

SIBR 的开发和应用前景

崔小明

(北京燕山石油化工公司研究院, 北京 102500)

摘要: 集成橡胶苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)是一种综合性能优异的新型轮胎胎面用橡胶,是目前国内外橡胶行业的研发热点之一。介绍 SIBR 的制备方法、性能特点、用途以及国内外研究开发现状,分析了其开发利用前景。

关键词: 集成橡胶; 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶; 胎面用橡胶

随着汽车工业的发展,对轮胎性能的要求越来越高,高速、安全、舒适、节能成为基本要求,国内外对橡胶材料性能的研究重点集中在低滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能3个方面,期望橡胶材料具有较高的抗湿滑性能、较低的滚动阻力以及良好的耐磨性能,但是要想达到这种平衡并不容易。传统的天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)均不能满足该需求,而以苯乙烯、异戊二烯和丁二烯为原料,烷基锂为引发剂合成的集成橡胶苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)则由于其独特的结构,可以满足上述条件,因而成为目前橡胶新材料研究开发的热点之一,具有很好的开发利用前景。

1 SIBR 的特点和用途

1.1 特点

集成橡胶 SIBR 是以苯乙烯、异戊二烯和丁二烯为单体聚合而成的三元共聚物,属于第三代溶聚丁苯橡胶(SSBR)范畴,它具有优异的物理性能和动态力学性能,是一种理想的新型轮胎胎面用橡胶,也是迄今为止性能最全面的聚二烯烃类橡胶。其结构的显著特点是分子链由多种结构的链段构成,既有柔性的,与 BR 结构相近的链段,亦有柔性较弱的,与 SBR 结构相近的链段,不同结构的链段赋予橡胶不同的性能。柔性链段可使橡胶具有优异的低温性能、耐磨性能以及低的滚动阻力;刚性链段可增大橡胶的湿抓着力,提高轮胎在湿滑路面行驶的安全性。因此,SIBR 既克服

了机械共混并用胶微观上严重的相分离,各种橡胶原有优势不能充分发挥的不利因素,又集合了各种橡胶的优点而克服了单一橡胶的缺点,通过适当地调整其结构,可同时满足轮胎胎面对全天候、安全、长寿命和经济性的要求。

SIBR 不同结构单元的含量对其综合性能有较大的影响,尤其是 1,2-聚丁二烯结构和 3,4-聚异戊二烯结构的含量必须进行严格控制。为突现均聚嵌段聚丁二烯或聚异戊二烯优异的低温性能,要求 1,2-聚丁二烯结构和 3,4-聚异戊二烯结构含量低,一般情况下不超过 15%;为突现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,要求 1,2-聚丁二烯结构和 3,4-聚异戊二烯结构含量高,一般情况下为 70%~90%。SIBR 的动态力学性能和物理性能优异,门尼粘度 $[ML(1+4)_{100}^{\circ}C]$ 为 70~90,拉伸强度为 16~20 MPa,拉断伸长率为 450%~600%,邵尔 A 型硬度为 70~90 度。

1.2 用途

SIBR 用途广泛,主要用于制造轮胎胎面胶。它与其他通用橡胶和各种配合剂的相容性很好,可制备性能优良、价格适中的高性能轮胎。SIBR 还可制备热塑性弹性体、光交联聚合物、阻尼材料以及易分解聚合物等。SIBR 与聚丙烯(PP)共混制得的薄膜层叠材料与聚乙烯(PE)/流延聚丙烯(CPP)层叠材料相比具有更好的热封性能。用 SIBR 制得食品包装材料无味,耐油性能优于高密度聚乙烯(HDPE)及丁基橡胶。SIBR 可与苯

并呋喃/茛树脂和松香一起溶于乙酸乙酯/汽油中,制得快干、速固型粘合剂,用于鞋厂流水线生产。SIBR与氢化树脂甘油酯及其它添加剂可以制备热熔粘合剂,也可制成压敏胶。由SIBR改性的沥青加工性能好,贮存稳定,硬度高,韧性好,适用于高级公路。SIBR氢化后可加入载体油中制备高温耐氧性能优良的粘度指数和剪切强度改进剂。矿油的粘度随温度变化很大,要得到粘度指数更高的油品,必须加入粘度指数改进剂。在润滑油中,SIBR在不同温度下呈现不同的形态,从而起调节进油品粘度指数的作用。另外,SIBR可以吸附在低温析出的石蜡晶体表面,抑制油品内空间结构的形成,保持油品的流动性。

