

改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的研究

I. 生胶性能

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)的生胶性能,发现 S-MVBR 具有高屈服强度、高门尼粘度的特点;星形支化结构、立构嵌段结构有利于改善生胶的抗冷流性能;具有相分离结构的 L-B-MVBR 抗冷流性能最佳。

关键词 聚丁二烯,中乙烯基聚丁二烯,生胶性能

中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)是一种颇具吸引力的新型通用橡胶,它不仅保持了BR某些优良的特点,而且在抗湿滑、抗热老化、生热等方面有很大的改善,综合性能较好,可单独用于汽车轮胎和各种橡胶制品中。本研究在合成了4种改进型MVBR的基础上^[1~3],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)的生胶性能进行了较为系统的研究,考察了橡胶结构对屈服强度、应力松弛、门尼粘度、冷流性能、结晶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

L-MVBR, S-MVBR, L-B-MVBR, S-B-

作者简介 李杨,男,33岁。高级工程师。1988年毕业于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。

MVBR的制备方法参见文献[1~3],星形MVBR采用四氯化硅或四氯化锡作为偶联剂,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 性能测试方法

(1)生胶的屈服强度和应力松弛时间的测定。制样方法参见文献[4]。采用日本Shimadzu万能拉伸试验机,500g测力传感器,使用自制微力夹持器,标线距离25mm,拉伸至断裂,记录并计算屈服强度。应力松弛时间为试样拉伸至50%时固定,应力松弛到 $1/e$ 时所需要的时间。

(2)门尼粘度的测定。在日本Shimadzu门尼粘度测定仪上进行测试。

(3)冷流性能的测定。称取3g样品,压制成15mm高的圆柱体,静置于下衬坐标纸的玻璃板上,观察其直径的变化, ΔD_1 为静置12h时的直径变化值, ΔD_2 为静置24h时的直径变化值。 ΔD_1 或 ΔD_2 越小,表明该胶种抗冷流性能越强。

(4)结晶性能的测定。采用X射线衍射仪进行测试,辐射Cu-K,滤波Ni,强度

40 kV, 20 mA, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 走纸速度 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 屈服强度

2.1.1 L-MVBR

对不同结构 L-MVBR 的屈服强度进行研究, 结果如表 1 所示。由表 1 可见, 屈服强度(以 $\bar{\zeta}$ 表示, 以下相同)随着特性粘度 $[\eta]$ (即数均相对分子量 M_n)、1, 2-结构质量分数[以 $\omega(1, 2^-)$ 表示, 以下相同] 的增大而增大。

2.1.2 S-MVBR

考察 S-MVBR 偶联之前聚丁二烯的数均相对分子量(以 M_B 表示, 以下相同)和偶联效率(以 G 表示, 以下相同)对 S-MVBR 的 $\bar{\zeta}$ 的影响, 结果如表 2 所示。由表 2 可见: ①如 1 号样品数据所示, 当 $\omega(1, 2^-)$ 相近时, 尽管 $[\eta]$ 的增大有利于 $\bar{\zeta}$ 的提高, 但 $\bar{\zeta}$ 仍随着 G 的下降而减小。表明 G 对提高 $\bar{\zeta}$ 的贡献较 $[\eta]$ 更大。②如 2 和 3 号样品数据所示, 当合成 S-MVBR 配方中偶联剂用量(偶联剂与引发剂烷基锂的量的比, 以 A_j 表示, 以下相同)和 M_B 相同时, 尽管 $\omega(1, 2^-)$

的增大有利于 $\bar{\zeta}$ 的提高, 但 $\bar{\zeta}$ 仍随着 G 的下降而减小。表明 G 对提高 $\bar{\zeta}$ 的贡献较 $\omega(1, 2^-)$ 更大。③如 4 和 5 号样品数据所示, 当 M_B 和 $\omega(1, 2^-)$ 相同时, $\bar{\zeta}$ 随着 G 的下降而减小。由此可见, 星形支化有利于提高生胶的 $\bar{\zeta}$, 并且支化对 $\bar{\zeta}$ 的影响较 M_B 和 $\omega(1, 2^-)$ 更为显著。

