

丁苯橡胶生产技术创新及国内外市场分析 (一)

李玉芳, 李明

(北京江宁化工技术研究所, 北京 100076)

摘要: 介绍了丁苯橡胶的生产技术及其进展, 分析了国内外丁苯橡胶的生产消费现状及发展前景。2006年全球丁苯橡胶的总生产能力为 504.6 万 t, 总消费量为 368.7 万 t。预计到 2011 年总消费量将达到约 480 万 t。目前, 我国丁苯橡胶的年总生产能力为 75.5 万 t, 2006 年产量为 58.1 万 t, 消费量为 78.04 万 t。预计 2008 年我国丁苯橡胶消费量将达到约 85 万 t, 2011 年消费量将达到约 100 万 t。提出了我国丁苯橡胶今后的发展建议。

关键词: 丁苯橡胶; 生产技术; 消费; 市场前景

丁苯橡胶 (SBR) 是以丁二烯和苯乙烯为单体, 采用自由基引发的乳液聚合或阴离子溶液聚合工艺制得的目前世界上产量最高、消费量最大的通用合成橡胶 (SR) 品种, 其物理性能、加工性能和制品的使用性能接近于天然橡胶 (NR), 但耐磨性、耐热性、耐老化性优于 NR。可与 NR 以及多种 SR 并用, 广泛用于生产轮胎与轮胎制品、鞋类、胶管、胶带、医疗器械、汽车零部件、电线电缆以及其他多种工业橡胶制品。按生产工艺, 丁苯橡胶 (SBR) 通常可分为乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 和溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 两大类。ESBR 开发历史悠久, 生产和加工工艺成熟, 应用广泛, 其生产能力、产量和消耗量在 SBR 中均占首位; SSBR 是兼具多种综合性能的橡胶品种, 其生产工艺与 ESBR 相比具有装置适应能力强、胶种多样化、单体转化率高、排污量小、聚合助剂品种少等优点, 是今后的发展方向。

1 生产技术及其进展

目前, SBR 的生产技术及其进展主要体现在聚合配方的改进、聚合工艺的改进、改性技术以及新产品的开发等几个方面。

1.1 聚合配方的改进

1.1.1 新型助剂的使用

1. 乳化剂。研究发现, 用精制妥尔油皂作为 ESBR 的乳化剂, 可使聚合时间大幅度缩短。为

了除去对自由基聚合有抑制作用的含氧酸, 可将主要由树脂酸和脂肪酸组成的粗制妥尔油在绝对压力 0.2~5.0 kPa 和 150~300 °C 条件下再次蒸馏精制; 也可用由妥尔油钠或钾皂和松香酸皂或脂肪酸皂组成的混合物作为 ESBR 聚合用复合乳化剂。

日本荒川化学工业公司采用 8—30 碳烃取代的丁二酸 (琥珀酸) 的单酰胺或单酯的碱金属盐作为乳化剂, 其用量为总量的 4% (重量), 聚合温度为 5 °C, 聚合 6 h 转化率为 81.3%, 胶乳的稳定性好。据称, 采用该乳化剂比松香皂有更好的活性, 具有聚合时间缩短、用量小等优点。

米其林公司用 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、N-(1,3-二甲基)丁基-N' 苯基对苯二胺及油酸混合物作为乳化剂, 合成的 ESBR 从根本上改善了橡胶组合物的耐磨性并降低其滞后损失, 而其他性能不变。

2. 调节剂。日本瑞翁公司采用 2,2,4-三甲基戊-2-硫醇作为 ESBR 聚合用调节剂, 可提高橡胶的硫化速度, 并赋予硫化胶优异的硫化特性。美国菲利浦斯公司在以过氧化氢对烷为引发剂、混合皂为乳化剂的情况下, 使用叔壬基硫醇或 2-壬基硫醇为调节剂, 可有效地控制橡胶的门尼值。该公司还开发了微乳化技术, 即将十二碳硫醇或更高碳数的硫醇用表面活性剂和醇类助活性剂乳化, 以提高硫醇的调节指数。采用此法可在

ESBR聚合中,将叔十六碳硫醇的调节指数由 0.3 提高到 1.0,而叔十二碳硫醇与石油磺酸盐在乙醇存在下经强烈搅拌混合,可得超微分散液,其调节指数可达 8.5。用类似的方法,可将正十二碳硫醇的调节指数从 1.0 提高到 1.6。试验结果表明,用这一技术所制得 SBR 的相对分子质量与使用同一调节指数的单一调节剂效果相同。德国布纳公司采用丁二烯/甲基丙烯酸/苯乙烯/乙烯基环己烯的共聚物作为 SBR 调节剂代替十二碳硫醇,可减少聚合过程中凝聚物的产生,且对聚合速率无不良影响。

