

乙丙橡胶的分子链结构及其加工性质*

王克强 刘炯芹 李 素 张世玉 徐 佳 罗广荣 王晓宏

(北京化工研究院, 北京)

摘 要

研究了乙丙橡胶的组成、分子量、分子量分布、单体序列分布及组成和

$$[\text{-(CH}_2\text{)}_n \geq 5]/[\text{-(CH}_2\text{)}_n = 3]$$

值分别随分子量之分布等对其特性粘数、门尼粘度、断裂强度、包辊性和动态力学性质等方面的影响,并对微观结构的特征作了初步探讨。

关键词 乙丙橡胶、结构、性能

适当改变催化剂体系和工艺条件,可将乙烯和丙烯共聚成从具有塑料性质到弹性体性质的乙丙共聚物。无规共聚的乙丙共聚物,其结晶度随着丙烯含量(C_3 -含量)的增加而减少, C_3 -含量达约 35mol% 时结晶完全消失^[1],成为无定形的橡胶(EPR)。除组成外,分子量分布和其它微观结构是影响性能的重要因素。所以分析研究分子链结构及其表征方式,弄清它们与性能间的关联,有助于控制生产不同品种的 EPR 的质量。本文对此进行了初步研究。

实 验 部 分

1. 试样

以 $\text{VOCl}_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 为催化体系合成的 EPR。窄分布样品是由柱上淋洗分级法制备的^[2]。

2. GPC 测定

采用 Waters 的 GPC-200 型,以邻二氯苯(ODCB)为溶剂在 135℃ 下测试,流速为 1ml/min。

3. 红外分析

采用 SP-200 型红外分光光度计分析组成^[3];且以光学补偿法^[4]分别测定 19.3 μ 和 13.7 μ 的吸收强度,前者代表 $\text{-(CH}_2\text{)}_n \geq 5$,后者代表 $\text{-(CH}_2\text{)}_n = 3$ 。以二者的浓度比

$$[\text{-(CH}_2\text{)}_n \geq 5]/[\text{-(CH}_2\text{)}_n = 3]$$

对分子量作图,来研究它们的关系。

4. ^{13}C -NMR 测定序列分布

采用 WH-90PFT NMR 仪,22.63 MHz 质子宽带去偶,谱宽 2400Hz,脉宽 7 μ s (约

* 1985 年 10 月 8 日收到。

30°) 取数时间 1.7 秒。探头温度 50℃, 试样溶于 CCl_4 中, 浓度约为 0.1g/ml^[9]。

5. 粘弹谱测定

以日本岩本制作所粘弹谱仪 N-VES, 在频率 3.3Hz 和升温速度 2℃/min 下测试。

6. 包辊性的评价方法

使用 15.24 cm 开式辊筒, 辊距 1.5—2 mm, 幅宽 30 cm, 在 50℃ 下加入一定量的 EPR, 比较生胶包辊性和混入碳黑所需的时间, 并结合表面光滑程度和收缩性大小来进行综合评价。从而定出优、良、中、劣四个等级, 作为包辊性的标准。

结 果 和 讨 论

1. 特性粘数 $[\eta]$ 和门尼粘度 ML_{1+4}^{100}

Moraglio^[6] 以四氢萘为溶剂, 于 135℃ 得到 Mark-Houwink 参数 $\alpha = 0.74$, k 是组

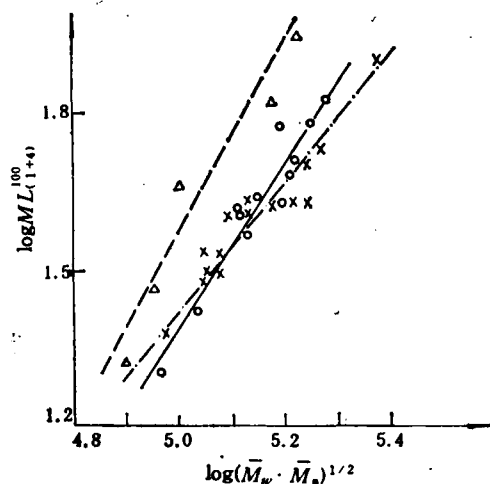


图 1 门尼值与重均和数均分子量的几何平均值的关系

—— Δ — C_3 -27.1mol%; — $\circ$ — C_3 -36.5mol%;
— $\times$ — C_3 -44.2mol%.

