

异戊二烯含量对硫黄硫化丁基橡胶性能的影响

王 鹤, 庄 涛, 赵树高*

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

摘要:研究异戊二烯含量对硫黄硫化丁基橡胶硫化特性和硫化反应动力学的影响。结果表明:硫化温度一定,随着异戊二烯含量增大,胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 缩短,交联密度增大,抗硫化返原性能提高;随着硫黄用量增大,胶料的交联密度和硫化返原程度增大;当异戊二烯摩尔分数由0.022 5增至0.051 0,硫黄硫化效率大幅提高,胶料的反应级数增大,诱导时间缩短,硫化反应活化能明显降低;当异戊二烯摩尔分数由0.051 0增至0.070 0,硫黄硫化效率和硫化反应活化能变化不大。

关键词:丁基橡胶;异戊二烯;硫黄;硫化特性;硫化反应动力学

中图分类号:TQ333. 6;TQ330. 38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2017) - -05

丁基橡胶(IIR)由异丁烯和少量异戊二烯共聚制得,具有优良的气密性、耐低温屈挠性能、耐热性能、耐老化性能和阻尼性能,广泛应用于轮胎内胎、硫化胶囊、药用瓶塞和减震材料等^[1-2]。不同品级IIR的相对分子质量和不饱和度不同,商品化IIR中的异戊二烯可为硫黄硫化和橡胶改性提供化学反应活性点,其摩尔分数约为0.006~0.025。德国朗盛公司通过创新技术生产的高异戊二烯含量IIR不仅具有较好的加工性能,还可与过氧化物进行交联,从而拓展了其在轮胎和非轮胎制品中的应用领域^[3]。

IIR的硫化体系主要包括硫黄硫化体系、树脂硫化体系和醌类硫化体系,其中硫黄硫化体系胶料的综合性能较好^[4]。采用硫黄硫化IIR时,硫化速率和交联程度取决于促进剂分子结构和橡胶大分子不饱和度。通常情况下,橡胶大分子不饱和度越大,硫化速率越快。

本工作研究异戊二烯含量对硫黄硫化IIR硫化特性和硫化反应动力学的影响。

基金项目:德国朗盛化学有限公司与青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室合作项目(20012LSQ0116)

作者简介:王鹤(1985—),女,山东青岛人,青岛科技大学博士研究生,主要从事橡胶阻燃性能和发泡性能以及丁基橡胶硫化机理的研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

商品化IIR(牌号RB402,以下简称RB402),异戊二烯摩尔分数为0.022 5,密度为 $920 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$;实验室合成的高异戊二烯含量IIR RB50和RB70(以下简称RB50和RB70),异戊二烯摩尔分数分别为0.051 0和0.070 0,密度均为 $920 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$;促进剂CZ;德国朗盛化学有限公司提供。氧化锌和促进剂D,莱茵化学有限公司产品。

1.2 配方

IIR(变品种) 100,氧化锌 1.25,硬脂酸 1.25,促进剂D 1.25;促进剂CZ 0.88,硫黄变量。

1.3 主要设备和仪器

LaboWalz 80T型两辊开炼机,德国Vogt机械制造有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

将生胶置于开炼机上进行混炼,辊筒直径为80 mm,混炼温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,然后加入氧化锌和硬脂酸继续混炼,最后加入硫黄和促进剂,左右割刀3次,薄通,下片,制得混炼胶。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性采用无转子硫化仪进行测试,硫化温度分别为 $160, 170$ 和 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 $(F_{\max} - F_{\max+10 \text{ min}}) /$

F_{\max} 衡量胶料降解程度,其中 $F_{\max+10\min}$ 为胶料达到 F_{\max} 后再过10 min测得的转矩。

1.5.2 硫化反应动力学

硫化反应动力学利用Ghoreishy动力学方程和Origin8.0软件对采集并处理后的不同温度下胶料硫化曲线进行非线性拟合求得,硫化程度(α)的定义方程如式(1)所示^[5]。

$$\alpha = \frac{F_t - F_L}{F_{\max} - F_L} \quad (1)$$

式中, F_t 为 t 时刻的转矩。

M. H. R. Ghoreishy提出的硫化反应动力学模型中,硫化程度满足如下方程^[6-7]:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 - b}{1 + [k \cdot (t - t_i)]^n} + b \quad (2)$$

