

# 溶聚丁苯橡胶的结构与性能

段咏欣, 赵素合, 张兴英, 张韬毅

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 研究了多官能团引发剂一步法合成的溶聚丁苯橡胶(SSBR)的结构及偶联程度对其物理性能和动态力学性能的影响, 并与日本合成橡胶公司的SL552 进行比较。试验结果表明, 随着偶联程度的增大, SSBR 的强伸性能提高, 压缩疲劳温升降低, 抗湿滑性提高, 且偶联程度为 60% 的 SSBR 的物理性能与 SL552 相近。偶联程度的提高可使胶料的动态粘弹性降低。为了保证胶料达到优异的低生热特性和良好加工性能的综合平衡, 偶联程度以 60% 为宜。

**关键词:** 溶聚丁苯橡胶; 偶联程度; 物理性能; 动态性能

**中图分类号:** TQ333.1   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1000-890X(2002)11-0645-05

汽车工业的发展对轮胎胎面胶提出了高抗湿滑性、低滚动阻力和良好的耐磨性等多方面的要求, 一般通用橡胶很难同时满足以上三方面的高要求, 高抗湿滑性和低滚动阻力存在明显矛盾<sup>[1]</sup>。锡偶联型星形溶聚丁苯橡胶( $S_n$ -SSBR)是一种采用四氯化锡作为偶联剂生产的分子结构为星形的溶聚丁苯橡胶(SSBR), 组成  $S_n$ -SSBR 的化学结构单元的本性、化学结构单元合理的序列分布及其独特的星形偶联结构赋予  $S_n$ -SSBR 优异的综合性能。化学结构使 SSBR 保持了乳聚丁苯橡胶(ESBR)高抓着力和抗湿滑的特性; 偶联结构的形成则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。同时,  $S_n$ -C 键的存在有利于增强炭黑与橡胶间作用力, 改善炭黑的分散性<sup>[2]</sup>, 因而,  $S_n$ -SSBR/ 炭黑胶料的强度高, 在动态力场中应力传递均匀, 磨损低。 $S_n$ -SSBR 能够集成轮胎胎面要求的多种苛刻性能<sup>[3, 4]</sup>, 因而仅用  $S_n$ -SSBR 一种基体橡胶生产的胎面胶料就能满足高性能轮胎高速、安全、低耗、长寿命的要求。SSBR 偶联结构的类型和偶联程度已成为研究的热点<sup>[5]</sup>。

一般情况下, 随着偶联程度的增大, SSBR 综合性能的改善更为明显。合成星形 SSBR 的传统方

法是利用阴离子活性聚合特点, 在聚合结束后, 加入可与活性中心反应的偶联剂进行偶联反应, 生成星形聚合物。国外厂家和国内一些研究部门也采用这一聚合工艺, 这种聚合工艺的最大缺点在于偶联程度低(40% ~ 60%)、成本高、工艺流程长, 同时也限制了星形 SSBR 综合性能的进一步提高。

我们在多年进行阴离子聚合理论研究的基础上, 开发了一种价格低廉、制备简单的多官能团有机锂引发体系<sup>[6]</sup>。该聚合工艺为一次性投料, 一步法直接生成多臂的星形聚合物, 偶联程度可达 100%。但过度偶联会给加工带来麻烦, 因此必须寻找合适的偶联程度以综合平衡 SSBR 的加工与使用性能。

本工作对两种不同偶联程度的 SSBR 的物理性能和动态粘弹性能进行研究, 并与线形 SSBR 和日本 SL552 进行对比。

## 1 实验

### 1.1 原材料

SSBR,  $S_0$ , 线形 SSBR, 自制;  $S_{60}$  和  $S_{100}$ , 采用多官能团有机锂引发体系一步法合成, 其结构参数见表 1, 自制; SL552, 日本合成橡胶公司产品。偶联剂四氯化锡, 北京二环化学试剂厂产品。配合剂, 橡胶工业常用试剂。

### 1.2 配方及硫化条件

配方: SSBR 100; 炭黑 N234 60; 氧化锌

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2982015)

作者简介: 段咏欣(1976-)女, 河南濮阳人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事橡塑加工研究。

