

对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的性能研究

李 杨¹, 徐宏德¹, 洪定一¹, 顾明初², 王玉荣², 王 钧²

(1. 中国石化北京燕山石油化工有限公司 研究院, 北京 102500; 2 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 采用以双卤代烷烃取代型双锂齐聚物为引发剂、环己烷为溶剂、丁二烯(B)、苯乙烯(S)单体一次加入的方法, 合成了对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物 $S-(S/B)-B-(B/S)-S$, 并对其性能进行了研究。结果表明, 对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物具有明显的海岛两相结构, 嵌段共聚物存在两个玻璃化温度; 随着单体配比(质量比)S/B的增大, 嵌段共聚物的各项物理性能变化趋势不明显。

关键词: 丁二烯; 苯乙烯; 双锂引发剂; 嵌段共聚物; 动态性能; 力学性能

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)03-0138-04

丁二烯(B)/苯乙烯(S)三嵌段共聚物 SBS 是一种已得到广泛应用的热塑性弹性体, 通常采用单锂为引发剂、三步加入单体或双锂为引发剂、两步加入单体的方式制备。

目前, 我国已采用北京燕山石油化工有限公司研究院开发的成套技术在巴陵石化岳阳石油化工总厂和北京燕山石油化工有限公司建成了两套万吨级生产装置, 产品已投放市场。以单锂为引发剂、丁二烯和苯乙烯单体采用一次加入的方式合成单端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的工作国内外已有报道, 但以双锂为引发剂、丁二烯和苯乙烯单体采用一次加入的方式制备对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物尚无详尽报道。

本工作采用以双卤代烷烃取代型双锂齐聚物为引发剂、环己烷为溶剂、丁二烯和苯乙烯单体一次加入的方法, 合成了对称型双端过渡态(tapered)丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物 $S-(S/B)-B-(B/S)-S$, 并对其动态力学性能进行了研究。

1 实验

1.1 原材料及试样制备

原材料及试样制备方法参见文献[1]。

作者简介: 李杨(1964-), 男, 吉林市人, 北京燕山石油化工有限公司研究院教授级高级工程师, 博士, 从事合成树脂和合成橡胶的工业开发工作。

1.2 仪器与设备

凝胶渗透色谱仪(GPC), Maxims 820 型, 美国 Waters 公司产品; 红外光谱仪(IR), FTIR-8201 型, 溶剂二硫化碳, 日本岛津公司产品; 差示量热仪(DSC), TA2910M 型, 美国杜邦公司产品; 万能材料试验机, INSTRON 1175 型, 英国 INSTRON 公司产品; 透射电子显微镜(TEM), H-800 型, 日本日立公司产品; 动态粘弹谱仪(DMA), DMTA IV型, 美国 RHEOLOGY 公司产品。

2 结果与讨论

2.1 动态力学性能

在不同的条件下合成了一组对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物, 样品结构数据见表1。样品 921, 932 和 941 的粘弹谱全谱图[储存模量(E')、损耗模量(E'')和损耗因子($\tan \delta$)与温度(θ)的关系曲线]如图 1~3 所示, 样品 921, 922, 931, 932 和 941 的 $E'-\theta$ 及 $\tan \delta-\theta$ 关系曲线如图 4 和 5 所示。

由图 1~5 可见, 对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物存在两个玻璃化温度(T_g), 没有发现过渡态嵌段共聚物的 T_g , 在本试验范围内, 随着苯乙烯/丁二烯单体配比(S/B)的减小, 反映在 E' 上; 聚丁二烯嵌段的玻璃化转变平台增