式中, α_0 , b 分别为硫化反应起始阶段和最终阶段胶料的硫化程度,通常 α_0 值为0.05; t_i 为诱导时间,即 $\alpha=0.05$ 时所需的时间; k 为反应速率常数, n 为反应级数。

硫化反应速率常数与反应温度(T)之间的关系可用Arrhenius方程[见公式(3)]表示。

$$k(T) = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中, k_0 为频率因子; E_a 为反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

通常情况下,硫化仪测得的转矩-时间曲线反映硫化过程中胶料抵抗剪切变形的模量变化,进一步根据橡胶弹性理论^[8]获得胶料的交联密度变化情况。以橡胶大分子主链中1 000个碳原子(C)为统计单元,通过转矩换算得到主链中1 000个碳原子中所含的交联点数目(C_{tot})[计算方程见式(4)],其可表征硫化橡胶网络交联密度^[9]。

$$C_{\text{tot}} = \frac{1000}{\bar{k}} \cdot \frac{G_{\max}}{\rho RT} \cdot \frac{2}{f} \cdot m_M \quad (4)$$

式中, \bar{k} 为橡胶大分子主链中每个单体中含有的碳原子数; ρ 为橡胶密度; f 为形成交联后胶料的交联度,数值为4; T 为试验温度,K; m_M 为橡胶单体平均摩尔质量,RB402, RB50和RB70的 m_M 分别为56.27, 56.61和56.84 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; G_{\max} 为硫化过程中的最大剪切模量,正比于最高转矩。

橡胶分子主链中1 000个C中所含有的硫原子(S)数(S_{1000C})表征硫黄用量, S_{1000C} 可通过式(5)进行计算。

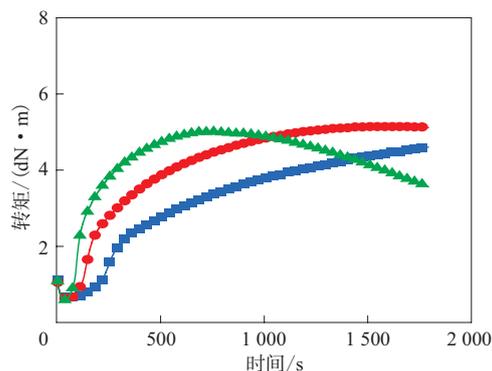
$$S_{1000C} = \frac{1000}{\bar{k}} \cdot \frac{M_v}{M_p} \cdot \frac{m_M}{32} \quad (5)$$

式中, M_v 为硫黄份数; M_p 为橡胶份数(100份)。

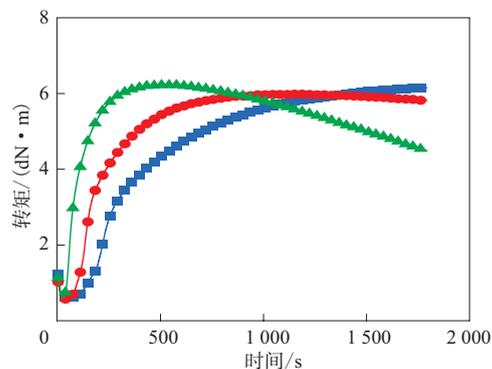
2 结果与讨论

2.1 硫化特性

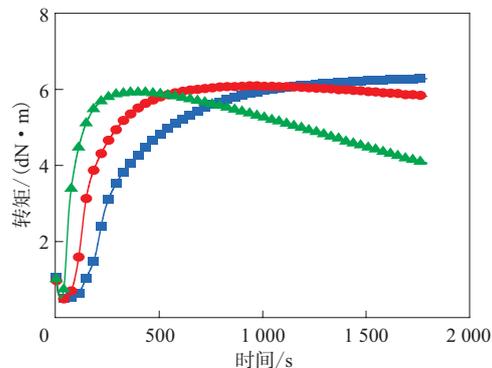
橡胶的硫化过程是一维线形大分子到三维网络转变的过程。随着硫化时间延长,橡胶分子链发生化学反应形成交联网络,运动能力减弱,导致胶料的转矩发生变化。硫黄用量为1.4份时,3种IIR胶料在160, 170和180 $^{\circ}\text{C}$ 下的硫化曲线如图1所示。



