

溶聚丁苯橡胶改性技术研究进展

齐玉霞

(中国石化北京化工研究院燕山分院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要: 论述溶聚丁苯橡胶(SSBR)改性技术研究进展。SSBR 改性技术包括链末端官能化改性、链中接枝改性、偶联改性和共聚组成改性。分子链末端改性包括官能化引发剂法和分子链末端官能化改性法,可增加分子链末端与填料的相互作用或减少自由链末端,以降低滚动阻力。链中接枝改性和第三单体共聚可使多个极性基团分布于主链,提高填料分散性,加强橡胶与填料的作用。锡偶联是目前应用较多的一项改性技术,可增强炭黑与橡胶之间的交联键,提高胶料的物理性能和耐磨性能,还可以减少分子链自由末端数量,从而降低胶料的滞后损失。

关键词: 溶聚丁苯橡胶;改性技术;滚动阻力;绿色轮胎

中图分类号: TQ333.1;TQ336.1

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2015)06-0323-05

开发绿色轮胎是轮胎工业应对人们日渐严格的环保要求的可行技术方案。溶聚丁苯橡胶(SSBR)因其耐磨性和耐沟纹龟裂性优良,湿路面抓着性能、耐热性能及在高温下长时间暴露后的耐屈挠性能良好等特点,成为公认的开发绿色轮胎的重要原料。通过对 SSBR 进行改性,使其获得低滚动阻力性能的同时又不损失抗湿滑性能,是目前国内外研究的热点。

研究表明,大量轮胎滚动阻力来自胎面胶的滞后性能。SSBR 硫化胶中存在以下几个主要滞后过程:聚合物大分子的粘弹滞后、炭黑与大分子之间结合与脱离的滞后和炭黑聚集体破碎与重新形成的滞后。要想得到低滞后聚合物,可以从几个方面考虑进行聚合物设计:降低聚合物/聚合物之间的滞后,可以通过降低小相对分子质量聚合物的比例和通过分子链末端改性,束缚聚合物分子链“自由末端”来实现;降低填料/聚合物之间的滞后,可以通过分子链官能化改性,增强填料与聚合物之间的界面作用和填料分散稳定性;降低填料/填料之间的滞后,可以通过分子链官能化改性,改善填料的分散性和稳定性。

为了实现上述目的,针对 SSBR 的改性技术主要有分子链末端官能化改性、分子链中接枝改

性、偶联改性以及共聚组成改性。

1 分子链末端官能化改性

1.1 官能化引发剂改性

采用含有一些官能化基团的引发剂,引发 SSBR 聚合,可以使每个分子链引发端均带有官能化基团。通常所采用的官能化引发剂是含有官能团的有机锂引发剂,其分子中至少有一个氮、硫、硅、锡、氧等原子或原子团的化合物。由官能化引发剂引发 SSBR 聚合可直接在分子链一端引入含有杂原子的引发剂残基,使 SSBR 在减少滞后损失降低滚动阻力、提高耐磨性能和抗湿滑性能、改善加工性能方面有所改善。若在聚合反应终止前,采用官能化封端剂对活性 SSBR 分子链进行改性,则可制备双官能化聚合物。

米其林公司采用有机锂化合物和四价锡氨基化合物作为引发体系,四价锡氨基化合物在有机锂化合物加入之前加入到溶剂中,合成了胺基官能化聚合物,然后再采用卤化锡偶联剂进行改性,所合成的 SSBR 滞后损失降低,具有更好的动态性能和物理性能^[1]。LG 化学公司采用新型双官能化胺锂引发剂、烷氧基硅烷改性剂合成 SSBR,所制备的产品与无机补强材料有高相容性,具有更好的抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能^[2]。普利司通公司以二胺化合物与甲硅烷基化合物反应生成甲硅烷基化二胺化合物,然后向该化合物中

