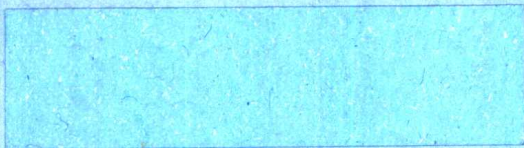


热塑性丁苯橡胶(SBS)的合成 及其在制鞋工业中的应用

轻工业部制鞋工业研究所



热塑性丁苯橡胶 (SBS) 的合成 及其在制鞋工业中的应用

轻工业部制鞋工业研究所

邓 敬 明

提 要

本文对两步法、三步法合成 SBS 进行了探讨。通过选择适当条件和设计了合适的消除体系杂质的方法，试制出性能优良的产品。研究了 SBS 的加工成鞋应用，解决了它和皮革等的粘台问题。用 SBS 作雨鞋透明亮油，效果良好。

概 述

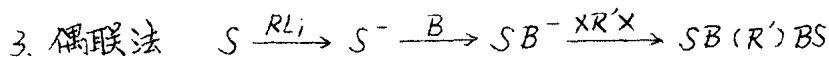
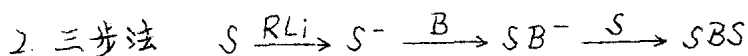
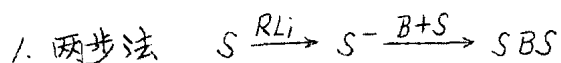
SBS 是一种具有聚苯乙烯——聚丁二烯——聚苯乙烯嵌段结构的新型高分子聚合物。由于它的特殊两相结构——橡胶型聚丁二烯为连续相，塑料型聚苯乙烯为分散相，常温下，由于聚苯乙烯链段之间分子内聚力的作用而聚集在一起，形成一个物理交联网点的作用，因而共聚物具有硫化橡胶般的高强度和弹性；高温下，聚苯乙烯链段之间的物理交联网点作用消失，在剪切力作用下，共聚物能自由流动，因而又可以像普通

~ 2 ~

热塑性塑料一样快速加工成型。

SBS 用途广泛，不但可作鞋底和多种橡胶制品，而且对于塑料改性、粘合剂等方面的应用也正日益发展。

SBS 的合成主要采用烷基金属化合物为引发剂，在非极性溶剂中进行阴离子聚合。控制引发剂的用量和单体比例可以合成不同性能的产品。以单官能团引发剂合成 SBS 的工艺路线有三：



偶联法国外已工业化生产，如 Shell 公司的线型产品 Cariflex^[1] 和 Phillips 公司的星型产品 Solprene 即是。两步法、三步法文献中仅见一般性介绍^[1-4] 而有关两步法较为详细的只有 Cunningham^[5] 的研究报告。

我们以环己烷为溶剂，正丁基锂 ($n-BuLi$) 为引发剂，四氢呋喃 (THF) 为添加剂，进行了两步法和三步法合成线型 SBS 的小试和 10 立升放大试验，二十多批试验结果重复性较好，两步法制品性能超过文献值与 Shell 公司产品性能相近。对 THF 存在下两步法合成 SBS 嵌段共聚物的单体系列分布、微观结构、玻璃化转变温度及物性等方面进行了初步的研究。为

解决合成试验中丁二烯或丁二烯/苯乙烯混合单体中杂质消除这一技术困难，设计了“体系外化学滴定消耗杂质法”，保证了试验顺利进行。对SBS的加工应用进行了初步的研究，用它制成各种鞋底，轻便、美观、舒适。为解决SBS和天然皮革等的粘合困难，研制出一种简易可行的专用粘合剂。用SBS作彩色雨鞋的透明亮油，效果良好。

实 验 部 分

一、合成 原材料苯乙烯、丁二烯（聚合级）直接使用，工业环己烷经分子筛干燥，自制的 $n\text{-BuLi}$ 稀释至 $0.3N$ 左右备用。所有合成用容器用前均经烘烤、抽空、通 N_2 处理。

1. 制备活性聚苯乙烯 (I) 在玻璃瓶中加入环己烷，计量的苯乙烯单体和 THF，于 20°C 左右迅速注入准确计量的 $n\text{-BuLi}$ 溶液即呈金红色并放热，于 50°C 保温 1 小时。

