

硅烷化改性乳聚丁苯橡胶的制备及动态性能研究

冯 宇,张晶晶,秦 豹,赵季若,冯 莺*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:采用反应加工方法,以氢化钠(NaH)作活性剂、三乙基氯硅烷(Et_3SiCl)作改性剂制备硅烷化改性乳聚丁苯橡胶(Si-ESBR),并对其动态性能进行研究。Si-ESBR 最佳改性条件为:ESBR 50 g,NaH 0.04 mol, Et_3SiCl 0.04 mol,加入 NaH 后的反应时间 15 min,加入 Et_3SiCl 后的反应时间 15 min,反应温度 80 ℃。ESBR 硅烷化改性后胶料的 Payne 效应明显降低,填料的网络化效应得到改善,动态能量损耗减小。

关键词:硅烷化;乳聚丁苯橡胶;反应加工方法;Payne 效应;动态性能

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)02-0069-07

乳聚丁苯橡胶(ESBR)是产量最大的合成橡胶,因具有优异的加工性能和良好的湿抓着性能,在轮胎工业中应用广泛,但由于自身分子链结构的缺陷,ESBR 存在极性较小、生胶强度低、生热大等缺点,不能满足绿色轮胎发展需要^[1]。高性能轮胎应具有生热低、经济、安全、环保等特点^[2],因而研制低滚动阻力、高耐磨性能和高抗湿滑性能达到平衡的胎面胶,使轮胎满足低耗、安全和长寿命的绿色轮胎标准是研究人员致力攻克的目标^[3-4]。

反应加工方法省掉了改性过程中的溶胶和沉胶过程,极大地降低了反应能耗,本实验室已采用反应加工方法制备出多官能化改性丁基橡胶^[5]。本工作采用氢化钠(NaH)为活性剂,三乙基氯硅烷(Et_3SiCl)为改性剂,将反应加工方法用于 ESBR 的硅烷化改性,改性反应在哈克转矩流变仪中进行,目的是在 SBR 分子链中引入—Si—C—结构,考察该结构对橡胶与补强填料间相互作用的影响,以改善填料的分散性,降低胶料的 Payne 效应。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR,牌号 1502,齐鲁石化橡胶厂产品;

作者简介:冯宇(1988—),女,江苏如皋人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶多官能化改性研究。

* 通信联系人

NaH,工业级,纯度大于 60%,天津市大茂化学试剂厂产品;炭黑 N330,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 配方

ESBR 100,炭黑 N330 50,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 RD 1.5,防老剂 4010NA 1,促进剂 DM 1.2,促进剂 NS 1,硫黄 1.8。

1.3 主要设备与仪器

AT-7000M 型电子拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;TG/DIRVETEX70 型红外光谱仪,德国 Bruker 公司产品;Rheord 90 型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

在 80 ℃下,将 50 g 的 ESBR 加入到容积为 60 mL 的哈克转矩流变仪中,转速设定为 40 r·min⁻¹,待转矩-时间曲线稳定后,加入活性剂 NaH 反应一段时间,然后向体系中加入改性剂 Et_3SiCl 再反应一段时间,加入少量终止剂中止未反应的 NaH,出料即得 Si-ESBR。

将开炼机辊温升至 50 ℃加胶包辊,然后一次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010NA、防老剂 RD、促进剂 NS 和促进剂 DM,随后加入炭黑 N330,混炼均匀后加硫黄,左右 3/4 割刀各 3 次,薄通打三角包 6 次,排气下片,最后硫化,硫化条件为 160 ℃×(t_{90} +3 min)。

