



苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元集成橡胶的合成、表征及性能研究

徐林*, 于国柱, 康新贺, 王妮妮, 李传清

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院, 北京 102500

*通讯作者, E-mail: xulin.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2014-06-14; 接受日期: 2014-07-14; 网络版发表日期: 2014-10-23

doi: 10.1360/N032014-00182

摘要 以正丁基锂为引发剂、环己烷-己烷混合溶剂为溶剂, 采用二元结构调节剂, 对 S-SIBR (溶液苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物) 三元共聚进行了研究, 考察了不同单体含量, 以及苯乙烯微嵌段含量对 SIBR 性能的影响. 在 500 L 全流程中试装置中采用湿法充油技术批量制备了充油型集成橡胶, 对充油集成橡胶的结构、性能以及在轮胎中的应用进行了研究. 结果表明, 充油型 SIBR 的混炼行为、硫化速度、机械性能、滚动损失及抗湿滑性能均较优异, 机械性能完全符合轮胎胎面胶的性能要求, 并且具有优异的抗湿滑性和滚动阻力, 是一种理想的轮胎胎面材料.

关键词

集成橡胶

S-SIBR

充油

白炭黑

1 引言

集成橡胶(styrene-isoprene-butadiene rubber, SIBR)是以苯乙烯-异戊二烯-丁二烯为原料共聚制得的弹性体, 是橡胶分子结构设计理论与活性阴离子可控聚合相结合的代表性产品. 从微观上来看, 其分子链由多种结构的链段构成, 既有柔性且与顺丁橡胶相近的链段, 亦有刚性较强(如丁苯胶)的链段, 不同结构的链段提供给橡胶不同的性能, 即柔性强的链段可使橡胶具有优异的低温性能, 同时还可降低滚动阻力, 改善橡胶的耐磨性, 较刚性的链段可以增强橡胶的强度, 主链上的甲基、苯环和乙烯基等侧基可增大橡胶的抓着力, 提高轮胎在湿滑路面行驶的安全性^[1-3]; 其特殊的组成和微观结构, 使其具有特殊的动态力学性能, 在轮胎胎面胶应用中能较好地兼顾轮胎的湿路面抓着力性能、低油耗和耐磨性, 是迄今为止综合性能最优的聚二烯烃类橡胶.

自从 Nordsiek 等提出集成橡胶概念以来, 美国、德国、中国、日本、韩国、俄罗斯、法国等十余个国家在提高集成橡胶性能方面开展了大量工作. 由于阴离子聚合具有分子结构可控的特点, 所以合成集成橡胶的方法也多种多样. 既可以制备三种单体无规分布的共聚产物, 也可以通过分步加料的方式得到嵌段型分子结构的集成橡胶, 如 SBR-BR-SBR 和 SBR-IR-SBR 等^[4]. 利用阴离子聚合分子结构对温度变化的敏感性, 还可以通过在反应过程中改变聚合温度的方法, 得到具有同一分子链、两种不同侧基结构含量的 SIBR1-SIBR2^[5], 或是得到同一分子链上侧基结构含量渐变的 SIBR^[6-8]. 在实际的商业化应用中, 最常用的方法是通过加入具有极性的分子结构调节剂并结合聚合工艺条件的调节来操控苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的共聚合速率, 以及聚合物中丁二烯单元的 1,2-结构和异戊二烯单元的 3,4-结构, 从而得到多层次聚合物链结构有一定规律分布的 SIBR^[9-11].

本课题组先后开发了端基官能化 SIBR^[12], 采用碱金属有机化合物与烷基锂引发剂复配实现了分子链微观结构的有序调节^[13, 14], 引入了大分子高极性醚类化合物作为结构调节剂^[15], 在合成工艺突破的基础上, 开发了不同结构的 SIBR 三元共聚物^[16-18]. 北京化工大学张兴英等对 THF 和 2G 体系下 SIBR 微观结构调节^[19]及 SIBR 的加工应用开展了研究^[20]. 此外, 本课题组还探索了大分子不对称醚类在 SIBR 分子结构控制的规律和机理^[21, 22], 并对 SIBR-白炭黑复合材料的性能进行了系统研究^[23].

对于轮胎的 3 个主要性能, 即耐磨性、抗湿滑性和滚动阻力, 传统橡胶材料很难同时对其改善, 通常需在牺牲某一种或两种性能的同时才能获得另一种性能的提升, 这种现象称为轮胎的“魔鬼三角”. 为了克服“魔鬼三角”问题, 需要对 SIBR 共聚物中 3 种单体的比例及微观结构进行优化设计. 同时, 为了便于材料的加工, 在合成橡胶生产中, 通过制备高分子量的基础胶, 然后与定量的芳烃油混合后得到充油型橡胶, 可以在保证胶料性能的前提下, 赋予产品良好的加工性能, 并且可以有效降低成本. 本文研究了不同分子结构充油型 SIBR 对材料性能的影响, 优化确定了商业化充油型 SIBR 的分子结构参数并进行了中试放大实验, 讨论了放大生产中不同批次的产品结构的稳定性; 针对胎面胶应用, 对充油型 SIBR 采用不同白炭黑用量的胎面胶配方进行了胎面胶性能评价.

