

锡偶联型集成橡胶 S-SIBR 的合成 表征与性能的研究

严自力, 金关泰, 杨性坤, 王 新, 张兴英, 赵素合

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以正丁基锂为引发剂、四氯化锡为偶联剂合成出了锡偶联型 S-SIBR(溶液苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物), 用 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC 及 DSC 等方法对共聚物微观结构、序列分布及相对分子质量分布等进行了表征分析, 证明了聚合产物具有锡偶联结构, 苯乙烯单元在聚合物链上呈无规分布。物理性能、疲劳性能及动态力学性能测试结果表明, S-SIBR 物理性能满足胎面胶的基本要求, 并且疲劳性能良好、滚动阻力低、抗湿滑性好。

关键词: 集成橡胶; 锡偶联型; S-SIBR; SBR

中图分类号: TQ333.99

文献标识码: A

文章编号: 1000-890X(2000)11-0662-05

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, 对通用橡胶(如 NR, BR 和 SBR)的研究表明, 以上 3 项性能之间存在明显的矛盾。为调和这组矛盾, 目前普遍采用的橡胶共混工艺虽简便易行, 但它只能达到宏观均相, 微观上存在着严重的相分离, 因而限制了橡胶整体性能的提高。用分子设计技术研制的新型橡胶则可使橡胶相态分布高度均一, 为生产高性能轮胎指出了另一条途径^[1]。S-SIBR(溶液苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物)的研究就是基于分子设计的思想而进行的^[2]。国外在这方面的研究只有 10 多年的历史, 国内在这方面的研究尚未见报道。

本工作采用先聚合后偶联的两步法合成了锡偶联型集成橡胶 S-SIBR, 并考察了其结构与性能。

1 实验

1.1 原材料及预处理

苯乙烯, 分析纯, 天津天泰化学试剂厂产品(用前先经氯化钙存在下的减压蒸馏); 异戊二烯, 聚合级, 吉林化工研究院产品(用前先经氢

化钙存在下的常压蒸馏); 丁二烯, 聚合级, 北京燕山石化公司橡胶厂产品; 正丁基锂, 自制^[3]; 极性添加剂, 分析纯, 用前精馏; 环己烷, 工业级, 北京第二化工厂产品(用前先经氯化钙除水, 再于氯化钙存在条件下常压蒸馏, 最后用钠丝干燥); 四氯化锡, 分析纯, 用处理好的环己烷配成溶液保存待用。

1.2 试样合成

聚合反应在容积为 2 L 的聚合釜中进行, 加料前高纯氮置换数次并用活性种泡釜。在丁二烯吸收瓶中加入定量的环己烷, 于冰水浴中吸收丁二烯, 然后依次加入苯乙烯、异戊二烯和单一的路易斯碱或北京化工大学的专利技术——二元调节体系^[4]并混匀, 用化学净化法^[5]消除体系中的杂质后将料液导入釜中, 温度恒定后加入定量的引发剂进行聚合, 待单体反应完全后加入四氯化锡进行偶联, 对产物进行经典的胶样处理。

1.3 测试仪器

核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$), 型号 AC-80, 测定频率 80 Hz, BRUKER 公司产品; 凝胶渗透色谱仪(GPC), 型号 150C, 美国 WATERS 公司产品; 差示扫描量热仪(DSC), 型号 OSC-2C, PERKIN-ELMER 公司产品; 疲劳试验机, 型号 YS-25, 上海橡胶机械制造厂产品; 动态粘弹谱

作者简介: 严自力(1973-)男, 湖北汉川人, 总后军需装备研究所助理工程师, 硕士, 现主要进行鞋材的开发与研究。

仪, 型号 DDV-II-EA, 日本 TOVO-BALOWIN 公司产品。

1.4 分析与表征

微观结构用核磁共振仪测定, 氘代氯仿为溶剂, 微观结构分析方法见文献[6]; 相对分子质量及其分布用凝胶渗透色谱仪测定; 偶联效率(η_c)的计算采用 Heller 的方法^[7]进行, 偶联度 F_c 用偶联产物的支化度表示; DSC 测试采用差示扫描量热仪; 物理性能均采用橡胶工业常规测试方法进行; 定负荷压缩疲劳温升用定负荷压缩疲劳试验机测定; 动态力学性能测试用自动动态粘弹谱仪进行。

1.5 胶料配方及混炼条件

胶料基本配方: S-SIBR 100; 硬脂酸 2.0; 氧化锌 4.0; 防老剂 RD 1.4; 防老剂 4010 1.0; 石蜡 1.0; 促进剂 CZ 1.0; 促进剂 TMTD 0.2; 硫黄 1.8; 炭黑 N234 50; 液体古马隆 5。

