

溶聚丁苯橡胶研究进展

王 真 赵素合 张建明

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 回顾了溶聚丁苯橡胶(SSBR)的发展历史,论述了这种橡胶结构与性能的关系及其实际应用等。得出的结论是,偶联型 SSBR 可使低滚动阻力和高抗湿滑性达到综合平衡,因而用它制做的轮胎胎面胶具有节省能源、安全舒适、动态性能优良等特点,它是各种高性能轮胎的首选原材料。

关键词 偶联型 SSBR, 胎面胶, 滚动阻力, 抗湿滑性

1 溶聚丁苯橡胶国内外发展状况

SBR 是 SR 的老品种,占 SR 总量的 50% 以上。目前 SBR 有乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)两大类。ESBR 有近 50 年的发展历史,其品种齐全,应用广泛,加工技术较为成熟。在轮胎工业中 ESBR 大部分用于胎面胶,但其致命的缺点是滞后损失大、行驶时滚动阻力大、弹性小,从而相应造成生热高、耗油量、废气排放量大。近年来,随着汽车工业的发展,对轮胎性能的要求越来越高,又由于石油资源的日益短缺及环保要求的不断提高,对新型轮胎不仅要求具有高速、安全性能,还要求具有舒适、节能性能,这就需要一方面提高胎面胶料的抗湿滑性能,另一方面也要降低其滚动阻力。要使高湿抓着性与低滚动阻力这两种相矛盾的性能得到统一,使用 ESBR 是难以做到的。而 SSBR 正是为适应这种形势而发展起来的一种新型胶种。

与自由基聚合的 ESBR 不同,SSBR 系采用阴离子活性聚合,因而在合成过程中,苯乙烯与丁二烯比例、丁二烯单元的微观结构、聚合物的宏观结构、单元组成的序列分布、相对分子质量及相对分子质量分布等都可任意进行控制,它能满足分子设计的要求,能使滚动阻力、抗湿滑性及耐磨性三者之间达到最佳平衡^[1,2],在工业发达国家,ESBR 已步过全盛时期,而 SSBR 正处于稳步增长阶段。

早在 1956 年,前苏联就发表了以烷基锂为引发剂引发丁二烯和苯乙烯共聚的报告。1959

年,美国 Phillips 公司开发出商品牌号为 Solprene X-40(后改为 Solprene 1205)的 SSBR。由于聚合物含部分嵌段,故它只能用于非轮胎制品。1964 年,该公司又开发出适用于轮胎的通用型 SSBR Solprene 1204,并于 1967 年实现工业化生产。美国的费尔斯通公司也于 1964 年研制成功了商品名称为 Duradene 的无规型 SSBR,并于 1969 年实现工业化生产^[3]。70 年代末,随着轮胎性能要求的发展,以及人们对橡胶结构与性能关系的深入理解和聚合技术的进步,通过高分子设计技术使 SSBR 得到迅速发展。80 年代初,英国登录普公司和荷兰 Shell 公司采用高分子设计技术共同开发出新的低滚动阻力型 SSBR,商品牌号为 Cariflex S1215,它与 ESBR1712 相比,湿抓着力提高 5%,滚动阻力降低 13%,并可节省燃料 5%~6%^[4]。此后,该公司又开发出全天候型 SSBR,商品牌号为 Cariflex S1210。90 年代初,国外生产 SSBR 的主要厂家及产品牌号如表 1 所示^[5]。

其它生产 SSBR 的国家还有墨西哥、澳大利亚、比利时等。根据苯乙烯与丁二烯结合方式的不同,SSBR 分为无规型和嵌段型两大类。广泛用于轮胎胎面胶的 SL 系列,Cariflex 系列及 NS 系列均属无规型 SSBR。

SSBR 作轮胎胎面胶的优越之处是通过高分子技术,使胶料一方面具有较高的湿抓着力,另一方面具有较小的滚动阻力。轮胎的滚动阻力有近 50% 来自胎面胶的滞后性能。炭黑补强 SSBR 硫化胶中存在以下几个主要的滞后过程:一是聚合物大分子的粘弹滞后;二是炭黑与大分子之间结合与脱离的滞后;三是炭黑聚集体间键断裂与重新形成的滞后。通过改变大分

