

环保型溶聚丁苯橡胶的生产和质量控制

陈安理¹, 邱波², 陈洁¹, 张明明¹, 王金环¹

(1. 中国石油独山子石化公司 橡胶部, 新疆 克拉玛依 833699; 2. 中国石油独山子石化公司 科技信息处, 新疆 克拉玛依 833699)

摘要:介绍环保型溶聚丁苯橡胶(SSBR)的生产和质量控制经验。阐述SSBR合成反应机理,重点分析相对分子质量、结合苯乙烯含量、乙烯基含量、门尼粘度、偶联效率、填充油含量、挥发分含量等对SSBR性能的影响及其控制要点。在实际生产中,对相对分子质量、转化率、门尼粘度、偶联剂用量及偶联效率等主要性能参数的调整应遵循小幅度调节、单个调节的原则,实现SSBR生产和质量的有效控制。

关键词:环保型溶聚丁苯橡胶;连续聚合;工艺条件;性能参数

中图分类号:TQ333.1

文章编号:2095-5448(2023)10-0507-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.10.0507



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有抗湿滑性能好、滚动阻力低等特点,是高性能、绿色轮胎的首选胶种之一^[1-3]。随着国内外环保法规的实施,节油需求增大,SSBR的应用范围逐步扩大,国产SSBR已经在国内轮胎行业大规模应用。

我公司年产18万t SSBR/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)生产线采用意大利PE公司专利技术,根据产品微观结构和性能的要求选择间歇或连续聚合方法,可生产线型、支化结构产品,其中通用型SSBR工艺稳定、质量优良,在国内SSBR消费量中的占比达40%以上。基于世界轮胎产业环保化发展和中国石油天然气集团公司(简称中国石油)提高自有资源利用率的要求,我公司经过调研,充分利用中国石油旗下石化公司生产的环保型橡胶油产能资源,采用环保型橡胶油替代引进技术中原有的非环保型芳烃油(DAE),同时攻克了环保型橡胶油与SSBR的相容性问题,开发出环保型SSBR产品并已实现规模化生产及应用。另外,采用高质量的环保芳烃油(TDAE)作为填充油生产出高抗湿滑性能及低滚动阻力轮胎用

SSBR,满足了部分轮胎企业对填充TDAE的SSBR的需求。

本工作主要研究环保型SSBR生产过程中的质量控制方法。

1 SSBR聚合反应机理

单体丁二烯与苯乙烯在锂系催化剂作用下进行共聚反应,最终生成SSBR。聚合反应过程可分为3步:链引发(形成活性中心)、链增长(所有单体完全反应)、链终止(链端失活)。

由锂系催化剂引发的聚合反应属于活性阴离子聚合反应,其特点是引发反应速率快。催化剂加入由单体和溶剂组成的均匀体系后,迅速插入单体形成活性中心,若搅拌状态良好,单体分布均匀,则链增长反应同时开始,各链增长反应机率相同,形成的活性中心不断与单体碰撞结合,链持续增长,直至所有单体完全反应,期间几乎无链转移和链终止反应,且链端始终保持活性,在聚合后期因单体缺乏而处于“休眠”状态或存在可逆性失活,重新加入单体后可继续反应^[4]。为终止链端活性,在聚合末期需加入终止剂终止反应。

催化剂对杂质很敏感,水、氧、含氧化合物、烃类等能抑制或破坏活性中心,使催化剂失去活性,

作者简介:陈安理(1986—),男,山东鄄城人,中国石油独山子石化公司高级工程师,学士,主要从事合成橡胶生产工艺研究工作。

E-mail:chenal_dbxj@petrochina.com.cn

严重影响聚合反应。因此聚合反应体系要求密闭绝氧,且要求原料具有很高的纯度。

苯乙烯单元和1,2-结构单元的含量、各单元的序列分布和空间立构等对SSBR的性能有很大影响^[5-6]。主链结构是SSBR性能的决定因素,要得到综合性能优越的SSBR,就必须精确设计其主链的微观结构和序列结构。

