

# 用热失重分析法进行溴化丁基橡胶硫化特性的判定

赵天琪,王清才,周志峰,陈名行,陈瑞军,蔡尚脉

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

**摘要:**以酰亚胺类、脘类和铵盐类为溴化丁基橡胶(BIIR)硫化体系,通过热失重分析法筛选适合于 BIIR 的高温硫化体系,并利用 BIIR 胶料的硫化特性和物理性能等对所筛选的硫化体系进行判定。结果表明,N,N'-间苯撑双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺和磷酸氢二铵均适合用作 BIIR 的高温硫化剂。

**关键词:**溴化丁基橡胶;热失重分析;硫化特性;硫化体系

**中图分类号:**TQ333.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)07-0440-06

溴化丁基橡胶(BIIR)具有耐热、耐臭氧、耐腐蚀、低气透、耐屈挠和容易与其他橡胶并用形成共交联结构等特性<sup>[1-2]</sup>,由于硫化速度快、硫化效率和硫化程度高、硫化剂用量小,可实现无硫无锌硫化<sup>[3-4]</sup>,因此具有非常广阔的工业应用价值和前景<sup>[5]</sup>。

BIIR 的研发始于 20 世纪 50 年代,是丁基橡胶(IIR)在一定条件下经溴化得到的产物<sup>[6]</sup>。我国 BIIR 加工应用技术绝大部分采用国外传统工艺,硫化温度一般选择 150~170 ℃,在特殊条件下硫化温度可达 180 ℃<sup>[7]</sup>,有关 BIIR 在更高温度下的硫化工艺研究还鲜有报道。高温下硫化能缩短硫化时间,提高硫化速率,随着 BIIR 应用范围的迅速扩大和其在特殊领域内的应用,BIIR 在更多场合下需高温硫化。

针对某些场合 BIIR 需在高温下硫化,通过分析总结有关文献<sup>[8]</sup>,采用热重(TG)分析法分析硫化剂在 150~200 ℃下的质量损失产物及与促进剂混合下质量损失产物,筛选在此温度范围内能产生胺(或氨)的硫化剂和促进剂,原因是胺(或氨)可在较高温度下硫化 BIIR 且不易焦烧。本工作主要选择酰亚胺类、脘类和铵盐类硫化体系,通过 TG 分析法筛选适合 BIIR 的高温硫化体系,并对其硫化特性进行研究。

**作者简介:**赵天琪(1988—),女,辽宁锦州人,北京橡胶工业研究设计院助理工程师,硕士,主要从事橡胶加工和性能研究工作。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

BIIR,牌号 2030,德国朗盛公司产品;磷酸氢二铵,北京北化精细化工品有限责任公司产品;钼酸铵,国药集团化学试剂有限公司产品;N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺(BMI),莱州市莱玉化工有限公司产品;1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯(DBU)和 1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯(DBN),北京华威思科科技有限公司产品;水滑石,Aldrich Chemical 公司产品;氢氧化镁,天津市光复精细化工研究所产品;N,N'-间苯撑双马来酰亚胺(HVA-2)和聚磷酸铵(APP),市售品。

### 1.2 试验配方

BIIR 100,硬脂酸钙/环氧大豆油 1,防老剂 4020 1,硫化剂/促进剂(变品种) 4~6(其中 HVA-2/水滑石用量为 4 份的记为 D-1 配方,BMI/水滑石用量为 4 份的记为 D-2 配方,磷酸氢二铵/氢氧化镁用量为 6 份的记为 D-3 配方)。

### 1.3 试样制备

胶料采用两段混炼工艺进行混炼,一段混炼在 1.57 L Farrel 密炼机中进行,初始温度为 100 ℃,转子转速为 100 r·min<sup>-1</sup>,混炼工艺为:生胶塑炼 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 配合小料 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 扫料 $\xrightarrow{2.5\text{ min}}$ 排胶(130~150 ℃)(总混炼时间不超过 7 min)。二段混炼在 XK-160 型开炼机上进行,混炼工艺为:一

段混炼胶→薄通6次→下片。

胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为  $190\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$ 。

