

锡偶联溶聚丁苯橡胶塑炼过程的力化学研究

贾红兵¹, 吉庆敏¹, 金志刚¹, 张士齐¹, 吴金声², 刘 青²

(1. 南京理工大学 高分子系, 江苏 南京 210094; 2. 北京燕山石化公司 研究院, 北京 102549)

摘要: 研究了国产锡偶联溶聚丁苯橡胶(SSBR)在加工过程中相对分子质量、相对分子质量分布及微观结构的变化, 并与乳聚丁苯橡胶(ESBR)进行了比较。结果表明 在塑炼过程中, SSBR 和 ESBR 相对分子质量的下降速度与初始相对分子质量有关, 相对分子质量存在下限值; SSBR 的相对分子质量分布曲线由双峰转化成单峰, 并变窄; SSBR 和 ESBR 的主链断裂, 产生过氧自由基, SSBR 的塑炼过程力化学稳定性优于 ESBR。

关键词: 锡偶联 SSBR; ESBR; 塑炼; 相对分子质量; 相对分子质量分布; 力化学稳定性

中图分类号: TQ333. 1 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)03-0131-04

近年来, 国际上对适用于节能型子午线轮胎的新型溶聚丁苯橡胶(SSBR)进行了广泛深入的研究^[1~4], 但迄今为止, 尚未见到有关锡偶联 SSBR 塑炼过程力化学研究的报道。

我们利用凝胶渗透色谱(GPC)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究了国产锡偶联 SSBR 在塑炼过程中相对分子质量、相对分子质量分布及微观结构的变化, 并与乳聚丁苯橡胶(ESBR)进行了比较, 现将实验情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

SSBR, 燕山石化公司研究院产品; ESBR, 牌号为CKC1502, 俄罗斯进口产品; 其它材料为橡胶工业常用原材料。

SSBR 和 ESBR 产品的微观结构如下:

项 目	1 [#] 样品	2 [#] 样品	3 [#] 样品
胶种	ESBR	SSBR	SSBR
顺式-1, 4-结构摩尔分数	0. 111	0. 226	0. 161
反式-1, 4-结构摩尔分数	0. 618	0. 378	0. 302
苯乙烯摩尔分数	0. 131	0. 133	0. 169
1, 2-结构摩尔分数	0. 140	0. 263	0. 368

1.2 试样制备

SBR 在 XK-160 型开炼机上薄通, 辊温为 40 ℃, 辊距为 0. 2 mm, 薄通后样品用甲苯溶剂溶解, 并用乙醇沉淀, 于 60 ℃下真空烘干备用。

1.3 性能测试

(1)相对分子质量分布的测定

采用 Water-150C 型 GPC 仪进行测定, 溶剂为四氢呋喃, 测试前的样品溶液经 3[#]砂芯漏斗过滤除去凝胶。

(2)特性粘度测定

采用乌氏粘度计, 以甲苯为溶剂, 于 30 ℃恒温浴中测定。

(3)FTIR 测定

采用 Vector-22 型红外光谱仪, 生胶 FTIR 的测定采用涂膜法, 以二硫化碳为溶剂。吸光度采用基线法测定^[5]。

2 结果与讨论

2.1 塑炼过程中 SBR 相对分子质量的变化

不同初始相对分子质量 SBR 的特性粘度($[\eta]$)与薄通次数(x)的关系见图 1。

从图 1 可以看出, 薄通开始时, 特性粘度随薄通次数的增大不断下降, 当薄通次数达到一定值后, 再增大薄通次数, 对特性粘度的影响不大, 特性粘度具有极限值, 约为 150 mL $\cdot$ g⁻¹, 其

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(27674013)

