

合成橡胶生产技术新进展

李玉芳

(北京江宁化工技术研究所, 北京 100076)

1 活性聚合与分子定制技术

随着现代活性聚合技术的发展, 通过“大分子工程”设计, 可以得到预期分子结构的聚合物, 并借助物理与化学改性, 获得高性能或特殊功能的聚合物。这些可控聚合方法包括活性阴离子聚合、活性阳离子聚合以及活性自由基聚合等。其中活性阴离子聚合技术在弹性体工业生产领域占有重要地位, 主要是以有机锂为引发剂, 生产溶聚丁苯橡胶(SSBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶(SIBR)和苯乙烯热塑性弹性体(SBC)。目前溶聚丁苯橡胶的发展方向是采用新型引发体系(例如兼有链引发和端基改性功能的新型引发剂)、锡偶联技术、末端化学改性技术和加氢技术, 改善产品的滚动阻力和抗湿滑性, 提高SSBR的综合性能。活性聚合技术的发展及其多样化将促使新型弹性体材料不断问世, 拓宽应用领域, 成为21世纪弹性体材料科学发展的重要内容。

2 茂金属催化技术

茂金属催化乙丙橡胶(mEPDM)生产技术于20世纪90年代末实现工业化。乙丙橡胶用茂金属催化剂结构主要有桥联型和限定几何构型, 主要工业应用的茂金属催化剂有陶氏(Dow)化学公司的限定几何构型茂钛催化剂(Insite技术)和ExxonMobil公司的茂锆催化剂(Exxpol技术)等。与传统钒系、钛系催化体系相比, 茂金属催化乙丙橡胶产品具有聚合活性高, 产物相对分子质量分布窄, 共聚单体结合均匀, 可实现间规聚合, 对现有的工艺适应性强等优点。此外, 美国UCC公司还开发了气相法聚合乙丙橡胶生产工艺。气相法聚合与溶液法和悬浮法相比, 工艺流程简短、不需溶剂或稀释剂, 可省去脱除溶剂步骤, 几乎无三废排放, 有利于环境保护, 并可大幅度降低装置投资和生产成本。气相法聚合和溶液聚合制得的

茂金属乙丙橡胶的基本性能与过去的钒系乙丙橡胶相当, 但是气相法茂金属乙丙橡胶组成分布较传统乙丙橡胶窄, 弯曲强度高, 压缩永久变形也优于传统的乙丙橡胶产品。

由于茂金属催化剂聚合活性高, 催化剂用量少, 残余物含量少, 因此聚合产物不用脱除残留催化剂, 产品颜色透亮, 聚合物结构均匀, 相对分子质量分布窄, 物理机械性能优异。通过改变茂金属结构可以准确调节乙烯、丙烯和二烯烃的组成, 在很大范围内调控聚合物的微观结构, 合成出具有新型链结构、不同用途的产品。茂金属乙丙橡胶在润滑油添加剂、聚合物改性、电线电缆绝缘材料、汽车专用料、塑料添加剂等领域对非茂金属乙丙橡胶产品形成了挑战。活性单一、高效的茂金属催化剂的开发成功给乙丙橡胶工业的发展注入了新动力, 未来茂金属乙丙橡胶发展前景十分看好。

3 稀土催化技术

稀土催化共轭二烯烃聚合由我国科学家率先发现, 引起世界科学界的极大关注。1987年由拜耳公司最早实现工业化。稀土顺丁橡胶(Ln-BR)的主要特点是分子链构规整度高(顺1,4-结构含量高达98%以上), 物理机械性能和加工性能优异, 特别适用于胎面胶和胎侧胶。除此之外, 采用Ln系催化技术, 聚合反应具有准活性特征, 稀土顺丁橡胶分子链末端可进一步化学改性; 属非氧化型催化剂, 残留物不会引发聚合物降解, 故无需脱除, 有利于简化工艺; 采用脂肪烃溶剂, 有利于环境保护; 并有易调整聚合物门尼粘度和生产高门尼充油基础胶等特点。