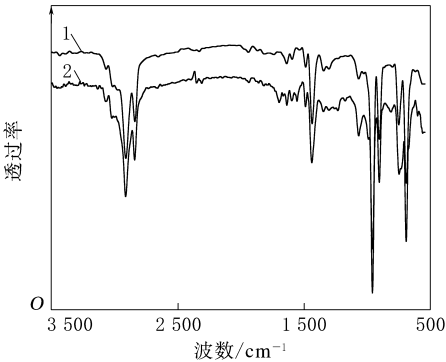
1.5 性能测试

混炼胶和硫化胶各项性能均按相应国家标准进行测试,其中硫化特性测试温度为160℃,拉伸性能测试速率为500 mm·min⁻¹,撕裂强度采用直角形试样;胶料的动态力学性能采用RPA2000型橡胶加工分析仪进行测试,测试条件为:温度60℃,频率1 Hz,应变范围0.28%~200%。

2 结果与讨论

2.1 Si-ESBR 的结构表征

Si-ESBR 和未改性 ESBR 的红外光谱如图1所示。



1—未改性 ESBR;2—Si-ESBR(加入 NaH 和 Et₃SiCl 后均各反应 15 min,NaH 与 Et₃SiCl 的摩尔比为 0.02 : 0.02)。

图1 Si-ESBR 和未改性 ESBR 的红外光谱

图1中3 025 cm⁻¹处的吸收峰归属于乙烯基 C=C 结构(—CH=CH₂)的伸缩振动;2 914 和2 846 cm⁻¹两处的吸收峰归属于大分子链中甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂—)的伸缩振动;913 cm⁻¹处的吸收峰归属于乙烯基 C=C 结构(—CH=CH₂)的弯曲振动,968 cm⁻¹处的吸收峰归属于1,4-丁二烯链节(—CH=CH—)的弯曲振动。从图1可以明显看出:在1 265,1 240和1 002 cm⁻¹处,Si-ESBR 的谱图上出现了新的吸收峰,这些峰归属于 —SiCH₂— 上亚甲基的弯曲振动;819 cm⁻¹处出现的新吸收峰归属于 Si—C 键的弯曲振动。这表明 Si-ESBR 中成功引入 —Si—CH₂CH₃ 基团。

2.2 反应条件对 Si-ESBR 性能的影响

2.2.1 NaH 和 Et₃SiCl 等物质的量变化

在 NaH 和 Et₃SiCl 等物质的量变化的前提

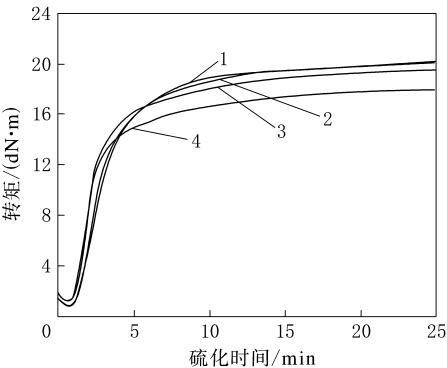
下制备 Si-ESBR,NaH 与 Et₃SiCl 的摩尔比分别为0.02 : 0.02(1[#]试样),0.04 : 0.04(2[#]试样),0.06 : 0.06(3[#]试样),0.08 : 0.08(4[#]试样),加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间均为 15 min。

NaH 和 Et₃SiCl 等物质的量变化时 Si-ESBR 胶料的门尼粘度和硫化特性如表1所示,硫化曲线如图2所示。

表1 NaH 和 Et₃SiCl 等物质的量变化时 Si-ESBR 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试样编号				未改性 ESBR
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
混炼胶门尼粘度					
[ML(1+4)100 ℃]	45	46	46	62	54
硫化仪数据					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.89	1.00	0.89	1.30	1.31
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	20.06	20.30	18.09	19.67	16.54
$\Delta M^{1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.17	19.30	17.20	18.37	15.23
t_{s1}/min	1.43	1.41	1.25	1.27	1.97
t_{90}/min	8.17	9.22	8.18	8.57	9.23

注:1)M_H 与 M_L 之差。



1—1[#] 试样;2—2[#] 试样;3—3[#] 试样;4—4[#] 试样。

图2 NaH 和 Et₃SiCl 等物质的量变化时 Si-ESBR 胶料的硫化曲线

从表1可以看出:1[#]~3[#]试样的门尼粘度稍低于未改性 ESBR 混炼胶,但降幅不大,这说明 Si-ESBR 混炼胶大分子链并未发生交联和降解反应,相对分子质量无较大变化;当 NaH 和 Et₃SiCl 用量增大到 0.08 mol(4[#]试样)时,Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度有了一定的提高。

