

产品应用

低顺式聚丁二烯橡胶的生产与应用

吕咏梅

(中石化南化公司化工厂, 江苏 南京 210038)

摘要: 全面介绍了低顺式聚丁二烯橡胶的特性、聚合工艺、配合和加工方法、生产、应用以及市场情况。

关键词: 低顺式聚丁二烯橡胶; 工艺; 生产; 应用

低顺式聚丁二烯橡胶 (简称 LCBR) 是以有机锂系化合物为引发剂, 在非极性溶剂中进行 1, 3-丁二烯的阴离子聚合制备的, 一般顺式-1, 4结构含量约为 35% ~ 40%, 反式-1, 4结构含量为 45% ~ 50%, 1, 2-乙烯基含量约为 10% ~ 15%。LCBR 分子中的顺反异构体呈无规则分布, 耐寒性好, 尤其是低温屈挠性能极佳; 分子量分布呈泊松 (Poisson) 分布, 具有冷流倾向; 凝胶含量低; LCBR 还具有优异的回弹性和低温压缩变形性小等特点。鉴于 LCBR 的优异性能, 它主要应用于两个方面, 一是和天然橡胶或丁苯橡胶并用, 即“橡胶级” LCBR 提高胶料的耐磨性、高回弹性、高拉伸强度等, 用在轮胎胎面胶中, 具有和溶聚丁苯橡胶相似的性能, 可以用于生产低滚动阻力低油耗的“绿色轮胎”; 二是作为塑料抗冲改性剂, 即“塑料级” LCBR 可以制备高光泽度的高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)。由于上述两方面的应用代表了该领域的发展方向, 因此 LCBR 的生产、应用倍受关注。

1 结构与性能分析

当聚合反应发生在 1, 4 碳原子上时, 可以生成顺式、反式两种结构。顺式聚 1, 4-丁二烯结构不对称, 但主链柔顺性好, 玻璃化温度 T_g 较低, 常温下不结晶, 呈透明状, 只有在低温下才结晶。由于顺式聚 1, 4-丁二烯橡胶分子间作用力小, 分子支化较少, 使得生胶和未硫化的胶料具有冷流性。

反式聚 1, 4-丁二烯结构对称, 分子链柔顺性好, 因此常温下具有优异的结晶性能。反式聚 1,

4-丁二烯不透明, 已经塑化为蜡状固体, 没有冷流性, 加热时弹性增大。

目前已发现反式聚 1, 4-丁二烯存在两种晶型结构, 分别为单斜型和六方型。通常在高温情况下为六方晶型, 低温情况下为单斜晶型, 由于受尺寸范围的影响, 在一定温度下可以同时存在两种晶型, 两者在条件改变时也可以相互转变。

LCBR 中除了含有顺、反-1, 4结构外, 还含有一定量的-1, 2结构 (乙烯基)。乙烯基的引入降低了链的活动性, 胶料弹性降低, 硬度增大, 抗湿滑性提高。

LCBR 的特性主要有:

1. 含乙烯基结构较低的低顺式聚丁二烯 (小于 60%) 其相对分子质量分布窄, 冷流倾向大, 工艺性能不如高顺式丁二烯橡胶, 如包辊性及粘着性差。其物理机械性能与高顺式丁二烯橡胶基本相近, 但弹性较低, 生热较大。

2. 含乙烯基结构较高的低顺式聚丁二烯 (35% ~ 45%) 即中乙烯基丁二烯橡胶, 抗湿滑性能及热氧老化性能优于高顺式丁二烯橡胶, 强度、伸长率和耐磨性能稍有下降, 且以锂为催化剂聚合的丁二烯橡胶具有相对分子质量分布窄的特点, 因此工艺性能较差, 即包辊性差, 粘合力低, 但是这一点可以通过与天然橡胶、丁苯橡胶并用而克服。

3. 与其他催化体系制得的顺丁橡胶相比, LCBR 在许多方面存在明显的差异。如在分子结构上 LCBR 的顺反异构体呈无规分布, 使之具有优异的耐寒性, 尤以低温屈挠性能更佳。而高顺式丁二烯橡胶的 T_g 虽然很低, 但其分子结构规整

度高,因此在 -25°C 左右开始结晶,在 -40°C 时变硬,其耐寒性差。

4. 星形支化的 LCBP与线形 LCBP相比有如下特征:相对分子质量分布加宽,加工性能显著提高;致密的星形支化结构使冷流性显著减小,变形较小,便于存储和运输;聚合物分子链的自由末端数目明显下降,可有效降低橡胶制品的滚动阻力,具有节能效果;可适当地改善抗湿滑性能。

