

硫黄调节型氯丁橡胶门尼粘度控制的研究进展

柏常春

(山纳合成橡胶有限公司, 山西 大同 038103)

摘要: 介绍硫黄调节型氯丁橡胶(CR)门尼粘度影响因素和断链研究状况。通过控制硫黄和调节剂用量、聚合体系和断链体系pH值、聚合温度和断链温度、单体纯度,以及采用适合的断链剂,可以有效控制硫黄调节型CR门尼粘度及其稳定性。

关键词: 硫黄调节型氯丁橡胶; 门尼粘度; 硫黄; 调节剂; 断链

氯丁橡胶(CR)具有优良的物理性能、阻燃性能、粘合性能、耐候性能、耐臭氧性能、耐热性能和耐油性能等,广泛用于电线电缆和胶粘剂等领域。根据性能和用途,CR分为通用性、专用型及胶乳型。其中,通用型又分为2类,一类是采用硫黄作调节剂、用秋兰姆作稳定剂的硫黄调节型(G型);另一类是不含这些化合物的非硫黄调节型(W型)。国内CR以硫黄调节型CR为主。硫黄调节型CR塑炼效果和粘合性能好,拉伸强度高,调节剂硫黄和稳定剂秋兰姆价低易得,但硫黄调节型CR生产中门尼粘度不易控制,贮存稳定性差,贮存时间过长时塑性会下降,加工性能变差,硫化胶性能下降。门尼粘度是橡胶加工性能的重要参数,严格控制CR门尼粘度具有重要意义。

1 硫黄调节型CR门尼粘度的影响因素

1.1 硫黄

硫黄调节型CR是采用硫黄与氯丁二烯进行乳液共聚,再以适当方式将分子链中所形成的多硫键切断而获得的具有一定相对分子质量或门尼粘度的产品,因此聚合体系中硫黄用量必然会影响到CR的结构与性能。聚合物中结合硫含量与硫黄用量有关,直接影响产品的门尼粘度,随着硫黄用量的增加大而增大,结合硫总含量可达到4%,甚至更

高。硫黄可缩短氯丁二烯的聚合诱导期,如在二硫化四乙基秋兰姆(TETD)用量一定的情况下,随着硫黄用量增大,多硫键断链速度加快,CR的门尼粘度降低^[1]。

1.2 调节剂

硫黄调节型CR的门尼粘度主要通过调整硫黄及调节剂用量来控制,因此调节剂的选择很重要^[1]。CR中主要含五硫键以及四硫键和六硫键。聚合物中S—S键具有较强的反应能力,键的强度随着所接硫原子数量增大而减弱,这与极性原子静电排斥及其反应能增大有关。多硫键断链后生成R—S·(R为大分子链)和S—S·自由基。这些自由基相互反应或与高聚物分子发生反应,而且受热后分子链上的部分氯原子有可能发生脱落,从而生成复杂的支化结构或三维结构。在TETD存在时,聚合物自由基与TETD反应;在没有TETD时,聚合物自由基与另一大分子链上的双键或亚甲基反应生成支化结构^[1]。

1.3 断链体系pH值

硫黄调节型CR含有直链、支链或交联型过硫键,其聚合后均需在碱性条件下加入断链剂进行断链,得到门尼粘度合适的聚合物。断链体系pH值对断链速度有很大的影响。只有在合适的断链体系pH值条件下TETD与S—S键的反应才能顺利进行。断链体系pH值越大,断链速度越快,断链体系的

pH值从6增大到12, 断链6 h后产品的门尼粘度值差值可达到80以上。在断链过程中, 体系的pH值随碱的消耗而不断下降, 断链速度减慢。用氢氧化钠和氨水共同调节乳液pH值的效果更好, 并且有利于胶乳的后处理。因此, 工业生产上通常在聚合后期补加氨水以提高转化率。

1.4 聚合温度

聚合温度对氯丁二烯的乳液聚合影响很重要。温度升高, 聚合反应速度加快, 支化和交联反应的可能性增大, 门尼粘度增大, 因为温度高有利于活化能大的反应进行。二烯炔类乳液聚合的Flory交联方程如下:

$$\rho = -2k[1+k^{-1}\ln(1-x)]$$

式中, ρ 为交联密度, x 为单体的转化率, $k=k_x/k_p$, k_x 是交联常数, k_p 是聚合链增长常数。

当温度超过一定值时, k_p 的增速小于 k_x 的增速, ρ 随着 x 增大急剧上升。在TETD存在下, 当 x 达到80%~90%时, 出现凝胶; 当 x 高于90%时, 凝胶急剧增多; 改变调节剂组成可使 x 提高到95%~96%, 并且不影响产品的性能。升高温度, 聚合物中顺式结构含量、1, 2-结构含量、3, 4-结构含量增大, 反式结构含量减小。1, 2-结构含量增大影响产品的焦烧性能。研究表明, 用偶氮二羧酸盐作引发剂, 严格控制聚合温度, 充分搅拌, 可以限制1, 2-结构CR生成。