2 实验部分

2.1 原料及仪器

环己烷(北京燕山石油化工公司合成橡胶厂, 工业级); 分子筛浸泡(含水); 苯乙烯(St, 北京燕山石油化工公司化工一厂, 聚合级); 氧化铝浸泡, 高纯氮气脱氧; 异戊二烯(Ip, 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂, 工业级); 减压蒸馏后用分子筛浸泡, 高纯氮气脱氧; 丁二烯(Bd, 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂, 聚合级); 乙基四氢糠基醚(ETE, 自制, 纯度 $\geq 99\%$); 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 上海巨枫化学科技有限公司, 分析纯)与 ETE 复配使用; 正丁基锂(*n*-BuLi, 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂); 四氯化锡(SnCl₄, 北京化学试剂公司, 分析纯); 配制浓度 0.05~0.10 mol/L; 异丙醇(北京化学试剂公司, 化学

纯); 防老剂 1520 (Ciba 公司, 瑞士); 芳烃油(宁波新达洋有限公司产品, TUDALEN 65); 溶聚丁苯橡胶(SSBR5025-1, 朗盛公司, 德国).

相对分子质量及其分布采用 Water-150C 型 PE 凝胶渗透色谱仪(Waters 公司, 美国)测定; 生胶门尼黏度采用 SMV-201 型门尼黏度分析仪(Shimadzu, 日本)按照国标 GB/T1232-1992 测定; 混炼胶门尼黏度和门尼松弛采用 M200E 型门尼黏度计(友深电子仪器厂, 北京)测试, 试验温度 100℃, 松弛时间 120 s; 物理机械性能采用 XLL-250 型橡胶拉力机(Shimadzu, 日本)按照国标 GB/T8656-1998 测定; 动态力学性能采用 TA-DMA2980 型黏弹谱(TA 公司, 美国)测定, 测试频率为 2 Hz, 升温速率 5℃/min, 测试温度为 -120~+100℃, 试样尺寸为 40 mm × 5 mm × 1 mm; 玻璃化转变温度(*T_g*)采用 TA 2910DSC 型玻璃化温度仪(TA 公司, 美国)测定, 升温速率 10℃/min, 温度范围为 -100~+100℃; 微观结构采用 AVANCE DRX 400 MHz 核磁共振波谱仪(Bruker 公司, 瑞士)在室温下测试, 试样在常温下用氘代氯仿溶解配成质量分数为 2%~3%的溶液, 以四甲基硅烷为内标; 门尼焦烧及硫化特性采用 C2000E 无转子硫化仪(友深电子仪器有限公司, 北京)测试, 试验温度 165℃, 震荡频率 1.7 Hz, 振幅 0.5°; 滚动损失试验采用旋转功率损失仪(DRPL, 北京万汇一方科技发展有限公司, 北京), 负荷 147 N, 速度 400 r/min; 耐磨性能采用 LAT-100 磨耗试验机(VMI 公司, 荷兰)进行分析. 其他各种性能的测试, 均按相关国家标准的有关规定进行.

2.2 聚合及充油

SIBR 的聚合: 在反应釜内采用一次投料法进行三元共聚. 首先, 溶剂按实验设计比例先进入聚合釜中并用高纯氮气排氧处理, 处理合格后再按先后顺序分别加入一定量的 St、Ip、Bd 和 ETE、SDBS 复配的二元结构调节剂, 打开搅拌并设定转速, 搅拌均匀后取样分析体系中的杂质含量, 然后热水通入釜夹套加热至引发温度 40℃时, 聚合釜停止加热, 待温度稳定后, 将破杂和引发所用的丁基锂(*n*-BuLi)一次加入聚合釜中, 开始聚合反应, 聚合开始升温直至反应温度达到峰值(100~110℃), 20 min 后用高纯氮气将定量的 SnCl₄ 加入到聚合釜中进行偶联反应, 待偶联反应完成后加入终止剂(异丙醇)和防老剂 1520 进行终止反应, 最后将胶液加入充油釜中进行充油.

