改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的研究
Ⅳ. 硫化及硫化胶性能的研究

李　杨
（北京燕山石化公司研究院　102550）
刘慧明　顾明初
（大连理工大学化工学院　116012）

摘要　系统研究线形中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-MVBR)、星形中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-MVBR)、线形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-B-MVBR)和星形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-B-MVBR)的硫化反应和硫化胶的性能, 考察了炭黑在不同中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)中的分散性, 研究结果发现 L-B-MVBR 同时具有最佳的抗湿滑性和耐磨性, 两种性能可达到较佳的平衡, 以四氯化锡为偶联剂制备的 S-MVBR 具有最佳的炭黑分散性。

关键词　聚丁二烯, 中乙烯基聚丁二烯, 硫化

本实验对线形中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-MVBR)、星形中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-MVBR)、线形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-B-MVBR)和星形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-B-MVBR)的硫化和硫化胶的性能进行较为系统的研究, 并考察了炭黑在不同中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)中的分散性。

1　实验

1.1　原材料

L-MVBR, S-MVBR, L-B-MVBR, S-B-MVBR 的制备方法参见文献[1～3], S-MVBR 采用四氯化硅或四氯化锡为偶联剂, 偶联效率(以 G 表示, 以下相同)采用 GPC 分析, 嵌段 MVBR 的结构为 1, 4-1, 2-立构二嵌段聚丁二烯, 微观结构采用红外光谱分析。

1.2　基本配方及混炼工艺

胶料基本配方: 生胶　100; HAF　50; 硬脂酸　2; 氧化锌　4; 防老剂 D　1; 硫黄　1.5; 促进剂 CZ　0.7。

混炼条件: 辊温(45±5) ℃; 辊距 1～5 mm; 挡板距离 ≥220 mm; 薄通辊距 <0.5 mm。

混炼工艺: 混炼操作按传统方法进行。

1.3　性能测试方法

(1)硫化反应性能: 采用 DSC 通过检测硫化反应热来快速评价混炼胶的硫化反应特性。DSC 采用日本 Shimadzu DT-30 型热分析仪。在分析天平上准确称量约 15 g 混炼胶, 压制成小圆片, 放入 DSC 专用检测器皿中, 压封并置于样品池中, 在氮气吹扫下开始升温, 升温速度为 20 ℃·min^{-1}, 走纸速度为 10 mm·min^{-1}。θ_i, θ_p, θ_e 分别为硫化反应放热峰起始、峰顶、峰尾温度, $\Delta\theta$ 为放热峰的温度跨度, 即 $\Delta\theta = \theta_e - \theta_i$。放热量($\Delta H$)采用放热峰纸质量与胶质量之比来衡量, 单位为 mg(纸质量)·[100 g(胶质量)]$^{-1}$。硫化反应所需时间(t)以 θ_e 和 θ_i 两点间的垂直距离(即峰宽)来衡量。

作者简介　李杨, 男, 33 岁。高级工程师。1988 年毕业于大连工学院(现大连理工大学)高分子材料专业获硕士学位。现在大连理工大学精细化工国家重点实验室攻读在职博士学位, 主要从事锂系聚合物和通用树脂的开发研究, 曾获北京市科技进步三等奖, 已发表论文 20 余篇, 申请中国发明专利 7 项。

(2)抗湿滑指数(I_{WS}):采用江苏沭阳公路工程仪器厂生产的摆式摩擦因数测定仪,摩擦路面为柏油砖,上面均匀洒水。

(3)炭黑分散度:采用40倍光学显微镜按GB 6030—85显微照相法测定硫化胶中炭黑分散度。

(4)其它性能按国家有关标准测定。

2 结果与讨论

2.1 生胶塑炼性能

2.1.1 未加硬脂酸的条件下

在开炼机上对不同种类的生胶进行薄通处理,对薄通次数不同的胶料进行取样分析,根据胶料特性粘度([η])的变化来衡量生胶的塑性,结果如表1所示。表1中ω(1,2-)为1,2-结构的质量分数,ω(H1,2-)为硬段1,2-结构质量分数。

表1 生胶塑炼性能

项目	样品编号			
	1	2	3	4
类型	L-MVBR	S-MVBR	L-B-MVBR	L-B-MVBR
ω(1,2-)	0.351	0.563	0.568	0.527
ω(H1,2-)	—	—	0.780	0.880
G/%	—	42.3	—	—
$[\eta]_0$/(dL·g^{-1})	196.6	153.2	231.7	275.3
$[\eta]_5$/(dL·g^{-1})	191.5	147.3	220.3	269.4
$[\eta]_{15}$/(dL·g^{-1})	192.2	146.0	219.9	260.0
$[\eta]_{25}$/(dL·g^{-1})	191.0	145.7	214.7	258.6
$\Delta[\eta]_{0\sim5}$/(dL·g^{-1})	−5.1	−5.9	−11.4	−5.9
$\Delta[\eta]_{0\sim25}$/(dL·g^{-1})	−5.4	−7.5	−17.0	−16.7

