

# 星形溶聚丁苯橡胶/异戊橡胶并用胶的结构和性能

姚 骞<sup>1</sup>, 赵素合<sup>1,2\*</sup>, 陈益艺<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体材料研究中心, 北京 100029; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 研究炭黑补强的自制星形溶聚丁苯橡胶(S-SSBR)/异戊橡胶(IR)并用胶并用比对胶料各项性能的影响。结果表明: S-SSBR与IR具有一定的相容性, IR可以改善S-SSBR的加工流动性能, 增大胶料的硫化速率, 改善S-SSBR的低温性能; 随IR用量的增大, 硫化胶的硬度和压缩生热降低, 阿克隆磨耗量和拉断永久变形逐渐增大。磨耗形貌和物理性能的变化表明, 当IR用量超过40份时, 发生S-SSBR与IR的相转变; S-SSBR为连续相时, 随着IR用量的增大, 硫化胶的抗湿滑性能降低, 滚动阻力变化不大。S-SSBR/IR并用比为80/20时, 并用胶具有较优的综合性能。

**关键词:** 星形溶聚丁苯橡胶; 异戊橡胶; 加工性能; 滚动阻力; 抗湿滑性能

**中图分类号:** TQ333.1/.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)05-0261-05

汽车工业的发展对轮胎性能的要求越来越高, 具备安全、低滚动阻力、长寿命的高性能“绿色轮胎”研发工作日益紧迫。胎面胶是轮胎的主要部件, 研究高抓着、低生热、高耐磨胎面胶材料成为普遍关注的问题。

近年来许多研究者和公司采用分子设计的方法设计并制造出用于高性能轮胎胎面胶的新型合成胶种。如日本合成橡胶公司推出部分锡偶联的溶聚丁苯橡胶(SSBR), 由于部分分子链末端被锡原子偶联, 使可以自由移动的分子链末端减少, 显著减少了分子链末端由于布朗运动引起的内摩擦, 因此能降低生热, 减少滞后损失, 同时合理的结合苯乙烯和乙烯基含量还能保证橡胶的高抓着性能。张兴英等<sup>[1-2]</sup>采用自主研发的多官能团有机锂引发剂合成了分子链全部锡偶联的星形SSBR(S-SSBR), 通过对相对分子质量、结合苯乙烯及乙烯基含量等的调整, 使其性能优化, 采用该S-SSBR作为胎面胶制备的轿车轮胎具有燃油消耗低、刹车距离短和耐磨性能优良的特点<sup>[3]</sup>, 受到工厂的欢迎。然而, 由于S-SSBR的全偶联结构使其相对分子质量较大, 相对分子质量分布较窄, 流动性较差, 因此加工性能有待改善<sup>[4]</sup>。

异戊橡胶(IR)具有类似天然橡胶(NR)的结构, 具有相对分子质量大、弹性好、动态生热低、流动性好的特点, 可替代NR与丁苯橡胶或顺丁橡胶并用制备胎面胶, 从而满足高性能胎面胶的综合性能要求。目前, 国内外已有多家合成橡胶厂生产IR<sup>[5-6]</sup>, 用以弥补NR不足。同时, 开发IR新的应用也是目前的研究重点。

本工作研究S-SSBR/IR并用比对并用胶结构和性能的影响, 以期对IR和S-SSBR在绿色轮胎胎面胶中的应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

S-SSBR, 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]为108, 结合苯乙烯质量分数为0.248, 乙烯基质量分数为0.357, 数均相对分子质量为18.7万, 重均相对分子质量为35.4万, 中国石化北京燕山石油化工股份有限公司中试产品; IR-70, 门尼粘度为62, 数均相对分子质量为21.2万, 重均相对分子质量为58.5万, 青岛伊科思新材料股份有限公司产品; 炭黑N234, 卡博特化工(天津)有限公司产品。

### 1.2 试验配方

生胶 100 (S-SSBR/IR并用比为100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80和0/100的配方分别记为H0, H1, H2, H3, H4和H5), 炭黑N234 50, 氧化

