

改性聚丁二烯在超细重质碳酸钙表面活化中的应用

戴美英

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 研究了改性聚丁二烯在超细重质碳酸钙表面活化中的应用效果。试验结果表明, 经改性聚丁二烯改性的超细重质碳酸钙填充 SBR 胶料的硫化速度明显加快, 硫化胶的拉伸强度、定伸应力和撕裂强度提高 1 倍以上, 耐屈挠龟裂性能提高 3~5 倍。在改性聚异戊二烯、改性聚丁二烯、钛铝偶联剂、钛酸酯 TM-S 和 TM-38S 中以改性聚丁二烯对超细重质碳酸钙的改性效果最好。当改性聚丁二烯的质量分数为 0.02~0.03 时, 改性超细重质碳酸钙填充 SBR 胶料的各项性能最佳。

关键词: 改性聚丁二烯; 超细重质碳酸钙; SBR; 定伸应力; 屈挠龟裂

中图分类号: T Q333. 2; T Q330. 38⁺3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)11-0663-04

碳酸钙是橡胶工业中的重要无机填充剂, 尽管来源丰富, 价格低廉, 但由于补强性能差, 限制了它的扩大应用。为此, 长期以来人们一直在寻求对其改性的方法, 以提高补强性能, 增大填充量, 降低胶料成本。

对普通碳酸钙表面改性最初的着眼点是使表面浸润特性由亲水性变为疏水性, 采用的改性剂多为石蜡、各种脂肪酸、树脂酸等, 但基本上没有化学改性效果, 因此对橡胶补强作用的提高也十分有限。改性后产品可改善胶料的工艺加工性能, 如适当提高碳酸钙的吃料速度和在橡胶中的分散水平。由于脂肪酸类改性剂的涂覆效果不理想, 在随后的碳酸钙改性中开始采用各种钛酸酯类改性剂^[1], 如植物酸型烷氧基类钛酸酯和焦磷酸型烷氧基类钛酸酯。由于钛酸酯与碳酸钙之间有更紧密的结合, 因此其改性效果优于脂肪酸类改性剂, 但是它的价格比脂肪酸高出 1 倍以上, 从性能价格比上分析并不具有明显优势。自 20 世纪 80 年代以来, 国内外涌现出一种新的更有效的改性方法^[2~4], 即用带官能团的高分子进行碳酸钙表

面改性, 利用高分子官能团与碳酸钙表面形成某种牢固的化学结合, 而使另一端长链分子包覆于碳酸钙表面, 进一步改善碳酸钙对橡胶的亲合性能, 通过长链分子上的某些不饱和键再与橡胶发生直接化学交联, 因而大大增强了碳酸钙与橡胶分子之间的相互作用。本工作对改性聚丁二烯在超细重质碳酸钙表面活化中的应用效果进行了对比试验。

1 实验

1.1 原材料

超细重质碳酸钙(粒径 $\leq 2 \mu\text{m}$), 广西鼎盛超细粉体有限公司产品; 钛酸酯 TM-S 和 TM-38S, 江苏仪征天扬化工厂产品; 钛铝偶联剂, 山西太原有机化工厂产品; 改性聚异戊二烯, 自制; 改性聚丁二烯, 3 种带不同官能团浓度的品种, 编号分别为 1[#], 2[#] 和 3[#], 2 种不同相对分子质量的品种, 编号分别为 4[#] 和 5[#], 北京燕山石化公司合成橡胶厂产品; 其它原材料均为正常工业品。

1.2 试验配方

SBR(牌号 SBR1500) 100; 氧化锌 3; 硬脂酸 1.75 促进剂 NS 1; 硫黄 1.75; 填料 100, 合计 207.5。

作者简介: 戴美英(1947-) 女, 上海人, 北京橡胶工业研究设计院高级工程师, 从事橡胶原材料的化学分析及橡胶加工助剂的研究开发工作。

1.3 试验设备及性能测试

胶料混炼在标准开炼机上进行。

硫化胶的各项物理性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 不同品种改性聚丁二烯对超细重质碳酸钙的改性效果对比