注:[η]的下脚标为生胶的薄通次数,$\Delta[\eta]_{0\sim5}$为5次薄通后[η]的变化值,$\Delta[\eta]_{0\sim25}$为25次薄通后[η]的变化值。

由表1可见,随着薄通次数的增大,S-MVBR与L-MVBR的[η]变化较小,说明两者塑性基本相当,且前者略强;而L-B-MVBR的[η]变化最大,故其塑性最强。进一步比较两种L-B-MVBR的塑炼过程,发现3号样品塑炼降解速度较4号样品快,薄通5次后3号样品的[η]下降了11.4,而4号样品的[η]下降了5.9,这主要是由于4号样品具有微观相分离,塑炼时首先需克服由于微观相分离结构所产生的物理交联作用,而3号样品为均相结构,故塑炼降解速度较快。由此可以得到MVBR的塑性大小顺序为:均相L-B-MVBR>分相L-B-MVBR>S-MVBR>L-MVBR。但从[η]的下降幅度来看,各种MVBR的塑性均很小。因此为了获得较好的加工性,制备生胶时在能满足其它性能要求的前提下,应尽量减小相对分子质量。

2.1.2 加入硬脂酸的条件下

采用四氯化锡偶联的聚丁二烯(R_4Sn)与硬脂酸在开炼机上混炼时可发生化学反应,导致S-MVBR降解,其反应机理如下[4]:

$$R_4Sn + 4\ R'COOH \rightarrow 4\ R{-}H + (R'COO)_4Sn$$

对S-MVBR和S-B-MVBR进行研究,硬脂酸添加量为2份,开炼温度为45 ℃,时间为3 min,开炼前后样品采用GPC进行分析,结果如图1所示。

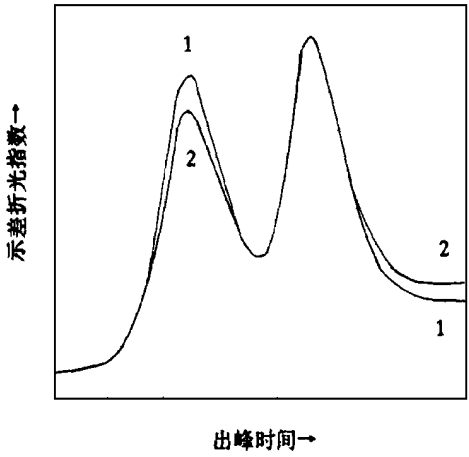

图1 锡偶联S-MVBR的塑炼行为

1—塑炼前;2—塑炼后

由图1可见,加入硬脂酸后,偶联部分峰面积有所减小,偶联效率有所下降。

2.2 硫化性能

对MVBR混炼胶的硫化反应过程进行研究,结果如表2所示。

表 2　MVBR 的硫化反应性能

项　目	样品编号			
	1	2	3	4
类型	L-MVBR	S-MVBR	L-B-MVBR	L-B-MVBR
M_n	200 000	100 000	100 000	200 000
ω(1, 2-)	0.362	0.389	0.470	0.366
ω(H1, 2-)	—	—	—	0.780
G/%	—	38.9	50.7	—
ΔH	5.165	5.575	2.965	2.840
θ_i/℃	191	193	192	187
θ_p/℃	207	206	204	199
θ_e/℃	246	247	228	218
$\Delta\theta$/℃	55	54	36	31
t/min	28.0	26.8	17.9	15.5

由表 2 可见：①1 号和 2 号样品的 ω(1, 2-)相近，尽管两个样品的结构类型不同，但其 θ_i, θ_p, θ_e, $\Delta\theta$, ΔH 和 t 值相近，表明星形支化结构对硫化反应性能没有显著的影响。②尽管 1 号和 4 号样品的 ω(1, 2-)相近，但因两个样品的结构类型不同，1 号样品的 θ_i, θ_p, θ_e, $\Delta\theta$, ΔH 和 t 值比 4 号样品小，表明具有立构嵌段结构的 MVBR 可以在较低的温度、较短的时间内完成硫化反应，且硫化反应所释放的热量较小。③比较 2 号和 3 号样品发现，ω(1, 2-)较高的样品(3 号样品)硫化反应所释放的热量较少，完成硫化反应所需要的时间较短。