**作者简介:** 姚骞(1989—), 男, 甘肃庆阳人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事绿色轮胎胎面胶的配方以及废旧胶粉的化学脱硫研究。

\*通信联系人

锌 4,硬脂酸 2,防老剂RD 1.5,硫黄 1.8,促进剂DM 1.2,促进剂D 0.6。

### 1.3 试样制备

将S-SSBR与IR在XK-160型开炼机(广东湛江橡塑机械厂产品)上混炼均匀后,加入30份炭黑,分散均匀后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂,分散均匀后加入剩余炭黑,随后加入硫黄,薄通出片,停放24 h后,测试硫化特性,随后在平板硫化机上硫化。

### 1.4 测试分析

(1)硫化特性。采用北京瑞达宇辰仪器有限公司生产的MR-C3型无转子硫化仪按照相应国家标准测定,硫化温度为150℃。

(2)热性能。采用Mettler-Toledo公司生产的差示扫描量热(DSC)STAR系统对硫化胶进行温度扫描,温度范围  $-100\sim+80$ ℃,升温速率  $10\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3)物理性能、阿克隆磨耗量和压缩生热性能分别采用美斯特工业系统(中国)有限公司生产的万能电子拉力机、江苏明珠试验机械有限公司生产的MZ-4061型阿克隆磨耗机和北京澳玛琪科技发展有限公司生产的YS-Ⅲ型压缩生热试验机按照相应国家标准测定。

(4)磨耗表面形貌。采用日本日立公司生产的S-4800型扫描电子显微镜(SEM)对磨耗条表面进行观察,试样表面喷金。

(5)动态力学性能。采用美国阿尔法科技有限公司生产的RPA2000型橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变( $\epsilon$ )扫描,测试条件为:应变  $0.28\%\sim44\%$ ,频率 10 Hz,温度 60℃。采用美国流变科学仪器有限公司生产的01-dB型动态力学分析仪对硫化胶进行温度扫描,测试条件为:温度  $-80\sim+20$ ℃,频率 10 Hz,应变 0.1%;温度  $30\sim80$ ℃,频率 10 Hz,应变 5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

S-SSBR/IR并用胶的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出,随着IR用量的增大, $M_L$ 和 $M_H$ 逐渐降低,表明混炼胶的流动性增强,硫化胶的硬度降低<sup>[7-8]</sup>,即IR用量的增大能够改善S-SSBR的加

表1 S-SSBR/IR并用胶的硫化特性

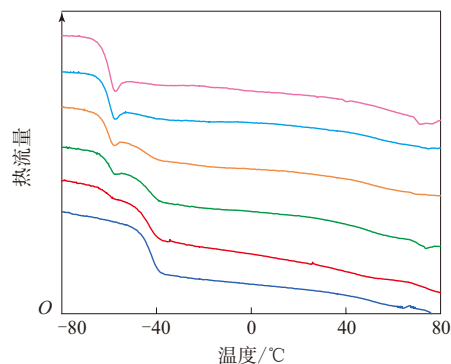
| 项 目                            | 配方编号 |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                | H0   | H1   | H2   | H3   | H4   | H5   |
| $M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$ | 14.2 | 13.5 | 12.3 | 10.5 | 8.2  | 6.5  |
| $M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$ | 49.5 | 47.7 | 45.5 | 45.2 | 45.3 | 43.0 |
| $t_{10}/\text{min}$            | 2.15 | 1.93 | 1.77 | 1.68 | 1.60 | 1.53 |
| $t_{90}/\text{min}$            | 9.47 | 7.30 | 6.72 | 5.27 | 4.53 | 4.47 |

工流动性和硫化胶的柔软性。

从表1还可以看出,随着IR用量的增大,胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 逐渐缩短,表明IR的加入对S-SSBR有促进硫化的效果。这是由于随着IR用量的增大,并用胶中双键含量增大,可产生硫化的活性点增多,因此硫化时间缩短,硫化速度加快。