(a) RB402



(b) RB50



(c) RB70

■—160 $^{\circ}\text{C}$; ●—170 $^{\circ}\text{C}$; ▲—180 $^{\circ}\text{C}$ 。

图1 不同温度下3种IIR胶料的硫化曲线

从图1可以看出:随着硫化温度升高,胶料的硫化速率增大;当硫化温度为180 °C时,随着硫化时间延长,胶料的转矩减小,出现明显的硫化返原现象;当硫化温度为170 °C时,胶料的硫化平坦性较好。

异戊二烯含量对混炼胶硫化特性(170 °C)的影响如表1所示。从表1可以看出:随着异戊二烯含量增大,混炼胶的 t_{s1} 、 t_{90} 缩短, F_L 减小,这说明胶料的流动性变好; F_{max} 增大,说明胶料的硫化程度提高,这是因为异戊二烯可为硫黄硫化提供反应活性点。

表1 异戊二烯含量对混炼胶硫化特性(170 °C)的影响

项 目	RB402混炼胶	RB50混炼胶	RB70混炼胶
t_{s1}/min	2.45	2.05	1.81
t_{90}/min	15.01	8.45	6.72
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.63	0.57	0.48
$F_{max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.15	5.98	6.09
$F_{max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.54	4.52	5.61

注:硫黄用量为1.4份。

硫黄用量对3种IIR混炼胶 t_{s1} 和 t_{90} 的影响如表2所示。从表2可以看出:随着硫黄用量增大,混炼胶的 t_{s1} 缩短, t_{90} 延长;硫黄用量一定时,高异戊二烯含量IIR混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 较短。

表2 硫黄用量对3种IIR混炼胶 t_{s1} 和 t_{90} (170 °C)的影响

项 目	硫黄用量/份			
	0.7	1.4	2.1	2.8
RB402混炼胶				
t_{s1}/min	3.51	2.45	2.25	2.13
t_{90}/min	10.42	15.01	17.3	19.59
RB50混炼胶				
t_{s1}/min	2.57	2.05	1.73	1.65
t_{90}/min	6.51	8.45	9.99	13.28
RB70混炼胶				
t_{s1}/min	2.35	1.81	1.63	1.49
t_{90}/min	5.36	6.72	8.00	8.88

3种IIR胶料的 $C_{tot}-S_{1000c}$ 曲线(170 °C)如图2所示。从图2可以看出,随着硫黄用量增大,胶料的交联密度呈线性增大,表明曲线斜率可定性表征硫黄硫化效率。通过线性拟合求得RB402, RB50和RB70胶料 $C_{tot}-S_{1000c}$ 曲线的斜率分别为0.019, 0.045和0.052,相应硫黄硫化效率参数(E)分别为53, 22和19,其中 E 指形成每摩尔交联键所需的平均硫黄摩尔数目。综上所述,异戊二烯含量增大,

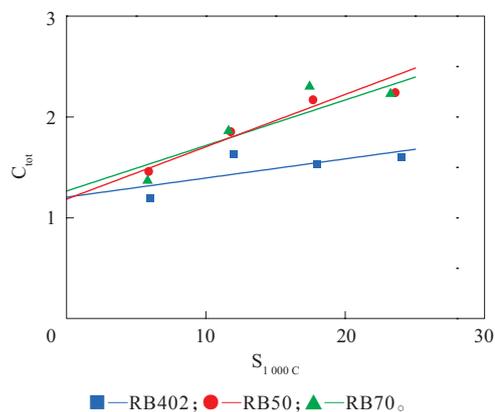


图2 3种IIR硫化胶的 $C_{tot}-S_{1000c}$ 曲线(170 °C)

硫黄硫化效率提高;异戊二烯摩尔分数由0.051增至0.070,硫黄硫化效率提高不明显。

硫黄硫化效率与异戊二烯含量的相关性曲线如图3所示。从图3可以看出,随着异戊二烯含量增大,IIR不饱和度增大,硫黄硫化效率提高;若异戊二烯含量与硫黄硫化效率之间呈线性变化,则硫化温度降低,异戊二烯对硫黄硫化效率的促进作用增强,这是因为硫化返原反应强烈依赖于硫化温度。

硫化温度为180 °C时,胶料具有明显的硫化返原现象。通常情况下,造成胶料硫化返原的主要原因是交联键及链段热裂解引起的体系交联重排和主链结构变化。硫化返原程度和速率与胶料的组分、温度和环境有关,尤其与温度具有相应函数关系。胶料的组分除橡胶基体外,主要还涉及硫化体系和填料。硫黄用量对3种IIR胶料硫化返原性能(180 °C)的影响如图4所示。从图4可以看出:硫黄用量小于1.4份时,胶料的硫化返原程度差别

