



预交联乳聚丁苯橡胶的制备技术进展

王秀梅, 刘玉同, 张洪林

(中国石化齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要:介绍以胺类、脂类、硅烷类、羧酸类官能剂作为第三单体,通过乳液聚合工艺制备预交联丁苯橡胶的方法。第三单体可改变预交联乳聚丁苯橡胶的结构,提高预交联乳聚丁苯橡胶的物理性能并使其满足高性能子午线轮胎低滞后损失等要求。预交联乳聚丁苯橡胶制备技术是乳聚丁苯橡胶开发的热点之一。

关键词:预交联;乳聚丁苯橡胶;第三单体;技术进展

随着轮胎子午化率的提高,预交联乳聚丁苯橡胶(ESBR)制备技术方面的研究更趋活跃。开发具有良好的物理性能并且低滞后损失的胶种,用于生产低滚动阻力轮胎成为热点。与溶聚丁苯橡胶(SSBR)改性一样,在ESBR聚合反应过程中加入硅烷类、胺类、脂类、羧酸类官能剂来改变聚合物的微观结构,使聚合物分子链上带有具有反应活性的基团,橡胶在加工过程中就会与炭黑等产生良好的亲和作用。本文对该领域的国内外专利进行归纳,为国内ESBR研发工作提供借鉴。

1 加入胺类第三单体

宝兰山(Polysar)公司在其专利中提出了在丁苯橡胶(SBR)分子间引入离子交联键来提高分子内聚力和生胶强度的技术方案,即在原来的丁二烯-苯乙烯乳液聚合配方中加入少量含叔胺基的第三单体进行三元共聚,所得聚合物再与二卤代烷反应形成季铵盐离子交联键。试验证明,在室温或高温条件下这种离子交联键会被混炼时辊筒施予的剪切力破坏,而在混炼胶停放时这种交联键又可恢复,也就是说这种离子交联键具有热(或冷)剪切可逆特性;同时,交联剂无毒,水对交联反应也无影响,因而可在凝聚前直接加入胶乳中;分子链侧端的氨基以及季铵盐交联对橡胶硫

化性能影响很小。该公司已开发出2种预交联ESBR产品牌号SBRX和SBRLX2,并为该技术申报了多项专利。

专利USP 4052542为宝兰山公司在ESBR制备过程中加入含叔胺基的第三单体,以常规工艺制得SBR胶乳,然后每100份胶乳加0.3份4,4'-双(溴代乙酰基)二苯基甲烷交联剂。以Krynolo SBR1712为例,其制备工艺配方为苯乙烯23份,丁二烯76份,环烷油35份,交联剂1份,叔胺基化合物适量。SBR1712经预交联反应后,性能满足了绿色轮胎的要求。

针对传统的预交联工艺存在生胶强度不稳定、加工工序多、在凝聚及干燥过程中挥发出刺激性气体等缺点,美国聚合物公司在专利USP 4423198中以叔胺基化合物作为第三单体,以活性卤基化合物作为交联剂开发出了一种预交联ESBR,可按传统的乳液聚合工艺生产,而且所用交联剂在聚合过程中无刺激性气体产生,避免了环境污染。叔胺基化合物可以是丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯等,用量为1~50 mmol(100 g 单体),交联剂可选用氯化乙烯基苯,用量为聚合单体质量的0.05%~2.00%。结果表明,用此工艺生产的橡胶的生胶强度及拉伸强度均明显提高。

日本瑞翁公司专利 USP 6211321 在 ESRB 的制备过程中同时加入含叔胺基的烯烃类化合物作为第三单体(如 N,N'-二甲氨基甲基丙烯酸酯、N-甲基-N-乙氨基甲基丙烯酸酯、N,N'-二丁氨基甲基丙烯酸酯、N,N'-二甲氨基甲基苯乙烯、P-N-甲基-N-乙氨基苯乙烯、P-N,N'-二乙氨基甲基苯乙烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶等),所得橡胶的丁二烯单元质量分数为 40%~99.99%,苯乙烯单元质量分数为 0~50%,含叔胺基的烯烃类化合物单元质量分数为 0.01%~20%,最大特点是其与白炭黑的亲和性增强。具体制备方法如下:在搅拌釜中加入 200 份水、3 份松香酸皂、0.2 份叔十二碳硫醇、60 份丁二烯、38.5 份苯乙烯、1.5 份 N,N'-二甲氨基甲基苯乙烯,温度达到 5℃时,加入自由基引发剂异丙基苯基过氧化氢 0.1 份,甲醛次硫酸钠 0.2 份,硫酸亚铁 0.01 份,当反应转化率达到 70%时,加入二乙基胺终止反应。去除聚合物乳液中未反应的单体,加入卤代烃,在 50℃下反应 30 min。应用试验结果表明,改性橡胶与白炭黑的亲和性大大增强,硫化胶的生热性能、拉伸强度以及耐磨性能等都得到了改善。