作者简介 王真,女,25 岁。硕士。北京化工大学高分子材料专业在校生。已发表论文 3 篇。

表 1 国外 SSBR 生产厂家及产品牌号

国别和公司	产品牌号
美国	
费尔斯通轮胎和橡胶公司	Duradene 706, 711, 715, 740, 750, 751, 753, 756, 762
Phillips 石油公司	Solprene 1204, 1205
固特异公司	Solflex 1216
日本	
旭化成公司	Tufdene 系列
瑞翁公司	NS110, 112, 116, 210, 218, 412, 420, NS310S, 318S
日本合成橡胶公司	SL552, 580, 574, T587, 5582, HP752, SL584G
日本弹性体公司	Solprene 1204, 1205, 1206
荷兰	
Shell 荷兰化学公司	Cariflex 1215, 1210
英国	
Enichem 弹性体公司	Unidene 5606, 5616 5617, 5618
德国	
拜耳公司	Buna SL703, 704, 705, 750, 751, 752, 754, 6673
西班牙	
Calatrava 公司	Solprene 系列

分子的化学及序列结构, SSBR 的粘弹滞后比 ESRB 的粘弹滞后明显降低。但是大分子的粘弹滞后只是炭黑胶料总体滞后的一部分, 提高聚合物链末端与炭黑的相互作用, 可以使炭黑与大分子之间结合与脱离的滞后降低, 而且炭黑的高细分散也可以使炭黑聚集体之间键断裂与重新形成的滞后降低。因此国外各大公司相继研究了 SSBR 的端基改性技术, 现已取得了一些成果, 产品先后实现了工业化生产。这些改性技术主要包括锡偶联改性、氨基二苯甲酮改性、异氰酸酯改性等, 其目的是为了提提高大分子末端与炭黑的相互作用, 增加炭黑的分散稳定性, 减少自由链末端数量, 实现降低滞后和生热。在这些改性技术中, 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。美国 Phillips 公司最早研制开发的 Solprene 1204 就是采用锡偶联制得的, 产品加工性能得到改善, 可用于轿车轮胎胎面胶。该胶不牺牲抗湿滑性能而具有较低的滚动阻力。随着荷兰 Shell 公司 SSBR Cariflex S1215 的开发成功, 日本合成橡胶公司购买了该产品的生产专利, 并与日本普利司通公司合作开发出新的锡偶联型 SSBR, 商品牌号为 SL, 并于 1986 年投产。他们认为, 新的轮胎用胶料需以 SSBR 为基料, 而

且结合苯乙烯质量分数要低、低相对分子质量级分要少及乙烯基质量分数要高, 这些条件都对降低滚动阻力、改善湿滑性能有效。通过锡偶联可以改善加工性能, 促进胶料与炭黑的结合并改善炭黑的分散性, 提高胶料物理性能, 降低胶料滞后性能, 从而可使滚动阻力降低 25% (节省燃料 3%~4%), 湿滑性能提高约 5%, 耐磨性能提高约 10%。德国拜耳公司也已生产出锡偶联型 SSBR, 商品牌号为 Buna SL。

根据不同的性能要求, 具有不同结构特点的 SSBR 得到蓬勃发展, 产品主要有乙烯基 SSBR、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR)、高反式 SSBR 及各种新技术聚合物如在 SSBR 分子链上引入 1-丁烯结构单元等^[6]。总体来说, 改性 SSBR 有着广泛的发展前景。

国内研究 SSBR 的工作已大力开展^[7], 大连理工大学、复旦大学、北京化工大学、燕山石化公司研究院和兰化公司研究院等单位先后做了许多以有机锂为催化剂合成 SSBR 的研究工作。燕山石化公司与大连理工大学合作研究的万吨级锡偶联型 SSBR 生产技术现已实现工业化生产, 其产品 SBR2305 达到了国外同类产品的性能指标。

