

共混物 IR/CR 苯乙烯类嵌段共聚物的结构与性能研究

廖明义

(大连理工大学化工学院 116012)

Shershnev V A

(Moscow Institute of Fine Chemical Technology)

摘要 选择苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 和 1-甲基苯乙炔-丁二烯-1-甲基苯乙炔嵌段共聚物 (MSBMS) 3 种苯乙烯类嵌段共聚物作为相容剂, 通过理论预测和试验测试, 研究了它们对 IR/CR 共混物网络结构和力学性能的影响。结果表明, 加入 SIS、SBS 和 MSBMS 可以明显提高硫化胶的弹性常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 以及拉伸强度, 减小体系的损耗因子。3 种共聚物的作用效果顺序为: SIS > SBS > MSBMS。SIS 的最佳用量为 3~7 份。

关键词 IR, CR, SIS, SBS, MSBMS, 共混物, 结构

使用高聚物共混物是获得优良性能材料的重要方法。但是, 由于大多数高聚物是不相容的, 导致材料在加工和使用过程中被破坏。近年来, 由于高分子相容技术的发展, 这个问题得到了比较好的解决。据报道^[1~4], 通过加入第三组分——接枝或嵌段共聚物可使高聚物的相容性提高。这种链段可分别与两相相容, 被称为非反应性相容剂。共聚物的类型分为 A-B、A-C (C-B) 和 C-D 型。到目前为止研究较多的类型是 A-B 型, 而对后两者的研究相对较少, 主要原因是在选择上缺乏预见性。为此本文选择苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 和 1-甲基苯乙炔-丁二烯-1-甲基苯乙炔嵌段共聚物 (MSBMS) 3 种嵌段共聚物作为相容剂, 通过理论预测和试验测试研究了它们对 IR/CR 共混物结构与性能的影响, 以便进一步认识共聚物的界面活性

作用, 特别是其在弹性体共混物中的作用。

1 实验

1.1 主要原材料

IR, КИ-3; CR, ДСР-70; SIS, ИСТ-30; SBS, ДСТ-30; MSBMS, ДМСТ-35, 均为俄罗斯工业化产品。

1.2 配方

IR 胶料硫化体系配方为: 硫黄 1.0; 促进剂 CZ 1.0; 硫化剂 DTDM 2.5; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0。

CR 胶料硫化体系配方为: 氧化锌 5.0; 氧化镁 4.0; 硬脂酸 1.0。

硫化条件为: $143^{\circ}\text{C} \times 25\text{min}$

1.3 试样制备

试样按相同的条件在 XK160 B 开炼机上进行混合, 然后在 45t 平板硫化机上硫化。

1.4 性能测试

力学性能测试在 Instron 型拉力机上进行。通过测试 Mooney-Rivlin 方程 (简称 M-R 方程) 中的常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 以及在溶剂 (甲苯) 中橡胶平衡溶胀度来评价共混物交联网络特性。

作者简介 廖明义, 男, 34 岁, 博士, 副教授。1984 年毕业于大连工学院 (现大连理工大学) 化工系。曾在俄罗斯莫斯科精细化工学院就读并获博士学位。主要从事高聚物共混的研究。已在《橡胶工业》(«Каучук и Резина») 等国内外期刊上发表论文 10 余篇。

2 结果与讨论

2.1 共聚物作为 IR/CR 共混物相容剂的依据

IR和 CR极性不同,溶解度参数相差也较大,为典型的热力学不相容体系。为了促进 IR和 CR相容,选择 SIS、SBS和 MSBMS共聚物作为相容剂,这些相容剂属于 A-C或 C-D型。在这种情况下,体系的相容性与每对高聚物之间的相容性有关。应用 Harkin-Hobbs 方程^[5],通过体系中每对高聚物之间的界面张力数值计算分散系数,以此对共混体系分散状态进行预测。用此方程计算了 IR/CR/共聚物三元共混物的分散系数 λ ,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,在 IR/CR 共聚物三

元共混体系中,IR和 CR 聚苯乙烯 (PS) 聚甲基苯乙烯 (PMS)嵌段之间存在较高的界面张力,表明 IR和 CR、PS、PMS嵌段之间相容性较差,而 CR和 PS、PMS嵌段之间的界面张力非常低,因此有利于 PS或 PMS嵌段和 CR分子链段之间的相互作用和相互扩散,达到部分相容;在 SIS、SBS和 MSBMS中另一嵌段聚异戊二烯 (PI)或聚丁二烯 (PB)与共混体系组分之一 IR具有相同或相近的化学结构,因而相似互容。对于三元共混物,体系的分散系数均为 $\lambda_{13} < 0, \lambda_{31} > 0$,因此,根据上述分析可以推测,SIS、SBS和 MSBMS应当优先分布在 IR和 CR的相界面上,起到界面活性剂(相容剂)的作用。

