

新产品 新技术

聚丁二烯复合橡胶的工艺开发 及在轮胎中的应用

汪多仁

(吉化公司石井沟联合化工厂, 吉林 吉林市 132105)

1 聚丁二烯复合橡胶的工艺开发

低顺式 1,4-聚丁二烯橡胶(LCBR), 顺式 1,4 结构质量分数为 33%~38%, 反式 1,4 结构质量分数为 50%~55%, 结合乙烯基质量分数为 8%~12%。LCBR 的顺反异构体呈无规分布, 具有优异的耐寒性和低温屈挠性。另外, LCBE 还具有冷流倾向以及色泽浅、透明、凝胶含量较低、不含影响橡胶老化性能的过渡金属等优点。因此对其进行深入研究, 开发出功能更为完备, 应用范围更广, 适应多种需要的复合型材料具有相当大的发展前景。

目前开发工艺主要有乳液聚合法、官能团部分转化法和阴离子聚合法。其中, 乳液聚会法的优点是: 以水为分散介质, 价廉安全, 乳液粘度与聚合物分子量及聚合物含量无关, 有利于搅拌, 采用环己酮过氧化物氧化还原体系引发丁二烯聚合, 其中环己酮过氧化物可以提供双异官能团, 所得聚合物官能度为 2。官能团部分转化法, 亦称高分子反应法, 可选择控制羟、羧基比例, 制备出性能优良的链端带有活泼的羟基, 在一定温度下, 能与活泼的有机二酸酐发生开环酯化反应, 从而使其部分转化为羧基。阴离子聚合法被公认为制备“遥爪”聚合物最有效的方法, 采用对甲基苯酚锂引发聚合, 反应活性小于正丁基锂, 故制备引发剂的反应时间要充分, 反应完全, 产物分子量分布窄, 选择合适的终止剂及反应条件, 可使羧基官能度等于理论值 1。该方法的优势明显, 以下将着重加以介绍。

阴离子聚合法可以控制产物的分子量, 进而控制其粘度, 当这一比值 ≤ 100 时, 可得到本体粘

度小于 50Pa·s 的产品, 所得产物收率在 90%以上。此外, 用顺丁烯二酸酐羟化终止, 并将其溶于适当溶剂中, 容易做到混合均匀, 羧化反应相对容易控制。羧化是阴离子法合成“遥爪”预聚物的关键所在, 是目前欧美和日本工业化制备活性端基聚丁二烯最重要的方法之一。

控制环氧己烷用量, 亦可将羧端基部分转化为羟端基, 制得端伯羟基产物。官能团的引发剂引发丁二烯聚合, 得到活性聚合物, 而用带有羧基官能团的终止剂终止活性聚合物, 并酸化, 可以制得液体橡胶。

端羟羧聚丁二烯液体橡胶是以聚丁二烯为主链结构, 分子链两端分别带有活性羟端基及活性羧端基双异官能团的遥爪型液体预聚物。根据胶体表面化学理论, 在硅酸盐溶液中加入有机分散剂, 较好的有机分散剂不仅在制备过程中防止硅酸分子过于聚集, 而且, 在沉淀过程中可起桥链的作用。经充分乳化后, 缓慢加入酸化剂, 进行沉淀反应, 由于存在有机物, 反应温度不宜过高, 一般在 85℃以下, 压力时间控制在 3~4h, 反应物浓度控制在每升 0.5mol 以下, 便于有机相的分散。为了使产品具有良好的性能, 应在最终产品中把有机物去除, 即进行锻烧。

使用有机锂系引发剂使共轭二烯烃类单体聚合或与苯乙烯类单体共聚, 可制备硅烷改性二烯炔类橡胶/二氧化硅母炼胶。所形成的聚合物含有活性末端, 再用可与二氧化硅反应的化合物进行改性, 然后在有机溶剂中与二氧化硅混合。用此母炼胶填充的硫化胶强度和耐磨性能很好。

由于二氧化硅表面是亲水性的, 所以其在与

橡胶配合时相容性差, 难混入、难分散, 在空气中易飞扬, 储存与运输皆不便。只有改变二氧化硅表面的物化性质, 才能提高粒子与橡胶分子间相容性, 增强填料与聚合物之间交互作用, 改善加工工艺性能, 提高填料的补强性能, 其改性原理是基于其表面羟基易与含羟基化合物反应, 易吸附阴离子的特点。因此, 常使用脂肪醇、胺、脂肪酸、硅氧烷等对其改性。表面改性分为热处理和化学改性处理。