2 SSBR 的端基改性及其性能

2.1 端基偶联技术及性能

通常情况下, 抗湿滑性与滚动阻力可分别由硫化胶在 0 及 50℃(或 60℃)时的损耗因子 $\tan \delta$ 来表征^[8]。0℃时的 $\tan \delta$ 值越大, 抗湿滑性越好; 50℃时的 $\tan \delta$ 值越小, 滚动阻力越小。要使胶料获得良好的综合性能, 应尽量增大 0℃时的 $\tan \delta$ 值, 减小 50℃时的 $\tan \delta$ 值。各种橡胶 $\tan \delta$ 与温度的关系如图 1 所示。

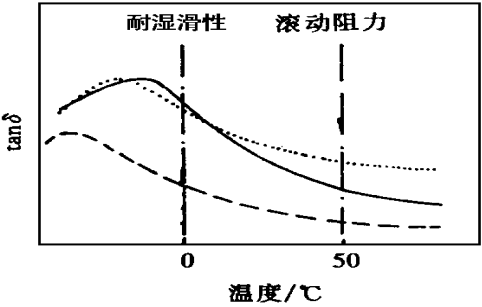


图 1 各种橡胶 $\tan \delta$ 与温度的关系
···ESBR; —中高乙烯基 SSBR; ---BR

从图 1 可以看出, SSBR 可使抗湿滑性与滚动阻力达到最佳平衡, 其在 0 ℃时的 $\tan \delta$ 值与 ESRB 持平, 在 50 ℃时的 $\tan \delta$ 值与 ESRB 相比大幅度降低。BR 在 50 ℃时的 $\tan \delta$ 值虽很低, 但其在 0 ℃时的 $\tan \delta$ 值亦低, 无法使这两种性能达到综合平衡。锡偶联型 SSBR 在原 SSBR 的基础上使各项性能得到进一步提高 (见表 2)。

从表 2 可以看出, 锡偶联型 SSBR 在所有

对比指标上都优于 ESRB, 尤其是 60 ℃时的 $\tan \delta$ 值小, 而抗湿滑指数大, 从而使锡偶联型 SSBR 具有小的滚动阻力和高的抗湿滑性; 锡偶联型 SSBR 胶料门尼粘度较低, 易于加工, 耐磨性好, 强度性能优异。

SSBR 的合成属阴离子活性聚合, 端基可以靠加入苯乙烯或丁二烯的先后顺序加以控制。根据偶联剂的不同, 可以有多种不同的改性 SSBR^[9], 各种改性 SSBR 的性能对比如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 偶联效果最好的是 SnCl_4 , 而用丁二烯封端时胶料的强度及滞后性能又优于用苯乙烯封端的胶料。另外, 偶联效率也会对硫化胶的粘弹性能和物理性能产生影响。随着偶联效率的提高, SSBR 中偶联部分的质量分数增大, 50 ℃时的 $\tan \delta$ 值降低, 拉伸强度变大, 而对 0 ℃时的 $\tan \delta$ 值无影响。偶联效率、锡-丁二烯链端、锡-苯乙烯链端对 50 ℃时 $\tan \delta$ 及常温下拉伸强度的综合影响见图 2 和 3。

表 2 锡偶联型 SSBR 硫化胶与其它橡胶硫化胶性能的比较

性 能	ESBR	未偶联 SSBR	锡偶联 SSBR
门尼粘度 ML(1+4)			
100 ℃	72	87	65
拉伸强度/MPa	23.0	20.1	23.5
100%定伸应力/MPa	3.8	3.9	4.1
$\tan \delta$ (60 ℃)	0.185	0.140	0.102
抗湿滑性指数	100	103	104
耐磨性指数	100	95	115

注: 基本配方: 橡胶 100; 高耐磨炭黑 50; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 防老剂 4010NA 1; 促进剂 2.6; 硫黄 1.5。硫化条件为 145 ℃× 20 min。