SIBR 的充油和干燥: 用胶液泵将聚合釜中的胶液送至充油釜中, 打开充油釜的搅拌并用蒸汽加热至规定温度(70~80℃), 然后按比例一次加入定量的芳烃油(AO)进行充油; 将充油后的胶液送至 90~100℃ 喷胶罐中用蒸汽喷胶处理以脱除溶剂, 再经脱水挤压干燥脱水, 随后胶片送至挤压膨胀干燥机进行干燥, 所得干胶挥发分小于 0.8%。

2.3 试验配方及混炼工艺

基本性能试验配方(质量份): 充油 SIBR 100、硫磺 1.7、硬脂酸 2、高耐磨炭黑 45、氧化锌 5、促进剂 CZ 1、防老剂 D 1。

基本性能试验混炼工艺: 生胶采用开炼机混炼, 在辊温为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 下进行混炼, 混炼后, 停放 4 h 进行返炼, 返炼完毕, 停放 0.5 h。用平板硫化机硫化, 硫化条件: 温度 145℃, 压力 100 MPa 以上, 硫化 45 min。然后将胶片从模具中冷却, 用于性能测试。

实用胎面胶配方混炼工艺: 胶料的混炼工艺按照国标 GB/T 8656—1998 中的混炼方法 B 进行, 即初混炼用密炼机, 终混炼用开炼机。初混炼在 1.57 L 的 Bambury 密炼机中进行, 初始温度 80℃, 转子转速 80 r/min, 终混炼在 XK-160 型开炼机上进行。

3 结果与讨论

3.1 充油型 SIBR 分子结构表征

图 1 所示为 SIBR 样品的凝胶渗透色谱(GPC)谱图、动态热机械性能(DMA)谱图和 ^1H NMR 谱图。图 1(a)中横坐标为流出时间, 与分子体积成反比, 纵坐标为视差折光(RI)讯号强度, 与浓度成正比。由图 1(a)可以看出, 样品呈双峰分布, 左侧峰为锡偶联峰, 右侧峰为基础峰, 可以明显看出产物发生了部分偶联。图 1(b)中 $\tan\delta$ (损耗角正切)为聚合物耗能模量 E'' /储能模量 E' 的值, 表征材料的黏弹性, 由于弹性材料玻璃化转变的 $\tan\delta$ 变化显著, 因此也可用作测定 T_g 的物理量。由图 1(b)可知, 样品的 DMA 谱图中 $\tan\delta$ -温度曲线只出现一个峰, 未见明显相分离现象, 表明三元共聚物中不存在苯乙烯嵌段, 呈无规分布状态。SIBR 的 ^1H NMR 谱图由三组峰组成, 通常采用化学位移 6.3~6.8 处的峰面积表征苯乙烯嵌段的含量, 由图 1(c)可以看出, 该处未见明显峰形的出现, 也可以证明三元共聚物中不存在苯乙烯嵌段, 说明中试三

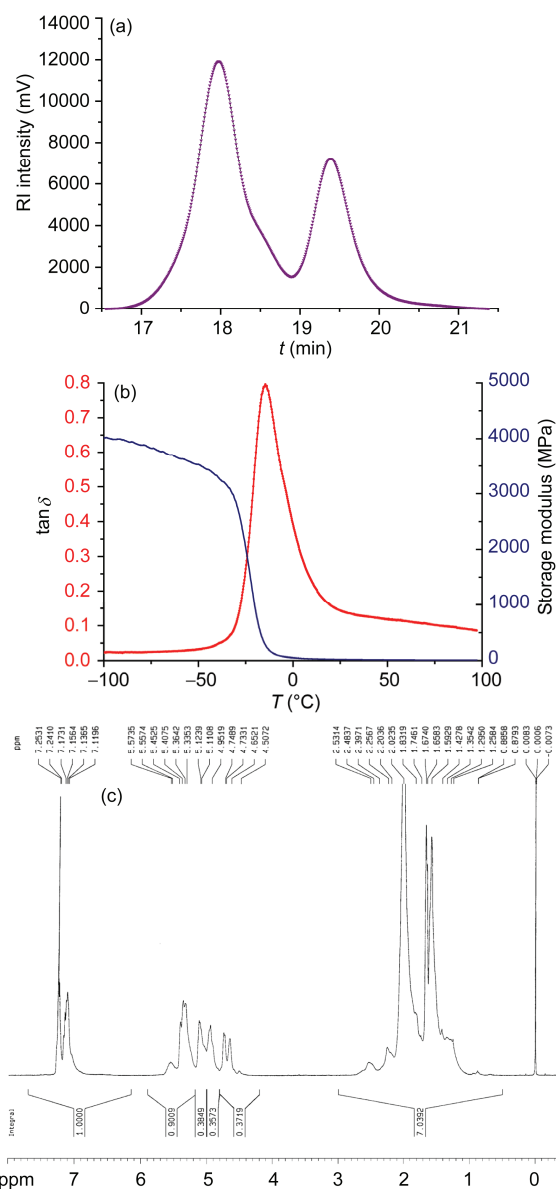


图 1 锡偶联充油 SIBR 的 GPC (a)、DMA (b)和 ^1H NMR (c) 谱图

元共聚样品呈无规分布。

3.2 不同单体含量对 SIBR 物理机械性能的影响

SIBR 是由苯乙烯、丁二烯和异戊二烯 3 种单体共聚而成, 其中单体配比对聚合物物理机械性能的影响较大。我们在设计相对分子质量为 16×10^4 、偶联效率为 55%~60%的条件下, 研究了不同单体含量对 SIBR 物理机械性能的影响(表 1)。

