

共聚物相容作用的预测和初步验证^{*}

廖明义

(大连理工大学化工学院 116012)

摘要 采用 Harkin-Hobbs 方程中的分散系数 λ 对异戊二烯与苯乙烯的三元嵌段共聚物(SIS)和丁二烯与苯乙烯的三元嵌段共聚物(SBS)在 IR/CR 和 IR/BR 共混物中的相容作用做了预测,并通过实验进行了验证。结果表明,在 IR/CR 共混物中加入 SIS 或 SBS 后可明显地增大 Mooney-Rivlin 方程中的常数 $2C_1$, $2C_2$ 以及橡胶在溶胀体系中的体积分数 v_k ,同时改善共混物的力学性能;而在 IR/BR 共混物中加入 SIS 后,对网络结构参数和共混物的力学性能没有明显影响,预测与验证结果显示出一致性,证实了该方法预测的正确性。

关键词 IR, CR, BR, SIS, SBS, 共混物, 相容剂

近年来对第三组分——接枝或嵌段共聚物在热力学不相容二元共混体系中作用的研究愈来愈引起人们的重视,这主要是由于共聚物具有显著的相容作用。许多研究表明^{1~4},加入共聚物可明显地降低界面张力与分散相粒子尺寸,促进体系精细均匀分散,改善力学性能。影响这类体系的因素较多,如共混物的组成、结构、相对分子质量以及加工条件等,但关键是共聚物的选择,因此如何做到从理论上对共聚物的相容作用进行预测就显得十分重要。本文通过异戊二烯与苯乙烯的三元嵌段共聚物(SIS)和丁二烯与苯乙烯的三元嵌段共聚物(SBS)对 IR/CR 和 IR/BR 共混物结构与性能影响上的差别在这方面问题进行了初步探讨,旨在找出预测共聚物相容作用简单而有效的方法。

1 实验

1.1 主要原材料和配方

IR, CR, BR, SIS 和 SBS 均为俄罗斯产品,牌号分别为 СКИ-3, ДСР-70, СКД,

ИСТ-30 和 ДИСТ-30。

IR/BR 共混物的胶料配方为:硫黄 1.0,促进剂 CZ 1.0,促进剂 DTD 2.5,氧化锌 5.0,硬脂酸 1.0; IR/CR 共混物的胶料配方为:氧化锌 5.0,氧化镁 4.0,硬脂酸 1.0。IR/CR 共混物的制备是先将 IR 和 CR 分别制成母炼胶然后共混; IR/BR 共混物按一般共混方法制备。共聚物用量系指每 100 份共混物中共聚物的加入量。

1.2 测试方法和仪器

力学性能测试在 Instron 拉力试验机上进行。通过测试 Mooney-Rivlin 方程中的弹性常数 $2C_1$ 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的结构特征。

2 结果与讨论

2.1 共聚物在 IR/CR 和 IR/BR 共混物中分布位置的预测

IR/CR 和 IR/BR 均为热力学不相容体系。可选择共聚物 SBS 或 SIS 作为 A-C 或 C-D 型相容剂(A-C 型为共聚物中一种嵌段的化学结构与共混物组分之一相同,如 IR/BR/SIS 和 IR/CR/SIS 体系; C-D 型为其化学结构与共混物中两组分均不相同,如 IR/CR/SBS 体系)。一般认为,共聚物作为相容

^{*} 辽宁省博士启动基金资助项目。

作者简介 廖明义,男,1962 年出生。副教授。1984 年毕业于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

剂的首要条件是共聚物应当优先分布在两相的界面上,共聚物链段分别与组分之一相容;其次,共聚物本身是微观相分离的,不与任何组分相容。以上二者缺一不可,否则都将使共聚物失去相容作用。Hobbs^[5]曾提出通过相界面间张力来计算体系的分散系数,以此来判断共聚物对共混体系分散状态的影响,即判断共聚物是否处在两相的界面上。按照此理论,共混体系中各相的分散状态与共混物中每对聚合物之间的界面张力密切相关,可表达为: $\lambda_{13} = \gamma_{32} - \gamma_{12} - \gamma_{13}$, $\lambda_{31} = \gamma_{12} -$

