

改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的研究

II. 玻璃化温度和动态力学性能

李 杨

(北京燕山石化公司研究院 102549)

刘慧明 顾明初

(大连理工大学化工学院 116012)

摘要 系统研究线形中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-MVBR)、星形中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-MVBR)、线形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-B-MVBR)和星形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-B-MVBR)的玻璃化温度及动态力学性能, 发现 L-B-MVBR 具有较佳的动态力学性能, 内耗生热较低; 相对分子质量和 1, 2 结构质量分数的增大, 星形支化结构均有利于嵌段 MVBR 产生微观相分离结构, 控制适宜的嵌段比可确保微观相分离结构更为显著。

关键词 聚丁二烯, 中乙烯基聚丁二烯, 动态力学性能

在对 4 种改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)生胶性能研究的基础上^[1], 本实验对线形中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-MVBR)、星形中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-MVBR)、线形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(L-B-MVBR)和星形 1, 4-1, 2-立构二嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶(S-B-MVBR)的玻璃化温度及动态力学性能进行系统的研究, 考察乙烯基质量分数、1, 2-聚丁二烯嵌段与 1, 4-聚丁二烯嵌段的质量分数比(以 Q 表示, 以下相同)、硬段中乙烯基质量分数、相对分子质量、偶联效率(以 G 表示, 以下相同)对玻璃化转变温度(T_g)和形态结构的影响规律。

1 实验

1.1 原材料

L-MVBR, S-MVBR, L-B-MVBR 和 S-B-

MVBR 的制备方法参见文献[2~4], 星形 MVBR 采用四氯化硅或四氯化锡为偶联剂, 偶联效率采用 GPC 分析; 嵌段 MVBR 的结构为 1, 4-1, 2-立构二嵌段聚丁二烯, 微观结构采用红外光谱分析。

1.2 性能测试

(1)玻璃化转变温度的测定。采用日本 Rigaku DSC-DTA 差示扫描量热仪进行测试, 升温速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 走纸速度为 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, DSC 的灵敏度为 4, DTA 的灵敏度为 100。

(2)动态力学性能的测定。采用日本 Rheovibron DDV-III EA 型粘弹谱仪进行测试, 测试频率为 11 Hz。

2 结果与讨论

2.1 玻璃化转变温度的研究

2.1.1 L-MVBR

对不同相对分子质量(对应不同的特性粘度 $[\eta]$)、不同 1, 2-结构质量分数[以 $\omega(1, 2)$ 表示, 以下相同]的 L-MVBR 的 T_g 进行研究, T_g 的计算值 $T_g(c)$ 根据 Bahary 关系式计算:

作者简介 李杨, 男, 33 岁。高级工程师。1988 年毕业于大连工学院(现大连理工大学)高分子材料专业获硕士学位。现在大连理工大学精细化工国家重点实验室攻读在职博士学位, 主要从事锂系聚合物和通用树脂的开发研究, 曾获北京市科技进步三等奖, 已发表论文 20 余篇, 申请中国发明专利 7 项。

$$T_g = 91 V - 106$$

式中 V 为聚丁二烯中乙烯基质量分数。计算结果如表 1 所示。由表 1 可见, T_g 随着 $\omega(1, 2-)$ 的增大而增高, 不随 $[\eta]$ 的变化而变化, 故相对分子质量大小对 T_g 无显著影响。实验结果符合 Bahary 关系式, T_g 与

$\omega(1, 2-)$ 呈线性关系。

2. 1. 2 S-MVBR

对 S-MVBR 偶联之前聚丁二烯数均相对分子质量均为 70 000、 $\omega(1, 2-)$ 相近、 G 不同的一组 S-MVBR 的 T_g 进行研究, 结果如表 2 所示。