2.3　抗湿滑性

不同种类 MVBR 的抗湿滑性试验结果如表 3 所示。

表 3　MVBR 的抗湿滑性能

项　目	L-MVBR				S-MVBR			L-B-MVBR	
ω(1, 2-)	0.279	0.325	0.329	0.362	0.354	0.389	0.470	0.366	0.376
ω(H1, 2-)	—	—	—	—	—	—	—	0.780	0.780
G/%	—	—	—	—	52.7	38.9	50.7	—	—
T_g/℃	—	−80.0	−80.5	−74.0	−75.0	−78.0	−66.0	−97.0/—	−97.0/—
I_{WS}	0.809	0.857	0.857	0.905	0.857	0.905	0.957	0.976	0.952

由表 3 可见：①L-MVBR, S-MVBR, L-B-MVBR 的 I_{WS} 随着 ω(1, 2-)的增大而增大。②对于 L-MVBR，其 I_{WS} 与 T_g 相互关联，T_g 越高，I_{WS} 越大；对于 S-MVBR，由于支化结构对 T_g 的影响，故其 I_{WS} 与 T_g 没有明显的对应规律。③对于 ω(1, 2-)相近的几种 MVBR，抗湿滑性以 L-B-MVBR 最佳，L-MVBR 和 S-MVBR 相近。L-B-MVBR 具有优良的抗湿滑性主要是由于：L-B-MVBR 硬段为高乙烯基聚丁二烯，ω(H1, 2-)高，对提高抗湿滑性能贡献大；L-B-MVBR 具有更多的有序成分，间同、全同结构质量分数大，乙烯基结构排列二元组、三元组质量分数大，使得该胶种作为轮胎胎面胶使用时与地面的摩擦增大，从而改善了抗湿滑性。

2.4　耐磨性

对不同种类 MVBR 的耐磨性进行研究，结果如表 4 所示，表中 ω(C1, 4-)为顺式-1, 4-结构质量分数，ω(T1, 4-)为反式-1, 4-结构质量分数。由表 4 可见，耐磨性以 L-B-MVBR 最佳，S-B-MVBR 次之，而 S-MVBR 和 L-MVBR 较差。L-B-MVBR 之所以具有优良的耐磨性主要是因为：L-B-MVBR 的软段为低顺式聚丁二烯，顺式结构质量分数大，对提高耐磨性贡献大。另外，L-B-MVBR具

表 4　MVBR 的耐磨性能

项　目	L-MVBR	S-MVBR	L-B-MVBR	S-B-MVBR
M_n	200 000	100 000	200 000	100 000
ω(1, 2-)	0.362	0.439	0.366	0.394
ω(H1, 2-)	—	—	0.780	0.780
ω(C1, 4-)	0.255	0.205	0.327	0.233
ω(T1, 4-)	0.383	0.356	0.307	0.373
G/%	—	52.5	—	49.7
磨耗量	0.221	0.298	0.058	0.086

注：磨耗量为阿克隆磨耗量，单位为 cm^3。

有顺式结构质量分数总是大于反式结构质量分数的特点，顺式结构质量分数大有利于提高耐磨性。S-B-MVBR 的耐磨性略逊于 L-B-MVBR 主要是由于前者软段相对分子质量较小所致。

2.5 炭黑分散性

对炭黑在不同种类 MVBR 中的分散性进行研究，结果如表5所示。

表5 MVBR的炭黑分散性

项 目	L-MVBR	L-B-MVBR		S-MVBR	
M_n	200 000	200 000	200 000	100 000*	100 000*
ω(1,2-)	0.362	0.366	0.376	0.389	0.470
ω(C1,4-)	0.255	0.327	0.289	0.218	0.186
ω(T1,4-)	0.383	0.307	0.335	0.393	0.344
G/%	—	—	—	38.9	50.7
炭黑分散度/级	7	8	7	8~9	8~9

注：*为重均相对分子质量。

由表5可见，炭黑分散性以S-MVBR最佳，L-MVBR 和 L-B-MVBR 相当。S-MVBR 之所以具有极好的炭黑分散性主要是因为：锡原子和炭黑表面之间可形成一种化学作用，末端带有一个锡原子的聚合物链很活泼，易与炭黑相互作用，使聚合物末端由炭黑固定，并形成包括炭黑在内的缠结，产生炭黑凝胶，从而改善了炭黑分散性。炭黑良好的分散性可防止炭黑形成网络，并减少炭黑聚集体之间的滞后损失，并且该胶种在开炼机上的辊筒行为良好，吃炭黑速度快，有助于进一步提高混炼胶中炭黑所占的比例。

3 结论

(1)MVBR 是一种塑性较小的橡胶，比较而言，各种 MVBR 塑性大小顺序为：均相 L-B-MVBR> 分相 L-B-MVBR> S-MVBR> L-MVBR。以四氯化锡为偶联剂制备的 S-MVBR 在硬脂酸作用下易于降解。

