



国内集成橡胶 SIBR 的发展现状及前景展望

梁 滔*, 李旭晖, 徐典宏, 张华强, 胡育林, 龚光碧

(中国石油石油化工研究院, 兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要:集成橡胶(SIBR)是橡胶新产品,主要用于制备高性能轮胎的胎面胶料,由于其安全、高性能、长寿命、经济性的特点,因此也是制备绿色轮胎的理想材料。集成橡胶研究是大分子设计研究领域的前沿项目,阴离子聚合已成功应用于控制集成橡胶结构单元的构象与序列分布。本文介绍了集成橡胶苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物的特点、分类及制备方法、技术研究现状、产业背景及原料市场状况等,结合国内现有研究基础和市場状况指出了其在我国的开发和利用前景,并对未来发展提出了有益的建议与指导。

关键词:集成橡胶; 制备技术; 研究现状; 背景分析; 前景展望

引言

不同橡胶材料具有各自不同的优势与缺陷,单一胶种往往不能同时满足多项性能要求,以往解决思路注重于将不同性能的橡胶材料通过机械共混,以期得到综合性能较好的橡胶材料,但该方法的不足之处在于:一是通过机械共混得到的共混胶分散均匀程度局限在宏观水平,存在微观相分离区,且不同批次之间性能波动较大;二是共混过程增加了工艺环节,占用劳动力、设备与能耗,很大程度上提高了材料的生产成本,不利于工业化生产^[1,2]。集成橡胶(SIBR)则无需共混,直接硫化便可得到综合性能优异的胶料,既克服了机械共混造成微观相分离的海岛效应,又集成了多种橡胶的优点,消除了各种橡胶优势不能充分发挥的不利因素^[3]。

SIBR 是以苯乙烯、异戊二烯、丁二烯为单体聚合而成的三元橡胶,其兼具优良的动力学性能与物理机械性能,是迄今为止性能最为全面的聚二烯烃类橡胶,也是目前橡胶新材料领域研究与技术开发的热点^[4~5]。SIBR 分子结构中具有天然橡胶(异戊橡胶)、顺丁橡胶和丁苯橡胶所具有的结构单元,分子链中含有的多种链段可以将不同橡胶的优点集中起来,较好地兼顾抗湿滑性、滚动阻力和耐磨性,因此是高性能轮胎胎面胶的主体材料^[6]。此外,通过研究对分子结构进行合理设计,可有效满足其安全、高性能、长寿命、经济性的要求,是制备绿色轮胎的理想材料^[7]。

1 SIBR 的分类及制备方法

1.1 SIBR 的分类

SIBR 的分类比较复杂,可根据序列分布、分子链结构、玻璃化转变温度等不同要素进行分类。按分子序列分布可以分为嵌段型和无规型;按分子链结构可以分为线形和星型或支化型;按玻璃化转变温度可以分为单一玻璃化转变温度型和多玻璃化转变温度型^[8]。

制备高性能 SIBR 的关键在于如何在同一条分子链上将多种不同结构的链段连接起来,使其具有独

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.03.001

收稿:2020-05-09;修回:2021-01-19;

基金项目:国家重点研发计划“高性能合成橡胶产业化关键技术”资助项目(2017YFB0307100);

* 通讯联系人:梁滔(1963-),男,广西南宁人,博士,教授级高级工程师,主要从事合成橡胶方面研究工作。E-mail: liangtao1@petrochina.com.cn.

特的微观相态和精细的分子结构,在三元共聚制备 SIBR 过程中,由于各反应阶段均有多种不同活性端存在,因此对分子量、分子结构和序列分布进行系统调节较为困难^[9~10]。

1.2 SIBR 的制备方法

根据聚合机理,SIBR 的制备方法有阴离子聚合、自由基聚合和配位聚合,其中乳液自由基聚合虽然可以使共聚反应进行,但不能对分子链段和序列分布进行全面调节^[11],研究较少;配位聚合因选择性较高,丁二烯、异戊二烯、苯乙烯的结构和活性差异较大,故不宜采用;阴离子聚合可以对分子结构进行较为精确的设计和控制^[12],因此目前国内外大多采用阴离子聚合技术研制和生产 SIBR。

1.2.1 阴离子溶液聚合 (1)线形 SIBR 阴离子聚合中引发剂一般用烷基锂,在加成反应中异丁基锂由于诱导效应的存在,其活性高于正丁基锂;电子供体添加剂与引发剂的加量比例会对 SIBR 微观结构产生影响;结构调节剂用于单体反应速率和聚合物微观结构的调节,选用极性较强的添加剂可以调节单体竞聚率使其趋同^[13~14]。由于丁二烯、异戊二烯、苯乙烯在阴离子聚合中活性不同,因此聚合产物通常为二嵌段共聚物。