混炼条件: 辊温 40~60℃; 辊距 0.5~1 mm。

2 结果与讨论

2.1 S-SIBR 的结构表征

锡偶联型 S-SIBR 是采用先聚合后偶联的工艺制备的。分别对偶联前后产物进行 GPC 分析, 分析结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 偶联前产物的 GPC 谱图对称, 相对分子质量分布窄, 具有典型的活性阴离子聚合的特征; 而偶联后产物的相对分子质量分布加宽, 且相对分子质量明显增大, GPC 谱图呈双峰, 这些现象表明, 产物部分发生了锡偶联。

表 1 示出了一系列锡偶联 S-SIBR 偶联前后产物的数均相对分子质量和相对分子质量分布数据。

由表 1 可见, 在本试验条件下, 偶联效率 η_c 可高于 80%, 偶联度 F_c 在 2~3 之间。

对 SBR 的研究^[8]表明, 为了使胶料具有良好的综合性能, 橡胶中应尽量避免苯乙烯均聚段的形成, S-SIBR 也是如此。无规聚苯乙烯和嵌段聚苯乙烯在 ¹H-NMR 谱图上的峰位、峰形

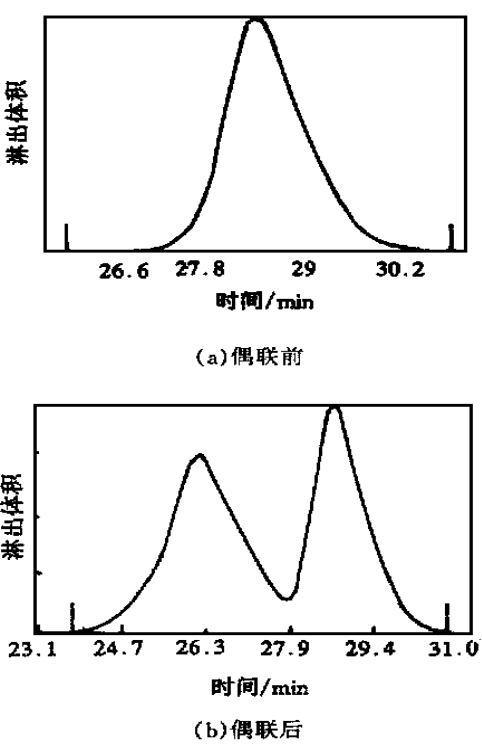


图 1 偶联前后 S-SIBR 的 GPC 谱图对比

表 1 偶联前后 S-SIBR 的数均相对分子质量、相对分子质量分布及偶联效率

编号	偶联前 S-SIBR		偶联后 S-SIBR		$\eta_c / \%$	F_c
	$M_n \times 10^{-4}$	M_w / M_n	$M_n \times 10^{-4}$	M_w / M_n		
1	5.0	1.11	8.7	1.31	64	2.7
2	5.3	1.10	10.2	1.45	76	2.7
3	9.5	1.05	20.0	1.28	94	2.2
4	10.7	1.07	22.0	1.38	84	2.7
5	5.1	1.10	9.5	1.30	64	2.6
6	6.3	1.11	11.6	1.30	83	2.3

是不相同的。无规聚苯乙烯的苯环峰只在 7.14 处出峰, 8~10 个苯乙烯链节连续排列时形成聚苯乙烯微嵌段, 其苯环峰出现裂分, 邻位 2 个氢在 6.5 处出峰, 而间、对位的 3 个氢在 7.0 处出峰。

图 2 是偶联星形 S-SIBR 的核磁谱图。

图 2 表明该产物中没有聚苯乙烯微嵌段, 即苯乙烯单元在聚合物链上呈无规分布。此外, 对产物进行 DSC 测试后发现, 它只有一个玻璃化转变温度(见图 3), 为 -36℃, 也表明产物中没有苯乙烯均聚段。