横滨橡胶公司的专利 JP 2002003650 介绍,在轮胎胶料配方中采用分子链中引入了胺基的 ESRB,由于橡胶分子链上的胺基可与硅或炭黑反应,改善了橡胶的加工性能,轮胎的滚动阻力降低,制动性能好。

北京化工大学焦书科也对预交联 SBR1778 的制备及性能进行了研究,主要原料为丁二烯 71 份,苯乙烯 28 份,含叔胺基的烯烃类单体如甲基丙烯酸、N,N'-二甲氨基酯 1~2 份,在 7℃下进行低温聚合。结果表明,(1)在常规乳液聚合体系中,引入少量含叔胺基的烯烃类单体,再加入等当量的 α,ω -二卤代烷,合成出的预交联 SBR1778 的生胶强度有效提高,与天然橡胶或其它合成橡胶的共混胶的强度也大幅度提高,特别是改变了合成橡胶应力与应变关系线呈现负斜率的性质;(2)离子交联 ESRB 或预交联 ESRB(每条重均分子链平均含 2 个离子交联键)可被热和剪切力破坏,停放后离子交联键又可重新形成,这种预交联

ESRB 具有热、剪切可逆特性;(3)预交联 ESRB 能满足子午线轮胎成型的要求,且可使用传统橡胶加工厂的常规设备,是一个有望普遍应用的新胶种。

齐鲁石化研究院解洪梅等在丁苯二元乳液聚合配方中加入含胺基的第三单体共聚,胶浆充油后加入二卤代物使大分子交联,可生成具有热、剪切可逆性的离子键,在不影响胶料加工性能的前提下,得到的生胶强度可提高至原来的 2 倍以上,拉伸强度增大。

2 加入酯类第三单体

米其林公司在丁二烯-苯乙烯乳液聚合过程中所加入的第三单体经水解或氧化反应后能生成羧酸,所得的橡胶的分子链上带有羧酸基。第三单体包括丙烯酸烷基酯、丙烯酸叔丁基酯、丙烯酰胺、N,N'-二甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醇和巴豆醛等。具体制备实例:将 3712 g 去离子水加入 10 L 的反应器中,然后加入 600 mL 溶解了 56.4 g 十二烷基硫酸钠的水溶液,100 mL 添加了 3.6 mL 正十二烷基硫醇的苯乙烯溶液,792 mL 苯乙烯,将混合物冷却至 12℃后,加入 1504 mL 丁二烯,13 mL 甲基丙烯酸叔丁酯以及自由基引发剂及其它助剂,温度保持在 5℃反应至转化率达 60%时,加入终止剂终止反应。取 360g 上述胶乳,洗涤、充油,制得门尼粘度为 53、玻璃化转变温度为 -33℃、结合苯乙烯含量为 39.9%的充油 ESRB。该橡胶具有很好的加工性能,硫化胶具有很低的滞后损失和更高的补强性能。

瑞翁公司专利 WO 0194431 中引入乙烯基不饱和羧酸酯第三单体制备 ESRB,其丁二烯含量为 50%~99.9%,苯乙烯含量不超过 30%,烷基不饱和羧酸酯含量不超过 20%,该 ESRB 能满足低生热、耐磨以及加工性能好等高性能轮胎的要求。所采用的第三单体包括甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯以及烷氧基烷基酯如甲氧基乙基丙烯酸酯等。

