。在亚利桑那州和罗德艾美州亦发生了类似事件。受害者们纷纷通过各种途径大声呼吁:“我们不要 NR胶乳手套!”出于保障公众生命安全的考虑,上述 5个州已立法限制使用 NR胶乳手套。为了让消费者用上放心的胶乳制品,美国计划逐步用合成橡胶和其他非致敏材料替代 NR,其中银菊胶成为首选,种植银色橡胶菊也提升到发展本土天然橡胶资源的高度来认识。

1. 3 杜仲胶

1. 3. 1 杜仲胶的发展

杜仲胶,文献中又名古塔波胶或巴拉塔胶,是一种天然高分子材料。国外古塔波胶的应用开发历史可以追溯到上世纪 40年代,由于它受热后易于成型,冷却后有足够的刚性,所以最早被用于制作高尔夫球。杜仲胶的化学成份与天然橡胶一样,但在分子构型上存在有顺式、反式的差异,天然橡胶是顺式-1,4聚异戊二烯,而杜仲胶则是反式-1,4聚异戊二烯。前者可硫化成性能优良的高弹性橡胶,100多年来得到惊人的发展。而她的孪生姐妹,古塔波胶(杜仲胶)则用途有限,只能用于海底电缆、高尔夫球或其它塑料代用品,故未得到迅速发展。上世纪 30年代,苏联为了打破当时帝国主义国家封锁,也曾独立地开发过天然古塔波胶的资源,并在 9年之内建立了自己的提胶工业。

我国在 50年代也曾一度大力发展过杜仲树的种植推广,也有单位建立过小规模的小规模提胶车间,但均由于杜仲胶应用受限制(只能作塑料代用品,而 50年代塑料工业迅速发展,使得杜仲胶无论在数量还是在价格上均无法与之竞争)而再度衰落。进入 80年代,我国首次用独创的办法制成了橡皮,并获得了专利。杜仲胶专利的问世,再度引起人们的兴趣。中国科学院化学研究所杜仲胶研究组就是在这一背景下,开展以杜仲胶研究为

中心的杜仲树(叶)资源综合利用研究工作的。

1.3.2 改性杜仲胶的性能

改性后的杜仲胶既保持了原胶的优良性能(如耐水性能、耐寒性能、耐酸碱性能、高绝缘性能等),又增加了不少突出的特点:

1. 由于杜仲胶本身既有双键,又具有优良的共混加工性,因此,它不仅易于同橡胶共混,又易于同塑料共混,而且,共混时,既可硫化,又可不必硫化,从而可以得到性能不同,用途各异的材料。

试验结果证明,杜仲胶与天然橡胶、顺丁橡胶并用可提高定伸应力和硬度,降低滚动阻力和压缩生热,且耐疲劳性能优异,磨耗和干湿路面摩擦因数保持较高水平,这正是生产轮胎胎面胶所必不可少的。另外,掺用杜仲胶的胶料配方和传统配方相比,所用配合剂的种类也大大减少。

2. 杜仲胶经改性,交联程度由低到高时,产物逐渐由塑料过渡到橡胶。这不仅拓宽了材料的应用领域,也促使人们再度考虑橡胶与塑料的内在联系。

3. 杜仲胶改性后的应力-应变曲线更接近于理想弹性体,滞后损失明显小于天然橡胶。

4. 杜仲胶硫化后低交联度的产物就是形状记忆材料,它能经历反复形变恢复而不被破坏,为研究新材料、改革旧工艺提供了新的有效途径。

1.3.3 杜仲胶的应用

杜仲胶众多的特点和优点为其开发与应用开辟了广阔的前景。

我国科学家从杜仲中提取到天然橡胶,发现所得物与古塔波胶(反式-1,4聚异戊二烯,TP1)性能极为近似,化学结构相同,故又称之为中国古塔波胶。

TP本身具有许多独特的个性,譬如室温下易结晶,更像一种硬塑料,但软化点低,仅为 60°C 左右;同时,它又可以像橡胶一样进行硫化加工。当交联度较低时,它就具有橡胶和塑料的双重身份;室温下是硬塑料,有固定形状, 60°C 以上可产生各种形变,是一种优秀的形状记忆性功能材料;当交联密度达到一定程度时,它又变成完全的橡胶弹性体,可以制造轮胎和各种橡胶制品。可见,TP既是塑料,又是橡胶,还可以作为功能材料。如此丰富的性状,使TP得以在人们的生产、生活的众多领域大显身手。