表 1 共混物组成和界面性能参数

分散相	连续相	第三组分	界面张力 $\times 10^3 (140^\circ\text{C}) / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$			分散系数	
			V_{12}	V_{32}	V_{13}	λ_{13}	λ_{31}
CR	IR	PS	3.9	5.2	0.5	—	—
CR	IR	PMS	3.9	5.1	0.5	—	—
PB	IR	PS	0.06	5.2	5.3	—	—
IR	CR	SIS	3.9	1.2	1.2	- 3.9	+ 1.5
CR	IR	SIS	3.9	1.2	1.2	- 3.9	+ 1.5
IR	CR	SBS	3.9	1.1	1.3	- 4.1	+ 1.5
CR	IR	SBS	3.9	1.3	1.1	- 3.7	+ 1.5
IR	CR	MSBMS	3.9	1.1	1.3	- 4.1	+ 1.5
CR	IR	MSBMS	3.9	1.3	1.1	- 3.7	+ 1.5

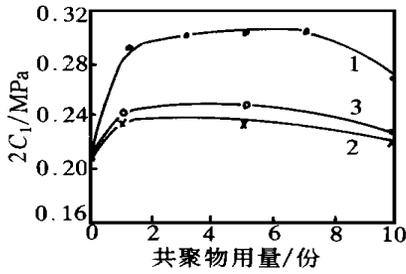
2.2 共混物硫化胶网络特性评价

2.2.1 网络特性

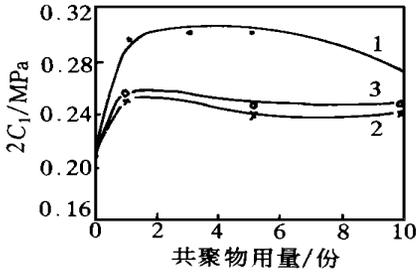
许多研究证实^[2-4],加入共聚物可明显减小分散相粒子尺寸,促进体系微细分散。而加入共聚物对交联网络的影响尚未见报道。本文采用 M-R方程来评价硫化胶网络特性。在 M-R方程中,常数 $2C_1$ 正比于交联度,而 $2C_2$ 比较复杂,一般认为它反映了物理交联属性,与大分子缠结、柔顺性、极性和有序等因素有关^[6,7]。共聚物含量对常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,加入少量共聚物在所有组成下(除纯 CR外)都明显增大常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 的数值,其中以 $2C_2$ 数值增大更为明显,而且仅加入 1份共聚物就

能使这种增大效果显示出来,共聚物用量进一步增加达到 10份时, $2C_1$ 数值开始下降, $2C_2$ 数值的增大也趋缓和。这与形态研究的结果相一致^[8]。

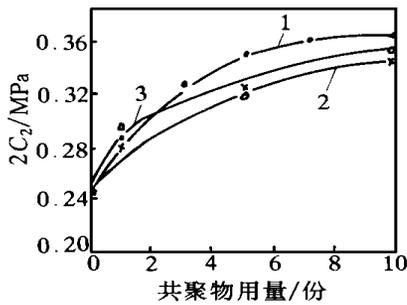
加入共聚物后硫化胶的 $2C_1$ 和 $2C_2$ 值明显增大,说明提高了体系的有效交联密度,同时也提高了体系的不均匀性(由 $2C_2$ 数值的变化可见);纯 CR加入共聚物后导致 $2C_1$ 值减小,显然与 CR和共聚物之间缺少共硫化有关,因为在 CR中金属氧化物不能促使 CR与共聚物之间发生共硫化,所以降低了共混物的交联密度;至于在共聚物用量达到 10份时所有的 $2C_1$ 值均减小,这可能与交联密度降低有关,因为在如此高用量下,共聚物本身



