變化多端的苯乙烯-丁二烯共聚物

文／范誠

前言

在日常生活中會遇到很多有彈性的物品，例如汽機車輪胎、雨鞋、橡皮筋等。這些是如何被製造出來的呢？南美洲的印第安人將天然橡膠樹割破後，將流出的白色液體塗在腳上，然後用火烤乾後就能夠防水，這是最早的雨鞋。苯乙烯（styrene，SM）之均聚物（homopolymer）即聚苯乙烯（PS）的物性展現陽剛之氣，丁二烯（butadiene，BD）之均聚物即聚丁二烯（PBD）的物性則展現柔和之美。俗話說：「男追女隔座山，女追男隔層紗」，又現今兩性關係除了男追女和女追男的異性關係之外，似乎還可以包括男追男，以及女追女的同性關係。基於 SM 和 BD 兩種單體的活性相近，其共聚合反應（copolymerization）以現今兩性關係作比喻是最適切莫過了，吾人可以顯而易知其中有 4 種增長（propagation）反應，即 (1)SM 與 SM 單元結尾的活性鏈 SM* 反應、(2)SM 與 BD 單元結尾的活性鏈 BD* 反應、(3)BD 與 SM 單元結尾的活性鏈 SM* 反應、和 (4)BD 與 BD 單元結尾的活性鏈 BD* 反應。苯乙烯 - 丁二烯共聚物（如圖 1 所示）之各種組合與結合存有無限的奧秘和可能性，可謂變化多端，而得以隨心所欲地設計出多樣性高分子材料。苯乙烯 - 丁二烯共聚物主要可以苯乙烯 - 丁二烯橡膠（styrene-butadiene rubber，SBR）和苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物（styrene-butadiene-styrene block copolymer，SBS）之產品形態展現，對人們的日常生活貢獻頗多，並具有作為光學級塑膠材料前驅物（precursor）之無窮潛力，故值得吾人對其多作瞭解與探索。

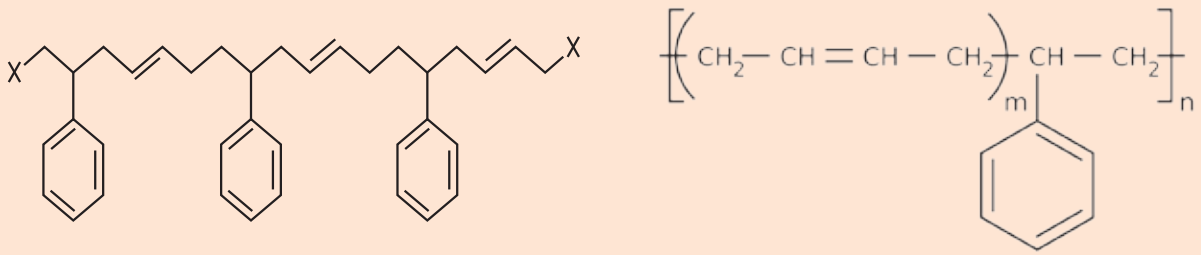


圖 1　苯乙烯 - 丁二烯共聚物之示意圖例。（圖片來源：百度、維基百科）

合成橡膠的誕生

相信部分讀者們對於日本超人氣動漫《海賊王》中魯夫誤食惡魔果實成為「橡膠人」並不陌生。合成橡膠（synthetic rubber，SR）是用化學方法由人工合成的高彈性聚合物，亦稱為合成彈性體，以區別於從橡膠樹生產出的天然橡膠（natural rubber）。合成橡膠的思路源自人們對天然橡膠的剖析和仿製，合成橡膠工業的誕生和發展取決於原料來源、單體製造技術的成熟程度，以及單體、觸媒（催化劑）和聚合方法的選擇。此外，由於橡膠是汽車、飛機等交通工具之輪胎的主要材料，因而其發展又和戰爭對橡膠的需求密切相關。

在第一次世界大戰期間，德國的海上運輸被封鎖，天然橡膠的輸入隨之被切斷，迫於橡膠匱乏，德國人採用二甲基丁二烯聚合得甲基橡膠，其可大量生產，並且價格低廉。德國遂在該大戰期間，大約生產 2,500 噸之甲基橡膠以因應戰爭所急需，合成橡膠可謂正式誕生。儘管該橡膠之耐壓性能不理想，在戰後便被淘汰，但它畢竟是第一種具有實用價值的合成橡膠。