2.1.3 L-B-MVBR

对不同结构 L-B-MVBR 的 $\bar{\zeta}$ 进行研究, 结果如表 3 所示。由表 3 可见: ①如 1 和 2 号样品数据所示, 随着 $\omega(1, 2^-)$ 、硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段质量分数[以 $\omega(H)$ 表示, 以下相同] 的增大, $\bar{\zeta}$ 增大。②3 和 4 号样品具有相分离结构, 采用这两组数据作图 1 和 2, 由图 1 可见: 在 $\omega(1, 2^-)$ 相同时, 因极性添加剂用量(极性添加剂与引发剂烷基锂的量的比, 以下简称 A_i)为 2.0 较 A_i 为 10.0 的样品具有更大的硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段中 1, 2-结构质量分数[以 $\omega(H1, 2^-)$ 表示, 以下相同], 从而具有更高的 $\bar{\zeta}$ 。由图 2 可见: 不论 A_i 为 2.0 还是 10.0, 样品的 $\bar{\zeta}$ 几乎在同一条曲线上, 这表明 L-B-MVBR 的 $\bar{\zeta}$ 强烈地依赖于 $\omega(H)$, 而 $\omega(H1, 2^-)$ 对 $\bar{\zeta}$ 无显著影响。③如 1 和 2 号样品所示, 当 A_i 从 2.0 增大

表 1 结构对 L-MVBR 屈服强度的影响

项 目	样 品 编 号									
	1		2		3		4		5	
$\omega(1, 2^-)/\%$	41.0	57.7	38.0	59.4	49.7	53.9	54.8	45.2	48.6	
$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	182.3	188.3	236.8	266.8	270.4	285.0	294.3	297.1	316.0	
$\bar{\zeta}/\text{MPa}$	0.23	0.35	0.42	0.53	0.52	0.60	0.62	0.57	0.62	

表 2 结构对 S-MVBR 屈服强度的影响

项 目	样 品 编 号										
	1			2		3		4		5	
$M_B \times 10^{-4}$	7	9	12	7	12	7	12	7	12		
$\omega(1, 2^-)/\%$	48.7	46.5	50.3	48.7	56.3	39.4	50.3	48.7	49.7	39.4	40.0
A_j		0.25		0.25		0.25		0.25	0.35	0.25	0.35
$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	154.8	161.5	222.8	154.8	146.4	246.3	222.8	154.8	—	246.3	231.0
$G/\%$	60.2	44.3	34.1	60.2	45.4	37.7	34.1	60.2	43.1	37.7	33.1
$\bar{\zeta}/\text{MPa}$	0.37	0.26	0.19	0.37	0.20	0.33	0.19	0.37	0.27	0.33	0.28

表 3 结构对 L-B-MVBR 屈服强度的影响

项 目	样 品 编 号									
	1		2		3		4			
$M_n \times 10^{-4}$	15		15		20		20			
A_i	2.0		10.0		2.0		10.0			
$\omega(H, 2-)/\%$	78		88		78		88			
$\omega(1, 2-)/\%$	44.7	58.7	45.9	57.0	36.6	44.7	54.8	43.2	52.7	57.2
$\omega(H)/\%$	53.1	77.8	48.0	61.7	41.7	53.1	67.3	44.6	56.4	62.0
相态	均相	均相	分相							
δ_y/MPa	0.25	0.37	0.31	0.39	0.35	0.40	0.50	0.38	0.43	0.47

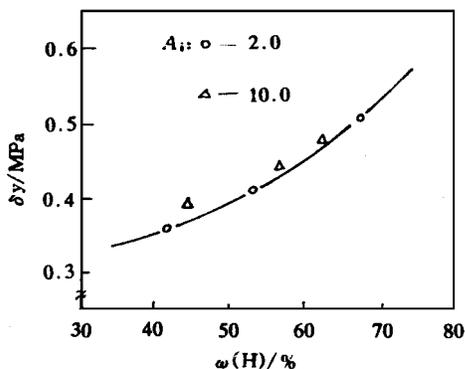
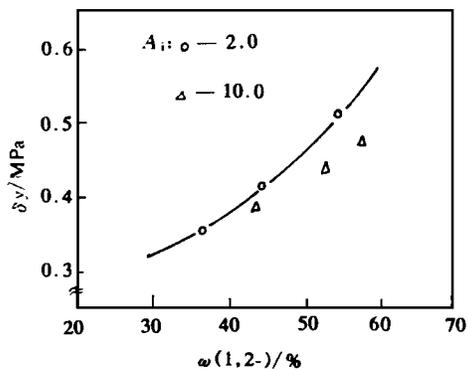