作者简介: 贾红兵(1967-)女, 江苏扬州人, 南京理工大学讲师, 博士, 主要从事高分子材料方面的教学与科研工作。

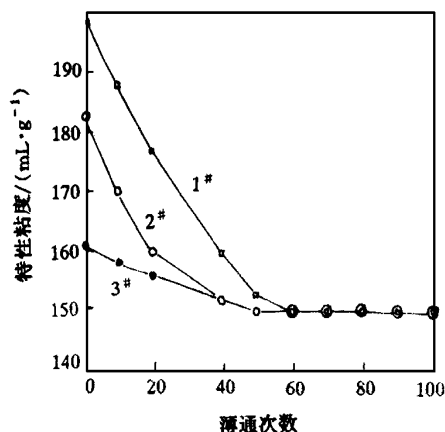


图1 薄通次数对 SBR 特性粘度的影响
对应的粘均相对分子质量为 4.9×10^3 。

对图1中的曲线进行拟合,得方程(1)~(3):

$$1^\#: [\eta]_1 = 200 - 1.3x + 7.75 \times 10^{-3}x^2 \quad (1)$$

$$2^\#: [\eta]_2 = 182 - 1.3x + 1.3 \times 10^{-2}x^2 \quad (2)$$

$$3^\#: [\eta]_3 = 160 - 0.3x + 1.88 \times 10^{-3}x^2 \quad (3)$$

3种SBR在机械降解时特性粘度随薄通次数的变化速度如式(4)~(6)所示:

$$1^\#: -d[\eta]_1/dx = 1.3 - 0.015x \quad (4)$$

$$2^\#: -d[\eta]_2/dx = 1.3 - 0.026x \quad (5)$$

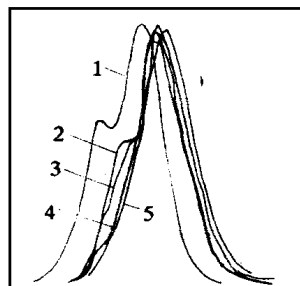
$$3^\#: -d[\eta]_3/dx = 0.3 - 0.037x \quad (6)$$

显然,在达到机械降解极限之前,降解速度由大到小的顺序为: $-d[\eta]_1/dx > -d[\eta]_2/dx > -d[\eta]_3/dx$,即3个样品的相对分子质量下降速度由大到小的顺序为 $1^\# > 2^\# > 3^\#$,与其初始相对分子质量的大小顺序一致。

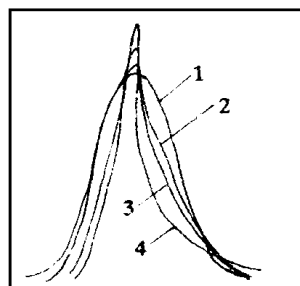
2.2 塑炼过程中 SBR 相对分子质量分布的变化

不同薄通次数 SSBR 和 ESRB 的 GPC 谱图见图2。

从图2可以看出,在 GPC 谱图中,SSBR (2[#]样品)相对分子质量分布曲线呈双峰分布,薄通次数增大,分布曲线向低分子级分方向移动。当薄通次数达到40次时,大分子级分消失,分布曲线变成单峰分布,并逐渐变窄,再增大薄通次数,相对分子质量分布曲线的变化不大。



(a) SSBR



(b) ESRB

图2 不同薄通次数 SBR 的 GPC 谱图

1—10次; 2—20次; 3—30次; 4—40次; 5—50次

ESBR 的相对分子质量分布曲线呈单峰分布,薄通次数增大,分布曲线变窄,但峰的位置基本不变,此结果与 Baranual^[6]的实验结果相一致。

2.3 塑炼过程中 SBR 微观结构的变化

不同薄通次数 SSBR 和 ESRB 的 FTIR 谱图见图3。

从图3可以看出,SSBR (2[#]样品)和 ESRB 的红外光谱在 1450 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱,而 1073.2 cm^{-1} 出现明显的吸收峰。这说明,SSBR 和 ESRB 在薄通过程中发生了主链断裂,因此吸收峰强度下降,主链断裂后产生的大分子自由基氧化成 $\text{ROO}^\cdot$,因此在 1073.2 cm^{-1} 处的吸收峰强度增大。

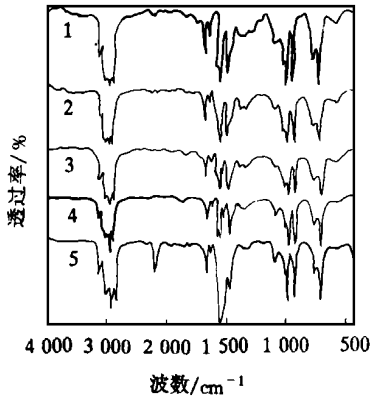
SSBR 及 ESRB 在薄通过程中主链的断裂情况如图4所示。

对图4的曲线进行拟合,得方程(7)和(8):