## 1.4 性能测试

### 1.4.1 TG 分析

TG 曲线采用德国 NETZSCH 公司生产的 TG 209 F1 型 TG 分析仪进行测试,试验条件为:气氛 氮气,温度范围  $40\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.4.2 门尼粘度

门尼粘度采用北京友深电子仪器有限公司生产的 M200E 型门尼粘度仪按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分 门尼粘度的测定》进行测试,试验温度为  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4.3 硫化特性

门尼焦烧性能采用北京友深电子仪器有限公司生产的 M200E 型门尼粘度仪按照 GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行测试,试验温度为  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。硫化特性采用无锡市蠡园电子化工设备有限公司生产的 MDR-2000E 型智能电脑硫化仪按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,试验温度分别为  $190$  和  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4.4 溶胀指数

硫化胶的溶胀指数按照 HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》进行测试,以甲苯为溶剂。

### 1.4.5 物理性能

硫化胶的物理性能采用北京友深电子仪器有限公司生产的 T2000E 型电子拉力机进行测试。

### 1.4.6 耐老化性能

硫化胶的耐老化性能按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试,试验条件为  $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化体系的选择

本工作选用铵盐类磷酸氢二铵、聚磷酸铵和

钼酸铵,酰亚胺类 HVA-2 和 BMI,脒类 DBU 和 DBN 作为硫化剂,促进剂选用水滑石和氢氧化镁。铵盐类硫化剂选用氢氧化镁作促进剂,酰亚胺类和脒类硫化剂选用水滑石作促进剂,通过 TG 分析筛选出在  $150\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  间质量损失速率较大,且能生成胺(氨)物质的硫化体系。若硫化剂不能在该温度范围内快速分解产生胺(氨),需在促进剂的作用下使硫化剂在  $150\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内产生胺(氨),所选择的硫化体系应满足使 BIIR 在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  下不易焦烧但温度高于  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时开始硫化的条件,且具有较好的高温硫化特性。

#### 2.1.1 磷酸氢二铵

图1和2所示分别为磷酸氢二铵和磷酸氢二铵/氢氧化镁的 TG 和 DTG 曲线。

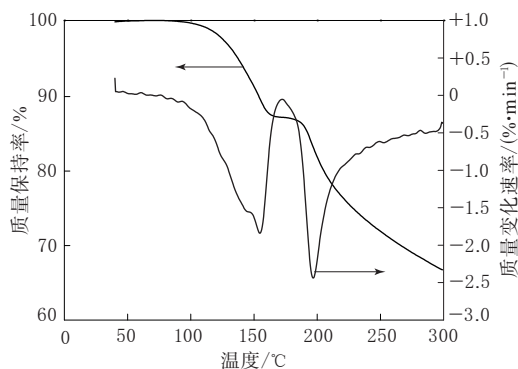


图1 磷酸氢二铵的 TG 和 DTG 曲线

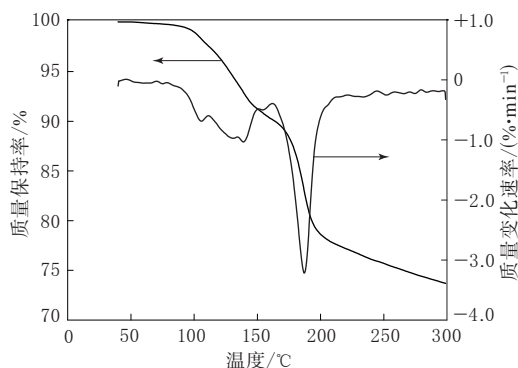


图2 磷酸氢二铵/氢氧化镁的 TG 和 DTG 曲线

从图1和2可以看出,在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,磷酸氢二铵的质量损失率约为  $20\%$ ,磷酸氢二铵/氢氧化镁的质量损失率增至约  $25\%$ 。这说明氢氧化镁的加入对磷酸氢二铵的分解起促进作用, $150\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  产生氨,且质量损失速率较大。初步判定

