



日本弹性体的现状

竹村泰彦

(JSR 株式会社石化事业企划部)

1 前言

20 世纪,许多科学技术成果被使用后,大量资源消耗,大量废物丢弃,造成了对人类生存环境的严重破坏,甚至危害到人类生命安全。21 世纪将是恢复崩溃的地球文明,以保证可持续发展的时代。所谓的 3R(Reduce、Reuse、Recycle)的贯彻实施已势在必行。为此,日本制订了许多相应的法规,其目标是削减自然资源的消耗、减轻环境负荷、确保社会物质资源循环再利用等。

根据日本经济产业部的统计,2002 年日本的生胶消费量为 143.3 万 t,比上一年增长 3.9%。这主要是受占橡胶总消耗量 82% 的轮胎需求增长的影响。可使汽车节油的轮胎低滚动阻力和高抗湿滑性能方面的研究现在还在继续进行。虽然没有正式的统计数字,但是因为弹性体制品的生产能耗低,且能再生利用,故热塑性弹性体(TPE)的应用正在逐渐增加。另外,为发掘弹性体新的功能或提高其性能,纳米技术的研发最近在日本也非常盛行。

本文从以上方面出发,对日本弹性体的开发状况作一介绍。

2 各种硫化橡胶的现状

如前所述,大到环境问题,小到汽车的节油均很重要。节油轮胎既要维持高抗湿滑性能(0℃的 $\tan\delta$ 值,以大为好),又要尽量做到低滚动阻力(50℃的 $\tan\delta$ 值,以小为佳),即同时满足这两个互为矛盾的特性。

作为含有炭黑的橡胶,溶聚丁苯橡胶的组成、分子量分布、结构等调控及其最优化可以通过锂系催化剂合成来实现。在调整过玻璃化转变温度

(T_g)的中高乙烯基溶聚丁苯橡胶中,JSR 成功开发出用 SnCl_4 将活性聚合物末端锂化丁二烯偶联的制品,日本瑞翁开发出用 EAB 改性过的制品。这些改性丁苯橡胶,因结构橡胶层增厚、硫化物的电阻大幅增加而大大地改善了炭黑的分散性,成为一种纳米复合材料。可以认为这是由于改性丁苯橡胶的末端官能基团与炭黑的表面官能基团反应,防止了炭黑凝聚体破坏的剪切力传递和炭黑再凝聚。

白炭黑由于表面有亲水性硅烷醇基,与一般的橡胶相容性差,故加工性、磨耗性较差,限制了它的应用。为了发挥白炭黑在抗湿滑性与滚动阻力的平衡上的优势,借助于硅烷偶联剂,白炭黑现在已经在胎面橡胶中越来越多地得到实际采用。但是,硅烷偶联剂成本高,改性的方法同样也可以适用。这时发现 JSR 的白炭黑表面硅烷醇基反应末端由烷氧基硅烷改性的溶聚丁苯橡胶和旭化成双缩水甘油氨基都可有效地减少硅烷偶联剂用量。最近,为了提高反回弹性、降低滚动阻力,乳聚丁苯橡胶与含有羟基的单体的共聚也正在研究中。

在白炭黑填充体系中,最近盛行研究利用 TEOS 的溶胶-凝胶反应的白炭黑原位合成制造纳米复合材料。麴谷等用 TEOS 将丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶的纯硫化橡胶片膨润后,加入催化剂和水,通过 50℃ 时的溶胶-凝胶反应,然后真空干燥,从而得到了拉伸强度显著改善的白炭黑增强硫化橡胶。由于白炭黑的纳米级分散,顺丁橡胶的强度为通常的沉淀法白炭黑填充体系的 2 倍。吉海等通过更实用的丁苯橡胶乳液中的溶胶-凝胶反应,得到了高强度的白炭黑高填充的

纳米复合材料。

丰田中央研究所利用层厚为 1nm、长为 100nm 的硅酸盐层积层而成的层状粘土矿物的嵌入反应,开发了由蒙脱土与尼龙 6 构成的纳米复合材料。这种纳米复合技术也可被应用于橡胶,得到一片一片的硅酸盐层分散在丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、热塑性弹性体中的纳米复合材料。这些材料仅靠加入的少量的蒙脱土,便具有气密性、耐油性等特异功能。

