

# 降低胎面胶滞后的方法

Tristram W. Bethea *et al.* 著 涂学忠译

**摘要** 有许多因素影响轮胎的滚动阻力。胎面胶是对这一重要性能起的作用比较大的因素之一。填充剂的品种最近很受人们关注。但是,聚合物的改性也是一种改善轮胎滞后特性的令人非常感兴趣和切实可行的方法。

本文研究了降低胎面胶滞后的聚合物改性方法。

谈及胎面胶试验配方中所用的聚合物时,发现用一种卤化锡终止活性聚合物是一种有效的降低阴离子引发丁苯橡胶(SBR)滞后的方法<sup>[1]</sup>。

的确用四氯化锡代替四氯化硅可使50℃下的 $\text{tg}\delta$ 降低24%左右。这相当于与乳聚SBR相比滚动阻力降低了30%<sup>[2]</sup>。还发现,SBR的 $\text{tg}\delta$ 随终止剂中锡含量的增高而降低<sup>[1]</sup>。因此,与用四氯化锡相比,用二氯化二丁基锡作终止剂,锡的含量比较高,而50℃下 $\text{tg}\delta$ 比较低。

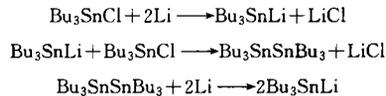
用氯化三丁基锡终止也可改善 $\text{tg}\delta$ 。尽管通过终止可使 $\text{tg}\delta$ 明显降低,但用这种方法不可能获最终降低,因为一些活性端在聚合过程中遭到破坏,在添加终止剂时也会发生非正常的活性端损耗。

在阴离子聚合中,一个链端是引发剂的残余。如果我们将一部分锡加到引发剂中,则我们可以保证每个聚合物链含有一个锡基团,而且仍具有可供其它基团终止的活性端。

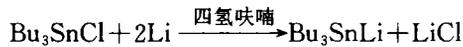
本文研究了使用这种含锡的引发剂,特别是一种三丁基锡锂引发剂,介绍了用它制造的聚合物的性能<sup>[3]</sup>。

## 1 锡锂引发剂

理想的三丁基锡锂引发剂是通过以四氢呋喃作溶剂,氯化三丁基锡与锂金属反应制备的。文献<sup>[4]</sup>认为,在四氢呋喃中,氯化三丁基锡与锂金属的放热反应实际上是按图1所



**图1** 三丁基锡锂引发剂在四氢呋喃中的合成示的顺序进行的。整个反应为:



我们的经验表明,三丁基锡锂 $\text{Bu}_3\text{SnLi}$ 生成后,在存在未反应的氯化三丁基锡 $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ 的情况下,立即产生六丁基二锡 $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$ 。已知这种化合物在四氢呋喃中直接与锂反应生成理想的锡锂。

在试用过的多种极性调节剂中,四氢呋喃是最理想的,因为反应可以很快完成,而没有有害的副作用。四氢呋喃的用量显然也是很重要的。为了得到最佳反应,每mol锡至少需要3mol四氢呋喃。

由于这种引发剂的合成在四氢呋喃中进行最有效,所以在高乙烯基含量的聚合物中可以看到这种极性调节剂的存在。和其它阴离子聚合一样,四氢呋喃的用量和反应温度都影响了聚合物的乙烯基含量。

我们为轮胎生产的弹性体乙烯基含量最低为22%左右。为获得中等范围乙烯基(例如,30%—60%)含量的微观结构,还必须向反应料中添加其它极性调节剂。通常,我们为此次使用的其它调节剂有醚类或胺类调节剂。

## 2 聚合和聚合物

尽管已有使用相应的硅锂化合物作引发

剂的报道,但我们仍不能肯定锡锂会是一种足以引发丁二烯聚合的强碱。然而聚合仅与使用正丁基锂作引发剂的聚合有轻微的差别。

表1示出了使用正丁基锂为引发剂初始装料基本相同的丁二烯/苯乙烯56次共聚的平均温度极值和使用 $\text{Bu}_3\text{SnLi}$ 作引发剂的37次基本相同共聚的平均温度极值。每次聚合,引发剂都是添加到装有置于己烷中单体的18.9L(5加仑)反应器中,启动温度为66.7°C。使温度升高,记录达到最高温度所用的时间。