不同品种改性聚丁二烯改性超细重质碳酸钙填充 SBR 胶料的性能对比见表 1。

从表 1 可见, 经改性聚丁二烯改性的超细重质碳酸钙填充 SBR 胶料的硫化速度明显加

快, 尤其是经 4[#] 改性聚丁二烯改性的胶料最明显, 与此同时胶料的起始硫化时间也明显偏短。

从表 1 还可以看出, 经改性聚丁二烯改性的超细重质碳酸钙在 SBR 胶料中的补强性能明显提高, 这反映在硫化胶的拉伸强度、定伸应力和撕裂强度上, 改性后比改性前提高 1 倍以上。硫化胶的回弹性和耐磨性也有不同程度的提高。性能改善最显著的是耐屈挠龟裂性, 改性后比改性前提高 3~5 倍, 其中以 3[#] 和 4[#] 改性聚丁二烯的效果最明显。这对增大橡胶中碳酸钙的填充量, 改善填充硫化胶的物理性能十分有利。

表 1 不同品种改性聚丁二烯改性超细重质碳酸钙填充 SBR 胶料的性能对比

| 项 目 | 超细重质 碳酸钙 | | 改性聚丁二烯编号 | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|-------|-----|
| | | | 1 [#] | | 2 [#] | | 3 [#] | | 4 [#] | | 5 [#] | | | |
| 硫化仪数据(153 °C) | | | | | | | | | | | | | | |
| $M_L / (N \cdot m)$ | 4.3 | | 4.6 | | 5.7 | | 4.8 | | 4.9 | | 4.9 | | 4.9 | |
| $M_H / (N \cdot m)$ | 37.3 | | 38.4 | | 40.0 | | 41.7 | | 41.5 | | 39.6 | | 39.6 | |
| t_{10} / min | 21.6 | | 18.0 | | 18.6 | | 17.2 | | 9.0 | | 11.6 | | 11.6 | |
| t_{90} / min | 37.4 | | 27.8 | | 28.8 | | 28.8 | | 15.8 | | 19.4 | | 19.4 | |
| 硫化时间(153 °C)/min | 35 | 105 | 30 | 90 | 30 | 90 | 30 | 90 | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 60 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 55 | 56 | 57 | 57 | 56 | 57 | 56 | 57 | 59 | 59 | 57 | 59 | 57 | 59 |
| 拉伸强度/M Pa | 3.3 | 4.1 | 4.9 | 4.9 | 6.3 | 6.1 | 4.6 | 4.8 | 8.2 | 6.3 | 6.9 | 6.1 | 6.9 | 6.1 |
| 扯断伸长率/% | 808 | 757 | 676 | 700 | 760 | 784 | 718 | 726 | 771 | 747 | 762 | 790 | 762 | 790 |
| 300%定伸应力/M Pa | 1.0 | 1.2 | 2.8 | 2.7 | 2.5 | 2.4 | 2.2 | 2.1 | 3.1 | 3.1 | 2.8 | 2.7 | 2.8 | 2.7 |
| 500%定伸应力/M Pa | 1.3 | 1.6 | 3.7 | 3.5 | 3.2 | 3.0 | 3.0 | 2.8 | 4.1 | 4.1 | 3.8 | 3.5 | 3.8 | 3.5 |
| 扯断永久变形/% | 38 | 26 | 22 | 21 | 29 | 28 | 24 | 22 | 30 | 25 | 32 | 30 | 32 | 30 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 14.0 | — | 28.7 | — | 27.1 | — | 27.0 | — | 28.0 | — | 28.0 | — | 28.0 | — |
| 阿克隆磨耗量/cm ³ | 3.120 | — | 2.219 | — | 2.721 | — | 2.780 | — | 2.517 | — | 2.814 | — | 2.814 | — |
| 回弹值/% | 46 | — | 45 | — | 44 | — | 47 | — | 48 | — | 48 | — | 48 | — |
| 屈挠龟裂寿命/万次 | 6.0 | — | 22.5 | — | 16.5 | — | 34.5 | — | 28.5 | — | 21.0 | — | 21.0 | — |