1.5 单体中杂质

单体中杂质对CR门尼粘度有很大的影响。单体中乙烯基乙炔(MVA)含量达到0.1%时严重影响CR的塑性, MVA含量大于0.3%时断链速度十分缓慢, 这是因为MVA起分子交联剂的作用, 阻碍了CR断链反应, 导致CR门尼粘度增大。单体中MVA是导致聚合物焦烧时间缩短的主要因素之一。二氯丁二烯对断链速度有明显影响。氯丁二烯单体中过氧化物含量过大是国产CR相对分子质量偏低且低相对分子质量分布较宽的原因之一。

2 硫黄调节型CR断链研究状况

目前, 国内CR一般采用TETD作为断链剂, 这种断链体系存在很多缺陷, 单体纯度、断链体系

pH值、硫黄用量、TETD用量、聚合转化率及断链温度都对断链速度有很大影响, 例如断链温度越高或pH值越大, 断链速度越快。采用TETD断链剂的断链时间很长, 通常需要2~20 h。即使在低温下断链反应仍然在进行, 产品门尼粘度持续下降, 因此必须尽快干胶。这些因素都给CR门尼粘度控制带来了极为不利的影响^[2]。

为了提高CR门尼粘度的稳定性, 国内外对硫黄调节型(包括混调型)CR断链进行了大量研究。

与单用TETD作断链剂相比, TETD/二硫代氨基甲酸钠(SDD)并用的断链体系的效果比较好, 断链速度较快, 并且对断链温度和pH值等不太敏感, 胶乳在存放过程中门尼粘度下降程度相对较小。TETD和SDD总用量越大, 断链速度越快, CR门尼粘度越小。SDD/TETD物质的量比在0.8~1.2为宜。如果SDD用量过小, 则断链持续进行, CR门尼粘度偏小; 如果SDD用量过大, 则易出现门尼粘度偏大现象^[2]。

对2-巯基苯并噻唑(MBT)与TETD组成的断链体系的研究^[3]表明, MBT本身对CR的断链作用不大, 但与TETD配合使用会使断链速度大大加快, 从而缩短断链时间。CR的门尼粘度随着MBT或MBT和TETD总用量增大而降低, 断链后胶乳及固体胶的贮存稳定性得到改善。与单独使用TETD作调节剂的CR相比, MBT/TETD并用作调节剂的CR门尼粘度对断链条件的依赖性较小, 在碱性条件下CR门尼粘度与断链体系pH值基本无关; 在20~80℃条件下受断链温度的影响很小, 有利于CR门尼粘度控制。

在未经断链的高相对分子质量CR胶浆中加入少量二芳基多硫化物, 可以在0.5 h内结束断链反应, 而且断链后的胶浆在存放过程中门尼粘度不发生变化。一般CR断链反应要在碱性条件下进行, 但采用此断链剂的断链反应不仅可以在碱性条件下进行, 也可以在酸性条件下进行。

在氯丁二烯乳液聚合中常采用硫醇作为断链剂。硫醇作断链剂的断链体系的pH值应大于9, 最好为11~13, 而且其断链效果不受温度的影响。硫醇用量取决于聚合工艺配方中硫黄和调节剂丁的

用量。

断链剂二硫代四烷基秋兰姆有阻聚作用，因此通常在CR聚合后加入。Walter^[4]研究发现在CR聚合过程中加入二硫代四烷基秋兰姆，无需经过断链过程，就可以得到理想的门尼粘度。但是为了提高CR门尼粘度的稳定性，需要在CR凝胶之前再加入0.5%~1.5%的二硫代四烷基秋兰姆。其中二硫代四烷基秋兰姆上的碳原子数必须在14~26之间，如果秋兰姆类上的碳原子数小于12，聚合就会被阻，聚合速率很低；如果秋兰姆上的碳原子数大于24，无法有效控制聚合物的相对分子质量，所得的聚合物还需再经过断链过程。

有专利报道用调节剂丁作为断链剂，或将调节剂丁与2-邻甲苯胍和抗氧剂配成断链剂乳液使用。将调节剂丁在聚合过程中分批加入，制得的CR无需断链过程即可达到要求。

由于胺类防老剂在贮存过程中可以稳定未断链的聚合物，在聚合体系中加入胺类防老剂有助于提高生胶门尼粘度的稳定性。

以并用比为(2~2.5)/1的甲基氨磺酸二甲胺(DDD)/TETD作为断链剂，断链温度为40℃，断链体系的pH值为8~12.3，不仅断链速度提高，而且生胶贮存稳定性改善。

陈云^[2]在TETD/二硫代二乙基氨基甲酸钠(SDC)断链体系中加入具有氧化性的过硫酸钾来抑制CR的断链反应，研究了温度、SDC用量对过硫酸钾抑制断链反应的影响。在单用TETD断链剂的CR胶乳中加入过硫酸钾，过硫酸钾有效抑制了聚合物的断链反应，可以有效控制CR门尼粘度，而断链温度对断链反应的影响不大。用具有氧化性的过硫酸铵和双氧水及其复合体系代替过硫酸钾也能有效地抑制断链反应的进行，控制CR门尼粘度，提高CR门尼粘度稳定性。综合考虑，采用过硫酸铵和双氧水复合体系抑制断链体系效果更好。