有机聚合物改性沉淀法白炭黑是在二氧化硅表面进行单体的聚合。首先表面活性剂吸附在二氧化硅表面, 再加入溶剂化的有机单体, 单体在表面活性剂两面发生原位聚合, 最后移去部分表面活性剂。改性用有机单体可选异戊二烯、丁二烯、苯乙烯, 改性聚合反应可为均聚或共聚。可采用连续添加引发剂的方法, 得到分子量分布较窄的聚合物。此法便于连续操作, 聚合速度快, 可以在较低的温度下聚合。在美国, 按乳液聚合工艺以环己酮过氧化物为引发剂, 硫酸亚铁为还原剂, 使用非离子型乳化剂, 制得羧基遥爪液体聚丁二烯, 羧基来自 1-羟基环己氧基重排为己酸自由基。

阴离子聚合是制备液体橡胶应用最多的方法之一, 此法是用碱金属催化剂引发的聚合反应, 制得的聚合物链端带有金属离子。通过一定措施, 以金属离子为某种官能团, 以正丁基锂为引发剂, 采用间歇式聚合工艺, 在非极性溶剂中进行丁二烯均相负离子聚合, 可广泛用作聚苯乙烯和 ABS 树脂的抗冲击改性剂及子午线轮胎胎面胶。

2 聚丁二烯复合橡胶在轮胎上的应用

通过采用不同催化剂进行合成, 可获得不同性能的聚丁二烯橡胶(BR)。经改性的聚丁二烯橡胶用于轮胎的各部位, 可提高轮胎的各种性能。溶液聚合顺式 1,4-聚丁二烯橡胶对轮胎生产具有重要意义。该橡胶具有高耐磨、抗切割、耐疲劳、耐臭氧、动态生热低、耐寒等优点, 和其它橡胶(如天然橡胶、丁苯橡胶)并用制造轮胎时, 可以采用较大的比例, 并且具有较好的综合性能。

聚丁二烯橡胶的最大用量是用于制造子午线轮胎胎侧。它是发生各种屈挠的部位, 可缓冲路面的冲击。

好的轮胎性能, 例如耐磨性, 可通过使用丁钷橡胶获得, 因为丁钷橡胶具有高的顺式含量和较少的支链, 其弹性较高, 龟裂增长速度也非常低, 即使在较高的应变下也是如此。其与丁钛橡胶和丁钴橡胶没有多大差别, 这些高顺式橡胶均好于低顺式丁锂橡胶。丁钷橡胶的抗割口增长性也比其他轮胎用胶好得多。抗割口增长的 BR 最佳用量是 50 质量份, 当并用胶中它的用量增加时, 割口增长率也增加; 当用量为 80 质量份时, 则割口增长率为平均值的 4 倍。如果通过增加 BR 用量来减薄胎侧, 则要降低形变。

星形耦合丁锂橡胶是胎圈胶的理想原料胶。普遍的丁锂橡胶没有粘性, 难于混炼, 但在加工时, 在没有天然橡胶的情况下, 能很快地混合大量的炭黑。胎圈胶必须较硬且具有非常高的耐磨性, 而且必须能够加工, 使用 BR 的胎圈胶可改善耐磨性, 减少生热和改善回弹性。

高乙烯基含量丁二烯橡胶(VBR)与天然橡胶并用制作胎体胶, 可提高耐老化性能和抗硫化返原性能。

通常, 只能以少量的 BR 与天然橡胶并用作载重汽车轮胎胎面胶, 因为新胎胎体会产生膨胀。但是, 一旦胎体不再产生膨胀, 用 BR 与充炭黑的丁苯橡胶(BMB)并用可提高预硫化翻新轮胎胎面的寿命。通常这些胎面胶是在装有小混炼设备的集中式混炼模压装置上生产的, 混炼这些橡胶也采用炭黑母炼胶, 这样容易混炼且耐磨性与抓着力的综合平衡性能良好。

载重汽车轮胎胎面胶通常以天然橡胶为主。用天然橡胶作为载重汽车轮胎胎面胶具有良好的耐磨性、抓着力、耐生热和低滚动阻力等的综合平衡性能。但是, 载重汽车轮胎的使用条件越来越苛刻, 因为三轴拖车采用了宽断面单胎替代并装双胎。当这些拖车在高温下长距离行驶时, 其轮胎胎面肩侧的抗撕裂性能要求很高。可通过添加几份 BR 来提高回弹性, 进而减少轮胎的行驶温度。由于丁钷橡胶具有较高的弹性和较低的行驶温度, 使其在应用中处于有利地位。

