

橡胶材料的技术发展及应用(二)

李汉堂

(曙光橡胶工业研究设计院, 广西 桂林 541004)

(续上期)

2.2.1 聚丁二烯橡胶在轮胎中的应用

现代合成橡胶的应用,使满足人们在安全、经济、环保方面对轮胎越来越严格的要求成为可能。轿车轮胎和载重轮胎的胎面胶料,必须尽可能使滚动阻力、耐磨性能、抗湿滑性能这一魔幻三角得到最佳的平衡,而这三种性能是互相矛盾的,很难做到同时使这三种特性得到改善。高顺式聚丁二烯橡胶不仅可克服上述魔幻三角的第三边,即耐磨性能问题,还可在轮胎的其它部位发挥其优越性。

2.2.1.1 胎面胶

载重轮胎胎面胶通常以天然橡胶为主。其胎面胶具有良好的耐磨性能、抓着性能、耐生热性能和低滚动阻力等综合平衡性能。但是,载重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,其轮胎胎面的肩侧壁的抗撕裂性能要求很高。业已发现,可通过添加几份聚丁二烯橡胶来提高回弹性,进而减少轮胎的行驶温度。由于丁苯橡胶具有较高的弹性和较低的行驶温度而使其在应用于胎面中处于有利地位。

1. 节油轮胎胎面胶。聚丁二烯橡胶与溶聚丁苯橡胶并用,可用于节油轮胎胎面胶。具有这种胎面胶的轮胎有最佳的抓着力与磨耗的综合平衡性能,还有较低的滚动阻力,能节省燃料5%。这种技术是用白炭黑和硅烷补强的BR/SSBR并用胶。虽然可以采用不同的丁苯橡胶,但对全白炭黑配方而言,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BUNA5025-1 HM的丁苯橡胶。BR用量提高到40%可保持耐磨性能,而溶聚丁苯橡胶和白炭黑则可降低滚动阻力,提高轮胎的雪地和湿路面抓着力。

2. 航空轮胎胎面胶。在配合有约55~75份顺式-1,4聚异戊二烯橡胶的航空轮胎胎面胶中,配合25~45份中含量乙烯基聚丁二烯橡胶(乙烯基含量约为30%~50%,最好是35%~48%,其中顺式-1,4结构含量约为10%~40%,反式-1,4-结构含量约为15%~50%),可提高航空轮胎胎面胶的高温耐久性能。

3. 预硫化翻新胎面胶。通常,只能以少量的BR与天然橡胶并用作为载重轮胎新胎胎面胶,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与炭黑丁苯母炼胶(BMB)并用作为预硫化翻新胎面胶,可提高胎面的寿命。

2.2.1.2 胎侧胶

聚丁二烯橡胶的最大用量是用于子午线轮胎胎侧。胎侧是发生各种屈挠的部位,该部位起到缓冲路面冲击的作用。今天,大多数轮胎都是低断面轮胎,这种轮胎要以非常窄的胎侧经受很大的变形且需要有最佳的耐割口增长性能。业已发现,配合有6PPD(对苯二胺)的NR/BR并用胶(50/50)具有最佳的耐龟裂增长性,且具有令人满意的抗损伤性能和长的使用寿命。

2.2.1.3 胎圈胶

星形偶合丁锂橡胶是胎圈胶的理想原料胶。普通的丁锂橡胶没有粘性,难于混炼,但在加工方面具有独特性,即在没有天然橡胶的情况下能很快地混合大量的炭黑。子口包布胶之类的胎圈胶要求硬度高并需具有非常高的耐磨性能,同时还能够加工。Buna CB65(聚丁二烯橡胶)因具有最佳的使用性能平衡性而被广泛应用。用BR作为胎圈胶可改善耐磨性能,减少生热和改善回弹性。

2.2.1.4 胎体胶

高乙烯基含量聚丁二烯橡胶(VBR)与天然

橡胶并用,可提高胎体胶的耐老化性能和抗硫化返原性能。

2.2.2 用聚丁二烯橡胶作为高尔夫球原料

据介绍,用高顺式聚丁二烯橡胶作为高尔夫球的球芯材料,可提高高尔夫球的飞行距离,并且可控制高尔夫球的旋转性。

2.3 合成聚异戊二烯橡胶

异戊二烯的新发展是合成 3,4-聚异戊二烯橡胶(高的玻璃化温度)。这种橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶并用可改善抓着性能。已研制成功异戊二烯与丁二烯的共聚物,还研究成功了异戊二烯与苯乙烯、丁二烯的三聚物。用这些橡胶制造的胎面胶具有良好的滚动阻力与湿路面抓着力综合平衡性能。