2.2 S-SIBR 的物理性能及动态疲劳性能

应用于胎面胶的 S-SIBR 必须有较好的物

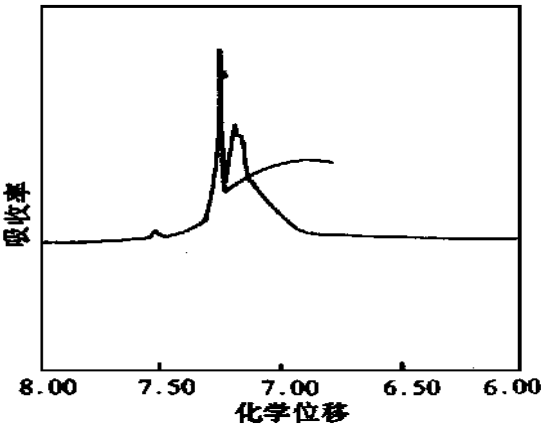


图 2 锡偶联型 S-SIBR 的¹H-NMR 谱图

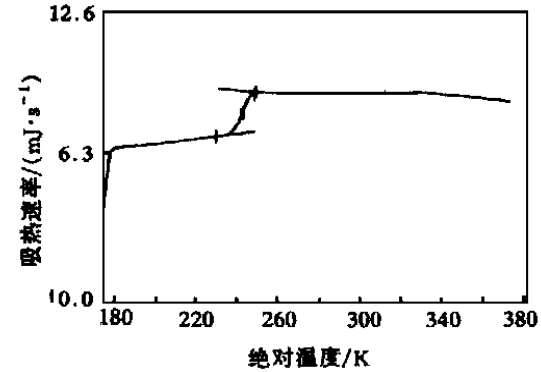


图 3 锡偶联型 S-SIBR 的 DSC 曲线

理性能, 对其疲劳性能也有较高的要求。锡偶联型 S-SIBR 与 SBR 的物理性能和疲劳性能比较如表 2 所示。

由不同橡胶对比发现, 锡偶联型 S-SIBR 与 S-SBR 和 E-SBR 的物理性能基本相当, 可以认为它能够满足胎面胶对橡胶的基本要求; 疲劳性能测试结果表明, 锡偶联型 S-SIBR 的阿克隆磨耗、压缩表面温升和压缩永久变形均小于锡偶联型 SBR, 这表明锡偶联型 S-SIBR 具有更好的耐磨性, 弹性形变中的滞后小, 其低的表面温升预示着滚动阻力性能较好。

2.3 动态力学性能

除了耐磨性以外, 胎面用胶更主要的两项性能指标是滚动阻力和抗湿滑性。有关资料^[1]表明, 如果轿车轮胎滚动阻力降低 5%~7%, 可节约燃料 1%; 载重轮胎滚动阻力降低 2%~4%, 可节约燃料 1%。

同时为了保证行车的安全性, 还要求轮胎有较好的抗湿滑性。橡胶动态粘弹谱则同时与这两项指标相关联, 在标准 $\tan \delta$ 温度曲线上, 50℃左右的平坦区域内 $\tan \delta$ 的大小反映了橡胶的滚动阻力, $\tan \delta$ 愈小, 滚动阻力愈小; 0℃附近的 $\tan \delta$ 与停车距离相关, 它反映了橡胶的

表 2 不同橡胶物理性能及疲劳性能的对比

项 目	锡偶联 S-SIBR				S-SBR1 ¹⁾	S-SBR2 ²⁾	E-SBR ³⁾
	SIBR-1	SIBR-2	SIBR-3	SIBR-4			
橡胶组成与结构							
η_r / %	—	94	47	84	40	45	—
苯乙烯质量分数	0. 202	0. 206	0. 172	0. 239	0. 310	0. 240	0. 230
1, 2- PB/ PB ⁴⁾ 质量比	0. 247	0. 211	0. 225	0. 243	0. 325	0. 39	0. 150
3, 4- PI/ PI ⁵⁾ 质量比	0. 435	0. 371	0. 323	0. 438	—	—	—
物理性能							
邵尔 A 型硬度/ 度	68	70	70	69	74	74	64
300%定伸应力/ MPa	12. 3	15. 8	13. 6	13. 5	13. 1	12. 3	10. 6
拉伸强度/ MPa	20. 4	19. 2	19. 4	18. 4	22. 2	22. 0	25. 4
扯断伸长率/ %	446	352	456	422	480	460	618
撕裂强度/ (kN ° m ⁻¹)	53. 2	45. 3	37. 8	48. 9	50. 5	49. 5	60
扯断永久变形/ %	12	8	8	8	12	12	14
疲劳性能							
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 124	0. 142	0. 131	0. 135	0. 159	0. 192	—
表面温升/ °C	18	20	20	20	22	20. 5	26
压缩永久变形/ %	1. 61	2. 34	2. 12	1. 36	3. 0	2. 8	—

注: 1) 燕化产品, 牌号 S-SBR 2305; 2) 日本合成橡胶公司产品, 牌号 S-SBR SL552(锡偶联型 SBR); 3) 吉林化学工业公司产品, 牌号 SBR-1500; 4) 聚丁二烯链段; 5) 聚异戊二烯链段。