表 1 不同样品的结构分析及物理性能测试结果

项 目	样品编号									
	921	922	931	932	941	942	8282	8262	1401	4402
S/B	30/ 70	35/ 65	40/ 60	45/ 55	50/ 50	35/ 65	40/ 60	45/ 55	40/ 60	40/ 60
苯乙烯质量分数×10 ²	33. 39	37. 38	42. 67	49. 52	53. 68	39. 13	42. 83	47. 06	36. 29	36. 42
数均相对分子质量×10 ⁻⁴	21. 79	24. 65	20. 18	23. 15	21. 67	14. 94	18. 32	16. 91	8. 37	13. 6
峰值数均相对分子质量×10 ⁻⁴	23. 70	26. 42	22. 11	26. 16	24. 72	15. 72	19. 70	18. 86	—	—
重均相对分子质量×10 ⁻⁴	27. 66	32. 09	26. 04	29. 61	27. 67	20. 38	24. 23	22. 55	10. 30	15. 1
相对分子质量分布	1. 27	1. 30	1. 29	1. 28	1. 28	1. 36	1. 32	1. 33	1. 23	1. 11
拉伸强度/ MPa	156	172	150	189	157	144	172	172	251	234
100%定伸应力/ MPa	33	46	26	39	45	22	28	32	34	35
扯断伸长率/ %	796	728	876	724	716	948	836	832	700	740
扯断永久变形/ %	54	68	46	36	66	42	38	52	28	24
回弹值/ %	48	46	37	37	34	37	36	32	43	45
邵尔 A 型硬度/ 度	86	94	81	88	95	80	82	92	93	92
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 349	0. 360	0. 426	0. 290	0. 150	0. 177	0. 322	0. 394	0. 100	0. 144
	0. 372	0. 380	0. 446	0. 302	0. 166	0. 184	0. 336	0. 410	0. 104	0. 151
密度/ (Mg·m ⁻³)	0. 94	0. 95	0. 96	0. 96	0. 90	0. 96	0. 96	0. 96	0. 96	0. 95
透光率/ %	67. 5	67. 5	65. 0	77. 9	81. 0	77. 5	75. 4	77. 4	83. 1	73. 7
T _g / °C	- 70/ 108	- 58/ 116	- 70/ 114	- 61/ 108	- 58/ 111	- 62/ 100	- 62/ 105	- 65/ 102	- 77/ 112	- 79/ 107

