

稀土顺丁橡胶的发展及其在国内轮胎工业中的应用

马 晓, 许炳才

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:论述稀土顺丁橡胶(BR)的发展及其在我国轮胎工业中的应用。我国是最早开发稀土 BR 的国家,20 世纪 70 年代就开展了万吨级工业化试验并获得了批量产品,但真正进行工业化生产和实际应用的时间较短。随着世界范围内环保法规的出台,对轮胎产品在滚动阻力、耐磨等性能方面提出了刚性要求,稀土 BR 符合高性能绿色轮胎对高速、安全、节能、环保的更高要求,国内企业争相逐步少量应用稀土 BR,稀土 BR 应用范围的不断扩大,将推动国内轮胎行业的进步和发展。

关键词:稀土顺丁橡胶;绿色轮胎;滚动阻力;耐磨性能

中图分类号:TQ332.2;TQ336.1

文献标志码:B

文章编号:1006-8171(2014)04-0195-05

在汽车工业高速发展和注重环保的今天,绿色轮胎因具有高环保、低消耗、超安全的优点而被广泛关注。与普通子午线轮胎相比,绿色轮胎滚动阻力可降低 22%~24%,使得轿车节省燃料 3%~5%,货车节省燃料 6%~8%^[1],大幅降低一氧化碳的排放量,而轮胎其他性能如耐磨性能、噪声、干湿路面抓着性能等均保持良好水平,且操纵稳定性出色、制动距离更短,对减少交通事故,提高经济效益和社会效益具有积极意义。

稀土顺丁橡胶(BR)是以稀土化合物为主催化剂催化聚合而成的具有高顺式 1,4-结构含量的聚丁二烯橡胶,因稀土元素中的钹的化合物具有最高的催化活性,故又称为钹系 BR。稀土 BR 具有链结构规整度高、线性好、平均相对分子质量高、相对分子质量分布可调、自粘性好等优点,加工性能和物理性能优异^[2]。稀土 BR 是除溶聚丁苯橡胶之外,另一种对开发经济、安全和耐用轮胎至关重要的高性能橡胶,是开发低滚动阻力轮胎的必要材料,被公认为当今性能最好的橡胶品种。与广泛使用的镍系 BR 相比,稀土 BR 可以减少轮胎滞后损失和内生热、降低滚动阻力,提高耐磨性能和抗湿滑性能,改善胎面冠部胶老化崩花掉块、胎侧胶老化龟裂等现象,能够提高轮胎的耐久性能和高速性能,可与天然橡胶(NR)、丁苯橡胶

(SBR)并用,被优选用于高性能轮胎和节能轮胎,是当今发展最快的 BR 品种^[3]。

1 稀土 BR 的开发

1.1 我国稀土 BR 的开发

稀土元素在我国储量丰富,约占世界总储量的 80%,中国是世界上最早将稀土元素作为络合催化剂用于合成橡胶的国家^[4]。20 世纪 60 年代起,为充分利用我国的稀土资源,中国科学院长春应用化学研究所(以下简称长春应化所)开展了一系列稀土催化剂催化双烯烃聚合的研究。1962 年沈之荃和欧阳均先生首次在国际上提出用稀土化合物作双烯烃定向聚合催化剂的组分,发展了齐格勒-纳塔催化聚合。20 世纪 60~70 年代,沈之荃等^[5-6]参加并组织领导了“稀土络合催化双烯烃定向聚合及其橡胶研制”的科研工作,在世界上首先成功地研制出几种具有结构和性能特点的橡胶新品种,并发表了相关论文,稀土 BR 是其中之一。

20 世纪 70 年代,中国石油锦州石化公司(以下简称锦州石化)与长春应化所合作在世界上率先进行了稀土充油 BR 的研究与开发,并在千吨级中试装置上进行放大试验,取得了成功。之后两个单位又合作进行了万吨级的工业生设计,但由于种种条件制约,稀土橡胶工业化生产没有进行下去。