抗湿滑性。

图 4 是锡偶联 S-SIBR 和国内外锡偶联 S-SBR 的 $\tan \delta$ 温度曲线, 表 3 所示为锡偶联 S-SIBR、国内外 SIBR 和 SBR 在 0 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan \delta$ 值。

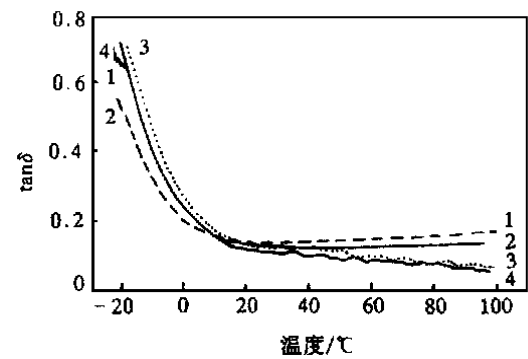


图 4 锡偶联 S-SIBR 和锡偶联 S-SBR 的 $\tan \delta$ 温度曲线

1—S-SBR 2305; 2—S-SBR SL552; 3—SIBR-5; 4—SIBR-4

表 3 SIBR 及 SBR 的动态力学性能对比

项 目	锡偶联 S-SIBR			国内外品种			
	SIBR-1	SIBR-4	SIBR-5	SIBR ¹⁾	SIBR ²⁾	S-SBR ³⁾	E-SBR ⁴⁾
$\eta, \%$	—	84	95	—	—	—	—
苯乙烯质量分数	0.202	0.239	0.210	0.226	—	0.225	0.235
1, 2-PB/ PB 质量比	0.247	0.243	0.258	0.197	—	0.455	0.150
3, 4-PI/ PI 质量比	0.435	0.438	0.435	0.294	—	—	—
$\tan \delta$							
0 $^{\circ}\text{C}$	0.242	0.268	0.269	0.275	0.231	0.23	0.167
60 $^{\circ}\text{C}$	0.089	0.082	0.095	0.098	0.111	0.12	0.149

注: 1) 本课题合成的星形无规 S-SIBR; 2) 美国固特异公司的专利(US 5 239 009) 产品; 3) 日本合成橡胶公司产品, 牌号 SL 557(锡偶联 SBR); 4) 吉林化学工业公司产品, 牌号 SBR-1500。

自由末端浓度, 因而减小了滚动阻力, 对应于较低的 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan \delta$ 值, 且锡偶联 S-SIBR 的偶联效率(大于 80%)高于锡偶联 SBR(一般在 40%~70%), 因而其滚动阻力性能优于锡偶联 SBR。橡胶抗湿滑性可以很方便地通过侧基种类和含量来调节, 在获得同样抗湿滑性水平时, 在苯乙烯含量相同的情况下 SIBR 中 1, 2-PB/ PB 和 3, 4-PI/ PI 质量比均低于 SBR 中 1, 2-PB/ PB 质量比。

3 结论

采用先聚合后偶联的两步法合成了锡偶联型 S-SIBR, 分析测试表明了产物的部分锡偶联

由图 4 可见, 与锡偶联 S-SBR 相比, 本工作合成的锡偶联 S-SIBR 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan \delta$ 值略高, 而 60 $^{\circ}\text{C}$ 下 $\tan \delta$ 值明显较低, 表明其抗湿滑性好且滚动阻力大大改善。表 3 中数据也表明, 与 S-SBR 和 E-SBR 相比, 锡偶联 S-SIBR 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan \delta$ 值明显较高且 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan \delta$ 值明显较低; 与国内外 SIBR 相比, 其 0 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值均较接近。所有数据表明锡偶联 S-SIBR 动态力学性能优于 SBR。

对于以上结果可以从其结构进行分析。影响橡胶制品滚动阻力性能的结构因素主要有以下 3 点^[9]: ①硫化胶大分子自由末端的数量; ②分子中是否含有大的侧基(如苯环)及其数量; ③分子中较小的侧基种类及其数量。其影响的大小顺序为①>②>③。锡偶联 S-SIBR 引入了碳-锡键, 它在加工过程中断裂而生成的碳自由基有利于炭黑的分散^[10], 降低了橡胶中长链

结构及苯乙烯单元在分子链上呈无规分布, 偶联效率可高于 80%。

性能测试表明其物理性能与国内外锡偶联 SBR 相近, 符合胎面胶的基本要求, 疲劳性能和动态力学性能明显优于后者, 具有抗湿滑性好、滚动阻力小等优点, 是较理想的胎面材料。致谢: 本科生高贺阳参与了部分工作, 在此表示感谢!