2 生产工艺进展

目前 LCBP的生产工艺主要是费尔斯通公司的连续聚合工艺与 Philip的分批聚合工艺共存,两者均比较成熟,但技术水平各有优缺点,难以相互取代。

连续聚合工艺包括聚合反应、聚合物回收、单体和溶剂回收、聚合物后处理等工序,相对于连续聚合工艺来说,分批聚合生产灵活、产品品种多、工艺易于控制,特别是可以生产出满足多种 HPS改性需求的胶种。

2.1 聚合工艺进展

传统的多釜连续聚合工艺存在一些缺点,聚合釜台数多、反应流程长、聚合死角多、聚合釜容易挂胶、产品性能不易控制、聚合反应温度分布不均等缺点。费尔斯通公司曾提出以单个反应釜进行锂系聚丁二烯的连续溶液聚合,日本旭化成公司在引进费尔斯通公司的 LCBP生产技术后,就实现了单釜溶液聚合工艺工业化生产。该工艺的特点是:可以连续聚合,也可以分批聚合,生产效率高;利用同一生产工艺可生产顺丁橡胶和 LCBP,此外产品具有较佳的抗冷流性能、产品质量稳定。后来费尔斯通公司又开发了丁二烯本体聚合反应工艺。在本体反应体系中,由于体系粘度随反应进行越来越高,传热越来越困难,极易造成局部过热而产生爆聚,费尔斯通公司在聚合配方中加入一定量的 1,2-丁二烯来控制反应温度,1,2-丁二烯加入可以减慢反应速度,使反应体系放热速度不会超过反应器的散热速度。

Philip石油公司开发的分批聚合工艺,聚合过程采用 1釜进料,1釜聚合和 1釜出料的 3釜操作制,生产效率与连续聚合工艺相近,可以生产出系列化产品,但是每次操作后总有带有聚合活性的物料残存于釜壁,当下一次新鲜物料进入时

候,有可能在这些地方产生链支化直至生产凝胶。

2.2 引发剂进展

LCBP通常采用有机锂系化合物作为引发剂,包括烷基锂引发剂、不饱和锂系化合物,根据生产工艺不同,有机锂系化合物又分为单锂和多锂化合物,多锂化合物可以加快聚合反应且能得到高分子量聚合物,单锂化合物可使反应在室温下进行,工业生产中通常采用引发剂为正丁基锂。

Hajasa曾以一种烷基锂化合物、烷基氯、二乙烯基化合物组成的复合锂系引发剂制备出可控分子量范围、门尼粘度高、加工容易的聚丁二烯聚合物;后来又发明了一种新型复合引发剂,由有机锂、烷氧基钡化合物、烷氧基锂化合物组成,制备的橡胶适用于作轮胎胎面。

意大利埃尼化学公司以镧系金属盐、元素周期表 I、II、III族金属的有机化合物和硼的有机化合物构成的催化体系制备的聚丁二烯具有 1,4-顺式与 1,4反式结构,单元之间的比例可以按需要进行调节的特点,并且分子量分布较窄。

2.3 凝胶含量的控制

微凝胶量是 LCBP质量的最重要指标之一,特别是当 LCBP用于高抗冲塑料改性时,制品外观与凝胶含量具有相当大的关系。由于溶液聚合反应及后处理工艺的限制,很难通过工艺过程来限制生产凝胶的两个条件即热和氧对 LCBP的影响,因此选择合适的降凝剂对 LCBP生产工艺极为重要。

Philip石油公司经多年研究发现 1,2-丁二烯及卤化硅是有效的降凝剂,许多公司都以其作为降凝剂,效果明显。亚硝酸盐类化合物也是一种非常有效的降凝剂;日本旭化成公司开发的 1,2-丁二烯与乙二醇二丁基醚组成的复合降凝剂,可在用二乙烯苯作为冷流改性剂时有效地降低凝胶含量。日本合成橡胶公司则以 1,4-二氢化萘与二乙烯基苯作为降凝剂。