作者简介: 齐玉霞(1982—),女,河北石家庄人,中国石化北京化工研究院燕山分院工程师,硕士,主要从事溶聚丁苯橡胶、热塑性弹性体合成技术研究。

加入有机碱金属化合物或有机碱土金属化合物,生成胺基引发剂,以该引发剂引发苯乙烯和丁二烯聚合,并以4-二甲基氨基二苯酮、N,N-二甲基甲酰胺、4-乙烯基吡啶、异氰酸苯酯、异硫氰酸苯酯及二苯基甲烷二异氰酸酯对活性链进行封端改性,制得的苯乙烯-丁二烯共聚橡胶与填充剂相互作用良好、生热低^[3]。

采用多官能化引发剂引发苯乙烯和丁二烯聚合,可直接制备星形SSBR,减少分子链自由末端数,也是降低滞后的一种方案。

北京化工大学姚明等^[4]开发出了一种阴离子聚合用多官能化引发剂,工艺是以萘锂为引发剂,单体分批加入,再加入四氯化锡偶联剂,采用该方法工艺成本低,官能度便于调节。张兴英等^[5-7]发明的锡偶联多锂引发剂,通过一步法生成星形SSBR,属全偶联改性丁苯橡胶,星形SSBR保持了高抓着力和抗湿滑的特点;偶联结构的形成极大地改善了大分子的松弛,减少了大分子链端点间的摩擦损耗,从而使胶料的动态生热降低,且保持了良好的炭黑分散性、较高的拉伸强度和耐磨性能,是轮胎胎面胶的理想胶种之一。

住友公司向1,3-二乙烯基苯的己烷溶液中逐滴加入正丁基锂己烷溶液,得到多官能聚合引发剂,采用此引发剂溶液使丁二烯和苯乙烯共聚合,聚合完成后,加入改性剂四缩水甘油基-1,3-二甲氨基环己烷进行改性,所得聚合物与二氧化硅配合,具有优异的低生热性能、湿抓着性能和耐磨性能^[8]。

1.2 分子链末端官能化改性

分子链末端官能化改性是指采用极性化合物对橡胶分子链末端进行化学改性,而不改变橡胶分子主链的结构,包括反应官能团和钝化官能团封端改性。通常采用在未终止的活性SSBR分子链溶液中加入封端化合物,获得改性产物。

通过在分子链末端引入极性官能团,可以增强分子链与填料的作用,达到降低滞后的目的,常用的改性剂有含氮类、含硫类、硅烷类等。而引入大分子钝化官能团,则是为了减少“自由末端”的数量。

1.2.1 含氮改性剂改性

含氮改性剂改性通常是将氨基、异氰酸基、氨

基硅氧烷基、异氰酸基硅氧烷基等引入到SSBR分子链末端。

米其林公司将负载了叔胺或仲胺官能化基的烷氧基硅烷基通过硅原子进行偶联,偶联剂与引发剂的摩尔比为0.4~0.6,反应温度为130~200℃,改善了SSBR的滞后损失、物理性能和加工性能^[9]。

旭化成公司开发的改性剂化合物包括由氮原子和烃基构成的杂环式结构,以及结合了烷氧基的甲硅烷基,采用连续聚合工艺,合成的改性SSBR抗湿滑性能和低滞后损失之间达到了良好的平衡,加工性能好,耐磨性能优良,可充分满足实际应用^[10]。旭化成公司还以缩水甘油氨基化合物作为改性剂合成改性SSBR,产品用于高性能轮胎^[11]。

日本合成橡胶公司以活性聚合物末端与带有官能基团的烷氧基硅烷改性剂反应,得到改性SSBR。使共聚物末端引入环氧基、羟基、伯氨基、仲氨基、叔氨基、杂环和烷氧基硅烷中的至少一种官能团物质。所得SSBR与经改性的共轭二烯系橡胶、填充剂等配合,可以制备适合于制造耐磨性能、破坏强度、滚动阻力、抗湿滑性能等方面优异的充气轮胎等的硫化橡胶^[12]。

日本合成橡胶公司将活性聚合物链末端与多异氰酸酯化合物反应,然后使活性聚合物末端结合的多异氰酸酯化合物的剩余异氰酸酯基与含有具有活性氢官能团的烷氧基硅烷化合物反应,制得改性SSBR。所得聚合物在炭黑配合、白炭黑配合任意一种配方中均具有良好的加工性能,且在不破坏耐磨性能的同时又能改善滞后损耗性能和抗湿滑性能,可用作高性能轮胎胎面材料^[13]。

