

溴化丁基橡胶的硫黄硫化反应动力学研究

李 新,李培军,张 萍*
(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:研究溴化丁基橡胶(BIIR)的硫黄硫化反应动力学。结果表明:硫黄/促进剂 DM、硫黄/氧化锌、硫黄、硫黄/促进剂 DM/氧化锌的硫化速率常数依次增大;硫黄、硫黄/促进剂 DM、硫黄/氧化锌和硫黄/促进剂 DM/氧化锌硫化反应活化能依次减小;硫黄/促进剂 DM/氧化锌硫化 BIIR 硫化胶的综合物理性能较好,协同硫化作用明显。
关键词:溴化丁基橡胶;硫黄硫化体系;硫化反应动力学
中图分类号:TQ333. 5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)10-0581-05

溴化丁基橡胶(BIIR)由溴分子与丁基橡胶在一定条件下反应制得,其分子链上含有双键,又含有反应性的溴,因此可以有多种硫化方式。硫黄硫化体系在 BIIR 硫化中占有十分重要的地位,硫黄硫化包含单独硫黄和硫黄/促进剂两大类,一般橡胶的硫黄硫化作用机理都按照传统的硫黄硫化机理来分析^[1],但当硫黄硫化 BIIR 时,其各组分的相互作用机理还不明确^[2-3]。

本工作从硫化动力学和硫化特性方面研究 BIIR 硫黄硫化体系中各组分对硫化速率、活化能及硫化胶性能的影响,以期为进一步了解硫黄硫化 BIIR 机理提供基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号 2030,门尼粘度[ML(1+8)125℃]为 30±4,数均相对分子质量为 40 万,溴质量分数为 0.018±0.002,每克 BIIR 中含有约为 0.15 mmol 烯丙基溴,德国朗盛化学有限公司产品;石蜡油,牌号 Sunpar 2280,美国太阳石油公司产品;炭黑 N660,青岛赢创化学有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

1.3 主要设备和仪器

500 mL XSM-500型啮合式密炼机,上海科

表 1 试验配方					份
组 分	硫化体系				
	A	B	C	D	
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	
促进剂 DM	0	1.3	0	1.3	
氧化锌	0	0	3	3	

注:配方其余组分和用量为 BIIR 100,炭黑 N660 60,硬脂酸 1,石蜡油 7。

创橡塑机械设备有限公司产品;SK-160B 型两辊开炼机,上海第一橡胶机械厂产品;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

采用啮合式密炼机进行一段混炼,初始温度 80℃,转子转速 80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 1/2 炭黑、硬脂酸 $\xrightarrow{2.8\text{ min}}$ 1/2 炭黑、石蜡油 $\xrightarrow{5.2\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{7\text{ min}}$ 排胶(125℃左右)。一段混炼胶和其他配合剂在开炼机上进行二段混炼,温度控制在 40℃以下,时间控制在 10 min 内。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 166℃×(t₉₀+5 min)。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

采用无转子转矩硫化仪按 GB/T 9869—1997 进行测试,试验温度为 156 和 166℃。利用自催化反应动力学模型和 Origin 8.0 软件对采集并处理后的硫化反应曲线进行非线性拟合。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008 进行测

作者简介:李新(1986—),女,山东菏泽人,硕士,主要从事橡胶加工和性能研究,现就职于日照沪鸽齿科工业有限公司。

* 通信联系人

试;拉伸性能和撕裂性能采用电子拉力机分别按 GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2008 进行测试,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,撕裂强度试样为直角形。

1.5.3 交联密度

裁取厚度约为 2 mm 的硫化胶试样,质量约为 50 mg,将试样放入盛有 50 mL 正己烷的带塞磨口广口瓶中,在室温下放置一周,达到溶胀平衡后取出,放入称量瓶中采用分析天平称其质量,然后在 60°C 的干燥箱中干燥 24 h,然后再称其质量。硫化胶交联密度采用 Flory-Rehner 公式计算^[4]。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