作为塑料,TP的软化点只有 60°C 左右,不会烫伤皮肤,将其在热水中浸一浸或用热风吹一吹变软后,直接贴附在身体的伤病部位,稍刻即会冷却硬化,起到良好的固定保护作用。与传统使用的石膏绷带、钢木夹板相比,既方便卫生,又轻巧舒适,还可以随时根据病情调整形态,打开清洗换药等。对于肢体畸形、残疾的朋友而言,TP更是一种理想的矫形康复器具和假肢材料,它可以根据各人身体的差异,像量体裁衣一样制成最符合病人身体需要的形态,譬如脖托、腰托、手足内外翻转矫形护套等,使用起来就像穿衣戴帽一样方便。在战备训练和抢险救灾中,受伤的事时常发生,如果携带着TP卷材,就可以及时进行自行救护处理,再转送医院治疗,从而尽量避免二次受伤的可能。据资料介绍,美国陆战部队特种兵就每人配备有一卷TP急救材料。再如在激烈的足球比赛中,快速的奔跑、激烈的对抗,极易对运动员造成伤害,如果戴上TP制成的护具,如护腿、护腰等,轻巧合体舒适,既不会影响运动员的奔跑,又可防备万一。TP作为医用材料在发达国家早有应用,但是价格太贵,每千克要上百美元,希望物美价廉的国产TP医用材料能尽早问世。

目前,热塑性杜仲胶已用于生产骨科外固定材料、假肢套以及运动护具、医疗保健品等。医用杜仲胶板代替石膏作为骨科外固定材料,既卫生、轻便、透X光,又操作简便、物美价廉,比进口的其他高分子代石膏材料更受欢迎。用热弹性杜仲胶生产的形状记忆接管已投放市场。利用杜仲胶与聚乙烯有很好的共混相容性,加工成薄膜不仅可与金属很好粘合,又具有很好的透雷达波性能,从而研究出合成孔隙雷达波导天线密封用的透雷达波材料,促进了军工的发展。

业内关心杜仲胶发展的专家学者们认为,长期以来,我国杜仲种植面积小,科技含量低,推广力度又赶不上,没有形成产业链,所以农民的种植积极性不高。因此,杜仲资源开发利用的关键是综合利用与建立产业链。要把提取药物与提取杜仲胶结合起来,开发药品、保健饮品、家居装饰材料、饲料添加剂、轮胎用胶、形状记忆材料、医用材料、特种材料等用途,形成以杜仲胶为中心的树叶、种子(果实)、树皮(包括枝皮、根皮)、木材(包括枝材)的产业链。

我国可种植杜仲面积占全世界的 96%，原料资源具有垄断性优势，提炼杜仲胶技术专利权也为我国所有，属于具备强劲竞争力的民族产业。也就是说，垄断性的适宜种植面积加上具有自主知识产权的完整的技术体系，赋予我国开发利用杜仲胶的绝对优势。我们要利用好这一优势。尽快将杜仲胶应用到航空、航天、船舶、化工、医疗、体育运动保护等领域，使杜仲从单一的中草药成为一种新型的工业资源。

如上所述，杜仲胶功能材料的开发利用可为社会提供各种各样的骨科外固定、支撑等制品，这对各类骨伤患者的康复有着重要的作用。热弹性形状记忆材料以其独有的用途，必将给人们提供其它材料无法比拟的独特制品，这些特殊用途材料不仅可以形象地增进人们对新型功能材料作用的理解，还将为交通、通讯、电力、国防、水利、建筑和人们的日常生活提供全新材料和功能制品，解决传统材料长期无法解决的诸多难题。特别是杜仲胶高弹性材料用于轮胎的开发，将顺应国际趋势以反式-1,4结构橡胶开发长寿、安全、节能的“绿色轮胎”。杜仲胶的开发不仅可改变我国天然橡胶长期进口的局面，还可为我国提供新的、来源充足的后备胶种，并且还将改变国际天然橡胶资源分布的格局。

