

## 不同链化学结构丁苯橡胶与天然橡胶混容性研究\*

马德柱\*\* 郝文涛 徐文总 罗筱烈  
(中国科学技术大学高分子系 合肥 230026)

梁 俐  
(安徽开元轮胎有限责任公司 合肥 230032)

**摘 要** 选择了三种丁苯橡胶(SBR)——乳聚丁苯胶(ESBR)、溶聚丁苯 C(SSBR(C))及溶聚丁苯 B(SSBR(B)),用红外光谱(FTIR)分析了它们的链化学结构.同时,用动态力学谱(DMA)和示差扫描量热谱(DSC)研究了这三种 SBR 与天然橡胶(NR)的混容性.结果表明,SSBR(B)与 NR 具有很好的混容性.三种 SBR 与 NR 混容性的差别,与 SBR 链化学结构不同有关.

**关键词** 溶聚丁苯,天然橡胶,混容性

丁苯橡胶(SBR)在轮胎中主要用于胎面天然橡胶(NR)复合体系,以有效改善胎面的耐磨性能和抗湿滑性能.显然,在实现这一胎面改性的同时,必须保持胎面综合性能良好,这就要求 NR 复合体系中的炭黑均匀分散,硫化剂均匀分散,硫化均匀.而为了实现均匀性的要求,SBR 与 NR 有良好的混容性是十分必要的.

乳聚丁苯橡胶(ESBR)已在轮胎工业中应用了很长时间,它虽然对胎面胶耐磨性和抗湿滑性有改性作用,但由于在与 NR 混容性方面存在问题而影响胎面的其它性能,特别是生热较大<sup>[1]</sup>.在国外,已经研制成功溶液聚合丁苯橡胶(SSBR),离子型聚合方法可以控制其链化学结构,以实现与 NR 良好的混容性.这样的 SSBR 用于胎面 NR 复合体系后,在实现改善耐磨性和抗湿滑性的同时,可以显著地降低轮胎在运行中的生热,降低轮胎滚动阻力<sup>[2]</sup>.国外各大轮胎公司竞相研制发展的节能、环保绿色轮胎,广泛应用了 SSBR<sup>[3]</sup>.但至今关于 SSBR 与 NR 混容性的研究,特别是混容性与链结构关系的研究,在文献中未见报道.

本工作选择了三种比较典型的 SBR:ESBR, SSBR(C)及 SSBR(B),用红外光谱(FTIR)分析了它们的链化学结构.同时,用动态力学谱(DMA)和示差扫描量热谱(DSC)研究了三种 SBR 与 NR 的混容性.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

NR, SMR-10, 马来西亚产;ESBR, SBR1500, 国产;SSBR(C), 燕山石化公司产品;SSBR(B), 德国 Bayer 化学品公司产品.均为原始工业品.甲苯,分析纯.

### 1.2 测试及测试样品制备

傅立叶变换红外光谱仪:Bruker Vector 22 型,分辨率  $2\text{cm}^{-1}$ ,扫描范围  $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ .配制适当浓度的溶液在 NaCl 盐片上成膜,测得红外光谱.DMTA IV 型动态粘弹谱仪,Rheometric Scientific 公司.采用单悬臂梁工作方式;扫描程序:样品用液氮淬冷至  $-100^\circ\text{C}$ ,停留 2min 后,以  $5\text{K}/\text{min}$  速率升温至  $+80^\circ\text{C}$ .共振频率 1Hz.测试样品为,按标准程序混炼,并在平板硫化机上硫化成型的 NR/SBR/炭黑复合体系的薄片,厚度为 1mm,测试用样品尺寸  $5\times 30\text{mm}$ .Pyris-1 型示差扫描量热仪,Perkin-Elmer 公司产品,采用液氮为冷冻源.样品用量 15mg,样品先在  $100^\circ\text{C}$  下停留 3min,去除热历史,然后迅速降温至  $-100^\circ\text{C}$ ,升温扫描,扫描范围  $-100\sim 100^\circ\text{C}$ ;扫描速度  $20\text{K}/\text{min}$ .DSC 曲线上跃变中点对应的温度为玻璃化转变温度  $T_g$ .特性粘数:用乌氏粘度计测定了 ESBR、SSBR(C)和 SSBR(B)的特性粘数, $25^\circ\text{C}$  恒温,溶剂为甲苯.