表 3 各种改性 SSBR 的性能对比

性 能	偶 联 剂						SBR1500 *
	无	二乙烯基苯	己二酸二乙酯	SiCl ₄	SnCl ₄ (Sn-BD)	SnCl ₄ (Sn-ST)	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]							
生胶	54	51	47	57	57	56	53
硫化胶	93	70	74	89	76	78	70
拉伸强度/MPa	22.3	22.5	21.6	23.5	25.0	23.8	27.0
扯断伸长率/%	400	400	410	400	400	400	490
tan δ							
50℃	0.121	0.125	0.126	0.126	0.096	0.105	0.157
0℃	0.235	0.241	0.237	0.240	0.239	0.238	0.234

注: 基本配方: 橡胶 100; 高耐磨炭黑 50; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 防老剂 1.8; 促进剂 1.8; 硫黄 1.5。硫化条件为 145 ℃× 20 min。*用以与偶联型 SSBR 做比较。

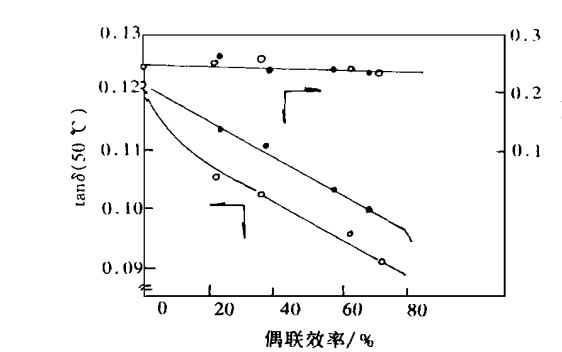


图 2 偶联效率对 $\tan \delta$ 的影响
○—锡-丁二烯链键; ●—锡-苯乙烯链键

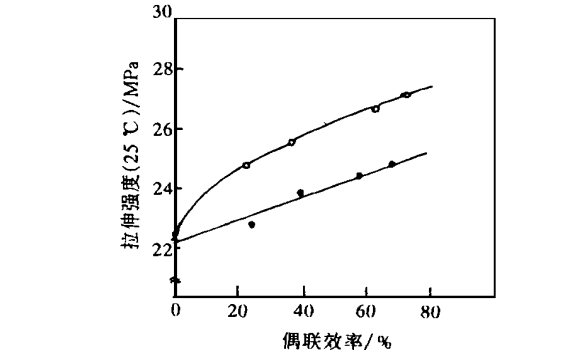


图 3 偶联效率对拉伸强度的影响
注同图 2

2.2 偶联端基与炭黑的相互作用

硫化胶的 LCEC 值指的是单位体积硫化胶中聚合物长链末端浓度的标准化值。长链末端的内摩擦产生内耗,是滞后及生热的重要因素,所以应尽量使 LCEC 值减小,以达到降低滞后的目的。锡偶联型 SSBR 在混炼过程中,大分子末端 Sn—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,促进了炭黑的高细分散,并使聚合体自由链末端(LCEC 值)减少。也就是说,炭黑把自由链末端“固化”起来,从而减少了内摩擦作用,降低了生热。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,使炭黑聚集体因破碎和重新键合所产生的滞后损失减小。

炭黑表面存在着羟基、醌基、酯基、羧基、醚等各种官能基团,研究结果表明,锡偶联型 SSBR 与炭黑表面官能基中醌基的反应性最高。

3 SSBR 分子结构与性能的关系

3.1 苯乙烯和乙烯基的质量分数

苯乙烯与丁二烯段的 1,2-结构(乙烯基)同在大分子链上形成侧基(均为不饱和侧基),它们对性能的影响具有某些相关性,因此,可以把二者结合起来研究。

苯乙烯和乙烯基质量分数的增大,都可使生胶的玻璃化转变温度(T_g)提高,湿牵引力增大,耐老化性能变好,但使胶料回弹性、耐磨性下降^[10]。锡偶联型 SSBR 中苯乙烯质量分数、丁二烯部分的乙烯基质量分数与胶料湿滑特性、滚动阻力、拉伸强度的关系如图 4~6 所示。