輪胎所用材料的演進

相信讀者們在孩提時期都曾哼唱過兒歌「三輪車跑得快」，然而可曾想過當時三輪車輪胎所採用的材料為何？在過去幾千年間，人們坐車所使用的車輪一直是木製，或者是在車輪周圍加上金屬輪輞。在 Goodyear 公司發明實用的硫化橡膠（vulcanized rubber）之後，英國工程師 R. W. Thomson 於 1845 年在車輪周圍套上合適的充氣橡膠管，並獲得該項設備專利。輪胎可謂於 1890 年被正式用在自行車上，於 1895 年被用在各種老式的汽車上。儘管橡膠是一種柔軟且易破損的材料，但相較於木材或金屬卻更加耐磨。橡膠的耐用、減震等性能，加上充氣輪胎的巧妙設計，汽車乘客感受到比以往任何時期都更加舒適。隨著汽車數量的大幅躍進，用於製造輪胎的橡膠需求量變成難以估計的天文數字。如此廣泛的應用使天然橡膠供不應求，各國面對橡膠供應與需求的緊張形勢，遂競相研製合成橡膠（圖 2 ～ 3）。

圖 2　早期汽車所用白色輪胎之強度不及現代輪胎，但與木製或鐵製的車輪相比，較能緩衝行車時的顛簸。（圖片來源：http://www.fountainheadmuseum.com/photos-en.html）

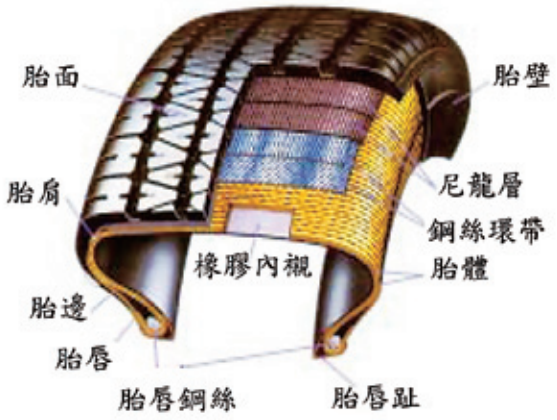
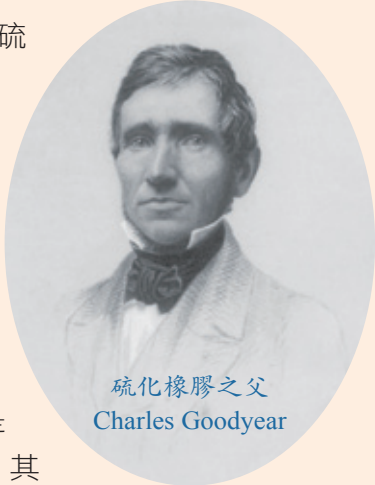


圖 3　現代輪胎的組成多了子午線結構的尼龍層、鋼絲環帶等，能使輪胎構造更加堅固、穩定。（圖片來源：lms.ctl.cyut.edu.tw/blog/ lib/read_ attach. php?id=6414）

固特異（Goodyear）小檔案

◆ Charles Goodyear 生平（1800-1860）介紹



硫化橡膠之父
Charles Goodyear

因為人們發現橡膠在熱天氣之下會熔化，導致大量退貨，硫化橡膠之父— Goodyear 於 1834 年看好橡膠市場，再加上從小喜歡橡膠，遂投入橡膠改良工作。Goodyear 值 34 歲，第一次實驗開始添加乾粉，宣告失敗，之後搬到紐約，友人提供了一間實驗室，第二次添加氧化鎂與生石灰，略有功效，並在紐約的展覽得獎，第三次將橡膠壓花並塗上青銅漆，但不久後，其決定用硝酸消除，然而成品變黑，幾天後並發現加了硝酸的橡膠變得更柔軟和乾燥。之後，一位紐約商人予以贊助並生產，但 1837 年因為金融危機，資助來源斷絕，於是 Goodyear 搬到廢棄的橡膠廠繼續實驗，但就在快發明成功時，其也瀕臨破產，最後他的橡膠於 1839 年被發現在壁爐裡不僅未熔化，而且還保有彈性，橡膠製品稍後於 1850 年大量出現，Goodyear 則於 1860 年辭世。

◆ Goodyear 公司發展歷史

（圖片來源：維基百科）

1898 年的美國，路上通行的形形色色交通工具均迫切需要能緩衝路面衝擊的墊材，弗蘭克希柏林（Frank Seiberling）兄弟於是併購俄亥俄州阿克隆市（Akron，Ohio）東部的一家硬紙板廠，之後開始製造橡膠製品。兄弟倆為紀念於 1839 年將橡膠加硫之 Charles Goodyear，取名為「固特異輪胎與橡膠公司」。