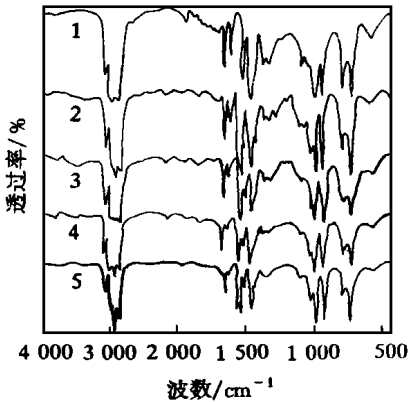
$$1^\#: A_1 = 0.9433 - 0.0167x + 2.2 \times 10^{-4}x^2 - 8.33 \times 10^{-5}x^3 \quad (7)$$

$$2^\#: A_2 = 0.9712 - 0.0148x + 1.7 \times 10^{-4}x^2 - 5.1 \times 10^{-5}x^3 \quad (8)$$

对方程(7)和(8)进行微分,得方程(9)和(10):



(a) SSBR



(b) ESBR

图3 不同薄通次数 SBR 的 FTIR 谱图

1—0次; 2—10次; 3—30次; 4—50次; 5—70次

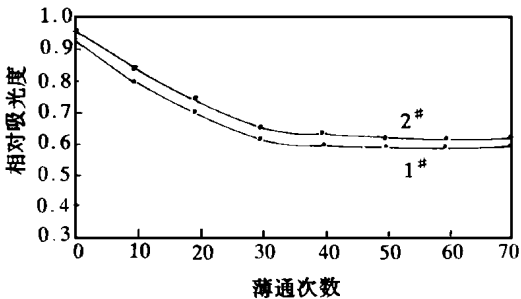


图4 相对吸光度(A)与薄通次数的关系

$$1^{\#}: -dA_1/dx = 0.0167 - 4.4 \times 10^{-4}x + 2.49 \times 10^{-4}x^2 \quad (9)$$

$$2^{\#}: -dA_2/dx = 0.0148 - 3.4 \times 10^{-4}x + 1.53 \times 10^{-4}x^2 \quad (10)$$

显然, $-dA_1/dx > -dA_2/dx$, 即 ESBR 主链降解的速度大于 SSBR。

3 结论

(1)在薄通过程中, SSBR 与 ESBR 的相对分子质量均呈下降趋势, 下降速度由大到小的顺序与初始相对分子质量的大小顺序一致。

(2)在薄通过程中, SSBR 的相对分子质量分布曲线由双峰转化成单峰, 分布曲线变窄; ESBR 的相对分子质量分布曲线变窄, 但峰的位置不变。

(3)塑炼过程使大分子主链断裂, 产生过氧化物质, SSBR 的塑炼过程力化学稳定性优于 ESBR。

参考文献:

- [1] Fsumi F, Sakakibara M, Ohshima N. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63(1): 8.
- [2] 堤文雄. スズカップワング溶液重合スチレンブタジコンゴムの開発[J]. 日本ゴム協会誌, 1990, 65(2): 243.
- [3] Bond R A. tail-br-made polymer for tire application[J]. Polymer, 1984, 25(1): 133.
- [4] 赵素合, 张兴英. 胎面材料锡偶联溶聚丁苯橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 212.
- [5] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 62.
- [6] Baranua, Jacobs H L. Effect of mastication on molecular weight and molecular weight distribution of EPDM polymer and SBR[J]. J. Appl. Polymer, 1969, 13(4): 797.