注: 1401 和 4402 为市售商品, 1401 为线形胶, 4402 为星形胶。

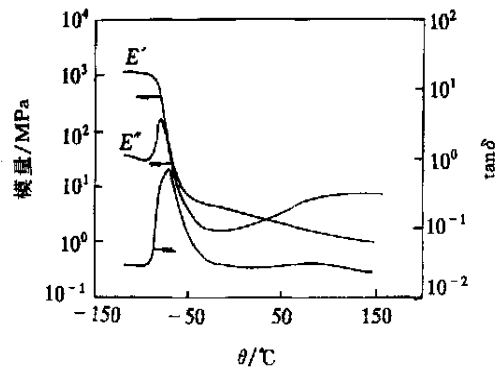


图 1 样品 921 的粘弹谱全谱图

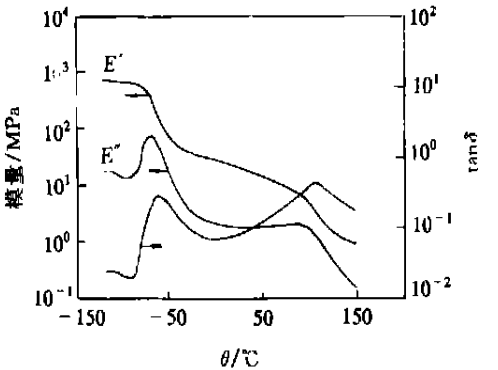


图 2 样品 932 的粘弹谱全谱图

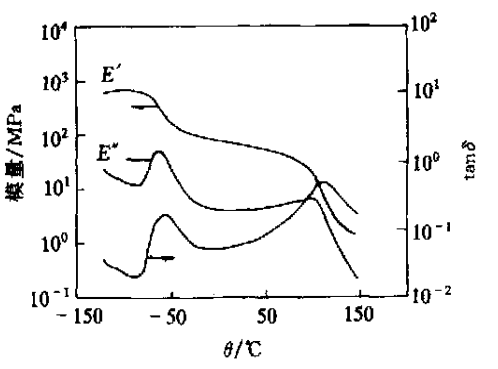


图 3 样品 941 的粘弹谱全谱图

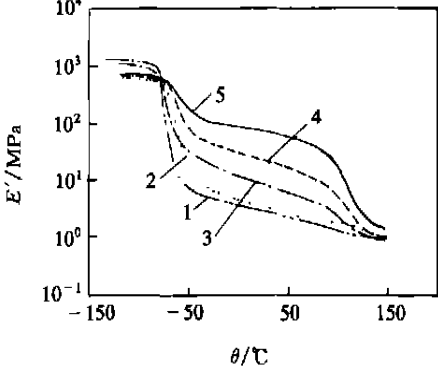
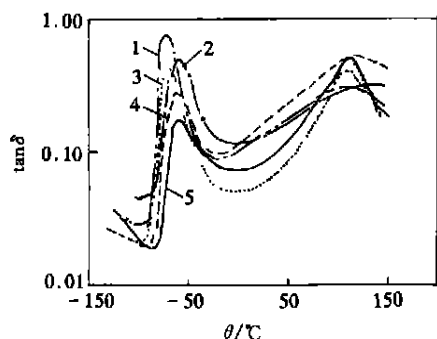


图 4 样品的 E'-θ 关系曲线

1—921; 2—922; 3—931; 4—932; 5—941

图5 样品的 $\tan \delta$ - θ 关系曲线

注同图4

高、陡度增大,而聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变平台变矮、陡度减缓,直至消失;反映在 $\tan \delta$ 上:聚丁二烯嵌段的玻璃化转变峰增高、峰形变窄,而聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变峰变低、峰形变宽,直至难以辨认。当 S/B(质量比)为 30/70(样品 921)时,由于丁二烯用量较大、苯乙烯用量较小,过渡段较短,聚丁二烯嵌段 E' - θ 曲线玻璃化转变平台高且陡、 $\tan \delta$ - θ 曲线玻璃化转变峰高且窄,而聚苯乙烯嵌段 E' - θ 曲线玻璃化转变平台近乎消失、 $\tan \delta$ - θ 曲线玻璃化转变峰也难以辨认。表明尽管苯乙烯用量较小,但由于过渡段的形成,纯苯乙烯嵌段极短,因此该段 T_g 难以检测;当 S/B(质量比)为 50/50(样品 941)时,由于丁二烯、苯乙烯用量相当,过渡段较长,聚丁二烯嵌段和聚苯乙烯嵌段均呈现 E' - θ 曲线玻璃化转变平台低且缓、 $\tan \delta$ - θ 曲线玻璃化转变峰低且宽;S/B(质量比)为 40/60(样品 931)的动态力学行为介于以上两者之间。

采用透射电子显微镜对嵌段共聚物样品的形态结构进行研究,结果如图 6 所示。由图 6 可见,对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物呈现明显的海岛结构(白区为海、黑区为岛),表现出两相共聚物的特征。

2.2 物理性能

对不同 S/B、不同相对分子质量对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的物理性能进行了研究,结果见表 1。

由表 1 可见:①随苯乙烯用量的增大,嵌段共聚物的各项物理性能变化趋势不明显;②对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物存在两个 T_g ,聚丁二烯嵌段在 $-70 \sim -58$ °C 范围内,与纯