由表 1 可知, 在 St 含量为 20%~30%范围内, 随着 St 含量的增多, 呈现 300%定伸强度和扯断强度增

加, 相对伸长率下降的趋势. 在 St 含量相同的情况下, Ip 含量为 40 时, 机械性能最优.

3.3 微嵌段含量对 SIBR 性能的影响

3.3.1 苯乙烯微嵌段含量对 SIBR 物理机械性能的影响

考察了苯乙烯微嵌段含量对 SIBR 物理机械性能的影响, 结果见表 2. 由表可知, 苯乙烯微嵌段含量为 0.3%时, 综合性能较优, 随着苯乙烯微嵌段含量的逐渐增大, SIBR 的 300%定伸强度和扯断强度均有不同程度的降低.

3.3.2 苯乙烯微嵌段含量对 SIBR 动态力学性能的影响

苯乙烯微嵌段含量除了对 SIBR 物理机械性能产生影响外, 对三元共聚物的动态力学性能同样产生影响. 图 2 为不同苯乙烯微嵌段含量时充油 SIBR 的动态力学性能谱图. 由图可知, 当苯乙烯微嵌段含量分别为 0.2%、1.0%、2.4%和 4.1%时, 0℃对应的 $\tan\delta$ 分别为 0.5603、0.3929、0.3000、0.2447, 60℃对应的 $\tan\delta$ 分别为 0.1170、0.1124、0.1404、0.1474. 分析可知, 当微嵌段含量较少时, 充油 SIBR 具有出色的动态力学性能. 但随着苯乙烯微嵌段含量的增加, 峰型向低温区偏移, 且谱图在 60℃时图形出现明显地凸起现象, 60℃ $\tan\delta$ 值逐渐升高, 滚动阻力逐渐增大;

而 0℃ $\tan\delta$ 值逐渐下降, 抗湿滑性下降. 可见当共聚物中出现较多的苯乙烯微嵌段时, 会严重影响充油 SIBR 的动态力学性能.

3.4 集成橡胶中试放大稳定性

3.4.1 物理机械性能

锡偶联型充油 SIBR 中试试验不同批次产品的物理机械性能数据见表 3. 由表 3 可以看出, 中试生产不同批次的 SIBR 分子量和分子量分布的波动较小, 充油胶门尼黏度均稳定在 55 ± 5 , 扯断强度超过 17 MPa, 300%定伸强度大于 8.5 MPa, 相对伸长率大于 450%, 各项指标满足高性能轮胎对胎面胶的要求,

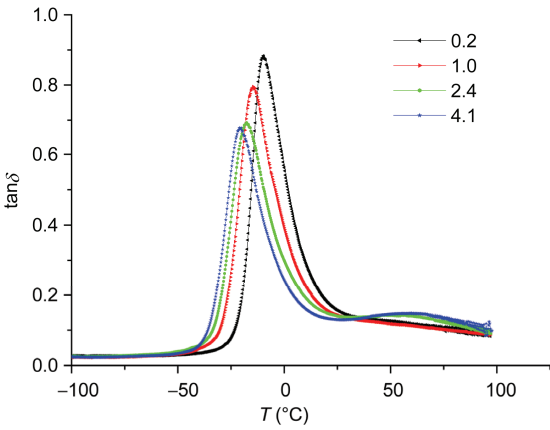


图 2 不同苯乙烯微嵌段含量 SIBR 的动态力学性能谱图

表 1 不同 St 和 Ip 质量分数对 SIBR 机械性能的影响

	St			Ip			
Mass fraction (%)	20	25	30	20	30	40	50
Shore A hardness	60	64	76	70	76	76	74
Tear strength (MPa)	36	34	33	34	31	34	31
Permanent set (%)	14	12	15	22	18	20	21
Modulus at 300% (MPa)	9.5	10.7	12.9	10.8	10.9	11.2	10.5
Tensile strength (MPa)	17.0	20.1	20.3	19.4	21.5	21.6	21.4
Elongation at break (%)	502	479	449	536	495	514	534