参考文献:

[1] 陈士朝. 轮胎性能的发展和要求[J]. 橡胶工业, 1997, 44 (1): 45-47.
[2] Nordsiek K H, Marl. The “integral rubber” concept——an approach to an ideal tire rubber[J]. Kautsch. Gummi. Kun-

stst., 1985, 38(3): 178.

- [3] 金关泰, 姚 薇. 乙醚调节聚丁二烯微观结构的研究[J], 石油化工, 1987(9): 625.
- [4] 金关泰, 杨大川, 曹建平. 控制丁二烯均聚物和共聚物中乙烯基含量的方法[P]. 中国, 发明专利, ZL921148003. 1997-07-30.
- [5] 金关泰, 董汝秀, 徐瑞清. 关于阴离子聚合反中原料净化的控制问题[J]. 化工技术, 1983(1): 3.
- [6] 张 华. 星型引发剂一步法合成安全节能型SIBR的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 1997.
- [7] Heller J, Schimscheimer J F, Asternak R A P, *et al* Synthesis of 4-vinylbiphenylisoprene block copolymers and their char-

acterization by gel-permeation chromatography[J]. J. Polymer Science: A-1, 1969, 7(1): 78-83.

- [8] Day G, Futamura S. A comparison of styrene and vinyl butadiene in tire tread[J]. Kautsch. Gummi. Kaustst., 1987, 40(1): 39.
- [9] 颜鸿斌. 星型多官能团有机锂引发剂及星型低顺式聚丁二烯橡胶的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 1998.
- [10] Tsutsumi F, Sakakibara M, Oshima N. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63(1): 8.

收稿日期: 2000-06-29

2001 年《弹性体》征订启事

《弹性体》是国内外公开发行的弹性体行业技术期刊, 中国期刊网全文收录期刊, 已被 CA, EI, SCI 等国际学术界公认的权威检索期刊刊载。由中国石油天然气总公司主管, 全国合成橡胶信息总站主办, 中油吉林石化公司研究院出版, 国内外公开发行。该刊以理论性、实用性与信息性为特色, 主要报道合成橡胶(通用胶和特种胶)、胶乳、天然橡胶及其改性、塑料橡胶共混改性与高分子合金材料的科研、生产和加工应用技术。刊登有关弹性体工业的技术开发、技术改造、技术进展、技术经济评价等方面的专论、综述、预测, 以及讲座、外商技术座谈和出国考察报告等。该刊技术含量高、信息量大, 适用性强, 发行覆盖面广, 遍及全国 30 个省、市、自治区。

该刊常年开展广告业务, 进行厂家介绍和产品宣传, 欢迎广为利用。凡 2001 年订购该刊 10 份以上者, 当年享受该刊刊登 1/2 版文字广告的優惠待遇。该刊为双月刊, 国际标准刊号为 ISSN 1005-3174, 国内统一刊号为 CN 22-1229/TQ, 邮发代号为 12-110, 全国各地邮局均可订阅。每期订价 10 元, 全年 60 元。该刊邮发与自办发行相结合, 需订阅者可到邮局订阅或直接与编辑部联系, 汇款由银行、邮局汇来均可。

通过银行汇款: 中国工商银行吉林市分行

吉化办事处; 帐号: 11802490350857。

编辑部地址: 吉林省吉林市遵义东路 27 号
邮编: 132021

电话: (0432)3973377

传真: (0432)3977797

2001 年《化工科技》征订启事

《化工科技》是国家级技术类期刊, 主要报道全国化工领域重大科研成果和技术改造成果。重点报道化工企业急需的易于工业化的科研成果和对生产具有普遍指导意义的技术改造成果, 对国家、省、市级的自然科学基金项目、国家教委博士后基金资助项目和各种科技攻关项目以及各种获奖项目优先报道。《化工科技》还将以较大篇幅发布化工产品、化工设备、化工仪表、技术转让和人才供求广告。《化工科技》在国内外影响很大, 现已被美国《化学文摘》等 10 多种国内外大型检索性期刊所收录, 并为因特网首选的中国化工类上网期刊。欢迎订阅, 欢迎投稿, 欢迎发布广告。该刊为双月刊, 全年订价 80 元, 可随时通过编辑部或在当地邮局订阅。

联系地址: 吉林省吉林市遵义东路 27 号
邮编: 132021

电话: (0432)3973377

传真: (0432)3977065

电子信箱: hgkjc@990.net