表1 使用正丁基锂和三丁基锡锂引发剂  
初始装料聚合的对比

项 目	正丁基锂	三丁基锡锂
聚合次数	56	37
平均引发温度, °C	66.4	67.1
平均最高温度, °C	136.7	133.9
达到最高温度的平均时间, min	7.4	10.2
苯乙烯平均含量, %	27.8	28.0
乙烯基平均含量, %	33.7	32.3
平均 $\text{tg}\delta(65^\circ\text{C})$	0.1532	0.0974

两种聚合的温度曲线极其类似,正丁基锂聚合的放热稍高于锡锂聚合。用正丁基锂作引发剂,生热速率较快,而且达到的最高温度稍高。

用锡锂引发剂制造的聚合物是比较典型的阴离子聚合的产物。表2对几种在类似反应条件下用锡锂和正丁基锂制备的聚合物进行了对比。从表2可以看出,可以制造出苯乙

表2 用正丁基锂和三丁基锡锂引发剂  
制造的聚合物对比

引发剂	$M_n$	$M_w/M_n$	苯乙烯 %	乙烯基 %
正丁基锂	141000	1.17	21.1	56.5
锡锂	132000	1.23	20.0	58.0
正丁基锂	123000	1.37	27.6	47.0
锡锂	127000	1.33	28.3	47.4
正丁基锂	154000	1.57	28.2	25.1
锡锂	151000	1.64	28.9	25.3

烯含量和乙烯基含量类似的聚合物,而且它们的分子量和分子量分布也相差无几。

用两种引发剂进行聚合的热特征以及所得聚合物相似性清楚地表明这两种引发剂的引发速度非常接近。实际上,这是出人意料的,因为三正丁基锡基比单独的正丁基基团庞大得多。

可以推测,锡锂的缔合度比丁基锂六聚物的缔合度低得多。单体锡锂可以说明观察到的引发速度快的原因。实际上,单体三丁基锡锂<sup>[5]</sup>已被提为许多研究中观察到的收缩离子对。一旦链被引发,那么聚合当然是相同的。

用三丁基锡锂作引发剂,在引发点每个聚合物链都将含有一个 $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -官能团。从用三丁基锡锂引发的低分子量聚丁二烯的<sup>13</sup>C NMR(核磁共振)谱和<sup>119</sup>Sn NMR谱都可以看到这一情况。

在<sup>13</sup>C NMR谱中(图2),有两个用这种引发剂制造的聚合物特有的在 $10.6 \times 10^{-6}$ 和 $14.2 \times 10^{-6}$ 处的信号。我们证明了这两个信号对应于连接到引发剂锡原子上的碳。而这些碳源于聚合物链中第一个丁二烯单元的碳。

在 $10.6 \times 10^{-6}$ 处的上面信号源于顺式-1,4-、反式1,4-和1,2-单元的混合物,而 $14.2 \times 10^{-6}$ 处的下面信号对应于2,1-单元。

<sup>119</sup>Sn NMR谱(图3)考察的是样品中每个独特的锡原子。

对于聚丁二烯和丁二烯/苯乙烯共聚物来说,源于锡锂引发剂引发的<sup>119</sup>Sn NMR谱信号是相当丰富的。4种链连接中的每一种都有规定的锡信号。1和2个2,1-单元的引发在 $-15.0 \times 10^{-6}$ 与 $-15.5 \times 10^{-6}$ 间显示出峰,反式单元在 $-18.0 \times 10^{-6}$ 与 $-18.2 \times 10^{-6}$ 之间显示出峰,1,2-单元在 $-15.9 \times 10^{-6}$ 与 $-16.2 \times 10^{-6}$ 之间显示出峰。

此外,以三丁基锡基团终止产生的峰出现于 $-14.5 \times 10^{-6}$ 与 $-14.7 \times 10^{-6}$ 之间,对

应于顺式单元,而那些出现于 $-17.2 \times 10^{-6}$ 与 $-17.4 \times 10^{-6}$ 之间的峰对应于3个依次相连的1,2-单元(与引发时3个相邻的2,1-单元相同)。

信号的多样化反映了一些邻接单体单元

有各种不同的微观结构。令人感兴趣的是我们没有发现有以苯乙烯起始的链作为共聚物第一个单元的。即使在共聚物中,聚合物链也全部是以丁二烯单元起始的。在大多数这类单元中,都有一个烯丙基碳连接到锡上。只有