图 1 所示为 166°C 下不同硫黄硫化体系胶料的硫化曲线。

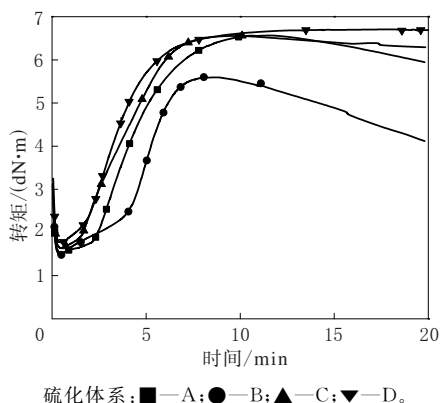


图 1 不同硫黄硫化体系胶料的硫化曲线

从图 1 可以看出,单独硫黄硫化 BIIR 胶料出现了明显的硫化返原现象,单独硫黄硫化 BIIR 时生成的交联键为多硫键^[3],由于多硫键在高温下不稳定,易生成单硫键和双硫键^[1],因此易出现硫化返原现象。通常在二烯烃类橡胶中,促进剂 DM 可增大硫黄硫化速率,并显著提高硫化曲线的平坦性。但对 BIIR 来说,促进剂 DM 加入后并未加速硫化或使硫化曲线变平坦,反而使焦烧时间延长, M_H 和 ΔM 减小,这是由于 BIIR 优先与促进剂 DM 发生加成反应,且加成化合物在高温下较稳定,因此已发生反应的 BIIR 不再与硫黄发生反应^[3],阻碍硫化反应的进行。硫黄/氧化锌硫化胶料的焦烧时间缩短, M_H 和 ΔM 减小,但其硫化曲线比单独硫黄硫化胶料更平坦,硫化返原

程度降低,这可能是由于氧化锌起到了活化剂的作用,同时也参与硫化,形成了较为稳定的 C—C 交联键的缘故^[5]。与硫黄/促进剂 DM 硫化体系相比,硫黄/促进剂 DM/氧化锌硫化体系的焦烧时间和硫化时间缩短, M_H 增大,无硫化返原现象;与硫黄/氧化锌体系相比,硫黄/促进剂 DM/氧化锌体系硫化胶料的焦烧时间和正硫化稍有延长,硫化曲线更平坦, M_H 基本不变,说明该体系中促进剂 DM 也先于硫黄与 BIIR 发生反应,稍微延迟了硫化反应的进行。

综上所述,硫黄/促进剂 DM/氧化锌会产生明显的协同效应,氧化锌能硫化 BIIR 生成稳定的 C—C 交联键,而硫黄与 BIIR 反应可能并没有生成多硫键,只生成较为稳定的单硫键和双硫键,从而明显改善胶料的抗硫化返原性。

2.2 硫化动力学

由于硫化机理的复杂性和分析方法的限制,橡胶硫化动力学反应机理还没有完全分析清楚^[6]。从各种不同的角度来考察橡胶硫化动力学,产生了多种表征方法及数学模型^[7]。硫化仪曲线法简便、快速,硫化曲线从诱导期(从最低转矩值上升一个转矩值)到最大转矩之间是一段光滑的、无转折点的曲线,可以认为该阶段的反应机理没有发生变化,可用一个动力学方程来表示,一般硫化反应遵循自催化模型^[8]。因此可以通过不同时刻的转矩值来表征对应时刻的相对交联程度(α)。

$$\alpha = (M_t - M_0) / (M_H - M_0) \quad (1)$$

式(1)中 M_t 为 t 时刻的转矩值, M_0 为焦烧时间对应的转矩值。硫化速率($d\alpha/dt$)计算公式为:

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

式(2)中 t 为硫化时间, $k(T)$ 为硫化反应速率常数, $f(\alpha)$ 为与硫化机理相关的函数。

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

式(3)中 k_0 为频率因子, E 为反应活化能, T 为温度, R 为气体常数。对于自催化反应, $f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$, m 和 n 为反应级数,代入式(2)得硫化速率公式如下:

$$d\alpha/dt = k(T) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (4)$$

根据硫化曲线得出 α 与 t 的关系,然后进一步得出 $d\alpha/dt$ 与 α 的关系,并采用自催化模型公式对所得的数据进行拟合,156 和 166°C 下不同

硫化体系的 BIIR 胶料硫化动力学分析分别如图 2 和 3 所示。硫化反应速率常数 $k(T)$ 、反应级数 m 和 n 及拟合相关系数如表 2 所示。

从表 2 可以看出,拟合相关系数均不小于 0.97,表明试验结果与理论模拟结果具有较强的相关性,自催化动力学模型可以描述 BIIR 在硫黄、氧化锌和促进剂 DM 作用下的硫化行为。

从表 2 还可以看出,随着温度的升高,4 种体系的硫化反应速率常数均增大,这是由于温度升高,BIIR 与各组分的反应活性增强,因此硫化速率增大。在相同温度下,硫化速率常数按硫黄/促进剂 DM、硫黄/氧化锌、硫黄、硫黄/促进剂 DM/氧化锌依次增大。也就是说加入促进剂 DM 或