从表1和图2还可以看出:与未改性 ESBR 胶料相比,1[#]~4[#]试样的 ΔM 均增大,这说明硅烷化改性虽然减小了 ESBR 的双键含量,但硫化反应并没有受到影响,相反 —Si—CH₂CH₃ 基

团的引入可能有利于硫化剂在橡胶基体中的分散,从而使硫化反应程度有所增大;Si-ESBR 胶料的 t_{90} 较未改性 ESRB 胶料短,热硫化速度也较未改性 ESRB 胶料大。

NaH 和 Et_3SiCl 等物质的量变化时 Si-ESBR 硫化胶的物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出:与未改性 ESRB 硫化胶相比, Si-ESBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度稍有增大;

表 2 NaH 和 Et_3SiCl 等物质的量变化时 Si-ESBR 硫化胶的物理性能

项 目	试样编号				未改性 ESRB
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
邵尔 A 型硬度/度	73	75	74	73	71
100%定伸应力/MPa	4.8	5.3	4.1	4.0	5.1
200%定伸应力/MPa	13.7	—	—	—	12.5
拉伸强度/MPa	14.2	14.0	12.8	12.1	13.8
拉断伸长率/%	209	167	185	168	210
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	39	41	37	32	39

NaH 和 Et_3SiCl 用量为 0.02~0.04 mol 时, Si-ESBR 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度与未改性 ESRB 硫化胶相比有所提高或相当,拉断伸长率稍有降低;当 NaH 和 Et_3SiCl 用量不小于 0.06 mol 时, Si-ESBR 硫化胶的物理性能整体下降。

2.2.2 分别改变 NaH 和 Et_3SiCl 用量

研究 NaH 和 Et_3SiCl 用量分别改变时 Si-ESBR 胶料的各项性能,加入 NaH 和 Et_3SiCl 后的反应时间均为 15 min。5[#]~7[#] 试样固定 Et_3SiCl 的用量为 0.04 mol,NaH 的用量分别为 0.02,0.04 和 0.06 mol;8[#]~11[#] 试样固定 NaH 的用量为 0.04 mol, Et_3SiCl 的用量分别为 0.02,0.04,0.06 和 0.08 mol。

NaH 和 Et_3SiCl 用量分别改变时 Si-ESBR 胶料的门尼粘度和硫化特性如表 3 所示,硫化曲线如图 3 所示。

从表 3 可以看出:当 Et_3SiCl 用量为 0.04

表 3 NaH 和 Et_3SiCl 用量分别改变时 Si-ESBR 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试样编号							未改性 ESRB
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	
混炼胶门尼粘度	47	46	97	59	46	48	50	54
硫化仪数据								
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.03	1.00	1.84	1.93	1.00	1.07	1.10	1.31
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	20.82	20.30	15.09	14.00	20.30	17.62	16.43	16.54
$\Delta M^{10}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.79	19.30	13.25	12.07	19.30	16.55	15.33	15.23
t_{s1}/min	1.52	1.42	0.97	1.32	1.42	1.82	1.92	1.97
t_{90}/min	11.08	9.22	9.83	8.63	9.22	13.72	14.03	9.23

注:同表 1。

mol 时,随着 NaH 用量的增大(5[#]~7[#] 试样),Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度呈现先略减后增大的趋势;当 NaH 用量较小(0.02 和 0.04 mol)时, Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度相对于未改性 ESRB 混炼胶变化不大,当 NaH 用量达 0.06 mol 时(此时 NaH 用量已超过 Et_3SiCl 用量),Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度急剧增大,高达 97。当 NaH 用量为 0.04 mol 时,除 8[#] 试样外,其余 Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度与未改性 ESRB 混炼胶相比均稍有降低,8[#] 试样中 NaH 用量也大于 Et_3SiCl 用量。由此可以认为,当 NaH 用量大于 Et_3SiCl 用量时, NaH 用量对 Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度有较大影响,而 Et_3SiCl 用量对胶料门尼粘度影响较小。结合 NaH 和 Et_3SiCl 用量相同且小于 0.08 mol