$\gamma_{32} - \gamma_{13}$ 。 γ_{12} , γ_{13} 和 γ_{32} 分别为共混物中聚合物 1-2, 1-3 和 3-2 间的界面张力, λ_{13} 和 λ_{31} 为分散系数,分别表示组分 1 和 3 在组分 3 和 1 表面的分散能力。当分散系数 $\lambda_{13} < 0$, $\lambda_{31} > 0$ 时,共聚物分散在相界面上,起到相容剂的作用;当分散系数 λ_{13} 和 λ_{31} 均小于零时,生成两个独立的分散相,共聚物将失去相容剂的作用。利用 Harkin-Hobbs 方程对本工作所选共混体系的分散系数进行了计算,结果见表 1。计算方法见文献[6]。

由于相态结构在混炼和熔融过程中形

表 1 共混物组成和界面性能

分散相 (1)	连续相 (2)	第三组分 (3)	140℃时界面张力×10 ³ /(N·m ⁻¹)			分散系数	
			γ_{12}	γ_{32}	γ_{13}	λ_{13}	λ_{31}
CR	IR	PS	3.9	5.2	0.5	—	—
BR	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
BR	IR	SIS	0.06	1.2	1.3	-0.2	-2.4

成,在冷却(或交联)后被固定,因此计算时所用数值为形成相态结构时的温度下所对应的值。这个温度在本工作中被近似视为 140℃(因硫化温度为 143℃)。

由表 1 中数据可见,在 IR/CR/SIS(SBS)共混物中,由于共聚物中聚苯乙烯(PS)嵌段与 CR 之间的张力非常低,因而有利于 CR 大分子链段与 PS 嵌段之间的相互作用与扩散,达到部分相容,而另一嵌段聚异戊二烯(PI)或聚丁二烯(PB)与 IR 化学结构相同或相近,相似相容,而且共混体系的分散系数 $\lambda_{13} < 0$, $\lambda_{31} > 0$,此外, SIS 和 SBS 本身也是微观相分离的。根据上述分析,可以预见 SIS 和 SBS 将优先分布在 IR 和 CR 的相界面上,起到相容剂的作用。

在 IR/BR/SIS 共混物中, SIS 中 PI 嵌段与 IR 结构相同, PS 嵌段与 BR 之间的界面张力很高(见表 1),不利于相互扩散,而且分散系数 λ_{13} 和 λ_{31} 均小于零,因此可以预测

SIS 将不能分布在 IR 和 BR 的相界面上,而是与 BR 一样以独立的分散相分散在 IR 连续相之中(只限于 BR 用量小于 50 份时的情况)。

下面通过对上述共混物结构与性能的进一步研究来验证以上预测的正确性。

2.2 共聚物对共混物交联网络结构影响的差别

对于某些不相容的共混物,由于分散状态比较差,相与相之间的结合强度不高,导致力学性能较差,但加入共聚物后由于共聚物优先分布在相界面上,能对共混物的结构和性能产生显著影响,这在一系列研究中已得到证实^[3,4,6,7]。关于 IR/CR/SIS(SBS)共混物的相态结构研究已表明^[8],加入共聚物后明显地降低了分散相粒子尺寸,促进了共混体系的精细均匀分散,这显然与共聚物的相容作用有关。

采用 Mooney-Rivlin 方程中的常数 $2C_1$

和 $2C_2^{19}$ 对共混物硫化胶网络的结构特征进行评价。该方程为:

$$f^* = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1}, f^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$$

式中 σ —— 应力;

λ —— 拉伸比;

$2C_1$ —— 常数, 反映了交联程度;