磷酸氢二铵/氢氧化镁可用于 BIIR 的高温硫化。

2.1.2 聚磷酸铵

聚磷酸铵和聚磷酸铵/氢氧化镁的 TG 和 DTG 曲线分别如图 3 和 4 所示。

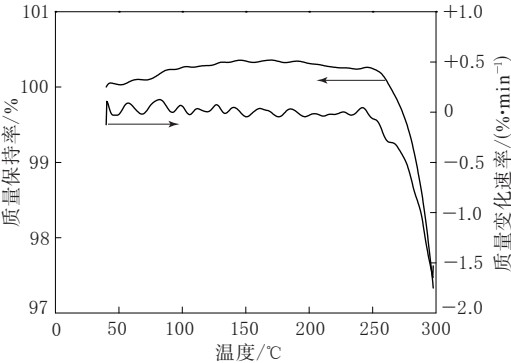


图 3 聚磷酸铵的 TG 和 DTG 曲线

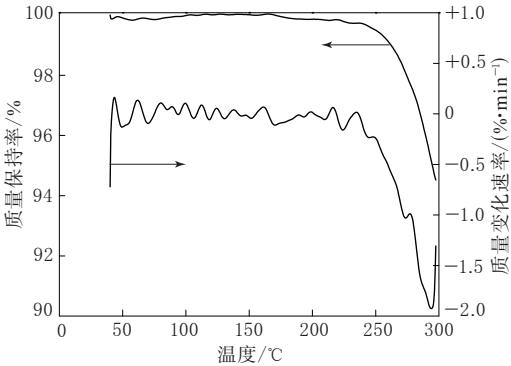


图 4 聚磷酸铵/氢氧化镁的 TG 和 DTG 曲线

从图 3 和 4 可以看出：聚磷酸铵在 150~200 °C 之间无质量损失，加热至 300 °C 时质量损失不明显，质量损失率仅为 2.67%；聚磷酸铵/氢氧化镁也不符合在 150~200 °C 范围内分解出氨的要求。因此判断聚磷酸铵和聚磷酸铵/氢氧化镁均不适宜 BIIR 的高温硫化。

2.1.3 钼酸铵

钼酸铵和钼酸铵/氢氧化镁的 TG 和 DTG 曲线分别如图 5 和 6 所示。

从图 5 和 6 可以看出，四水合钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  的质量损失从约 90 °C 就开始发生，首先损失的是结晶水，加热至 150 °C 时质量损失约为 8%，有部分氨生成。钼酸铵/氢氧化镁的质量损失范围也较宽，质量损失反应自 80~300 °C 都在发生。由于钼酸铵的质量损失温度范围较宽，且在 150 °C 下就有氨的生成，若作

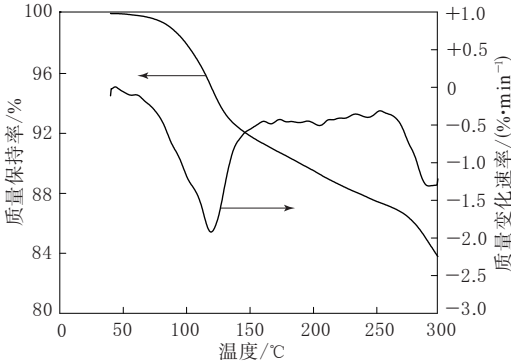


图 5 钼酸铵的 TG 和 DTG 曲线

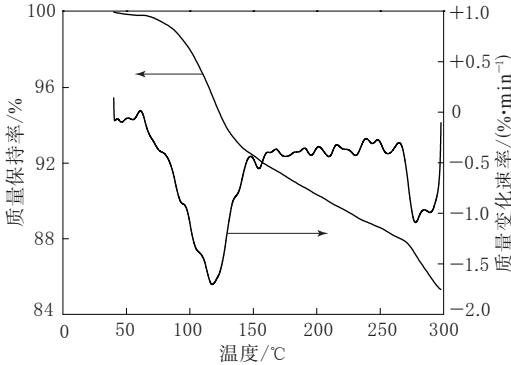


图 6 钼酸铵/氢氧化镁的 TG 和 DTG 曲线

为 BIIR 的硫化剂，易造成早期硫化。因此判断钼酸铵和钼酸铵/氢氧化镁均不适宜 BIIR 的高温硫化。

2.1.4 HVA-2

HVA-2 和 HVA-2/水滑石的 TG 和 DTG 曲线分别如图 7 和 8 所示。

从图 7 和 8 可以看出，HVA-2 的质量损失起始温度为 144 °C 左右，在低温下较为稳定，基本符合 BIIR 高温硫化剂的要求，但其最大质量损失速率对应的温度较高，高于 230 °C，因此考虑在

