

结构调节剂对 SSBR 结构与性能的影响

王 雪, 刘天鹤, 李 伟, 梁爱民

(中国石化北京燕山分公司 研究院, 北京 102500)

摘要:研究结构调节剂四氢呋喃(THF)、二乙二醇二甲醚(2G)和 N,N,N',N'-四甲基乙烯基二胺(TMEDA)对溶聚丁苯橡胶(SSBR)结构和性能的影响。试验结果表明,随结构调节剂用量的增大和反应温度的降低,SSBR 中 1,2-结构质量分数增大;随结构调节剂用量的增大,SSBR 中苯乙烯结构质量分数逐渐接近苯乙烯与丁二烯的投料比;结构调节剂品种对 SSBR 物理性能影响不大,以 THF 为结构调节剂合成的 SSBR 动态性能最好。

关键词:结构调节剂;溶聚丁苯橡胶;微观结构;动态性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)12-0718-03

阴离子聚合反应常加入结构调节剂来调节聚合反应速度、聚合物微观结构、聚合物相对分子质量及其分布。结构调节剂对聚合物微观结构的调节,使其在合成溶聚丁苯橡胶(SSBR)过程中起着重要作用。本工作研究了结构调节剂四氢呋喃(THF)、二乙二醇二甲醚(2G)和 N,N,N',N'-四甲基乙烯基二胺(TMEDA)对 SSBR 结构与性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

环己烷,工业级,使用前经分子筛吸水,水分质量分数小于 0.000 01,锦西化工厂产品;丁二烯,聚合级,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司(简称燕化公司)合成橡胶事业部产品;苯乙烯,聚合级,燕化公司化工一厂产品;氮气,纯度为 99.999%,北京氧气厂产品;正丁基锂,有效锂质量分数大于 0.94,自制;THF,分析纯,使用前用分子筛吸水 14 d 以上,北京化工厂产品;2G,化学纯,使用前用分子筛吸水 14 d 以上,用粉状氢化钙回流后减压蒸馏,室温密封干燥保存,上海化学试剂厂产品;TMEDA,化学纯,处理方法同 2G,北京大兴兴福精细化学研究所产品;四氯化锡,分析纯,配制浓度为 0.05~0.10 mol·L⁻¹,德国产

品;异丙醇,化学纯,北京化学试剂公司产品;2,6-二叔丁基-4 甲基苯酚(BHT),日本产品。

1.2 试样制备

在高纯氮气保护下按比例将环己烷、苯乙烯、丁二烯及结构调节剂依次加入聚合釜,打开搅拌,待釜内温度稳定后加入正丁基锂开始聚合,用循环水控制釜内温度。待单体全部转化后,加入计量的偶联剂四氯化锡进行偶联反应,偶联反应完成后加入终止剂异丙醇及 BHT 终止反应,将胶液经水蒸汽凝聚后,在 110℃开炼机上干燥,制成 SSBR 试样。

1.3 性能测试

SSBR 微观结构采用 PE FT-IR 1760X 型傅立叶变换红外光谱仪测定,液池法,溶剂为二硫化碳。SSBR 硫化胶物理性能采用 XLL-250 型橡胶拉力机按 GB/T 8656—1998 测定,动态力学性能采用美国 TA 公司产 DMA-2980 型粘弹谱仪测定,频率 2 Hz,升温速率 5℃·min⁻¹,温度范围-120~+100℃。