固特异轮胎与橡胶公司专利 USP 6512053 介绍制备以羟烷基丙烯酸酯为第三单体的

ESBR,其性能与传统的SSBR相近,而牵引性能更佳。所用羟烷基丙烯酸酯可选用羟甲基(甲基)丙烯酸酯、2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-苯氧基-2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、羟丁基(甲基)丙烯酸酯、羟己基(甲基)丙烯酸酯、羟甲基(甲基)丙烯酸酯、2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、2-羟丙基(甲基)丙烯酰胺、3-羟丙基(甲基)丙烯酰胺等。该橡胶同样采用固特异公司著名的FIM工艺制备,与专利USP 5583173不同的是另外加入了第三单体羟烷基丙烯酸酯,用量为0.1%~15%,并强调在高相对分子质量ESBR中一定要添加,低相对分子质量ESBR中可选择性添加。

尤尼罗伊尔固特里奇轮胎公司在专利USP 5034462中指出,在制备ESBR时加入含有胺基的烷基丙烯酸酯第三单体共聚,所得橡胶的加工性能得到进一步改善。

3 加入硅氧烷类第三单体

日本住友橡胶公司在专利JP 07-33354中将SBR胶乳与硅烷偶联剂(优选巯基硅氧烷)进行接枝反应,然后再和四烷氧基硅烷化合物(优选四乙氧基硅烷)进行溶胶-凝胶化反应,所得橡胶具有强度高、滚动阻力低等特点,适于制备高性能轮胎。

瑞翁公司在专利JP 08037528中介绍,在制备ESBR的过程中加入含硅的乙烯基单体进行共聚,所得橡胶的丁二烯含量为40%~99.9%,含硅的乙烯基单体的含量为0.1%~20%,苯乙烯的含量不超过50%,门尼粘度为10~200。该橡胶用白炭黑与炭黑补强,可得到生热低、拉伸强度高、耐磨性能及加工性能好的硫化胶。

欧洲专利EP 892493公开了一种在链端含有烷氧基、硅烷基和环氧基的SBR,通过在分子链上引入上述基团,橡胶的补强性能提高,高、低形变时滞后损失减小。

日本合成橡胶公司在专利JP 2000259861中介绍,制备ESBR时加入第三单体巯基硅烷,而且是在反应转化率分别达到15%,30%,45%时分3次加入,所得到的橡胶的加工性能、抗湿滑性能、耐

磨性能以及滚动阻力等指标均优于普通ESBR。

4 加入其它第三单体

拜耳公司在其专利中公开了一种预交联ESBR,该橡胶特别适用于制造湿路面抓着力大并且滚动阻力低的汽车轮胎胎面。所选用的交联剂是有机过氧化物(如过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基苯)以及偶氮化合物(如偶氮二异丁腈)等。具体实例:取26.976 g结合苯乙烯含量为24%的丁苯胶乳,加入6.708 g水稀释,然后与150 g过氧化二异丙苯一同加入到60℃的高压釜中,搅拌2 h,然后再加热至150℃,搅拌45 min,冷却,过滤,即得预交联ESBR。

日本合成橡胶公司在制备充油ESBR时,同时加入含有氨基和/或羟基或羧基的第三单体共聚即得预交联充油ESBR。含氨基的第三单体可以是二烷基氨基丙烯酸酯(如二甲氨基甲基丙烯酸酯、二乙氨基甲基丙烯酸酯、2-二甲氨基乙基丙烯酸酯、2-二甲氨基丙基丙烯酸酯、3-二甲氨基丙基丙烯酸酯等)、N-二烷基不饱和酰胺[如N-二甲氨基甲基丙烯酰胺、N-二乙氨基甲基丙烯酰胺、N-(2-二甲氨基乙基)丙烯酰胺、N-(2-二乙氨基乙基)丙烯酰胺、N-(2-二乙氨基丙基)丙烯酰胺、N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺、N-(3-二乙氨基丙基)丙烯酰胺等]。含羟基的第三单体可以是羟烷基丙烯酸酯(如2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟丙基丙烯酸酯、3-羟丙基丙烯酸酯、2-羟丁基丙烯酸酯、3-羟丁基丙烯酸酯、4-羟丁基丙烯酸酯等)、含羟基的不饱和酰胺[如N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)丙烯酰胺等]和含羟基的芳香族化合物(如邻-羟基苯乙烯、间-羟基苯乙烯、对-羟基苯乙烯、邻羟基- α -甲基苯乙烯等)。含羧基的第三单体可以是不饱和羧酸(如丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等)和含羧基的酯(如邻苯二甲酸、琥珀酸等与2-羟乙基丙烯酸生成的盐)。