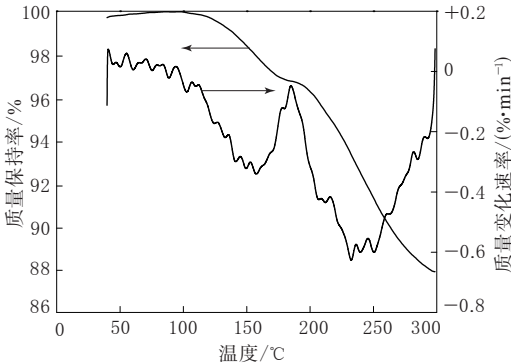


图 7 HVA-2 的 TG 和 DTG 曲线

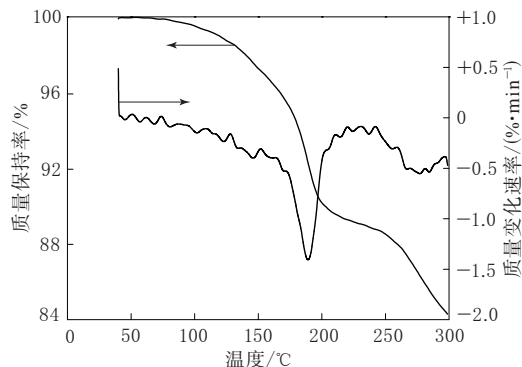


图 8 HVA-2/水滑石的 TG 和 DTG 曲线

HVA-2 中加入促进剂水滑石。加入水滑石后,与单独使用 HVA-2 相比,质量损失速率最大时对应的温度降低至 150~200 °C 间。初步判断 HVA-2/水滑石可作为 BIIR 高温硫化的硫化体系。

### 2.1.5 BMI

BMI 和 BMI/水滑石的 TG 和 DTG 曲线分别如图 9 和 10 所示。

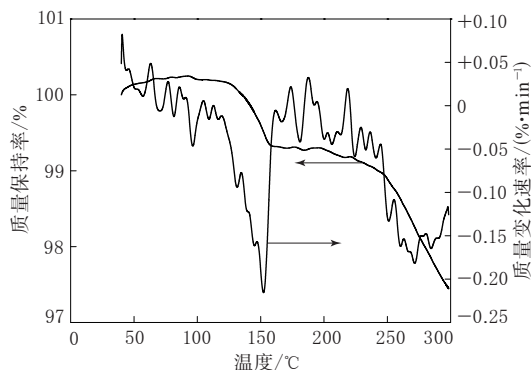


图 9 BMI 的 TG 和 DTG 曲线

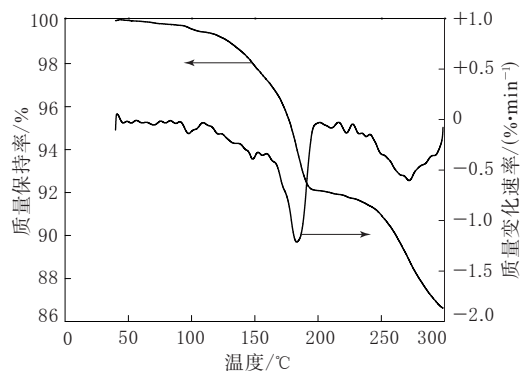


图 10 BMI/水滑石的 TG 和 DTG 曲线

从图 9 和 10 可以看出: BMI 单独加热至 150 °C 时质量损失率小于 1%, 300 °C 时质量损失率仅

为 2.55%; BMI/水滑石的最大质量损失速率对应的温度由约 152 °C 升高至约 182 °C, 且温度高于 140 °C 后质量损失明显, 当温度为 200 °C 时, 质量损失率由约 1.5% 增大至约 8%。水滑石的加入促进了胺的生成。因此, 初步判断 BMI/水滑石可作为 BIIR 高温硫化的硫化体系。