2. 配制丁二烯/环己烷溶液 (II) 于另一玻璃瓶中加入环己烷，在冰水冷却下通入计量的丁二烯。

3. 配制混合单体溶液 (III) 于 (II) 中加入计量的第三段单体苯乙烯。

4. 嵌段共聚

① 除杂——为避免微量杂质对聚合反应的影响，共聚前先

20755

~ 4 ~

需对(II)或(III)液除杂。从(II)或(III)中移出少量溶液置于一小玻璃瓶中,加入二乙二醇二甲醚若干滴,而后用 *n*-Buli 滴定至稳定地出现黄绿色为止。设(II)或(III)液重为 m , 移出液重为 m_1 , 滴定耗用 *n*-Buli 为 V_1 , 则应往(II)或(III)中加入用以除杂的 *n*-Buli 体积 $V = mV_1/m_1$ 。

⑥ 两步法共聚——将(I)液转入(III)中,金红色消失,于 $40-60^\circ\text{C}$ 反应至金红色再现后,保温3小时。

⑦ 三步法共聚——将(I)液转入(II)中,反应4-6小时后再加入计量的第三段苯乙烯单体,金红色出现后,保温3小时。

5. 终止及后处理 加入少量甲醇或通入 CO_2 , 金红色消失,再加入 0.5% (共聚物重量计) 的 264 抗氧化剂。减压蒸馏出一半以上溶剂,聚合液倾于盘中,自然干燥后,再经真空干燥 ($50-70^\circ\text{C}$), 收率 95% 以上。

二、应用 (实例)

1. 鞋底 SBS 100 份 (重量,下同), 三线油 5-15 份, 碳酸钙 10-50 份, 古马隆 5-15 份, 264 和 DLTP 抗氧化剂各 0.5 份, 硬脂酸 0.5 份, 颜料适量, 在温度为 $90-140^\circ\text{C}$ 的开炼机上混匀, 而后造粒、注射或挤塑成型。

2. 粘合剂 SBS 100 份, 改性松香 15-20 份, 古马隆 60

份，264 抗氧化剂 1 份，共溶于甲苯 / 乙酯 / 汽油 = 2 : 3 : 5 的混合溶剂中，配成 25—30% 的溶液即可用于 SBS 鞋底和皮革面的粘合。

3. 雨鞋亮油 SBS 溶解于汽油和二甲苯的混合溶剂中，配成 6% 左右的稀溶液即可。

结果与讨论

一、两步法三步法的比较

从理论上说，三步法能得到性能优良，结构规正的纯三嵌段共聚物。但要求系统纯净，特别是第三段苯乙烯单体纯度必须保证。两步法比三步法少一次加料，这不但操作简单，更主要是少一次引入杂质的机会，可避免或减少两嵌段物的生成。Morton^[1] 导入的实验结果指出，两嵌段物对物性的影响是很大的。只要共聚物中有 2% 的两段物存在，制品强度要下降 18% 左右，而如果有 5% 的两段物，则强度下降将近四分之一。两步法第二步加入混合单体，即使其中仍有少量杂质存在，也只是杀死一部分活性聚苯乙烯并使共聚物分子量增大，这两者对共聚物性能影响都不大，相反，三步法如果第三段苯乙烯单体纯度得不到保证时，则明显地产生两嵌段物。因此在苯乙烯纯度不能确保的情况下，两步法较三步法结果较为稳定。(表 1)

二. 两步法对结构与性能的影响

两步法之所以可以用来制备 SBS 嵌段共聚物是基于这样的事实, 即以锂系引发剂在非极性溶剂中进行苯乙烯/丁二烯共聚时, 由于两者竞聚率差别很大 ($r_1 < 0.04$, $r_2 = 26$)^[6], 所以先是丁二烯均聚, 而后苯乙烯再聚合形成三嵌段物。但在丁二烯均聚时, 仍不可避免地会有少量苯乙烯进入丁二烯链段, 特别是随着体系中丁二烯量的减少, 苯乙烯插入的机会越来越多, 这就是所谓“过渡段” (Tapered Segment) 的形成。据认为^[1,2-5], 由此引起共聚物中两相相溶性的增加会使产品性能变坏。但据本实验样品核磁分析^[7] 结果来看, 当中间嵌段苯乙烯含量约为 8% 时, 制品性能良好。Cunningham^[5] 曾以 *n*-BuLi 和 *s*-BuLi 为引发剂, 以苯为溶剂, 用两步法合成 SBS, 结果是以 *s*-BuLi 为引发剂所得共聚物的物性比 *n*-BuLi 的好。他解释为 *n*-BuLi 在非极性溶剂中解缔速度慢, 因而有残留的 *n*-BuLi 存在, 这部分残留 *n*-BuLi 在第二步共聚时又可能引发生成两嵌段物, 从而降低了聚合物的性能。我们考虑 *n*-BuLi 价廉, 易于保存, 故仍选用 *n*-BuLi 为引发剂, 为加速其解缔, 在体系中引入了 THF。试验结果表明 (表 1, 表 2) 少量 THF 的存在, 可使第一段聚苯乙烯分子量与设计值相符, 说明 *n*-BuLi 全部引发, 从而避免了两嵌段物的生成。根据以