2 合成橡胶

合成橡胶(SR)是三大合成材料之一，自二十世纪30年代后期实现工业化以来，形成了包括丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、异戊橡胶(IIR)、乙丙橡胶(EPR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)和丁腈橡胶(NBR)等七大基本胶种产品体系。另外，SR工业还大量生产丁苯胶乳、热塑性弹性体(主要为SBS)及其它特种橡胶。SR在轮胎、胶管胶带、胶鞋、机械配件和日用橡胶制品等领域得到广泛应用，已成为现代工业和国民经济中不可缺少的材料。

2.1 丁苯橡胶

SBR是合成橡胶中产量最大、用途最广的品种。这是因为：(1)SBR通用性强，尤其是乳聚丁苯橡胶(ESBR)，既可用于制造轮胎，又可用于制造各种通用橡胶制品；(2)汽车工业是经济发达国家的支柱产业，SBR中75%用于汽车轮胎，6%

用于与汽车工业有关的其它用途；(3)虽然轮胎设计的更新、子午线轮胎的普及以及轮胎小型轻量化的发展使得ESBR的用量减小，但对溶聚丁苯橡胶(SSBR)的需求量却在逐年增大，因此SBR在合成橡胶中的主导地位在短期内是不会动摇的。

当今轮胎工业朝着绿色轮胎、防滑轮胎、超轻量轮胎的方向发展，也推动着SSBR在不断向前发展。第二代SSBR的滚动阻力比ESBR减小20%~30%，抗湿滑性能提高3%，耐磨性能改善10%，节省燃油3.6%~6.2%。第三代SSBR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。第三代SSBR主要有3种形式：其一是大分子链中引入异戊二烯链段制成的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物(SIBR，即集成橡胶)，它集良好的低温性能、低滚动阻力和高抓着性能于一身，是迄今为止性能最为全面的二烯烃类合成橡胶；其二是含有渐变式序列结构分布的嵌段型SSBR，它较好地平衡了抗湿滑性能和滚动阻力，兼顾了物理性能与加工性能；其三是硅烷改性SSBR，它增强了橡胶与二氧化硅等白色补强剂之间的亲和性能，配合时可不用或少用钛酸酯等昂贵的偶联剂，这种非污染型产品可满足日益严格的环保要求，符合现代轮胎的发展方向。

杰昂公司已开发成功一种新型化学改性技术。即通过采用锂催化剂体系，将某种极性化合物，例如4,4-双(二乙基氨基)二苯甲酮或N-甲基-2-吡咯烷酮接到溶聚橡胶分子链的末端，但不改变橡胶分子链结构。经化学改性的溶聚丁苯橡胶不仅回弹性能和抗湿滑性能好，而且在-10℃下硬度较低，降低了低温下的硬度，提高了冰雪路面的防滑能力，适用于全天候轮胎胎面胶材料。

日本旭化成公司于1995年10月在神户举办的国际橡胶技术会议上，介绍了该公司新开发的低燃料费轮胎用橡胶。据介绍，使用这种新橡胶制造轮胎时，在一般的条件下，滚动阻力约可降低20%。如果再通过采用配合白炭黑的技术，则可使滚动阻力降低约50%，且防滑性能和耐磨性能保持不变。该橡胶的最大特点是使“1-丁烯”的新链节与普通溶聚丁苯橡胶结合。新的“1-丁烯”是通过选择丁二烯中的1,2链节加氢而生成

的。1-丁烯链节结合量约为溶聚丁苯橡胶分子量的 20%。

用负离子聚合得到的锂系溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 作轮胎的胎面胶时, 抗湿滑性能强、滚动阻力低、节能、降耗且安全。目前, 国际上汽车轮胎已从长期的性能时代迈向功能化的新时期。SSBR 特别是无规星形 SSBR 必将担当这一历史重任。英国邓禄普公司和荷兰壳牌公司共同开发的 Cariflex S1215 和全天候 SSBR 日本 JSR 公司和普利司通公司生产的新型锡偶联型 SSBR 以及瑞翁公司的胺类化合物改性 SSBR 的抗湿滑性能强、滚动阻力小、耐磨性能高, 比其他胶种节能, 成为目前子午线轮胎的首选材料。