2 SIBR的聚合工艺

SIBR分类较为复杂,可根据聚合物的分子结构、序列分布和玻璃化转变温度(T_g)等进行。按分子结构可分为线形SIBR、星形SIBR或支化SIBR;按序列分布可分为无规型SIBR和嵌段型SIBR;按 T_g 可分为单一 T_g 的SIBR和多 T_g 的SIBR。除上述类型外,因为SIBR合成路线多,改变3种单体的进料方式、温度以及添加剂用量等还会合成出其它结构的SIBR。目前,国内外均以烷基锂为引发剂,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研制和生产SIBR。聚合方法主要有条件渐变法、间歇聚合法、连续聚合法以及偶联法4种。

2.1 条件渐变法

条件渐变法即聚合过程中温度和单体配比连续变化。聚合温度影响各单体的竞聚率,同时也影响聚丁二烯中的乙烯基含量和聚异戊二烯中的烯丙基含量。单体配比直接关系到聚合物链上重复单元的序列分布。通过控制聚合温度、单体配比连续变化可以得到微观结构连续变化的高聚物,其 T_g 为非定值, $\tan \delta$ 峰为一平滑的宽峰。条件渐变过程中使分子结构沿分子链渐变,造就了分子良好的兼容性,使两端柔性差异最大的链段能够较好地融合,从而使聚合物微观相可能达到均一状态,此法亦可得到嵌段型聚合物。但这种聚合方法涉及因素较多,如聚合温度、单体配比、调节剂量等,控制这些因素以控制链段的微观

结构较为困难,因此工业化实施的可能性很小。

2.2 间歇聚合法

采用间歇聚合法制备SIBR时,单体苯乙烯、异戊二烯和丁二烯可以一次加入,通过控制聚合温度或在聚合过程中加入调节剂调节聚合物的无规或嵌段结构和组成。研究发现,只有当聚合温度控制在 $90 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,才能得到无规型的SIBR,但聚合温度过高,能耗大,反应难以控制,而且易产生凝胶,导致SIBR的物理性能下降;若在聚合体系中加入适量的极性调节剂四甲基乙二胺(TMEDA),在 $60 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下聚合,可以得到无规SIBR;如果将聚合温度控制在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,不加调节剂,可以得到嵌段SIBR,而加入极性调节剂三哌啶磷化氢(TPPO)或叔戊氧基钾(KOAM)或TPPO/KOAM复合使用,则可得到无规型SIBR。反应单体也可以分2次或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条件下先进行聚合,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反应完全,最终得到嵌段结构的SIBR。在苯乙烯/异戊二烯/丁二烯质量比为15/15/70的条件下,先使65份丁二烯均聚,当转化率达到 $90\% \sim 92\%$ 时,再加入苯乙烯、异戊二烯和剩余的丁二烯,同时加入1份极性调节剂乙二醇二甲醚,所得嵌段型SIBR的结构为,1,2-聚丁二烯链节占 13% ,顺式-1,4-聚丁二烯链节占 24% ,反式-1,4-聚丁二烯链节占 34% ,3,4-聚异戊二烯链节占 10% ,1,4-聚异戊二烯链节占 3% ,聚苯乙烯链节占 16% 。

2.3 连续聚合法

连续聚合法采用多釜串联操作,单体按一定配比连续进入首釜,达到一定转化率后送至第2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,从而可以合成分子链段结构不同、相对分子质量分布宽、加工性能好的SIBR,比间歇聚合法更容易实现工业化。用该方法可以制得线形、星形的无规和嵌段SIBR产品。因为3种单体的竞聚率不同,两釜中单体转化率不同,单体浓度不同,配比不同,形成不同结构的高分子链段。苯乙烯、异戊二烯、丁二烯共聚,不加调节剂时,丁

二烯反应最快,异戊二烯居中,苯乙烯最慢;加入调节剂可大幅度提高苯乙烯的反应速度。如调节剂于首釜加入,则在首釜形成富含苯乙烯和丁二烯的链段,在第 2 釜形成富含异戊二烯的链段,而异戊二烯多以 3,4 结构聚合,这样制得的聚合物柔性较弱,低温性能不好。而调节剂于第 2 釜加入,可得到低温性能优异的产品,此时,在首釜中形成富含丁二烯、异戊二烯而且侧基含量较低的高聚物链,其 T_g 在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右;在第 2 釜中,苯乙烯积极参加反应,形成富苯乙烯及丙烯基的链段, T_g 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