作者简介:马晓(1981—),女,山东胶州人,北京橡胶工业研究设计院工程师,学士,《橡胶工业》《轮胎工业》编辑。

1980年长春应化所公开出版了《稀土催化合成橡胶文集》^[7],在世界范围内掀起了研究“稀土系橡胶”的热潮。

20世纪90年代以来,我国高速公路建设如火如荼,对高性能轮胎的需求凸显,为适应这一发展需要,我国重新展开稀土BR的开发工作,锦州石化和长春应化所重组力量,研发推出了规模化稀土BR产品,形成了万吨级生产能力,完成了生产装置设计基础工艺包的编制,奠定了稀土BR工业化生产和技术推广基础。

2007年,锦州石化和长春应化所承担的“稀土顺丁橡胶系列产品开发及工程化研究”项目在北京通过了中国石油石化研究院组织的专家验收,开启了稀土BR产业化进程^[8]。2008年,“稀土顺丁橡胶开发及工业化”项目通过了辽宁省科技厅组织的鉴定委员会鉴定^[9],标志着我国稀土橡胶工业化的完成。

2012年5月,国家科技支撑计划项目“稀土顺丁橡胶工程化及其在子午线轮胎中应用的关键技术研究”在北京通过科技部组织的项目验收。利用这项技术,中国石油独山子石化公司(简称独山子石化)建成了万吨级以上稀土BR工业装置,形成了5万t级工艺包^[10]。2013年9月,独山子石化乙烯厂首次生产出合格的稀土BR产品。

2012年10月28日,中国石化燕山石化分公司(以下简称燕山石化)年产3万t稀土BR生产装置成功开车,生产出首批合格的稀土BR产品。该项技术由燕山石化和北京化工大学共同开发,该装置为中国石化首套稀土BR生产装置^[11]。

2012年6月,华宇橡胶有限责任公司稀土顺丁装置顺利开车。2013年6月,淄博齐翔腾达化工股份有限公司发出公告,称其5万t·a⁻¹的稀土BR生产装置已基本建成并顺利联动试车,随时可以投产。上述两台装置均为柔性生产线,既可生产稀土BR,也可生产镍系BR。

中国台湾奇美实业股份有限公司于1996年与长春应化所签订开发稀土BR生产技术咨询合同,1997年在100 m³多功能聚合装置上试生产稀土BR,产品牌号为Kibipol PR-040^[12],现年产能为6万t^[13]。

1.2 国外稀土BR的开发

20世纪80年代,美国、前苏联、英国、意大利、德国、日本和韩国等相继开展了稀土BR的研究和开发工作。1987和1989年,德国拜耳(现为朗盛)公司和意大利埃尼(现为Polimeri Europa)公司先后实现了稀土BR的工业化生产,并迅速把产品推向世界。此后,南非、俄罗斯、日本、美国、巴西和韩国等也推出稀土BR产品。

1.2.1 德国朗盛公司

德国朗盛公司是稀土BR应用的积极倡导者,近年来一直致力于稀土BR的生产、销售和推广工作。其主流产品为Buna[®] CB系列,共有7个牌号,Buna[®] CB 21,22和23为高线形稀土BR,门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为73,63和51;Buna[®] CB 24为线形稀土BR,门尼粘度为44;Buna[®] CB 25为长链支化稀土BR,门尼粘度为44;Buna[®] CB 29MES和29TDAE为两种充油稀土BR,门尼粘度均为37,分别填充石蜡油/浅抽油和处理芳烃油(门尼粘度数据来自朗盛公司官网)。在中国市场推广的牌号主要是Buna[®] CB 24和Buna[®] CB 22^[13]。

2013年10月23日,朗盛推出了两款商品名为Buna[®] Nd 22 EZ和Buna[®] Nd 24 EZ的易加工型稀土BR产品,门尼粘度分别为63和44(数据来自朗盛公司官网)。其采用朗盛最新的长链支化橡胶改性技术,在拥有高相对分子质量的同时极易加工,从而可以制备出极为出色的低滚动阻力轮胎。新产品为轮胎开发提供了更多选择。