氧化锌都会使硫黄硫化 BIIR 的硫化速率减小,而当硫黄、促进剂 DM 和氧化锌并用时,则使硫化速率增大,这进一步说明这三者同时使用会发生协同效应。从反应级数来看,4 种硫化体系的反应级数 n 各不相同,但比较接近,而 m 则差别较大,尤其是硫黄/促进剂 DM/氧化锌体系的 m 在 166 °C 时只有 0.13,156 °C 时更低(只有 0.004),明显低于其他 3 种硫化体系。此外,随着温度的升高,单独硫黄硫化体系的 m 减小、 n 增大;而其他硫化体系的 m 和 n 均增大。这表明尽管这 4 种硫化体系硫化 BIIR 均属于自催化反应,但其反应机理仍存在差别,需进一步进行研究。

对式(3)进行推导,得到采用硫黄、硫黄/促进

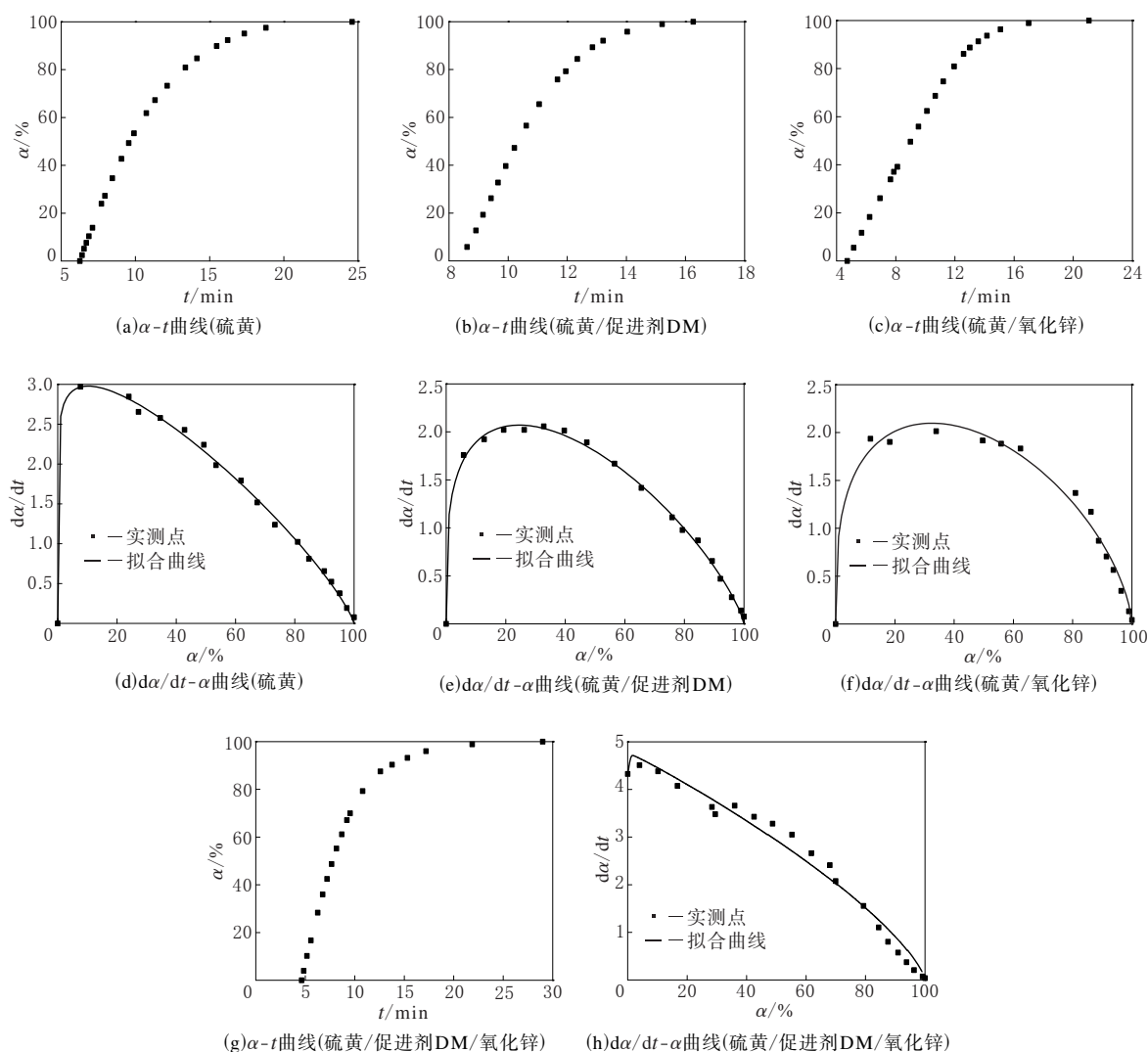


图 2 156 °C 下不同硫化体系 BIIR 胶料的硫化动力学分析