表1 两步法与三步法合成SBS结构性能表

聚合方法		两步共聚法							三步法				Shell 产品	两步法文献值
实验编号		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	TR-100N-Bulk S-Bulk
苯乙烯含量(%) (重量)	设计	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30
	实测 ^a	38.5	38.0	41.6 ^d	37.6	37.9	—	36.4	36.2	36.6	36.3	40.7 ^d	—	28.6
异-段聚苯乙烯 分子数 $\times 10^{-3}$	设计	17	17	17	19	20	20	23	17	17	17	17	20	15
	实测 ^b	21.5	17.8	18.6	19.2	19.7	18.9	23.3	16.8	17.9	22.0	17.2	17.2	—
总分子数 $\times 10^{-3}$	设计	84	84	84	95	100	100	115	84	84	84	84	100	100
	实测 ^c	—	—	78	114	103	109	—	—	—	83.4	—	—	105
物理性能	抗张强度 kg/cm^2	231	284	288	282	260	274	319	270	247	249	219	212	292
	破断伸长 %	1067	1076	>700	1000	925	863	975	1113	822	1100	1106	1082	800
	300%模数 kg/cm^2	20	19	26	16	29	25	14	24	29	29	19	20	22
	永久变形 %	52	68	36	41	34	47	29	76	52	75	72	75	36
	硬度邵氏A	81	77	81	73	79	55	73	83	83	85	81	75	72
	冲击回弹 %	37	40	—	38	—	—	—	40	39	—	44	—	40
抗撕强度 kg/cm^2		41	41	—	43	—	38	—	47	52	46	—	—	—

注: a. 紫外法 c. 渗透压法 e. J. Appl. Polym. Sci. 12 (1) (1968)

b. 粘度法 d. 核磁共振法

273

表2. THF 用男对结构与性能影响

实 验 编 号		T-1	T-2	T-3	T-4
THF/n-Buli (克分子比)		0	0.25	0.5	1.0
第一段聚苯乙烯 分子男 $\times 10^{-3}$	设计	20	20	20	20
	实测	45	18.1	20.3	19.3
总分子男 $\times 10^{-3}$	设计	100	100	100	100
	实测	—	114	107	117
苯乙烯含男 (重男 %)	设计	40	40	40	40
	实测	38.5	33.7	38.6	38.9
单 列 体 分 系 布	中间嵌段苯乙烯含男 (克分子 %)	4.4	7.5	8.5	8.1
	第三嵌段苯乙烯 *	72	47	45	46
	非嵌段苯乙烯	28	53	55	54
聚 微 丁 观 二 结 烯 构	顺 1.4 结构 %	45	46	45	46
	反 1.4 结构 %	50	48	48	48
	1.2 结构 %	5	6	7	6
物 性	抗张强度 kg/cm^2	82	155	281	270
	破断伸长 %	968	1108	850	780
	300% 模数 kg/cm^2	20	19	31	34

* 第三嵌断苯乙烯 $S_3\% = S_{\text{嵌}} - \frac{1}{2}(S_{\text{嵌}} + S_{\text{非}})$

上的实验和分析结果, 我们认为, 在两嵌段物的生成和两相不相溶性降低这两个影响聚合物物性的因素中, 两嵌段物的影响是主要的。对两步法来讲, 只要条件选择得当, 以 n -BuLi 为引发剂, 制品的物性不仅可高于 Cunningham 的实验值, 且与 Shell 公司偶联法产品 TR-1101 相近 (表1, 图1)。

三、添加剂 THF 对性能与结构的影响

表2列出了不同用量的 THF 对共聚物结构与性能的影响。从表中不难看出, 少量 THF 的存在能有效地避免两嵌段物的生成。然而, 当 $\text{THF}/n\text{-BuLi} < 0.25$ 时, 可能因加入量过小, 不易准确控制或作用不均匀, 产品性能时有波动; $\text{THF}/n\text{-BuLi} > 1$ 时, 则第一段聚合时放热过剧, 不易控制。据