1916 年的固特異廣告
（圖片來源：維基百科）

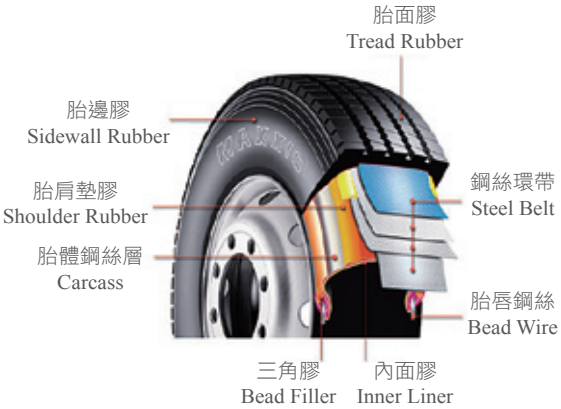
資料來源

https://www.goodyear.com/corporate/history/history_story.html 和 http://www.goodyear.com.tw/about/history.asp

苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）

苯乙烯 - 丁二烯橡膠（styrene-butadiene rubber，SBR）或簡稱丁苯橡膠（如圖 4 所示）係丁二烯與苯乙烯的無規共聚物（random copolymer），為最早實現商業化生產的合成橡膠之一，以及最大宗的通用合成橡膠種類和全球最廣泛使用的合成橡膠。SBR 之物理機構性能、加工性能和製品使用性能與天然橡膠接近，有些性能諸如耐磨、耐熱、耐老化及硫化（vulcanization）速度則較天然橡膠更為優良，可與天然橡膠及多種合成橡膠併用，廣泛用於輪胎、膠帶、膠管、電線電纜、醫療器具和各種橡膠製品生產等領域（圖 5）。其中在輪胎用途方面，SBR 大部份是透過和天然橡膠與聚丁二烯橡膠（BR）共混以製造輪胎，其在缺乏碳黑強化下是脆弱且不堪使用的，然而加上碳黑之後就變得強韌和具有耐腐蝕性。

圖 4　丁苯橡膠（SBR）。（圖片來源：互動百科、中文百科在線）



輪胎

橡膠板／管

圖 5　丁苯橡膠（SBR）製品例。（取材自正新橡膠工業公司官網、中文百科在線）

丁苯橡膠（SBR）按其聚合方法與技術，通常可分為乳液聚合丁苯橡膠（簡稱乳聚丁苯橡膠，emulsion polymerized butadiene styrene rubber，ESBR）和溶液聚合丁苯橡膠（簡稱溶聚丁苯橡膠，solution polymerized butadiene styrene rubber，SSBR），二者可謂殊途同歸，但性能不同。主要區別是線性結構和分子量分佈不同，SSBR 分子量分佈較窄，鏈分支較少，順式丁二烯結構含量高，色度更亮，以及非橡膠成分含量低。

1.　乳聚丁苯橡膠（ESBR）

全球丁苯橡膠（SBR）廠約有 75% 的產能是以乳聚丁苯橡膠（ESBR）技術為基礎，ESBR 無論是產量或消費量在 SBR 中均占首位。ESBR 係以丁二烯、苯乙烯為主要單體，苯乙烯含量通常為 23 ～ 25%，採

用自由基聚合（free radical polymerization）法生產，該生產技術在 1920 年代後期逐漸成熟，迄今已達到相當先進的水準，具有節約成本之優勢。ESBR 具有良好的綜合性能，應用廣泛。添加填充油之丁苯橡膠（充油型 SBR）具有加工性能好、發熱低、低溫屈撓性好等優點，用於胎面橡膠時具有優異的牽引性能和耐磨性，充油後橡膠可塑性增強，易於混煉，同時可降低成本，提高產量。ESBR 自商業化以來，產品品質穩定，種類品級齊全，已過其鼎盛時期。另值得一提的是，通過採用環保型助劑和填充油等，環保型 ESBR 的開發已獲得顯著的進展。