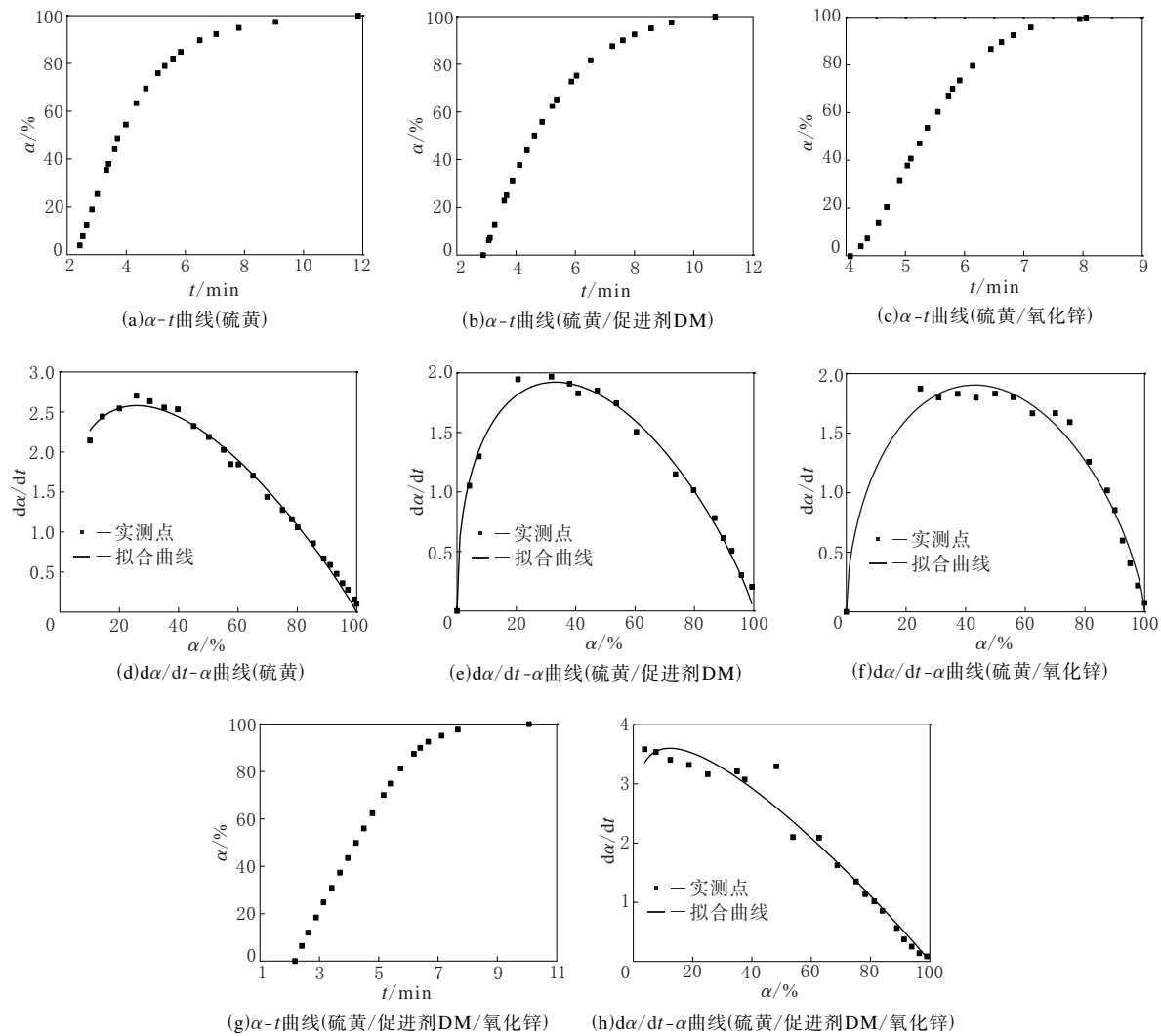


图3 166℃下不同硫化体系BIIR胶料的硫化动力学分析

表2 BIIR胶料硫黄硫化体系的动力学参数				
项 目	$k(T)$	m	n	相关系数
硫黄				
156℃	4.02	0.93	0.82	0.99
166℃	5.36	0.33	0.94	0.99
硫黄/促进剂DM				
156℃	3.68	0.25	0.78	0.99
166℃	4.28	0.42	0.84	0.99
硫黄/氧化锌				
156℃	3.82	0.31	0.64	0.99
166℃	4.42	0.53	0.70	0.98
硫黄/促进剂DM/氧化锌				
156℃	4.85	0.004	0.72	0.98
166℃	5.44	0.13	0.97	0.97

