

Kraton Polymers 公司热塑性弹性体新趋势

李玉芳

(北京江宁化工技术研究所, 北京 100076)

美国 Kraton Polymers 公司的前身是壳牌 (Shell) 公司, 在 20 世纪 60 年代使热塑性弹性体工业化。苯乙烯系列的热塑性弹性体主要有 SBS、SIS、SEBS、SEPS, 这类嵌段共聚物只有加入其他树脂或充油或添料共混后才能使用。SBS、SIS (未氢化 Kraton D) 主要用于玩具、鞋底材料粘合剂、高速公路、机场跑道的沥青改性。SEBS、SEPS (氢化 Kraton G) 主要用于粘合剂、密封材料、建材、汽车、医疗以及包装等行业。

Kraton Polymers 公司的 Kraton D 系列有透明、加工稳定、颜色稳定、易流动、不易出油、高强度、低气味等优点, 且有上百种规格牌号, 甚至加工油也有不同规格。为了扩大市场竞争力, 该公司针对这类聚合物存在高温 ($> 100^{\circ}\text{C}$) 压缩变形性较差, 又不能长期与有机溶剂接触等缺点, 不断进行改性, 其趋势主要有以下几个方面:

1. Kraton D4150 是用美国生产的高分子量医用油改性, 与类似产品相比, 该产品批号之间的稳定度更好;

2. 在生产 SEBS 时, 予以适度交联后的产品, 可用于笔杆材料, 不会因为长期接触手油而变形;

3. SEBS 与 TPV (EPDM + PP) 共混, 利用了 TPV 耐溶剂性和高温下压缩永久变形较好, 又改善了 TPV 不易加工的缺点, 减少了 TPV 特有的臭味;

4. Kraton E1818 (新产品), 在玩具和水球方面应用前景非常好, 具有高透明、高弹性的特点;

5. SEBS 可以取代某些高弹性天然橡胶制品, 如许多运动器材和医疗用品可用 SEBS 共混物, 该公司经专门共混后, 还可用在弹性薄膜和弹性纤维中;

6. FG1901 中 MA 官能基, 与其他聚合物共混可以达到提高复合材料的粘合效果;

7. Kraton D 可用于许多非极性或极性工程

塑料的改性, 以提高抗冲击性能, 如 PP、HPS、PPO 等; Kraton G 可用于改善 PP、PE 等塑料抗冲击性能;

8. Kraton Polymers 公司最近推出 Kraton A 系列产品, 该产品具有较好的流动性、较低的翘曲性以及与其他热塑性塑料较强的粘合性, 可用作软质 PVC、TPU 以及硅弹性体的替代产品。

Kraton A 聚合物利用一种新的化学原理, 即在不损失弹性体关键性质的前提下, 将专门控制分布的苯乙烯与乙烯-丁二烯中间嵌段掺和。与常规的 SEBS 相比, 新型树脂的刚性提高, 加工性能得以改进, 收缩时各向同性程度更高 (纵向/横向), 在与多种工程热塑性塑料重叠注塑时, 具有更强的粘合性。两种最初的牌号—RP6936 (含苯乙烯 39%) 和 RP6935 (含苯乙烯 58%) 可用于混料、模塑和挤出。RP6936 的邵氏硬度为 65A, 混料后其流动性和透明度将被改善到与同等硬度 PVC 相同的程度。RP6935 的邵氏硬度为 85A, 分子量较高, 耐热性能优异。Kraton A 的初始刚性和韧性要高于诸如 Kraton G 这样的常规 SEBS。另外, 新型 SEBS 比 Kraton G 的流动性更好, 这是因为在粘度固定而模塑残余应力减少的情况下, 其剪切力较低。而上述两种情况都可使配料的范围变宽。

在实际情况下, Kraton A 的充模和再生产性能很优异, 适用于复杂部件。较低的模塑残余应力, 使 Kraton A 在收缩情况下, 比常规 SEBS 更均匀和平衡。各向同性收缩率与纵向和横向的拉伸强度之比相关。RP6935 的各向同性收缩率与 Kraton G 之比接近 1: 2.5。Kraton A 的各向同性特性, 使其适用于大型、扁平部件等特别关注翘曲的用途中。新的化学原理使 Kraton A 具有比等当量 Kraton G 更高的极性, 因此当与其他基料重叠注塑时 (尤其是与 PS、HIPS、PPO/PS 合金

