

改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的研究

III 流变性能

李 杨

(北京燕山石化公司研究院 102550)

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)的流变性能, 考察了不同加工条件对中乙烯基聚丁二烯(MVBR)生胶、混炼胶流变性能的影响, 结果发现 L-B-MVBR 混炼胶具有高剪切低粘度、低剪切高粘度的优异特性, S-MVBR 的流变性能综合评价最佳。

关键词 聚丁二烯, 中乙烯基聚丁二烯, 流变性能

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)的流变性能进行了较为系统的研究, 考察了不同加工条件对 MVBR 生胶、混炼胶流变性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

L-MVBR, S-MVBR, L-B-MVBR, S-B-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为偶联剂, 偶联效率(以 G 表示, 以下相同)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。

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 30 余篇。申请中国发明专利 9 项。

1.2 基本配方及混炼工艺

胶料基本配方: 生胶 100; HAF 50; 硬脂酸 2; 氧化锌 4; 防老剂 D 1; 硫黄 1.5; 促进剂 CZ 0.7。

混炼条件: 辊温 $(45 \pm 5)^\circ\text{C}$; 辊距 1~5 mm; 挡板距离 ≥ 220 mm; 薄通辊距 < 0.5 mm。

混炼工艺: 混炼操作按传统方法进行。

1.3 性能测试方法

(1) 生胶流变性能: 采用日本 Shimadzu AG-2000A 万能拉伸机, 测试条件: 长径比 $L/D=40$, 毛细管直径 $D=1$ mm。

(2) 混炼胶流变性能: 采用美国孟山都加工性能试验机, 测试条件: 长径比 $L/D=30$, 毛细管直径 $D=1$ mm。

2 结果与讨论

2.1 生胶的流变性能

2.1.1 L-MVBR 的流变性能

对数均相对分子质量为 150 000、不同 1, 2-结构质量分数[以 $\omega(1, 2-)$ 表示, 以下相同]的 L-MVBR 流变性能进行研究, 样品 L1 和 L2 的 $\omega(1, 2-)$ 分别为 0.410 和 0.577, 不

同剪切速率(γ_w)、温度时的流变性能如图 1 所示(仅以样品 L1 为例,样品 L2 趋势相同),并根据阿累尼乌斯方程:

$$\eta_a = A e^{-E_{\eta_a}/RT}$$

即 $\ln \eta_a = \ln A - (E_{\eta_a}/R) T^{-1}$

式中 A ——碰撞因子;

R ——常数, $R = 8.31 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 。

作 $\ln \eta_a - T^{-1}$ 关系图(如图 2 所示),并从图 2 直线斜率求得不同 γ_w 下的粘流活化能(E_{η_a}),结果如图 3 所示。由上述结果可见:

①随着 γ_w 的增大, η_a 逐渐减小。这表明 γ_w 增大使胶料的流动能力得到提高,有利于改善加工性能,而胶料停放时, γ_w 趋于 0,此时 η_a 最大,有利于提高抗冷流性能。②相同 γ_w 下,升高温度, η_a 降低,且在低 γ_w 下, η_a 对温度的变化较敏感,而在高 γ_w 下, η_a 对温度的变化敏感程度明显降低。 E_{η_a} 也可得到同样结果, γ_w 增大, E_{η_a} 降低。 E_{η_a} 是聚合物 η_a 对温度变化敏感性的直观反映, E_{η_a} 越大,表明聚合物对温度变化越敏感。

$\omega(1, 2-)$ 对流变性能的影响如图 3 和 4 所示,由图 3 和 4 可见,在相同温度下, $\omega(1, 2-)$ 增大, η_a 降低,随着 γ_w 的增大, $\omega(1, 2-)$ 对 η_a 的影响逐渐变小。这表明 $\omega(1, 2-)$ 的增大使高分子链刚性增大,不易缠结,处于较