成的函数。即 $[\eta]$ 同时与分子量和组成有关。经研究我们得出与之相同的结论^[7]。但文献上仍有些作者用 $[\eta]$ 值作为分子量 (MW) 的表征。我们认为是不妥当的。为了研究 EPR 的 MW 和分子量分布 (MWD) 与性能间的关系, 在用 GPC 测 MWD 时采用自己订定的经验式^[7]:

$$\log k = \log (3.755 - 4.65C_3)$$

$$- 5.75\alpha(\text{ODCB}, 135^\circ\text{C})$$

式中, C_3 为丙烯摩尔分数, M 为分子量, α 在 0.73—0.755 内可取任一数值。

至于门尼粘度, 它是经验控制合成橡胶聚合反应的参数之一。但早先工作已发现, 门尼粘度难以预言某些橡胶的加工行为^[8,9]。我们的工作已表明, 组成、MW 和

MWD 各不相同的 EPR 却可有相同的门尼值, 从而包辊性也差异甚大, 如表 1 所示。若门尼值的对数对于重均和数均分子量的几何平均值的对数作图, 则基本上呈线性关系(图

表 1 门尼值和 $\Delta ML_{1+4}^{100}(0.5-1.5)$ 同包辊性之关联

编 号	ML_{1+4}^{100}	$\Delta ML_{1+4}^{100}(0.5-1.5)$	C_3 -(mol%)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	包辊性
S-80-03	45	23.5	33.1	23.9	2.30	劣
S-81-15	43	20.5	42.7	18	1.79	中
S-80-01(3)	42	13.5	34.2	27.8	2.81	中
S-81-02(10)	42	10	44.4	25.2	2.42	优
S-81-02(44)	42	9.5	43.7	25.9	2.19	优
S-80-19	42	8	39	18.6	2.05	优
S-81-16 (过)	44	—	44.4	17.6	1.88	良

* $\Delta ML_{1+4}^{100}(0.5-1.5)$ 表示生胶在门尼机的转盘上预热, 3min 后, 在 100℃ 下测定 0.5min 与 15min 力矩之差值。

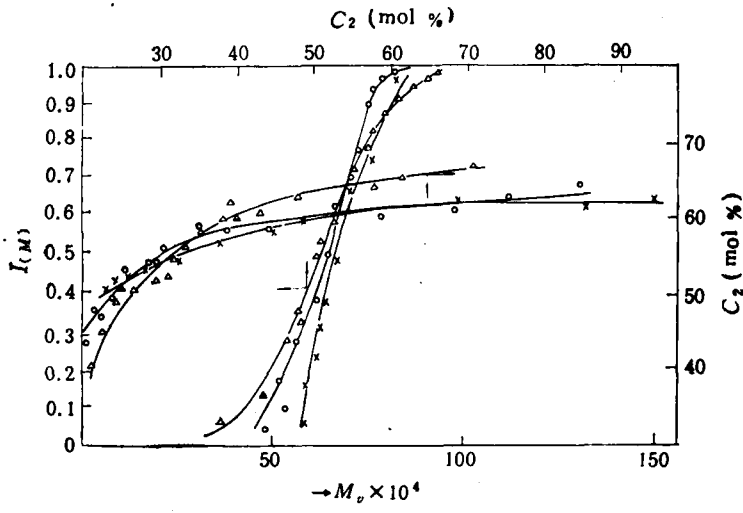


图2 组成分布

— Δ — δ -80-05; — $\circ$ — δ -80-10(63); — $\times$ — 79-2K-53.