2 SSBR质量控制与调节

2.1 转化率及相对分子质量

聚合反应时间和温度、单体及催化剂的加料量和进料速度均会影响反应转化率,因此在实际生产中通过严格控制釜的液位和反应温度等方法来提高转化率。催化剂烷基锂对聚合反应的影响主要体现在聚合反应速率以及聚合物的相对分子质量上。具体来说,烷基锂用量大会使活性中心增加,形成大量短分子链,导致聚合物的平均相对分子质量减小,相应的粘度和熔融指数等指标都会发生变化;烷基锂用量小会使活性中心减少,形成的分子链变长,导致聚合物的平均相对分子质量增大。除此之外,烷基锂的加料速度也会影响聚合物的结构。

由于参加反应的原料及助剂可能存在杂质,从而影响聚合反应,故生产中需要严格控制杂质含量对催化剂的影响。参加反应的烷基锂一部分作为破杂剂,作用是除去杂质以及水,另一部分作为反应的催化剂,成为聚合物的活性中心。在实际生产中,反应前需对反应釜进行油运破杂,除去反应釜中残存的杂质和水,以保证反应顺利进行;在正常生产过程中需多次取样,分析胶液的相对分子质量,计算出烷基锂的理论用量和破杂量,通过改变烷基锂的加料量得到不同性能的产品。

2.2 结合苯乙烯含量

SSBR分子链中苯乙烯单元的序列分布有两种方式:一种是苯乙烯单元在大分子链上无规排列,另一种是在大分子链上以苯乙烯嵌段形式排列。其中,苯乙烯嵌段序列又分为微嵌段序列和长嵌段序列。微嵌段序列属于分散相,其适量时可以起到类似炭黑的补强的作用,提高生胶的强度和抗湿滑性能,但过量时会使胶料的刚性增大、滚动阻力提高。应当尽量避免苯乙烯长嵌段序

列的生成,否则SSBR的性能会更接近苯乙烯热塑性弹性体。结合苯乙烯含量的增大有利于改善SSBR的加工性能,但会降低其耐磨性能。当1,2-丁二烯结构含量相同时,SSBR的玻璃化转变温度(T_g)随着结合苯乙烯含量的增大而呈线性提高。由于苯乙烯链节不参与硫化,所以随着苯乙烯含量的增大,SSBR的硫化返原性下降^[7-8]。

苯乙烯总含量主要影响单体苯乙烯与丁二烯的比值,一般参加反应的单体总量是不变的,通过改变苯乙烯与丁二烯的比值来调节SSBR的结合苯乙烯含量,添加的苯乙烯单体越多,SSBR的结合苯乙烯含量越大。

2.3 乙烯基含量

SSBR在烃溶剂中进行的阴离子苯乙烯-丁二烯共聚反应不会生成无规共聚物,而是会生成两个嵌段通过短的锥形链段连接的二嵌段共聚物。苯乙烯的无规分布在一定程度上取决于醚的量。通过调节改性剂的浓度和类型,可以得到苯乙烯在聚合链上分布较好且质量分数高达35%~40%的SSBR。

乙烯基微观结构主要受1,2-丁二烯含量的影响。1,2-丁二烯含量也会影响SSBR的 T_g ,但影响较小。在 T_g 相同的情况下,较高温度下乙烯基含量大的SSBR比苯乙烯含量大的SSBR具有更低的滞后性、更好的高温回弹性、更低的生热及滚动阻力。随着乙烯基含量的增大,SSBR的生热、滚动阻力和高温回弹性的变化较小。

丁二烯链段中的顺式1,4-丁二烯结构含量增大,SSBR的 T_g 降低,有利于耐磨性能、回弹性和低温性能的改善。反式1,4-丁二烯结构含量增大,则大分子柔顺性下降,SSBR的回弹性和耐磨性能降低,由于结晶的存在,硫化胶的强度提高。

活性剂用作SSBR连续聚合的结构改性剂,其质量浓度对保证聚合主链中苯乙烯的无规分布具有重要作用。在引发剂烷基锂加料量一定的情况下,活性剂质量浓度越大,SSBR的乙烯基含量越大(见图1)。通常得到的是无规共聚物而不是嵌段共聚物,丁二烯单体连接方式不同于丁二烯单体均聚时的连接方式(1,4-顺式、1,4-反式、乙烯基)。另外,活性剂可以使反应引发速率的增速大于链增长速率,得到相对分子质量分布窄的产