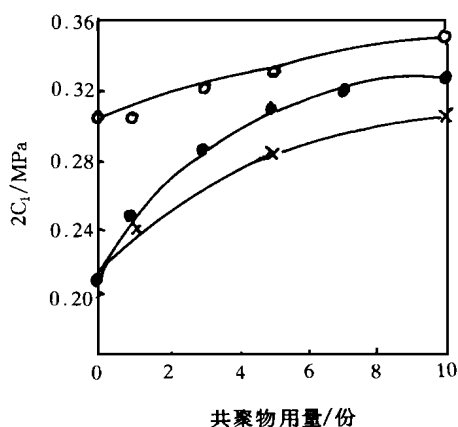
$2C_2$ —— 常数, 反映了物理交联对总模量的贡献, 与链的缠结、链的柔顺性、大分子的极性和局部有序性等因素有关。

图 1 显示了共混物硫化胶的常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 随共聚物用量的变化情况。由图 1 可见, 加入共聚物 SIS 或 SBS 后 IR/CR 共混物的这两个常数明显增大。仅加入 1 份共聚物时这种增大趋势已表现出来; 随着共聚物用量的继续增大, $2C_1$ 变化不大, 而 $2C_2$ 继续增大; 当共聚物用量达到 10 份时, $2C_1$ 开始下降, $2C_2$ 的增大也变缓。加入共聚物后常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 在一定范围内明显增大, 表明由于共聚物的相容作用, 促进了共混体系的精细分散, 生成了更加扩展的相间过渡层, 因而提高了有效共硫化程度和交联密度。而对 IR/BR/SIS 共混物, 加入 SIS 后, $2C_1$ 呈下降趋势, 表明共聚物没有促进有效共硫化, $2C_2$ 略有增大, 这与共聚物中 PS 相的存在导致共混物不均匀性增加有关。

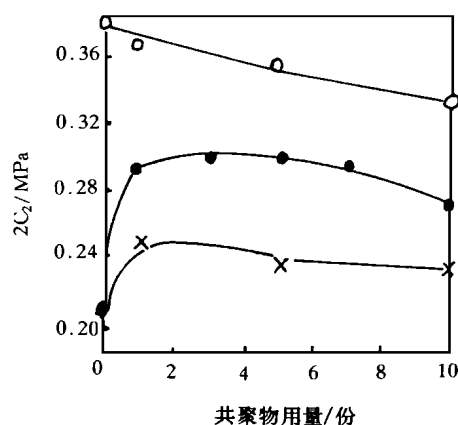
橡胶在溶胀体系中的体积分数 v_k 随共聚物用量的变化与常数 $2C_1$ 的变化趋势相一致(见图 2)。

IR/CR 共混物中加入 1 份共聚物时已明显地增大了共混物的 v_k , 加入 10 份时 v_k 值最小, 同样表明在一定范围内共聚物具有最佳的相容作用。 v_k 的增大证明了共混物的化学交联密度增大(物理交联键在溶剂中往往会被破坏), 也说明共聚物对 IR/CR 共混物网络结构产生了明显影响。而在 IR/BR 共混物中加入 SIS 后, v_k 呈下降趋势, 与 $2C_1$ 的变化相一致, 进一步证实 SIS 在 IR/

BR 中没有处在相界面上起到相容剂的作用, 而是独立地分散在 IR 连续相之中。



(a)



(b)

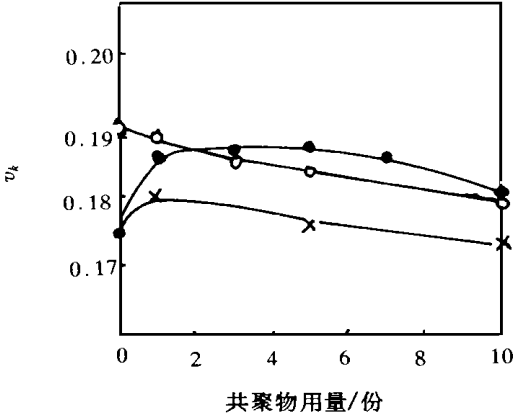
图 1 共聚物对常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 的影响