\* 2000-02-25 收稿,2000-06-20 修稿;\*\* 通讯联系人

## 2 结果与讨论

### 2.1 丁苯橡胶链化学结构分析

ESBR、SSBR(C)、SSBR(B)的红外光谱图分别示于图 1~3。

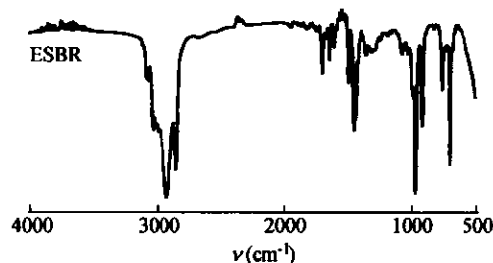


Fig. 1 FTIR spectrum of ESBR

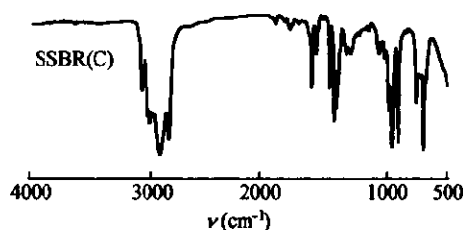


Fig. 2 FTIR spectrum of SSBR(C)

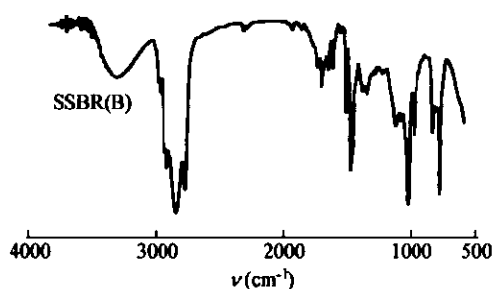


Fig. 3 FTIR spectrum of SSBR(B)

从图中可以看出,这是典型的丁二烯-苯乙烯共聚物的红外光谱,在文献中已清楚地阐明各吸收峰的归属<sup>[4,5]</sup>.  $698\text{ cm}^{-1}$ 谱带属于聚苯乙烯(PS)的苯环弯曲振动吸收, $738\text{ cm}^{-1}$ 谱带、 $910\text{ cm}^{-1}$ 谱带和  $965\text{ cm}^{-1}$ 谱带分别是顺式 1,4 加成聚丁二烯(PB)、1,2 加成聚丁二烯(PB)和反式 1,4 加成聚丁二烯(PB)的  $=\text{CH}$  基团伸缩振动吸收.从三种 SBR 的红外光谱图看到,在 ESBR 图上, $738\text{ cm}^{-1}$ 处谱带不明显,而  $965\text{ cm}^{-1}$ 处谱带很强,说明在它的顺式 1,4 加成 PB 含量很少,反式结构含量很高;在 SSBR(C)胶的红外光谱中,

$910\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰很强,表明 1,2 加成 PB 含量很高,同时, $738\text{ cm}^{-1}$ 已明显可见,这意味着离子型聚合的溶聚丁苯橡胶含较多的顺式 1,4 加成 PB;在 SSBR(B)红外光谱中, $910\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰最弱,表明在 SSBR(B)中 1,2 加成含量很少, $738\text{ cm}^{-1}$ 处谱带也已明显可见,应该说,在 SSBR(B)中顺式 1,4 加成 PB 含量相对更高.三种 SBR 的红外光谱定性分析,可以通过定量计算更准确的看出它们链化学结构的差别.

我们测定了三种 SBR 中  $698$ 、 $738$ 、 $910$  和  $965\text{ cm}^{-1}$ 谱带的吸光度,并根据 Beer-Lambert 定律,计算了 PS 和 PB 三种空间立构异构体各自的相对含量.三种 SBR 中各组分的含量比例列于表 1.

Table 1 Content of different component of SBRs<sup>\*</sup>

|         | Intrinsic<br>viscosity<br>[ $\eta$ ] | PB             |                  |                | PS/PB     |
|---------|--------------------------------------|----------------|------------------|----------------|-----------|
|         |                                      | Cis-1,4<br>(%) | Trans-1,4<br>(%) | 1,2 add<br>(%) |           |
| ESBR    | 0.90                                 | 4.6            | 68.0             | 27.4           | 31.9/68.1 |
| SSBR(C) | 0.77                                 | 8.7            | 49.6             | 41.7           | 33.2/66.8 |
| SSBR(B) | 1.05                                 | 15.2           | 60.5             | 24.3           | 35.0/65.0 |

<sup>\*</sup> Content of *cis*, *trans* and 1,2 add PB are calculated by assuming that the total amount of PB is SBRs in 100%.

从表 1 中可以看出,三种 SBR 的链化学组成有很大差别,不仅仅是 PS 与 PB 比例有差别,PB 的空间立构异构体含量差别也很明显.具体说来有如下几点:SSBR(B)中顺式 1,4 加成 PB 含量高于 SSBR(C)和 ESBR 中顺式 1,4 加成 PB 含量;SSBR(B)的 1,2 加成 PB 含量最少;ESBR 中反式 1,4 加成 PB 含量最高.