1); 即是说,就 EPR 而言,门尼值与 MWD 和组成均有联系;因而它与包辊性之间也就不存在单调的关系。但由表 1 可看出, $\Delta ML_3^{100}(0.5-1.5)$ 值与包辊性之间却有一定的关联性。一般说来, ΔML 值低则包辊性较好。

2. 包辊性和断裂强度

塑炼或混炼是橡胶加工中的必要过程。为了获得较好的包辊性,生胶应具有卷附性、

表 2 分子量和组成对包辊性与强度之影响

编 号	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$C_2 \text{ (mol \%)}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	包辊性	断裂强度 ($\text{Pa} \times 10^{-4}$)
S-80-02	16.6	33	2.60	优	18.93
S-80-07	19.2	35.9	2.05	优	20.59
M-80-10(1)	19.8	37	2.14	良	—
S-80-03	23.9	33.1	2.30	劣	26.58
S-80-12	25.9	34.2	2.54	中	36.68
S-81-02(44)	25.9	43.7	2.19	优	—
S-79-01	23.8	44.6	2.25	优	—

* 测试条件: 室温、拉伸速度为 500mm/min.

表 3 组成对包辊性和强度的影响

编 号	$C_2 \text{ -mol \%}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\log(\bar{M}_w / \bar{M}_n)^{1/2}$	断裂强度 ($\text{Pa} \times 10^{-4}$)	包辊性
S-80-20	34.2	31.4	5.25	36.77	中
S-80-05	39	30.1	5.22	35.79	优
S-80-17	40.7	28.9	5.26	32.95	良
S-80-18	41.7	31.5	5.24	32.26	优
S-79-15	48.3	30.8	5.28	28.34	中

较大的断裂伸长和一定强度(胶片在辊筒上不易产生裂口)。而这些又与组成、MW、MWD 和微观结构有关。由表 2 可见,在 C_3 -含量平均约 34.6mol%、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值约 2.30 场合,重均分子量 $\bar{M}_w < 20 \times 10^4$ 时包辊性良好,随 $\bar{M}_w$ 谱加,当 $\bar{M}_w$ 约 $24-26 \times 10^4$ 时包辊性变劣;同时 $\bar{M}_w$ 仍为 $24-26 \times 10^4$,可是当 C_3 -含量提高到约 44 mol% 时,则包辊性又转为良好。但由于表 3 知, C_3 -含量量高或低也得不到良好的包辊性。再由表 2 和表 3 可知,断裂强度随 $\bar{M}_w$ 增加而提高,随 C_3 -含量增加而降低。这说明组成和 MW 对包辊性和断裂强度的贡献是互为制约的。

实验结果表明,组成和 $\bar{M}_w$ 相近时,MWD 过窄或过宽对包辊性均有不利影响。因分布窄的,一般断裂伸长小^[10],但 MW 相同而分布宽时则有大分子拖尾,故这两种情况均难以加工。

3. 微观结构和动态力学性质及其它

实验结果表明,组成、MW 和 MWD 虽是影响性能的主要因素,其间有一定的规律性,但有时会有异常现象,甚至组成、MW 和 MWD 均相近的 EPR,在性能上却有较大的差别,故进而研究其微观结构。为了研究 EPR 的组成、序列和 MW 等对动态力学性质和包辊性的影响,我们对 EPR 进行分级。其微观结构见图 2、3。从图 2 可见,各试样的 C_2 -含量随 MW 而递增,其中组成和 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值基本一致,而 $\bar{M}_w$ 略有差异的 S-80-05 和 S-80-10(63)之 C_2 -含量分布有较大的差别,而组成虽相近但 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 差异甚大的 S-80-10(63)和 79-2K-53 的 C_2 -分布差别较小。结合 C_2 -累积分布来看,组成的多分散性次序是, S-80-05 $\gg$ S-80-10(63) $>$ 79-2K-53。由图 3 可知, $[\langle CH_2 \rangle_{n=5}]/[\langle CH_2 \rangle_{n=3}]$ 值也是随 MW 而递增,其中 S-80-05 的随 MW 变化幅度最大,且组成分布差别较小的 S-80-10(63)和 79-2K-53,其 $[\langle CH_2 \rangle_{n=5}]/[\langle CH_2 \rangle_{n=3}]$ 随 MW 之分布也有明显的差别。另经 NMR 测得的 S-80-05 和 S-80-10(63)各级分的 $-CH_2-$ 数大于 5 个含量,基