● — IR/CR/SIS; ○ — IR/BR/SIS; × — IR/CR/SBS
IR/BR(CR) 的共混比为 50/50

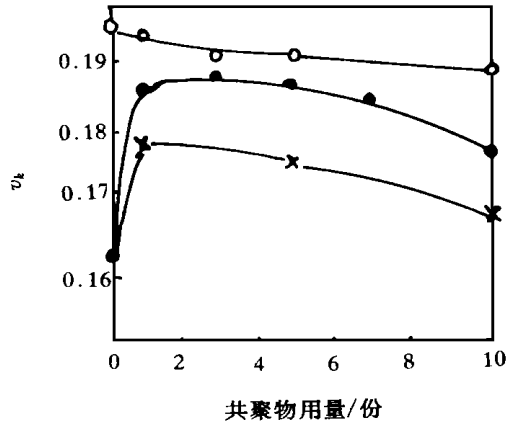
2.3 共聚物对共混物力学性能影响的差别

共混物硫化胶的拉伸强度随共聚物用量的变化见图 3。由图 3 可见, IR/CR 共混物中加入共聚物后明显地提高了硫化胶的拉伸强度, 其变化规律同结构参数一样, 加入 1 份时已显示出明显的效果, 当达到 10 份时拉伸强度下降, 与 1 份时的值相近。在 IR/BR 共混物中加入 SIS 后与原二元共混物相比拉伸强度基本无变化。应力-应变曲线显示出同

样的结果(见图4),即对 IR/CR 共混物应力-应变性能有较大改善,而对 IR/BR 共混物应力-应变性能则无明显影响。



(a)IR/CR(BR) 共混比为 70/30



(b)IR/ BR(CR) 共混比为 50/ 50

图2 共聚物对橡胶体积分数 v_k 的影响

● —IR/ CR/ SIS; ○ —IR/ BR/ SIS; × —IR/ CR/ SBS

力学研究结果证明,由于共聚物 SIS 和 SBS 的相容作用促进了 IR/CR 共混体系的精细分散和有效共硫化,增加了相间结合力,降低了共混物的内部张力,因而改善了力学性能,显示出结构与性能变化的一致性。而在 IR/BR 共混物中,共混物力学性能在加入 SIS 前后并无明显变化,证明 SIS 并未处在相界面上起到相容剂的作用,因此对结构与性能没有产生积极的影响。

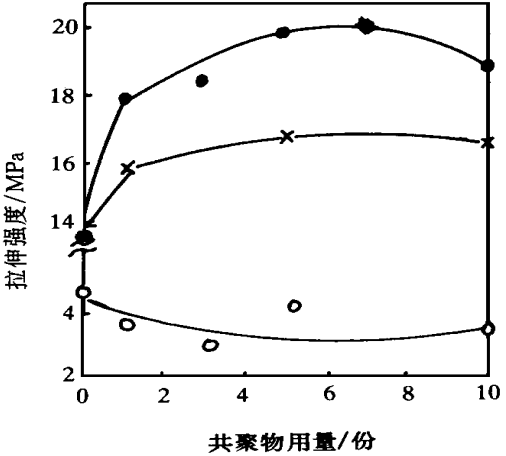


图3 共聚物对拉伸强度的影响

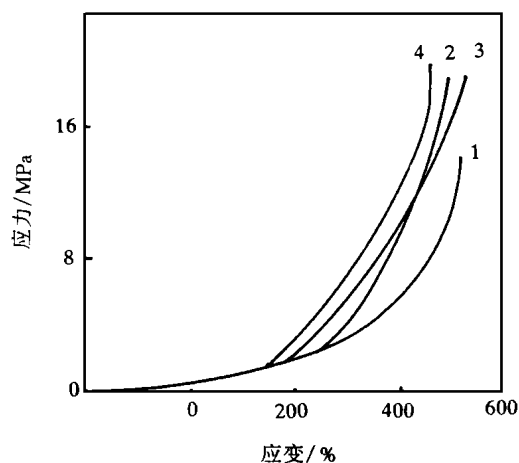
● —IR/ CR/ SIS; ○ —IR/ BR/ SIS; × —IR/ CR/ SBS