时 Si-ESBR 混炼胶门尼粘度变化不大但稍低于未改性胶料的试验结果,认为残留的活化剂与改性剂之间的反应消除了对体系门尼粘度的影响。

从表 3 还可以看出:当 NaH 用量小于 Et_3SiCl 用量(5[#],10[#] 和 11[#] 试样)时, Si-ESBR 胶料的 ΔM 均高于未改性 ESRB 胶料,由此推断 Si-ESBR 硫化胶的硫化反应程度高于未改性 ESRB 硫化胶;当 NaH 用量大于 Et_3SiCl 用量(7[#] 和 8[#] 试样)时, Si-ESBR 胶料的 ΔM 均低于未改性 ESRB 胶料,说明相应硫化胶的硫化反应程度较未改性 ESRB 硫化胶有所降低。综上所述,当 NaH 用量大于 Et_3SiCl 用量时,NaH 用量对 Si-ESBR 硫化胶的硫化反应程度影响较大,而 Et_3SiCl 用量对 Si-ESBR 硫化胶的硫化反应程度

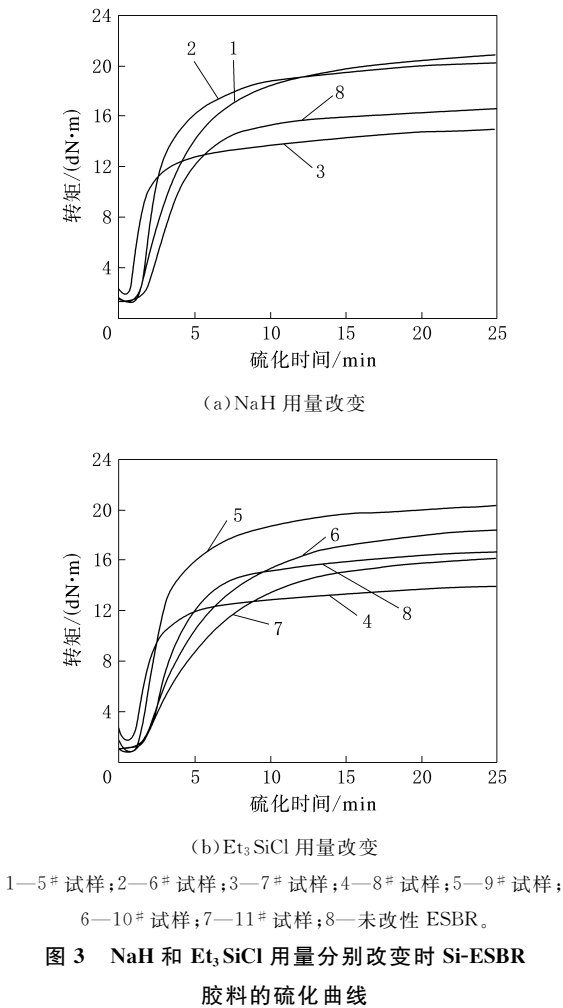


表 4 NaH 和 Et₃SiCl 用量分别改变时 Si-ESBR 硫化胶的物理性能

项 目	试样编号							未改性 ESRB
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	
邵尔 A 型硬度/度	76	75	74	70	75	70	75	73
拉伸强度/MPa	13.3	13.0	8.6	11.9	13.0	15.0	13.5	13.8
拉断伸长率/%	209	167	524	238	167	257	250	210
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	41	39	32	41	51	48	39

mol, Et₃SiCl 最佳用量为 0.04~0.06 mol。

2.2.3 分别改变加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间

固定 NaH 与 Et₃SiCl 摩尔比为 0.04 : 0.04, 研究加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 胶料各项性能的影响。12[#]~16[#] 试样加入 NaH 后的反应时间分别为 3, 8, 10, 12 和 20 min, 加入 Et₃SiCl 后的反应时间均为 15 min; 17[#]~20[#] 试样加入 NaH 后的反应时间均为 15 min, 加入 Et₃SiCl 后的反应时间分别为 5, 10, 15