### 2.2 热性能

S-SSBR/IR并用胶的DSC曲线如图1所示。



配方编号:—H0;—H1;—H2;—H3;—H4;—H5。

图1 S-SSBR/IR并用胶的DSC曲线

H0, H1, H2, H3, H4和H5配方硫化胶的玻璃化温度( $T_g$ )分别为 $-44.8$ ,  $-61.7$ 和 $-46.7$ ,  $-62.1$ 和 $-47.3$ ,  $-62.4$ 和 $-49.8$ ,  $-62.8$ ,  $-63.7$ ℃。可以看出,IR与S-SSBR并用时,硫化胶大多出现两个 $T_g$ ,表明并用胶为分相结构。随着IR用量的增大,S-SSBR的 $T_g$ 向低温方向移动,IR的 $T_g$ 向高温方向移动,表明S-SSBR与IR具有一定的相容性。

### 2.3 物理性能

S-SSBR/IR并用胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,随着IR用量的增大,硫化胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力和压缩生热呈降低趋势,拉断永久变形和阿克隆磨耗量增大。当S-SSBR/IR并用比不小于60/40时,试样的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度随着IR用量的增大逐渐减小;当S-SSBR/IR并用比小于60/40时,试样

| 项    目                     | 配方编号  |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | H0    | H1    | H2    | H3    | H4    | H5    |
| 邵尔A型硬度/度                   | 74    | 73    | 72    | 71    | 70    | 68    |
| 300%定伸应力/MPa               | 16.3  | 16.0  | 16.3  | 13.4  | 13.1  | 11.0  |
| 拉伸强度/MPa                   | 22.6  | 20.3  | 18.2  | 21.0  | 22.1  | 24.8  |
| 拉断伸长率/%                    | 382   | 372   | 360   | 422   | 453   | 545   |
| 拉断永久变形/%                   | 8     | 10    | 12    | 14    | 16    | 26    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 35    | 34    | 32    | 36    | 39    | 81    |
| 压缩温升/℃                     | 35.4  | 34.9  | 34.6  | 33.7  | 32.0  | 29.8  |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.104 | 0.140 | 0.181 | 0.253 | 0.284 | 0.334 |

的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度随着IR用量的增大逐渐增大。这说明S-SSBR/IR并用比变化可能会使胶料产生相转变。

4种硫化胶试样磨耗表面的SEM照片如图2所示。

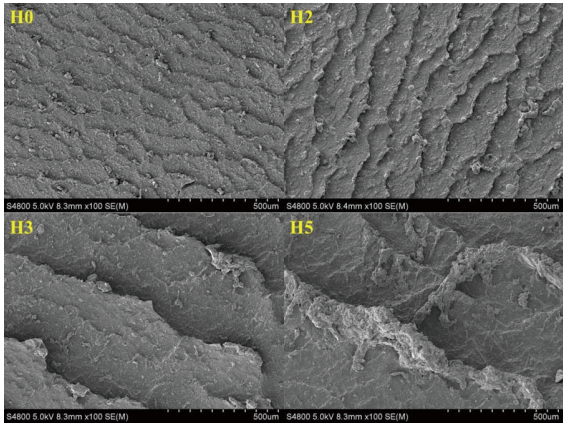


图2 S-SSBR/IR硫化胶试样磨耗表面的SEM照片

从图2可以看出：炭黑填充S-SSBR硫化胶(H0)磨耗表面的磨耗条纹细，条纹间距短，磨耗量小；炭黑填充IR硫化胶(H5)磨耗表面条纹粗，有起卷现象，条纹间距明显变宽，该胶料不耐磨，磨耗量大；S-SSBR/IR并用胶H2和H3试样磨耗表面形貌分别接近于H0和H5试样。这表明随着IR用量的增大，并用胶的耐磨性能变差。

物理性能和磨耗表面形貌分析表明：当S-SSBR/IR并用比不小于60/40时，S-SSBR为连续相；当S-SSBR/IR并用比小于60/40时，IR在并用胶中形成连续相，同时由于炭黑补强IR具有应变诱导结晶现象<sup>[9]</sup>，因此IR的高伸长、耐撕裂、低生热性能表现突出。