3. 终止剂。在 ESBR 聚合反应过程中,常用的终止剂是二甲基二硫代氨基甲酸钠和二乙基羟胺,但它们可与亚硝酸盐反应生成致癌的物质,对人体十分有害。美国固特异轮胎橡胶公司采用异丙基羟胺或其盐类做终止剂,用量为每百份单体 0.05~0.20 份,聚合温度为 10℃,转化率 62% 时加入终止剂终止反应,加入方法与传统的终止剂加入方法相同,可有效地防止挥发性致癌亚硝胺的产生。美国纳尔科/埃克森能源化学品公司提出使用稳定的硝酰自由基化合物做终止剂,不仅能消除亚硝胺,并可促进与引发剂自由基发生反应。可选择使用的硝酰自由基化合物有 2-叔丁基硝酰;1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶;1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基等。效果最佳的是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-羟基或其均聚物。其加入量为每千克单体加入 0.1~10 mol。

4. 抗氧化剂。美国固特异公司开发了一种商品名为 WingstayK 的新型高效抗氧化剂。它是一种优异的高效防老剂和降凝剂,由于具有很高的相对分子质量,因而在聚合物中有良好的稳定保持性。在封闭系统对 SBR1006 的氧吸收试验表明,960 h 内吸收氧 1.0%,相同情况下,苯乙烯化酚为 125 h,α-甲基苯乙烯化丁基酚则为 275 h。该抗氧化剂对橡胶的门尼粘度能起到良好的保护作用,70℃ 恒温下放置 35 天后, SBR 的门尼粘度无变化。

5. 偶联剂。在制备偶联 SSBR 时,通常在聚合后期补加少量丁二烯以使聚合物链末端的苯乙烯基阴离子转变成丁二烯基阴离子,然后加入四氯化锡偶联剂,制得末端带有锡-丁二烯基键的锡

偶联 SSBR。这种产品在混炼过程中由于剪切应力及热和酸的作用,锡-碳键易断裂,相对分子质量下降,橡胶加工性能改善;炭黑的分散性提高,而且链末端的锡原子比较活泼,可以增强炭黑与橡胶之间的交联键,提高橡胶的物理性能和耐磨性能,有利于降低滚动阻力和减少滞后损失。锡偶联混炼胶的门尼粘度比未锡偶联的高乙烯基及低苯乙烯结合量的 SSBR 低,加工性能好。日本 JSR 公司与普利司通公司开发的锡偶联 SSBR 乙烯基结构质量分数为 0.4~0.7,结合苯乙烯质量分数为 0.1~0.23。与 ESBR 相比,其滚动阻力降低近 30%,抗湿滑性和耐磨性提高 3% 和 10%,用这种锡偶联 SSBR 生产的轮胎可节能 3.6%~6.2%。

6. 溶剂。罗马尼亚 Carom 股份有限公司的工艺是使丁二烯与苯乙烯间的共聚反应在甲苯溶剂中进行,聚合温度为 40~50℃,以正丁基锂为引发剂,苯乙烯和丁二烯与有机锂化合物质量比为 1500~3500。制得的 SSBR 通常为无规共聚物,共聚物中苯乙烯链段和 1,2-聚丁二烯链段质量分数均为 0.1~0.5。所得的 SSBR 适合制备在湿路面上牵引性较好且耐磨性得到改善的汽车轮胎用胎面胶。

1.1.2 加入第三单体

美国固特异公司在丁二烯-苯乙烯乳液共聚时引入第三单体羟基甲基丙烯酸丙酯参与聚合,制得的橡胶用于轮胎时在许多方面优于传统的 SSBR 或 ESBR 轮胎的滚动阻力及耐磨性能与用 SSBR 制得的轮胎相似,但牵引性能得到提高。该 ESBR 由乙烯、1,3-丁二烯和羟基甲基丙烯酸酯单体组成,橡胶的数均相对分子质量为 5 万~10 万,光散射与折射指数之比为 1.8~3.9。

日本瑞翁公司在丁二烯和苯乙烯乳液共聚时,加入其他第三单体进行共聚,如甲基丙烯酸基氧三丁氧基硅烷、甲基丙烯酸羟乙酯及 2-乙烯基吡烷等,制得的 ESBR 耐热性能、抗张强度、耐磨耗性及加工性能均有很大改善。

1.1.3 引发体系

近年来,不少公司开发了新型的引发体系。日本普利司通公司发明了一种引发效率高,聚合重现性好,聚合物滞后损失低的 SSBR 制备方法。

该方法采用有机锂化合物与仲胺化合物在单体存在下进行接触生成可溶性好的引发剂,并在聚合结束时再将聚合物与氯化剂反应进行改性。该法可以使用无规剂,也可以不用无规剂,而且有机锂与仲胺化合物必须在单体存在下接触,所得聚合物数均相对分子质量为 50 000~800 000 结合苯乙烯质量分数为 0.3~0.45,乙烯基质量分数在 0.4 以下,聚合反应结束后再与氯化剂反应,在链端引入伯胺基,氯化反应在 $-80 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下进行 30 min。