影响较小, 但与 NaH 和 Et₃SiCl 用量对 Si-ESBR 混炼胶门尼粘度产生影响导致的变化趋势相反, 同样表明残留的活化剂与改性剂之间的反应消除了对体系硫化特性的影响。分析认为, NaH 用量控制在 0.04 mol 以下为宜。

从图 3(a) 可以看出, 当 Et₃SiCl 用量为 0.04 mol 时, Si-ESBR 胶料的硫化速度随着 NaH 用量的增大明显增大。从图 3(b) 可以看出: NaH 用量为 0.04 mol 时, 当 Et₃SiCl 用量不大于 NaH 用量时, Si-ESBR 胶料的硫化速度较未改性 ESRB 胶料高; 当 Et₃SiCl 用量大于 NaH 用量时, Si-ESBR 胶料的硫化速度明显低于未改性 ESRB 胶料。

NaH 和 Et₃SiCl 用量分别改变时 Si-ESBR 硫化胶的物理性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出: 当 NaH 用量大于 Et₃SiCl 用量时, Si-ESBR 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均下降较为明显, 其余反应条件下制得的 Si-ESBR 硫化胶物理性能与未改性 ESRB 硫化胶相当; 7 种 Si-ESBR 试样中, 10[#] 试样硫化胶的综合物理性能最好, 7[#] 试样硫化胶的综合物理性能最差。因此可以推断: NaH 用量可以直接影响 Si-ESBR 硫化胶的物理性能, 而 Et₃SiCl 用量对物理性能影响不大。整体来看, NaH 最佳用量为 0.04

和 20 min。

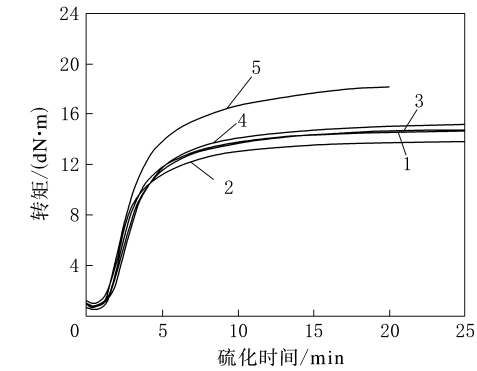
加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 5 所示, 硫化曲线如图 4 所示。

从表 5 可以看出: 将加入 Et₃SiCl 后的反应时间固定为 15 min, 当加入 NaH 后的反应时间短于加入 Et₃SiCl 反应时间(12[#]~15[#] 试样)时, Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度接近或略低于未改性 ESRB 胶料, 当加入 NaH 后的反应时间延长至 20 min(16[#] 试样)后, Si-ESBR 混炼胶的门尼粘

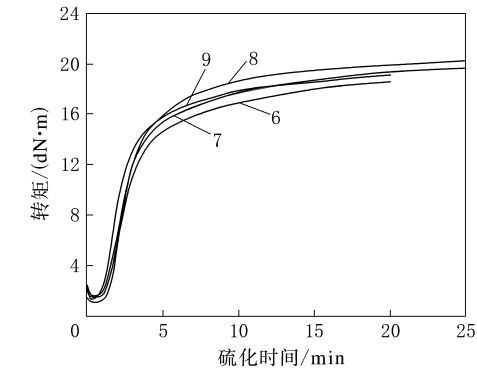
表 5 加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	试样编号									未改性 ESBR
	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#	19#	20#	
混炼胶门尼粘度	48	52	53	55	58	61	68	46	48	54
硫化仪数据										
M _L /(dN·m)	0.64	0.81	0.73	0.75	0.99	1.50	1.65	1.00	1.39	1.31
M _H /(dN·m)	14.63	13.88	14.69	15.09	18.19	18.67	19.76	20.30	19.07	16.54
ΔM ¹⁾ /(dN·m)	13.99	13.07	13.96	14.34	17.20	17.17	18.11	19.30	17.68	15.23
t _{s1} /min	1.78	1.65	1.73	1.93	1.72	1.42	1.35	1.42	1.18	1.97
t ₉₀ /min	7.75	7.98	8.07	8.15	9.33	9.68	11.10	9.22	7.73	9.23