从图 4~6 可以看出,随着苯乙烯质量分数的增大,滚动阻力(50℃时的 $\tan \delta$ 值)、抗湿滑

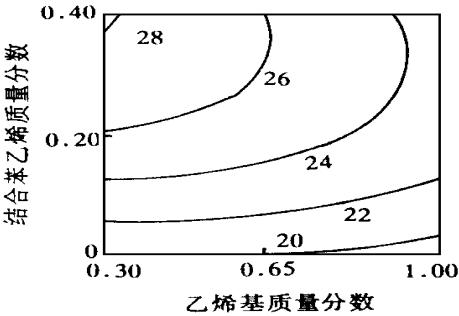


图 4 乙烯基和苯乙烯质量分数对拉伸强度的影响

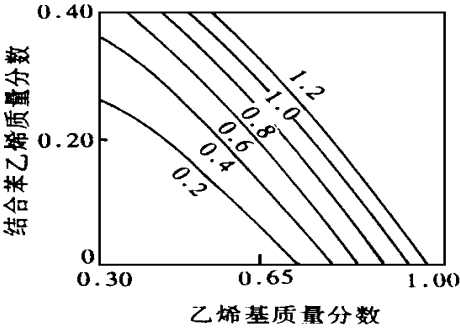


图 5 乙烯基和苯乙烯质量分数对 0℃时的 $\tan \delta$ 值的影响

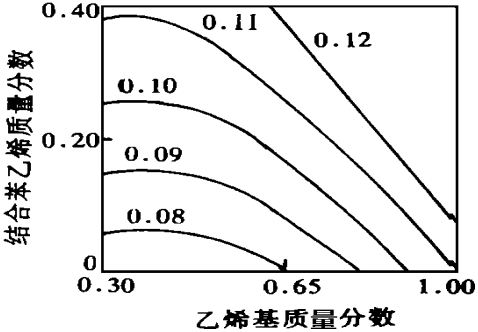


图 6 乙烯基和苯乙烯质量分数对 50℃时的 $\tan \delta$ 值的影响

性(0℃时的 $\tan \delta$ 值)及拉伸强度均呈提高趋势;随着乙烯基质量分数的增大,滚动阻力与抗湿滑性提高,拉伸强度稍有提高。为使这 3 种性能得以平衡,苯乙烯质量分数最好控制在 0.10~0.30 范围内,乙烯基质量分数控制在 0.40~0.80 范围内。

3.2 顺、反式-1,4-结构质量分数

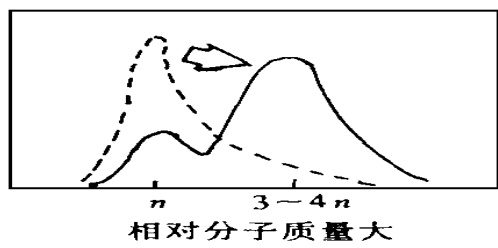
SSBR 中丁二烯链段的顺式-1,4-结构质量分数增大,可使高聚物的 T_g 下降,耐磨、冲击弹性、耐低温、耐热性能提高,永久变形降低。相反,若反式-1,4-结构质量分数增大,则大分子柔顺性下降,冲击弹性、耐磨性下降。由于结晶的存在,硫化胶强度提高。另据报道,乙烯基质量分数越大,胶料的 t_{90} 越长,抗硫化返原性越好。这种现象主要是由于乙烯基质量分数的增大使大分子主链不饱和程度提高,硫化活性减小造成的。苯乙烯质量分数由于不影响主链不饱和程度,因而不影响焦烧时间及抗硫化返原程度。

3.3 相对分子质量及相对分子质量分布

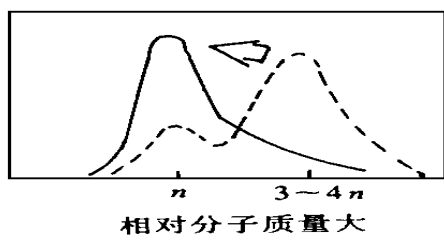
SSBR 的相对分子质量为 200 000 左右,与

普通橡胶一样,随着相对分子质量的增大,SS-BR 硫化胶的性能如拉伸强度、定伸应力、弹性、耐磨性均有所改善,但加工性能变差,挤出性能和焦烧安全性降低。

SSBR 的相对分子质量分布窄,其分布指数一般为 1.5 左右。用 SnCl_4 偶联后相对分子质量呈双峰分布,塑炼后 $\text{Sn}-\text{C}$ 键断裂,相对分子质量又回到未偶联时的单峰分布(见图 7)。