2012年9月,朗盛新加坡稀土BR工厂破土动工。该工厂计划投资约2亿欧元,位于裕廊岛化学工业园区,将于2015年上半年建成投产,年产能达14万t。届时该厂将成为全球最大的稀土BR生产设施,服务于日益增长的绿色轮胎市场,尤其是亚洲地区。

1.2.2 其他公司

意大利Polimeri Europa公司主要有Neocis[®] BR40,BR60和BROE(充油产品)3个牌号的稀土BR产品,前两者在中国出售。俄罗斯Nizhnekamskneftekhim和Sibur公司分别有3个牌号的稀土BR产品,在中国也有产品出售^[14]。南

非 Kentrachem、巴西 Petroflex、日本 JSR 公司生产的稀土 BR 产品并未在中国销售^[13]。近年来, 韩国锦湖石油化学公司对稀土 BR 的研究也很活跃, 申报了一系列专利, 内容涉及新型钕系催化剂的合成及橡胶制备工艺等方面, 其稀土 BR 也已实现工业化生产^[15]。

2 稀土 BR 在我国轮胎工业中的应用

稀土 BR 一般不单独使用, 主要与 NR、异戊橡胶(IR)或 SBR 并用, 应用于绿色轮胎的胎面和胎侧, 有助于减小滚动阻力、提高燃油效率。稀土 BR 极其耐磨, 可提高轮胎的安全性能和使用寿命。

2.1 在胎面胶中的应用

稀土 BR 硫化胶不仅具有良好的拉伸性能和较低的滞后损失, 而且具有较低的滚动阻力和较高的耐磨性能, 是作为胎面胶的优良胶种, 可提高轮胎的高速、耐久、节能性能。

杨树田等^[16]对稀土 BR(牌号 BR9100)的基本性能和实用性能进行了研究。结果表明: 稀土 BR9100 与传统镍系 BR(牌号 BR9000)相比, 具有分子链规整性好、相对分子质量高、相对分子质量分布指数宽、分子中顺式 1,4-结构摩尔分数高等特点; 稀土 BR 硫化胶的力学性能、生热、耐热稳定性优于传统镍系 BR。在胎面胶加工性能方面, 胎面冠部胶混炼胶填充因数由 0.738 提高到 0.753, 稀土 BR 可获得与镍系 BR 相同的加工性能。与镍系 BR 生产的轮胎相比, 将稀土 BR 用于胎面胶、胎侧胶和胎体胶试制的 9.00—20 16PR 轮胎耐久性能提高 32.9%, 高速性能提高 54.2%。

邹明清等^[17]的研究表明, 在轮胎胎面冠部胶中以稀土 BR 等量替代镍系 BR, 胶料物理性能改善, 尤其是耐磨性能和生热性能提高, 但工艺性能有所下降, 炭黑分散度减小, 需调整混炼工艺。轮胎里程试验表明, 胎面冠部胶采用稀土 BR 的轮胎耐磨性能好。

杨树田^[18-19]的研究表明, 在胎面胶中并用 50 份稀土 BR(牌号为 BR9100)和在轮胎帘布层胶中并用 10 份稀土 BR, 轮胎胎面混炼胶填充因数由原 1.067 提高到 1.131, 加工性能好, 试制的

9.00—20 轮胎平均磨耗指数比并用 50 份镍系 BR(牌号 BR9000)的对比轮胎提高 16.9%。

杨树田^[20]在载重斜交轮胎胎面胶中将稀土 BR(牌号 BR9100)和镍系 BR(牌号 BR9000)以 40 份用量等量互换, 发现在混炼工艺条件相同时, 稀土 BR 胎面冠部胶耐磨性能较镍系 BR 提高 10.2%, 提高混炼胶填充因数后, 稀土 BR 胎面冠部胶耐磨性能提高 20.3%。

马洪海等^[21]将稀土 BR 用于载重斜交轮胎胎面胶中, 并比较了其与镍系 BR 的性能差异。结果表明: 与镍系 BR 相比, 稀土 BR 胶料工艺性能稍差, 硫化胶拉伸强度和撕裂强度稍大, 耐热老化性能较好, 其他性能相差不大; 胎面胶采用稀土 BR(NR/BR 并用比为 50/50)的 9.00—20 14PR 轮胎行驶里程和平均单位磨耗里程均较高。