2.4 偶联法

通过偶联剂的作用,可使偶联部分的中央偶联原子与 2 个或 2 个以上末端为活性锂的线形聚合物链段相连接制得星形 SIBR。常用的偶联剂主要有二乙烯基苯(DVB)、四氯化硅(SiCl_4)以及四氯化锡(SnCl_4)等。偶联可增大 SIBR 的相对分子质量,加宽相对分子质量分布或提高分子链的支化度,改善加工性能,减少 SIBR 分子链中的自由末端,从而降低滚动摩擦阻力。偶联产物中偶联剂残基是导致 SIBR 性能缺陷的点。偶联剂残基与高分子链的连接较弱,如碳-硅键等可能在硫化过程中断裂,致使各种结构链段间脱节。某些调节剂将会影响聚合后的偶联反应,聚合反应后期胶液粘度较大,偶联不充分,使偶联法的应用受到一定的限制。

3 国内外 SIBR 的研究现状

自 1984 年 Nordsiek 等提出集成橡胶概念后不久,德国 Huels 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 SIBR。1991 年,美国固特异公司研究的 SIBR 胎面胶问世,主要应用于该公司生产的 S 速度级 Aquatred 乘用车轮胎及防水滑轮胎等新型轮胎。1994 年,俄罗斯合成橡胶科学院在 100 L 聚合釜中完成了 SIBR 的试制,其所制备的轮胎胎面胶减小了车辆正常行驶的摩擦,与湿滑路面的抓着力较高,提高了湿滑路面行驶的安全性。日本横滨橡胶株式会社等也开展了 SIBR 的研究,已经研制出多种不同结构的 SIBR 并获得或正在申请专利。美国固特异公司和德国 Huels 公司

研究最为活跃,合成出的 SIBR 有线形 SIBR 和星形 SIBR。它们的聚合体系及合成方法各不相同,制得的 SIBR 在组成、结构和性能上也存在着差异。目前只有美国固特异公司工业化生产 SIBR,商品名为 Cyber,产品牌号为 Siberflex 2550,其 3 种单体苯乙烯/异戊二烯/丁二烯的质量比为 25/50/25,门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]为 80,主要与其他橡胶并用,用于生产节油、防滑、低噪声、高性能和全天候的低滚动阻力子午线轮胎等。当 SIBR 与 BR 以及 NR 的用量比为 70/20/10 时,用于胎面胶可以使其综合性能达到很好的平衡;当 SIBR 与 NR 的用量比为 90/10 时,用于轿车胎面胶中可以显著提高胶料的抗湿滑性能、降低轮胎的滚动阻力。日本住友化学公司在 SIBR flex 2550 的应用方面做了很多工作,将 SIBR/NR/SBR(用量比 45/30/35)共混胶与 SIBR/NR(用量比 70/30)共混胶进行了对比,发现前者的抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能均优于后者;在 SBR 和充油 SBR 中并用 10 份 SIBR,可以提高胶料的抓着性能和耐磨性能。

由于 SIBR 是苯乙烯、异戊二烯、丁二烯的三元共聚物,相对分子质量大并且序列结构多变,要想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结构比较困难,合成技术难度较大,目前我国还没有工业生产装置,但是其早已引起了我国橡胶行业的广泛关注,并成为研发的热点产品之一。北京燕山石化公司研究院、大连理工大学、大连海事大学、北京化工大学和吉林化学工业公司等单位分别对 SIBR 的聚合机理、调节体系、聚合工艺和条件、填充体系、结构与性能的关系等进行了研究。

北京化工大学严自力等采用负离子聚合方法及自行研制的新型引发体系,通过调节分子结构参数及工艺条件,研制出了星形两嵌段 SIBR(由异戊二烯均聚段和丁二烯-苯乙烯无规共聚段组成)。研究表明,丁二烯-苯乙烯无规共聚段的苯乙烯含量及 SIBR 的相对分子质量对星形两嵌段 SIBR 的力学性能有较大的影响。偶联结构是决定其低生热性能的主要因素,锡-碳键在加工中的键转移特性有助于炭黑分散,使混炼胶的动态生热处于低水平。合理的苯乙烯基和乙烯基含量