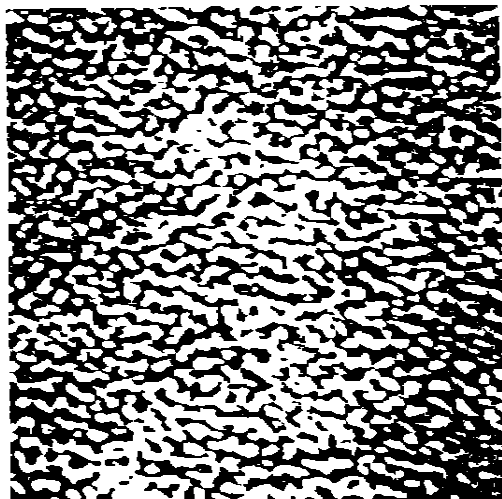


图6 样品 8262 的透射电子显微镜照片

S/B(质量比)为 45/55, 数均相对分子质量 16.91 万

三嵌段 SBS 相比,此段的 T_g 均高于纯 SBS,这主要是由于过渡段的影响;聚苯乙烯嵌段的 T_g 在 $100 \sim 116$ °C 范围内,与纯 SBS 相当;③与纯 SBS 相比,对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物具有更佳的扯断伸长率;④对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的回弹性、扯断永久变形、透光率与纯 SBS 相近;⑤纯 SBS 的磨损性能优于对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物,这主要是由于后者存在具有一定长度的过渡段,而该段呈现橡胶特性造成的;⑥由于对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物含有过渡段,导致其强度性能低于纯 SBS。

3 结论

(1) 对对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的结构研究表明,嵌段共聚物具有明显的海岛两相结构,存在两个 T_g ,没有发现过渡态嵌段共聚物的 T_g ;随着 S/B(质量比)的减小,反映在 E' 上:聚丁二烯嵌段的玻璃化转变平台增高、陡度增大,而聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变平台变矮、陡度减缓,直至消失;反映在 $\tan \delta$ 上:聚丁二烯嵌段的玻璃化转变峰增高、峰形变窄,而聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变峰变低、峰形变宽,直至难以辨认。

(2) 对对称型双端过渡态丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的物理性能研究表明,随着 S/B(质量比)的增大,嵌段共聚物的各项物理性能变化趋势不明显。因双端过渡态嵌段的存在,共聚物具有较

佳的扯断伸长率, 可与拉伸强度达到较佳平衡。

乙烯嵌段共聚物的研制. I. 共聚合反应动力学研究[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 7(3): 1.

参考文献:

收稿日期: 2001-09-28

[1] 李 杨, 王 钧, 洪定一, 等. 对称型双端过渡态丁二烯/苯

Study on properties of symmetrical two-end tapered butadiene/ styrene block copolymer

LI Yang¹, XU Hong-de¹, HONG Ding-yi¹, GU Ming-chu², WANG Yu-rong², WANG Jun²

(1. Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., Beijing 102500, China; 2. Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The mechanical properties of the symmetrical two-end tapered butadiene/styrene block copolymer initiated by the dilithium initiator were investigated. The results showed that the copolymer possessed remarkable sea-island two-phase structure and two glass transition temperatures; and with the increase of S/B ratio, the physical properties of copolymer changed randomly.

Keywords: butadiene; styrene; dilithium initiator; block copolymer; dynamic properties; mechanical properties

《橡胶工业》荣获“双奖期刊”进入“中国期刊方阵”

根据科学技术部国科发财字[2001]340号文和中华人民共和国新闻出版署新出报刊[2001]1682号文, 批准全国1518种期刊进入“中国期刊方阵”, 其中: 高知名度、高学术水平的“双高”期刊65种; 获国家期刊奖、国家期刊奖提名奖的“双奖”期刊107种; 百种重点社科期刊、百种重点科技期刊的“双百”期刊192种; 社会效益、经济效益好的“双效”期刊1154种。凡进入“中国期刊方阵”的期刊, 一律在期刊封面印制入选“中国期刊方阵”的统一标识。

获“双奖”的107种期刊中, 科技期刊有58种, 全国化工类期刊只有《现代化工》和《橡胶工业》获此殊荣。在此我们谨向多年来一直关心、支持和爱护《橡胶工业》的橡胶行业各级领导、科技工作者、广大员工, 特别是我们亲爱的读者、作者、编委和通讯员表示最衷心的感谢! 我们愿和你们一起以获“双奖”为契机, 为把《橡胶工业》办成国内一流、世界闻名的期刊做出更大贡献。

《橡胶工业》编辑部