徐世传^[22]对比了钴系、稀土和镍系 BR 胎面冠部胶物理性能和工艺性能。结果表明: 稀土 BR 胶料综合物理性能最好, 表现为弹性和耐磨性能好, 压缩生热低, 300%定伸应力和撕裂强度高; 镍系 BR 胶料的工艺性能最好, 稀土 BR 胶料的半成品工艺性能较差。

黄义钢等^[23]试验研究了稀土 BR 在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明, 在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶配方中应用稀土 BR 等量替代镍系 BR(牌号 BR9000), 硫化胶弹性和 DIN 磨耗指数显著提高, 动态性能明显提高, 成品轮胎速度性能提高。经 6 个月的里程试验验证, 应用稀土 BR 的试验轮胎耐磨性能与正常生产轮胎相比明显提高, 平均单位磨耗里程提高 15%以上。

刘娟等^[24]研究了稀土 BR 在工程机械轮胎胎面胶中的应用情况。结果表明: 在工程机械斜交轮胎中, 采用 40 份稀土 BR 替代普通 BR, 胶料的阿克隆磨耗量从 0.098 cm³ 降低到 0.091 cm³; 使用 50 份稀土 BR 替代普通 BR, 胶料的阿克隆磨耗量从 0.084 cm³ 降低到 0.075 cm³, 胶料加工性能和硫化特性变化不大, 硫化胶综合性能提高。

2.2 在胎侧胶中的应用

胎侧是轮胎产生屈挠以缓冲路面起伏不平的部位。扁平化是当今轮胎发展的主流方向, 要求胎侧在极窄的情况下承受更大的应力, 因此胎侧

胶应具有良好的耐屈挠性能,且耐割口增长性能需要极佳^[25],此外胎侧胶还应具有较好的耐大气老化性能。

杨树田^[19]将稀土 BR 用于胎侧胶,并将混炼胶填充因数由 0.749 提高到 0.767,使稀土 BR 获得了与镍系 BR 相同的加工性能。

杨树田^[20]将稀土 BR 用于载重斜交轮胎胎侧胶,发现在混炼工艺条件相同时,稀土 BR 胎侧胶耐疲劳性能较镍系 BR 提高 19.0%,提高混炼胶填充因数后,稀土 BR 胎侧胶耐疲劳性能提高 55.0%。

傅中凯等^[26]将稀土 BR 用于全钢载重子午线轮胎胎侧胶,与镍系 BR 进行小配合和大配合对比试验。结果表明:稀土 BR 胶料综合物理性能与镍系 BR 相比有了很大提高,胎侧老化前后的耐疲劳性能以及抗撕裂性能提高幅度更大;挤出物表面光滑、挤出膨胀率小、尺寸稳定性高,说明稀土 BR 的挤出性能好。用稀土 BR 作胎侧胶所制 10.00R20 试验轮胎的耐久性能较使用镍系 BR 作胎侧胶的轮胎提高 50%。

聂继等^[27]将稀土 BR 用于乘用车轮胎胎侧胶配方中,并与镍系、钴系 BR 进行比较,发现采用稀土 BR 具有以下优点:较高的拉伸性能和回弹性能;较低的压缩生热性能;加工安全性好,硫化速度快;炭黑分散性好,耐老化性能优异;50~110℃不同温度下的滞后损失低 14%以上,弹性模量高 6%以上。

郭其焰等^[28]将朗盛公司两种稀土 BR Buna® CB 22 和 CB 24 用于全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶。结果表明:与镍系 BR 相比,稀土 BR 胶料具有较优的硫化平坦性,硫化胶具有较好的综合物理性能和耐屈挠性能及较低的压缩生热;CB 22 与 CB 24 相比,CB 22 硫化胶具有较好的物理性能和较低的压缩生热,而 CB 24 硫化胶具有较好的耐屈挠性能。