荷兰的 Kraton 聚合物公司正在开发一种聚异戊二烯胶乳,但目前胶乳比天然橡胶贵 9 倍。在最近召开的一次胶乳会议上,外科手套制造商对这种材料表示出浓厚的兴趣。原因是,这种材料不含天然胶乳中所含的蛋白质,但有类似于天然橡胶手套的手感。抛开价格因素,聚异戊二烯胶乳对乳胶手套工业很有吸引力,特别是用于外科手术的顶级外科手套。

这种材料的主要优势在于:它的性能非常接近天然橡胶,但不含蛋白质,具有较低的滞后损失,无特殊异味,加工重现性好,还可以提供完全透明的产品。目前, Kraton 公司正在寻求聚异戊二烯胶乳的新用途。Kraton 公司认为有广泛前途的领域是汽车车厢、汽车减震器和医用手套。随着其销量增加,价格也会相应地降低。

住友精化股份有限公司研制成功可替代天然胶乳的合成聚异戊二烯胶乳(商品名为“セポレックス IR100”)。这种胶乳的化学结构与天然胶乳相同,是不用担心产生应变性的安全制品。因此可用于制造各种手套、粘合剂、粘附剂和加工助剂等。制得的硫化胶膜具有近似天然橡胶的特长:低模数;高强度、高伸长率;良好的低温特性。

中国发明专利 ZI95110352.0 介绍了采用负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合方法,直接合成出反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)粉料的新技术。据介绍,在胎面胶中以 20~25 重量份 TP 取代等量丁苯橡胶制造的轿车和轻型载重半钢子午线轮胎,获得了综合行驶性能良好,而且百公里燃油消

耗降低 2.5%左右的效果。

目前,世界轮胎工业在向节能型子午线轮胎过渡,这有助于扩大 R 在子午线轮胎生产中的应用。预计,2002 年后合成橡胶的总消耗量将以 4.5% 的速率增长,这有利于拉动全球 R 需求量的增长。因此,虽然目前 R 所占市场比例较小,但其销售潜力很大。另外,美国固特异轮胎与橡胶公司拟投资 1400 万美元将其 R 装置的年生产能力扩大到 6 万,拜耳公司和壳牌公司也将集中力量开发 R 并开拓其应用市场。随着其销量增加,价格也会相应地降低。

2.4 乙丙橡胶

乙丙橡胶(EPR)是七大通用合成橡胶中发展最快的品种之一,产销量和生产能力均居第三位。工业统计数据表明,今后几年内,EPR 的生产能力将大幅度增长,各大生产公司都在计划扩能或新建生产装置。EPR 产量不断增大的同时,品种牌号也在不断增多,目前已发展到 200 多个,荷兰 DSM 公司、美国埃克森化学公司和日本三井石化公司等各有 20 多个基本牌号。

近期推出的 EPR 新品种有:DSM 公司开发成功的超低粘度 EPR。它是可以自由流动的粉状物,门尼粘度 $[ML(1+4)125^{\circ}C]$ 为 6~14 相对分子质量分布窄,耐热性能、耐臭氧性能、低温柔韧性能和贮存稳定性能优良。与传统橡胶掺混或单独使用,可降低胶料的门尼粘度,减少操作油用量,改进胶料的加工性能、流动性能、热老化性能、可萃取性能和挥发性能。美国杜邦一道弹性体公司采用钛茂金属催化剂开发出的 EPR 新产品 Nordel II 属于高度清洁型产品,有 13 个牌号,相对分子质量分布由窄到宽,门尼粘度 $[ML(1+4)125^{\circ}C]$ 为 20~70 加工性能优良,主要用于冷却胶管、电线电缆、建筑材料和塑料改性等领域。美国尤尼罗伊尔公司采用茂金属催化剂合成的液体 EPR Trilene 已投入工业化生产,它可与 NR、CR 和 NBR 并用,改善材料的屈挠龟裂性能和抗臭氧性能,降低胶料的混炼温度,主要用于橡胶制品、密封材料、润滑剂、涂料和屋面防水材料等,市场价格是普通 EPR 的 2~3 倍。尤尼罗伊尔公司还推出了牌号为 Royal EdgeX-4097 的 EPR 该胶集不同品种 EPR 的性能于一体,具有优异的生胶强度、耐磨性能、耐热性能和外观,同时降低了生胶

的门尼粘度,不久即可实现工业化生产;牌号为 RoyalEdge X4191的EPR已投放电线电缆市场,它具有相对分子质量分布宽、门尼粘度低、电稳定性优异、加工性能良好的特点,可制成直径为3mm的颗粒,在不加操作油的情况下即可使挤出制品表面十分光滑。