表1 SSBR 胶样的结构参数

项目	S <sub>0</sub>	S <sub>60</sub>	S <sub>100</sub>	SL552
偶联程度 <sup>1)</sup> /%	0	60	100	41
苯乙烯质量分数	0.25	0.25	0.25	0.24
乙烯基质量分数	0.45	0.45	0.45	0.39
偶联臂数	—	4 <sup>2)</sup>	4 <sup>2)</sup>	—
相对分子质量(理论值)×10 <sup>-4</sup>	16	16	32	—

注: 1)偶联程度为胶样中偶联的分子数占分子总数的比例;

2)每臂相对分子质量为 80 000。

4; 硬脂酸 2; 促进剂 DM 1.2; 促进剂 D 0.6; 硫黄 1.8; 防老剂 RD 1.5; 防老剂 4010NA 1; 液体古马隆树脂 5; 均匀剂 3。

硫化条件: 150 °C × (t<sub>90</sub> + 3) min。

### 1.3 性能测试

胶料的硫化性能和物理性能按国家有关标准进行测试。

硫化胶的动态压缩疲劳性能: 采用 YS-25 型压缩疲劳试验机, 测试条件为: 室温 50 °C; 预热时间 20 min; 动态压缩时间 20 min; 压缩频率 1 800 次·min<sup>-1</sup>; 冲程 6 mm; 试样承受的负荷 1.01 MPa。

硫化胶的应力-应变曲线: 采用 Instron-1185 型万能材料试验机(英国 Instron 公司产品), 测试条件: 温度 25 °C; 拉伸速度 500 mm·min<sup>-1</sup>。

动态粘弹性: 采用 V 型动态热机械分析仪(美国流变科学公司产品)在单悬臂梁振动条件下进行温度扫描, 应变幅度为 0.17%, 频率为 11 Hz, 温度范围为 -100 ~ +80 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SSBR 的硫化性能

4 种 SSBR 胶料的硫化曲线见图 1。由图 1 可以看出, S<sub>0</sub> 的初始转矩最小, S<sub>60</sub> 和 S<sub>100</sub> 相同, 说明偶联后胶料的初始转矩增大, 这是由于含有 S<sub>n</sub>-C 键偶联结构的 SSBR 在混炼过程中与炭黑之间发生了键接转移反应(键接转移反应是指锡偶联 SSBR 在混炼过程中, 大分子末端 S<sub>n</sub>-C 键首先断裂, 产生末端活性点, 随着炭黑的加入, 这些活性点与炭黑表面的官能基团形成化学键合), 增强了橡胶与炭黑之间的作用力, 限制了橡胶分子的自由运动, 从而使其初始转矩增大。SL552

的初始转矩比 S<sub>0</sub> 大但比 S<sub>60</sub> 和 S<sub>100</sub> 小, 这可能与 SL552 中苯乙烯质量分数较小, 分子链运动较容易有关。4 种 SSBR 的焦烧时间均为 2 ~ 3 min, 且 S<sub>60</sub> 和 S<sub>100</sub> 的焦烧时间稍短, SL552 和 S<sub>0</sub> 相当。S<sub>0</sub> 和 SL552 的 t<sub>90</sub> 基本相同, S<sub>60</sub> 和 S<sub>100</sub> 的 t<sub>90</sub> 相近, 且比 SL552 和 S<sub>0</sub> 短。说明偶联对硫化有一定的促进作用。S<sub>60</sub> 和 S<sub>100</sub> 的最大转矩稍大, S<sub>0</sub> 次之, SL552 最小, 这也与偶联型结构中 S<sub>n</sub>-C 键的键接转移反应有关。