北京燕山石化公司研究院发明了一种制备多螯合有机锂引发剂的方法,并用其合成出相对分子质量分布较宽且门尼粘度较高的 SSBR。这种引发剂的制备方法是使 $\text{RLi(R 为 } C_1 \sim C_{20} \text{ 烷基、环烷基或芳基)}$ 与二乙烯基苯 (DVB) 在 THF (作为极性调节剂和结构调节剂) 和/或助剂存在下,于 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 反应, DVB/RL 摩尔比为 0.1~0.5。DVB 可以是 1,3-DVB 或 1,4-DVB 亦可以是二者的混合物。助剂可以从 C_4 、 C_5 共轭二烯烃和 $C_8 \sim C_{12}$ 乙烯基芳烃中选择,可以单独使用也可以二者并用。

大连理工大学用正丁基锂和六亚甲基亚胺合成含氮有机锂引发剂六亚甲基亚氨基锂 (LHM) 用于引发负离子聚合。通过核磁共振的方法验证了 LHM 是有效的引发剂。研究了 N,N,N',N' -四甲基乙烯基二胺 (TMEDA) 对 LHM 引发的丁苯共聚表现反应速率常数 (K_p'') 的影响,发现当 TMEDA/LHM 质量比小于 1.0 时, K_p'' 随着 TMEDA 用量的增加而增大。与丁基锂体系相比,用 LHM 合成的 SSBR 在不损失其他物理性能的基础上,滚动阻力降低。

美国固特异轮胎与橡胶公司研究发现,用钙醇盐为基本组成的引发体系可以合成反式结构含量高、乙烯基含量低、无规度高、耐磨性得到改善且适合作胎面胶用的 SSBR。等温聚合所使用的引发体系由有机锂化合物、钙醇盐和锂醇盐组成。此外,还可以采用向引发体系中加入胺类化合物,以提高 SSBR 的相对分子质量。

1.2 聚合工艺的改进

美国固特异公司开发了一种被称作 FM (现场注塑单体, Field Inject Monomer) 的 ESBR 新工艺。据称采用该工艺可减少用皂量 30% 以上,且

聚合物中皂残余量降低,在轮胎应用中可增强帘线的粘结性能。将采用 FM 工艺制备的高相对分子质量 SBR 乳液和低相对分子质量 SBR 乳液混合后共凝聚,制得的 ESBR 不仅在滚动阻力和胎面耐磨耗性能方面与 SSBR 相同,且在其他性能如抓着力等许多方面均优于 SSBR。

日本 JSR 公司采用两步聚合工艺可生产中等苯乙烯含量的 ESBR。首先使 44 份丁二烯与 51 份苯乙烯在乳化剂和 0.07 份叔十二碳硫醇存在下乳液共聚,单体转化率达到 63% 时加入 5 份丁二烯和 0.1 份叔十二碳硫醇,继续聚合到转化率为 80%,可得到结合苯乙烯质量分数为 0.45、门尼粘度为 93.5 的 ESBR。所得橡胶具有优异的耐磨性、拉断强度及滞后性能。

德国 Buna 化工厂在由 10 个聚合釜组成的聚合釜系列合成 ESBR 的过程中,将第一台聚合釜用作预混釜,预混料通过过滤器进入之后各釜进行聚合,并将 $C_{10}H_7SO_3H/HCHO$ 缩合物、丁二烯-苯乙烯-马来酸酐共聚物或马来酸的 Diels-Alder 加合物的稀水溶液洗涤过滤器时形成的洗涤液回流入聚合系统,减少了釜内的挂胶量。

合成 SSBR 的传统方法是利用负离子活性聚合的特点,在聚合结束后加入可与活性中心反应的偶联剂进行偶联反应,生成星形聚合物。这种聚合工艺的最大缺点在于偶联效率低 (50%~70%),同时也影响了星形 SSBR 的综合性能。北京化工大学以多官能团有机锂为引发体系,采用一次性投料工艺,一步聚合制备偶联度高达 100% 的锡偶联型 SSBR (简称 S100),试样具有良好的物理性能、极低的滚动阻力及高的湿抓着力。