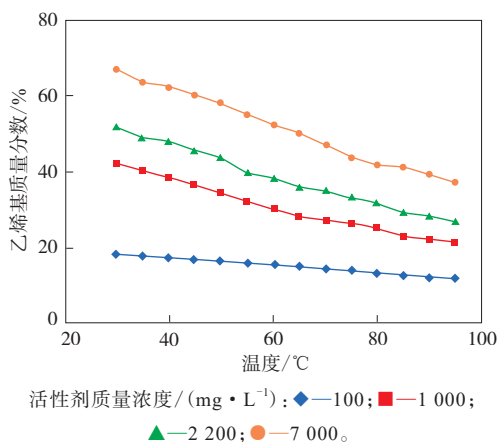


图1 活性剂用量对SSBR乙烯基含量的影响

品。过大的活性剂含量导致SSBR的乙烯基含量大,热稳定性降低。

2.4 门尼粘度

门尼粘度是分析SSBR相对分子质量及其分布变化、支化、凝胶变化、可塑性的一个物理特性,是反映和控制SSBR质量的重要指标之一。

由于门尼粘度间接反映聚合物的相对分子质量,因此在实际生产中,通过观察聚合反应釜的反应温度、反应压力、搅拌电流的变化,能够提前判断聚合物的相对分子质量变化趋势。通过微量调节引发剂烷基锂的加料量从而控制与调节产品的门尼粘度及相对分子质量,控制反应的转化率也能控制产品的门尼粘度。

2.5 偶联效率

从理论上讲偶联剂用量应使偶联效率达到100%,偶联反应完成后SSBR的相对分子质量分布变宽,不仅改变加工行为,同时还具有滚动阻力低及抗湿滑性能和牵引性能好等特点。

偶联反应是活性链与偶联剂发生亲核取代反应,在小分子链与偶联剂之间进行,且偶联反应受反应时间和温度的影响,使得偶联效率不高。理论上要得到最大偶合度的产品,需要保证偶联剂与活性链之间等当量比。然而实际生产中因配制偶联剂溶液时溶剂中存在少量的杂质,使得偶联剂溶液浓度有微小偏差,实际参与偶联反应的偶联剂量减少^[9-11],因此需要添加比理论用量多的偶联剂来保证等当量比。

2.6 油含量

填充油的加入可以降低生胶的门尼粘度,大

大改善其加工性能。填充油在聚合胶液进入汽提单元前加入,而汽提单元整个过程的调整目标是保证产品的门尼粘度尽量接近指标中值,同时油含量在指标范围内,因此需严格控制填充油添加量以保证产品的门尼粘度,并根据过程抽样分析结果及时调整填充油添加量,避免因油含量超标影响产品质量。

我公司以环保型橡胶油替代DAE开发SSBR的研究结果表明:(1)环保型橡胶油的芳烃含量比DAE低,其性能略低于DAE,但是其环烷烃的结构与芳烃相似,高含量的环烷烃可以弥补芳烃含量减小所带来的性能方面的不足;(2)通过调整充油橡胶的配方可以提高SSBR胶料的拉断伸长率和耐磨性能等^[12]。

2.7 挥发分含量

挥发分含量是SSBR的一个重要指标,其对SSBR后期的加工具有较大的影响,同时会影响产品优品率,因此需严格控制挥发分含量。一般来说,挥发分含量宜控制在0.3~0.8。挥发分含量过低,胶料容易塑化,有着火的隐患;挥发分含量过高,产品质量不合格。

挥发分含量的控制与进料量、胶料含水量、挤压机出口温度、干燥机温度、压力、干燥机转速、切刀转速、助剂加入量、提升机和冷箱的温度等一系列因素有关。挥发分含量具体控制措施主要如下:(1)聚合胶液相对分子质量、喷胶量、助剂加入量、进料量需保持稳定,不可有大的波动;(2)热箱和提升机的热流量和热风温度对产品的挥发分含量影响很大,需严格控制热流量和热风温度;(3)严格控制干燥机模温,模温过低易导致挥发分含量不达标。

3 环保型SSBR的技术特点及应用效果

随着欧盟轮胎标签法的实施,对轮胎的环保、节能和安全性提出了更高要求,创新生产环保高性能橡胶显得更加迫切。

我公司对SSBR生产工艺和配方进行优化攻关,收集了大量试验数据,采用高质量的TDAE作为填充油,通过生产过程质量控制,提高了产品的相对分子质量及门尼粘度,生产出可以提高轮胎抗湿滑性能及降低轮胎滚动阻力的环保型高