表 1 结构对 L-MVBR 的 T_g 的影响

项 目	样品编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	236. 8	182. 3	297. 1	316. 0	270. 4	294. 3	188. 3	266. 8
$\omega(1, 2-)$	0. 380	0. 410	0. 452	0. 486	0. 497	0. 548	0. 577	0. 594
$T_g/^\circ\text{C}$	- 73. 5	- 70. 0	- 65. 0	- 64. 0	- 59. 5	- 59. 0	- 54. 2	- 52. 7
$T_g(c)/^\circ\text{C}$	- 71. 4	- 68. 7	- 64. 9	- 61. 8	- 60. 8	- 56. 1	- 53. 5	- 51. 9

表 2 结构对 S-MVBR 的 T_g 的影响

样品编号	$\omega(1, 2-)$	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$G/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$
1	0. 429	95. 3	0	- 65. 0
2	0. 431	107. 8	15. 4	- 69. 8
3	0. 420	127. 4	37. 2	- 69. 0
4	0. 432	144. 1	48. 3	- 62. 0

由表 2 可见, 随着 G 的增大, T_g 有所增高, 当 G 最大时, T_g 达到最高值。 T_g 的高低取决于高聚物链端基对有效自由体积贡献的大小, 偶联后高聚物端基数减少, 导致 T_g 增高。 G 越大、生成的星形产物越多, 这种作用越强, T_g 升幅越大。

2. 1. 3 L-B-MVBR

对不同数均相对分子质量 M_n 、不同硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段质量分数[以 $\omega(\text{H})$ 表示, 以下相同] Q 和不同硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段中 1, 2-结构的质量分数[以 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 表示, 以下相同] 的 L-B-MVBR 的 T_g 进行研究, 结果如表 3 所示。由表 3 可见, 不同的分子结构导致不同的形态结构, L-B-MVBR 因 M_n 、 Q 和 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 的不同, 产生不同的形态结构, 或表现为单一 T_g 的均相结构, 或表现为两个 T_g 的相分离结构。各影响因素分析如下: ① M_n 的影响: 当 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 为 0. 88 时, M_n 为 200 000 和 150 000 的样品全部分

相, 具有两个 T_g (如第 1 和 3 组样品所示), 而 M_n 为 100 000 的样品只有当 Q 接近 1 才产生相分离结构 (如第 5 组样品所示)。当 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 为 0. 78 时, M_n 为 200 000 的样品全部分相, 具有两个 T_g (如第 2 组样品所示), 而 M_n 为 150 000 的样品只有当 Q 接近 1 时才产生相分离结构 (如第 4 组样品所示)。可见提高相对分子质量有利于微观相分离结构的产生。 ② $\omega(\text{H}1, 2-)$ 的影响: 当 M_n 为 150 000 时, $\omega(\text{H}1, 2-)$ 为 0. 88 的样品全部分相, 具有两个 T_g (如第 3 组样品所示), 而 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 为 0. 78 的样品只有当 Q 接近 1 时才产生相分离结构 (如第 4 组样品所示)。可见提高 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 有利于微观相分离结构的产生。 ③ Q 的影响: 对于低 M_n 、低 $\omega(\text{H}1, 2-)$ 的 L-B-MVBR, 当 Q 接近 1 时产生相分离结构, 如第 4 和 5 组样品所示。第 5 组样品的 T_g 值和 DSC 谱示意图 (如图 1 所示) 典型地反映了 Q 对相分离结构的影响: 曲线 1 呈现典型均相聚合物的特点, T_g 实测值 -39.0°C 与 Bahary 计算值 -38.8°C 非常接近; 曲线 3 和 4 所对应的样品 Q 接近 1 (Q 分别为 1. 41 和 0. 84), 其相分离程度较高, DSC 谱图呈现两个较为明显的相转变平台, 且转变区较窄; 曲线 2 所对应的样品 Q 为 2. 50, 不具有明显的相分离结构, DSC 谱图