综合考虑胶料物理性能，S-SSBR/IR并用比为80/20较适宜。

2.4 动态力学性能

2.4.1 应变扫描

硫化胶在所测应变范围内弹性模量( $G'$ )变化 $\Delta G'$  ( $G'_0 - G'_\infty$ )常用来表征填料分散性<sup>[10]</sup>，称Payne效应。 $\Delta G'$ 越大，填料分散性越差；大应变(30%)下的弹性模量可以用来表征橡胶-填料-橡胶网络结构<sup>[11]</sup>，其值越大，所形成的网络结构越稳定。S-SSBR/IR并用胶Payne效应见图3和4。

从图3可以看出，小应变(小于1%)条件下，随着IR用量的增大，硫化胶的弹性模量逐渐增大。

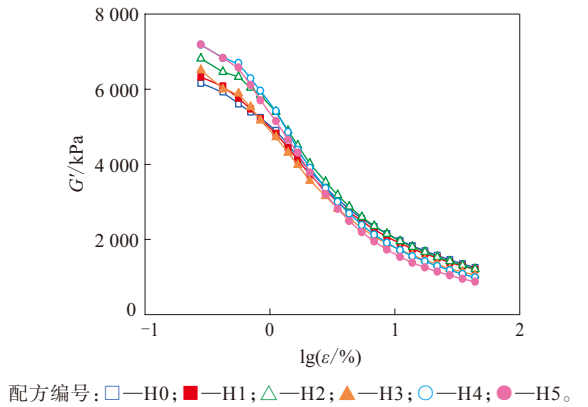


图3 S-SSBR/IR并用胶的  $G'$ -lg  $\epsilon$  曲线

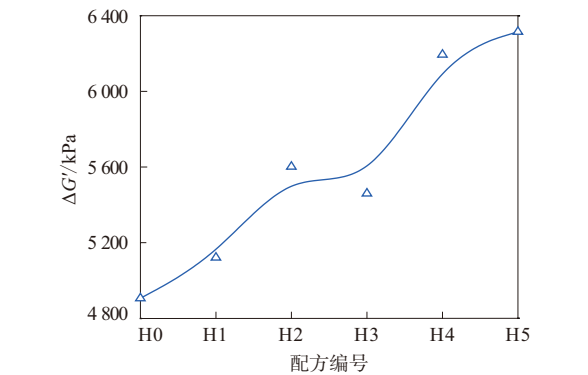


图4 S-SSBR/IR并用比对并用胶  $\Delta G'$  的影响

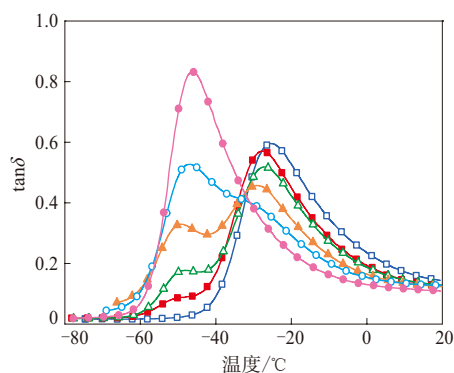
这可能是由于IR的粘度较低,易包裹炭黑,形成的炭黑-橡胶聚集体使胶料发生单位弹性形变所需力值增大;大应变(大于8%)条件下,随着IR用量的增大,硫化胶的弹性模量逐渐降低,这可能是由于在高剪切作用下,炭黑-橡胶聚集体破碎<sup>[12]</sup>,炭黑得以释放,自由胶量增多,弹性模量降低。

图4进一步表明随着IR用量的增大,  $\Delta G'$  逐渐增大,胶料的Payne效应逐渐增强,填料在橡胶中的分散性越来越差,说明IR用量的增大对炭黑分散性有不利影响。