注: 改性聚丁二烯的质量分数为 0.02。

2.2 不同改性体系对超细重质碳酸钙的改性效果对比

为了进一步比较改性聚丁二烯和其它改性剂对碳酸钙的改性效果, 表 2 示出了几种常见改性体系对超细重质碳酸钙补强性能的改性效果对比结果。

从表 2 可以看出, 在 5 种改性体系中钛铝偶联剂的改性效果最差, SBR 硫化胶的力学性能几乎没有什么改进, 而耐屈挠龟裂性能则明显提高。

钛酸酯 TM-S 和 TM-38S 对超细重质碳酸钙补强性能的改性效果优于钛铝偶联剂, 填充

SBR 硫化胶的耐屈挠龟裂性能也明显提高。

采用聚异戊二烯对超细重质碳酸钙表面进行改性处理可以取得比钛铝偶联剂和钛酸酯改性剂更好的效果, 主要表现在 SBR 硫化胶的力学性能明显改进, 拉伸强度和耐屈挠龟裂性能均提高 1 倍以上, 但定伸应力只获得比较有限的改进。对绝大多数无机填料而言, 其在橡胶中的补强性能差最突出的表现是定伸应力低, 上述 4 种改性体系对此改进的效果都不够理想。

从表 2 可以看出, 在 5 种改性体系中改性聚丁二烯对超细重质碳酸钙的改性效果最好,

表 2 不同改性体系对超细重质碳酸钙补强性能的改性效果对比

| 项 目 | 轻质碳酸钙 | | 超细重质碳酸钙 | | 改性超细重质碳酸钙 | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|------------|-------|-----------|-------|-------|-------|----------|-------|
| | | | | | 改性聚异戊二烯 | | 钛铝偶联剂 | | 钛酸酯 TM-S | |
| 硫化仪数据(153 °C) | | | | | | | | | | |
| $M_L / (N \cdot m)$ | 6.0 | | 5.9 | | 7.2 | | 3.9 | | 4.0 | |
| $M_H / (N \cdot m)$ | 40.3 | | 38.5 | | 40.0 | | 35.0 | | 34.0 | |
| t_{10} / min | 18.0 | | 19.8 | | 25.0 | | 20.6 | | 22.0 | |
| t_{90} / min | 33.0 | | 34.0 | | 40.8 | | 35.8 | | 37.0 | |
| 硫化时间(153 °C)/min | 33.0 | 99.0 | 34.0 | 102.0 | 40.8 | 122.4 | 35.8 | 107.4 | 37.0 | 111.0 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 61 | 61 | 55 | 55 | 55 | 56 | 55 | 55 | 53 | 53 |
| 拉伸强度/M Pa | 6.2 | 6.1 | 3.4 | 4.1 | 8.4 | 5.7 | 4.3 | 4.1 | 5.0 | 3.4 |
| 扯断伸长率/% | 812 | 876 | 808 | 757 | 836 | 824 | 742 | 776 | 792 | 778 |
| 300%定伸应力/M Pa | 2.1 | 2.0 | 1.0 | 1.2 | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 1.2 | 1.2 |
| 500%定伸应力/M Pa | 2.8 | 2.4 | 1.3 | 1.6 | 2.2 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 1.4 |
| 扯断永久变形/% | — | — | 38 | 26 | 35 | 31 | 30 | 31 | 34 | 30 |
