

溶聚丁苯橡胶的特性

Manley K 等著 王 真摘译 赵素合校

摘要 溶液聚合是用有机溶剂代替水乳液生产 SBR 的一种新型聚合方式。产品的均一性得到改善,橡胶的质量分数增大,滚动阻力降低,耐磨性提高,从而使 Duradene 溶聚丁苯橡胶在轮胎应用中具有很大优势。

SBR 的生产已有 50 年的历史。起初,乳液聚合是生产商品 SBR 的唯一方法。这种聚合过程是:单体在皂类、促进剂及其它改性剂的水溶液中进行聚合。该聚合进行得不完全,剩余单体必须被提纯再利用。聚合物胶乳经凝固、烘干后形成 SBR 产品,乳聚丁苯橡胶(E-SBR)中橡胶烃的质量分数为 0.93,其余是皂类和脂肪酸。

溶液聚合是一种相对较新的工业化聚合过程,它促进了费尔斯通公司的发展,此种生产 SBR 方法的特点是单体在有机溶剂中而不是在水乳液中进行聚合,在聚合中不使用乳化剂,因而橡胶烃的质量分数高达 0.99,应用催化剂和改性剂可以生产出特定结构的聚合物,苯乙烯质量分数、微观结构(顺式/反式/乙烯基)、相对分子质量、相对分子质量分布和支化度等都极易控制,能够制得多种不同的聚合物。溶液聚合反应进行得相当完全,这就省去了多余的回收过程,同时使产品质地更加均一。通常,溶液聚合的 SBR 产品与乳液聚合相比,乙烯基质量分布窄,支化度小。

无终点的溶液聚合过程可使聚合物端基进行进一步反应,引进偶联剂(如四氯化锡)可显著改善聚合物的流变性能。这种室温下很稳定的聚合物在通常混炼条件下分子链易断裂,产生新的结合点,从而提高了聚合物与补强填充剂(如炭黑)之间的相互结合。

Duradene 溶聚丁苯橡胶(S-SBR)是费尔斯通公司开发的,用以替代 E-SBR。这两类聚合物的部分牌号见表 1。通常,由于 S-SBR 滚动阻力小,耐磨性好,在大部分轮胎应用中,S-SBR 比 E-SBR 更具优势。然而,要获得最佳综合性能的材料,有必要首先了解这两种橡胶在配合及加工方面的差异。

表 1 E-SBR 与 S-SBR 对比

聚合物	苯乙烯的 质量分数	乙烯基的 质量分数	门尼 粘度	充油量/ 份	$T_g/$
E-SBR 1502	0.235	0.16	52	0	-54
Duradene 706	0.235	0.11	55	0	-62
Duradene 711	0.180	0.11	70	0	-70
Duradene 715	0.235	0.47	58	0	-39
Duradene 740	0.170	0.42	75	0	-50
E-SBR 1712	0.235	0.16	46	37.5	-62
Duradene 750	0.180	0.11	45	37.5	-70
Duradene 751	0.250	0.11	45	37.5	-60
E-SBR 1721	0.405	0.25	54.5	37.5	-33
Duradene 753	0.330	0.16	74	20.0	-50
Duradene 756	0.335	0.30	57	37.5	-35
Duradene 762	0.400	0.36	61	37.5	-28

注:门尼粘度[ML(1+4)100]。

1 配合

S-SBR 混炼胶的粘度比 E-SBR 高,因此设计配方时考虑的方面之一是充分利用溶液聚合的聚合物具有橡胶烃质量分数较大的特点。增大炭黑和油的质量分数可获得与 E-SBR 相同的炭黑/橡胶烃并用比。这样可在获得同等性能的条件下降低混炼胶成本。按橡胶烃/炭黑(橡胶烃/油)相同比例原则将 E-SBR 混炼胶配方折算到 S-SBR 混炼胶配方,举例如下:

