

集成溶聚丁苯橡胶 ——一种具有市场潜力的新型胎面胶

韩秀山¹, 许加伟²

(1. 中国石油吉林石化公司 研究院, 吉林 吉林市 132021; 2. 吉化集团公司 研究试验厂, 吉林 吉林市 132021)

摘要:论述了集成溶聚丁苯橡胶(SIBR, 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物)的特点及应用范围,分析了目前国内外SIBR生产技术的现状及进展,同时对国内外市场进行了预测。SIBR属第3代溶聚丁苯橡胶(S-SBR),具有耐低温、滚动阻力小及优异的抓着性能,应用范围广泛,无需共混,直接硫化后便可制得综合性能优异的胎面胶;SIBR按其序列分布可分为线型无规型、星型无规型、线型嵌段型和星型嵌段型4种,合成工艺有间歇聚合法、连续聚合法和条件渐变法。

关键词:集成橡胶;溶聚丁苯橡胶;胎面胶

中图分类号: TQ333.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2002)08-0456-03

集成溶聚丁苯橡胶(SIBR)是以苯乙烯-异戊二烯-丁二烯为原料的新一代溶聚丁苯橡胶(S-SBR),是锂系橡胶的重要改性型产品,也是一种极具市场潜力的新型胎面胶。

1 SIBR特点及在轮胎中的应用

SIBR不同结构单元的含量均会影响其综合性能,尤其是1,2-聚丁二烯和3,4-聚异戊二烯结构的含量,必须进行严格控制。为使均嵌段聚丁二烯或聚异戊二烯具有优异的低温性能,1,2-聚丁二烯和3,4-聚异戊二烯结构质量分数一般不超过0.15;为使无规共聚嵌段聚丁二烯或聚异戊二烯具有优异的抓着性能,1,2-聚丁二烯和3,4-聚异戊二烯结构质量分数一般为0.70~0.90。

SIBR聚合体系中各组分的质量分数通常为:苯乙烯 0~0.40,异戊二烯 0.15~0.45,丁二烯 0.40~0.70。根据其序列分布分为线型无规型、星型无规型、线型嵌段型和星型嵌段型4种。

SIBR集耐低温性能、低滚动阻力和优异的抓着性能于一体,其动态力学性能和物理性能优异,门尼粘度为70~90,拉伸强度为16~20 MPa,扯

断伸长率为450%~600%,邵尔A型硬度为70~90度。

SIBR用途广泛,主要用于制造轮胎胎面胶,无需共混,直接硫化后便可制得综合性能优异的轮胎胎面。此外,SIBR与其它通用橡胶共混性能及与各种配合剂混合效果也较好,因而亦可通过共混来制备性能优良、价格适宜的高性能轮胎。

众所周知,胎面胶是轮胎的重要组成部分。据测算,轮胎滚动阻力的能量损失约占能量总损失的14.8%,而滚动阻力构成中胎面部位所占能耗比例最大(165SR轿车轮胎占49%),因此,改善胎面胶料性能对降低滚动阻力进而减少能耗最为有效。另外,胎面对轮胎牵引性和磨耗性能影响也较大,这使胎面胶的研究成为一项重要的研究内容。目前普遍采用的橡胶共混虽然简便易行,但只能使胶料达到宏观均一相,存在严重微观相分离,影响胶料硫化,不能充分发挥各种橡胶原有优势,限制了橡胶整体性能的提高,而用分子设计技术研制的新型橡胶,不但可提高轮胎性能,还可从根本上解决此问题。SIBR具有的结构单元既克服了橡胶共混的不利因素,又可将不同橡胶的优点集成起来,这就是集成橡胶的基本思想^[1]。

第3代S-SBR(SIBR)是一种新型的胎面用生胶,它的显著特点是分子链由多种链段结构组

作者简介:韩秀山(1963-),男,河南滑县人,中国石油吉林石化公司高级工程师,在读硕士研究生,主要从事合成橡胶信息调研工作。

成,刚性链段可使橡胶具有优异的耐低温性能,同时可降低滚动阻力,提高轮胎的耐磨性能;柔性链段则可增大橡胶湿抓着力,提高轮胎在湿滑路面行驶的安全性。

SIBR可用于制造绿色轮胎取决于其 $\tan\delta$ 值。在 $-30\sim 0$ (我国东北严寒地带常见室外温度)内,SIBR的 $\tan\delta$ 值较NR和BR高,这一特性对保持胎面胶在低温下的牵引性能具有重要意义。