2.3 在轮胎其他部位的应用

杨树田^[17,20]在轮胎帘布层胶料中并用 10 份稀土 BR 以辅助提高轮胎磨耗性能,其将 10 份稀土 BR 与镍系 BR 等量互换用于载重斜交轮胎帘布层内层胶,发现稀土 BR 胶料具有更好的耐疲劳性能,H 抽出力尤为突出。此外,杨树田^[19]还

发现在相同的工艺条件下,稀土 BR 胎体胶的加工性能与镍系 BR 相当。有研究表明,在胎圈部位用胶新配方中使用稀土 BR,与原部件配方相比胶料生热可降低 20%^[29]。

3 结语

稀土 BR 的工业化开发和应用在我国经历了 50 年的风风雨雨,在这漫长的历史过程中,经历了良好的开端、研究的停滞,虽然很早就进行了万吨级工业化试验并获得了批量产品,但真正进行工业化生产和实际应用的时间较短。

随着世界范围内环保法规的出台,对轮胎产品在节油、耐磨等性能方面提出了刚性要求,凸显出稀土 BR 的生命力和持续成长性。近年来,以法国米其林为代表的轮胎生产商较大比例地使用稀土 BR,国内企业也在觉醒,逐步少量地应用稀土 BR^[13]。但由于高性能轮胎的加工工艺有待改善,稀土 BR 的结构与性能的关系尚需进一步研究,加之价格方面的原因,国内轮胎企业使用稀土 BR 的比例总体偏低。但不可否认,我国汽车保有量的增加、交通事业的发展及日益严格的环保要求,对轮胎的质量和使用性能提出了更高要求,也为稀土 BR 在轮胎中的应用提供了宝贵的发展机遇和空间。稀土 BR 应用范围的不断扩大也必将推动国内轮胎行业的进步和发展。

参考文献:

- [1] 李汉堂.绿色轮胎的结构设计及其材料应用[J].轮胎工业,2007,27(3):135-140.
- [2] 张咏梅.稀土顺丁橡胶在我国的发展前景分析[J].经营管理者,2012(11):254.
- [3] Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta Catalysts and Their Application in Diene Polymerization[J]. Adv. Polym. Sci., 2006, 204(11):1-154.
- [4] 欧阳均.稀土催化与聚合[M].长春:吉林科学技术出版社,1991:1-3.
- [5] 沈之荃,龚仲元,仲崇祺,等.稀土化合物在定向聚合中的催化活性[J].科学通报,1964(4):335-336.
- [6] 沈之荃,龚仲元,仲崇祺,等.稀土化合物在定向聚合中的催化活性.Ⅱ.稀土螯合物与三烷基铝组成的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性[J].高分子通讯,1965,7(3):193-200.
- [7] 中国科学院长春化学研究所第四研究室.稀土催化合成橡胶