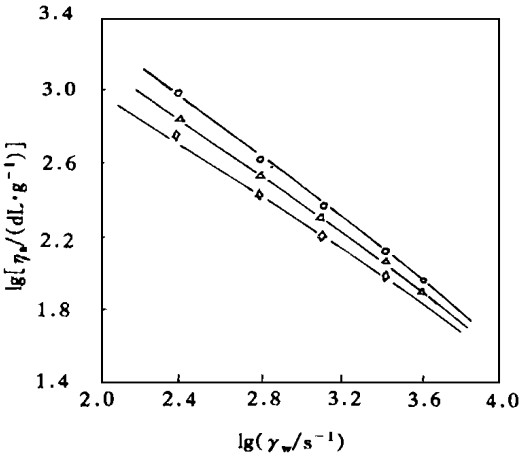


图 1 L-MVBR 生胶的流变性能
○—80 °C; △—90 °C; ◇—100 °C

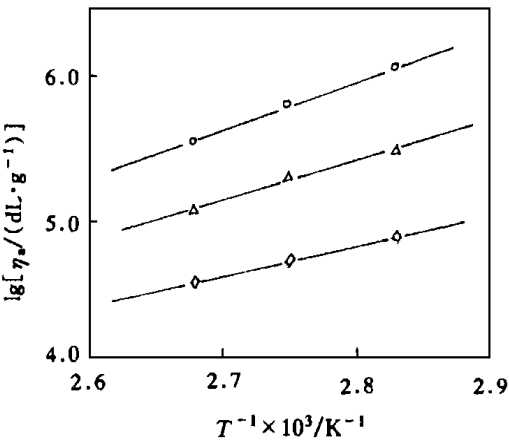


图 2 L-MVBR 的 $\ln \eta_a - T^{-1}$ 关系图
注同图 1

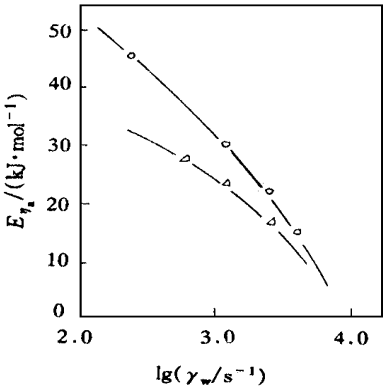


图 3 L-MVBR 生胶的 $E_{\eta_a} - \gamma_w$ 关系图
△—L1; ○—L2

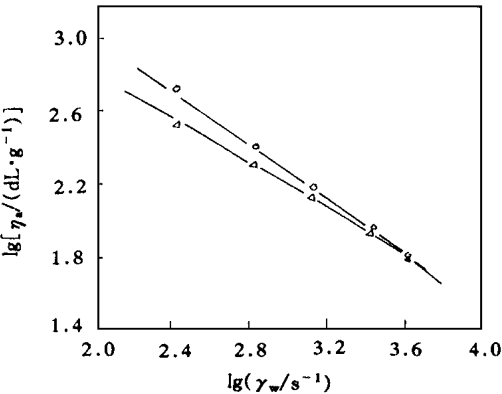


图 4 不同 $\omega(1, 2-)$ 的 L-MVBR 生胶流变性能
○—L1; △—L2. 测试温度为 100 °C

伸展状态,易于流动,有利于改善生胶的流动性能,导致 η_a 减小。

从图 3 还可以发现 L2 的曲线总是位于 L1 之上,表明 $\omega(1, 2-)$ 较高的 L-MVBR 具有较高的 $E\eta_a$, 且对温度的变化敏感程度增大, 即 $\omega(1, 2-)$ 较高的样品其 η_a 受温度的影响较大, 因此, 在加工 $\omega(1, 2-)$ 较高的 L-MVBR 时还要有严格控制加工温度。

2.1.2 S-MVBR

对 S-MVBR[样品 S1: 数均相对分子质量为 100 000, $\omega(1, 2-)$ 为 0.445, G 为 42.0%] 的流变性能进行研究, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, S-MVBR 与 L-MVBR 相似, η_a 随着 γ_w 和温度的升高而降低, 低 γ_w 时的 η_a 对温度的变化较高 γ_w 时更加敏感。