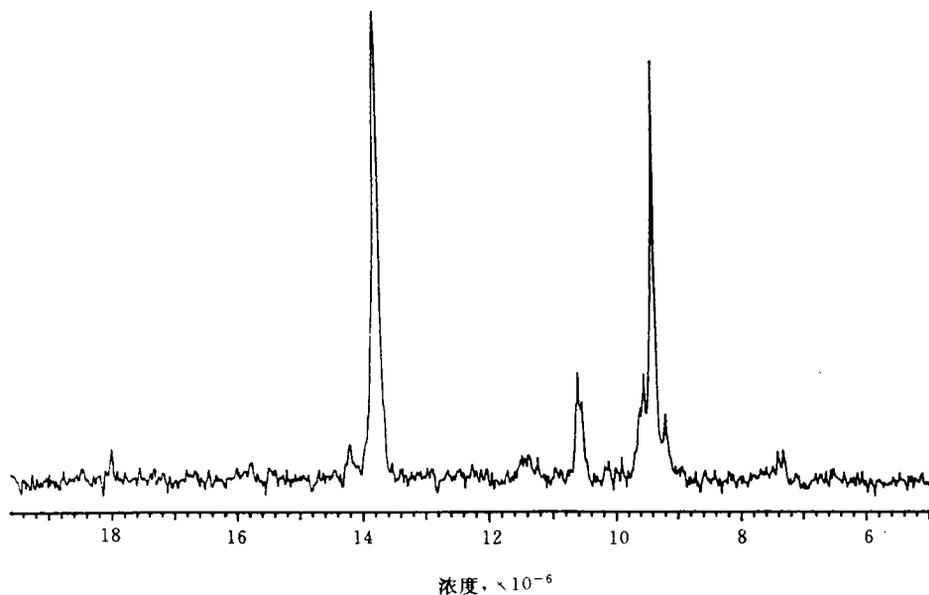


图2  $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  引发的共聚物的部分 $^{13}\text{C}$  NMR 谱

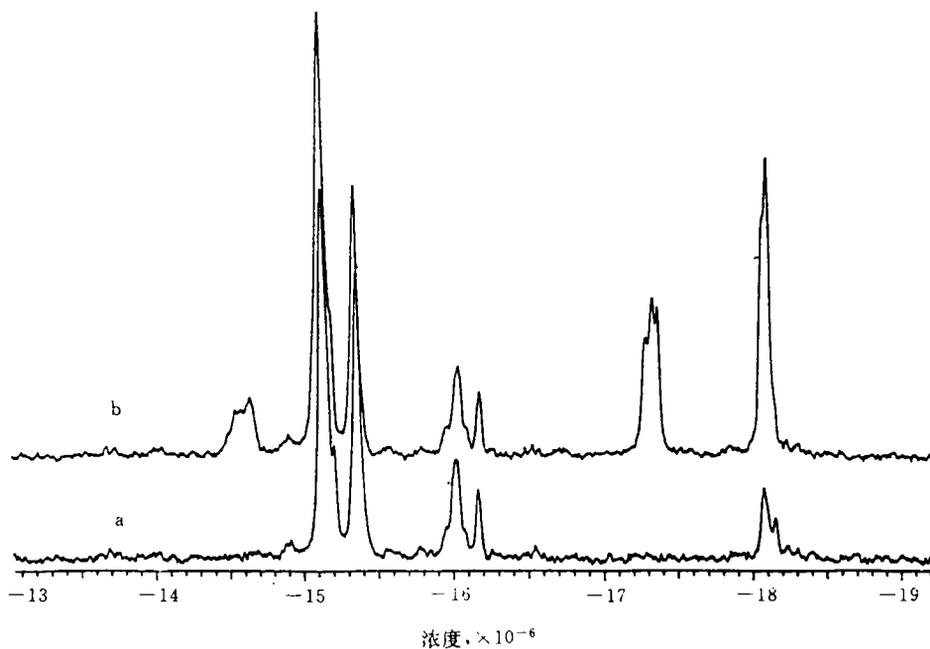


图3  $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  引发的共聚物和  $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  引发、 $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  终止的共聚物的部分 $^{119}\text{Sn}$  NMR 谱

a— $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  引发; b— $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  引发、 $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  终止