| 撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$) | 23.8 | — | 14.0 | — | 18.4 | — | 18.0 | — | 17.0 | — |
| 阿克隆磨耗量/ cm^3 | 2.083 | — | 3.120 | — | 2.668 | — | 2.876 | — | 3.168 | — |
| 回弹值/% | 43 | — | 46 | — | 43 | — | 45 | — | 44 | — |
| 屈挠龟裂寿命/万次 | 19.5 | — | 10.5 | — | 25.5 | — | 27.0 | — | 19.5 | — |
| 屈挠龟裂等级 | 6.6.3 | — | 6.3.5 | — | 6.5.3 | — | 6.5.3 | — | 6.6.3 | — |
| 改性超细重质碳酸钙 | | | | | | | | | | |
| 项 目 | 钛酸酯 | | 改性聚丁二烯质量分数 | | | | | | | |
| | | | TM-38S | 0.01 | | 0.02 | | 0.03 | | 0.04 |
| 硫化仪数据(153 °C) | | | | | | | | | | |
| $M_L / (N \cdot m)$ | 4.3 | | 6.0 | | 5.7 | | 4.9 | | 4.8 | |
| $M_H / (N \cdot m)$ | 31.7 | | 41.3 | | 41.5 | | 41.5 | | 39.8 | |
| t_{10} / min | 29.6 | | 15.4 | | 10.8 | | 9.0 | | 9.6 | |
| t_{90} / min | 47.0 | | 24.8 | | 17.6 | | 15.8 | | 18.8 | |
| 硫化时间(153 °C)/min | 47.0 | 141.0 | 24.8 | 74.4 | 17.6 | 52.8 | 15.8 | 47.4 | 18.8 | 56.4 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 54 | 55 | 56 | 57 | 57 | 58 | 59 | 59 | 58 | 58 |
| 拉伸强度/M Pa | 5.5 | 4.5 | 5.2 | 5.0 | 5.2 | 8.6 | 8.2 | 6.3 | 5.7 | 5.7 |
| 扯断伸长率/% | 839 | 850 | 724 | 747 | 679 | 812 | 771 | 747 | 726 | 761 |
| 300%定伸应力/M Pa | 1.4 | 1.5 | 2.3 | 2.3 | 2.8 | 2.9 | 3.1 | 3.1 | 2.8 | 2.7 |
| 500%定伸应力/M Pa | 1.6 | 1.7 | 3.2 | 3.0 | 3.7 | 3.8 | 4.1 | 4.1 | 3.5 | 3.5 |
| 扯断永久变形/% | 38 | 37 | 27 | 24 | — | — | 30 | 25 | 28 | 28 |
| 撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$) | 18.0 | — | 25.0 | — | 27.0 | — | 28.0 | — | 25.0 | — |
| 阿克隆磨耗量/ cm^3 | 2.958 | — | 2.700 | — | 2.380 | — | 2.517 | — | 2.784 | — |
| 回弹值/% | 46 | — | 48 | — | 48 | — | 48 | — | 49 | — |
| 屈挠龟裂寿命/万次 | 15.0 | — | 21.0 | — | 22.5 | — | 28.5 | — | — | — |
| 屈挠龟裂等级 | 4.4.3 | — | 6.6.3 | — | 6.6.4 | — | 4.6.6 | — | — | — |