### 2.2 丁苯橡胶的 DSC 温度谱分析

本工作测定了三种 SBR 的示差扫描量热(DSC)温度谱,如图 4 所示.SSBR(C)和 ESBR 的

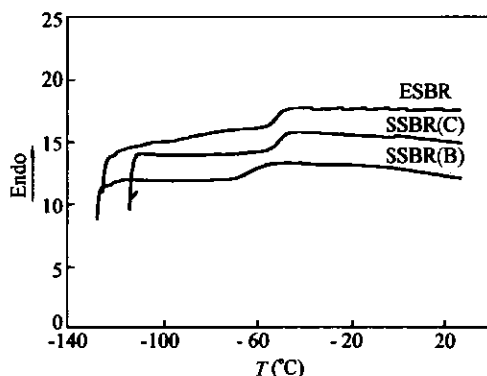


Fig. 4 DSC curves of SBR

$T_g$  分别为  $-50^{\circ}\text{C}$  和  $-52^{\circ}\text{C}$ , SSBR(B) 的  $T_g$  为  $-61^{\circ}\text{C}$ . 另外, 测得 NR 的  $T_g$  为  $-69^{\circ}\text{C}$ .

尽管 SSBR(C) 中顺式 1,4 加成 PB 含量比较高, 但 1,2 加成 PB 含量最高, PS 含量也比较高, 正是这一链化学结构特点, 导致了它的  $T_g$  最高. SSBR(B) 的 1,2 加成 PB 含量最低, 而且顺式 1,4 加成 PB 含量最高, 因此其  $T_g$  最低. 从表 1 所列数据还可以看出, 三种 SBR 的 PS 含量差别不大, 1,2 加成 PB 含量的差别最明显, 故表明 1,2 加成 PB 含量对 SBR 玻璃化转变温度的高低影响最大.

2.3 丁苯橡胶与天然橡胶的混容性

ESBR、SSBR(C) 和 SSBR(B) 的动态力学谱分别示于图 5~7. 分析这些动态力学谱可以看出, ESBR/NR 共混体系的模量随温度升高而衰减, 在损耗正切曲线上有两个峰. SSBR(C)/NR 共混体系的动态力学谱呈现类似情况. 这两种 SBR 与 NR 共混体系的动态力学谱表明, 在这两种共混体系中都具有两相结构<sup>[6~8]</sup>. 低温损耗正切峰属于 NR 富集相, 高温损耗正切峰反映 SBR 富集相的玻璃化转变. 这两种共混体系损耗正切

峰的峰温列于表 2.

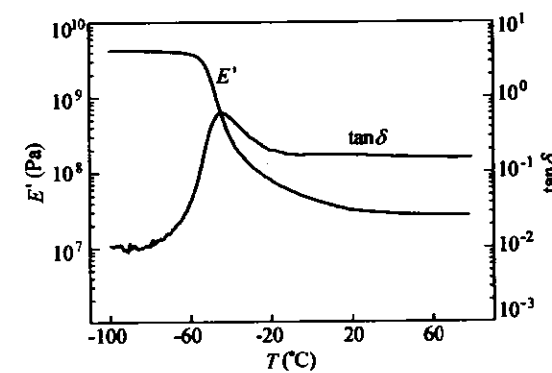


Fig. 7 DMA spectrum of NR/SSBR(B) composite

Table 2 The transform temperature of different SBRs

| Temp(°C) | E'  | Tanδ(T <sub>g</sub> ) | ΔT <sub>g</sub> |
|----------|-----|-----------------------|-----------------|
| ESBR     | -52 | -44.9 -35.6           | 9.3             |
| SSBR(C)  | -54 | -46.8 -32.4           | 14.4            |
| SSBR(B)  | -53 | -45.3                 | —               |

比较它们的  $T_g$  可以看出, 虽然这两个共混体系都呈现为两相结构, 但 SSBR(C)/NR 共混体系两相的  $T_g$  之差  $\Delta T_g = 14.4\text{K}$  明显大于 ESBR/NR 共混体系两相  $T_g$  之差  $\Delta T_g = 9.3\text{K}$ . 也就是说, 在 ESBR/NR 共混体系中, SBR 富集相的损耗峰移向低温方向而 NR 富集相的损耗峰移向高温方向. 说明 ESBR 与 NR 的混容性相对 SSBR(C)/NR 共混体系要好.

值得注意的是, SSBR(B)/NR 共混体系的动态力学谱所展示的损耗正切峰只是一个, 即共混体系只显示一个玻璃化转变, 其  $T_g$  为  $-45^{\circ}\text{C}$ . 表明 SSBR(B) 与 NR 混容性优于其他两种 SBR 与 NR 的混容性.