2. 溶聚丁苯橡膠（SSBR）

溶聚丁苯橡膠（SSBR）最早由美國 Phillips 公司於 1964 年實現商業化，Firestone 公司於 1969 年也實現該橡膠的商業化。SSBR 係以丁二烯、苯乙烯為主要單體，普通 SSBR 的苯乙烯含量一般為 10 ～ 25%，採用活性陰離子聚合（living anionic polymerization）法生產而得，具有分子量分佈窄、順式丁二烯含量高之特點。SSBR 具有耐磨、耐寒、發熱低、收縮性低、色澤好、灰分少、純度高、硫化速度快、滾動阻力小（車輛的燃料中約 10 ～ 20% 是用來克服輪胎的滾動阻力），抗濕滑性和耐磨性能優異等優點，在輪胎工業，尤其是綠色輪胎、防滑輪胎、超輕量輪胎等高性能輪胎中獲得廣泛的應用，是輪胎面膠理想的材料，其發展正處於穩步上揚階段。另外，由於 SSBR 擁有觸感好、耐候性佳、回彈性好和永久變形小等優點，可用於製作雨衣、氈布、風衣、氣墊床、以及發泡均勻和結構緻密的海綿材料。又 SSBR 由於其良好的輥筒操作性、壓延性、耐磨性和高填充性，亦廣泛地用於製鞋業，所製作的鞋品具有色澤鮮豔、觸感良好、表面光滑、花紋清晰、不易變形和硬度適中等特點。

在 1980 年代之後，SSBR 已快速地發展至第三代，其主要特點為在 SSBR 大分子鏈中引入異戊二烯（isoprene, IP）鏈段，製得微觀結構（microstructure）更多樣化和性能更全面化之苯乙烯 - 異戊二烯 - 丁二烯橡膠（styrene-isoprene-butadiene rubber，SIBR）以及藉由調整分子鏈結構製成含有漸變式（tapered）序列結構的嵌段型 SSBR，有利進一步滿足輪胎胎面膠所要求之低溫性、抗濕滑性和安全性。

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

嵌段共聚物（block copolymer）和我們日常生活的許多面向都有密切的關聯，其成功地牽起熱可塑性（thermoplastic）和彈性（elastic）這對「冤家」的雙手，進而帶給人們極大的便利。乍聽遙不可及的嵌段共聚物實際上隨時隨地都在服務人們，而完美詮釋和應證「科技改變生活」一語。

美國 Phillips 石油公司（現為 Chevron Phillips 公司）於 1963 年首次用偶聯法（coupling process）生產出苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物（styrene-butadiene-styrene block copolymer，SBS）；美國 Shell 化學公司（現為 Kraton Polymers 公司）亦不落人後於 1965 年採用三步順序加料法開發出 SBS 同類產品並實現商業化。隨後，源於 SBS 的應用領域不斷擴大，許多國家的石油化工企業進行 SBS 商業化技術的研究開發，日本、英國、德國、法國、義大利、中國大陸、臺灣、韓國等 10 多個國家約 30 家公司相繼實現商業化生產，除了科

騰聚合物（Kraton Polymers）公司等國際知名 SBS 生產大廠之外，臺灣亦為 SBS 的主要生產國家之一。

苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物（SBS）係以苯乙烯和 1,3 丁二烯為主要原料，與 SSBR 類似，亦採用活性陰離子聚合法所製得，諸如線型 SBS、星型 SBS 和充油型 SBS 等。目前 SBS 的生產方法主要有採用單鋰（R-Li）起始劑的三步加料法、兩步混合加料法、偶聯法和採用雙鋰(Li-R-Li）起始劑的二步加料法等。

苯乙烯系嵌段共聚物（styrenic block copolymer，SBC）又稱為苯乙烯系熱可塑性彈性體（TPE），目前是全球產量和消費量最大、與橡膠性能最為相似的 TPE，其中苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物（SBS）係以苯乙烯、丁二烯為單體的嵌段共聚物，為 SBC 系列的主要種類之一，產量最大（占 70% 以上）、成本最低且應用較廣，由於其結構的特殊性，既有聚苯乙烯（PS）的溶解性和熱可塑性，又有順式聚丁二烯橡膠（BR）的柔韌性和回彈性，兼具塑膠和橡膠的性能，即在常溫下擁有橡膠的彈性，而在高溫下可塑化成型，被稱為「第三代合成橡膠」。SBS 外觀為白色或淺色固體，不含機械雜質與油污。SBS 與 SBR 相似，可以和水、弱酸、鹼等接觸，具有優良的拉伸強度、表面摩擦係數大、低溫性能好、電氣性能優良和易加工性等特性。和傳統需經化學交聯生產的橡膠相比，SBS 的顯著優點之一是可被反復加工，因此獲致非常廣泛的應用。SBS 已成為產能和產量僅次於 SBR 和聚丁二烯橡膠（BR）的第三大合成橡膠，其主要用於熱可塑性彈性體（TPE）、改質瀝青、製鞋工業、製黏著劑、以及改質塑膠和橡膠等（圖 6）。