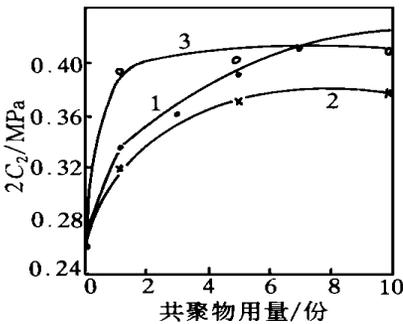
(a) IR/CR = 50/50



(b) IR/CR = 30/70



(c) IR/CR = 50/50

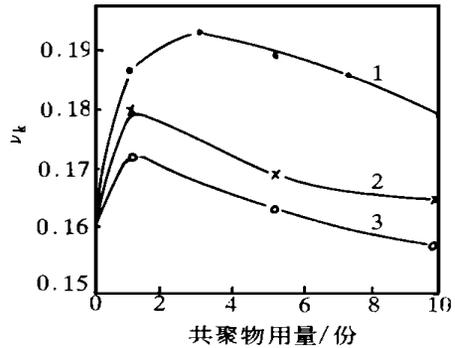


(d) IR/CR = 30/70

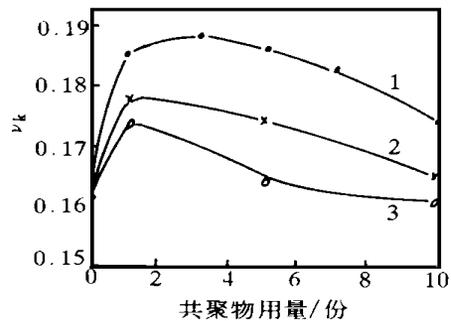
也要消耗硫化剂。

2.2.2 交联网络溶胀行为

图 2 示出了在溶胀体系中橡胶体积分数 ν_k 与共聚物用量的关系。从图 2 可以看出,与二元共混物相比,加入共聚物后, ν_k 值明显增大,并且在加入 1 份共聚物后已表现出来,而当共聚物用量达到 10 份时, ν_k 值最小,显然这是由于化学交联密度降低所致。 ν_k 值的变化与前述结构分析相一致(类似于 $2C_1$ 值的变化)。加入共聚物后硫化胶的 ν_k 值明显增大,表明增加了化学交联键的密度(在溶剂中物理交联往往被破坏)。由于共聚物的界面活性作用,促进了体系微细分散,扩展了相间过渡层,从而促进了更加有效的共硫化。通过比较发现, SIS 的作用效果好于 SBS 和 MS-BMS,这也许是由于 SIS 中 PI 嵌段与组分之一 IR 化学结构相同,而在另外两种共聚物



(a) IR/CR = 30/70



(b) IR/CR = 50/50

图 1 共聚物用量对常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 的影响

1—SIS; 2—SBS; 3—MSBMS

图 2 共聚物用量对橡胶体积分数的影响

注同图 1

中 PB与 IR化学结构不同所致。

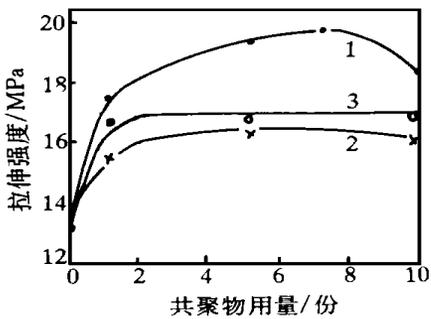
2.3 共聚物对力学性能的影响

2.3.1 对拉伸强度的影响

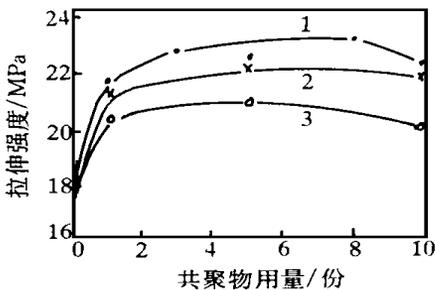
共聚物用量对拉伸强度的影响如图 3所示。从图 3可以看出,加入共聚物后共混物硫化胶的拉伸强度明显提高。对于所有组成来说,在仅加入 1份共聚物后,拉伸强度有不同程度地提高,进一步增大共聚物用量,拉伸强度继续提高,当共聚物用量达到 10份时,拉伸强度下降,与含有 1份共聚物的硫化胶的拉伸强度相近。在通常交联密度下(即 $2C_2$ 值差别不大),结点间的距离完全可以满足结点间链段的运动,因此 $2C_2$ 值的大小可明显影响硫化胶的性能。由于 $2C_2$ 表示物理交联属性,而物理交联起到补充交联点的作用,因此 $2C_2$ 值的增大将引起硫化胶强度的提高。