- 文集[M]. 北京:科学出版社,1980.
- [8] 董为民. 稀土顺丁橡胶产业化指日可待[N]. 中国化工报, 2007-01-09.
- [9] 张一峰,刘振勇. 锦州石化合作项目“稀土顺丁橡胶开发及工业化”通过鉴定[N]. 中国石油报,2008-07-11.
- [10] 陈莉薇,宋玉萍. 稀土顺丁胶科技支撑项目通过验收[N]. 中国化工报,2012-05-18.
- [11] 佚名. 中石化首套稀土顺丁橡胶装置成功开车[J]. 特种橡胶制品,2013,34(2):64.
- [12] 李波,董为民,石路颖,等. 中国稀土顺丁橡胶的工业化开发[J]. 合成橡胶工业,2008,31(1):1-4.
- [13] 马建江,张琳,杨欢. 稀土顺丁二烯橡胶市场及产品牌号分析[J]. 广东化工,2013,40(15):89-90.
- [14] 赵姜维,李传清,张杰,等. 稀土系橡胶国内外生产现状及发展趋势[J]. 中国橡胶,2012,28(5):16-19.
- [15] 张洪林. 稀土 BR 的生产现状及发展建议[J]. 橡胶工业, 2009,56(6):374-379.
- [16] 杨树田,许广森,包喜英,等. 钕系 BR 的基本性能与实用性能研究[J]. 轮胎工业,2001,21(12):713-719.
- [17] 邹明清,傅建华,李永炽. 钕系顺丁橡胶在轮胎胎冠胶中的应用[J]. 轮胎工业,2001,21(1):32-35.
- [18] 杨树田. 钕系顺丁橡胶性能试验[J]. 轮胎工业,1999,19(1):14-16.
- [19] 杨树田. 钕系顺丁橡胶在 9.00—20 轮胎中的应用[J]. 弹性体,1999,9(1):33-35.
- [20] 杨树田. 环烷酸钕 BR 的性能及在轮胎中的应用[J]. 中国橡胶,2002,18(4):22-24.
- [21] 马洪海,陈祖权,张福良. 钕系 BR 在载重斜交轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2005,25(8):475-477.
- [22] 徐世传. 不同催化体系顺丁橡胶胎冠胶性能比较[J]. 橡胶科技市场,2012,10(7):12-16.
- [23] 黄义钢,周磊,姜杰,等. 钕系稀土顺丁橡胶在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2013,33(1):28-33.
- [24] 刘娟,于信伟,黄艳军,等. 钕系顺丁橡胶在工程胎面胶中的应用[J]. 中国橡胶,2013,29(16):43-44.
- [25] Sumner A J M. 聚丁二烯橡胶在轮胎中的应用趋势[J]. 刘丽,闫新杰,译. 轮胎工业,1997,17(9):520-526.
- [26] 傅中凯,朱凤文,欧阳立芳. 钕系 BR 在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2000,20(1):22-24.
- [27] 聂继,魏静勋,方晓波. 钕系顺丁橡胶对乘用车胎侧配方性能的影响研究[J]. 中国橡胶,2011,27(22):38-40.
- [28] 郭其焰,黄晶晶,余团清,等. 钕系顺丁橡胶在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2014,34(2):91-94.
- [29] 许晓晶. 低滚动阻力载重子午线轮胎的开发[J]. 轮胎工业, 2012,32(1):22-26.

收稿日期:2014-02-13

锦湖轮胎成为 NBA 官方轮胎

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 2 月 14 日报道:

锦湖轮胎美国公司和美国国家篮球协会(NBA)签署了一项多年营销合作伙伴关系,这将使锦湖轮胎成为 NBA 和 NBA 发展联盟(NBA D-League)在美国和韩国的官方轮胎。这是这两个联盟的首个官方轮胎合作伙伴关系,同时是锦湖与美国体育联盟的第 1 个合作伙伴关系。

作为合作的一部分,锦湖轮胎将进行以下活动:

- 在即将到来的新奥尔良 NBA 全明星赛活动中进行一系列独家品牌推广活动,包括场上品牌标志;
- 以合作伙伴身份亮相 NBA D-League 全明星赛,同时 NBA D-League 将引入新制服以突出锦湖标志特色。

“我们与锦湖轮胎新的伙伴关系将在 NBA 全明星赛中以隆重方式展示,在这个赛季中最激

动人心的时刻我们将展示新盟友。”NBA 高级副总裁兼全球营销伙伴关系主管 Emilio Collins 说,“锦湖轮胎是一个全球性的品牌,我们期待创新活动,在整个赛季中通过新的主题广告、自定义内容以及大联盟赛事中的活动来激励 NBA 和 NBA D-League 的球迷。”

锦湖轮胎北美公司 CEO 兼总裁 Harry Choi 表示,锦湖轮胎最近花了大力气与行业合作伙伴建设更加坚实的基础,其相信与 NBA 的合作伙伴关系将翻开锦湖轮胎的新篇章,向锦湖轮胎经销商和分销商以及优质、知名品牌消费者展示锦湖是强有力的竞争者、支持行业的合作伙伴。

在 NBA 季后赛期间,锦湖将独家赞助“NBA 季后赛回放”电视系列节目,有 6 000 万美国家庭收看这一节目。“NBA 季后赛回放”将重播最激动人心的对决,让球迷欣赏最好的季后赛比赛。整个赛季中,锦湖轮胎将通过场边标志增大曝光率,并开发 NBA 主题广告。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)