起始 1,2-单元含有一个非烯丙基的碳与锡相邻。

因此,从这两个谱图可以明显看出,确实三丁基锡有一部分连接到了聚合物链端上,而且可以确定第一单体单元的微结构。以氯化三丁基锡终止的聚合物链的另一头链端上还形成了  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -基团,从图 3 的上方谱图中可以看到一组非常类似的  $^{119}\text{Sn}$  NMR 谱的完整信号。每个信号的相对强度在某种程度上取决于聚合物的微结构。这项对引发和终止的 NMR 研究所获各种峰含义的详细说明将在另一篇文献中发表。

前面还曾经提到,这些阴离子聚合是用氯化三丁基锡取代链的另一活性端上  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -基团终止的。我们研究中使用的其它终止剂包括四氯化锡( $\text{SnCl}_4$ )和二氯化二丁基锡( $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ )。当终止的化学数量适当时,这两种终止剂都可使所得聚合物的分子量增高。四氯化锡可与 4 个聚合物链反应,生成一个连接点上有一个锡的 4 臂链。二氯化二丁基锡只能与两个链反应,因而生成锡在产品中间的扩充链。以氯化三丁基锡终止不会改变分子量。

如果用这种锡化合物终止的聚合物分子量相同,则以三丁基锡制造的聚合物中锡浓度最高,以四氯化锡制造的聚合物中锡浓度最低。根据 Tsutsumi 等人的研究,可以预料使用含锡化合物引发和终止的聚合物将进一步降低  $\text{tg}\delta$ ,从而也将进一步降低轮胎滚动阻力。

### 3 聚合物的滞后性能

表 3 和 4 分别列出了两对聚合物的数据,以说明胎面胶试验配方  $\text{tg}\delta$  降低的现象。一对是用  $\text{BuLi}$  引发的,另一对是用  $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  引发的。表中示出了每对聚合物的苯乙烯和乙烯基含量以及分子量分布。每对聚合物的终止方式都有两种:用乙醇水解或与氯化三丁基锡反应。

表 3 选定胶料的滞后性能

项 目	BuLi 引发		Bu <sub>3</sub> SnLi 引发	
	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl
终止剂	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl
苯乙烯含量, %	28	28	30	30
乙烯基含量, %	49	49	37	37
$M_n$	112000	112000	109000	109000
拉伸强度, MPa	17.2	16.5	16.4	19.9
扯断伸长率, %	290	297	277	298
回弹值, %	32.8	35.2	48.0	49.8
$\text{tg}\delta$				
24 C	0.1938	0.1764	0.1301	0.1228
65 C	0.1375	0.1245	0.08815	0.07237
$\Delta\text{tg}\delta, \%$				
24 C	—	-9.0	-32.9	-36.6
65 C	—	-9.5	-35.9	-40.1

表 4 选定胶料的滞后性能

项 目	BuLi 引发		Bu <sub>3</sub> SnLi 引发	
	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl
终止剂	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl	乙醇	Bu <sub>3</sub> SnCl
苯乙烯含量, %	26	26	28	28
乙烯基含量, %	30	30	31	31
$M_n$	90500	90500	79400	79400
拉伸强度, MPa	20.9	24.4	22.5	23.5
扯断伸长率, %	352	347	276	277
回弹值, %	45.6	49.2	54.3	54.6
$\text{tg}\delta$				
24 C	0.1954	0.1559	0.1167	0.1084
65 C	0.1590	0.1076	0.0938	0.0773
$\Delta\text{tg}\delta, \%$				
24 C	—	-20.2	-40.3	-44.5
65 C	—	-37.3	-41.0	-51.4

所有聚合物都使用相同的胶料配方(见表 5)。与通常用正丁基锂引发的未改性聚合物(表 3 和 4 第 1 栏)相比,用三丁基锡基团终止的聚合物(表 3 和 4 第 2 栏)制造的胶料 65 C 下的  $\text{tg}\delta$  明显降低。