等苯乙烯系树脂),具有较高的粘合力。

Kraton A 的一个目标就是替代可用于玩具、包装、医用部件、赛车轮胎和建筑材料的软质 PVC。只需要将 Kraton A 置于现有的 PVC 模塑和混料设备即可。Kraton A 的硬度可与许多 PVC 混料媲美。与 PVC 相比,SEBS 较高的成本使其重点应用于由 PVC 引起的、对人体健康十分关注的领域,如医学部件和软质玩具。新型 SEBS 还具有取代用于婴儿奶嘴、键盘衬垫和医用导管的液体硅树脂的潜力以及与 TPU 竞争,应用于增容剂和软质部件的重叠注塑。

桂林橡机推出 等压变温轮胎硫化新工艺

节能、节水、提高轮胎产量和质量是轮胎制造业孜孜以求的目标。桂林橡胶机械厂潜心研究,结合国内外轮胎生产的各种工艺特点,特别是与国外著名轮胎公司专家深入探讨,成功地研制出等压变温轮胎硫化新工艺。目前,该工艺已申报国家专利。经上海、山东等用户使用,并通过验收,证明新工艺集节能、节水、提高轮胎产量和质量于一体,是现有轮胎厂节能、节水改造的方向,可为轮胎厂提供新的经济及利润增长点。据发明人方常耀介绍,新工艺若在全国轮胎厂广泛使用,每年可创效益数亿元。

与目前大多数轮胎制造采用的传统等压等温轮胎硫化工艺不同,新型等压变温轮胎硫化工艺的主要原理是:(1)硫化初始阶段缓慢充入高压蒸汽(14~16巴),使硫化诱导期外力作用速度较慢,橡胶高分子断链,仍可充分运动,胶料在硫化模内仍有良好的流动性。要求蒸汽在1min充满,过快会产生缺胶现象。(2)继续保持高压蒸汽若干分钟(仍在诱导期内),此时胶囊与胎胚内层温差较大,吸热较快,符合高温硫化理论。(3)充入一次热水,使热水与高温蒸汽混合,压力达到硫化要求,温度略高于硫化热水温度,硫化进入预硫期。(4)进行热水小循环若干分钟,使内温逐步降至热水温度,此时胎胚吸热较快,橡胶交联以一定速度进行。后期交联程度加快,硫化胶的主要物理性能,如拉伸强度、弹性等尚未达到预期要求,

而有些性能如抗撕裂、抗动态裂口等性能却超过正硫化阶段的相应值。同时热水喷入口由4孔改进10孔,角度为 8° 、 15° 、 25° ,保证在短时间内,胶囊内介质温度均匀。(5)热水回水关闭,保压至硫化结束,此时胎胚吸热较慢,轮胎逐步达到工艺正硫化点,并将保持硫化平坦时间,胶囊内温逐步降低,使热能和电能大幅度减少,达到降低轮胎成本的目的。

该轮胎硫化新工艺优点为:(1)大量减少了轮胎硫化过程中过热水的循环时间,节约了加热大量过热水所需的能源,也节约了过热水循环输送过程中的能源,使轮胎硫化过程的耗能大大降低,新工艺比传统工艺每条胎节约能源费用3.38元,按轮胎厂年产100万条计算,理论上年可节约费用338万元;(2)缩短轮胎硫化时间,提高生产效率和产量,也提高设备利用率。以每条胎节约时间约4.5min,轮胎厂年生产能力为100万条计算,年节约时间450万min,每年可增产8.74万条轮胎,增产率为8.74%;(3)外温时间减少3.5min,使胎面过硫现象得到极大改善。同时由于采用了短期高温硫化,总时间相应缩短,使组成轮胎的各种胶料时间-温度曲线趋于平缓,胶料硫化的程度基本一致,使轮胎结构力学更加合理,因而使轮胎行驶里程增加。据统计,所跑的里程数较传统工艺硫化的轮胎提高5%~10%。

陈维芳

▲日前,备受社会各界关注的2005中国企业社会责任评选活动在京揭晓,双星集团双喜临门:双星集团被评为“中国企业社会责任十大杰出企业”,汪海荣获“中国企业社会责任十大杰出人物”。

张艾丽

▲日本三菱化学公司近日宣布,它与山形(Yamagata)大学合作,共同开展对汽车用新型聚合物材料的合成、改性、混炼和加工方面的研究工作,并在5年内完成这项研究计划。

郭 彝

▲桂林橡胶机械厂近几年投入技改资金达2000多万元,以进一步提升企业产品竞争力。2005年1~11月累计完成新产品达14439.3万元,出口创汇达595.1万美元,为广泛参与国际产品竞争打下良好基础。

赵玉成