Kuntz^[8] 的报导, 也易引起 1,2 结构含量增加, 影响性能。选择 $\text{THF}/n\text{-BuLi} = 0.5-1$, 结果稳定。在这个范围内共聚物微观结构及单体序列分布如下:

1,4 结构含量 90% 以上, 其中反 1,4 略高于顺 1,4,

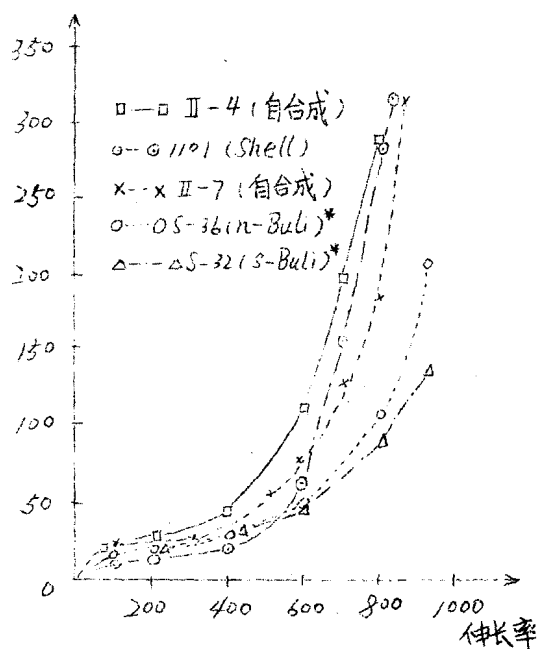


图1. SBS 的应力-应变曲线

* 为 Cunningham 试验值

~10~

1.2 结构 < 10%，中间嵌段苯乙烯含量约为8%（克分子%）。

四 苯乙烯含量及总分子量对性能影响

如表3所示，苯乙烯含量低，聚合物强度小，这对于两步法来讲尤为明显。因第三段苯乙烯其中一部分进入中间嵌段后，第三段聚苯乙烯链段相对缩短，削弱了它对物理交联区的作用，因此一般来说， $S/B = 30/70 - 40/60$ 为宜。分子量大小对性能影响不显著。但分子量太大，聚合液粘度增加，工艺性能变坏。分子量太小，聚合物强度差。一般以8~12万为宜。

表3. 苯乙烯含量及总分子量对性能影响（两步法）

编 号	S-25	S-30	S-40
链节分子量	19S-112B-19S	15S-70B-15S	17S-50B-17S
总分子量 $\times 10^{-3}$	150	100	84
苯乙烯含量 %	25	30	40
抗张强度 kg/cm^2	114	161	288
破断伸长 %	987	~1000	>700
300%模数 kg/cm^2	13	10	20
永久变形 %	49	50	36
硬 度 (邵氏A)	52	51	81

注: THF/n-BuLi = 1

五. 对玻璃化温度的影响

以两步法合成样品和 TR-1101 进行比较, 用粘弹谱仪测得结果如图 2 所示, $T_g' \leq -70^\circ\text{C}$, $T_g'' \geq +80^\circ\text{C}$. T_g' 比 TR-1101 略高, 这可能是因为中间嵌段中插入了部分苯乙烯所造成。尽管如此, 这个结果也与 Childers^[9] 的报告值相近, T_g 在这个范围内能满足一般的使用要求。