1.2.2 含硫改性剂改性

采用含硫改性剂的目的通常是在SSBR分子链末端引入巯基(—SH)。

美国陶氏化学公司采用 $(\text{RO})_x(\text{R})_y\text{Si}-\text{R}'-\text{S}-\text{SiR}_3$ 结构的硅烷-硫化物链端改性剂制备硫化弹性聚合物,表现出较低的60℃下损耗因子($\tan\delta$)值,同时保持了良好的加工性能和物理性能,包括耐磨性能、拉伸强度、模量和拉伸伸长的平衡。结构为 $(\text{D})_z(\text{RO})_x\text{Si}-\text{R}'-\text{S}-\text{SiR}_3$ 的改性SSBR,三烷基甲硅烷基(— SiR_3)起到了保护

基的作用,通过暴露于含羟基(—OH)的化合物,例如水、醇、阴离子酸或有机酸(如盐酸、硫酸或羧酸)可以除去三烷基甲硅烷基,由此形成“无保护的”巯基。这些反应通常存在于硫化过程中。通过聚合物溶液的汽提将除去一定百分比的三烷基甲硅烷基,导致巯基处于暴露的无保护状态。改性 SSBR 的无保护巯基与聚合物主链的不饱和部分以及存在的填料(例如二氧化硅和/或炭黑)都是反应的。该相互作用导致了键的形成,或者在有一些填料的情况下,静电相互作用导致了弹性聚合物组合物内填料分布更均匀^[14]。

朗盛公司将单体在溶剂中反应后,引入羟基硫醇 HS—R—OH,反应温度 50~180 °C,合成的末端改性 SSBR,填充剂用量高,滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能好^[15]。

Zeon 公司以硫氰酸酯为改性剂合成末端改性 SSBR,使聚合物的设计具有很大的自由度,从而更容易控制聚合物结构,使 SSBR 与炭黑、二氧化硅和其他填料相互作用力更强^[16]。

1.2.3 烷氧基硅烷类改性剂改性

烷氧基硅烷是另一种可用于 SSBR 改性的化合物。

日本合成橡胶公司将烷氧基硅烷化合物引入聚合,合成烷氧基硅烷基改性 SSBR,其节油性得到提高^[17]。该公司采用可与共轭二烯的碳-碳双键反应的硅烷偶联剂,和可与活性氢基反应的另一硅烷偶联剂进行聚合,产品的节油性及操纵稳定性得到了改善^[17]。

Zeon 公司以含环氧和/或烃甲硅烷氧基的化合物作为改性剂,合成的 SSBR 至少有质量分数为 0.05 的结构是聚合物链与改性剂反应形成的,聚合物链至少有一个末端部分是丁二烯嵌段,使改性 SSBR 强度高、生热低,抗湿滑性能和操作稳定性好^[18]。

米其林公司开发出的官能化 SSBR,经硅烷醇官能化,或具有含硅烷醇末端的聚硅氧烷嵌段,在链末端部分或两端锡偶联。产品降低了冷流性,同时不削弱橡胶其他性能^[19]。

佟园园^[20]以 γ -氯丙基三甲氧基硅烷对 SSBR 进行封端,得到端基带有三甲氧基丙基硅烷基团的改性 SSBR,其炭黑-白炭黑填料粒子分散更均

匀,且拉伸强度和 300%定伸应力提高,永久变形明显降低,具有 0 °C 的 $\tan\delta$ 高和 60 °C 的 $\tan\delta$ 低的特点。

1.2.4 大体积官能团封端

通过在分子链末端引入钝化的大体积官能团,对分子链末端的“自由运动”进行束缚和限制,可降低滞后。

王雷等^[21]对北京化工大学自制线形 SSBR 采用大体积官能团叔丁基二苯基氯硅烷进行封端改性,所制备封端改性 SSBR 硫化胶邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、压缩永久变形和玻璃化温度居中,回弹值和 0 °C 下 $\tan\delta$ 最大,拉断永久变形、压缩疲劳温升和 60 °C 下 $\tan\delta$ 最小,说明端基官能化可以显著提高 SSBR 硫化胶的弹性和抗湿滑性能,降低滚动阻力。