注: 改性聚异戊二烯、钛铝偶联剂、钛酸酯 TM-S 和 TM-38S 的质量分数均为 0.02。

主要表现在填充 SBR 硫化胶的拉伸强度明显提高, 定伸应力提高了近 2 倍, 耐屈挠龟裂性能和撕裂性能均有十分明显的改进。

在改性剂用量对比试验中, 当改性剂质量分数为 0.02 ~ 0.03 时, 产品性能已达到最佳水平, 进一步增大改性剂用量对超细重质碳酸钙的补强性能没有作用, 反而使改性剂成本加大, 这是不可取的。

上述对比试验可以证实, 改性聚丁二烯是

目前对碳酸钙改性比较有效和理想的改性体系。由于本次试验用的碳酸钙主要是超细重质碳酸钙, 从机械粉碎角度考虑, 其粒径能达到不足 2 μm 已相当不易, 但作为橡胶中的补强剂此粒径就显得大了, 因此限制了改性最终能达到的最佳补强性能。从橡胶补强角度出发, 填料的粒径应尽可能小, 像炭黑、白炭黑的原始粒径通常都已达到几个到几十个纳米, 因此在橡胶中具有其它填料所无法相比的补强性能。为

了有效发挥改性聚丁二烯在改性碳酸钙中的应用效果, 还应在超细沉淀法碳酸钙上进行改性试验, 可以预计其改性效果会进一步发挥出来。

3 结论

(1)超细重质碳酸钙经改性聚丁二烯改性后填充 SBR 胶料的硫化速度明显加快, 硫化胶的力学性能得到改善, 耐屈挠龟裂性能可提高 3~5 倍。

(2)在几种常见的碳酸钙改性体系中, 钛铝偶联剂对改善硫化胶强伸性能无效, 但对耐屈挠龟裂性能的改善十分明显; 钛酸酯 TM-S 和 TM-38S 对超细重质碳酸钙补强性能的改性效果优于钛铝偶联剂, 而填充硫化胶的耐屈挠龟裂性能不如钛铝偶联剂。相比之下, 采用高分子改性技术的效果比较均衡, 填充硫化胶的强伸性能和耐屈挠龟裂性能都有明显改进。

(3)当改性聚丁二烯的质量分数为 0.02~0.03 时, 改性超细重质碳酸钙填充 SBR 胶料的各项性能最佳。

致谢: 本文得到了北京燕山石化公司合成橡胶厂高级工程师王维的帮助, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 董鸿第. 用钛酸酯偶联剂改性轻质碳酸钙补强 NR 和 CR [J]. 合成橡胶工业, 1992, 15(3): 177-179.
- [2] Takuo Nakatsuka. End group effects in polymer modification of calcium carbonate fillers [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(1): 107.
- [3] 杨清芝, 张殿荣, 王巧娥, 等. 羧化聚丁二烯改性超细碳酸钙对丁苯橡胶力学性能和加工性能的影响 [J]. 橡胶工业, 1988, 35(12): 713-718.
- [4] Evans M B. 羧化聚丁二烯作为偶联剂在无机填料混炼胶中的应用 [J]. 张文刚译. 橡胶译丛, 1989(5): 23-30.

收稿日期: 2001-07-13

适用于轮胎胎面胶的橡胶

中图分类号: TQ333; TQ336.1⁺1 文献标识码: D

由台湾合成橡胶股份有限公司申请的专利(专利号 97122941, 公布日期 1999-07-14)“适用于轮胎胎面胶的橡胶”, 其组成包括: ①质量分数为 0.10~0.50 的共轭二烯和乙烯基芳香烃共聚物或共轭二烯单聚物(经锡、磷、镓和硅等化合物偶合), 相对分子质量为 5 万~35 万; ②质量分数为 0.10~0.60 的共轭二烯和乙烯基芳香烃共聚物(未经偶合), 相对分子质量为 10 万~80 万; ③质量分数为 0.50~0.60 的共轭二烯和乙烯基芳香烃共聚物(经锡、磷等化合物偶合), 相对分子质量为 45 万~200 万。

橡胶粉末及其制备方法

中图分类号: TQ330.56 文献标识码: D

由德国 PKU 粉末橡胶联合有限公司申请的专利(专利号 99127509, 公布日期 2000-08-16)“橡胶粉末及其制备方法”涉及含有填料(沉淀法白炭黑和炭黑)、加工助剂和硫化助剂的橡胶粉末及其制备方法。该橡胶粉末采用二步沉淀法制备, 可用有机硅化合物作表面改性剂, 可以泵送, 适合在硫化制品中使用。

合成吸水橡胶布的制造方法及其产品

中图分类号: TQ338 文献标识码: D

由台湾统景实业有限公司申请的专利(专利号 97116329, 公布日期 1998-02-04)“合成吸水橡胶布的制造方法及其产品”涉及一种合成吸水橡胶布的制造方法及应用。合成吸水橡胶布的制造方法是: 高吸水性聚合物、NR 和纤维素按一定比例混合(密炼), 混合物辊压制成橡胶布。该橡胶布的吸水量可达到本身质量的 40 倍, 且橡胶布吸水或吸油饱和后可自行腐化、分解而不会对环境造成污染(即无毒)。合成吸水橡胶布最适合用于制备垃圾掩埋环保用品。

低卤素含量的卤化丁基橡胶

中图分类号: TQ333.6 文献标识码: D

由德国拜耳公司申请的专利(专利号 97117370, 公布日期 1998-03-04)“低卤素含量的卤化丁基橡胶”是一种含有一定量卤素、未卤化双键和抗附聚/硫化控制剂的丁基橡胶。该橡胶具有优异的物理性能和生理学性能, 适合轮胎, 特别是轮胎内衬层、胎侧和胎面以及医用橡胶制品的制备。