### 2.1.6 DBU

DBU 和 DBU/水滑石的 TG 和 DTG 曲线分别如图 11 和 12 所示。

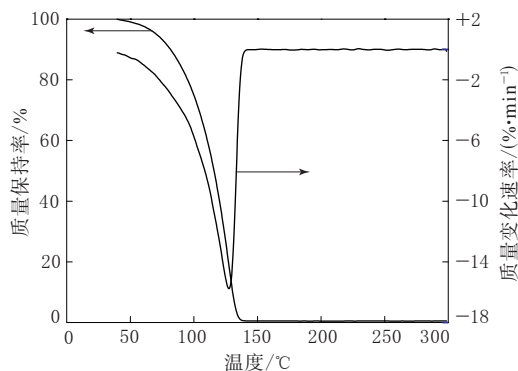


图 11 DBU 的 TG 和 DTG 曲线

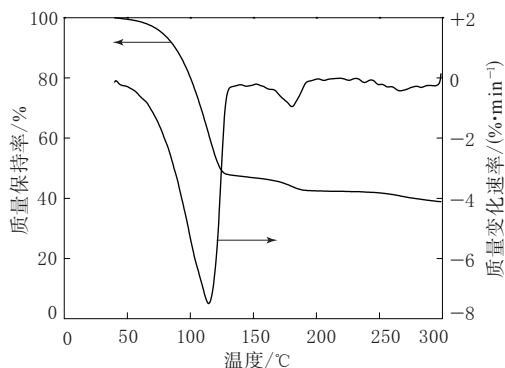


图 12 DBU/水滑石的 TG 和 DTG 曲线

从图 11 和 12 可以看出: 当温度达到约 135 °C 时, DBU 的质量损失率已经近 100%; DBU/水滑石的质量损失起始温度仍很低, 达到最大质量损失速率时的温度也不在要求的 150~200 °C 范围内。故判定 DBU 及 DBU/水滑石均不适宜 BI-IR 的高温硫化。

### 2.1.7 DBN

DBN 和 DBN/水滑石的 TG 和 DTG 曲线分别如图 13 和 14 所示。

从图 13 和 14 可以看出: DBN 的质量损失起始温度较低, 120 °C 时其质量损失率已达约 80%;

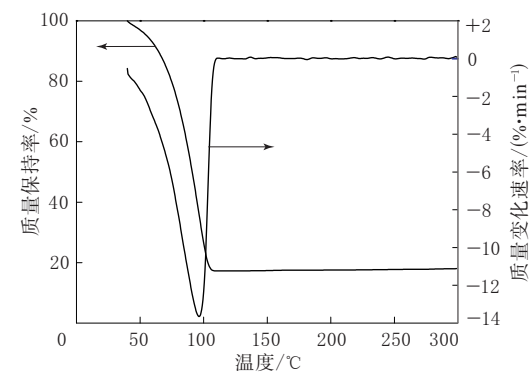


图 13 DBN 的 TG 和 DTG 曲线

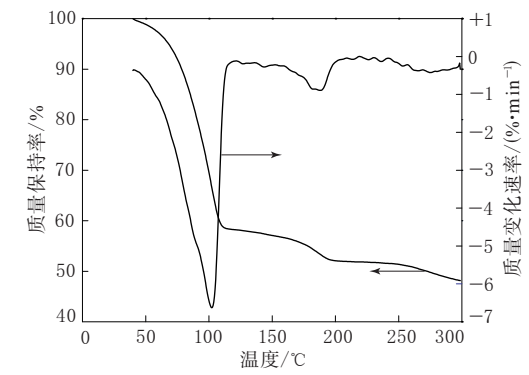


图 14 DBN/水滑石的 TG 和 DTG 曲线

DBN/水滑石在 150 ℃ 下的质量损失仍较大,不符合焦烧安全性的要求。故 DBN 和 DBN/水滑石均不宜作为 BIIR 的高温硫化的硫化体系。

综上所述,符合 BIIR 高温硫化要求的硫化剂有磷酸氢二铵、HVA-2 和 BMI,其在促进剂的协同作用下可在 150~200 ℃ 分解生成胺(或氨)。为了验证上述结果,在 BIIR 中进行配方试验。