2 结果与讨论

2.1 结构调节剂对 SSBR 微观结构的影响

2.1.1 SSBR 中 1,2-结构质量分数

结构调节剂 THF,2G 和 TMEDA 对 SSBR 中 1,2-结构质量分数的影响如图 1~3 所示。

从图 1~3 可以看出,随结构调节剂用量的增大,SSBR 中 1,2-结构质量分数增大;结构调节剂

作者简介:王雪(1978-),男,河北衡水人,中国石化北京燕山分公司研究院助理工程师,学士,主要从事新型弹性体的研究工作。

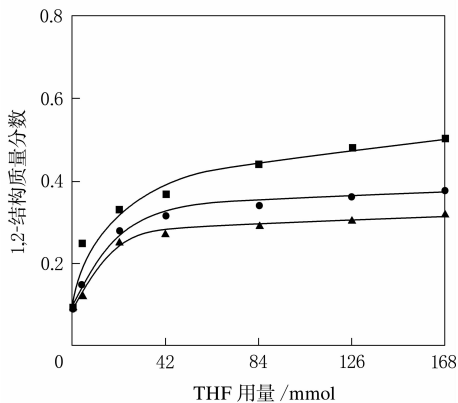


图 1 THF 用量对 SSBR 中 1,2-结构质量分数的影响

■—30 °C；●—50 °C；▲—70 °C。单体总量为 420 g，苯乙烯/丁二烯质量比为 25/75，设计相对分子质量为 10 万。

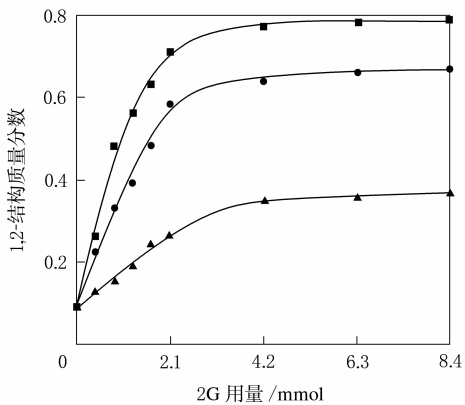


图 2 2G 用量对 SSBR 中 1,2-结构质量分数的影响

注同图 1。

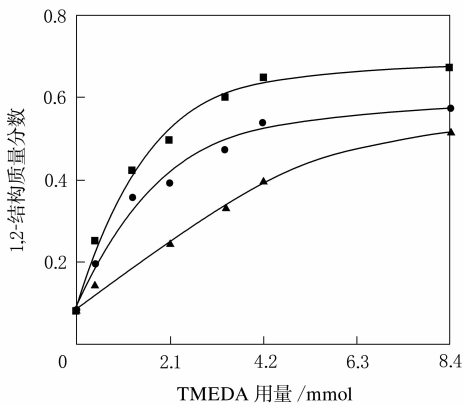


图 3 TMEDA 用量对 SSBR 中 1,2-结构质量分数的影响

注同图 1。

2G 对 SSBR 中 1,2-结构质量分数的调节能力最强，TMEDA 稍弱，THF 的调节能力远弱于 2G

和 TMEDA；随反应温度的升高，SSBR 中 1,2-结构的质量分数明显降低。

2.1.2 SSBR 中苯乙烯结构质量分数

结构调节剂 THF，2G 和 TMEDA 对 SSBR 中苯乙烯结构质量分数的影响如图 4～6 所示。

从图 4～6 可以看出，随着结构调节剂用量的增大，SSBR 中苯乙烯结构质量分数增大，逐渐接近苯乙烯与丁二烯的投料比 25/75，说明结构调节剂能够调节丁二烯和苯乙烯的竞聚率，使其处在同一水平，从而实现苯乙烯与丁二烯的无规共聚；聚合反应初期 SSBR 中苯乙烯结构质量分数