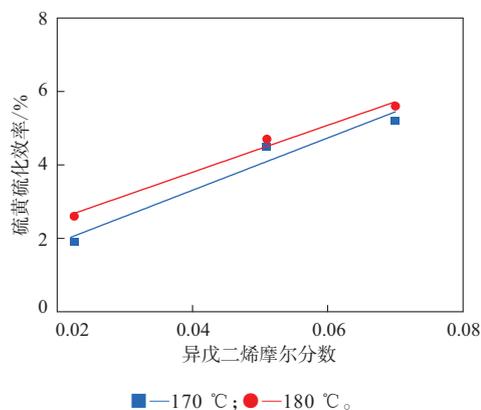
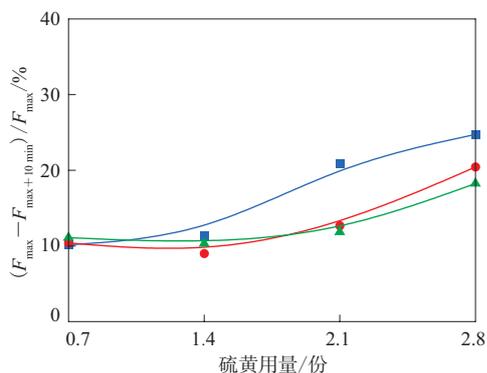


图3 硫黄硫化效率与异戊二烯含量的相关性曲线



注同图2。

图4 硫黄用量对3种IIR胶料硫化返原性(180 °C)的影响不大;当硫黄用量超过1.4份后,随着硫黄用量增大,胶料的硫化返原程度迅速增大,且随着异戊二烯含量增大,胶料的抗硫化返原性能提高,这是因为高异戊二烯含量胶料中的单硫、双硫交联键占比较大。

2.2 硫化反应动力学

为有效控制硫化反应过程,获得质量稳定的硫化产品,对橡胶硫化机理和硫化反应动力学的

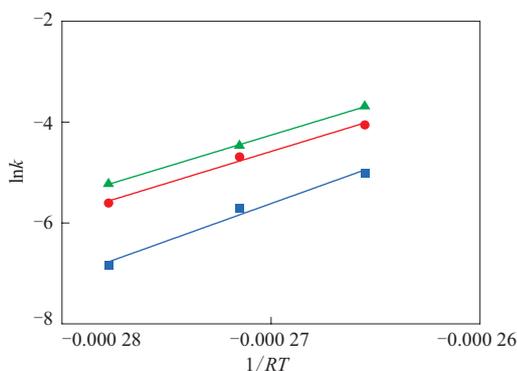
研究显得非常必要。橡胶硫化是复杂的化学反应过程,硫化反应动力学参数主要依赖于混炼胶的组成、硫化温度和表征方法。研究橡胶硫化反应的方法主要包括通过模型参数描述宏观动力学过程的唯象理论方法和以反应机理为基础的动力学方法^[10]。本工作采用Ghoreishy动力学唯象方程对硫黄硫化IIR的过程进行动力学分析,探讨IIR中异戊二烯含量对胶料硫化反应动力学的影响。

通过动力学方程对160,170和180 °C下3种IIR混炼胶硫化曲线进行非线性回归分析,拟合得到的动力学参数如表3所示,其中,反应活化能通过 $\ln k$ 与 $1/T$ 的相关性曲线(见图5)求得。从表3可以看出:所有通过拟合得到的相关因数(R^2)均在0.99以上,这表明试验结果与理论模拟结果之间具有较强的相关性,Ghoreishy方程可用于描述硫黄硫化IIR的硫化行为;随着硫化温度升高,胶料的诱导时间缩短,反应速率常数增大,硫化反应速率增大;随着异戊二烯含量增大,胶料的反应级数增大;当异戊二烯摩尔分数由0.022 5增至0.051 0,胶料的诱导