(2)硫化反应热效应随着乙烯基结构质量分数增大而减小，与 L-MVBR 和 S-MVBR 相比，L-B-MVBR 硫化反应热效应最小。

(3)L-B-MVBR 具有最佳的抗湿滑性和耐磨性，两种性能达到较佳的平衡。

(4)以四氯化锡为偶联剂制备的 S-MVBR 具有最佳的炭黑分散性。

参考文献

1 李 杨. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶的研制，Ⅰ. 微观结构和序列分布. 合成橡胶工业，1996，19(4)：206

2 李 杨. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶的研制，Ⅱ. 中乙烯基聚丁二烯橡胶的合成. 合成橡胶工业，1996，19(6)：342

3 李 杨. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶的研制，Ⅲ. 立构嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶的合成. 合成橡胶工业，1997，20(2)：83

4 Uraneck C A, Short J N. Solution-polymerized rubbers with superior breakdown properties. J. Appl. Polym. Sci., 1970, 14(6): 1 421~1 432

收稿日期 1998-01-20

Study on Properties of Modified MVBR
Part 4. Vulcanization and Properties of Vulcanizate

Li Yang
(Beijing Yanshan Petrochemical Co. 102550)

Liu Huiming and Gu Mingchu
(Dalian University of Science and Technology 116012)

Abstract The vulcanization of four kinds of modified MVBRs, such as L-MVBR, S-MVBR,

L-B-MVBR and S-B-MVBR, and the properties of their vulcanizates were studied in detail, and the dispersion of carbon black in different MVBRs was investigated. The results showed that the optimal balance between the wet skid resistance and the wear resistance was obtained for the L-B-MVBR; and the best black dispersion was obtained for the S-MVBR prepared with $SnCl_4$ as the coupling agent.

Keywords　BR, MVBR, vulcanization

世界最先进的输送带带坯连续生产设备

德国《橡胶轮胎》1998 年 74 卷 1 期 6 页报道:

ContiTech 输送带公司正在采用世界最先进的方法连续生产输送带带坯。位于 Northeim(Göttingen 附近)的这家公司已将号称"CONTI CAMA"(抗拉层连续生产)设备投入了使用。这种设备是一种附带卷取和贴合装置的四辊压延机,其价格为 900 万德国马克。该输送带公司是欧洲最大的输送带生产商,隶属于 ContiTech 集团公司,该集团公司年总销售额 30 亿德国马克,职工 1.4 万名。

通过材料存储装置能实现连续生产抗拉层部件,而且即使在换辊时也不会对织物产生纵向冲击。抗拉层的生产及覆盖胶的贴合在同一台压延机上完成。压延机辊筒宽度为 2 500 mm,织物擦胶宽度达 2 250 mm。接收盘卷直径可达 4 m。

带坯的生产与在双带设备(CONTI DOBA 设备)上的连续硫化衔接。这样不发生热转变,而且产品表面的最后装饰完美。ContiTech 公司拥有两台 DOBA 设备。

ContiTech 公司打算通过新技术将生产费用降低并进一步扩大其所占市场份额。该公司经理 Sohnemann R 说:"在世界范围内,也包括东欧和西欧,对工业输送带的需求还在增长。"

CONTI CAMA 设备是由汉诺威的 Hermann Berstorff 机械制造公司提供的。

(李宝琳摘译)

国外简讯 6 则

△印度 1997 年 4 ~8 月胶鞋出口同比增长 100%,而杂品出口同比下降 8%。

IRJ, 30[6], 136(1997)

△意大利、加拿大、希腊和南非宣布泰国生胶可满足其技术要求,为这些国家从泰国购生胶扫清了障碍。

ERJ, 178[10], 12(1997)

△天然橡胶价格自 1997 年 12 月份掉至谷底,目前已有反弹迹象。2 月 3 日每千克烟胶片的价格已增长到 97.5 美分,比 6 星期以前提高了 12.1 美分;而美国轮胎公司常用的标准印度尼西亚橡胶 20 卖到每千克 96.4 美分,比 12 月份报价提高近 26.4 美分。

RPN, 1998-02-16, P1

△德国 Siershahn 的 Keram 化工公司(KCH)与中国武汉红桥橡胶公司合资的一家工厂于 1997 年 11 月底投产。兴建中国这家现代化宽幅胶片生产厂只花了 15 个月的时间。产品主要用作建筑工程或设备的防腐衬里。中国当局已经将该合资厂定为高技术企业级别。它在上海、北京和昆明等地设有销售点。

KGK, 51[2], 80(1998)

△固特异花费 170 万美元从参数技术公司购买了 Pro/Engineer 软件工具,用于该公司所有新橡胶机械的辅助设计。

ERJ, 178[10], 14(1997)

△1996 年马来西亚向乌兹别克斯坦出口额增长 38%,达到 540 万美元,主要商品包括鞋、轮胎、内胎和办公用品。

ERJ, 178[10], 12(1997)