图 1 $\omega(1, 2-)$ 对 L-B-MVBR 的屈服强度的影响

图 2 $\omega(H)$ 对 L-B-MVBR 的屈服强度的影响

到 10.0 时, 样品由均相过渡到相分离, δ_y 也相应增大, 表明相分离结构有利于提高 δ_y 。

增大而增大, 当 G 达到最大值时 δ_y 亦为最大。

2.1.4 S-B-MVBR

2.2 应力松弛时间

对不同结构 S-B-MVBR 的 δ_y 进行研究, 结果如表 4 所示。由表 4 可见, δ_y 随着 G 的

对不同结构 MVBR 的应力松弛时间(τ)进行研究, 结果如表 5 所示。由表 5 可见, S-

表 4 结构对 S-B-MVBR 屈服强度的影响

项 目	样 品 编 号									
	1			2						
A_j	0	0.17	0.25	0.28	0.35	0.14	0.21	0.42		
$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	100.0	130.1	145.1	166.0	160.0	97.2	114.9	101.5		
$G/\%$	0	34.9	52.0	63.3	54.3	7.68	30.2	23.4		
δ_y/MPa	0.10	0.15	0.19	0.25	0.23	0.03	0.07	0.05		

表 5 结构对 MVBR 应力松弛时间的影响

项 目	L-MVBR			S-MVBR				L-B-MVBR			
$M_n \times 10^{-4}$	15	25	7*	9*	9*	12*	12*	15	15	15	20
$\omega(1, 2-)/\%$	49.7	53.9	56.3	46.5	58.7	39.4	40.0	58.7	45.9	57.0	52.7
$G/\%$	—	—	45.4	44.3	33.4	37.7	33.1	—	—	—	—
相态	—	—	—	—	—	—	—	均相	分相	分相	分相
τ/s	8.3	12.2	4.7	7.8	6.1	7.4	8.2	11.2	> 25	> 25	> 25

注: *S-MVBR 的 M_B 。

MVBR的 τ 最小, L-MVBR和均相 L-B-MVBR的 τ 居中, 相分离 L-B-MVBR的 τ 最大。据报道^[4], τ 可用于评价生胶的加工性能, τ 越小, 生胶的加工性能越好, 反之亦然。根据这一结果, 我们初步判定 MVBR的加工性能优劣为: S-MVBR 最好, L-MVBR和均相 L-B-MVBR 次之, 相分离 L-B-MVBR 最差。

2.3 门尼粘度

2.3.1 L-MVBR

对不同结构 L-MVBR 的门尼粘度[ML(1+4) 100 °Q 进行研究, 结果如表 6 所示。由表 6 可见, 门尼粘度随着 $[\eta]$ 的增大而增大; 在 $[\eta]$ 相近的条件下, 门尼粘度随着 $\omega(1, 2^-)$ 的增大而增大。

表 6 结构对 L-MVBR 门尼粘度的影响

项 目	样 品 编 号				
	1	2	3	4	5
$\omega(1, 2^-)/\%$	41.0	57.7	38.0	49.7	48.6
$[\eta]/$ ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	182.3	188.3	236.8	270.4	316.0
门尼粘度	24.3	34.1	73.4	110.5	119.0
δ/MPa	0.23	0.35	0.42	0.56	0.62

2.3.2 S-MVBR

对不同结构 S-MVBR 的门尼粘度进行研究, 结果如表 7 所示。由表 7 可见, 随着 G 的增大, 门尼粘度逐渐减小。同时发现 S-MVBR 具有低门尼粘度、高 δ 的特点。这预示着 S-MVBR 是一种冷流小、挺性佳、加工性好的胶种。

2.3.3 L-B-MVBR

对不同结构 L-B-MVBR 的门尼粘度进

表 7 结构对 S-MVBR 门尼粘度的影响

项 目	样 品 编 号					
	1		2		3	
$M_B \times 10^{-4}$	7		12		7 12	
$\omega(1, 2^-)/\%$	48.7	49.7	39.4	40.0	48.7	50.3
$G/\%$	60.2	43.1	37.7	33.1	60.2	34.1
门尼粘度	27.7	42.6	66.0	71.1	27.7	57.5
δ/MPa	0.37	0.27	0.33	0.28	0.37	0.19

行研究, 结果如表 8 所示。由表 8 可见: ①在 M_n 、 $\omega(H1, 2^-)$ 、相态相同条件下, 门尼粘度随着 $\omega(H)$ 、 $\omega(1, 2^-)$ 的增大而增大, 如 2 和 3 号及 4 和 5 号样品所示。②比较 5 和 6 号样品, 两者 $\omega(1, 2^-)$ 相近, 尽管 6 号较 5 号样品具有较大 $\omega(H1, 2^-)$, 但因后者具有较大的 $\omega(H)$, 故其门尼粘度较大。这表明 $\omega(H)$ 对门尼粘度的影响较 $\omega(H1, 2^-)$ 更为显著。③比较 1 和 3 号样品, 两者 $\omega(1, 2^-)$ 相近, 尽管 3 号较 1 号样品具有较低的 $\omega(H)$, 但因前者具有相分离结构, 故其门尼粘度较大。这表明相分离结构有利于门尼粘度的提高。④比较 3 和 6 号样品的数据可见, 门尼粘度随着 M_n 的增大而增大。