2.3.2 对力学损耗的影响

聚合物用量对共混物损耗因子的影响如



(a) IR/CR = 50/50

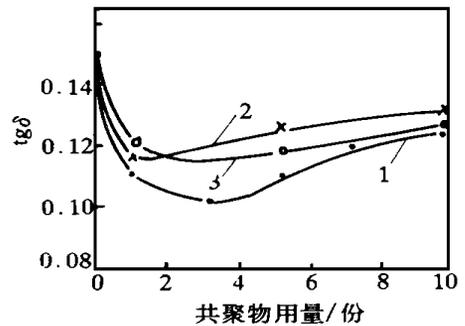


(b) IR/CR = 10/90

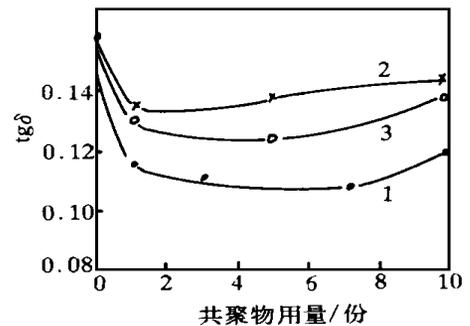
图 3 共聚物用量对拉伸强度的影响

注同图 1

图 4所示。从图 4可以看出,第 5次拉伸、复原后应力-应变曲线闭合环面积的百分比随共聚物用量而变化,它反映了体系的力学损耗程度,其变化进一步证明了共聚物的界面活性作用。加入 1份共聚物后在所有组成下都明显降低了体系的损耗因子,这种降低随着往复拉伸次数的增加而更加明显,而当共聚物用量达到 10份时,损耗因子降低的程度最小,表明在此用量下已超过了饱和值,共聚物过剩,导致体系的交联度下降,不均匀性提高,从而降低了体系抵抗外力变化的能力。力学性能研究结果证明,由于共聚物处在相界面上,降低了表面张力,促进了体系的微细分散,生成了更加扩展的相间层,从而提高了共硫化程度,减少了体系内部张力,使分子在外力作用下易于定向,增强了体系抵抗外



(a) IR/CR = 50/50



(b) IR/CR = 30/70

图 4 共聚物用量对共混物损耗因子的影响

注同图 1

力作用的能力。

3种共聚物对 IR/CR 共混力学性能的影响规律基本一致, 相比而言, 仍是 SIS 最好, 其最佳用量为 3~7份。这种差别如前所述, 是由于共聚物结构的不同所致。研究表明, 拉伸强度对共混物组成具有不同的依赖性, 加入共聚物后可使拉伸强度提高, 这种趋势从 IR/CR=70/30开始变得明显, 而且随着共混物中 CR 用量的增大而增大, 其它参数 (常数 $2C_1$, $2C_2$, ν_k 等) 也呈现类似的规律。共混物作用的这种非均衡性可能与下列因素有关: 首先, 由于共聚物中 PS 或 PMS 嵌段与 CR 之间存在较低的界面张力, 利于大分子链段之间的相互作用与扩散; 其次, 3种共聚物与 IR 和 CR 之间的界面张力相近 (见附表数据), 因此分子构象的影响显得十分重要, 在共聚物中 PS 或 PMS 嵌段处在大分子的两端, 与 CR 分子相互作用具有空间上的优势, 而处在共聚物中间的 PI 或 PB 嵌段, 由于 PS 的阻碍, 与 IR 作用较为困难, 特别是在硬相 PS (或 PMS) 及反式构象 CR 的存在下, 这种阻碍也许是很强烈的, 导致共聚物与 CR 的作用强于 IR 的作用, 故而随着 CR 用量增大, 共聚物的界面活性作用更明显。

3 结论

(1) 少量加入三元嵌段共聚物 SIS, SBS 和 MSBMS 到热力学不相容的 IR/CR 二元共混物中, 对共混物的结构与性能会产生明显的影响, 表现为提高了硫化胶的弹性常数

$2C_1$ 和 $2C_2$ 以及拉伸强度, 减小了体系的损耗。3种共聚物的作用效果顺序为: SIS > SBS \geq MSBMS。SIS 的最佳用量为 3~7份。

(2) 理论分析与试验结果证明共聚物优先分布在 IR 和 CR 相界面上, 起到界面活性剂的作用, 但共聚物与 IR 和 CR 的作用是非均衡的, 与 CR 的作用强于与 IR 的作用。