第 1 步: E-SBR 配方

E-SBR (E-SBR 1502)	100
炭黑	65
油	20

第 2 步: 炭黑/聚合物与油/聚合物比例

炭黑/聚合物	$(100 \times 0.93) / 65 = 1.43$
油/聚合物	$(100 \times 0.93) / 20 = 4.65$

第 3 步: 按上述比例折算

炭黑	$(100 \times 0.99) / 1.43 = 69.2$
油	$(100 \times 0.99) / 4.65 = 21.3$

S-SBR (Duradene 706)	100
炭黑	69.2
油	21.3

第4步:相应调整其它配合剂用量

因为 E-SBR 和 S-SBR 中苯乙烯和乙烯基质量分数也不尽相同,所以聚合物的比例可作一下调整。在 E-SBR 与 BR 共混体系中,若用 S-SBR 代替 E-SBR,这种调整是比较容易的,当然,配方设计者可以灵活地调整配方以达到胶料所需的最佳性能。利用聚合物的结构差异,可大量用 S-SBR 代替 E-SBR。

S-SBR 的硫化速度比 E-SBR 快 10% ~ 20%,但二者具有相同的焦烧安全期,其硫化曲线的差异见图 1。减小硫化剂用量或缩短硫化时间可降低硫化胶的成本。

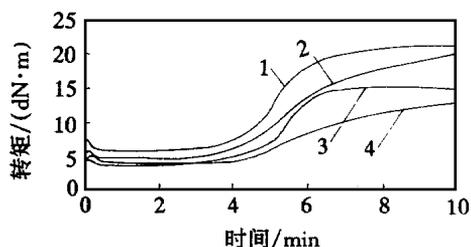


图 1 E-SBR 和 S-SBR 硫化速度的差异

1—Duradene 706; 2—E-SBR 1502; 3—Duradene 751;
4—E-SBR 1712

2 加工

E-SBR 和 S-SBR 的加工特性有明显差异。通常,可用与制备 E-SBR 混炼胶相同的方法制备 S-SBR 混炼胶,不同之处在于 S-SBR 在高功率混炼机中不断链,因此不必对其进行初期塑炼,混炼时可同时将所有组分加入炼胶机。

S-SBR 的生胶强度一般低于 E-SBR,因此需减小辊距 10% ~ 20% 以避免混炼胶脱辊。S-SBR 不含固有的有机酸,故与金属的粘合性较高。加入高达 5 份的有机酸(如硬脂酸)可在不影响性能的条件下减少粘辊倾向。S-SBR 易包冷辊,为此应使前辊和后辊间有 5 ~ 10 的温差。

锡偶联 S-SBR 的配合和共混与传统的 S-SBR 略有差别,由于硬脂酸影响炭黑的混入,故应将其推迟到炭黑母炼胶或最后混炼时加入。芳烃油亦会影响炭黑分散,应尽量少加。

为获得最佳性能,有必要使用环烷油。由于 Sn—C 键的断裂,聚合物重回到最初未偶联时的粘度值,因而混炼胶的粘度较一般 S-SBR 低,因此,为易于加工并获得较佳的综合性能,配入的油的用量较少。

3 聚合物间的结构及性能对比

通过实验室制备混炼胶,对几种 E-SBR 和 Duradene S-SBR 进行比较。对未充油、充油和高玻璃化转变温度 (T_g) 的聚合物进行研究,采用 ASTM D-3185 配方作为实验配方。利用图中矩形的落差表示聚合物间的固有差异,⁶⁵ 的 \tan 值表征滚动阻力,0 的 \tan 值表征抗湿滑性。

在未充油的聚合物中,E-SBR 1502 与 4 种 S-SBR——Duradene 706,711,715 和 740 进行对比。Duradene 706 与 E-SBR 1502 结构相近,适宜进行对比,结果见图 2 和 3。由图 2 和 3 可见,Duradene 706 的滚动阻力较小,耐磨性较高,硫化速度较快。Duradene 711 的苯乙烯质量分数较小,胶料的滚动阻力进一步降低,耐磨性更高,但抗湿滑性有所下降。Duradene 715 的乙烯基质量分数较高,可使高性能轮胎具有优异的湿牵引力。Duradene 740 是锡偶联聚合物,与 Duradene 711 的苯乙烯质量分数大致相同,但乙烯基的质量分数相对较大,与 Duradene 711 相比,滚动阻力相当,混炼胶粘度较低。但由于 T_g 不变,因而也保持较高的湿牵引力。