60~80 时,SIBR的 $\tan\delta$ 值均比其它橡胶(除BR外)低,从而体现了SIBR胎面轮胎在高温行驶下具有较低的滚动阻力。由此可知,在不同行驶温度下,SIBR可有效地平衡轮胎行驶过程中牵引力与滚动阻力之间的矛盾。

2 国内外市场分析及预测

随着汽车工业的发展,橡胶的消耗量越来越大,SR的使用比例逐年增大,由于我国路况不断改进及高速公路的不断发展,车速也在不断地提高,这就对轮胎的安全性能提出了更高的要求,从而促使SIBR得到迅速发展。

目前轮胎工业的发展主要反映在两个方面:一是随着汽车产量的增长,轮胎用橡胶的消耗比例也随之增大。从国外橡胶工业的结构来看,轮胎与工业制品各占50%,可见轮胎工业在橡胶工业中的重要地位;二是汽车工业的发展和需求决定了轮胎工业的发展和对轮胎性能的要求。目前,轮胎已向高性能方向发展,这些高性能要求主要包括:(1)牵引性,即轮胎的抓着力;(2)低滚动阻力;(3)良好的耐磨性;(4)耐久性。因此,不能仅考虑牵引、滚动阻力和磨耗量间的矛盾,必须对轮胎结构与性能做深入的研究,加快轮胎材料的开发与研制^[2]。

1985年德国Hüels公司首先开发成功并实现SIBR半工业化生产,产品牌号为Vestogral。1990年美国固特异公司开始研究SIBR,翌年投入试生产,已用于Peugeot 605豪华轿车轮胎上。目前西欧轮胎市场也正在试用该产品。

目前,我国还没有使用和生产SIBR。我国S-SBR还处于开拓市场阶段,目前主要用于制鞋业,在轮胎中尚未正式使用。中国石化北京燕山

石化公司和茂名石化公司的SSBR生产装置基本上属于第1代产品或第1代和第2代之间的产品。随着汽车工业的发展,2000年子午线轮胎的生产能力达1.05亿条,2010年子午线轮胎产量将达1.77亿条,因此兼有低滚动阻力和高抗湿滑性能与耐磨性能的SIBR在轮胎制造中的需求量将进一步增大。

3 国内外生产技术现状及进展

1984年Nordsiek等提出集成橡胶概念后,德国Hüels公司就以丁二烯、苯乙烯和异戊二烯为单体开发出商品名为Vestogral的集成橡胶,尔后美国固特异轮胎橡胶公司、俄罗斯的合成橡胶科学研究院、日本的横滨橡胶株式会社等都着手这一方面的研究。到目前为止,已经研制出多种不同结构的SIBR并申请/获得专利。其中以美国固特异公司和德国Hüels公司研究最为活跃,合成出线型和星型SIBR,它们的聚合体系及合成方法各不相同,制成的SIBR在组成、结构和性能上也存在着差异^[3]。

目前,国内外均采用以烷基锂为引发剂,采用可进行分子设计、控制聚合物化学组成和微观结构的阴离子聚合技术进行研制和生产SIBR。聚合方法有间歇聚合法、连续聚合法和条件渐变法3种。

(1) 间歇聚合法

采用间歇聚合工艺制备SIBR,单体苯乙烯、异戊二烯和丁二烯可一次加入,通过控制聚合温度或在聚合过程中加入调节剂来调节聚合物的无规或嵌段结构及组成。Halasa等发现,当聚合温度控制在90~150 时能得到无规SIBR;若聚合温度过高,能耗大,反应难以控制,且易产生凝胶,导致物理性能下降。若在聚合体系中加入适量的极性调节剂以控制SIBR的无规分布,如向聚合体系中加入四甲基乙二胺(TMEDA),于60~90 下聚合,也可以得到无规SIBR。若半聚合温度控制在30 以下,不加调节剂可得到嵌段SIBR,而加入极性调节剂三嗪膦化氢(TPPO)或叔戊氧基钾(KOAm)或TPPO/KoAm复合使用,则可得到无规SIBR。