2.2 硫化特性

不同配方胶料的硫化特性如表 1 所示。

从表 1 可以看出,在 150 ℃ 下,3 种配方胶料的  $t_5$  均较长,且  $\Delta t_{30}$  均超过 10 min,说明通过 TG 分析法选出的 3 种 BIIR 硫化体系都很好地避免了 BIIR 在加工温度超过 140 ℃ 时溴化氢的脱出,且整个 BIIR 高温硫化体系具有较好的加工安全性和较好的焦烧性能。

从表 1 还可以看出,当硫化温度为 190 ℃ 时,3 种配方胶料均可硫化。当温度升高至 220 ℃ 时,3 种配方胶料的硫化时间大幅缩短,均在 2 min 内,说明 3 种配方均能满足高温下快速硫化的要求。

表 1 不同配方胶料的硫化特性

| 项 目                | 配方编号 |      |      |
|--------------------|------|------|------|
|                    | D-1  | D-2  | D-3  |
| 门尼粘度[ML(1+8)125 ℃] | 36   | 34   | 49   |
| 门尼焦烧时间(150 ℃)/min  |      |      |      |
| $t_5$              | 9.0  | 8.0  | 5.0  |
| $t_{35}$           | 25.0 | 31.0 | 17.0 |
| $\Delta t_{30}$    | 16.0 | 23.0 | 12.0 |
| 硫化仪数据              |      |      |      |
| 190 ℃              |      |      |      |
| $M_L/(N \cdot m)$  | 0.28 | 0.30 | 0.52 |
| $M_H/(N \cdot m)$  | 1.12 | 0.98 | 0.79 |
| $t_{s1}/min$       | 2.0  | 2.2  | 2.0  |
| $t_{10}/min$       | 1.9  | 2.0  | 1.2  |
| $t_{90}/min$       | 8.7  | 8.8  | 5.0  |
| 220 ℃              |      |      |      |
| $M_L/(N \cdot m)$  | 0.07 | 0.07 | 0.08 |
| $M_H/(N \cdot m)$  | 0.34 | 0.32 | 0.38 |
| $t_{s1}/min$       | 1.2  | 1.1  | 1.0  |
| $t_{10}/min$       | 0.7  | 0.8  | 0.6  |
| $t_{90}/min$       | 1.7  | 1.9  | 1.7  |

2.3 溶胀性能

硫化胶的溶胀指数大小与其交联密度成反比,溶胀指数越大,交联密度越小;溶胀指数越小,交联密度越大。3 种配方胶料的溶胀指数如表 2 所示。

表 2 不同配方胶料的溶胀指数

| 项 目               | 配方编号  |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|
|                   | D-1   | D-2   | D-3   |
| 混炼胶               | 11.13 | 12.29 | 11.42 |
| 硫化胶(190 ℃×15 min) | 2.96  | 3.23  | 3.39  |

从表 2 可以看出,3 种配方硫化胶的溶胀指数均小于混炼胶,说明通过 TG 分析法筛选出的硫化剂可以硫化 BIIR。

2.4 物理性能

3 种配方胶料的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,由于配方中未加入任何补强填料,除了拉断伸长率较高外,其他性能结果都较低,符合橡胶的一般规律。因此硫化胶的物理性能指标只考察了具有代表性的拉断伸长率,3 种配方下硫化胶的拉断伸长率均大于 300%。