外觀

鞋材

圖 6　SBS 外觀及製品例。

SBS之知名實例－丁苯透明抗衝樹脂（K-樹脂）

丁苯透明抗衝樹脂又稱為 K- 樹脂或 K 膠（K-Resin）（如圖 7 所示），為一種 SBS，屬於非晶型或無定形（amorphous）共聚物和透明族樹脂。K-Resin 是美國 Phillips 石油公司商業化生產的苯乙烯 - 丁二烯透明嵌段共聚物的註冊商標，該產品於 1960 年代開發成功，並在 1970 年代初期正式量產投入市場。K-Resin 問市後的幾年間，其獨特兼有良好透明性、高光澤性、高耐衝擊性、無毒性和易加工性等優點而暢銷聞名全球，幾度出現「售罄」的局面，市場前景可謂光明寬廣。日本和西歐各國遂對此產品頗感興趣，競相開發，如雨後春筍，諸如日本 Asahi 公司於 1983 年獨立開發該產品，商品名為 Asaflex®；德國 BASF 公司也開發了類似產品，商品名為 Styrolux®；比利時 Fina 化學公司的商

品名為 Finaclear®。目前全球主要之 K- 樹脂生產廠商計有：美國 Chevron Phillips、韓國 Chevron Phillips、德國 BASF、比利時 Fina 化學、日本 Asahi 和 Denka、臺灣奇美實業、以及大陸茂名石化等公司。

K- 樹脂係以苯乙烯、丁二烯為單體（苯乙烯和丁二烯含量各約為 70 ～ 75% 和 30 ～ 25%）、丁基鋰為起始劑，採用陰離子溶液聚合（anionic solution polymerization）技術合成的一種嵌段共聚物，其主要特性是兼具高透明性、良好的抗衝擊性、高韌性、比重小、著色力強，耐酸鹼，優異的加工性能、無毒性，以及符合美國食品藥品管理局（Food and Drug Administration，FDA）和歐盟有關食品包裝的規範，且具有生物相容性，而廣泛用於冰箱製造、電器儀錶盤、食品包裝透明盒（如圖 8 所示）、運動器材、飾品、玩具、醫療用品、透明板材、熱收縮膜、衣架、與其它材料（如通用級聚苯乙烯（GPPS）、耐衝擊級聚苯乙烯（HIPS）、聚丙烯（PP））摻混改質（modification）等領域。K- 樹脂可以採用射出成型等一系列的傳統加工技術開發多項應用市場。

圖 7　K- 樹脂例（呈透明外觀膠粒）。

圖 8　K- 樹脂製品例。

結語

1. 合成橡膠產業於近年的發展情勢讓人欣喜，在我國產業經濟中將佔有更加重要的地位。其中變化多端和利於優化設計高分子材料的苯乙烯 - 丁二烯共聚物仍有創新空間，而值得繼續研發突破。
2. 隨著環保要求的不斷提高，輪胎行業將朝向子午化、扁平化和無內胎化方向發展，故 SBR 的未來發展趨勢可望是環境友好的綠色化、高性能化和功能化。
3. SSBR 是目前重點研究開發和生產的新型合成橡膠類種之一，具有十分廣闊之開發利用前景，將繼續成為 SBR 發展的重心，其中降低滾動阻力的錫鋰起始劑和苯乙烯 - 異戊二烯 - 丁二烯橡膠（SIBR）的製備技術會是未來開發重點之一。再者，隨著 SSBR 市場需求量的不斷成長，更具物耗能耗低、生產效率高、產品品質穩定和經濟優勢的連續聚合技術在 SSBR 生產中的地位將益趨重要。
4. 許多高分子材料在人體內環境下會被慢慢降解而失去原有的性能，但 SBS 的「近親」之一 SIBR 則不然，其作為熱可塑性彈性體，在體內非常穩定，因此用作需要植入人體之各種醫療器具的材料是再適合不過。
5. 利用非極性烯類單體的陰離子聚合可得到活的高分子，並可由起始劑和單體用量設計 SBS 等 SBC 之分子量，因此，陰離子嵌段聚合的研究值得我國高分子產業界和學術界繼續重視和投入更多人力等資源。例如值得開發高 SM 含量和高純度與品質之 SBS，其經由完全氫化後，具有應用於觸控螢幕保護蓋、導光板和光學鏡頭等產品領域之寬廣市場潛力。

范誠（筆名）　高分子產業從業人員