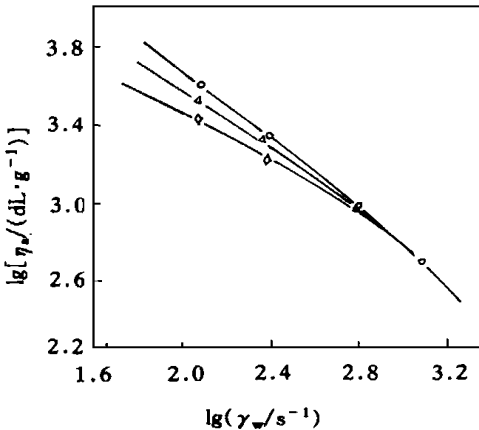


图 5 S-MVBR 生胶的流变性能
○—80 °C; △—100 °C; ◇—120 °C

G 对 S-MVBR 流变性能的影响如图 6 所示。样品 S2 和 S3 的数均相对分子质量为 120 000, $\omega(1, 2-)$ 分别为 0.404 和 0.503, G 分别为 38.0% 和 34.0%。由图 6 可见, 尽管 S3 较 S2 具有更大的 $\omega(1, 2-)$, 但 S2 因其具有更大的 G 而表现出更好的流动性能, 这说明增加支化结构有利于改善生胶的流动性能。

2.1.3 L-B-MVBR 的流变性能

样品 LB1 具有相分离结构, 数均相对分子质量为 150 000, $\omega(1, 2-)$ 为 0.570, 硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段质量分数[以 $\omega(H)$ 表示, 以下相同] 为 0.617, 硬段 1, 2-聚丁二烯嵌段中

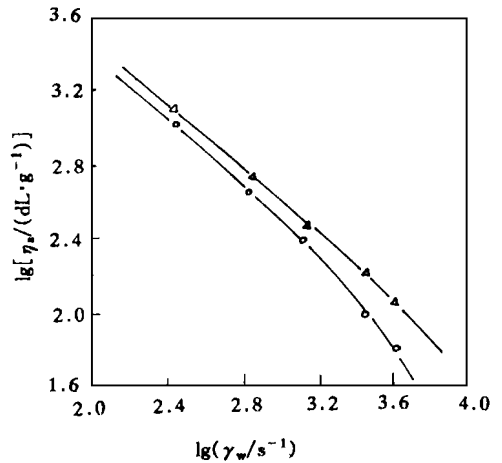


图 6 G 对 S-MVBR 生胶的流变性能的影响
○—S2; △—S3。测试温度为 100 °C

1, 2-结构的质量分数[以 $\omega(H1, 2-)$ 表示, 以下相同] 为 0.880。流变试验结果发现 L-B-MVBR 的流变性能与 S-MVBR 和 L-MVBR 相似(如图 7 所示), η_a 随着 γ_w 和温度的升高而降低, 不同之处在于不同温度下 η_a - γ_w 的关系曲线几乎是平行的, 这表明在很宽的温度范围内 η_a 对温度的变化均很敏感, 因此在加工 L-B-MVBR 时控制准确的温度是非常必要的。计算不同 γ_w 下的 $E\eta_a$, 结果如图 8 所示。与图 3 相比两者有明显的不同, γ_w 对 L-B-MVBR 的 $E\eta_a$ 影响明显减小。