3 配合与加工

丁二烯橡胶为非自补强性橡胶,在无补强填料填充时,硫化胶的拉伸强度很低,基本无实用价值。因此,LCBP的配合与加工显得非常重要。

由于 LCBP相对分子质量分布窄,冷流性及加工性均较差,实际使用时,一般需与天然橡胶或

丁苯橡胶并用,其中LCBR的用量以20%~50%为宜。

3.1 LCBR的配合

低顺式丁二烯橡胶中反式含量较高,硫化速度较慢,因此硫化体系所需硫黄用量比高顺式丁二烯橡胶要多。所用促进剂品种与高顺式丁二烯橡胶的相同,用量可适当增加。

低顺式丁二烯橡胶本身强度较低,必须使用适当的补强填充剂,在炭黑与白色填料的选择上大致与丁苯橡胶相同。

由于LCBR中存在不饱和双键,在后处理、储存、加工过程中,受热和氧的作用,极易变色和生成凝胶,聚合物相对分子质量发生变化,防老剂不但应具有高效、速效、长效的特点,而且也应无污染、相容性好、价廉易得。有人对复合型防老剂在LCBR中的应用作了研究,发现复合型防老剂耐热、氧老化性能和抗热机械剪切性能均优于单一型防老剂,防老剂1010/防老剂168/防老剂TNP(1:1:1)三元复合型防老剂具有更佳的抗热机械剪切性能,并且受阻酚类化合物与亚磷酸酯类二元复合型防老剂综合性能最佳。

LCBR使用的操作油选择从芳香烃油到石蜡油均可。轮胎和胶带类制品一般多用芳香烃油,油的填充量可多至30~50份,炭黑用量也相应增加。透明或有色制品使用环烷烃油或石蜡油类较多。

3.2 LCBR的加工

低顺式丁二烯橡胶和高顺式丁二烯橡胶一样,塑炼不能有效地降低聚合物的相对分子质量,薄通前后门尼粘度值下降都很小,因此必须通过合适的聚合方法来有效控制聚合物的门尼粘度。

LCBR在开炼机上包辊性不如高顺式丁二烯橡胶,胶料粘着性差,成片困难,需经多次薄通才可以包辊混炼,所得混炼胶表面粗糙,延长了混炼时间。为了解决LCBR包辊性不良的问题,通常可以用以下方法:

1. 与其他橡胶共混时,应在其他橡胶包辊后再加入低顺式丁二烯橡胶。

2. 除硫化剂外,应在所有配合剂加入后再加入低顺式丁二烯橡胶,即采用“逆混炼法”。

3. 低顺式丁二烯橡胶在冷辊上由于缺乏回缩性和内聚性,不易加工,随着温度上升,胶料逐

渐平整,在65℃以上则可形成光滑的胶带,混炼就便于操作了。

4. 该胶易包快速辊筒,操作时要注意。在与其他胶种共混时,各种橡胶的门尼粘度应接近。

用密炼机进行混炼时,其工艺与天然橡胶、丁苯橡胶相比,操作容易,所得胶料光滑细密,与高顺式丁二烯橡胶差不多,且可单独混炼。

低顺式丁二烯橡胶吃粉性很好,优于高顺式丁二烯橡胶。由于其热稳定性高,可采用180℃以上的高温硫化。贮存时需防止冷流。

3.3 LCBR的并用

低顺式聚丁二烯橡胶很少单用,通常是与其他弹性体并用。LCBR与天然橡胶、丁苯橡胶及氯丁橡胶都互容,而与丁腈橡胶的相容性较差。并用时,一般高含量聚合物为连续相,低含量聚合物为分散相,50/50并用时,低粘度胶料是连续相。

低顺式聚丁二烯橡胶与丁苯橡胶及天然橡胶的硫化速度大致相等,因此它们并用有较好的硫化同步性,但由于这几种通用橡胶的硫化速度毕竟有一定差异,并用尤其是天然橡胶与低顺式聚丁二烯橡胶并用时,究竟何种硫化体系可使这两种生胶同步达到最佳硫化状态,还是值得研究的问题。

低顺式聚丁二烯橡胶及丁苯橡胶对炭黑的亲和力和均大于天然橡胶,采用一般工艺即可使炭黑在不同聚合物中的分配达到使用要求。由于LCBR橡胶主要靠炭黑补强,所以若能采用合适的工艺使LCBR相中的炭黑含量增加,对并用胶料的强度、撕裂性能的提高是有好处的。

LCBR与天然橡胶、丁苯橡胶并用时,可改善LCBR橡胶的混炼工艺。但丁苯橡胶用量的增加会降低胶料的耐磨性能。

LCBR与氯丁橡胶、丁腈橡胶并用可改善它们的耐磨性、耐寒性及弹性,并降低氯丁橡胶的压缩生热及永久变形,改善氯丁橡胶在混炼时的粘辊现象,但LCBR用量的增加会降低氯丁橡胶及丁腈橡胶的耐油性。

4 LCBR的应用

4.1 LCBR在子午线轮胎中的应用

LCBR是当前子午线轮胎胎面胶的并用胶

种之一。溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 与有“节能橡胶”之称的 LCBR 的并用实现了滚动阻力和抗湿滑性的综合平衡。而且由于 LCBR 具有优异的回弹性, 低温压缩变形小, 耐磨性能优异, 耐老化性和耐油性均优于天然橡胶, 加之 LCBR 动态性能好, 补强填充的柔和性能突出。当 LCBR 与丁苯橡胶或天然橡胶并用后这些性能可进一步发挥出来, 是做轮胎胎面胶的理想材料。LCBR 还有很好的抗撕裂性能, 与天然橡胶并用有较佳的抗热降解和抗硫化返原性, 进一步保证了胎面胶的质量。