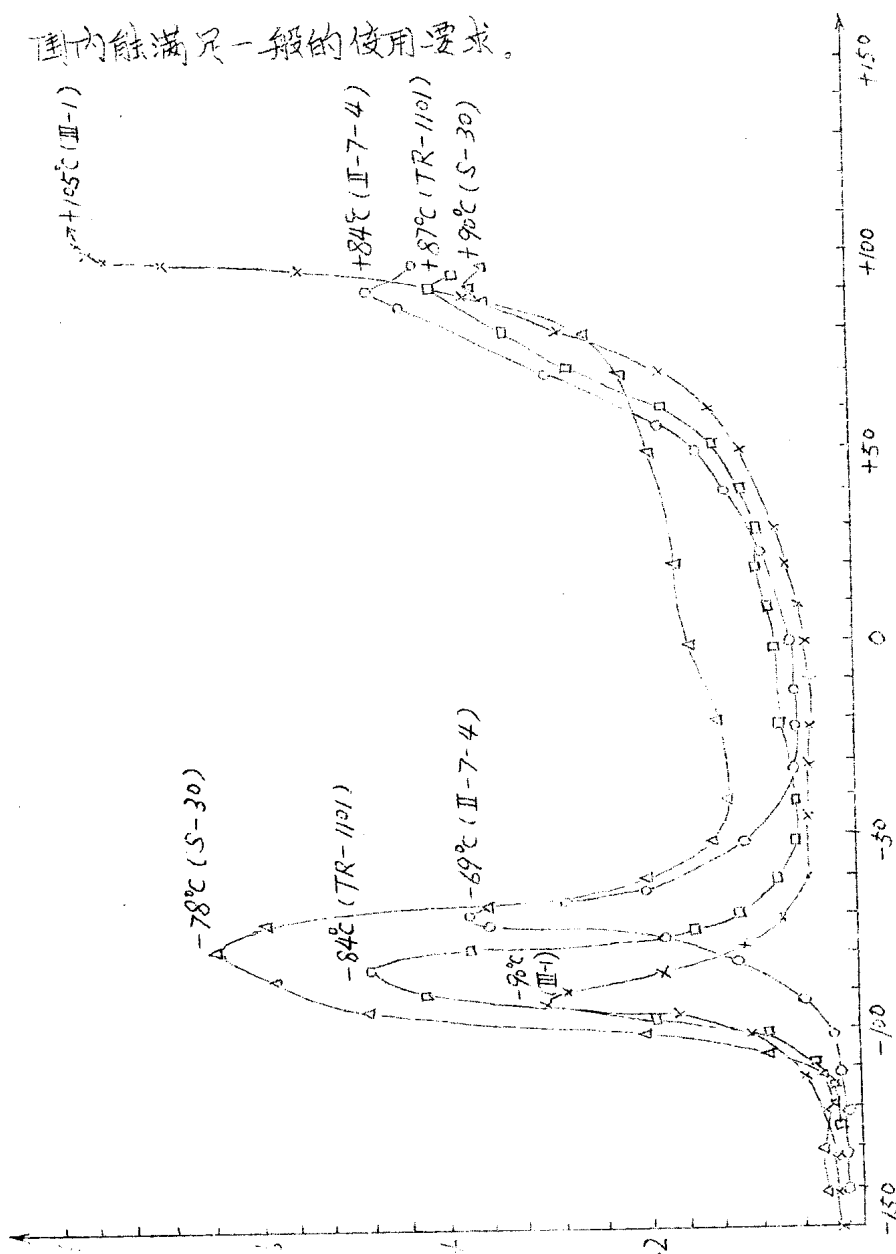


图 2. S-B 嵌段共聚物动态力学温度谱图
仪器: 日本岩本公司 N-VES 型粘弹谱仪

测试频率: 3.3 HZ
升温速度: $2^\circ\text{C}/\text{min}$

六、阴离子聚合与杂质消除

众所周知，控制和消除体系中的杂质是阴离子聚合实验成败的关键。文献报导^[10, 11]解决的方法主要有二。一是通过前处理提高单体和溶剂纯度，一是用有效锂测定法测得体系杂质含量而后消除之。这些方法工作量大，又需仪口分析配合，费时费事，为此，设计了“体系外化学滴定消耗杂质法”。这个方法主要是利用在二乙二醇二甲醚存在下，活性丁二烯基锂呈黄绿色的特殊显色作用，从而判定杂质消耗终点。此法快速、准确、操作简单，且不影响共聚物结构。应用这个方法，原材料及实验系统仅需经一般处理。

七、SBS 的加工

SBS 完全可用塑料厂设备加工成型。它无需硫化和补强，只要添加一定量的抗氧剂、操作油和颜料即可。为降低成本，也可加入适量填料。抗氧剂以 264 和 DLTP 等并用协同效应较好，操作油一般推荐用环烷油^[12]，鉴于国内尚无此油品，可用三线油代替，但必须严格控制用量在 5~15 份以内，填料以 CaCO_3 为宜。陶土易与抗氧剂等作用而产生污染。在要求制品硬度和强度都比较高而又必须保持良好的熔融活动的情况下，一般可加入聚苯乙烯来达到，但考虑到成本及国内来源等问题，我们用古马隆代替，效果良好^[13]。SBS 和配合剂的混合可