剂DM、硫黄/氧化锌和硫黄/促进剂DM/氧化锌进行硫化反应的活化能分别为45.04、23.65、22.84和17.98 kJ·mol⁻¹。可以看出,硫黄硫化BIIR胶料的硫化活化能最高,硫黄/促进剂DM/氧化锌的硫化活化能最低。

2.3 物理性能

4种硫化体系BIIR硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,硫黄/促进剂DM硫化的BIIR硫化胶交联密度最小,这与硫化特性测试结果保持一致。与硫黄硫化体系相比,硫黄/促进剂DM硫化胶的定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大,这说明促进剂DM并未起到促进

表 3 4 种硫化体系 BIIR 硫化胶的物理性能

项 目	硫化体系			
	A	B	C	D
交联密度 $\times 10^4/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.3	1.4	2.3	2.3
邵尔 A 型硬度/度	47	47	49	48
100%定伸应力/MPa	1.1	0.9	1.6	1.3
300%定伸应力/MPa	5.4	3.5	7.2	5.2
拉伸强度/MPa	9.9	8.8	10.5	9.7
拉断伸长率/%	542	711	475	644
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	34	35	33	42

硫化的作用,反而阻碍了硫黄与 BIIR 的交联反应。尽管硫黄、硫黄/氧化锌和硫黄/促进剂 DM/氧化锌硫化胶料的交联密度相同,但硫黄/氧化锌硫化的 BIIR 硫化胶的定伸应力和拉伸强度最大,但拉断伸长率最小,而硫黄/促进剂 DM/氧化锌硫化的 BIIR 硫化胶的定伸应力和拉伸强度与硫黄硫化胶料接近,而拉断伸长率和撕裂强度明显提高,说明三者并用起到了较好的协同作用。

3 结 论

(1)硫黄硫化 BIIR 胶料有明显的硫化返原现象发生;加入促进剂 DM 后 BIIR 的硫化程度降低,交联密度下降;加入氧化锌后,硫化返原程度降低,交联密度不变;硫黄/促进剂 DM/氧化锌体系的焦烧时间和正硫化稍有延长,未出现硫化返原现象。

(2)硫黄、硫黄/促进剂DM、硫黄/氧化锌和

硫黄/促进剂DM/氧化锌对BIIR的硫化反应均属自催化反应,其中硫黄/促进剂 DM/氧化锌体系的硫化速率常数最大,硫化活化能最低且物理性能良好,具有明显的协同作用。

参考文献:

[1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997: 80-90.

[2] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:257-260.

[3] Scott Parent J,Greg D F White,Darren J Thom,et al. Sulfuration and Reversion Reactions of Brominated Poly(isobutylene-co-isoprene) [J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry,2003,41(13):1915-1926.

[4] 程伟,孙社营,韦璇. 交联密度对丁腈橡胶阻尼性能的影响 [J]. 特种橡胶制品,2006,27(4):19-21.

[5] Hendrikse K G,Mcgill W J. Vulcanization of Chlorobutyl Rubber. II. A Revised Cationic Mechanism of ZnO/ZnCl₂ Initiated Cross-linking [J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,78(13):2302-2310.

[6] 戈明亮,阚长华,易玉华,等. 橡胶硫化反应动力学概况[J]. 橡胶工业,2004,51(10):631-635.

[7] 李咏今. 橡胶硫化反应动力学的表征方法[J]. 特种橡胶制品,1993,14(6):43-48.

[8] Lo'pez-Manchado M A,Arroyo M,Herrero B. Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,89(1):1-15.

收稿日期:2014-04-23

Kinetics of Sulfur Cured BIIR

LI Xin,LI Pei-jun,ZHANG Ping

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

Abstract: The sulfur vulcanization kinetics of BIIR was investigated. The results showed that,the curing rate constant increased in the order of sulfur/accelerator DM curing system< sulfur/zinc oxide<sulfur<sulfur/accelerator DM/zinc oxide. The reaction activation energy decreased in the order of sulfur alone>sulfur/accelerator DM>sulfur/zinc oxide>sulfur/accelerator DM/zinc oxide. The comprehensive physical properties of BIIR vulcanized by sulfur/accelerator DM/zinc oxide were the best,while sulfur and the co-agents showed a significant synergetic effect on the vulcanization.

Key words: BIIR;sulfur vulcanization system;vulcanization kinetics