注:同表 1。



(a) 改变加入 NaH 后的反应时间



(b) 改变加入 Et₃SiCl 的反应时间

1—12# 试样;2—13# 试样;3—14# 试样;4—15# 试样;
5—16# 试样;6—17# 试样;7—18# 试样;
8—19# 试样;9—20# 试样。

图 4 加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 胶料硫化曲线的影响

度略高于未改性 ESRB 胶料;将加入 NaH 后的反应时间固定为 15 min,当加入 Et₃SiCl 后的反应时间短于 15 min(17# 和 18# 试样)时,Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度高于未改性 ESRB 胶料,当加入 Et₃SiCl 后的反应时间不短于 15 min(19# 和 20# 试样)时,Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度与未改

性 ESRB 相比又有一定程度的降低。由此可以推断:当加入 NaH 后的反应时间短于加入 Et₃SiCl 后的反应时间时,Si-ESBR 混炼胶的门尼粘度低于或相当于未改性 ESRB 胶料,反之则高于未改性 ESRB 胶料。

从表 5 和图 4(a)可以看出:当加入 NaH 后的反应时间短于 15 min 时,Si-ESBR 胶料的 ΔM 低于未改性 ESRB 胶料,表明其硫化反应程度略有降低,改性橡胶在硫化过程中的 t₉₀ 相应缩短;之后随着加入 NaH 后反应时间的延长(16# 试样),Si-ESBR 胶料的 M_H 增幅较大,硫化反应程度也相应提高。从表 5 和图 4(b)可以看出:当加入 NaH 后的反应时间为 15 min 时,Si-ESBR 胶料的硫化反应程度均高于未改性 ESRB。分析认为,加入 NaH 后的反应时间对 Si-ESBR 胶料的硫化反应程度有一定的影响,而加入 Et₃SiCl 后的反应时间对胶料的硫化特性影响不大。从图 4 还可以看出,随着加入 NaH 后反应时间的延长,Si-ESBR 的硫化速度也有所提高。

加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 硫化胶物理性能的影响如表 6 所示。

从表 6 可以看出:当加入 NaH 后的反应时间较短(不长于 15 min)时,Si-ESBR 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均较低;之后随着加入 NaH 后反应时间的延长,Si-ESBR 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度有所改善,尤其表现在 17# ~20# 试样硫化胶的撕裂强度相对于未改性 ESRB 硫化胶提高 7~11 kN·m⁻¹。从表 6 还可以看出,加入 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 硫化胶的物理性能影响不大。综合表 6 数据可以得出,加入 NaH 后的反应时间在 15 min 左右,Si-ESBR 硫化胶可以获得较好的物理性能。

表 6 加入 NaH 和 Et₃SiCl 后的反应时间对 Si-ESBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	试样编号									未改性 ESRB
	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#	19#	20#	
邵尔 A 型硬度/度	72	72	71	71	73	70	73	71	74	73
100%定伸应力/MPa	4.0	3.1	3.6	3.9	3.4	4.7	4.5	3.6	4.2	5.1
200%定伸应力/MPa	—	9.4	11.1	—	9.6	—	—	11.1	—	12.5
拉伸强度/MPa	9.9	10.8	11.9	9.6	12.7	12.3	12.5	12.9	12.2	13.8
拉断伸长率/%	184	222	203	174	232	175	182	203	191	210
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	30	38	36	43	50	47	46	50	39