另外, 在三种共混物的储能模量曲线上可以看到, SSBR(B)/NR 共混体系的储能模量温度曲线在高温区呈较长平台, 且明显高于其他两种共混体系的储能模量曲线. 说明该体系的交联网比较完善, 交联点分布比较均匀. 而其前提也要求 SSBR(B) 和 NR 混容性比较好. 虽然 DSC 实验结果表明, SSBR(B) 与 NR 的  $T_g$  差别不太大, 如果 SSBR(B) 与 NR 的混容性不好, 即使在 SSBR(B)/NR 共混体系损耗曲线中不出现类似 SSBR(C)/NR 和 ESBR/NR 共混体系损耗曲线的双峰, 也会出现比较宽的峰. 在图 7 中, SSBR(B)/NR 共混体系损耗曲线呈现较尖锐单峰. 这从另一方面进一步说明 SSBR(B) 与 NR 混容性较好.

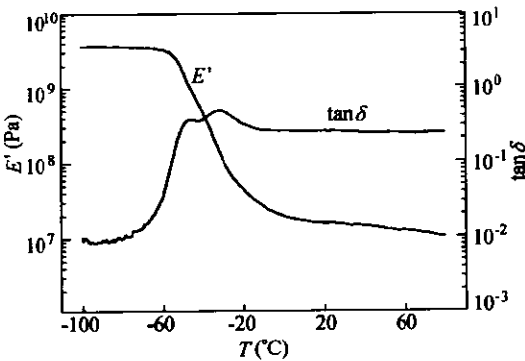


Fig. 5 DMA spectrum of NR/ESBR composite

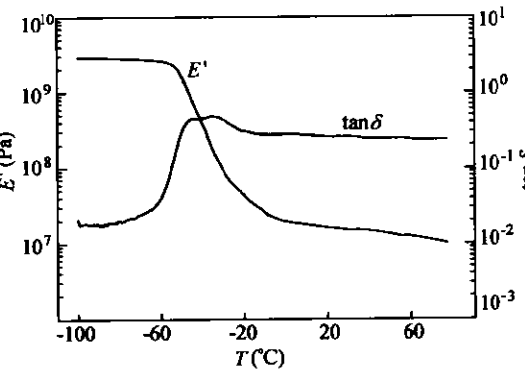


Fig. 6 DMA spectrum of NR/SSBR(C) composite

## REFERENCES

- 1 Moore D G, Day G L. *Elastomerics*, 1985, 3: 22~28
- 2 Brantley Jr H L, Day G L. *Kautsch Gummi Kunstst*, 1987, 40(2): 122~125
- 3 Chen Shizhao(陈士朝). *Journal of Synthesis Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1997, 20: 6~11
- 4 Shen Deyan(沈德言). *Application of Infrared Spectrum in Polymer Study(红外光谱方法在高分子研究中的应用)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1982. 171~172
- 5 Xue Qi(薛奇). *Spectrum Means Used in Study of Polymer Structure(高分子结构研究中的光谱方法)*. Beijing(北京): Advanced Education Press(高等教育出版社), 1995. 34~35
- 6 Jiang Ming(江明). *Physical Chemistry of Polymer Alloy(高分子合金的物理化学)*. Chengdu(成都): Education Press of Sichuan(四川教育出版社), 1988. 8~10
- 7 Cooper S, Estes G. *Multiphase Polymers*. Washington D C: Adv Chem Ser, 1978. 413~415
- 8 Paul D, Newman S. *Polymer Blends*. New York: Academic Press, 1978(1). 193~194

## COMPATIBILITY OF NATURAL RUBBER OF DIFFERENT CHAIN STRUCTURE WITH BUTADIENE-STYRENE RUBBER

MA Dezhu, HAO Wentao, XU Wenzong, LUO Xiaolie

(Department of Polymer Science, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

LIANG Li

(Kaiyuan Tire Limited Company of Anhui, Hefei 230032)

**Abstract** Three typical styrene-butadiene rubbers(SBR)were chosen: emulsion-SBR(ESBR)and two kinds of solution-SBR(SSBR(C)) and (SSBR(B)). Fourier transform infrared(FTIR) was used to analysis the chain structure; dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimeter (DSC) were used to study the compatibility of these three SBR with NR. The results show that: the blend system of SSBR(B) with NR is compatible. The blend systems of ESBR and SSBR(C) with NR exhibit two-phase morphology. The differences in compatibility among the three kinds of SBR with NR can be well explained by comparing their chain structure. The content of *cis*-1,4 polybutadiene (PB) in SSBR(B) is more than that in the other two SBRs and the content of 1,2-add PB is the lowest.

**Key words** Solution styrene-butadiene rubber, Natural rubber, Compatibility