反应单体也可以分2或3次加入,使部分丁

二烯在无规调节剂或少量调节剂存在的情况下先进行聚合,当聚合达到一定转化率后,加入其余单体苯乙烯、异戊二烯和剩余丁二烯,稍后再加入调节剂聚合至完全,最终得到三嵌段结构的 SIBR。例如, Herrmann 等在苯乙烯/异戊二烯/丁二烯并用比为 15/15/70 的条件下,首先使 65 份丁二烯均聚,当转化率达到 90%~92%时,再加入苯乙烯、异戊二烯和剩余丁二烯,同时加入 1 份极性调节剂乙二醇二甲醚,所得嵌段 SIBR 的结构为:1,2-聚丁二烯链节摩尔分数为 0.13;顺式-1,4-聚丁二烯链节摩尔分数为 0.24;反式-1,4-聚丁二烯链节摩尔分数为 0.34;3,4-聚异戊二烯链节摩尔分数为 0.10;1,4-聚异戊二烯链节摩尔分数为 0.03;聚苯乙烯链节摩尔分数为 0.16。

(2) 连续聚合法

采用多釜串联,单体按一定配比连续进入首釜,达到一定转化率后送至第二釜,依次通过系列聚合釜。该制备方法的主要特点是在不同转化阶段多次加入单体、引发剂和调节剂,因而可以合成不同分子链段结构、相对分子质量分布宽、加工性能好的 SIBR,比间歇聚合法更易工业化。

SIBR 的合成技术难度较大,它不同于苯乙烯和丁二烯二元聚合的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)、S-SBR 和 K-树脂等锂系聚合物,SIBR 为苯乙烯、异戊二烯和丁二烯三元组分的阴离子聚合物,共聚物的相对分子质量大,重复单元序列长度可以变化。系统地调节三元共聚物的组成、微观结构、相对分子质量和序列长度比较困难。尽管如此,SIBR 已引起国内 SR 界内人士的广泛注意,并成为 SR 生产者研究开发的热点之一。中国石油吉林石化公司正在与高校合作开发无规三元 SIBR,并取得了一定的进展;中国石化北京燕山石化公司研究院采用自行开发的双锂引发剂,合成了一系列对称型二元、三元嵌段 SIBR 及立构嵌段 SIBR,并已形成专利技术。

北京化工大学承担了由原化工部下达的关于

星型 SIBR 的研究工作,采用自制的多官能团有机锂引发剂引发聚合反应,该多官能团有机锂引发剂已申请专利,项目已通过部级鉴定,其在 0 和 60 °C 下的 $\tan\delta$ 值更为优异^[4]。

(3) 条件渐变法

条件渐变法即聚合过程中温度和单体配比均连续变化,该方法涉及因素较多,其中以控制链段的微观结构为难点,工业化实施的可能性不大。

4 结语

(1) 随着我国国民经济的发展,作为国民经济支柱产业的汽车工业,特别是轿车工业将迅速发展,对轮胎的速度、安全、节能、舒适性的要求也更加严格。但是传统的方法只是采用 NR、BR 和乳聚丁苯橡胶(E-SBR)等机械共混并用,在宏观上达到均一,微观上仍然处于相分离状态,影响硫化效果及硫化胶性能,使各胶料原有的性能优势得不到充分发挥。通过化学方法直接合成的 SIBR 达到了链段级的均匀混合,有助于性能的充分发挥。

(2) SIBR 属于第 3 代 S-SBR 范畴,系新一代改进型产品。开发 SIBR 有助于扩大 S-SBR 品种牌号,调整产品结构的合理分布,加大市场开发和加工应用的深度和广度。开发 SIBR 还可解决我国 C₅ 综合利用问题。因此利用国内丰富的资源开发 SIBR,生产高附加值的新型材料,具有非常的现实意义。

参考文献:

- [1] 张兴英,张 华.理想的胎面材料——集成橡胶 SIBR[J].弹性体,1997,7(4):44-48.
- [2] 姜 晓.高性能轮胎橡胶 SIBR[J].化工新型材料,1992,20(8):27-30.
- [3] 严自力,王 新.SIBR 用于胎面胶的研究进展[J].石化技术,1998,5(4):237-241.
- [4] 朱景芬.集成橡胶 SIBR 的研究现状及发展前景[J].兰化科技,1998,16(3):172-175.

收稿日期:2002-03-10

欢迎订阅《橡胶工业》《轮胎工业》杂志!