(a) 偶联



(b) 塑炼(混炼时)

图 7 由偶联及塑炼引起的相对分子质量分布变化
 n 表示聚合度

若减少低相对分子质量部分,有利于提高硫化胶的拉伸强度、耐磨性、回弹性以及充油充炭黑的能力。相对分子质量小于 100 000 的低相对分子质量级分越少,则 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值越低。

4 SSBR 的应用

SSBR 是综合性能介于 ESRB 和 BR 之间的一种通用 SR。在实际使用中,与 ESRB 相比,它具有耐磨耗、耐屈挠、耐低温、生热低、滚动阻力小等优点;与 BR 相比,它具有生胶不冷流,混炼胶挺性好,硫化胶拉伸强度高、抗撕裂、抗湿滑等优点。在加工工艺性能方面,SSBR 混炼胶收缩小,挤出物表面光滑,模压流动性

好,硫化胶花纹清晰且色彩鲜明,可大量用于轮胎胎面胶、制鞋工业及其它橡胶工业制品。SS-BR 的生产成本略高于 ESRB,但其性能要比 ESRB 优越得多,因此从性能价格比来看,SS-BR 比 ESRB 有更大的优势,这促使 SSBR 得到迅速发展。目前,日本 SSBR 的年消耗量已达 7 万 t(约占 SBR 总消耗量的 1/3),其中 60% 用于制造轮胎,10% 用于制鞋工业,30% 用于生产其它橡胶工业制品。国内 SSBR 的主要市场是轮胎和制鞋工业,预计到 2000 年,胶鞋行业对 SSBR 的年需求量将达 2 万~2.5 万 t,轮胎行业将达 6.5 万 t^[11]。欧洲轮胎胎面胶用橡胶和填充剂走过这样一条路线:ESBR+炭黑→ESBR+白炭黑→SSBR+炭黑→SSBR+白炭黑。可以看出,在欧洲轮胎胎面胶中,SSBR 大量替代了 ESRB,而白炭黑大量替代了炭黑。SSBR 根据不同的使用条件,可单用,也可并用。

北京化工大学、北京橡胶工业研究设计院、北京化工研究院等单位先后对不同 SSBR 的性能进行了研究,结果表明,锡偶联型 SSBR 是集较佳的静态性能、优异的动态性能,以及令人满意的低能和低能耗性能为一体的新型胎面材料^[13~17]。

为进一步降低胎面胶的滚动阻力,大多数轮胎生产厂家应用了无定形沉淀法白炭黑,现已成功地将高分散性沉淀法白炭黑、硅烷偶联剂和 SSBR 一起用于轮胎胎面胶,获得了低的滚动阻力和高的抗湿滑性能及耐磨性能。研究表明,高分散性沉淀法白炭黑和偶联剂一起使用是 SSBR 用补强填充剂的最佳配合^[18]。

不同研究者根据不同的性能要求,对 SS-BR 与其它橡胶并用后的性能做了深入研究,SSBR/ESBR,SSBR/BR 等并用体系根据两种不同橡胶的特点,可以相互取长补短,达到理想的并用效果,这些并用体系均可用于轮胎胎面胶^[19~22]。SSBR 与 NR 的并用非常普遍,但不同研究者因使用目的不同而选择了不同的配合体系^[23,24]。Ohgama T 等用不同 SSBR 与 NR 并用来研究其动态性能,SSBR/NR 并用比为 40/60,他们认为,两种橡胶的相容性越好,则其并用体系的动态性能越好^[25]。