可以看出,表 3 中聚合物的  $\text{tg}\delta$  下降了 9%,而表 4 中聚合物下降了 37%。产生差别的原因可能是表 3 中聚合物活性端的损耗比较大。第 3 栏是锡引发剂引发的聚合物的结果,因此每个链上肯定有一个锡原子。此处  $\text{tg}\delta$  的下降相当明显。第 4 栏中的聚合物是用锡化合物引发和终止的,所有条件下的下降都最显著。尽管在聚合过程或终止过程中可能损耗活性端,但其  $\text{tg}\delta$  仍可比未改性的

表5 表3和4中丁二烯/苯乙烯  
共聚物的试验配方

配合剂	份数	配合剂	份数
聚合物	100	硬脂酸	2
N339 炭黑	50	防老剂	1
氧化锌	3	促进剂	1
硫黄	1.8		

注:胶料在150℃硫化30min。

聚合物降低50%。

另一对比可以用四氯化锡终止的聚合物进行。由于这类聚合物的分子量最高可以增大4倍,所以它们有时被叫作“锡偶联”聚合物。表6示出了用三丁基锡作引发剂制造的两种试验“锡偶联”聚合物的性能。表中示出了用4官能四氯化锡作终止剂带来的分子量变化。

表6 用锡锂引发剂制造的“锡偶联”试验  
聚合物的性能

项 目	聚合物 A	聚合物 B
苯乙烯含量, %	20.5	20.6
乙烯基含量, %	53.0	51.4
偶联前		
$M_n$	142000	147000
$M_w/M_n$	1.18	1.17
偶联后		
$M_n$	259000	556000
$M_w/M_n$	1.93	2.07

通过将聚合物A与聚合物B对比,可以看出用锡偶联,每批聚合物之间的偶联程度不同。在表7中将这两种聚合物硫化胶的物理性能与经类似偶联,但用烷基锂引发的商品聚合物进行了对比。胶料配方列于表8。表7中的对比聚合物系引言中所述与乳聚SBR相比可使滚动阻力降低30%的聚合物。在此例中使用锡引发的聚合物使 $tg\delta$ 又降低了15%—20%。

#### 4 轮胎的滚动阻力

用独有的配方对几种试验聚合物进行了试验,在表9中将两种试验聚合物轮胎试验的结果与前面所述相同的“锡偶联”聚合物进

表7 用“锡偶联”聚合物制造的选定  
胶料的物理性能

项 目	对比聚合物*	聚合物 A	聚合物 B
苯乙烯含量, %	20.0	20.5	20.6
乙烯基含量, %	60.0	53.0	51.4
300%定伸应力, MPa	16.2	19.8	18.8
拉伸强度, MPa	22.1	22.0	21.3
扯断伸长率, %	431	370	376
$tg\delta$			
23℃	0.1244	0.1089	0.1071
50℃	0.0901	0.0759	0.0739
$\Delta tg\delta, \%$			
23℃	—	-12.5	-13.9
50℃	—	-15.8	-18.0

注: \* 日本合成橡胶公司生产商品聚合物。

表8 表6中丁二烯/苯乙烯共聚物试验配方

配合剂	用量, 份	配合剂	用量, 份
聚合物	100	硬脂酸	2
N351 炭黑	55	防老剂	1
油	10	硫黄	1.5
氧化锌	3	促进剂	1
蜡	2		

注:胶料在150℃硫化35min。

表9 两种锡锂聚合物轮胎的试验结果

项 目	商品聚合物	锡锂聚合 物 C	锡锂聚合 物 D
终止剂	$SnCl_4$	$Bu_3SnCl/SnCl_4$	$Bu_2SnCl_2$
环状试样拉伸			
强度, MPa	17.0	21.9	21.9
扯断伸长率, %	537	472	425
皮克磨耗指数	100	128	120
$tg\delta$			
0℃	0.250	0.208	0.224
50℃	0.154	0.094	0.080
滚动阻力指数	100	107	116
耐磨指数	100	140	106
湿牵引力指数	100	97	104