收稿日期: 1999-09-14

Study on mechanochemistry of tin-coupled SSBR during mastication

JIA Hong-bing¹, JI Qing-min¹, JIN Zhi-gang¹, ZHANG Shi-qi¹, WU Jin-sheng², LIU Qing²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094; 2. Beijing Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102549)

Abstract: The effects of modification on the molecular weight (M_w) and the molecular weight distribution (MWD), as well as the microstructure of tin-coupled SSBR and ESBR were investigated. The

results showed that during the mastication, the decreasing velocity of M_w for both SSBR and ESBR depended on their initial M_w , and there was a lower limit for their M_w ; the bipeaks shifted to single peak in the SSBR MWD curve and the MWD became more narrow; the main chains of both SSBR and ESBR broke down to give off the peroxy radicals; and the mechanochemical stability of SSBR was superior to that of ESBR.

Keywords: tin-coupled SSBR; ESBR; mastication; molecular weight; molecular weight distribution; mechanochemical stability

固特异和住友签订联合协议

中图分类号: TQ330.8 文献标识码: D

英国《轮胎和配件》1999 年 7 期 58 页报道:

固特异轮胎和橡胶公司与住友橡胶工业公司签订两公司之间意义深远的全球联合行动的最终协议。

协议是由固特异董事长兼总经理 Samir G. Gibara 和住友董事长 Naato Saito 签订的。今年 2 月, 两家公司曾达成谅解备忘录, 经过共同努力和各自董事会的批准, 终于达成了最终协议。

据《轮胎和配件》第 2 和 3 期报道, 固特异与在世界主要市场上拥有登录普商标的住友组建 4 个合资公司, 一家在北美, 一家在欧洲, 两家在日本; 还在美国组建两家进行跨国服务的后勤合资公司, 一家从事采购, 另一家负责技术分享。固特异拥有北美、欧洲和其它跨国合资公司的主要股份, 而住友拥有在日本公司的主要股份。合资公司预定 9 月 1 日开始运作。

Gibara 说, 联盟有助于两家公司发展壮大和降低成本战略目标的实现。通过互换品牌, 两家公司都可提高竞争力, 改善经营状况, 且用户、股东、合作伙伴和供应商都将从中获益。

Saito 说, 鉴于住友在日本和欧洲的强势地位, 固特异在北美和欧洲的声誉, 联盟将成为世界轮胎工业中令人畏惧的巨人。由于有了该联盟, 固特异的年总销售额可望增加 25 亿美元, 即增长 20%。此外, 协同作用将产生降低成本和提高效率的结果, 估计未来 3 年合资公司的营业利润将增加 3 亿 ~ 3.6 亿美元。

Gibara 说, 这将使固特异赢回它在世界轮

胎工业中的领导地位, 巩固它在北美的霸主地位, 确定它在欧洲的第 2 把交椅, 并在重要的日本汽车市场获得所需的立足点。

欧洲和北美商业价值的差异被统一了, 在合资公司生效之日固特异向住友支付 9.36 亿美元补偿金将解决约定的持股比例问题。

另外, 固特异将获得住友 10% 的股份, 而住友将获得价值相应美元数额的固特异股份。固特异将成为住友第 2 大股东, 到 2001 年 3 月, 固特异将拥有在其董事会的席位。

(涂学忠摘译)

炭黑技术培训班结业

中图分类号: TQ330.38⁺¹ 文献标识码: D

为满足炭黑生产企业对工程技术人员, 尤其是近几年步入炭黑领域的大、中专毕业生进行较高层次技术培训的要求, 中联橡胶(集团)总公司炭黑工业研究设计院、中国化工学会橡胶专业委员会炭黑分会和全国橡胶工业信息总站炭黑分站于 1999 年 10 月 10 日 ~ 11 月 10 日在自贡联合举办了第 5 期“炭黑专业高级技术培训班”。

参加培训的 52 名学员来自 27 个炭黑生产厂家, 是近年走上工作岗位的大中专毕业生和有丰富实践经验的生产骨干。承担培训教学任务的教师均为炭黑工业研究设计院具有扎实专业知识和丰富实践经验的高级工程师。经过一个月的学习, 学员们对炭黑的基本性能、生产工艺及应用有了较为系统的了解, 专业知识水平和实际工作能力有较大幅度的提高, 为使其尽快成为企业的技术骨干打下了坚实的基础。

(炭黑工业研究设计院 徐 忠供稿)