Lu 等^[15]以双官能有机锂为引发剂,合成了 St-Bd/Ip-St 三嵌段共聚物,在不添加极性调节剂时以甲苯为溶剂优于环己烷,存在极性添加剂 THF 时以环己烷为溶剂较好。向反应中添加少量极性调节剂可提高反应速率,且对聚合物结构不产生明显影响。

Liao 等^[16]以 THF 为结构调节剂合成 SIBR,THF 的加入可显著提高反应速率,而且发现 THF 加入时间会对聚合物结构组成产生影响;共聚物可以沿分子链从嵌段共聚物(Ip-Bd)转变为梯度共聚物(Ip-Bd-St-Ip-Bd),玻璃化转变区和阻尼范围变宽。共聚法制备的嵌段 SIBR 为两相结构,且各相分布均匀。

Zhang 等^[17]利用有机蒙脱土(OMMT)与甲苯悬浮液,在环己烷体系中通过活性阴离子聚合成功地合成了剥离性 SIBR/MMT 纳米复合材料,OMMT 的引入使制备的 SIBR/MMT 纳米复合材料的分子量略有增加,但 OMMT 和甲苯的加入对三元共聚物的微观结构影响不大。所制备纳米复合材料的热稳定性、储能模量、抗拉强度和断裂伸长率均高于常规 SIBR 与无甲苯加入的 SIBR/OMMT 复合材料。

(2)星型 SIBR 星型分子结构的橡胶比传统橡胶具有更优异的动力学性能和抗弯曲疲劳性能^[18~20]。从分子结构上可以将星型 SIBR 分为星型嵌段、星型均臂和星型杂臂等类型,聚合物分子的分子量、嵌段比例、侧基含量、臂长和臂数均会对性能产生影响。星型 SIBR 阴离子聚合方法分为偶联法和多锂引发法。偶联法是以单官能团有机锂为引发剂先合成线形大分子,再加入偶合剂通过偶合形成星型聚合物;多锂引发法是以多官能团有机锂为引发剂直接引发聚合,一步法制备星型嵌段共聚物^[21],其中多官能团有机锂的合成是该方法的关键。

鲁建民等^[22]通过 Ip 聚合-二乙烯基苯(DVB)偶联-再引发 St/Bd 聚合的方法制备了星型杂臂 SIBR,DVB 偶联效率可达 60%,且通过调整偶联剂用量对臂数进行控制。Zhao 等以萘锂-SnCl₄ 为引发剂合成了星型无规和星型嵌段 SIBR,其中星型嵌段 SIBR(20%PS/27%PBd/30%PIp)具有良好的防滑、耐磨、耐低温和机械性能。

投料方式和 R 值(极性调节剂/引发剂)也会对 SIBR 的结构和组成产生影响。冯华东等^[23]采用先核法,以多官能团锂为引发剂合成了 SIBR。运用两次投料法,低 R 值时合成产物为两嵌段共聚物,高 R 值时产物为无规共聚物;运用一次投料法,低 R 值时合成产物为多嵌段共聚物,高 R 值时产物为三元共聚物。

(3)端官能化 SIBR 端官能化橡胶可提高胶料与填料之间的亲和力,使其具有更优异的力学性能、抗湿滑性并降低滚动阻力^[24]。在 SIBR 分子链中,特定杂原子的引入可以降低滚动阻力,且含量越多效果越明显。王正胜等^[25]在环己烷中以氮官能化多锂为引发剂,TMEDA 为极性调节剂合成了 N-SIBR,随着 R 值增大,Bd 反应速率常数先升高后降低,St 反应速率常数逐渐增大,Ip 反应速率常数逐渐降低。

采用锡化合物终止或锡偶联仅能使部分链段结合锡原子,而使用含锡引发剂不仅能提供官能化活性端,还可以使每个聚合物链都含有锡引发剂残基。徐一兵等^[26]在环己烷中以含锡有机锂为引发剂,THF

为调节剂合成了 Sn-SIBR,反应过程中单体表观增长反应速率常数 $B_d > S_t > I_p$ 。随着引发温度和 R 值的增大,各单体反应速率常数也逐渐增大;非-1,4-结构含量和三元共聚物的 T_g 随 R 值的增大或聚合温度的降低而增大。

1.2.2 阴离子本体聚合 相较于溶液聚合,本体聚合具有不消耗有机溶剂、成本较低的优势,但存在体系传热和物料混合效果不佳的问题,但在双螺杆挤出机中利用阴离子本体聚合反应挤出技术可有效克服上述问题。

Yuan 等^[27]采用阴离子本体聚合技术在啮合同向双螺杆挤出机中通过添加不同引发剂、调节剂(正丁基锂、正丁基锂/THF、正丁基锂/TMEDA)合成了 SIBR。以单一正丁基锂为引发剂制备的 SIBR 为多嵌段结构;添加 THF 或 TMEDA 后二烯烃中乙烯基含量增大,分子结构呈无规结构,苯乙烯链段含量较高。