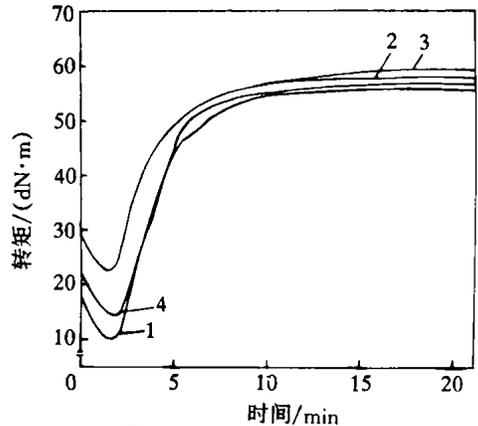


图1 SSBR 的硫化曲线

1—S<sub>0</sub>; 2—S<sub>60</sub>; 3—S<sub>100</sub>; 4—SL552

### 2.2 SSBR 的物理性能

4 种 SSBR 硫化胶的物理性能见表 2。

表2 4 种 SSBR 的物理性能

项目	S <sub>0</sub>	S <sub>60</sub>	S <sub>100</sub>	SL552
邵尔 A 型硬度/度	78	76	74	74
100%定伸应力/MPa	3.6	3.1	3.6	3.5
300%定伸应力/MPa	13.5	14.0	16.5	16.0
300%定伸应力与 100%定伸应力之比	3.8	4.5	4.6	4.6
拉伸强度/MPa	21.1	24.7	22.4	26.3
扯断伸长率/%	447	470	387	460
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	43.8	45.3	46.4	45.7
压缩疲劳温升/°C	25	17	16	16

从表 2 可以看出, 对于 S<sub>0</sub>, S<sub>60</sub> 和 S<sub>100</sub>, 随偶联程度的增大, 其 300%定伸应力和撕裂强度增大, 压缩疲劳温升明显降低; S<sub>0</sub> 的拉伸强度最低, S<sub>100</sub> 稍大, S<sub>60</sub> 最大; S<sub>100</sub> 的扯断伸长率最小, S<sub>0</sub> 稍大, S<sub>60</sub> 最大; SL552 拉伸强度和扯断伸长率与 S<sub>60</sub> 相近, 其它各项性能与 S<sub>100</sub> 相当。这说明适当增大 SSBR 的偶联程度有助于硫化胶强伸性能的提高

和压缩疲劳温升的降低。

300%定伸应力与 100%定伸应力的比值可表征大分子链沿填充剂表面滑动的难易程度<sup>[7]</sup>。比值越大, 则聚合物与填充剂的相互作用越大。由表 2 可以看出, 该比值随着 SSBR 偶联程度的增大而增大, 这也可以作为偶联型 SSBR 中  $S_n-C$  键发生键接转移反应的证明。键接转移有利于

炭黑的分散, 增强橡胶与炭黑之间的相互作用, 从而减弱了内摩擦作用, 降低生热。另外, 炭黑的良好分散可以阻止炭黑粒子在硫化胶中形成炭黑网络, 使因炭黑聚集所产生的滞后损失减小。