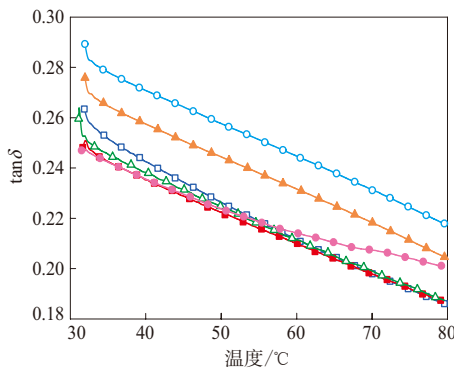
#### 2.4.2 温度扫描

S-SSBR/IR并用胶的损耗因子( $\tan\delta$ )-温度曲线如图5所示,S-SSBR/IR并用胶的 $T_g$ 和不同温度下的 $\tan\delta$ 见表3。

从图5和表3可以看出:S-SSBR/IR并用胶出现了两个 $T_g$ ,随着IR用量的增大,体现IR转变的峰值(-46℃)向高温方向偏移,峰值逐渐增大;体现S-SSBR转变的峰位置(-26℃)向低温方



(a) 全图



(b) 局部放大图  
注同图3。

图5 S-SSBR/IR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表3 S-SSBR/IR并用胶的 $T_g$ 和不同温度下的 $\tan\delta$

| 项 目                  | 配方编号    |         |         |         |         |         |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                      | H0      | H1      | H2      | H3      | H4      | H5      |
| $T_g/^\circ\text{C}$ | —       | -44.5   | -45.2   | -45.9   | -46.1   | -46.3   |
|                      | -25.7   | -27.6   | -27.0   | -29.5   | -32.4   | —       |
| $\tan\delta$         |         |         |         |         |         |         |
| 0℃                   | 0.235 6 | 0.193 1 | 0.187 8 | 0.164 1 | 0.154 6 | 0.130 4 |
| 60℃                  | 0.211 6 | 0.210 1 | 0.211 4 | 0.231 7 | 0.244 8 | 0.214 6 |

向偏移,峰值逐渐减小;两峰位逐渐靠近。这表明S-SSBR与IR具有一定的相容性,IR的加入能够改善S-SSBR胶料的耐低温性能。

0和60℃下的 $\tan\delta$ 值常用来表征轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力。0℃下的 $\tan\delta$ 值越大,抗湿滑性能越好;60℃下的 $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越低<sup>[13-14]</sup>。从表3可以看出,随着IR用量的增大,0℃下的 $\tan\delta$ 值逐渐减小,表明IR的加入降低了并用胶的抗湿滑性能。S-SSBR和IR硫化胶60℃下的 $\tan\delta$ 相近,表明两者滚动阻力相差不大;S-SSBR为连续相时,IR的加入对并用胶60℃下的 $\tan\delta$ 影响不大;IR为连续相时,并用胶60℃下的 $\tan\delta$ 值比IR胶料高。这说明当软相(IR)包硬相(S-SSBR)时,相界面高应变导致的高摩擦体现得比较突出。

综上所述,S-SSBR/IR的并用比在80/20时,胶料的综合性能较好。

### 3 结论

(1)IR的加入可以改善S-SSBR的加工流动性;胶料的硫化速率随IR用量的增大而增大;S-SSBR与IR具有一定的相容性,IR的加入能够改善S-SSBR的耐低温性能。

(2)随着IR用量的增大,硫化胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力和压缩生热逐渐降低,拉断永久变形和阿克隆磨耗量逐渐增大。磨耗形貌和物理性能变化表明,当IR用量超过40份时,发生S-SSBR和IR的相转变,IR形成连续相,性能明显变化。

(3)IR的加入降低了硫化胶的抗湿滑性能;S-SSBR为连续相时,随着IR用量的增大,胶料的滚动阻力变化不大。当S-SSBR/IR并用比为80/20时,并用胶具有较优的综合性能。