对充油 E-SBR 1712 与 2 种 S-SBR——Duradene 750 和 751 进行对比。Duradene 751 结构组成与 E-SBR 1712 相近,因此可通过这种聚合物说明其性能间的差异,结果见图 4 和 5。

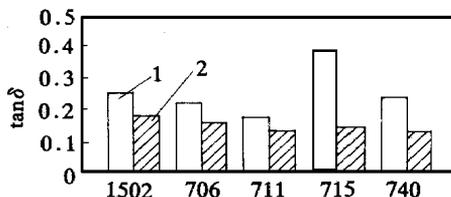


图 2 未充油 SBR 的 \tan 值对比

温度: 1—0; 2—65

(下转第 375 页)

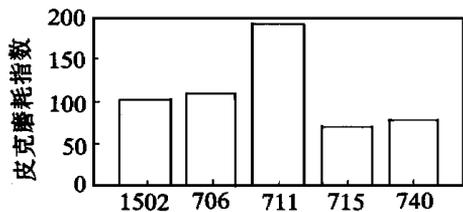


图 3 未充油 SBR 的耐磨性对比

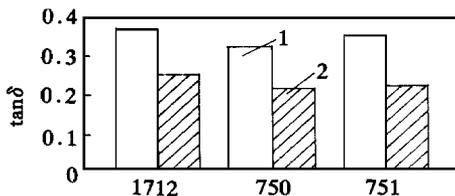


图 4 充油 SBR 的 tan 值对比

注同图 2

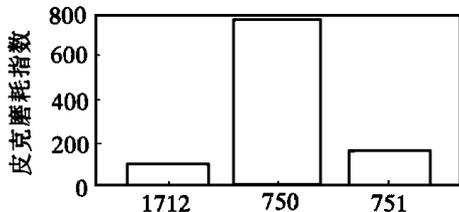


图 5 充油 SBR 的耐磨性对比

由图 4 和 5 可见, Duradene 751 滚动阻力较小, 耐磨性较高, 但硫化速度较快; Duradene 750 的苯乙烯质量分数较低, 因此, 其滚动阻力进一步降低, 耐磨性进一步提高, 但抗湿滑性降低。

在某些应用领域(如高性能轮胎胎面胶中)因对湿牵引力要求较高, 往往选择 T_g 较高的聚合物。因此, 对 E-SBR 1712 与 3 种 S-SBR——Duradene 753, 756 和 762 进行比较。Duradene 762 与 E-SBR 1712 结构组成相似, 可通过二者对 E-SBR 和 S-SBR 进行对比, 结果见图 6 和 7。由图 6 和 7 可知, Duradene 762 在保

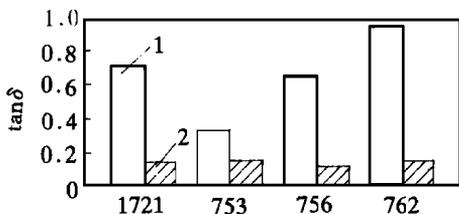


图 6 高 T_g 的 SBR 的 tan 值对比

注同图 2

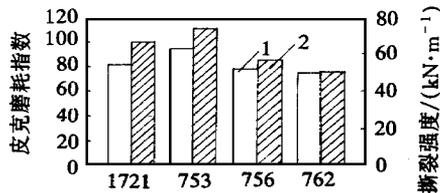


图 7 高 T_g 的 SBR 的耐磨性和撕裂强度对比

1—耐磨性; 2—撕裂强度(C形试样)

持其它关键性能的基础上具有较高的湿牵引力。Duradene 753 和 756 的苯乙烯质量分数均较低, 从而降低了胶料的抗湿滑性, 但耐磨性提高。在胎面胶中使用 S-SBR 可通过调节苯乙烯和乙烯基的质量分数来调节聚合物的 T_g , 使滚动阻力和抗湿滑性达到较佳的平衡。

4 结语

自从溶液聚合物问世后, 人们在了解和应用这种有益于轮胎工业的先进技术方面已做了许多工作。一旦了解了这种橡胶在配合及加工方面的差异, 即可发现 S-SBR 的性能优势是相当明显的。均匀的质量、高橡胶烃质量分数、低滚动阻力及较高的耐磨性更利于 Duradene 系列 S-SBR 在轮胎中的应用。

译自英国“Tire Technology International 1998”, P78~81