行了对比。显然,锡引发聚合物胶料的 $tg\delta$ 低得多,因而表现为滚动阻力指数比较高。

从这一试验可以看出的这类聚合物的其它性能优点包括耐磨性能较高,而湿牵引力与对比聚合物相当。无疑这是一种非常理想的综合性能。

## 5 结论

用三丁基锡锂引发丁二烯/苯乙烯共聚,可以制造分子量和分子量分布得到极好控制的典型的阴离子溶聚丁苯橡胶。这些聚合物每个链的起始端都有三丁基锡基团。

这些聚合物配合成胎面胶试验配方时,在 50℃ 下的  $\text{tg}\delta$  值非常低,表明用它制造的轮胎有优异的低滚动阻力性能。这一点得到

了轮胎试验的证实。轮胎试验还证明这些聚合物能在不牺牲湿牵引力的前提下提供优异的耐磨性能。

### 参考文献(略)

译自美国“Rubber and Plastics News”,  
1994,8,29,P17—19

## 化工部表彰产品质量优秀企业

根据国家经贸委和国家技术监督局“关于在深化企业改革中进一步加强质量工作的意见”精神,为尽快把我国化工企业的质量工作和产品质量提高到一个新水平,促进质量上新台阶,化工部授予 76 个企业“产品质量信得过企业”称号,163 个企业“产品质量好企业”称号。

此次受表彰的企业,在 1985—1994 年在国家和部级监督抽查、国家统检、产品(已实施生产许可证)监督抽查中,质量全部合格,其中“产品质量信得过企业”5 次以上全部合格,“产品质量好企业”3 次(同类产品)以上全部合格。

荣获“产品质量信得过企业”称号的橡胶工业企业(抽查产品)有:北京橡胶一厂(汽车轮胎、自行车轮胎、摩托车轮胎、高压编织胶管、运动胶鞋)、杭州中策橡胶(股份)有限公司(汽车轮胎、摩托车轮胎、自行车轮胎)、邵武轮胎厂(汽车轮胎、翻新轮胎)、青岛第二橡胶厂(汽车轮胎、工业胶板)、荣成国泰轮胎有限公司(汽车轮胎)、北京轮胎厂(汽车轮胎)、吉化公司橡胶厂(输送带、氧气胶管、绝缘胶布、胶板)、上轮公司大中华橡胶厂(汽车轮胎)、上海橡胶制品一厂(橡胶机械、工业胶板、O 型密封圈)、山东轮胎厂(汽车轮胎)和河南轮胎厂(汽车轮胎)。

表彰的橡胶工业“产品质量好企业”(抽查次数)有:山东荣成国泰轮胎有限公司(6)、北京轮胎厂(5)、上轮公司大中华橡胶厂(5)、浙江杭州中策橡胶股份有限公司(5)、福建邵

武轮胎厂(5)、青岛第二橡胶厂(5)、山东轮胎厂(5)、河南轮胎厂(5)、北京环球橡胶厂(4)、山西太原橡胶厂(4)、沈阳轮胎总厂(4)、清江橡胶厂(4)、福州橡胶厂(4)、海口轮胎厂(4)、重庆中策轮胎有限公司(4)、贵州轮胎厂(4)、云南轮胎厂(4)、新疆橡胶厂(4)、辽宁轮胎厂(3)、湖北东风金狮轮胎有限公司(3)、四川橡胶厂(3)、新疆乌鲁木齐轮胎厂(3)、上海橡胶机械厂(4)、上海橡胶机械一厂(4)、内蒙古呼和浩特橡塑机械厂(3)、湖南益阳橡胶厂(3)、广东湛江机械厂(3)、天津橡胶机带厂(3)、安徽合肥胶带厂(3)、天津胶管厂(3)、上海中南橡胶厂(3)。

(摘自《中国化工报》,1995,10,23)

## 特殊粉末丁腈橡胶在北京化工大学研制成功

一种具有特殊包装结构的粉末丁腈橡胶 P-65 由北京化工大学研制成功,并在河北衡水新星化工厂投入生产。

粉末丁腈橡胶广泛应用于 PVC 制品的改性,可用来制门窗的封闭条、电话电缆线护套、皮圈、高档旅游鞋的鞋底、冷弯管等,其改性效果优于氯化聚乙烯等改性剂,可大大提高 PVC 制品的弹性、抗撕裂性、耐寒性、耐增塑剂迁移性,并可提高制品尺寸稳定性。P-65 的包装结构不同于目前世界上所有的粉末丁腈橡胶,它加工性能良好,可直接与 PVC 粉混合,可替代进口粉末丁腈橡胶 P-83 和块状丁腈橡胶,价格仅为 P-83 的一半。

(本刊讯)