### 参考文献:

[1] 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:CN 1148053,1997-04-23.
- [2] 张兴英,金关泰,赵素合. 星形溶聚丁苯橡胶的合成方法[P]. 中国:CN 1045779C,1999-10-20.
- [3] 赵素合,张兴英,王祖健,等. 中试合成绿色轮胎用星形SSBR的结构、性能及应用研究[J]. 橡胶工业,2010,57(1):26-33.
- [4] 王珍,赵素合. 锡偶联型溶聚丁苯橡胶的流变性能[J]. 合成橡胶工业,2001,24(6):341-343.
- [5] Messori Massimo, Bignotti Fabio, De Santis Riccardo, et al. Modification of Isoprene Rubber by in Situ Silica Generation[J]. Polymer International,2009,58(8):880-887.
- [6] 杨青,夏荣芝,田明. 国产异戊橡胶的基本性能研究[J]. 橡胶工业,2013,60(2):90-93.
- [7] Choi Sung-Seen, Kim Ik-Sik, Woo Chang-Su. Influence of TESPT Content on Crosslink Types and Rheological Behaviors of Natural Rubber Compounds Reinforced with Silica[J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,106(4):2753-2758.
- [8] Choi Sung-Seen, Nah Changwoon, Jo Byung-Wook. Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Silica or Carbon Black: Influence of Cure Accelerator Content and Filler Dispersion[J]. Polymer International,2003,52(8):1382-1389.
- [9] 于琦周,李柏林,张新惠,等. 国产稀土异戊橡胶的性能[J]. 特种橡胶制品,2010,31(5):7-11.
- [10] Drozdov Aleksey D, Dorfmann Al. The Payne Effect for Particle-Reinforced Elastomers[J]. Polymer Engineering & Science,2002,42(3):591-604.
- [11] Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing,2005,36(4):449-460.
- [12] Lion A, Kardelky C. The Payne Effect in Finite Viscoelasticity: Constitutive Modelling Based on Fractional Derivatives and Intrinsic Time Scales[J]. International Journal of Plasticity,2004,20(7):1313-1345.
- [13] Li Y, Han B Y, Liu L, et al. Surface Modification of Silica by Two-Step Method and Properties of Solution Styrene Butadiene Rubber (SSBR) Nanocomposites Filled with Modified Silica[J]. Composites Science and Technology,2013,88(10):69-75.
- [14] Robertson C G, Lin C J, Rackaitis M, et al. Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers[J]. Macromolecules,2008,41(7):2727-2731.

收稿日期:2015-11-15

## Structure and Properties of Star-Shaped Solution SBR/IR Blends

YAO Qian, ZHAO Suhe, CHEN Yiyi

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

**Abstract:** The influence of the blending ratio on the properties of self-developed star-shaped solution SBR(S-SSBR)/IR blends reinforced by carbon black was studied. The results showed that S-SSBR had good compatibility with IR, blending with IR improved the processing properties and low temperature properties of S-SSBR, and increased the cure rate. With increase of the addition level of IR, the hardness and compression temperature rise of the vulcanizates decreased, the abrasion resistance and tensile permanent set gradually increased. The change of wear surface morphology and physical properties showed that phase transition occurred while the adding level of IR reached 40 phr. When S-SSBR was in continuous phase, the wet-skid resistance decreased and rolling resistance changed little with the increase of the addition level of IR. When the blending ratio of S-SSBR/IR was 80/20, the blend had the better comprehensive properties.

**Key words:** star-shaped solution styrene butadiene rubber; isoprene rubber; processing property; rolling resistance; wet-skid resistance

### 橡胶促进剂M生产废水处理方法

中图分类号:X783.3;TQ330.38<sup>+</sup>5 文献标志码:D

由山东永泰化工有限公司申请的专利(公开号 CN 104529051A, 公开日期 2015-04-22)“橡胶促进剂M生产废水处理方法”,提供了一种橡胶促进剂M生产废水处理方法:(1)废水加酸中和至pH值为6.5~7.5,进行多效蒸发脱盐处理;(2)在步骤(1)所得废水中加入消泡剂,经过曝气

消泡处理;(3)在步骤(2)所得废水中加入微生物净水剂;(4)在步骤(3)所得废水中加入酶制剂;(5)氧化并吸附步骤(4)所得废水。该污水处理方法净水效果好、净水速度快、安全性高,不产生二次污染,用具有吸附能力的材料为原料,辅以微生物对污水进行处理,应用范围广,处理后的水透明度极高,可回收利用。

(本刊编辑部 赵 敏)