表 8 结构对 L-B-MVBR 门尼粘度的影响

项 目	样 品 编 号					
	1	2	3	4	5	6
$M_n \times 10^{-4}$	15	15	15	20	20	20
$\omega(H1, 2^-)/\%$	78	88	88	78	78	88
$\omega(1, 2^-)/\%$	58.7	45.9	57.0	36.6	54.8	52.7
$\omega(H)/\%$	72.8	48.0	61.7	41.7	67.3	56.4
相态	均相	分相	分相	分相	分相	分相
门尼粘度	63.3	59.0	69.5	64.5	130.9	94.2
δ/MPa	0.37	0.31	0.39	0.35	0.50	0.43

2.4 冷流性能

考察不同结构 MVBR 的冷流性能, 结果如表 9 和图 3 所示。由表 9 可见, L-MVBR 与 G 较小的 S-MVBR 存在一定程度的冷流现象, 而 L-B-MVBR 和 G 较大的 S-MVBR 冷流极小。这表明立构嵌段和支化结构均有

表 9 结构对 MVBR 冷流性能的影响

项 目	L-MVBR	L-B-MVBR	S-MVBR		
$M_n \times 10^{-4}$	20	20	10*	10*	10*
门尼粘度	17.2	20.7	10.7	17.3	17.2
$\omega(1, 2^-)/\%$	36.2	36.6	38.9	35.4	47.0
$G/\%$	—	—	38.9	—	50.7
$\Delta D_1/\text{mm}$	6.0	2.0	4.5	2.0	0.5
$\Delta D_2/\text{mm}$	8.5	3.5	6.0	2.5	0.5

注: *S-MVBR 的 M_B 。

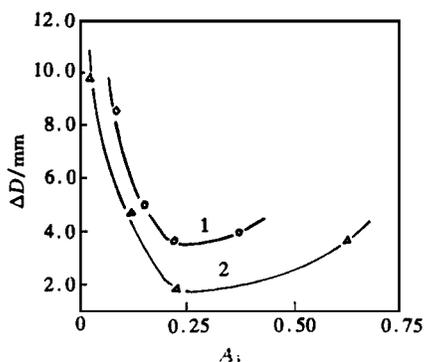


图 3 A_j 对 S-MVBR 冷流性能的影响

1— $A_i=1.4$; 2— $A_i=0.8$

利于改善生胶的冷流性能。另外,从图 3 还可以发现:当 A_j 约为 0.25 时,由于 G 达到最大值^[1~3],生胶的冷流性最小。此外,当 A_j 相同时,尽管 A_i 为 1.4 较 A_i 为 0.8 的样品具有更高的 ω (1, 2-),但因后者 G 较高^[1~3],故其冷流性较小。这表明支化度较 ω (1, 2-)对改善生胶冷流性能的作用更显著。

2.5 结晶性能

对不同结构 MVBR 的结晶性能进行研究,发现 L-MVBR 和 L-B-MVBR 均有微晶存在,而 S-MVBR 无结晶现象存在。尽管 L-MVBR 和 L-B-MVBR 有微晶存在,但数量极少,对橡胶制品的性能不会有显著的影响。

3 结论

(1)随着相对分子质量、乙烯基结构质量分数增大,生胶屈服强度、门尼粘度增大。

(2)星形支化结构有利于提高生胶的屈服强度、降低门尼粘度;S-MVBR 具有高屈服强度、低门尼粘度的特点。

(3)随着硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段质量分数的增大,L-B-MVBR 的屈服强度、门尼粘度均增大;相分离结构有利于提高生胶屈服强度、门尼粘度;相分离结构的 L-B-MVBR 具有高屈服强度、高门尼粘度的特点。

(4)星形支化结构、立构嵌段结构均有利于改善生胶的抗冷流性能,具有相分离结构的 L-B-MVBR 抗冷流性能最佳。

(5)L-MVBR 和 L-B-MVBR 有微晶存在,数量极少,S-MVBR 无结晶现象存在,对橡胶制品的性能无显著的影响。

参考文献

- 1 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
- 2 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
- 3 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
- 4 张延寿. 镍系顺丁生胶加工行为的表征. 合成橡胶工业, 1979(6): 481

收稿日期 1997-05-03

Study on Properties of Modified MVBR Part 1. Properties of Polymer

Li Yang

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Corporation 102549)

Liu Huiming and Gu Mingchu

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Abstract The properties of raw linear MVBR(L-MVBR), star-type MVBR(S-MVBR), linear 1, 4-1, 2-stereo-diblock MVBR(L-B-MVBR) and star-type 1, 4-1, 2-stereo-diblock MVBR(S-B-MVBR) were systematically investigated. It was found that S-MVBR featured high yield strength and high Mooney viscosity; the star branched structure and the stereo-block structure

were useful to improve cold flow resistance of unvulcanized rubber; the L-B-MVBR with separate phase structure possessed the best cold flow resistance.