三元乙丙橡胶(EHM)已开始广泛地用于汽车领域。EHM的高耐热性能正在获得在发动机室内的用途,其性能优于NR。它在胶带用途中还可取代CR。此外,EPDM聚丙烯热塑性硫化胶(TPV)在密封方面应用正在增长,这很可能是EHM增长最快的市场,并正在部分地取代热固性硫化胶。

2.5 丁腈橡胶

丁腈橡胶(NBR)继续向高性能化和高附加值化发展,NBR通过化学改性和共混改性,可以开发出多种高性能、高附加值的新产品。最有代表性的高性能化产品是氢化丁腈橡胶(HNBR)。

HNBR是通过有选择地仅使具有代表性的耐油橡胶——丁腈橡胶(NBR)中的碳—碳双键产生氢化作用获得。通过使碳—碳双键产生氢化反应,HNBR的耐热性能、耐臭氧性能、耐化学品和耐酸性介质等性能均优于普通NBR,其耐油性能与氟橡胶相当,而耐寒性能却优于氟橡胶,耐酸性汽油的能力相当于普通NBR的5倍。

由于NBR还具有非常好的机械强度,所以在许多应用领域引人注目。HNBR可用于制造各种汽车用胶带、密封件、衬垫、挡板和胶管等。还可用于制造辊筒和衬套等模压制品。

粉末丁腈橡胶(PNBR)是NBR的高附加值产品之一。其加工性能优异,可与树脂或树脂粉直接掺混进行挤出或注塑,赋予树脂特殊的性能,是一种优良的树脂改性剂,大大促进了橡塑并用的发展。

采用动态硫化技术制备的NBR/PVC共混型热塑性弹性体(TPE)使材料的耐热性能和塑性变形性能都有很大改善,需求量在逐年增长,现已广泛应用于软管、垫片、密封条、电线电缆和人造皮革等,其代表性的产品有日本瑞翁公司的Elastar、日本电气化学株式会社的Denka LCS和美国Pilltec公司的Temprene。

NBR/PP共混型TPE则是由美国孟山都公

司采用动态硫化技术和相容化技术开发成功的,商品名为Geolast。它具有优良的耐热老化和耐屈挠疲劳性能,耐油性能达到一般NBR的水平。NBR/PP的加工速度可比传统NBR提高10倍,加工性能优良且密度小,与NBR硫化胶相比可节省费用20%~30%。

此外,NBR系列的高性能化产品还有羧基丁腈橡胶、液体NBR、丁腈酯橡胶、预交联NBR、NBR/聚酰胺共混型TPE以及NBR/EPDM共混物等。

2.6 丁基橡胶

丁基橡胶(IR)最主要的应用领域是轮胎,占其总消耗量的80%以上。随着无内胎轮胎的发展,卤化IR的需求正逐年上升。目前,卤化IR需求量已占IR总需求量的60%左右。

国外还在积极开发性能更好的IR新品种:埃克森公司开发出商品名为Buyl SB 4266和4268的星形支化型IR,它们是由异丁烯和异戊二烯在支化剂存在下阳离子聚合而成的,为无规类梳状结构,相对分子质量呈双峰分布,支链短,支化密度高,显著改善了材料的加工性能;在此基础上又开发出了商品名分别为Buyl SBC5066、Buyl SBB6222和6255的氯化 and 溴化星形支化型IR,埃克森公司还开发出了商品名分别为XP50和Brimo XP50(后又更名为EMDX)的异丁烯对甲基苯乙烯橡胶及其溴化改性品种,前者具有IR的基本性能和优异的耐臭氧性能,后者分子链上含有苄基溴,可与酯、醚等有机化合物进行亲核取代反应,生成相应的二次改性IIR产品,如接枝聚合物、离聚体或辐射敏感聚合物等。

Elementis聚合物公司最近研制出两种特种丁基橡胶,一种是解聚低粘度丁基橡胶,商品名为“KALENE”;另一种为部分交联的片状丁基橡胶,商品名为“KALAR”。

KALENE系列为低分子量、流动性(低粘度)丁基橡胶。它在常温下或通过添加标准硫化剂在高温下均可硫化。该橡胶具有优良的气密性能、耐化学药品性能、非渗水性能和电特性。

KALAR系列由于是片状,所以容易加工,即使添加大量的填充剂和增塑剂,也可以保持其特性。KALAR具有优良的耐化学药品性能、耐渗水和气密性能、电特性和耐老化性能。(未完待续)