聚丁二烯橡胶的另一种应用是与溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用制造节油轮胎胎面胶。该轮胎有最佳的抓着力与磨损的综合平衡性能, 还有较低的滚动阻力, 能节省燃料 5%。(下转第 16 页)

3 如何生成花纹复杂的轮胎三维实体

通过一个农业轮胎三维实体的生成,本文介绍了在 AutoCAD2000 中生成轮胎三维实体的方法。尽管由于农业轮胎花纹简单,三维实体生成相对容易,就是对于花纹复杂的轿车轮胎,只要掌握了此方法的原理,也是可以生成的,只不过用于生成的花纹实体对象相对较多,对实体对象的组合要安排好,并且计算机运行的时间相对较长。

4 轮胎三维实体的生成过程中应注意的几个问题

首先在线框模型准备阶段,必须用 region 命令将闭合区域面域化,才能进行下一步的三维建模。其次在对三维实体对象进行组合时,应根据胎面花纹选择并集、差集和交集的使用,必要时可原位复制几个实体对象。最后是对 FACETRES 变量值的设置,该变量调节经 HIDE(消隐)、SHADE(着色)、RENDER(渲染)后的实体的平滑度,有效值为 0.01~10.0,缺省值为 0.5。其值越大,显示越光滑,在渲染生成三维效果图时,通常取最大值 10,这样胎圈曲线就不会显示为折线状。

5 轮胎三维实体的应用

在轮胎产品设计过程中,轮胎花纹块(沟)的体积一般是由若干断面面积乘以断面长度累加求得,有时与实际体积相差较大。用本方法

生成轮胎的三维实体后,利用 AutoCAD 提供实体质量属性查询(Mass Properties),就可以方便的查询花纹块(沟)实体的体积,再乘以断面修正系数(考虑花纹沟槽壁倾角时的断面面积与直壁情况下断面面积的平均比率),即可以得到较为准确的花纹块(沟)体积,省时省力,简单易行。再者生成的轮胎三维实体,在轮胎设计阶段就更有效、更直观的反映轮胎花纹设计的实体形状,可以利用三维动态观察器进行多角度观察,输出轮胎各个角度的三维图片,与客户讨论并修改轮胎花纹设计中不协调的地方,得到满意的轮胎花纹。另外,可以对生成的轮胎三维实体进行各种富有创意的处理,给各部位着色,添加背景和贴图,调节光源,使渲染后的轮胎呈现出各种效果,输出各种轮胎三维效果图,也可以调入 3D MAX 系统制作轮胎的三维动画,在“虚拟现实空间”观看轮胎的三维动态情况,输出满意的视频文件。这些图片和视频都可供媒体宣传和网页设计使用。

6 结语

由于 AutoCAD 软件功能的限制,本方法生成的轮胎三维实体同真实的轮胎仍有差距(主要是花纹沟壁倾角),但毕竟为常用软件生成轮胎三维实体提供了一个简单实用的方法。我们可以展望,随着高档三维 CAD 软件在国内轮胎业的普及,国内轮胎产品的设计总有一天会由二维设计转向三维设计,产生质的飞跃。

(上接第 13 页)

采用白炭黑和硅烷补强的 BR/SSBR 并用胶,最理想的是含 25% 苯乙烯和 75% 乙烯基的充油丁苯橡胶,例如商品名为 BUNA 5025-1HM 的丁苯橡胶。BR 用量提高到 40% 可保持耐磨性,而溶液聚合丁苯橡胶和白炭黑则可降低滚动阻力,提高雪地和湿路面抓着力。

为了解决滚动阻力(回弹性)和防滑性能之间的矛盾,可考虑新的聚合物结构设计方法,聚合物与填充剂的相互作用,控制聚合物相结构,复合化。高乙烯基含量的聚丁二烯橡胶是最早开发的

省燃料的轮胎用橡胶。乙烯基丁二烯橡胶在室温下的回弹性随着乙烯基含量增加而下降,显示出与以前概念相同的倾向。但高乙烯基含量丁二烯橡胶尽管玻璃化温度上升,而其生热小。因此,高温下其回弹性几乎不会下降。同时乙烯基含量在 70% 时其湿路面防滑性能极高,当行驶的轮胎胎面温度为 60℃ 以上时,可以达到省燃料与安全的目的。通常,轮胎用几种橡胶并用,所要求的各种性能可达到综合平衡。

参考文献:略