可保证 SIBR 有较好的抗湿滑性能。北京化工大学研究人员还采用自行开发的多官能团引发剂,以环己烷为溶剂,单体浓度为 $100 \sim 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,聚合温度控制在 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$,并将聚合温度作为偶联温度,反应时间为 $0.5 \sim 1 \text{ h}$,制备出星形杂臂 SIBR 聚合物。大连理工大学王正胜等合成了星形氮官能化 SIBR,并研究了其微观结构与 T_g 的关系。

中国矿业大学研究人员以含锡有机锂(SnLi)为引发剂,四氢呋喃(THF)为结构调节剂,环己烷为溶剂,对苯乙烯、异戊二烯和丁二烯进行阴离子聚合,合成了锡官能化 SIBR,研究了不同的 THF/ SnLi 摩尔比和引发温度下的聚合动力学。结果表明,在三元共聚中,3种单体的反应速率与其各自浓度均符合一级动力学关系;随着引发温度的升高和 THF/ SnLi 摩尔比的增大,各单体的反应速率常数逐渐增大;当 THF/ SnLi 摩尔比为 30 时,单体丁二烯、异戊二烯和苯乙烯的表观增长反应活化能分别为 $68.486 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $87.984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $76.351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,链增长频率因子分别为 $2.86 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$, $1.47 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$, $3.40 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ 。

北京燕山石化公司研究院在 SIBR 的研究开发方面具有领先优势。采用自行开发的双锂引发剂合成了一系列对称型二元、三元嵌型 SIBR 及立构嵌段型 SIBR,并形成了专利技术。研究开发的星形结构 SIBR $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值为 0.40, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值为 0.088, D 值为 4.5;其中用锡锂引发剂制备的 SIBR $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值可以达到 0.50, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值可以达到 0.055, D 值为 10.0。北京燕山石油化工有限公司研究院与北京橡胶工业研究设计院合作开发的充芳烃油牌号 SIBR2535 可以单独作为胎面胶使用,有较好的抗湿滑性能、较低的滚动阻力,与 NR 并用综合效果更佳;开发的非充油牌号 SIBR2505 与充油丁苯橡胶(SSBR 或 ESBR)和 NR 并用,以炭黑作为主要补强剂,可以获得抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能的综合平衡,具有很好的应用前景。

4 我国 SIBR 的开发和应用前景

随着汽车工业特别是轿车工业的迅速发展,

对轮胎的高速、安全、节能、舒适性能的要求也会更加严格,但是传统的方法只是采用几种胎面材料如 NR, BR, ESBR 等机械共混并用,这只能是各种胶料在宏观上达到均一,微观上仍然处于相分离状态,使各胶料原有的性能优势得不到充分发挥,影响硫化胶性能。通过化学方法直接合成出的 SIBR 达到了链段级的均匀混合,从而优于几种橡胶的机械共混改性。

SIBR 作为一种综合性能优异的胶种,主要用于高速节能轮胎。随着我国高速公路网的蓬勃发展和家用轿车的普及,对高性能高速轮胎的需求将增长,所以 SIBR 的市场前景非常看好。此外,随着我国成为世界轮胎制造中心,每年有大量轮胎出口,高性能轮胎是其中最大的利润来源。目前国内轮胎厂生产高性能轮胎主要用进口的高性能 SSBR,如朗盛公司的 SSBR 5025 年进口量超过 2 万 t,价格比 ESBR 高 20% 以上。如果有比 SSBR 性能更好的 SIBR,且价格比进口 SSBR 低 10%,其市场潜力巨大。再者,随着汽车工业的发展,子午线轮胎的产量将越来越大,因此对兼顾低滚动阻力、高抗湿滑性与耐磨性的 SIBR 的需求将进一步增长,SIBR 在我国具有广阔的发展前景。

我国在锂系橡胶的技术开发和工业化装置建设方面已积累了一定的经验,具备了独立进行技术开发的能力,这为 SIBR 的大规模工业开发提供了技术支撑。SIBR 隶属于第 3 代 SSBR 范畴,系新一代改进型产品。开发 SIBR 有助于扩大 SSBR 品种牌号,调整 SSBR 产品结构分布,加大 SSBR 市场开发和加工应用的深度和广度。此外,开发 SIBR 还可解决我国 C_5 的综合利用问题。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,形成专利技术,尽快产业化,具有非常重要的意义。

参考文献:略

▲日前,风神轮胎股份有限公司第 1 条叉车轮胎水胎成功下线,这是该公司立足现有生产条件,充分利用闲置老设备,挖潜增效的又一重要举措。该水胎的试制成功为风神公司下步生产叉车轮胎创造了有利条件。朱豫东 李芳秀