表3 结构对 L-B-MVBR 的 T_g 的影响

样品编号	M_n	$\omega(1, 2-)$	$\omega(H)$	$Q/\%$	$\omega(H1, 2-)$	$T_g/^\circ\text{C}$
1	200 000	0.572	0.620	1.63	0.88	-94.0/-20.0
		0.527	0.564	1.29		-98.5/-27.5
		0.432	0.446	0.81		-97.5/-21.7
2	200 000	0.653	0.811	4.29	0.78	-99.5/-50.0
		0.499	0.597	1.48		-89.0/-33.0
		0.411	0.474	0.90		-95.0/-33.7
		0.317	0.344	0.52		-96.5/-28.0
3	150 000	0.715	0.795	3.88	0.88	-94.0/-40.0
		0.567	0.606	1.54		-84.0/-11.0
		0.445	0.457	0.84		-93.0/-11.5
		0.360	0.354	0.55		-94.0/-26.0
4	150 000	0.577	0.714	2.50	0.78	-74.0
		0.494	0.597	1.48		-88.0/-38.0
		0.416	0.487	0.95		-88.0
5	100 000	0.738	0.825	4.71	0.88	-39.0
		0.648	0.714	2.50		-58.0
		0.544	0.585	1.41		-93.0/-32.0
		0.440	0.457	0.84		-92.0/-29.0
		0.325	0.315	0.46		-89.0

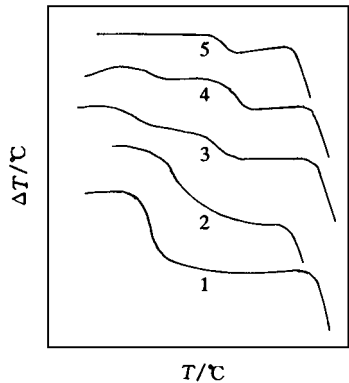


图1 不同 $\omega(H)$ 的 L-B-MVBR 的 DSC 谱示意图

1—0.825; 2—0.714; 3—0.585; 4—0.457; 5—0.315

呈现一个很宽的相转变区域,且相转变平台呈坡状, T_g 实测值 $-58.0\text{ }^\circ\text{C}$ 介于硬、软段 T_g 值(分别为 -38.8 和 $-98.0\text{ }^\circ\text{C}$)之间,与 Bahary 计算值 $-47.0\text{ }^\circ\text{C}$ 也相差较大。对第2组样品的溶液性能进行研究,结果如图2所示。由图2发现,当 Q 为0.90时所对应的特性粘度 $[\eta]$ 值最大。由上述研究已知此组样品中 Q 为0.90的样品相分离结构最

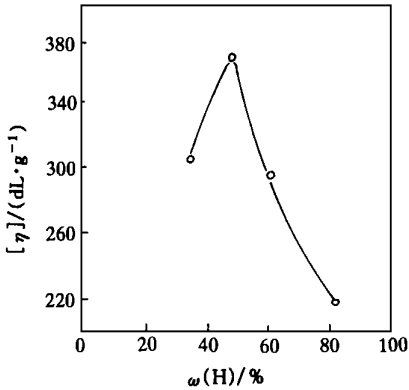


图2 $\omega(H)$ 对 $[\eta]$ 的影响

佳,可见 L-B-MVBR 的相分离程度越高, $[\eta]$ 越大。

2.1.4 S-B-MVBR

对 S-B-MVBR 的 T_g 进行研究,结果如表4所示。由表4可见:当样品 $\omega(H1, 2-)$ 为78%时(第1组样品),没有相分离结构, S-B-MVBR 所反映出的特性与 S-MVBR 相似。当样品 $\omega(H1, 2-)$ 为0.88时(第2组样品),具有一定的相分离结构, S-B-MVBR 的 DSC 谱图(图1中第2条曲线)表现为较宽的 T_g 转变区域,由于相分离结构不完全,在DSC