稀土顺丁橡胶在国外发展很快, 目前稀土催化剂的活性不断提高。稀土顺丁橡胶比传统催化剂合成的聚丁二烯(Ti-BR、Co-BR和Ni-BR)拥

有更高的顺 1,4-结构含量(98%~99%)和更低的乙烯基结构单元,具有分子链线性规整度高,线性好,平均分子量高、分子量分布宽的特点,其生胶强度、加工性能、硫化胶物理机械性能(拉伸强度、抗撕裂强度、回弹性、耐磨性)以及抗湿滑性均优于其它催化体系的产品,特别适合作胎面和胎侧胶,用其生产出的轮胎被称为节能的“绿色轮胎”,符合橡胶工业节能、环保和高性能化的发展趋势。

稀土催化剂的研究,为定向聚合催化剂的发展开辟了新的途径,具有重大的理论意义和实际意义。目前国外一些研究人员已经将稀土引发体系研究方向和应用领域扩大到了其他合成橡胶品种(如聚异戊二烯橡胶和丁苯橡胶)。

4 多品种柔性工艺

发达国家的许多合成橡胶生产装置均可根据市场需求生产不同类型的合成橡胶产品,属于多功能生产装置。据统计,全球多功能化合成橡胶生产装置有近 60 套。如德国拜耳公司已实现 Ln-BR 、SSBR 和其他锂系合成橡胶在同一装置上的生产。以锂系聚合物的生产为例,以烷基锂为引发剂的多种聚合物产品,如 SBS、SIS、MVBR、HVBR、SSBR 和 SIBR 等,由于引发体系、单体、聚合反应以及工艺过程上具有很大的相似性,在生产工艺上,除后处理设备有所不同外(干燥工艺及产品外观要求不同),很多工艺单元如化学品配制、单体精制、聚合反应、溶剂回收精制都可共用,即可在一套生产装置上可生产多种产品,装置灵活性大,操作和品种牌号均可实现自动化控制。

海南农垦开发航空轮胎标准胶

从 8 月 26 日举行的海南天然橡胶集团天然橡胶新产品推介会上获悉,由该集团与空军装备部共同研发并经鉴定的 SCR-AT 航空轮胎标准胶,填补了国内该领域空白,将打破我国军用航空轮胎用胶完全依赖进口的格局。有关航空轮胎生产厂家计划今年订购一批该产品,预计两年内全面使用。

航空轮胎标准胶广泛应用于军用和民用航空

领域,由于其产品技术性能要求高,工艺复杂,长期以来完全要靠进口。为了国防建设的需要和满足市场的需求,2000 年,海南农垦和空军有关单位共同研制了国内首创的航空轮胎标准胶,2001 年该项目又被国家列为农业科技跨越计划。2005 年,海南橡胶集团成立后,组织财力和技术力量进行攻关,经过不断试验改进,其产品性能和质量完全能满足要求。

会上,该集团还推出了采用新技术、新工艺生产的子午线轮胎专用胶,该产品预计在今年 10 月大批量投放市场。

据介绍,海南天然橡胶集团成立于今年 3 月,旗下拥有海南垦区 83 家橡胶农场,注册资本 31.45 亿元,总资产 56 亿元,拥有橡胶园 362 万亩,年产干胶 23 万 t,面积和产量均达到全国总量的 40%,已经成为我国最大的天然橡胶生产企业。该集团董事长、总经理吴亚荣透露,该集团年内将有 7 座超大型现代橡胶加工厂建成投产,预计明年将达到 13 座。

刘 兰

新型水泥混凝土路面填缝材料

为了防止热胀冷缩造成水泥混凝土路面的开裂,水泥混凝土路面在施工时会留下路面缝隙,这些缝隙必须用一些弹性好的材料进行充填以保证水泥混凝土路面行车的舒适性和防止雨水冲刷,避免汽车碾压造成的路面缝隙出现啃角和塌落。

填缝材料能起到水密和气密作用,并具有弹性、粘结性及耐久、耐候性,能长期经受拉伸、压缩和振动作用,粘结力强,能经受接缝处热胀冷缩反复拉伸、压缩而不被破坏以及施工方便等优点。填缝材料已广泛应用于水泥混凝土路面,使其质量得到提高,同时使路面使用寿命得到有效的延长。

目前,我国大部分地区水泥混凝土路面使用的都是沥青基填缝料,如纯沥青、沥青砂、沥青脂等。沥青基填缝料的最大优点是价格低廉,原料易得。但是,实践证明,沥青作为填缝料有诸多缺点:易渗水、易老化、脆化、硬化、易剥落;经一个热冷循环后,即开裂,失去防水性能。因此,沥青基填缝材料不适合高等级水泥混凝土路面,属于被淘汰的产品之列。