### 2.3 SSBR 的应力-应变曲线

4 种 SSBR 的应力-应变曲线见图 2。

由图 2 可以看出, 对于  $S_0$ ,  $S_{60}$  和  $S_{100}$ , 当应变

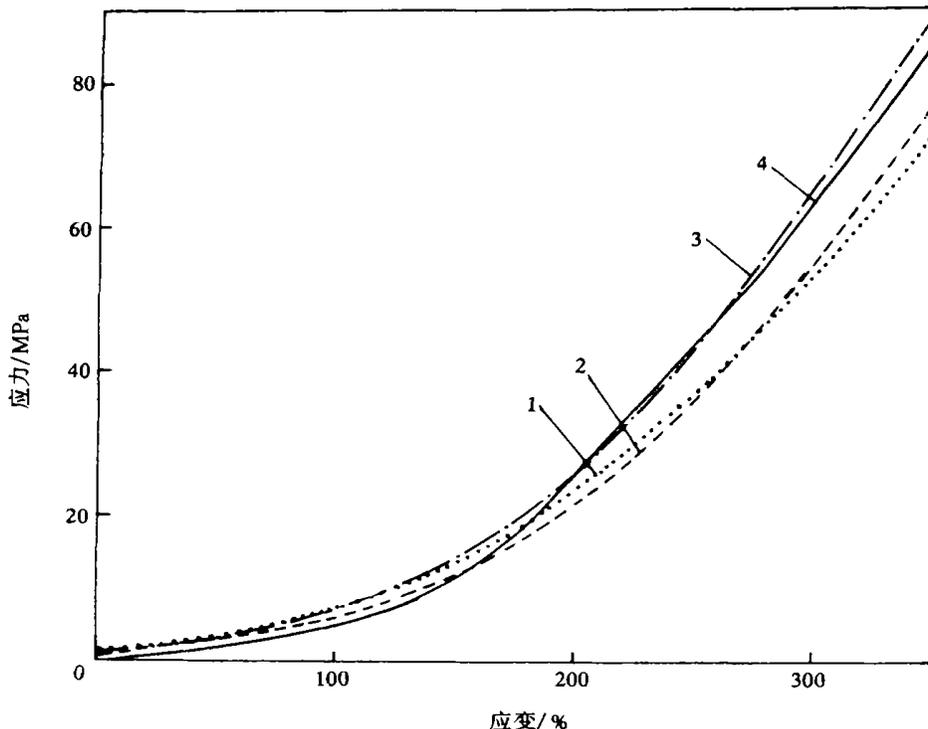


图 2 SSBR 的应力-应变曲线

注同图 1

较小时, 模量(在一定应变下应力与应变的比值)由大到小依次为  $S_0$ ,  $S_{100}$ ,  $S_{60}$ ; 当应变为 120% 时,  $S_0$  与  $S_{100}$  的应力-应变曲线有 1 个交叉点, 即当应变大于 120% 时, 相同变形下  $S_{100}$  的模量大于  $S_0$ ; 当应变约为 280% 时,  $S_0$  和  $S_{60}$  的应力-应变曲线也出现一个交叉点; 应变大于 300% 时, 模量由大到小依次为  $S_{100}$ ,  $S_{60}$ ,  $S_0$ 。由此可知, 线形结构的存在有利于低应变条件下模量的增大, 而偶联结构则可增大高应变条件下的模量。这是由于应变较小时, 胶料的模量主要与高分子链本身的结构与运动有关, 线形结构的 SSBR 由于分子链缠结比较紧密, 自由体积较小, 运动相对困难, 模量较大。而大应变时的模量由大分子链与填料间的结

合强度决定。在偶联结构中, 由于  $S_n-C$  键的存在, 引发键接转移反应, 增强了橡胶与填料间的结合, 使大应变时的模量增大, 即小应变与大应变时的模量大小由不同的机理所决定。应变小于 170% 时,  $S_{1552}$  的模量最小; 大于 280% 时, 其模量大于  $S_{60}$  和  $S_0$  且接近  $S_{100}$ 。

### 2.4 SSBR 的动态粘弹性

图 3~5 所示分别为 4 种 SSBR 的储能模量 ( $E'$ )、损耗模量 ( $E''$ ) 和损耗因子 ( $\tan \delta$  值) 与温度的关系曲线。

由图 3 可以看出, 温度小于  $-50^\circ\text{C}$  时,  $E'$  值由大到小依次为  $S_0$ ,  $S_{1552}$ ,  $S_{100}$ ,  $S_{60}$ ; 这是由于  $S_0$  为线形结构, 其分子链排列较为紧密, 在玻璃化状

态下的自由体积小,运动困难,  $E'$ 较大;  $S_{100}$ 为全偶联结构,分子链的缠结较少,自由体积大,分子链运动相对比较容易,  $E'$ 较小;  $S_{60}$ 中偶联结构与线形结构并存,两种不同形状的大分子链聚集时相互干扰,使分子链的排列更加松散,自由体积更大,  $E'$ 更小; SL552的苯乙烯质量分数小于其它3种SSBR,分子链排列也较紧密,自由体积小,  $E'$ 较大。在  $-50 \sim 0$  °C之间,4种SSBR相继出现了玻璃化转变区,其中  $S_{60}$ 的玻璃化转变范围最宽,其开始温度与  $S_0$ 相同且低于  $S_{100}$ ,结束温度与  $S_{100}$ 相同且高于  $S_0$ ,这是由于  $S_{60}$ 中既有与  $S_0$ 相同的线形分子又存在与  $S_{100}$ 相同的偶联型分子,线形分子的链段运动较为容易,在较低温度下即可开始运动,因此玻璃化转变开始的温度低,而偶联型大分子由于链端被束缚,且与炭黑的结合强度较大,分子链运动困难,玻璃化转变开始与结束的温度都较高,  $S_{60}$ 中由于存在以上两种类型的分子,玻璃化转变范围较宽。SL552的玻璃化转变温度比  $S_0$ 稍低,这可能是由于SL552中的苯乙烯质量分数小于其它3种SSBR,苯乙烯中由于存在苯环结构,分子刚性大,苯乙烯质量分数大的分子链运动困难,玻璃化转变温度高,因此SL552比其它3种SSBR的玻璃化转变温度都低。当温度大于0 °C时,  $S_{100}$ 的  $E'$ 最大,SL552最小,  $S_{60}$ 和  $S_0$ 处于二者之间且相差极小。这说明偶联程度的差异主要影响低温区的  $E'$ 而对高温区影响不大。