表 4 结构对 S-B-MVBR 的 T_g 的影响

项 目		第 1 组样品						第 2 组样品			
$\omega(\text{H1}, 2-)$		0.78						0.88			
$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	100.0	123.3	130.1	145.1	166.0	160.7	88.7	97.2	108.4	107.8	114.9
$G/\%$	0	12.2	34.9	52.0	63.3	54.3	0	7.7	16.5	23.4	30.2
$T_g/^\circ\text{C}$	-76.8	-78.5	-75.0	-71.5	-70.0	-70.0	-90.0	-88.5	-89.4	-87.5	-91.5

注: 样品 M_n 为 90 000。

谱图上软段 T_g 转变较明显, 并且 G 越高, 软段 T_g 转变平台越陡, 相转变区域越窄, 表明偶联效率的增大、支化产物的增多有利于提高 S-B-MVBR 的相分离程度。

2.2 动态力学性能的研究

2.2.1 生胶动态力学性能的研究

L-MVBR(1 号样品)、L-B-MVBR(2 和 3 号样品)生胶的粘弹谱图分别如图 3 和 4 所示。由图可见: 样品 1 表现为典型的均相聚合物的特点, 内耗 ($\tan \delta$)、损耗模量 (E'') 的谱图上 T_g 转变区域单一且窄小。由动态法(粘弹谱法)测得的 T_g 高于静态法(DSC 法)测得的 T_g , 结果如表 5 所示。样品 3 表现为典型相分离结构嵌段聚合物的双峰特征, $\tan \delta$ 谱图和 E'' 谱图上的 T_g 转变均为双峰,

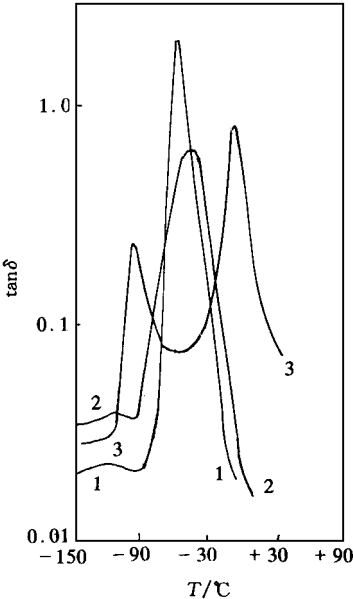


图 3 MVBR 的 $\tan \delta$ 谱示意图

1—1 号样品; 2—2 号样品; 3—3 号样品

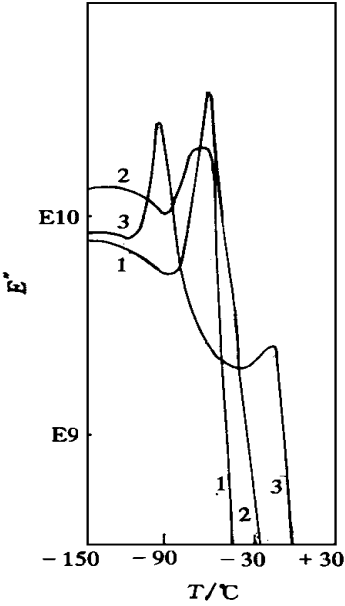


图 4 MVBR 的 E'' 谱示意图

注同图 3

表 5 结构对 MVBR 生胶动态力学性能的影响

项 目	L-M VBR	L-B-MVBR	L-B-MVBR
M_n	250 000	200 000	200 000
$\omega(1, 2-)$	0.448	0.447	0.432
$Q/\%$	—	53.1	44.6
$\omega(\text{H1}, 2-)$	—	0.78	0.88
$T_{g(\text{DSC})}/^\circ\text{C}$	-65.0	-92.0/-	-97.5/-21.7
$T_{g(\tan \delta)}/^\circ\text{C}$	-54.2	-49.0	-92.7/-7.1
$T_{g(E'')}/^\circ\text{C}$	-61.2	-76.2	-94.5/-15.2