表3 不同硫化温度下硫黄硫化3种IIR混炼胶的硫化反应动力学参数

项 目	RB402混炼胶			RB50混炼胶			RB70混炼胶		
	160	170	180	160	170	180	160	170	180
硫化温度/°C	160	170	180	160	170	180	160	170	180
b	1.495	1.277	1.361	1.141	1.104	1.112	1.095	1.060	1.085
t_i/min	3.324	1.869	1.351	2.320	1.640	0.724	2.399	1.413	0.657
k/min^{-1}	0.065	0.198	0.399	0.221	0.550	1.037	0.323	0.689	1.504
n	0.711	0.818	0.707	1.083	1.060	1.121	1.126	1.279	1.245
R^2	0.998	0.997	0.998	0.998	0.997	0.999	0.998	0.998	0.999
$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		149			126			125	

注:同表1。



注同图2。

图5 3种IIR混炼胶硫化动力学参数中 $\ln k$ 与 $1/RT$ 的相关性曲线

时间缩短,硫化反应活化能降低,硫化反应活性提高;异戊二烯摩尔分数由0.051 0增至0.070 0,胶料的硫化反应活化能基本不变。

3 结论

(1) 随着硫化温度升高,胶料的硫化速率增大;当硫化温度为180 °C时,随着硫化时间延长,胶料出现明显的硫化返原现象;当硫化温度为170 °C时,胶料的硫化平坦性较好。

(2) 随着异戊二烯含量增大,混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 缩短, F_L 减小, F_{max} 增大,抗硫化返原性能提高。

(3) 随着硫黄用量增大,胶料的交联密度和硫化返原程度增大。

(4) 当异戊二烯摩尔分数由 0.022 5 增至 0.051 0, 硫黄硫化效率大幅提高, 胶料的反应级数增大, 诱导时间缩短, 硫化反应活化能明显降低; 当异戊二烯摩尔分数由 0.051 0 增至 0.070 0, 硫黄硫化效率和胶料的硫化反应活化能变化不大。

参考文献:

- [1] 何显儒, 张俊, 黄光速, 等. 丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 181-184.
- [2] Feng W L, Isayev A I. Continuous Ultrasonic Devulcanization of Unfilled Butyl Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(3): 1316-1325.
- [3] Resendes R, Kaszas G, Drewitt M J, et al. Process for Production of High-isoprene Butyl Rubber[P]. USA: USP 7 282 548, 2007-10-16.
- [4] 李福强, 陈福林, 岑兰, 等. IIR 和 HIIR 的应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2008, 55(12): 763-767.
- [5] Sun X M, Isayev A I. Cure Kinetics Study of Unfilled and Carbon Black Filled Synthetic Isoprene Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009, 82(2): 149-169.
- [6] Rafei M, Ghoreishy M H R, Naderi G. Development of an Advanced Computer Simulation Technique for the Modeling of Rubber Curing Process[J]. Computational Materials Science, 2009, 47(2): 539-547.
- [7] Sepehri A, Razzaghi-Kashani M, Ghoreishy M H R. Vulcanization Kinetics of Butyl Rubber-Clay Nanocomposites and Its Dependence on Clay Microstructure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S1): 204-213.
- [8] Treloar L R G. The Elasticity and Related Properties of Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1974, 47(3): 625-696.
- [9] Claus W. Introduction to Polymer Physics[M]. Germany Leverkusen: Lanxess AG, 2009: 204-211.
- [10] Arrillaga A, Zaldua A M, Atxurra R M, et al. Techniques Used for Determining Cure Kinetics of Rubber Compounds[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(11): 4783-4799.

收稿日期: 2014-09-02

Effect of Isoprene Content on Properties of Sulfur Cured IIR

WANG He, ZHUANG Tao, ZHAO Shugao

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

Abstract: The effect of isoprene content on the curing characteristics and curing reaction kinetics of sulfur cured IIR was investigated. The results showed that, when the curing temperature was constant, with the isoprene content increasing, t_{s1} and t_{90} of compounds were shortened, crosslinking density increased and reversion resistance was improved. With the addition level of sulfur increasing, the crosslinking density and reversion degree increased. When the mole fraction of isoprene increased from 0.022 5 to 0.051 0, the sulfur curing efficiency was significantly improved, the reaction order of compounds increased, induction time was shortened and activation energy of curing reaction was significantly reduced. When the mole fraction of isoprene increased from 0.051 to 0.070 0, the sulfur curing efficiency and activation energy of curing reaction changed little.

Key words: IIR; isoprene; sulfur; curing characteristics; curing reaction kinetics