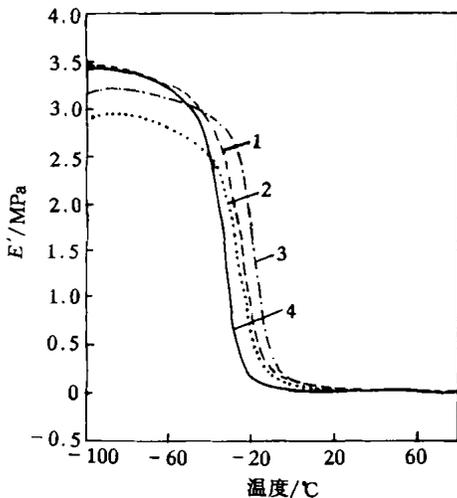


图3 SSBR的  $E'$ 与温度的关系曲线  
注同图1

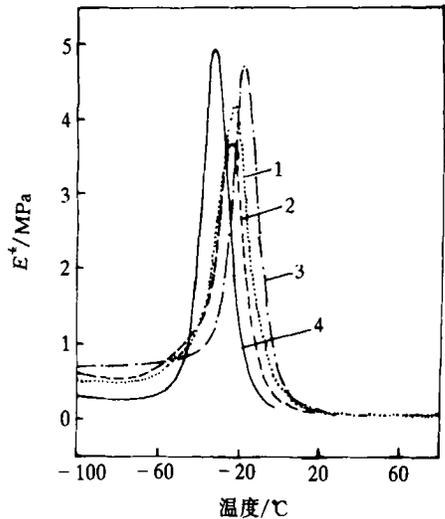


图4 SSBR的  $E''$ 与温度的关系曲线  
注同图1

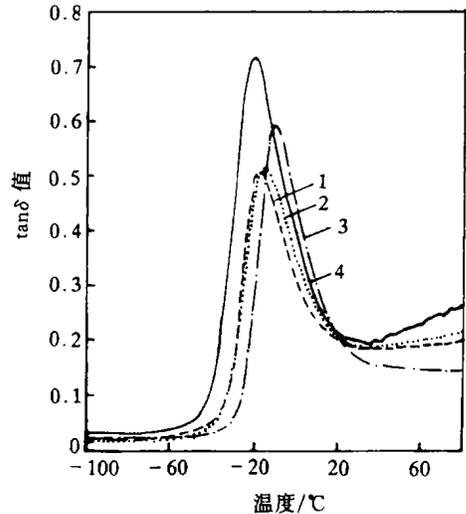


图5 SSBR的  $\tan \delta$ 值与温度的关系曲线  
注同图1

由图4可以看出,温度为  $-100 \sim -50$  °C时,胶料的  $E''$ 基本不随温度的变化而改变,且由小到大的顺序为SL552,  $S_0$ ,  $S_{60}$ ,  $S_{100}$ 。随着温度的升高,胶料的  $E''$ 均为先增大而后减小,其中SL552出现峰值的温度最低(约  $-31$  °C),  $S_{100}$ 出现峰值的温度最高(约  $-18$  °C),  $S_0$ 和  $S_{60}$ 出现峰值的温度分别为  $-23.4$  和  $-24.8$  °C。温度高于  $20$  °C后,各胶料的  $E''$ 不再随温度的升高而变化,且各胶料的  $E''$ 基本相同。