IR/ BR(CR) 共混比为 50/ 50

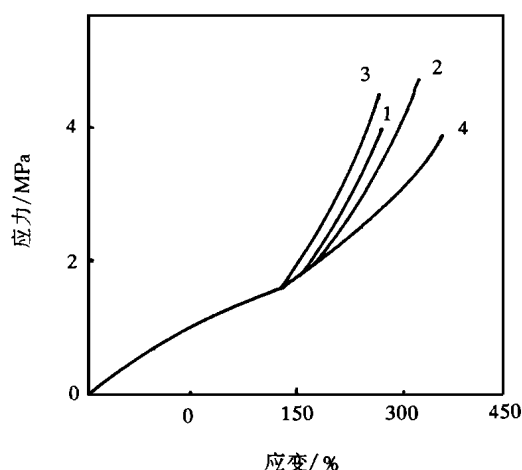
上述结构和性能研究结果证实了 2.1 中的预测,即在 IR/CR 共混物中 SIS 和 SBS 将优先分布在 IR 与 CR 的相界面上,起到相容剂的作用。而在 IR/BR 共混物中 SIS 不能分布在 IR 与 BR 相界面上,而是与 BR 一同分别独立地分散在 IR 连续相之中,未起到相容剂的作用。因此在选择共聚物作为相容剂时,用 Harkin-Hobbs 方程计算共混物的分散系数并对其作用进行判断,可认为是简单而有效的方法。尽管验证是间接的,但是结果完全符合共聚物相容作用的一般规律,所以是合理的、正确的。当然通过电镜观察可获得直接的证据,但在共聚物用量较低以及共混物组分结构相近情况下,特别是硫化交联后,若想获得清晰可辨的照片,目前条件下还比较困难,也未见报道(对硫化胶),大多数情况下也只能从结构参数和力学性能来间接证明。

3 结论

(1)SIS或SBS在一定的用量范围可内明显地影响 IR/CR 共混物的结构与性能,表



(a) IR/CR 共混比为 50/50



(b) IR/BR 共混比为 70/30

图4 共混物的应力-应变关系曲线

SIS 用量: 1—0 份; 2—1 份; 3—5 份; 4—10 份

现为增大了常数 $2C_1$, $2C_2$ 和 ν_k , 提高了拉伸强度;

(2) SIS 对 IR/BR 共混物结构和性能没有明显的影响;

(3) 证实了用分散系数对共聚物相容作用进行预测的正确性。

参考文献

- 1 Setua D K. Flow visualization of the mixing and blend phase morphology of binary and ternary of CR, NBR and EPR. *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, 1991, 44(9): 821
- 2 Apostasiadis S H. Compatibilizing effect of block copolymer added to the polymer/polymer interface. *Macromolecules*, 1989, 22(3): 1449
- 3 Fayt R. Characterization and control of interface in emulsified incompatible polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27(5): 328
- 4 Ouhadi T. Emulsifying effect of poly(α -methylstyrene-*b*-methylmethacrylate) in poly(vinylidene fluoride)/poly(α -methylstyrene) blends. *Polym. Commun.*, 1986, 27(7): 212
- 5 Hobbs S Y. Effect of interfacial force on polymer blend morphologies. *Полимер* 1988, 29(9): 1598
- 6 廖明义. SIS 对 IR/CR 共混物结构与性能的影响. *弹性体*, 1996, 6(1): 17
- 7 Мирушкин Ю П и др. Особенности процессов диспергирования в многокомпонентных полимерных системах. *Высокомолек. соед. Б*, 1989, 31(10): 767
- 8 廖明义, 梁爱民. 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
- 9 Mark J E. The constants $2C_1$ and $2C_2$ in phenomenological elasticity theory and their dependence on experimental variables. *Rubber Chem. Technol.*, 1975, 48(3): 495