综上所述,确定 Si-ESBR 的最佳改性条件为:ESBR 50 g,NaH 0.04 mol,Et₃SiCl 0.04 mol,加入 NaH 后的反应时间 15 min,加入 Et₃SiCl 后的反应时间 15 min,反应温度 80 ℃。

2.3 动态力学分析

采用最佳改性条件制备 Si-ESBR,进行动态力学分析,结果如图 5~7 所示,其中 G' 为剪切储能模量, G'' 为剪切损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子, ϵ 为应变。

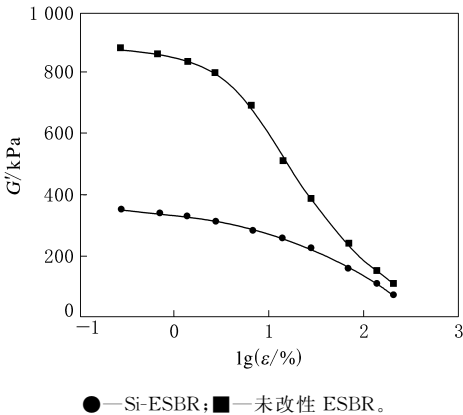
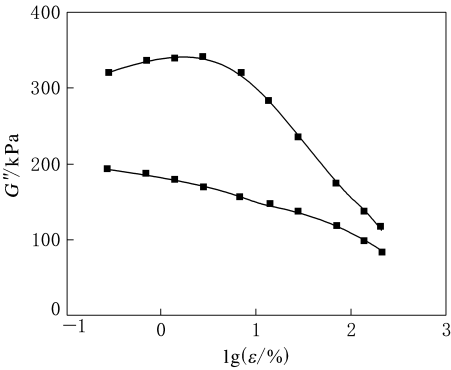
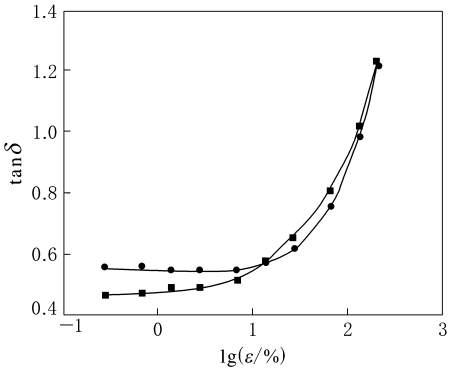


图 5 Si-ESBR 和未改性 ESRB 的 G' -lg ϵ 曲线



注同图 5。

图 6 Si-ESBR 和未改性 ESRB 的 G'' -lg ϵ 曲线



注同图 5。

图 7 Si-ESBR 和未改性 ESRB 的 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线

从图 5 和 6 可以看出, Si-ESBR 和未改性 ESRB 胶料的 G' 和 G'' 均随 ϵ 的增大而减小。Si-ESBR 胶料的 Payne 效应明显低于未改性 ESRB 胶料,主要表现为当 ϵ 小于 10% 时,未改性 ESRB 胶料的 G' 和 G'' 明显高于 Si-ESBR 胶料,这是由于未改性 ESRB 胶料的填料网络化程度高,小的 ϵ 不足以打破填料网络;而 Si-ESBR 由于主链上连有 $-\text{Et}_3\text{Si}$ 基团,使得炭黑等填料较好地分散在橡胶基体中,形成网络的机会相应减小,小 ϵ 下胶料的 G' 和 G'' 低。当 ϵ 增大到一定程度(ϵ 大于 100%)时, Si-ESBR 和未改性 ESRB 胶料的 G' 和 G'' 相差不大,这是由于大 ϵ 下两种胶料中填料网络均被破坏,消耗的能量相当。

从图 7 可以看出,小 ϵ 下未改性 ESRB 胶料的 $\tan\delta$ 低于 Si-ESBR 胶料,大 ϵ 下则恰好相反。这是由于 ϵ 增大打破了填料网络,使得包覆在未改性 ESRB 中的橡胶基体被释放出来,橡胶为弹性体,其特点是滞后和损耗大,被释放出来的橡胶加入能量损耗过程,使得未改性 ESRB 的 $\tan\delta$ 较硅烷化胶料上升得更快;此外,当 ϵ 增大时,填料网络周期性的打破和重建过程增大了胶料的能量损耗,使得 $\tan\delta$ 增大更明显。由此可见, Si-ESBR