此外,日本瑞翁将常用橡胶高硬化时所采用的聚甲基丙烯酸锌配方应用到氢化丁腈橡胶中,开发了由甲基丙烯酸锌的原位聚合而得到的聚甲基丙烯酸锌纳米级分散在氢化丁腈橡胶中的高强度复合材料。这种纳米复合材料的强度高达近 60MPa,有高伸长率。

另一方面,田中经过执着的研究,发现除了末端的 2 个单体外,天然橡胶是异戊二烯全部以顺式聚合而成的,只有自然界才有的优良物质,把它说成纳米材料也并不过分,并因此而获得了 Goodyear 奖。三井化学将茂金属催化剂用于三元乙丙橡胶,使得高级 α 烯烃的共聚成为可能,从而开发了可缩短硫化时间的 MOD 系三元乙丙橡胶。信越化学成功地开发了新的 FKM 橡胶。

关于橡胶的再生利用,横滨橡胶发现了通过马来酸化 IR 和 3-氨基 1,2,4-三唑的反应制造热塑性硫化橡胶的可能性。丰田中央研究所在双螺杆反应挤出机上成功地实现了硫化橡胶的再生。其他方面,部分硫化的羧基 NBR 制成了改善酚醛树脂、环氧树脂等热硬化树脂韧性的纳米复合材料。

3 TPE 的现状

TPE 是一种具有微观相分离的纳米材料,无论是从节约加工过程中的能耗,还是从制品的再生利用来看,TPE 都将会显著增长。根据 IISRP 的报告,全世界 TPE 都在高速增长,特别是 TPS、TPO 的增长高达 10%。

在 TPS 领域,代赛尔公司新加入环氧化 SBS 的开发行列,最近正在积极研制 SEBS 等系列的 TPS。在加氢系中,仓敷公司开发了 SIS 的加氢物 SEPS,JSR 则开发了聚丙烯纳米分散的高丁基型 HSBC,这种 PP/HSBC 共混物是一种具有氯

乙烯系列 TPE 相似特性的环保材料。JSR 致力于废弃树脂的再生利用,最近开发了几种类型的 TPE;有的在 PP/PE 的相容性上有改善、有为了扩大再生 PET 的用途而添加新官能基团的 TPE、或为了作为环保型阻燃材料使用而引入将聚丙烯与氢氧化镁结合的新官能基团的 TPE。代赛尔和旭化成开发了以耐热性与节约资源与能源成本为目标的部分加氢 TPE。旭化成为改善耐热性,引入了取代 PS 的六元环结构连在一起的聚环己酮及其加氢物聚环己烷的新 TPE。

在 TPO 领域,动态硫化型 TPV 增长显著。因 JSR 和旭化成等的正式加入,三菱化学和住友化学等也新增反应型 TPO,市场非常活跃。三井化学在用苯氧基亚胺(FI)催化剂在室温以上的烯烃的原子活性聚合上获得成功,发现了制造新的 TPO 的可能性。

其它的 TPE 也都在积极开发,在此就不一一介绍了。

4 结语

橡胶的纳米化不仅能提高制品的性能,而且同时可减薄制品尺寸,有利于环保,今后更进一步的研讨有必要继续开展下去。

摘自 2003 年中日橡胶技术交流会论文集

德国大陆公司调整布局 计划在中国建厂

日前,德国大陆公司主席 Manfred Wennemer 在美国阿克隆举办的轮胎行业交流会上称,由于错误地估计了美国消费者的购买习惯和轮胎供应网的运营成本太高,大陆公司在北美的发展速度放慢了。虽然北美市场是世界上几大主要的竞争市场之一,但这里的价格作用太大。在其它市场虽然也有竞争,但这里的轮胎消费者对许多轮胎品牌了解,拥有许多相关方面的知识。因此,大陆公司将采取措施,利用大陆品牌、通用品牌、通用附属品牌及公司全球供应网的优势,逐步调整步伐,以便制造好的、更好的、最好的产品,并制定