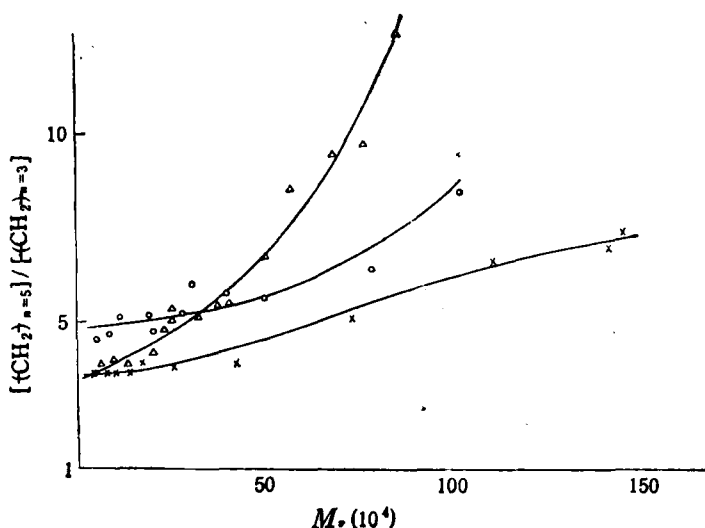


图 3 $[\langle CH_2 \rangle_{n=5}]/[\langle CH_2 \rangle_{n=3}]$ 值的分布

—△— S-80-05; —○— S-80-10(63); —×— 79-2K-53.

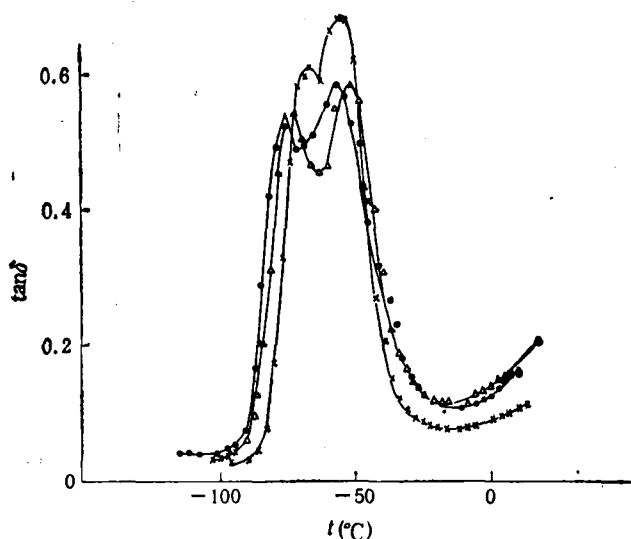


图 4 粘弹谱图

—●— S-80-05; —△— S-80-10(63); —×— 2K-53.

表 4 组成、分子量和多分散指数

试 样	C_3 -(mol%)	$\bar{M}_w \times 10^4$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
S-80-05	39	30	3.30
S-80-10(63)	37.6	24.3	3.38
79-2K-53	36.3	45.5	9.10

表 5 单体序列的分布

编 号	P	E	PP	PP*	PE	EE	PEP	PEE	EEE	PPP
S-80-05	40.8	59.2	12.2	3.0	57.4	27.4	9.96	24.6	24.6	4.78
S-80-10(63)	38.6	61.4	13.5	3.0	50.6	32.9	11.7	28	21.7	1.9
编 号	PPE	EPE	E_1	E_2	$E>3$	P_1	P_2	$P>3$	x_1	x_2
S-80-05	12.9	24	11.6	29.7	58.7	58.7	17.5	23.8	23.1	11.5
S-80-10(63)	8.6	28.1	16.3	33.6	50.1	72.8	13.7	13.5	24.9	12.2
编 号	x_3	k_4	x_5	$x \geq 6$	$\bar{n}_0$	$\bar{n}_2$	P*(%)			
							上限	下限		
S-90-05	14.1	11.8	18	21.6	3.90	5.09	23.3	34.1		
S-80-10(63)	19.9	7.2	20.6	16.3	4.20	5.70	18.4	26.6		

* P* 表示丙丙反接。

本上是与 IR 测得的 $[\text{-(CH}_2\text{)}_{\bar{n}=3}]/[\text{-(CH}_2\text{)}_{\bar{n}=5}]$ 值对应的。