2 国内外 SIBR 技术研究现状

近年来,SIBR 由于优异的综合性能引起国内外橡胶领域的高度关注,各国科研机构 and 化学公司纷纷发力 SIBR 的研究开发工作^[28],其中美国 Goodyear 公司和德国 HÜls 公司最为活跃;俄罗斯合成橡胶科学研究院在 100L 反应釜中进行了 SIBR 合成研究并得到了产品,经测试表明具有良好的综合性能;日本横滨橡胶株式会社也开展了此方面研究,形成了部分专利技术。到目前为止,国外已经开发出多种不同结构的 SIBR,如嵌段 SIBR、无规 SIBR、星型 SIBR 等,但由于合成方法及聚合体系不同,所制备的 SIBR 产品在聚合物结构和物理性能上均存在较大差异,因此实现产业化生产的企业很少,仅有美国实现产业化,但只供应轮胎企业自己使用,不投放市场,且国外公司 SIBR 技术对国内不转让。

国内研究 SIBR 的机构主要有中国石油石油化工研究院、中国石化燕山石化公司研究院、北京化工大学 and 大连理工大学等^[29]。其中,北京化工大学开展了星型 SIBR 小试技术研究工作,采用自主开发的多官能团有机锂引发剂制备出了产品,其中引发剂制备技术已申请专利,SIBR 产品性能测试表现优良;大连理工大学进行了星型氮官能化 SIBR 的合成,并研究了其微观结构和 T_g 的关系;中国石化燕山石化公司研究院采用双锂引发剂合成了系列对称型二元、三元嵌段型 SIBR 和立构嵌段型 SIBR,完成了中试技术开发并形成了相关专利;中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心采用锂系引发剂开发出了星型杂臂 SIBR^[30],完成了中试技术开发,并且完成了 3 万吨/年 SIBR 工艺包编制,产品经评价具有偶联效率高、门尼易于控制、滚阻低、抗湿滑性高的特点,其 SIBR 工艺包已具备转让条件,可在国内率先实现产业化。

3 国内 SIBR 产业背景及原料市场分析

随着近年国内一批大型炼化一体化项目的建设和投产,我国炼化领域逐渐形成国企、地方炼厂、合资企业、民营企业共同参与的多元化市场格局,这些项目的建设和投产将大大增加橡胶原料丁二烯和异戊二烯的供给,而丁二烯和异戊二烯资源的高值化利用是目前的难点:异戊二烯聚合为聚异戊二烯替代天然橡胶的竞争优势较弱,因此发展聚异戊橡胶市场前景有限;丁二烯的下游出路十分重要,但以其为主要原料的传统顺丁橡胶、乳聚丁苯、SBS、ABS 等高分子材料在“十四五”期间会出现产能过剩,产品盈利能力下滑^[31]。

此外,随着当前石油价格断崖式下跌和肺炎疫情全球蔓延,石化工业也遭受重创,所带来的冲击不会在短期内消退,因此资源的高值化利用和产业的转型升级就显得尤为必要和紧迫。随着丁二烯、异戊二烯低成本时期的到来,SIBR 的产业化迎来了难得的发展机遇,在大型炼化一体化项目下游,利用炼化一体化产出的丁二烯、异戊二烯、苯乙烯资源,规划建设 SIBR 装置,生产高性能、高附加值、绿色 SIBR 产品,可提高高端产品的比例,增强我国橡胶产品的市场竞争力,加快我国橡胶和轮胎产业转型升级步伐,

同时也可以拓展苯乙烯的产业应用领域,并有效解决我国 C4、C5 综合利用的问题。

4 我国 SIBR 发展建议及前景展望

目前,运用分子设计手段合成 SIBR 已取得长足进展,但还远未达到分子量化计算水平,合成方法与聚合物结构、性能之间的关系还需要进一步开展系统性研究;我国在 SIBR 加工应用方面研究相对较少,后期应注重加快 SIBR 硫化配方与加工工艺的开发。此外在开发过程中要考虑经济因素,发展低成本技术。

SIBR 的产业化发展,离不开与橡胶企业与轮胎企业的协作,特别是在轮胎胎面的加工应用,轮胎企业要针对 SIBR 的加工应用特点,设计绿色轮胎配方、加工工艺、评价方法,扩大 SIBR 在轮胎企业的示范应用,持续推进 SIBR 在轮胎企业加工应用的技术进步。

由于近年来对轮胎提出的全面提升安全、防滑、节油等要求,以及石化产能扩张、原料大量供应和产业转型升级等因素,SIBR 的发展迎来客观有利条件,应加快 SIBR 产业化布局,这不仅可以促进我国橡胶产业高质量发展,还可以解决 C4、C5 高质化综合利用的问题,符合“循环经济”模式,具有非常现实的意义。