且峰形窄小。样品 2 粘弹谱图没有表现出典型相分离结构嵌段聚合物的双峰特征, $\tan \delta$ 谱图和 E'' 谱图上的 T_g 转变区域为较宽的单峰, 说明样品 2 的硬、软段相分离不完全。

2.2.2 硫化胶动态力学性能的研究

L-MVBR(1 号样品)、L-B-MVBR(2 号样品)硫化胶的粘弹谱图分别如图 5 和 6 所

示。由图可见: L-MVBR 表现为典型的均相聚合物的特点, L-B-MVBR 粘弹谱图上 T_g 转变区域为较宽的单峰说明其硬、软段相分

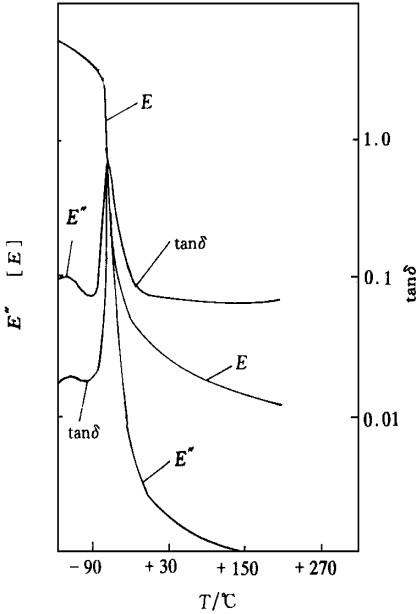


图 5 L-MVBR 的粘弹谱示意图

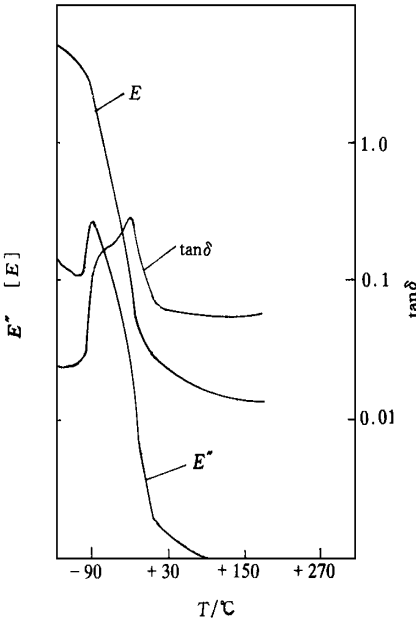


图 6 L-B-MVBR 的粘弹谱示意图

离不完全。同时发现 L-B-MVBR 的 $\tan \delta$ 谱图和 E'' 谱图对应的 T_g 值相差较大, $\tan \delta$ 谱图上所对应的 T_g 值为 $-27.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与硬段 [$\omega(1, 2-)$ 约为 0.78] 所对应的 T_g 值 [$-35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DSC 实测值)] 相近, 表明 $\tan \delta$ 谱更能反映出 L-B-MVBR 硬段的特征, E'' 谱所对应的 T_g 值为 $-85.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与软段 [$\omega(1, 2-)$ 约为 0.10] 所对应的 T_g 值 [$-99.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DSC 实测值)] 相近, 表明 E'' 谱更能反映出 L-B-MVBR 软段的特征。进一步比较两者的粘弹谱图, 发现在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近 L-B-MVBR 较 L-MVBR 具有更大的内耗[如表 6 中 $\tan \delta_1$ 所示], 而在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近 L-B-MVBR 较 L-MVBR 具有更小的内耗[如表 6 中 $\tan \delta_2$ 所示], 表明 L-B-MVBR 与 L-MVBR 相比, 抗湿滑性能更佳, 内耗生热更低的特点。

表 6 结构对 MVBR 硫化胶动态力学性能的影响

项 目	L-M VBR	L-B-MVBR
$\omega(1, 2-)$	0.362	0.376
$\omega(H1, 2-)$	—	0.78
$\tan \delta_1$	0.079	0.098
$\tan \delta_2$	0.080	0.058
$T_g(\text{DSC})/^{\circ}\text{C}$	-74.0	$-97.0/-$
$T_g(\tan \delta)/^{\circ}\text{C}$	-59.1	$-/-27.2$
$T_g(E'')/^{\circ}\text{C}$	-65.2	$-85.2/-$