参考文献

1 Manley K, Barry M. Benefits of solution polymerized SBR. In: Alan Baker. Tire Technology International. Dorking, UK & International Press, 1998. 78~82

2 Sung W H, Dean A B. Evaluation of various SBR in tread compounds. In: the Rubber Division, American Chemical Society 135th Meeting, Mexico City, May 19~22, 1990. No. 15

3 辛振祥, 郭守学. 橡胶配合加工技术讲座 第 2 讲 丁苯橡胶(SBR)(续完). 橡胶工业, 1997, 44(10): 633~635

4 陈士朝. 溶聚丁苯橡胶的性能研究. 合成橡胶工业, 1997, 20(1): 6~9

5 罗志河. 关于发展溶聚丁苯橡胶的探讨. 合成橡胶工业, 1988, 11(3): 191~195

6 服部岩和. 溶液聚合丁苯橡胶. 日本ゴム协会誌, 1993, 66(8): 605~611

7 张兴英 金关泰. 节能型溶聚丁苯橡胶的合成 I. 共聚物组成、序列分布、微观结构及分子量分布. 合成橡胶工业, 1991, 14(6): 391~394

8 Tsutsumi F. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compounds. Rubber Chemistry and Technology, 1989, 63(1): 8~21

9 李 扬, 张淑芬, 刘 青, 等. 我国锂系聚合物发展的前景展望. 合成橡胶工业, 1995, 18(5): 266~270

10 Brantley H L. Improved tire performance with solution SBR type polymers. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1987, 40(2): 122~125

11 Fumitoshi Suzuki. Rubber for low rolling resistance. In: Alan Baker. Tire Technology International. Dorking, UK & International Press, 1997. 87~90

12 John T B. 现代白炭黑轮胎配方技术的进展. 安方云译. 橡胶参考资料, 1998, 28(1): 1~8

13 赵素合, 张兴英, 严荣华. 胎面材料锡偶联型溶聚丁苯橡胶的研究. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 212~215

14 赵素合, 张兴英, 金关泰. 锡偶联型溶聚丁苯胶性能评价. 弹性体, 1995, 5(3): 25~28

15 梁源修. 发展溶聚丁苯橡胶议. 合成橡胶工业, 1989, 12(6): 359~360

16 林裔珍, 陈鼎希, 李书琴, 等. 溶聚丁苯橡胶在轮胎中的应用研究. 轮胎工业, 1998, 18(9): 535~538

17 鲍爱华. 八十年代世界橡胶市场供需动向和技术开发重点. 合成橡胶工业, 1987, 10(1): 50~56

18 Hensel M, Menting K H, Umland H, *et al.* Green tire additives in an S-SBR-Silica-PC tread compound. In: Alan Baker. Tire Technology International Dorking, UK & International Press, 1997. 124~127

19 李鹤松, 王剑波, 张建军, 等. 国产溶聚丁苯橡胶在轿车轮胎胎冠中的应用. 轮胎工业, 1998, 18(9): 543~544

20 Stamhnis J E, Groenewoud W M, Raadsen J. Two type of S-SBR blends for tire tread application. Plastics and Rubber Processing and Application, 1989, 11(2): 93~98

21 Patterson W J, Wang Mengjiao, Mahmud K. Carbon-silica dual-phase filler——a new-generation reinforcing agent. In: Alan Baker. Tire Technology International. Dorking, UK & International Press, 1998. 33~40

22 Bartels H, Hensel M, Menting K H, *et al.* Additives for improving visco-elastic properties of silica tires. In: Alan Baker. Tire Technology International Dorking, UK & International Press, 1996. 54~56

23 侯金香, 梁爱民, 林裔珍, 等. 国产溶聚丁苯橡胶(SSBR)的性能及应用. 弹性体, 1997, 7(4): 49~55

24 梁 俐. 天然橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面载重轮胎的研制. 橡胶工业, 1991, 38(5): 273~278

25 Ohgama T, Veda A. Vibration isolation characteristics, fatigue properties of chemically modified solution polymerized rubber blended with NR. Rubber World 1992, 205(3): 22~26

收稿日期 1999-01-18