2 链中接枝改性

通过接枝反应,把与白炭黑具有良好结合性能的极性化合物或链段接枝到 SSBR 分子链上,进行 SSBR 链中改性,提高填料的分散性及其与橡胶基体的相互作用,是改善 SSBR 性能的重要方法。与链端改性相比,链中接枝改性可以在 SSBR 分子链上连接更多的官能化合物或链段,从而增大分子链与填料的作用。报道 SSBR 链中接枝改性的文献数量远不如链端改性多,国内更是少见,其内容也不详尽。但是随着绿色轮胎概念的提出,链中改性技术也得到了更多关注。

朗盛公司开发了分子链中改性技术,将羧基官能团键接于分子链上,使羟基沿分子链在整个分子链分布,增强了聚合物链与填料的作用。

杨金娟等^[22]采用溶液法,以过氧化二苯甲酰为引发剂,马来酸酐为极性单体对 SSBR 进行了接枝改性。改性后的 SSBR 接触角降低,极性增大;抗湿滑性能提高,滚动阻力降低;拉伸强度和 300%定伸应力增大,综合物理性能提高。

3 偶联改性

3.1 锡偶联

锡偶联技术是国内外各公司普遍采用的 SSBR 分子链末端改性技术之一。在混炼过程中,由于剪切应力、热和酸的作用,锡-碳键易断裂,橡

胶分子的相对分子质量下降,加工性能提高;炭黑的分散性提高,且链末端的锡原子比较活泼,可以增强炭黑与橡胶之间的交联键,提高胶料的物理性能和耐磨性能,还可以减少分子链自由末端数量,从而降低胶料的滞后损失。

与未经改性的SSBR相比,锡偶联改性的SSBR与填料之间作用力增强、自由链端减少、炭黑分散性好、滞后更低。

锡偶联型SSBR因生产工艺简单、改性效果明显而得以迅速发展。目前已工业化且应用最多的为部分偶联型SSBR,其具有滚动阻力低、抗湿滑性能和耐磨性能优异等优点,已在高性能轿车轮胎、防滑轮胎、超轻量轮胎等的制备中得到广泛应用。

3.2 硅偶联

硅烷类卤代化合物也是常用于制备星形SSBR的偶联剂,硅偶联的工业化产品最常采用四氯化硅作为偶联剂。

徐炜等^[23]采用甲基三氯硅烷作为偶联剂,制备了高乙烯基含量星形SSBR。与以四氯化硅为偶联剂相比,采用甲基三氯硅烷作为偶联剂合成的SSBR在拉伸强度、300%定伸应力、永久变形和磨耗性能方面更优,拉断伸长率和撕裂强度略低,0℃时的 $\tan\delta$ 较高,60℃时的 $\tan\delta$ 较低,即力学性能更好,滚动阻力更低,抗湿滑性能更好。徐炜等^[24]还以二甲基二氯硅烷与四氯化硅为混合偶联剂,制备出相对分子质量呈三峰分布的高乙烯基SSBR,适合以白炭黑作为填料。

3.3 其他偶联方式

可产生多个反应点的化合物也被用来制备多臂星形和支化SSBR。

在阴离子溶液聚合中,通过加入多乙烯基化合物,可产生多支化结构,制备具有多臂的星形SSBR。计福春等^[25]采用二乙烯基与丁二烯、苯乙烯共聚,合成出了高门尼、多支化度SSBR,其物理性能优异,拉伸强度、相对伸长率和0℃时的 $\tan\delta$ 较高。