赵国光等^[1,3]研究了低硫黄用量条件下，MBT/TETD断链体系对CR门尼粘度、焦烧时间及物理性能的影响。结果表明：在达到一定转化率的条件下，产品的门尼粘度波动较小；并用MBT使产品的

物理性能及耐老化性能均有所改善。采用该体系可以达到控制CR门尼粘度的目的，同时不影响CR性能。

黄宝琛等^[5-7]研究了MBT/TETD断链体系和TETD断链剂的作用，研究聚合配方中硫黄用量对硫黄调节型CR性能的影响。结果表明：随着硫黄用量增大，聚合物中结合硫的含量增大，断链速度加快，CR门尼粘度降低，门尼焦烧时间先延长后缩短，在硫黄用量为0.6%时最长；CR的物理性能、抗氧化性能以及耐老化性能均随着硫黄用量增大而降低。

3 结语

通过控制硫黄和调节剂用量、聚合体系和断链体系pH值、聚合温度和断链温度、单体纯度，以及采用适合的断链剂，可以有效控制硫黄调节型CR门尼粘度及其稳定性。本公司还开发了断链速度更快的断链体系——TETD/TP/MBT断链体系，希望得到门尼粘度更稳定的CR。

参考文献：

- [1] 赵国光，黄宝琛，唐学明. 硫黄调节型CR门尼粘度的控制及产品性能的改进[J]. 青岛化工学院学报，1991，12(4)：94-99.
- [2] 陈云. 硫黄调节型CR的断链及氯丁胶接枝共聚物的合成[D]. 北京：北京化工大学，2004.
- [3] 赵国光，黄宝琛，王晓明，等. MBT/TETD断链体系对硫黄调节型CR性能的影响[J]. 青岛化工学院学报，1992，13(4)：63-68.
- [4] Walter. Process for Preparing Sulfur-Modified Chloroprene Polymers[P]. US: USP 4678848, 1987-07-07.
- [5] 黄宝琛，赵国光，唐学明. 单体转化率对聚氯丁二烯微观结构的影响[J]. 弹性体，1993，3(1)：19-23.
- [6] 黄宝琛，赵国光，辛浩波，等. 硫黄调节型CR乳液聚合速率的影响因素[J]. 青岛化工学院学报，1993，14(2)：27-32.
- [7] 黄宝琛，孟志忠，赵国光，等. 硫用量对硫黄调节型CR性能的影响[J]. 青岛化工学院学报，1993，14(4)：29-33.

Research Progress of Mooney Viscosity Control of Sulfur Modified CR

Bai Changchun

(Shana Synthetic Rubber Co., Ltd., Datong 038103, China)

Abstract: The factors influencing the Mooney viscosity of sulfur modified CR compound are reviewed and the research progress on the chain scission is introduced in this paper. In order to effectively control the Mooney viscosity, it is recommended to precisely control the amounts of sulfur and chain scission agent, pH values of the polymerization system and chain scission system, polymerization temperature, chain scission temperature and monomer purity, and use appropriate type of chain scission agent.

Keywords: sulfur modified CR; Mooney viscosity; sulfur; modifier; chain scission



信息·资讯

巴西对我国货车轮胎征收反倾销税的相关思考

巴西外贸委员会日前发布2015年第32号令，决定对我国货车轮胎征收1.12~2.59美元·kg⁻¹的反倾销税（涉案产品南共市税号为4011.20.90），征税期限为5年。该反倾销案的复审时间进程为：（1）2014年12月19日，调查举证阶段结束；（2）2015年1月12日，汽车信息和数据提供阶段结束；（3）2015年2月11日，公布用于终裁并含有重要数据的技术文件；（4）2015年3月3日，利益方举证阶段结束，程序指导阶段结束；（5）2015年3月23日，调查机关公布终裁结果。

近年来，除了欧美发达国家对我国轮胎反倾销、反补贴案日益增多外，来自亚洲、南美洲等亚非拉国家对我国轮胎的“双反”调查案件也呈明显上升趋势，越来越多的发展中国家加入到对我国出口轮胎的反倾销行列中，涉及轮胎产品的种类也在不断增多。

据统计，2011-2014年我国遭受其他国家反倾销调查共20多次，其中来自亚洲、南美洲等发展中国家的反倾销调查14次。有关人士分析认为，亚非拉国家对中国轮胎的反倾销调查特点是：在确认倾销存在和确定倾销幅度时带有较大的主观性，缺乏必要的透明度，在裁决低价倾销对其国内产业是否构成损害的结论上，政府有很大的自由裁量权，只要本国某个企业提出倾销指控，政府便认为确实存在倾销，立即采取相应的调查措施，同时，发展中国家征收的反倾销税率范围非常大，从百分之十几到百分之几百，对于从中国轮胎进口的产品，被征收的反倾销税率通常非常高。这是因为，一些国家视中国为非市场经济国家，在计算中国产品的倾销税率时，是以替代国价格作为确定进口产品正常价值依据的。而替代国的选择标准又比较模糊，且具有随意性，导致我国轮胎等出口产品遭受严重歧视。

本刊编辑部