参考文献

- 1 Apastasiadis S H *et al.* Compatibilizing effect of block copolymer added to the polymer/polymer interface. *Macromolecules*, 1989; 22(3): 1449~1453
- 2 Fayt R *et al.* Emulsifying effect of poly(ethylene-*b*-styrene) copolymer in high-density PE/PS blends. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1985; 23(2): 337
- 3 Schwarz M C *et al.* Morphology of HDPE/(PEC/PS) blends modified with SEBS copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989; 37(2): 403
- 4 Asaleta R *et al.* The technological compatibilization of NR/PS blends by addition of natural rubber-*g*-polystyrene. *Rubber Chem. Technol.*, 1995; 68(2): 671
- 5 Hobbs S Y *et al.* Effect of interfacial forces on polymer blends morphologies. *Polymer*, 1988; 29(9): 1598
- 6 Weissert F C *et al.* Heterogeneous polymer blends II. physical properties of binary elastomer composites. *J. Elastomer and Plastics*, 1977; 9(1): 102
- 7 Ляо Мини и др. Формирование сетчатых структур в бинарных смесях ПИ с ПХП и ПБ. *Высокомолек. Соед. Б*, 1992; 35(6): 319
- 8 廖明义等. 苯乙烯类嵌段共聚物对 IR/CR 共混物形态结构的影响. *橡胶工业*, 1997; 44(3): 131~134

收稿日期 1997-02-28

Structure and Properties of IR/CR/Styrene Block Copolymer Blends

Liao Mingyi

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Shershnev V A

(Moscow Institute of Fine Chemical Technology)

Abstract The effect of a small amount ($< 10 \text{ w}\%$) of different styrene block copoly-

mers on the structure and physical properties of IR/CR blend was investigated. The results showed that the elastic constants $2C_1$ and $2C_2$, and the tensile strength of the vulcanizate increased with the addition of SIS, SBS or MSBMS while t_g^W decreased. The order of the compatibilization in IR/CR blend was as follows: SIS > SBMS > MSBMS.

Keywords IR, CR, SIS, SBS, MSBMS, blend

活性硅酸钙在全胶鞋面中的应用

表面经化学改性的活性硅酸钙可作为橡胶理想的补强填充材料。牡丹江橡胶四厂选用细度为 400~ 1 200 目的白色活性硅酸钙在鞋面胶中进行了试验,现将结果简要介绍如下。

1 在鞋面胶中的变量试验

原鞋面胶基本配方为: NR 90; SR 10; 促进剂 M 0.52; 促进剂 DM 0.30; 促

进剂 D 0.24; 氧化锌 5; 硬脂酸 0.70; 防老剂 1.0; 硫磺 2.3; 防焦剂 0.30; 软化剂 2.00; 碳酸钙 74.36; 炭黑 22; 活性硅酸钙 变量。胶料物理性能结果见表 1

从表 1 可以看出,随着活性硅酸钙目数和份数的增大,拉伸强度、扯断伸长率有所降低,硬度略有增大。由于 800 目活性硅酸钙价格较便宜,又可起到较好的补强和填充作用,因此确定选用 800 目活性硅酸钙,其用量以 10 份为宜。

表 1 活性硅酸钙在鞋面胶中的变量试验结果

项 目	400目			800目			1 200目		
	5份	10份	15份	5份	10份	15份	5份	10份	15份
邵尔 A 型硬度 /度	63	63	64	63	64	65	63	-	-
拉伸强度 /MPa	12.00	12.00	11.80	12.60	12.10	11.90	12.70	12.50	12.00
300% 定伸应力 /MPa	3.6	3.8	3.8	3.4	3.5	3.6	3.8	3.5	3.6
扯断伸长率 /%	660	640	590	650	600	530	630	630	610
扯断永久变形 /%	24	24	27	26	24	23	24	24	26

注:硫化条件为 $130^{\circ}\text{C} \times 16\text{min}$

2 在鞋面胶中的应用

将活性硅酸钙应用于鞋面胶中,并与原生产配方进行对比,结果如表 2 所示。

从表 2 可知,新选配方胶料的拉伸强度、扯断伸长率稍有降低,而硬度和 300% 定伸

应力略有提高

3 使用效果

经过变量对比试验,800 目活性硅酸钙可起到较好的补强填充作用,并可降低生胶含量,用量以 10 份为宜;在混炼操作中不易飞扬,容易分散,所制得的混炼胶表面光滑、细腻;800 目活性硅酸钙呈中性,故在原生产配方中不需增大硫化剂、促进剂用量便可降低生胶含量,并可通过调整软化剂解决胶料粘度下降的问题。成品物理性能均达到国家标准,经济效益显著。

(牡丹江橡胶四厂 张成军供稿)

表 2 原配方与新配方胶料性能对比

项 目	原生产配方	新选配方
邵尔 A 型硬度 /度	64	66
拉伸强度 /MPa	12.0	11.8
300% 定伸应力 /MPa	2.6	2.7
扯断伸长率 /%	650	630
扯断永久变形 /%	22	24

注:同表 1