从表 3 还可以看出,老化后 3 种配方硫化胶的拉断伸长率变化率均小于 20%,说明其耐热老化性能均较好。

表 3 不同配方胶料的物理性能

| 项 目            | 配方编号  |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|
|                | D-1   | D-2   | D-3   |
| 邵尔 A 型硬度/度     | 39    | 37    | 36    |
| 100%定伸应力/MPa   | 0.62  | 0.38  | 0.21  |
| 300%定伸应力/MPa   | 1.13  | 0.80  | 0.48  |
| 拉伸强度/MPa       | 1.44  | 1.12  | 1.21  |
| 拉断伸长率/%        | 415   | 352   | 368   |
| 150℃×168 h 老化后 |       |       |       |
| 拉伸强度变化率/%      | −14.6 | −22.3 | −13.2 |
| 拉断伸长率变化率/%     | −0.2  | −16.5 | −7.1  |

3 结论

通过 TG 分析法分析 BIIR 硫化剂在一定温度内质量损失产物,甄选出适宜高温硫化 BIIR 的硫化剂为酰亚胺类硫化剂 HVA-2 和 BMI 及磷酸氢二铵,通过 3 种配方 BIIR 胶料的硫化特性、物理性能等结果表明 HVA-2、BMI 和磷酸氢二铵适合用作 BIIR 的高温硫化剂。

参考文献:

[1] 徐政,钱寒东. 溴化丁基橡胶与普通丁基橡胶并用性能之研究[J]. 世界橡胶工业,2005,32(4):3-6.

[2] 钟林. 溴化丁基橡胶热老化研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.

[3] 钱寒东. 溴化丁基橡胶性能研究[J]. 世界橡胶工业,2004,31(12):6-12.

[4] Armsworth N. 丁基橡胶和卤化丁基橡胶在非轮胎制品中的应用[J]. 王名东,译. 橡胶工业,1995,42(7):402.

[5] 高云芝,田恒水,张新军,等. 溴化丁基橡胶的应用研究及市场分析[J]. 橡胶科技市场,2007,5(2):4-7.

[6] 单保涛. 溴化丁基橡胶的合成与结构性能表征[D]. 北京:北京化工大学,2010.

[7] 吴冬生. 改性酚醛树脂对溴化丁基橡胶硫化性能影响的研究[D]. 广州:华南理工大学,2004.

[8] Michael Anthony Jackson Faba. Latent Amine Cures of Brominated Poly ( Isobutylene-co-Isoprene ) [ D ]. Kingston: Queen’s University,2010.

2014 年国际橡胶会议(北京)论文

Study on Cure Systems of BIIR by Thermo-Gravimetric Analysis

ZHAO Tian-qi, WANG Qing-cai, ZHOU Zhi-feng, CHEN Ming-xing, CHEN Rui-jun, CAI Shang-mai  
(Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

**Abstract:** Using imide, amidine and ammonium salt as the vulcanization agents of brominated isobutylene isoprene rubber (BIIR), the suitable vulcanization system for BIIR at high temperature was determined by thermo gravimetric (TG) analysis method, and the curing behavior and physical property of the compound were evaluated. The results showed that, N-N’ m-phenylene dimaleimide, N, N’-(4,4’-methylenediphenyl) dimaleimide and diammonium phosphate were suitable for BIIR curing at high temperature.

**Key words:** BIIR; thermo-gravimetric analysis; cure behavior; vulcanization system

第 1 期轮胎力学高级培训班在  
威海圆满落幕

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2015 年 5 月 16—23 日,由中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、哈尔滨工业大学 418 工作室联合主办,《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部承办的“第 1 期轮胎力学高级培训班”在威海举办,来自轮胎企业、大专院校的 53 名学员参加了本期培训。

轮胎力学培训以理论与实践相结合的方式进

行,授课同时进行现场答疑,气氛热烈,效果良好。

为更好地应用有限元分析软件进行轮胎力学分析,培训班重温了力学理论知识。哈尔滨工业大学的闫相桥、张明福教授与吴健、栗本龙和崔志博博士分别讲授了“连续介质力学及有限单元法初步”“聚合物的弹性和粘弹性”“CATIA 轮胎花纹三维建模技术”“橡胶试验方法和弹性本构”“子午线轮胎轮廓设计理论及结构优化方法”等课程。哈尔滨工业大学 418 工作室团队进行了 TYA-BAS 软件的实践教学,软件培训师为每位学员安