性能SSBR^[13],其主要性能指标为:门尼粘度[ML(1+4)100℃] 57~67,总苯乙烯质量分数 23.0%~27.0%,油质量分数 25.8%~28.8%,乙烯基(1,2-丁二烯)质量分数 58.0%~66.0%。

相关专业检测机构评价结果显示,环保型高性能SSBR的性能水平与国外同类产品基本一致,其中高门尼粘度、高乙烯基含量充油SSBR为无规线型产品,可替代进口SSBR用于生产满足欧盟标准要求的高抗湿滑性能、低滚动阻力的高性能轮胎,并在外资企业中得到推广应用。

4 结语

随着国内外对轮胎性能的要求提高,我公司不断创新,SSBR系列产品的市场认可度越来越高,实现了高端SSBR的本土化,并已成功进入外资企业,在提高企业经济效益的同时拓宽了产品应用领域,可以满足国内轮胎企业对高性能轮胎用橡胶的需求,提高了市场选择的灵活性。高乙烯基含量充油SSBR的性能达到国内领先水平,已得到了国内轮胎企业的普遍认可,目前我公司正在开展官能团改性SSBR的攻关工作,产品质量持续改进,市场占有率不断提高,SSBR已成为橡胶业务的主要利润增长点。

参考文献:

- [1] 王雪. 溶聚丁苯橡胶官能化技术进展[J]. 石油化工, 2022, 51(10): 1249-1255.
- [2] 苏忠魁, 肖函, 李雷雷, 等. 我国溶聚丁苯橡胶生产现状及发展趋势[J]. 轮胎工业, 2022, 42(1): 10-12.
- [3] 夏斌. 我国丁苯橡胶产业发展探讨[J]. 化学工业, 2015, 33(10): 12-16.
- [4] 赵新通, 肖小路, 申海燕, 等. SBS聚合反应偶联效率的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(10): 745-750.
- [5] 杨玉琼. 溶聚丁苯橡胶的结构、性能、加工及应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- [6] 原晓城. 溶聚丁苯橡胶微观结构表征及动态力学分析研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2007.
- [7] 石磊. 不同微观结构溶聚丁苯橡胶性能分析与研究[J]. 橡塑资源利用, 2009(5): 1-5.
- [8] 田珍珍, 龚光碧, 董静, 等. 溶聚丁苯橡胶结构与性能关系及其改性方法[J]. 当代化工, 2015, 44(11): 2638-2641.
- [9] 张宏秋. 四氯化锡加料对溶液丁苯橡胶SBR质量的影响及控制[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 272-273.
- [10] 郭震, 孙钦超, 郭香, 等. 新型硅烷偶联剂对SSBR力学性能的影响[J]. 有机硅材料, 2018, 32(2): 104-108.
- [11] 李杨. 硅烷偶联剂的合成与应用研究[J]. 石化技术, 2022, 29(4): 22-23.
- [12] 胡宝利, 吕万树, 王雪, 等. 充环烷油溶聚丁苯橡胶的实用配合研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 323-331.
- [13] 郭庆, 尚志强, 陈晓博, 等. 抗湿滑、低滚动阻力环保型溶聚丁苯橡胶SOL RC2557TH生产技术和性能研究[J]. 橡胶科技, 2020, 18(2): 101-106.

收稿日期: 2023-06-22

Production and Quality Control of Environmentally Friendly SSBR

CHEN Anli¹, QIU Bo², CHEN Jie¹, ZHANG Mingming¹, WANG Jinhuan¹

(1. Rubber Operation Department of Dushanzi Petrochemical Company, PetroChina, Karamay 833699, China; 2. Science & Technology Information Department of Dushanzi Petrochemical Company, PetroChina, Karamay 833699, China)

Abstract: The production and quality control experiences of environmentally friendly solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) were introduced. The synthesis reaction mechanism of SSBR was described, and the effects of relative molecular weight, bound styrene content, vinyl content, Mooney viscosity, coupling efficiency, filling oil content and volatile matter on the performance of SSBR and their control points were emphatically analyzed. In actual production, the main performance parameters, such as relative molecular weight, conversion rate, Mooney viscosity, coupling agent dosage and coupling efficiency should be adjusted according to the principle of small adjustment and individual adjustment, so as to achieve effective control of SSBR production and quality.

Keywords: environmentally friendly SSBR; continuous polymerization; process condition; performance parameter