4 共聚组成改性

在聚合过程中引入具有官能化基团的可反应第三单体,在聚合物主链上引入极性单元,也是对

SSBR进行改性的一种方法。但是这种方法相比于偶联和末端官能化改性更难实施。

住友橡胶工业公司在苯乙烯和丁二烯共聚合时,添加少量的第三单体,使主链中具有特定的含氮化合物的构成单元,以期可以得到更好的性能。采用的第三含氮单体包括3-(2-氮杂环丁基乙烯)苯乙烯、3-(2-吡咯烷基乙基)苯乙烯、3-(2-六亚甲基亚氨基乙基)苯乙烯等^[26]。

5 结语

随着绿色轮胎开发进程的推进,SSBR橡胶的应用将越来越广泛。对SSBR进行改性,使之与白炭黑配合,制备低滚动阻力与高抗湿滑性能兼备的轮胎,是SSBR的发展方向。同时,对SSBR配方与加工工艺的研究也越来越得到注重,通过建立数学模型^[19]对SSBR基复合材料进行预测和研究已有尝试。采用SSBR与炭黑或白炭黑进行湿法共混再进行后处理,以期改善填料的分散性,提高填料与橡胶间的相互作用,也备受关注,或许将成为针对SSBR研究的一个热点。

参考文献:

- [1] Marechal Jean-Marc. Novel Initiation System for the Anionic Polymerization of Conjugated Dienes, and Method for Preparing Diene Elastomers[P]. USA:USP 20110251354A1, 2011-10-13.
- [2] Yoon Du Weon, Lee Tae Chul. Bifunctional Organic Lithium Initiator and Conjugate Diene System Copolymer Produced Using Same[P]. EP 2336137A2, 2011-06-22.
- [3] 铃木英寿,小泽洋一. 改性共轭二烯类聚合物、聚合引发剂及其制备方法和橡胶组合物[P]. 中国:CN 1961011A, 2007-05-09.
- [4] 姚明,张兴英. 一种阴离子聚合用多官团有机碱金属引发剂的制备方法[P]. 中国:CN 101045756A, 2007-10-03.
- [5] 张兴英,金关泰,赵素合. 多官能团有机碱金属引发剂及合成方法[P]. 中国:CN 1148053A, 1997-04-23.
- [6] 赵素合,张兴英,金关泰. 锡偶联型溶聚丁苯胶性能评价[J]. 弹性体, 1995, 5(3): 25-29.
- [7] 张兴英,赵素合,金关泰. 星形聚合物的发展近况[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(2): 116-119.
- [8] 上坂宪市,国泽铁也. 轮胎用橡胶组合物和充气轮胎[P]. 中国:CN 102212218A, 2011-10-12.
- [9] Chaboche Philippe, Favrot Jean-Michel. Elastomer Mixture Mainly Comprising a Diene Elastomer Coupled by an Amino-