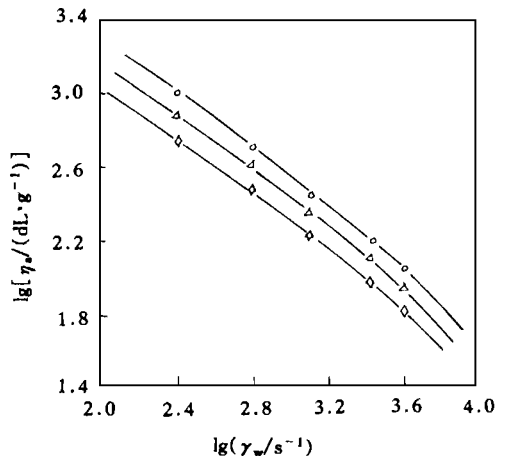


图 7 L-B-MVBR 生胶的流变性能
○—80 °C; △—90 °C; ◇—100 °C

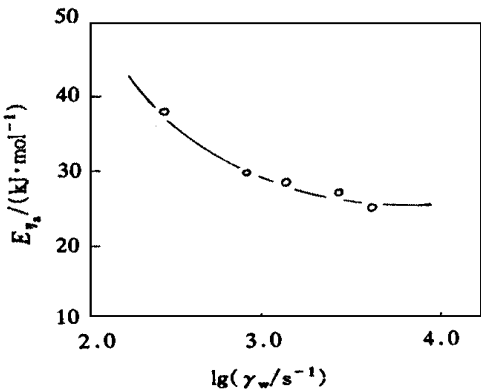


图 8 L-B-MVBR 生胶的 $E_a-\gamma_w$ 关系图

以样品 LB2[均相结构, $\omega(H)$ 为 0.728, $\omega(H1, 2-)$ 为 0.780, 数均相对分子质量及 $\omega(1, 2-)$ 与样品 LB1 相当] 与样品 LB1 对比, 考察微观相分离结构对流变性能的影响(如图 9 所示)。由图 9 可见, 在 γ_w 相同时, LB2 的 η_a 总是较 LB1 小, 流动性能更好, 这表明微观相分离结构的存在使 η_a 增大, 不利于加工。这主要是由于具有微观相分离结构的 L-B-MVBR 因物理交联作用使高分子链运动时受到的束缚加大。

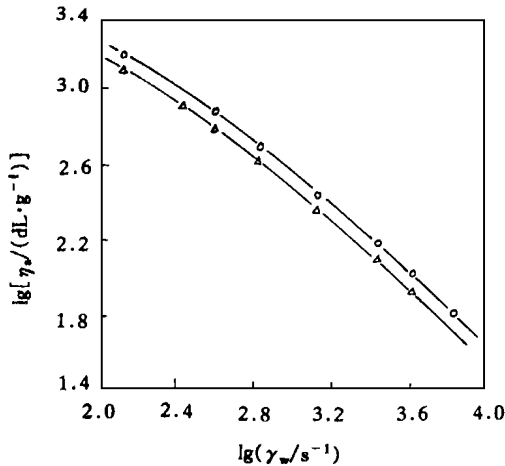


图 9 L-B-MVBR 生胶的相态对流变性能的影响
○—LB1; △—LB2。测试温度为 80 ℃

2.1.4 MVBR 流变性能的比较

比较 3 种不同类型 MVBR 的流变性能, 其结构参数如表 1 所示, 结果如图 10 所示。由图 10 可见, 当 γ_w 趋近于 0 时, η_a 由大到

小的顺序为 S-MVBR, L-B-MVBR, L-MVBR, 如前所述, 这反映其抗冷流能力的强弱顺序为 S-MVBR, L-B-MVBR, L-MVBR。虽然 S-MVBR 的 $\omega(1, 2-)$ 较低, 但由于偶联支化结构的存在, 因此其抗冷流能力最强; L-MVBR 与 L-B-MVBR 的 $\omega(1, 2-)$ 近乎相同, 但由于 L-B-MVBR 为立构嵌段结构、硬段中具有较大的 $\omega(1, 2-)$ 并具有微观相分离结构, 因此其抗冷流能力比 L-MVBR 要强。随 γ_w 的增大, S-MVBR 的 η_a 下降幅度最大, 表明该胶种贮存时(低 γ_w)不易冷流, 加工时(高 γ_w)易于流动。虽然 L-B-MVBR 抗冷流能力较 L-MVBR 强, 但在高 γ_w 时其 η_a 亦较大, 表明其加工时流动性较 L-MVBR 差。

表 1 MVBR 的结构参数			
项 目	L-MVBR	S-MVBR	L-B-MVBR
M_n	150 000	70 000 *	150 000
$\omega(1, 2-)$	0.577	0.487	0.570
$\omega(H)$	—	—	0.617
$\omega(H1, 2-)$	—	—	0.880
$G/\%$	—	60.2	—