目前, 我国用于子午线轮胎的 SSBR 与 LCBR 不足, 使子午线轮胎的国产化和出口受到了限制。而有些轮胎厂家为了满足出口轮胎的性能要求, 不得不进口相应的橡胶。

4.2 LCBR 在 HPS 中的应用

高顺式、低顺式聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶与苯乙烯共聚均可生产 HPS 树脂。由于丁苯橡胶在结构上存在苯环, 分子链柔顺性差, 用丁苯橡胶制备的 HPS 抗冲击性能和韧性均较差。从整体看, 橡胶的乙烯基含量增加, HPS 的橡胶相体积分数增加, 表观接枝率增加。由于低顺式聚丁二烯橡胶相对分子质量比高顺式聚丁二烯橡胶的大, 而且分布较宽, 用低顺式橡胶生产的 HPS 所含的橡胶粒子粒径要比用高顺式橡胶生产的 HPS 大一些, 可以改善产品的耐热性能, 使得在生产过程中橡胶交联反应减小, HPS 模量降低, 可以使生产过程保持在较高温度下进行, 提高生产效率。

另外, 与线形 LCBR 相比, 星形 LCBR 可实现高门尼粘度值、低溶液粘度的最佳配比, 增加与 PS 的相容性, 从而有利于制备冲击强度、光泽度更高的 HPS。由于橡胶种类对 HPS 性能有重要影响, 高顺式橡胶有利于改善产品的抗冲击性能, 但低顺式橡胶有利于改善产品的柔韧性和耐热性能。现在 LCBR 已成为提高聚苯乙烯抗冲击性能的重要胶种, 有广泛的发展前景。

5 国内生产与市场

国内生产 LCBR 数量很少, 目前主要有茂名石化乙烯工业公司, 于 1997 年引进比利时 FNA 技术 (Phillips 专利), 具备年产 1 万 星形低顺式

聚丁二烯橡胶的生产能力。2002 年 7 月, 茂名石化成功完成了塑料改性级 LCBR (牌号 F250) 的工业开发, 年产量约为 2000 左右。近年来经过攻关, 产品质量有了较大提高, 但是产品性能尚不稳定, 有待进一步提高。

中石化燕山石化研究院完成了一种全钢载重子午线轮胎用低顺式聚丁二烯橡胶的中试开发, 北京橡胶工业研究设计院对中试产品进行了应用性能评价, 结果表明中试产品的性能与国外市场上同类产品性能相当, 可以满足制造全钢载重子午线轮胎的需求。

近年来我国轮胎尤其是子午线轮胎产能与产量快速增长, 目前已经成为全球最大轮胎生产国和耗胶国。2006 年国内轮胎产量达到 43318.8 万条, 与上年相比增长了 36.14%, 其中子午线轮胎产量为 17859.8 万条, 比上年增长了 25.23%。据有关部门预测, 2007 ~ 2008 年我国新增全钢子午线轮胎生产能力 3000 万条以上, 未来几年轮胎产量将继续保持快速增长的势头。2010 年我国载重子午线轮胎胎面胶对 LCBR 的潜在需求量约为 5 万 左右, 目前国内胎面胶所需求的 LCBR 主要从德国拜耳和意大利埃尼公司进口。

目前国内每年进口相当数量产品用于 HPS 的生产, 近年来国内聚苯乙烯装置建设加快, 南京扬巴、上海赛科、南海壳牌、镇江奇美分别建成大规模的聚苯乙烯装置, 另外镇海炼化、天津陶氏等大型石化项目均有聚苯乙烯装置建设计划。预计 2010 年国内聚苯乙烯产能将达到 360 万 t, 产量将达到 320 万 t, 2010 年聚苯乙烯消耗 LCBR 的潜在需求量将达到 10 万 左右。

综上所述, 国内市场对 LCBR 的潜在需求量巨大, 发展前景非常广阔。目前国内生产能力、产品质量及稳定性远远不能满足国内市场需求, 塑料抗冲改性和轮胎用 LCBR 几乎全部依赖进口, 因此国内应在多年研究与应用经验基础上, 采取自主开发与引进并举的发展模式, 加快我国 LCBR 的生产与应用。

更正: 2007 年第 8 期第 23 页第 3 行和 2007 年第 10 期第 20 页第 3 行的“万美元”应为“美元”, 特此更正。