注: 样品 M_n 均为 200 000。

3 结论

- (1) T_g 随着 $\omega(1, 2-)$ 的增大而增大, M_n 的大小对 T_g 无显著影响; 星形支化结构导致 T_g 增大。
- (2) M_n 的增大、 $\omega(H1, 2-)$ 的增大、星形支化结构均有利于嵌段 MVBR 产生微观相分离结构, 控制适宜的 Q 可确保微观相分离结构更为显著。
- (3) L-B-MVBR 较 L-MVBR 具有更佳的动力学性能, 内耗生热较低。

参考文献

- 1 李 杨, 刘慧明, 顾明初. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的研究. I. 生胶性能的研究. 橡胶工业, 1997, 44(11): 643~648
- 2 李 杨. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶的研制. I. 微观结构和序列分布. 合成橡胶工业, 1996 19(4): 206
- 3 李 杨. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶的研制. II. 中乙烯基聚丁二烯橡胶的合成. 合成橡胶工业, 1996, 19(6): 342
- 4 李 杨. 改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶的研制. III. 立构嵌段中乙烯基聚丁二烯橡胶的合成. 合成橡胶工业, 1997, 20(2): 83

收稿日期 1997-09-21

Study on Properties of Modified MVBRs

Part 2. Study on T_g and Dynamic Mechanical Properties

Li Yang

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co. 102549)

Liu Huiming and Gu Mingchu

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Abstract The T_g and the dynamic mechanical properties of four kinds of modified medium vinyl polybutadiene rubbers (MVBRs) including linear MVBR (L-MVBR), star MVBR (S-MVBR), linear 1, 4-1, 2-stereodiblock MVBR (L-B-MVBR) and star 1, 4-1, 2-stereodiblock MVBR (S-B-MVBR) were systematically investigated. The results showed that L-B-MVBR had better dynamic mechanical properties and lower heat build-up; the star-branched structure and the increase of molecular weight and 1, 2-polybutadiene content were beneficial to form the micro-phase separated structure; and the appropriate ratio of the 1, 2-polybutadiene block to the 1, 4-polybutadiene block resulted in a more remarkable micro-phase separated structure.

Keywords polybutadiene, MVBR, dynamic mechanical properties

成都汇丰化工厂超细活性氧化锌投入生产

由成都汇丰化工厂与中国科技大学联合开发出的超细活性氧化锌日前投入生产。该厂采用液相沉淀法生产的超细活性氧化锌, 粒径小于 20 nm, 氧化锌质量分数超过 0.997, 锰的质量分数小于 2×10^{-6} , 比表面积大于 $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这些指标均达到并超过德国拜耳公司产品的标准。

目前, 超细活性氧化锌在国外已普遍应用于橡胶产品生产中。据专家分析, 国内橡胶轮胎生产企业采用超细活性氧化锌, 将具有很好的经济效益。

(摘自《中国化工报》, 1998-01-02)

大陆公司加强胶带生产

美国《橡胶和塑料新闻》1997年11月24日8页报道:

大陆公司为其在德国的子公司 Conti-Tech 输送带公司的输送带连续生产工艺投资 530 万美元。Conti-Tech 最近有一台四辊压延机投入生产, 它能够压延 2.25 m 宽的胶带带芯材料。这台 Berstorff 和 Conti 联合研制的带芯连续生产机械叫作 Conti Cama, 它与辅助装置(特别是蓄料器)一起, 使得带体、隔离胶和覆盖胶可在同一台机器上加工。使用现有双面硫化的 DOBA 连续硫化机, 便可以连续生产无接头的输送带。

(涂学忠摘译)