注: * 偶联前基础数均相对分子质量。

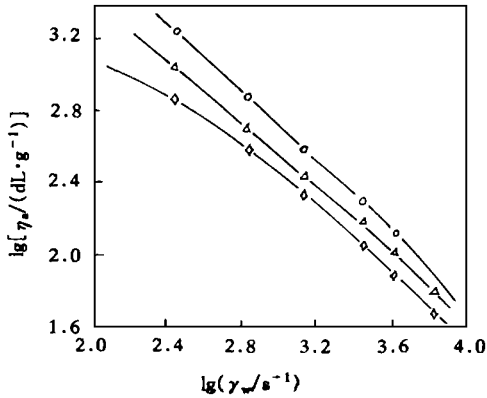


图 10 不同类型 MVBR 生胶的流变性能
○—S-MVBR; △—L-B-MVBR; ◇—L-MVBR
测试温度为 80 ℃

2.2 混炼胶的流变性能

考察不同类型 MVBR 混炼胶的流变性能, 结构参数如表 2 所示, 同时求得 γ_w 为

200 和 400 s⁻¹时的 E_{η_a} , 流变曲线如图 11 所示。

由图 11 可见, 随 γ_w 的增大, L-B-MVBR 的 η_a 下降幅度最大, S-MVBR 次之, L-MVBR 最小。L-B-MVBR 在 γ_w 趋于 0 时有较大的 η_a , 表明该胶半成品将具有很好的挺性, 不易变形; 在 γ_w 较高时又具有较小的 η_a , 表明该胶在加工时易于流动, 易于加工, 节省动力。这种低剪高粘、高剪低粘的现象是 L-B-MVBR 流变性能的显著特征。

与生胶不同, L-B-MVBR 混炼胶在高 γ_w

时其 η_a 对温度的变化敏感性较小 (图 12 所示), 这主要是由于生胶具有微观相分离结构, 存在物理交联作用, 导致大分子链刚性较大, 热塑性较强, η_a 对温度的变化很敏感; 当在开炼机上混炼后, 这种物理交联作用受到破坏, 热塑性降低, 导致 η_a 对温度的变化敏感性变小。

表 2 混炼胶的流变性能

项 目	L- MVBR	S- MVBR	L-B- MVBR	L-B- MVBR
M_n	200 000	100 000 ¹⁾	200 000	200 000
混炼胶门尼粘度 ²⁾	42.7	42.4	126.1	120.3
$\omega(1, 2-)$	0.362	0.470	0.376	0.366
$\omega(H1, 2-)$	—	—	0.780	0.780
$G/\%$	—	50.7	—	—
$E_{\eta_a}/(kJ \cdot mol^{-1})$				
200 s ⁻¹	14.55	13.86	10.39	16.16
400 s ⁻¹	6.39	11.87	4.16	5.94