参考文献:

- [1] 康新贺,刘淑琴,徐林等.合成橡胶工业,2018,41(1):73~77.
- [2] 王启飞. SIBR 结构与性能模试和中试的研究. 大连:大连理工大学,2006.
- [3] Choi J, Isayev A I. J Elastom Plast, 2015, 47(2): 170~193.
- [4] 刘宝勇,魏绪玲,王小见等. 功能材料,2016,47(3): 03040~03050.
- [5] 王妮妮,徐林,于国柱等. 合成橡胶工业,2014,37(4): 280~283.
- [6] 康新贺,赵素合,王妮妮等. 合成橡胶工业,2013,36(5): 404.
- [7] 赵光贤. 世界橡胶工业,2009,36(8): 1~4.
- [8] Orlov A S, Mashukov V I, Rakitin A R, et al. J Appl Spectrosc, 2012, 79(3): 484~489.
- [9] Xu Q, Li L, Guo F, et al. Polym Eng Sci, 2014, 54(8): 1858~1863.
- [10] Arriola D J, Carnahan E M, Huatad P D, et al. Science, 2006, 312(5774): 714~719.
- [11] Fabris H J, Hargis I G, Livigni R A, et al. USP: US5294663, 1994-03-15.
- [12] 韩丙勇,杨万泰,金关泰. 高分子通报,2008,7: 29~35.
- [13] Bundeeva A V, Rakhmatullin A I, Kazakov Y M, et al. Int J Polym Sci, 2012, 39(5): 43~45.
- [14] 王妮妮,王启飞,廖明义,等. 弹性体,2006,16(2): 51~58.
- [15] Lu Z X, Xu H D, Li Y, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 100(2): 1395~1402.
- [16] Liao M Y, Wang Q F, Wang N N, et al. Polym Sci Ser B, 2014, 56(6): 753~761.
- [17] Zhang Z J, Zhang L N, Li Y. Macromol Mater Eng, 2005, 290(5): 430~437.
- [18] Uraneck C A, Short J N. J Appl Polym Sci, 1970, 14(6): 1421~1432.
- [19] Liu X, Zhao S H, Yang Y, et al. J Appl Polym Sci, 2014, 131(11): 40348.
- [20] Liang T, Avrami I I. J Appl Polym Sci, 2019, 136(18): 47451.
- [21] 宋文琦,刘郁杨. 化工进展,2011,30(1): 181~187.
- [22] 鲁建民,牛国臣,吴友平,等. 合成橡胶工业,2008,31(3): 233.
- [23] 冯华东,张兴英. 合成橡胶工业,2007,30(6): 474.
- [24] Bai Y, Zhao S H, Tong Y Y, et al. J Appl Polym Sci, 2012, 128(4): 2516~2524.
- [25] Wang Z S, Wang Y R, Li Y. J Appl Polym Sci, 2006, 102(6): 5848~5853.
- [26] Xu Y B, Yu G Z, Xu L, et al. Appl Mech Mater, 2012, 152(11): 226~231.
- [27] Yuan X Y, Wang J M, Shan D, et al. Polym Eng Sci, 2015, 55(5): 1163~1169.
- [28] 田福学,张春庆. 高分子材料科学与工程,2001,17(6): 19~24.
- [29] 许蕾. 钨系苯乙烯/异戊二烯/丁二烯聚合物的研究. 大连:大连理工大学,2014.
- [30] 仇国贤,董静. 中国化工报,2014-03-10.

[31] 赵晓飞. 中国石油和化工, 2019, 11: 21~23.

Development Status and Prospect of Domestic Integrated Rubber SIBR

LIANG Tao^{*}, LI Xu-hui, XU Dian-hong, ZHANG Hua-qiang, HU Yu-lin, GONG Guang-bi
(*Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, Petrochina, Lanzhou 730060, China*)

Abstract: Integrated rubber is a new product of rubber, it is mainly used to prepare the tread compound of high-performance tire, because of its characteristics of safety, high performance, long life and economy, it is also an ideal material for preparing green tires. The synthesis of integrated rubber is the frontier project in the field of macromolecular design, anionic polymerization has been successfully used to control the configuration and sequence distribution of the structure unit of integrated rubber. This paper introduces the characteristics, classification and preparation methods, technology research status, industrial background and raw material market status of integrated rubber styrene-isoprene-butadiene terpolymer (SIBR). Combining with the existing research foundation and market situation in China, this paper points out the prospect of its development and utilization in China, and puts forward some suggestions and guidance for its future development.

Key words: Integrated rubber; Preparation technology; Research status; Background analysis; Prospect forecast