能够有效地抑制填料网络的形成,从而降低胶料在动态过程中的能量损耗。

3 结论

采用反应加工方法,以 NaH 作活性剂, Et_3SiCl 作改性剂可以制备 Si-ESBR,其最佳改性条件为:ESBR 50 g,NaH 0.04 mol, Et_3SiCl 0.04 mol,加入 NaH 后的反应时间 15 min,加入 Et_3SiCl 后的反应时间 15 min,反应温度 80 ℃。ESBR 硅烷化改性后胶料的 Payne 效应明显降低,填料的网络化效应得到改善,动态能量损耗减小。

参考文献:

- [1] 代云水,张萍,赵树高. SSBR 在高性能轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶工业,2007,17(4):159-162.
- [2] 张萍,赵树高,邓涛,等. 溶聚丁苯橡胶 SSBR2305 在轮胎胎面胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,2002,25(5):227-281.
- [3] 谢引莉. 丁苯橡胶产业步入快速增长长期[J]. 中国化工信息,2008,19(6):10-11.
- [4] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2008:20-25.
- [5] Dong X C, Zhang Q L, Feng Y, et al. Preparation and Properties of Isobutylene-Isoprene Rubber Containing Multifunctional Groups[J]. Iran. Polym. J., 2010, 19(10): 771-779.

收稿日期:2012-08-23

Study on Preparation and Dynamic Properties of Silane Modified ESBR

FENG Yu, ZHANG Jing-jing, QIN Bao, ZHAO Ji-ruo, FENG Ying

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The silane modified ESBR (Si-ESBR) was prepared by reaction processing method and using NaH as activating agent and Et_3SiCl as modifier, and the dynamic properties of Si-ESBR were studied. The optimum reaction condition was as follows: ESBR 50 g, NaH 0.04 mol, Et_3SiCl 0.04 mol, reaction time after adding NaH 15 min, reaction time after adding Et_3SiCl 15 min, reaction temperature 80 ℃. With the modification, the Payne effect of Si-ESBR decreased significantly, the filler network improved effectively, and the dynamic energy loss decreased.

Key words: silanization; ESBR; reaction processing method; Payne effect; dynamic property

浪马轮胎销售保内促外效果佳

中图分类号:F276.7 文献标志码:D

朝阳浪马轮胎有限责任公司 2012 年采取保内销、促外销的经营策略,取得了较好的经济效益。2012 年 1—10 月,该公司轮胎产量达到 112 万套,实现销售收入 15.2 亿元;出口创汇 10 900 万元,实现利税 5 269 万元。预计到 2012 年年底,可生产轮胎 130 万套,实现销售收入 18 亿元、利税 6 500 万元。

为了有效化解市场和产品各种风险,浪马轮胎不断加强新产品开发,每年至少拿出销售收入的 20% 用于产品研发,每年增加 10 个以上新产品。2012 年该公司新增 50 万套产能配套设施,进行了产品系列改造,提升了产品技术,解决了驱

动轮轮胎的耐磨性、均匀性和动平衡性能等关键质量问题,进一步拓展了与一汽、二汽、北方奔驰等重点骨干汽车企业的合作关系。

浪马轮胎还一改过去保内销、限外销的策略,积极扩大外销份额。总经理亲自带领工程技术人员和营销人员赴美国、俄罗斯、印度尼西亚、泰国进行市场调研,并根据不同国家对产品的不同需求进行个性化生产,满足不同市场的要求。在进一步巩固扩大欧美及中东、非洲市场销量的基础上,公司还开辟了几内亚、塞尔维亚、巴巴多斯、海地、哥伦比亚等国及东南亚市场,新增轮胎销量 1 万多套,使企业销售再创新高。

(摘自《中国化工报》,2012-11-29)