注: 1) 为偶联前基础数均相对分子质量; 2) ML(1+4) 100 ℃。

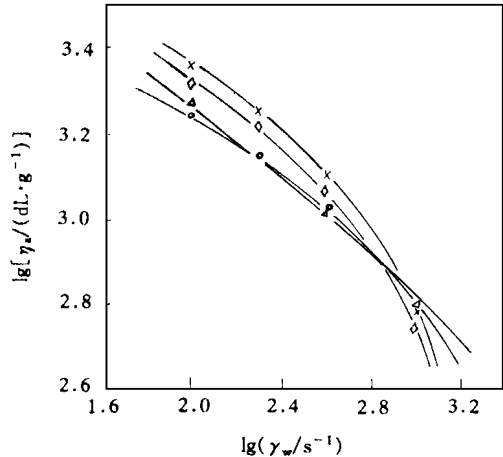


图 11 不同类型 MVBR 混炼胶的流变性能
○—L-MVBR; △—S-MVBR; ◇、×—L-B-MVBR
测试温度为 130 ℃

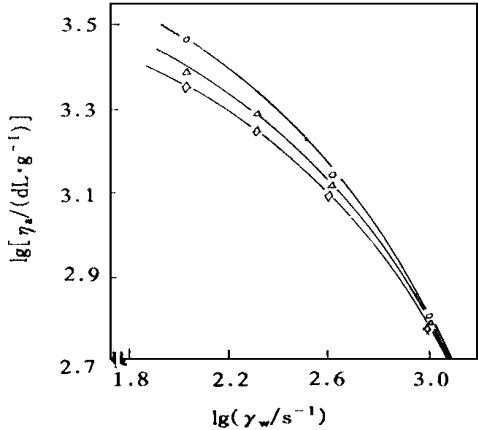


图 12 L-B-MVBR 生胶的流变性能
○—110 ℃; △—120 ℃; ◇—130 ℃

考察各种胶在不同 γ_w 和温度下的挤出膨胀率 B 、松弛应力 $\hat{q}$ 、应力松弛时间 τ , 结果如表 3 所示。从表 3 可见, 随着 γ_w 的增大、温度的降低, B 有所增大; 随着温度的升高, $\hat{q}$ 和 τ 均有所减小。几种胶比较而言, L-B-MVBR 的 B 较大, S-MVBR 的 $\hat{q}$ 较大, τ 则 L-B-MVBR 最大, L-MVBR 次之, S-MVBR 最小。

另外, 对于参数、结构相近的 S-MVBR 和 S-B-MVBR 的流变性能进行比较, 发现两种 MVBR 的流变曲线几乎平行, 表明两类胶种的流变性能非常相近。

3 结论

- (1) L-MVBR 的 η_a 随着 $\omega(1, 2-)$ 的增大而降低。
- (2) S-MVBR 的星形支化结构有利于改

表 3 不同 MVBR 混炼胶的挤出膨胀性能

项 目	温度/℃	不同 γ_w 下的 $B/\%$				$B/\%$	τ/s	$\bar{Q}_c/\text{Pa}$
		100 s^{-1}	200 s^{-1}	300 s^{-1}	400 s^{-1}			
L-MVBR	110	11.4	11.8	11.7	—	11.6	8.0	1.034
	120	9.1	10.9	12.4	12.0	11.1	7.4	1.018
	130	8.9	10.9	11.1	12.0	10.7	6.2	0.977
S-MVBR	110	8.9	10.9	12.6	14.5	11.7	6.8	1.281
	120	7.9	—	10.1	13.9	10.6	6.0	1.235
	130	6.2	6.9	9.1	14.1	9.1	5.8	1.210
L-B-MVBR	110	—	12.5	14.6	16.6	14.3	7.7	1.197
	120	8.4	9.4	11.8	12.3	10.5	7.2	1.176
	130	6.2	9.1	9.5	12.6	9.4	6.0	1.162
L-B-MVBR	110	16.0	15.4	15.9	14.5	15.4	11.0	1.168
	120	14.3	12.3	—	14.6	13.7	9.3	1.115
	130	—	10.8	13.3	15.3	13.1	8.6	1.106

善生胶的流动性能, 其综合流动性能最佳。

(3)L-B-M VBR 混炼胶具有显著的低剪高粘、高剪低粘特征。

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

收稿日期 1997-05-20

Study on Properties of Modified MVBR
Part 3. Rheological Properties

Li Yang

(Beijing Yanshan Petrochemical Co. 102550)

Liu Huiming and Gu Mingchu

(Dalian University of Science and Technology 116002)

Abstract The rheological properties of L-MVBR, S-MVBR, L-B-MVBR and S-B-MVBR were systematically studied and the influence of various processing conditions on the rheological properties of MVBR and MVBR based mix was investigated. The results showed that L-B-MVBR featured low viscosity at high shearing and high viscosity at low shearing; S-M VBR gave the best overall rheological properties.

Keywords BR, MVBR, rheological properties

启事 第十届全国轮胎技术研讨会定于 1998 年 9 月 10~15 日在张家界召开。会议征文启事已刊登在本刊 1997 年第 11, 12 期和 1998 年第 1 期及本期广告页, 敬请读者关注。

《橡胶工业》编辑部