Phillips 公司用带搅拌器的一系列活塞流式反应器进行连续无胶溶液聚合制备共轭二烯烃-单乙烯基芳烃橡胶聚合物,包括连续加入单体和有机锂引发剂、稀释剂、胶体抑制剂和任意的无规剂到一搅拌罐式反应器内,将溶液聚合产物 (质量转化率至少为 90%) 连续移到活塞式流动区以完成聚合反应,并用偶联剂进行处理。该聚合物可用于压模和挤出,特别是能用于轮胎胎面和胎侧。所用系统为完成单体转化提供了很低的停留时间,减少了胶体形成的反应器污物,提高了偶联效率,所制得的聚合物有很好的物性。

1.3 改性技术

美国固特异公司在制备 ESBRe母炼胶时,首先在 2~30份离子型表面活性剂和 10~70份增塑剂磷酸三(丁氧基乙基)酯存在下,使 20~40份含抗降解官能团的乙烯基化合物 N-(4苯氨基苯基)甲基丙烯酰胺与 60~80份丁二烯在 40℃下共聚,制得稳定的母炼胶聚合物,然后将其与 ESBRe1502共混,制成含聚合物官能团的 ESBRe母炼胶性能大大提高。该工艺的突出特点是在母炼胶聚合物制备过程中,不仅避免了使用有毒性的 DCM和 THF类共溶剂,而且省略了有机溶剂回收工序。该公司还以 SBR1502胶浆为原料,采用乳液偶氮还原工艺(IRP)制得了饱和度达 97%的氢化热塑性 SBR1502。氢化 ESBRe的强度和耐老化性能均比未氢化者优异。

日本横滨橡胶公司用石脑油 C₅馏分和苯乙烯或乙烯基甲苯组成的共聚物做 ESBRe改性剂,

制得的改性 SBR用于轮胎,可在不影响轮胎滚动阻力的前提下,显著提高轮胎在湿路面上的抓着性能。

日本普利司通公司在甲苯溶液中用 α-溴基苯基乙酸和叔丁氧基氯改性 ESBRe制得了耐热性能得到改善、适用于生产轮胎的卤化 ESBRe,其硫化胶的 100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均有大幅度提高。该公司还在叔丁氧基氯存在下用四唑化合物(如 1-苯基-5-硫基-1,2,3,4-四唑)改性 ESBRe,其硫化胶的拉伸强度有较大提高,抗湿(干)滑性有所改善。

日本 Zeon公司首先用 4,4'-双二乙基氨二苯甲酮(EAB)作为改性剂成功开发出 EAB改性 SBR。改性后的产品具有在低应变幅度下,动态剪切模量急剧下降,较高的回弹性,较低生热,较高体积电阻率等性能,当它与聚丁二烯橡胶配合使用时,共混胶综合性能十分优良。(未完待续)

(上接第 7页)

4 复合纤维帘线。近年来,随着共混、并用和复合等技术的发展,几种不同类型纤维单丝共纺已成为帘布生产的热门话题,引起各方关注。目前,德国的 Kosa已研制开发出 Trevira796的双组分有机纤维帘线。其芯为聚酯(PET),皮为 PEB,皮芯共同挤出,每根纤维均含两种材料。利用 PET和 PEB的熔点之差,在热处理过程中将其粘在一起互相取长补短,形成具有 PET和 PEB双重性格特点的复合聚酯纤维帘布。

美国杜邦和英国邓禄普航空轮胎两家均已成功开发出锦纶纤维(PA)与芳纶纤维(PTTA)共混纺丝的聚酰胺复合纤维帘线。它系由 1~2股芳纶纤维与 1股锦纶纤维并捻合股复合而成,具有以下特征:(1)耐疲劳性提高;(2)较高的伸长率;(3)较好的模量;(4)可控的收缩率;(5)更高或相等的断裂强度;(6)较低的成本价格。我国山东海龙博莱特化纤公司也研制出多种芳纶复合帘布。表 9列出了锦纶-芳纶复合帘布与锦纶和芳纶帘线的性能对比。

表 9 锦纶-芳纶复合帘线与全锦纶和全芳纶帘线性能对比

项 目	全锦纶 3股	锦纶/芳纶 2/1股	锦纶-芳纶 1/2股	全芳纶 3股
锦纶纤维(正捻)	8	8	8	—
芳纶纤维(正捻)	—	12	10	7
复合帘线(反捻)	8	8	8	7
断裂强力 /N	327	399	663	844
7%定伸时负荷 /N	100	82	145	—
断裂伸长率 /%	18	17	10	5
总收缩率 /%	9	4	2	1
疲劳性 /%	100	95	40	20

现在,这种复合纤维帘布已部分用于工程机械轮胎等,效果甚佳。此外,为解决芳纶纤维帘布的耐疲劳性和抗压缩性差的问题和降低生产成本价

格,现在还出现了芳纶合股线(1670 dtex×1)与聚酯合股线(1100 dtex×2)一起共股复合的芳纶聚酯合股帘线,正在组织扩大推广之中。(未完待续)