表 2 St 含量对 SIBR 机械性能的影响

Mass fraction of St microblock (%)	0.3	1.0	2.4	4.1
Shore A hardness	62	60	62	64
Tear strength (MPa)	37	35	37	37
Permanent set (%)	10	19	14	16
Modulus at 300 (MPa)	9.7	8.5	8.3	8.8
Tensile strength (MPa)	18.0	17.6	16.5	15.7
Elongation at break (%)	485	534	511	530

表 3 不同批次中试锡偶联充油 SIBR 的机械性能

Mechanical properties	Sample number					Performance index	Test method
	1#	2#	3#	4#	5#		
Molecular weight ($\times 10^4$)	24.1	23.8	23.5	22.5	23.7	23.0	GPC
Coupling efficiency (%)	63.4	68.2	69.5	63.7	66.8	≥ 60	GPC
M_w/M_n	1.52	1.46	1.50	1.54	1.49	—	GPC
Mooney viscosity	51	54	60	56	52	55 ± 5	GB/T1232.1-2000
Gross rubber mooney viscosity	64	71	69	67	69	≤ 90	GB/T1232.1-2000
Shore A hardness	60	60	60	60	60	—	—
Tear strength (MPa)	35	34	35	34	36	≥ 30	—
Permanent set (%)	19	15	15	13	14	—	—
Modulus at 300% (MPa)	8.5	9.3	8.8	9.5	9.5	≥ 8.5	GB/T 8656-1998
Tensile strength (MPa)	17.6	17.9	18.1	18	17.2	≥ 17.0	ASTM IRB No.7
Elongation at break (%)	530	518	520	510	512	≥ 450	GB/T 528-1998

具有良好的物理机械性能。

3.4.2 微观结构及动态力学性能

SIBR 的微观结构单元较多, 苯乙烯只有一种结构, 丁二烯可形成顺 1,4-、反 1,4-和反 1,2-结构, 异戊二烯分为顺 1,4-、反 1,4-、反 3,4-和反 1,2-结构。适当的 1,2-结构和 3,4-结构的引入可提高橡胶的 T_g , 获得综合性能优良的胶种, 由于微观结构对橡胶性能起着极为重要的作用, 因此必须进行严格控制。表 4 是不同批次锡偶联型充油 SIBR 中试样品的微观结构、玻璃化转变温度以及动态力学性能数据。由表 4 数据可以看出, 中试充油 SIBR 样品的侧基含量(表示丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元与异戊二烯以 1,2-、3,4-聚合方式形成的结构单元的总含量)介于 30%~32%之间, 玻璃化转变温度介于-37~-40℃之间, 具有良好的低温使用性能。样品 0℃ $\tan\delta$ 值大于 0.35, 60℃ $\tan\delta$ 值小于 0.12, 较好地平衡了抗湿滑性和滚动阻力之间的矛盾, 具有优异的动态力学性能。

通过不同批次中试产品的分子量、聚合物微观结构和机械性能、动态力学性能的分析表征数据可以说明, 充油型 SIBR 制备工艺稳定可靠, 在放大生产中产品质量均一性较好, 具备商业化生产的条件。

3.5 充油集成橡胶应用性能

为了研究胎面胶应用, 我们设计了不同炭黑和白炭黑补强配方(表 5), 并对其混炼胶性能及混炼胶性能进行了研究。

3.5.1 混炼胶性能

(1) 门尼黏度及门尼松弛: 混炼胶门尼黏度及门

尼松弛数据见表 6。门尼松弛参数反映了橡胶加工性能的优劣。 t_{80} 和 t_{90} 为在负载应变下, 应力衰减 80% 和 90%所需的时间, 其与对数线性回归直线的截距 k 和斜率 a 均可反映胶料加工性能的好坏。应力松弛曲线投影面积 A 是衡量胶料加工性能的综合参数, A 值越大, 胶料的加工过程中弹性分量越大, 黏性分量越小。由表可知, SIBR 配方门尼黏度均比 SSBR 配方高, 且门尼黏度随白炭黑份数的增加而增加。由表 6 可知, SIBR 配方比 Z-1 配方的 A 值要小, 黏性分量大, 但随混入白炭黑的份数增加, 其 A 值逐渐增大, 混炼过程中转矩升高, 能耗增大, 挤出过程中的弹性记忆效应也将加强。

(2) 门尼焦烧和硫化特性: 混炼胶硫化特性及门尼焦烧数据见表 7。在门尼焦烧测试中, 门尼黏度值下降到最低点后再升高 5 个门尼黏度值所对应的时间, 即为焦烧时间 t_5 , 从最低门尼黏度值上升 35 个门尼黏度值的时间为 t_{35} 。硫化指数 $\Delta t_{30} = t_{35} - t_5$ 。在橡胶硫化实验中, FH 表示最大扭矩, FL 表示最低扭矩, t_{10} 表示当扭矩 $F = FL + 0.1(FH - FL)$ 时对应的时间, t_{90} 表示 $F = FL + 0.9(FH - FL)$ 时对应的时间 t_{s1} 表示 $F = FL + 0.1$ 时对应的时间。 V_c1 表征硫化速度, 其值为 $V_c1 = 100/(t_{90} - t_{s1})$ 。