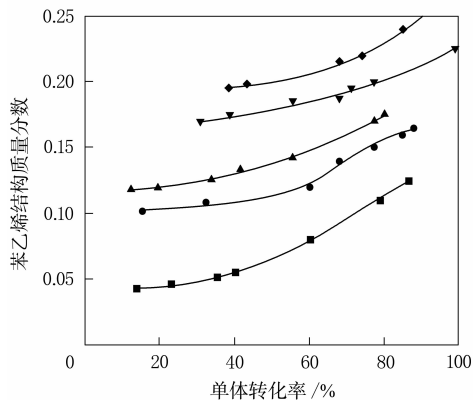


图 4 THF 体系 SSBR 中苯乙烯结构质量分数与单体转化率的关系曲线

THF 用量 (mmol)：◆—168；▼—84；▲—42；●—21；■—4.2。

单体用量为 420 g，苯乙烯/丁二烯质量比为 25/75，设计相对分子质量 10 万，引发温度 50 °C。

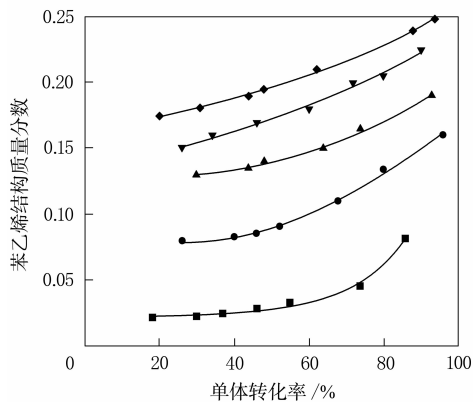


图 5 2G 体系 SSBR 中苯乙烯结构质量分数与单体转化率的关系曲线

2G 用量 (mmol)：◆—0.42；▼—1.26；▲—2.1；●—4.2；

■—8.4。其余注同图 4。

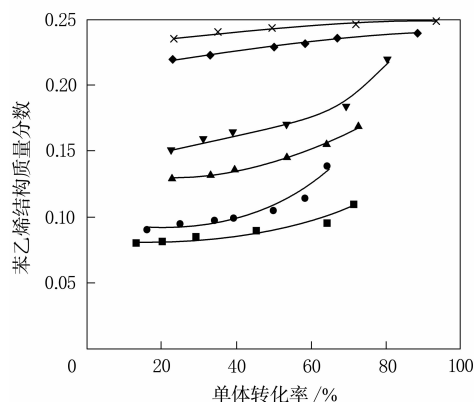


图6 TMEDA体系SSBR中苯乙烯结构质量分数与单体转化率的关系曲线

TMEDA用量(mmol): ×—0.42; ◆—0.84; ▼—1.26; ▲—2.1; ●—4.2; ■—8.4。其余注同图4。

较小,反应后期质量分数较大。

2.2 结构调节剂对SSBR性能的影响

以四氯化锡为偶联剂,分别以THF, 2G和TMEDA为结构调节剂合成的SSBR性能见表1。

从表1可以看出,以2G为结构调节剂合成

表1 结构调节剂对SSBR性能的影响

项 目	结构调节剂品种		
	THF	2G	TMEDA
乙烯基质量分数	0.324 6	0.319 7	0.328 9
邵尔A型硬度/度	64	70	68
300%定伸应力/MPa	11.1	10.1	10.6
拉伸强度/MPa	20.0	18.8	21.3
拉断伸长率/%	523	496	504
拉断永久变形/%	8	9	11
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	37	32

注:试验配方为SSBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂CZ 1,硫黄 1.7,高耐磨炭黑 45,操作油 5;硫化条件为145℃×45 min。

的SSBR拉伸强度稍小,撕裂强度较大,结构调节剂品种对SSBR其它物理性能影响不大。

SSBR的DMA谱如图7所示。

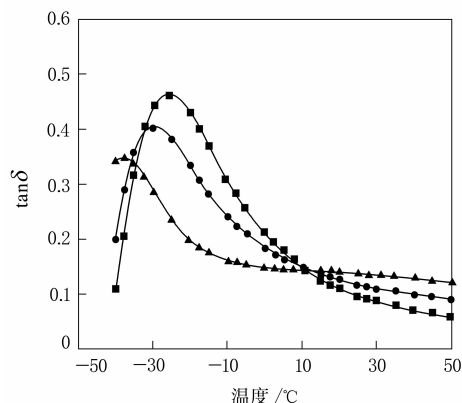


图7 SSBR的DMA谱

■—THF体系; ▲—2G体系; ●—TMEDA体系。

从图7可以看出,以THF为结构调节剂合成的SSBR的tanδ值0℃时最大、50℃时最小,说明以THF为结构调节剂合成的SSBR抗湿滑性最好,滚动阻力最小。

3 结论

(1)随结构调节剂用量的增大和反应温度的降低,SSBR中1,2-结构质量分数增大,2G和TMEDA对1,2-结构质量分数的调节能力远强于THF。

(2)随结构调节剂用量的增大,SSBR中苯乙烯结构质量分数增大,聚合反应初期SSBR中苯乙烯结构质量分数较小,反应后期质量分数较大。

(3)结构调节剂品种对SSBR物理性能影响不大,以THF为结构调节剂合成的SSBR动态性能最好。

收稿日期:2004-06-03

Influence of structure modifiers on microstructure and properties of SSBR

WANG Xue, LIU Tian-he, LI Wei, LIANG Ai-min

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The influence of various structure modifiers, such as THF, 2G and TMEDA, on the microstructure and properties of SSBR was investigated. The test results showed that 1,2-content in SSBR increased as the modifier concentration increased and the reaction temperature decreased; the styrene content in SSBR closed gradually to the charge ratio of styrene/butadiene as the modifier concentration increased; and the type of structure modifier had little effect on the physical properties of SSBR, but THF gave the best dynamic properties to SSBR vulcanizates.

Keywords: structure modifier; SSBR; microstructure; dynamic properties