近年来我国开展了许多丁苯橡胶科研开发与技术创新, 大连理工大学化工学院与燕山石化研究院以正丁基锂为引发剂合成了丁二烯-1,3-丁二烯嵌段共聚物, 该共聚物与普通溶聚丁苯橡胶相比, 不仅具有良好的物理机械性能, 同时具有低滚动阻力和高抗湿滑性能; 山东齐鲁石化公司橡胶厂开发成功新一代环保型丁苯橡胶, 这项产品已经达到欧洲同类产品的环保标准。其日试产能力为 360t, 待试生产完成之后的日生产能力将达到 500t。专家认为, 环保型丁苯橡胶的问世对于推进橡胶产品行业的环境保护具有重要意义。

随着社会经济的发展和水平的提高, 对纸张涂布等材料的需求量大大增加, 带动丁苯胶乳 (SBR) 的需求量持续上升。此外, SBR 橡胶弹性和柔软性优良, 物理性能可从橡胶状到树脂状变化, 性能调控自由度大, 能生成特性和用途不同的多种胶乳, 因而使用范围很广。XSBR 可以改善制品的光泽性能、耐光性能和粘合性能, 近年来的产耗量在迅猛增长, NBRL 的增长速率也很快, 日本瑞翁公司计划投资 250 万美元, 建造一套 NBRL 新装置, 使其已有产量翻两番, 以满足耐油橡胶手套市场的需求。

2.2 聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶 (BR) 的产量和消耗量仅次于 SBR 是第二大合成橡胶品种。其产销之所以这么大, 是因为: (1) BR 的弹性、耐低温性能和耐磨性能优于 NR 并可以较大比例与 NR 或 SBR 并用, 使轮胎具有较好的综合性能; (2) 合成原料丁二烯供应充足且价格低廉, 使得 BR 产品价格相

对较低; (3) 塑料, 尤其是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等的发展使用于塑料改性的 BR 消耗量不断增加。

不同聚丁二烯橡胶的特性取决于其微观结构 (顺式结构和乙烯基含量) 和宏观结构 (例如分子量、分子量分布和支化度)。通过采用不同的催化剂进行合成, 可获得不同性能的聚丁二烯橡胶。经改性的聚丁二烯橡胶, 用于轮胎的各部位, 可提高橡胶制品的各种性能。溶聚顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的研制成功 (可用钴或钨作为催化剂), 对橡胶制品生产部门具有重要意义。这种新型橡胶具有高的耐磨性能、良好的抗切割性能和耐疲劳性能、对臭氧作用的稳定性、在动态条件下低的生热性能以及耐寒性能等, 使得这种橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶等其他橡胶并用制造橡胶制品时, 可以采用较大的比例, 并且具有较好的综合性能。

最近, 日本理化学研究所的研究小组通过用钐金属茂催化剂控制橡胶立体结构和分子量, 研制出了称之为下一代高性能轮胎用的聚丁二烯橡胶和聚异戊二烯橡胶。该研究小组发现, 钐稀土元素之类的金属络合物, 具有良好的控制橡胶立体结构和分子量的功能, 进行了新催化剂的开发。结果成功地开发出了在制造聚丁二烯橡胶和聚异戊二烯橡胶过程中可 100% 控制系统结构, 并可任意设定分子量的理想的催化剂——钐金属茂催化剂。用这种催化剂可开发出前所未有的高性能合成橡胶。

锂系 BR 也是近年来的开发热点之一。同其它催化体系制得的 BR 相比, 锂系 BR 具有优异的耐寒性能和低温屈挠性能, 还具有色泽浅、透明、不含凝胶和纯度高等优点, 是优异的塑料抗冲击改性材料, 也可用于制造子午线轮胎和其它橡胶制品。不同催化剂对聚丁二烯橡胶的影响见表。

表 催化剂对聚丁二烯橡胶的影响

催化剂	顺式含量 / %	反式含量 / %	乙烯含量 / %	Tg / °C
Nd	98	1	1	-109
Co	95	3	2	-107
Ti	92	4	4	-105
Ni	96	2	2	-107
Li	38	52	10	-93

(未完待续)