比较可知, SIBR 配方门尼黏度比 SSBR 配方焦烧时间短、硫化速度快, 但随白炭黑份数的增加, 其硫化速度逐渐减慢, 焦烧安全性增加, Z-6 全白炭黑配方的焦烧时间已经与 Z-1 配方相当, 硫化速度稍慢。

3.5.2 硫化胶特性

(1) 机械性能: 配方的机械性能见表 8。SIBR 的全炭黑配方 Z-2 与 SSBR 配方 Z-1 相比, 其胶料刚性

表 4 不同批次中试 SIBR 的微观结构和动态力学性能

No.	1#	2#	3#	4#	5#
St (wt%)	21.2	20.9	21.4	21.4	20.9
1,2-PB (wt%)	16.7	16.5	16.9	16.4	16.5
1,4-PB (wt%)	24.2	24.8	24.2	24.4	24.6
1,4-PI (wt%)	22.6	22.8	22.1	23.0	22.9
3,4-PI (wt%)	15.2	15.1	15.3	14.9	15.1
Side group content (wt%)	31.9	31.6	32.2	31.3	30.6
$\tan\delta(0^\circ\text{C})$	0.3929	0.3984	0.4092	0.4016	0.4004
$\tan\delta(60^\circ\text{C})$	0.1124	0.1159	0.1158	0.1093	0.1131
$T_g(^\circ\text{C})$	-39.40	-39.69	-37.93	-38.40	-38.91

表 5 SIBR 不同白炭黑用量胎面胶加工配方

Raw materials	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6
SIBR	—	125	125	125	125	125
SSBR5025-1	137.5	—	—	—	—	—
N234	80	80	60	40	20	—
White carbon black	—	—	20	40	60	80
Si-69	—	—	1.6	3.2	4.8	6.4
Accelerating agent D	—	—	0.4	0.6	1	1.5
Aromatic oil	5	10	10	10	10	10

表 6 混炼胶门尼黏度和门尼松弛

Item	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6
Mooney viscosity/ML1+4,100 $^\circ\text{C}$	70	83	83	86	89	91
Mooney relaxation						
$t_{80}(\text{s})$	7	6	6	6	6	6
$t_{90}(\text{s})$	10	9	9	9	9	9
Intercept (K)	64.7	76.0	75.9	78.6	81.8	83.7
Slope (a)	-1.0	-1.2	-1.2	-1.0	-1.1	-1.0
A	309.8	234.1	233.8	376.3	311.2	400.7

表 7 混炼胶硫化特性及门尼焦烧

Item	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6
Mooney scorch						
120 $^\circ\text{C}$						
$t_5(\text{min})$	46	31	27	33	35	45
$t_{35}(\text{min})$	55	38	38	46	59	81
$\Delta t_{30}(\text{min})$	9	7	11	13	24	36
Vulkameter						
150 $^\circ\text{C}$						
ML (N m)	0.620	0.650	0.640	0.685	0.785	1.100
MH (N m)	1.435	1.655	1.710	1.640	1.850	2.625
$t_{s1}(\text{min})$	9.5	6.5	5.4	5.3	4.7	4.9
$t_{10}(\text{min})$	9.3	6.5	5.5	5.3	4.8	5.5
$t_{90}(\text{min})$	24.1	11.6	12.8	15.6	16.6	27.2
Vc1	7	20	14	10	8	4

较大, 硬度、定伸应力、撕裂强度及回弹性均较大, 耐曲挠性能稍好. SIBR 配方中混入白炭黑后, 虽然其生热降低, 但其胶料硬度、定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率等力学性能指标均有损失, 尤其在白炭黑填充份数超过 30 份以后, 这种趋势更加明显. 而配方

中采用全白炭黑后, 力学性能比炭黑/白炭黑并用配方好, 但仍比全炭黑配方稍差, 且其配方硬度过高与定伸应力较低并存, 配方可调性较差.

(2) 滚动损失: 滚动损失数据见表 9. 比较可知, SIBR 配方的滞后温升和滚动损失均比 SSBR 配方的

低, 随白炭黑并用份数的增加, 滚动损失进一步降低.

(3) 耐磨性、抗湿滑性: VMI 室内耐磨性和抗侧滑系数见表 10. 比较可知, 在综合条件时, 炭黑配方下 SIBR 的磨耗量较低, 其耐磨性能比 SSBR 好; SIBR 配方的抗湿滑性能均优于 SSBR 配方. 炭黑-白炭黑并用时, 随白炭黑并用份数增加, SIBR 胶料耐磨性变差, 抗湿滑性能变好; 全白炭黑配方的耐磨性和抗湿滑性最优.