由图5可以看出,随着温度的变化,胶料  $\tan \delta$ 值的变化趋势基本上与  $E''$ 相同,只是出现峰值的位置向高温区偏移,SL552,  $S_0$ ,  $S_{60}$ 和  $S_{100}$ 出现峰

值的温度依次为 $-20.3$ ,  $-16.7$ ,  $-14.5$  和  $-9.4$   $^{\circ}\text{C}$ 。一定频率和变形条件下, 胶料  $0$   $^{\circ}\text{C}$  时的  $\tan \delta$  值用来表征其抗湿滑性,  $\tan \delta$  值越大, 则胶料抗湿滑性越好。由图 5 可以看出,  $0$   $^{\circ}\text{C}$  时的  $\tan \delta$  值随偶联程度的增大而增大, 以  $S_{100}$  为最大,  $S_{60}$  次之,  $S_0$  最小, SL552 的  $\tan \delta$  处于  $S_{60}$  与  $S_{100}$  之间, 这说明偶联结构有利于胶料抗湿滑性的提高。胶料  $50$   $^{\circ}\text{C}$  时的  $\tan \delta$  值用来表征其动态生热,  $\tan \delta$  值越大, 则胶料生热越大。由图 5 可以看出,  $50$   $^{\circ}\text{C}$  时胶料的  $\tan \delta$  值随偶联程度的增大而降低, 且  $S_0$  和  $S_{60}$  相近,  $S_{100}$  最小。这与压缩疲劳实验所测的动态生热实验结果相符。 $50$   $^{\circ}\text{C}$  时 SL552 的  $\tan \delta$  值比其它 3 种 SSBR 都大, 但压缩疲劳试验所测得的 SL552 的压缩疲劳温升与  $S_{100}$  相同, 比  $S_0$  和  $S_{60}$  都低, 两个实验结果不相符, 其具体原因有待进一步研究。

### 3 结论

锡偶联 SSBR 偶联程度的增大有利于提高其物理性能, 增强抗湿滑性, 降低压缩疲劳温升, 节

约能源。SL552 的物理性能与  $S_{60}$  相近。偶联程度的增大可使胶料的动态粘弹性降低。为了保证胶料达到优异的低生热和良好的加工性能的综合平衡, 偶联程度以 60% 为宜。

### 参考文献:

- [1] 严自力, 金关泰, 杨性坤, 等. 锡偶联型集成橡胶的合成表征与性能的研究[J]. 橡胶工业, 2000, 47(11): 662-666.
- [2] 赵素合, 王真. 锡偶联型 SSBR 的动态行为[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(1): 20-23.
- [3] Sierra C A. Dynamic mechanic property of Sn coupled SSBR [J]. Rubber Chem. and Technol., 1995, 68(2): 259-266.
- [4] Bortolotti M, Busetti S, Mistrali F, *et al.* Dynamic properties of batch polymerized SSBR based compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoff, 1998, 151(5): 331-335.
- [5] 张建明. 偶联型 SSBR 共混胶料结构设计及性能最优化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2000.
- [6] 张兴英, 金关泰, 赵素合. 多官能团有机碱金属引发剂及其合成方法[P]. 中国专利: CN1148053A, 2000-01-15.
- [7] Wang M J, Patterson W J. Carbon-silica dual phase filler[N]. Rubber Plast. News, 1998-02-09(12).

收稿日期: 2002-05-26

## Structure and properties of SSBR

DUAN Yong-xin, ZHAO Su-he, ZHANG Xing-ying, ZHANG Tao-yi

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The influence of the structure and coupling degree for a test SSBR synthesized with one step method and multi-functional initiator on the physical properties and dynamic mechanical properties of its vulcanizate was investigated by using SL552 made by JSR as control polymer. The test results showed that as the coupling degree of test SSBR increased, the tensile strength and wet traction improved and the temperature rise from compression fatigue decreased; and the SSBR with 60% coupling degree was similar to SL552 in terms of physical properties. The increase of coupling degree resulted in the decrease of dynamic visco-elasticity for rubber compound. It was found that 60% coupling degree was suitable for the rubber compound to obtain the balanced low heat build-up and good processibility.

**Keywords:** SSBR; coupling degree; physical properties; dynamic properties

欢迎订阅 2003 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志