Keywords BR, MVBR, polymer properties

进入 1996 年化工系统销售额和 利税总额百强企业的橡胶企业

化工部按 1996 年实现的销售额和利税总额分别排出了化工系统百强企业。进入销售额百强企业的橡胶企业有：上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司(352 005.2 万元, 第 4 名)、山东成山橡胶(集团)股份有限公司(140 589.8 万元, 第 12 名)、青岛第二橡胶厂(135 837.9 万元, 第 15 名)、桦林集团有限责任公司(131 505.2 万元, 第 17 名)、山东轮胎厂(123 366.9 万元, 第 18 名)、银川中策(长城)橡胶有限公司(119 408.8 万元, 第 20 名)、青岛双星集团公司(114 463.3 万元, 第 21 名)、东风轮胎集团公司(113 619.9 万元, 第 22 名)、杭州中策橡胶(股份)有限公司(113 601.0 万元, 第 23 名)、河南轮胎厂(104 074.2 万元, 第 28 名)、贵州轮胎股份有限公司(90 680.0 万元, 第 32 名)、辽宁轮胎厂(90 617.4 万元, 第 33 名)、广州珠江轮胎有限公司(69 936.2 万元, 第 46 名)、广西桂林南方橡胶(集团)公司(64 367.4 万元, 第 53 名)、安徽佳安轮胎有限公司(60 256.3 万元, 第 56 名)、北京轮胎厂(45 280.1 万元, 第 78 名)、江苏轮胎厂(44 758.5 万元, 第 82 名)和青岛第六橡胶厂(39 824.9 万元, 第 95 名)。

进入利税总额百强企业的橡胶企业有：上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司(58 883.7 万元, 第 2 名)、银川中策(长城)橡胶有限公司(25 901.6 万元, 第 6 名)、青岛第二橡胶厂(24 692.3 万元, 第 8 名)、山东成山橡胶(集团)股份有限公司(23 103.1 万元, 第 9 名)、山东轮胎厂(21 566.7 万元, 第 11 名)、河南轮胎厂(19 962.0 万元, 第 15 名)、桦林集团有限责任公司(19 736.7 万元, 第

16 名)、贵州轮胎股份有限公司(18 530.0 万元, 第 17 名)、辽宁轮胎厂(15 727.8 万元, 第 21 名)、广州珠江轮胎有限公司(15 178.4 万元, 第 22 名)、安徽佳安轮胎有限公司(10 726.3 万元, 第 36 名)、杭州中策橡胶(股份)有限公司(10 208.2 万元, 第 40 名)、东风轮胎集团公司(10 079.0 万元, 第 42 名)、青岛双星集团公司(9 556.3 万元, 第 46 名)、北京轮胎厂(5 950.7 万元, 第 73 名)、天津轮胎橡胶工业有限公司(5 385.2 万元, 第 78 名)、广西桂林南方橡胶(集团)公司(5 224.2 万元, 第 79 名)和厦门海燕实业总公司(4 522.6 万元, 第 92 名)。

(本刊讯)

1997 年 8 月橡胶行业主要产品产量

1997 年 8 月份橡胶行业主要产品产量(见表 1)增加的有轮胎(包括子午线轮胎)、自行车外胎和输送带, 其中增幅较大的是子午线轮胎(47.03%)和自行车外胎(15.47%)。其余产品均有不同程度的下降, 降幅较大的是手推车外胎(30.58%)和胶鞋(27.62%)。

表 1 1997 年 8 月橡胶行业主要产品产量

产品产量	本月产量	8 个月累计	
		产量	同比增长/%
轮胎外胎/万条	499.43	4 666.70	9.02
子午线轮胎	103.05	852.40	47.03
手推车外胎/万条	69.42	601.56	-30.58
自行车外胎/万条	1 309.12	8 961.24	15.47
摩托车外胎/万条	93.52	1 042.46	1.72
输送带/万 m ²	638	5 200	6.25
胶管/万标米	541	5 813	-8.61
胶鞋/万双	2 884	24 531	-27.62
炭黑/万吨	3.32	28.41	-2.39

(华 乡 供稿)