4 结论

在 SIBR 共聚物中, 随着苯乙烯结合量的增多, 300%定伸强度和扯断强度增加, 相对伸长率下降. 在苯乙烯含量相同的情况下, 邵尔硬度、扯断强度及 300%定伸强度随异戊二烯含量的增加变化不大; 苯乙烯微嵌段含量小于 1%时, SIBR 具有良好的综合性

能, 随着苯乙烯微嵌段含量的增加, 300%定伸强度、扯断强度、0℃ $\tan\delta$ 值下降, 60℃ $\tan\delta$ 值升高; SIBR 中试放大生产具有良好的稳定性, 其扯断强度超过 17 MPa, 300%定伸强度大于 8.5 MPa, 相对伸长率大于 450%, 玻璃化转变温度介于-37~-40℃之间, 0℃ $\tan\delta$ 值大于 0.35, 60℃ $\tan\delta$ 值小于 0.12, 较好地平衡了抗湿滑性和滚动阻力之间的矛盾, 各项性能指标均满足高性能轮胎对胎面胶的要求; 通过对充油 SIBR 的实用加工研究, SIBR 配方与 SSBR 配方相比其混炼行为接近, 硫化速度较快, 力学性能相当, 滚动损失和抗湿滑性能的平衡较好; 室内滚动损失测试仪和室内 VMI 试验测试表明, 该胶料应用于胎面胶的实用配方中滚动损失较低, 抗湿滑性较好, 具有优异的综合性能; 在 SIBR 配方中并用白炭黑后, 随白炭黑配方的增加, 生热降低, 滚动损失减少, 抗湿滑性能提高, 动态力学性能有明显改善.

表 8 硫化胶的机械性能^{a)}

Item	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6
Shore A hardness	68	72	72	69	74	77
Modulus at 300% (MPa)	8.33	9.31	8.08	8.18	7.82	9.23
Tensile strength (MPa)	17.2	17.2	15.4	13.3	11.7	16.0
Elongation at break (%)	601	573	559	429	437	506
Permanent set (%)	27	25	27	20	22	27
Tear strength (MPa)	36	45	48	49	50	46
Rebound resilience (%)	8	15	16	17	18	18

a) 硫化条件: Z-1, 150℃ × 40 min; Z-2, Z-3, 150℃ × 25 min; Z-4, Z-5, 150℃ × 30 min; Z-6, 150℃ × 45 min

表 9 硫化胶 DUNLOP 滚动损失^{a)}

Item	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6
Rolling loss (J/rev)	3.64	2.72	2.66	2.46	2.06	1.56
Dynamic deformation (mm)	1.78	1.48	1.47	1.15	1.06	1.03
Rubber temperature (℃)	53.5	49.6	48	45.7	42	38.7

a) 硫化条件: Z-1, 150℃ × 50 min; Z-2,Z-3, 150℃ × 35 min; Z-4,Z-5, 150℃ × 40 min; Z-6, 150℃ × 55 min

表 10 硫化胶耐磨性和抗湿滑性^{a)}

Item	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6
Wear volume per thousand (g/km)	0.302	0.289	0.322	0.317	0.310	0.245
Wear resistance	100.0	104.7	94.0	95.4	97.5	123.2
Sliding coefficient (20℃)	0.947	0.953	1.003	1.020	1.083	1.108
Wet traction	100.0	100.6	106.0	107.7	114.4	117.1

a) 硫化条件: Z-1, 150℃ × 50 min; Z-2, Z-3, 150℃ × 35 min; Z-4, Z-5, 150℃ × 40 min; Z-6, 150℃ × 55 min. 耐磨性以第一个为 100, 综合条件: 倾角 9°, 速度 10 km/h, 负荷 75 N