具体制备实例如下:在聚合釜中加入200份水,4.5份松香酸皂,65份丁二烯,26份苯乙烯,1份二乙氨基乙基丙烯酸甲酯。将釜温降至5℃,加入0.03份过氧化氢对烷,0.02份乙二胺四乙酸钠盐,0.01份 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,0.03份甲

醛次硫酸钠。当反应转化率达到60%时,加入二乙基羟胺使聚合终止,气提去除未反应单体。取100份上述胶乳,加入37.5份芳烃油(商品名Fucoal Aromax),然后加入硫酸和氯化钠凝聚、干燥,即得充油ESBR,其门尼粘度为51,玻璃化温度为-42℃,重均相对分子质量为64万。

表1为3种不同预交联ESBR与普通ESBR的性能对比。在3种预交联ESBR中,1#橡胶所添加的第三单体是二乙氨基乙基丙烯酸甲酯,2#橡胶所添加的第三单体是2-羟乙基丙烯酸甲酯,3#橡胶所添加的第三单体是环氧丙基丙烯酸甲酯,4#橡胶是未添加第三单体、以相同工艺制备的普通ESBR。胶料配方为:ESBR 100,白炭

黑 60,炭黑 10,硅烷偶联剂 6,氧化锌 3,硬脂酸 2,抗氧剂 1,硫黄 1.5,促进剂 1.5。

可以看出,预交联ESBR的加工性能、滚动阻力、抗湿滑性能、拉伸强度和耐磨性能等均优于普通ESBR,能满足绿色轮胎的要求。

5 结语

轮胎子午化已经成为世界轮胎工业的发展趋势。而子午线轮胎胶料必须要有足够的强度或是应力随应变增大而增大的特性才能符合成型要求,但是几乎所有的二烯类合成橡胶(如SBR、聚丁二烯橡胶、异戊橡胶等)由于其分子间的内聚力小,难以产生拉伸结晶作用,因而其生胶强度普遍较低(小于0.5 MPa),而且随着应变的增大,其应力迅速下降。

在ESBR聚合过程中加入硅烷类、胺类、脂类、羧酸类官能剂生成预交联ESBR,改变了聚合物的微观结构,使聚合物分子链上带有具有反应活性的基团,使橡胶在后续加工过程中与炭黑等产生良好的亲和作用,获得更好的性能,以满足高性能子午线轮胎的需要。预交联ESBR是当今ESBR开发的热点和普遍关注的焦点。

参考文献:略

表1 预交联ESBR与普通ESBR性能对比

项 目	预交联 ESBR			普通 ESBR (4#)
	1#	2#	3#	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	77	92	75	110
拉伸强度/MPa	26	26	28	24
拉伸伸长率/%	700	740	750	610
冲击弹性/%	50	51	50	49
tanδ (3%)				
0℃	0.288	0.271	0.314	0.295
50℃	0.142	0.130	0.140	0.119
磨耗指数	100	83	120	93

亚洲丁苯橡胶大量进入美国

美国汽车行业最近出现明显的复苏迹象,汽车销量的增长势必拉动轮胎的需求,进而带动轮胎原料丁苯橡胶(SBR)需求的增长,但市场供应短缺推动SBR价格不断走高,也吸引了大量亚洲产SBR进入美国市场。在未来2个月内美国汽车市场销售形势仍将持续好转,第2季度可能需要进口更多的SBR。分析人士预计2010年美国对SBR的需求将增加20%,汽车轮胎对SBR的需求量约占总需求量的70%。

2010年3月份美国汽车销售量比上年同期增长了27%,达850308辆。2010年4月初,美国

市场SBR(非充油1502级)价格每吨上涨200美元,已达到每吨2596美元。

在亚洲地区,由于主要轮胎生产商已经备足第2季度的原料,SBR每吨2450~2500美元(CFR,亚洲)的现货报价受到轮胎生产商的强烈抵制,SBR生产企业遂将目光投向了美国。韩国某SBR生产商表示4月份公司向美国出口6000t非充油SBR1502,离岸价为每吨2350~2400美元,加上韩国到美国的运费每吨约200美元,因此到货价为每吨2550~2600美元。东南亚一家SBR生产商也表示美国客户希望其能增加对美国的出口量。

安琪