收稿日期 1997-03-03

Predication and Primary Verification of Copolymer Compatibility

Liao Mingyi

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Abstract The compatibility of isoprene-styrene terpolymer (SIS) and butadiene-styrene terpolymer (SBS) to IR/CR blend or IR/BR blend was predicted with the dispersion coefficient λ in Harkin-Hobbs equation and verified by the test. The results showed that the constants $2C_1$ and

2C₂ in Mooney-Rivlin equation and the volume fraction of rubber in the swelling system increased, and the mechanical properties improved by the addition of SIS or SBS to IR/CR blend; the addition of SIS to IR/BR blend had no significant effect on the parameters of network and the mechanical properties of blend. There was no difference between the predicted results and the test results confirming the predicting method.

Keywords IR, CR, BR, SIS, SBS, blend, compatibilizer

今年橡胶市场形势严峻

自去年二季度以来,国内橡胶市场一反常态,货多而求购者少,价格也出现大幅滑落。时至今日,虽然大幅滑落之势已基本摆脱,但价格在低层次上仍有微弱起伏。当前的橡胶市场可以用“货丰求弱,低位缓行”来描述。

从橡胶市场运行的内、外部因素分析,当前这种行情的主要原因有以下几方面:首先,从橡胶市场的内部需求看,由于企业产品销售困难,资金紧缺,市场购买力较往年有明显下降。以往形势较好年份的橡胶消费增长速度一般都达到12%以上,而今年却远低于这个水平。从另一方面看,国内企业在当前市场不断见落的形势下,已不集中在某一时期大批量购进,而是有计划、按需、少量、多次进货,特别是流通企业在当前市场处于落势、新胶即将上市之时,更不可能大批量地吃进库存。

其次,从国内的橡胶资源情况看,今年国内资源增长速度超过了需求。首先从进口资源看,一季度NR和SR分别进口10.89万和8.937万t,而出口量分别为1.26万和0.414万t(分别比去年同期增长818%和325%),进出口净增资源总量达到了18.153万t。

再从国内的生产看,由于新装置的相继投产,国内SR的生产能力及产量有了一定的增长。特别值得一提的是,由于去年的超量进口,大约有近20万t的橡胶结转至今年,这使得资源在需求不畅的形势下显得异常充裕。

从国际市场的发展及国际、国内市场的价格变化看,由于去年是NR的丰收年,全球NR约增产40万t,有相当一部分NR积压,国际市场的运行也难如愿,价格回落。这种形势又直接影响到国内,邻近的几个国家为降低库存,竞相降价向我国推销,致使价格一跌再跌。SR同样也面临着周边国家的低价倾销。这样,我国近期的橡胶进口价格和以往相比便大大降低。从我国国内市场的价格看,由于需求的不振,加上国际市场价格的低走,国内NR的价格一跌再跌。另一方面,国际市场仍有低价资源倾销我国,使国内SR的价格也不断走低。

从当前的市场形势看,橡胶市场的总体形势不容乐观,随着时间的推移,新割NR即将上市,未来NR市场的潜在压力较大。虽然有资料分析,中国今后SR的市场消费增长率将达到7%~10%,为80万t左右,仍是世界消费增长的热点,但随着国内新增生产能力的投产,国内的产量可望进一步提高,而国际市场的资源仍可能低价销往我国,因而SR的形势也相当严峻。从国内今年的产需安排看,NR的生产安排量为43万t,SR为62万t,而橡胶的需求量大约在168万t左右,除去去年结存的20万t资源,缺口仅43万t左右,月平均进口量仅有3万多吨。因而,在全球橡胶生产,特别是NR产量有所过剩的形势下,更应宏观调控进口资源,以稳定国内橡胶市场。否则,去年橡胶过量进口的不良局面还可能再现。

(摘自《中国化工报》,1997-06-05)