参考文献

- 1 Nordsiek KH. The “integral rubber” concept: an approach to an ideal tire tread rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1985, 38: 178–185
- 2 Marwede GW, Stollfuss B, Sumner AJM. Current status of tire elastomers in Europe. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1993, 46: 380–388
- 3 Nordsiek KH. The Tg relation-basic ideas and significance for rubber technology. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1986, 39: 599–611
- 4 张雪芹, 李杨, 徐宏德. 集成橡胶 SBR-IR-SBR 和 SBR-BR-SBR 的玻璃化转变温度. *合成橡胶工业*, 2004, 27: 69–72
- 5 李杨, 洪定一, 顾明初. 国外苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶的合成. *合成橡胶工业*, 1998, 21: 7–12
- 6 Halasa AF, Jean B, Fourgon FAJ. Pneumatic tire with tread of styrene, isoprene, butadiene rubber. US Patent, US 5047483, 1991-9-10
- 7 Halasa AF, Jean B, Fourgon FAJ. Terpolymer rubber of styrene, isoprene and butadiene. US Patent, US 5254653, 1993-10-19
- 8 Tadashi G. Method of and apparatus for inspecting a transparent or translucent article such as a bottle. European Patent, EP 483966A1, 1992-05-06
- 9 Hsu WL, Wen L, Halasa AF. Process for preparing a rubbery terpolymer of styrene isoprene and butadienen. US Patent, US 5284927, 1994-02-08
- 10 Halasa AF, Hsu WL. Synthesis of high vinyl rubber. US Patent, US 6140434, 2000-10-31
- 11 Morita K, Kondo H, Ozawa Y. Styrene-butadiene copolymer and rubber composition comprising the copolymer. US Patent, US 6472464, 2002-10-29
- 12 王启飞, 徐林, 于国柱, 徐青林, 任春晓, 齐玉霞, 段海东, 徐一冰, 梁爱民, 李伟, 李传清. 一种具有低滚动阻力和高抗湿滑性能的三元共聚橡胶、其制备方法及其应用. 中国专利, CN 200710064112.3, 2008-09-03
- 13 于国柱, 梁爱民, 华炜, 徐林, 王妮妮, 康新贺, 刘辉, 解希铭, 姜科, 李传清. 一种三元共聚橡胶的制备方法及其应用. 中国专利, 200910089521.8, 2012-11-28
- 14 解希铭, 于国柱, 姜科, 刘冬梅, 王妮妮, 徐林, 李传清. 由异戊二烯、丁二烯和苯乙烯形成的星型嵌段共聚物及其制备方法和用途. 中国专利, 200910118517.X, 2013-09-25
- 15 于国柱, 徐林, 康新贺, 王妮妮, 刘辉, 李传清. 一种具有星型嵌段结构的三元共聚橡胶、制备方法及其应用. 中国专利, 201010219627.8, 2011-11-28
- 16 康新贺, 王妮妮, 刘辉, 孙文娟, 于国柱, 徐林, 李传清. 一种中高侧基含量的三元共聚橡胶、其制备方法及其应用. 中国专利, 201010264548.9, 2012-04-25
- 17 徐一兵, 于国柱, 王妮妮, 徐林, 李传清. 一种共轭二烯烃和单乙烯基芳烃三元共聚物、其制备方法及其应用. 中国专利, 201010530008.0, 2012-05-16
- 18 王妮妮, 于国柱, 徐林, 李传清, 康新贺. 一种三元聚合物, 制备方法及其应用. 中国专利, 201010529988.2, 2012-05-16
- 19 严自力, 金关泰, 王新, 张兴英. 线型无规共聚物 SIBR 的合成与表征. *弹性体*, 2001, 11: 12–14
- 20 邹华, 赵素和, 张兴英, 王新. SIBR 与 NR/SSBR 共混物结构与性能的比较. *合成橡胶工业*, 2001, 24: 331–333
- 21 王启飞, 王妮妮, 史工昌, 廖明义, 商宜美, 于国柱, 梁爱民. BuLi/TMEDA 体系合成 SIBR. *弹性体*, 2005, 15: 11–14
- 22 廖明义, 王妮妮, 王启飞, 梁爱民, 李伟, 于国柱. 用不对称醚作调节剂合成苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶的反应动力学. *合成橡胶工业*, 2001, 31: 341–345
- 23 陈宏, 李花婷, 李炜东, 马维德, 张新军, 于国柱. 白炭黑对 SIBR 胶料性能的影响. *轮胎工业*, 2005, 25: 148–151

Synthesis, characterization and properties of styrene-isoprene-butadiene copolymer

XU Lin^{*}, YU GuoZhu, KANG XinHe, WANG NiNi, LI ChuanQing

Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China

^{*}Corresponding author (email: xulin.bjhy@sinopec.com)

Abstract: The oil extended styrene-isoprene-butadiene rubber was synthesized using organic lithium as initiator, and cyclohexane-hexane mixture as solvent. The effect of different mass ratio of monomer and styrene micro-block on the properties of copolymer were also discussed. The SIBR was produced by mixing with aromatic oil at 500 L scale pilot plant. The structure, properties of the oil-extended SIBR and its application in green tire were investigated. The results showed the mixing behavior, vulcanization rate, mechanical properties, rolling loss and wet skid resistance of SIBR are excellent, which indicate that styrene(St)-isoprene(Ip)-butadiene(Bd) copolymer (SIBR) have a good application prospect for tread rubber.

Keywords: integrated rubber, styrene-isoprene-butadiene rubber, oil-extend, white carbon black