在辊温为 $90-160^{\circ}\text{C}$ 的两辊机或挤出机上进行。加料顺序一般为 $\text{SBS} \rightarrow \text{抗氧剂} \rightarrow \text{颜料} \rightarrow \text{填料} \rightarrow \text{操作油}$ (填料最好用操作油先润湿后再加入)。混合料在挤出机上混合造粒。料筒温度分布为 $90-140-120-110^{\circ}\text{C}$ (普通鞋底料)。SBS 混合料的注射或挤塑成型温度要比增塑 PVC 高 $10-20^{\circ}\text{C}$ ，模温 30°C 为宜。SBS 料的收缩率约为 $0.5-1\%$ ，比 PVC 小。

八. SBS 的粘合和粘合剂

SBS 鞋底因其分子结构中不具极性，所以不能直接用普通氯丁胶或聚氨酯胶粘合。经“卤化”处理^[14]或施用“底涂剂”^[15]后，虽然能有效地解决这个困难，但增加工序和环境污染。我们以 SBS 为基料，添加各种渗透性较强且和嵌段共聚物的某一相有相容性的低分子易增粘树脂，如改性松香、香豆酮-萘树脂等配成的溶液型胶粘剂较好地达到了这个目的。这种胶配料简单，制作方便，粘合强度好，一般能达 $15\text{Kg}/2.5\text{cm}$ 以上。诚然，这种胶因初粘力较差，工艺上必须采用相应措施才能达到预期的效果。

九. SBS 透明亮油

透明亮油係涂于彩色胶面鞋上增加原有胶料色彩鲜艳程度的一种涂料。以往用顺丁胶制作，漆膜手感差，不耐污染，易失去光泽。用 SBS 作透明亮油，不但制作简单，减少污染（

~14~

芳烃溶剂用易小)，而且漆膜综合性能优良，光亮度好，附着力强。所合成样品耐日光老化超过日本同类产品水平（表4）。

表4 SBS 雨鞋亮油涂层日光老化性能表

项目 内容		漆膜伸长率 %								
		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	TufpreneA
日晒时间 (小时)	0	350	350	350	350	350	350	350	350	350
	5	200	220	270	260	280	280	245	280	130
	10	130	130	150	150	150	140	140	150	110
	15	80	80	90	90	90	80	108	90	10
	20	50	50	70	70	70	60	40	70	0

注：上列样品除 T-8 苯乙烯含量为 30 外，其余 T-1 — T-7 均为 40。

结 语

一、以聚合级苯乙烯丁二烯为原料，工业环己烷为溶剂， $n\text{-BuLi}$ 为引发剂，THF 为添加剂，控制 $\text{THF}/n\text{-BuLi} = 0.5 - 1$ （克分子比）， $S/B = 30/70 - 40/60$ （重量比），总分子量 = 8—12 万。施用所设计的“体系外化学滴定消耗杂质法”小心除去系统中的杂质，则无论采用两步或三步法均能制得性能优良的 SBS 热塑橡胶，满足制鞋、胶粘剂和亮油

等多方面应用的需要。

二、SBS 加工简易，劳动强度低，效率高。用它作的鞋底质轻、色艳、美观、舒适，是一种较好的制鞋材料。这种材料和皮革面等的粘合完全可以以它本身为基料，掺用其他增粘树脂配成溶液型胶粘剂来达到。SBS 的稀溶液用作彩色雨鞋亮油是一项很有价值的应用。

〔致谢〕 本文承中国科学院化学所张宪旺、朱善农、张秀梅同志帮助作核磁和粘弹谱分析，北京橡胶五厂汤洪来同志作亮油试验，谨此致谢。

参考文献

1. L.J. Fetters, "Block and Graft Copolymerization Vol. 1 (ed by R.J. Ceresa), Wiley, New York, 101—109 (1973).
2. Neshay, Allen & J.E. McGrath, "Block Copolymers". Academic Pr. New York, 186-198 (1977).
3. W.M. Setzman, "The Stereo Rubbers", Wiley, New York, 245-256 (1977).
4. 冯新德, "高分子合成化学", 科学出版社, 北京, 第十二章 (1980).
5. R.E. Cunningham, M.R. Treber, J. Appl. Polym. Sci. 12 23-34 (1968).
6. A.F. Johnson and D.J. Worsfold, Macromol. Chem. 85 273 (1965).
7. 张宪旺, 朱善农, 热塑丁苯橡胶链结构表征.
8. I. Kuntz, J. Polymer Sci. 54 569-586 (1961).
9. C.W. Childers & G. Kraus, Rubber Chem. Technol. 40, 1183 (1967).
10. U.S. P. 3,523,112; U.S. P. 3,729,455; Bleg 612647;