- alkoxysilane Group, Rubber Composition Including the Same and Methods for Obtaining Same [P]. USA: USP 2011178233A1, 2011-07-21.
- [10] Junichi Yoshida, Shinichi Sekikawa. Production Method for Modified Conjugated Diene Polymer, Modified Conjugated Diene Polymer, and Modified Conjugated Diene Polymer Composition[P]. WO 2011040312A1, 2011-04-07.
- [11] Yamada, Haruo. Conjugated Diene Polymer and Process for Production Thereof[P]. USA: USP 7915349B2, 2011-02-22.
- [12] 曾根卓男, 田中了司. 橡胶组合物和充气轮胎[P]. 中国: CN 102348748B, 2013-09-04.
- [13] Takuo Sone, Takaomi Matsumoto. Process for Producing Conjugated Diolefin(Co) Polymer Rubber, Conjugated Diolefin(Co) Polymer Rubber, Rubber Composition, and Tire [P]. USA: USP 7893164B2, 2011-02-22.
- [14] Takeshi Karato, Takeshi Sugimura. Conjugated Diene Rubber, Rubber Composition, Crosslinked Rubber, Tire, and Process for Production of Conjugated Diene Rubber[P]. WO 2011105362A1, 2011-09-01.
- [15] Steinhauser Norbert, Gross Thomas. Functionalized Diene Rubbers[P]. USA: USP 201128001A1, 2011-11-17.
- [16] Hayano Shigetaka, Sugimura Takeshi. Method for Producing Radial Conjugated Diene Polymer[P]. WO 2010131646A1, 2010-11-18.
- [17] Ryouji Tanaka, Masahiro Shibata. Method for Producing Modified Conjugated Diene Rubber, Modified Conjugated Diene Rubber, and Rubber Composition [P]. WO 2011049180A1, 2011-04-28.
- [18] Marechal Jean-Marc, De Landtsheer Stephanie. Functionalized Diene Elastomer, and Rubber Composition Containing Same[P]. WO 2011042507A1, 2011-04-14.
- [19] 王彬, 马建华, 吴友平. 复合材料耐磨性方面的应用[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(2): 123-126.
- [20] 佟园园, 徐利民, 白玉, 等. 用 γ -氯丙基三甲氧基硅烷端基改性星形溶聚丁苯橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(2): 111-116.
- [21] 王雷, 张兴英, 赵素合. 分子链末端改性溶聚丁苯橡胶的结构与性能研究[J]. 轮胎工业, 2011, 31(3): 152-158.
- [22] 杨金娟, 栗晓杰, 林青峰, 等. 溶聚丁苯橡胶接枝 MAH 的性能研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27(2): 10-14.
- [23] 徐炜, 梁爱民, 吴一弦, 等. 高乙烯基高相对分子质量环保型充油星形溶聚丁苯橡胶的合成[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(5): 352-356.
- [24] 徐炜, 梁爱民, 吴一弦, 等. 混合偶联剂合成三峰分布高乙烯基溶聚丁苯橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(4): 258-262.
- [25] 计福春, 李伟, 王雪, 等. 用二乙烯基苯与丁苯共聚方法研制充油 SBR[J]. 弹性体, 2003, 13(1): 9-12.
- [26] 皆越亮, 上坂宪市. 轮胎用橡胶组合物及充气轮胎[P]. 中国: CN 102741340A, 2012-10-17.

收稿日期: 2015-03-09

玲珑轮胎组建“蒲公英橡胶产业技术创新战略联盟”

中图分类号: F27 文献标志码: D

2015年4月24日, 致力于绿色新材料开发利用的“蒲公英橡胶产业技术创新战略联盟”在北京正式成立, 来自行业协会、高校科研院所、山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)等单位的领导以及各大媒体共同出席了会议。

该联盟由北京化工大学牵头, 玲珑轮胎出资, 联合中国热带农业科学院等单位, 集结了国内14家相关领域研究开发的优势力量, 形成产、学、研、用的一条龙产业链平台。它的成立标志着我国蒲公英橡胶产业的商业化开发步入快车道。

蒲公英橡胶是一种用草本植物蒲公英的胶乳制得的天然橡胶(NR), 经研究其物化特性类似于三叶橡胶树橡胶。蒲公英还是一种集NR和能源于一身的植物资源, 既可以提取NR, 剩余的废渣还可以发酵得到生物乙醇。相比于三叶橡胶树需要5~7年才能割胶, 蒲公英从播种到收获仅需

1年时间, 因此蒲公英橡胶被工业界认为是缓解NR供应不足的一种技术方案。

玲珑轮胎作为联盟的理事长单位, 面对国内NR产量不足、全球NR价格浮动过大的不利影响, 出资对蒲公英橡胶的前期基础研究进行资助和支持, 并利用提取的蒲公英橡胶制造出3条蒲公英橡胶玲珑概念轮胎, 获得了行业的好评和高度关注。

目前, 该联盟已经在湛江和哈尔滨建立了橡胶草育苗圃和组培实验室; 在新疆、内蒙古、黑龙江、山东、广东、海南等地建立了种植基地。可以预见, 随着蒲公英橡胶成功实现商业化开发, 必将为我国轮胎工业等提供丰富的NR, 摆脱国内橡胶加工主要依赖进口NR的弊端, 保障国内轮胎工业健康有序发展。此外, 利用蒲公英生产出的橡胶更为强韧、产量更高, 且种植要求非常低, 有利于降低种植成本, 对减少碳排放、改善环境具有重要作用, 生态效益显著。

(山东玲珑轮胎股份有限公司 王妍)