表 5 是两个原样的单体序列分布。E 和 P 分别代表乙烯和丙烯; x 是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 链节; $\bar{n}_0$ 是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 数均长度; $\bar{n}_2$ 是除了丙丙相接以外的 $\text{—CH}_2\text{—}$ 数均长度。由表 5 可见, S-80-05 和 S-80-10(63) 的单体单元联接方式、连续链节长度和沿分子链分布有明显

差异;且连续 $(x_3 + x_{>3})$ 个 $-\text{CH}_2-$ 的含量是前者多于后者(从图 3 也可看出),而 $\bar{n}_0$ 和 $\bar{n}_2$ 值却是后者高于前者,说明后者有部分较长的连续 $-\text{CH}_2-$ 的嵌段。经 DSC 测定, S-80-10(63) 除了玻璃化转变外,还出现一个小的吸热峰;经 X-射线衍射分析,说明有微量聚乙烯型结晶。而 S-80-05 却无。即是说, S-80-10(63) 中有连续 $-\text{CH}_2-$ 数目在 16 个以上可以结晶的乙烯嵌段^[11]。这表明 DSC、X-射线衍射、 ^{13}C -NMR 和 IR 对结构的分析结果,可互为补充和说明的。总之,通过这些对结构的分析和表征方式,基本上了解 EPR 微观结构的概貌。

从图 4 的粘弹谱来看, S-80-05、S-80-10(63) 和 79-2K-53 的动态力学性质有明显的差异。它们的谱图均有双峰。我们把处于较高温度的峰称为 α 峰,把低者称为 β 峰。S-80-05、S-80-10(63) 和 79-2K-53 的 α 峰位温度分别为 -56.5 、 -51.5 和 -56°C , 同用其它方法测定的与 C_2 -wt% 对应的玻璃化温度基本一致^[12,13],即是说 α 峰是与平均组成有关的玻璃化转变。至于 β 峰是表征嵌段乙烯链段运动还是其它基团的运动,有待研究。再者, α 和 β 峰的绝大部分是重迭的,其宽窄次序是:

$$\text{S-80-05} > \text{S-80-10(63)} > 79-2\text{K-53},$$

与前述组成分布和 $[\text{-(CH}_2\text{)}_{\bar{n}>3}]/[\text{-(CH}_2\text{)}_{\bar{n}=3}]$ 值分布的多分散性次序一致。

表 6 S-80-05 和 S-80-10(63) 性能比较

试 样	断裂强度 ($\text{Pa} \times 10^{-4}$)	$E-\tau$ ($^\circ\text{C}$)	包辊性
S-80-05	35.79	低	优
S-80-10(63)	33.74	高	中

从图 4 看出, S-80-05 和 S-80-10(63) 的组成和 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值基本一致,只在 M_w 方面略有差别,而从实验中可知,具有两者的组成、MW 和 MWD 数据的 EPR,其包辊性一般是良好的;可是从表 6 来看, S-80-05 比 S-80-10(63) 的包辊性好且刚性低。这种在性能上的差别,应归微观结构。从前述结构分析, S-80-05 与 S-80-10(63) 比较,其组成分布宽,高分子量端 C_2 -含量高(图 2,长泽陆夫^[14]认为这种 EPR 的包辊性好),

$$[\text{-(CH}_2\text{)}_{\bar{n}>3}]/[\text{-(CH}_2\text{)}_{\bar{n}=3}]$$

值随 MW 变化幅度宽(图 3),单体序列分布不同(表 5)以及无微晶等等。估计是这些结构上的差异导致二者性能之不同。至于除了组成、MW 和 MWD 外,它们各自与性能之间的关联,尚待研究。

致谢 本文承蒙钱人元教授审阅并提出宝贵意见,表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Baldwin, F. P., *Rubber Chem. Technol.*, 1972, 45, 709.
- [2] 北京化工研究院,合成橡胶工业,1970,(4),28.
- [3] 郑湘琴、张世翊,中国科学院高分子学术会议会刊,科学出版社,1963年,p373.
- [4] Tn. A. Veerkamp and Veermass, *Makromol. Chem.*, 1961, 58, 147.
- [5] 罗广荣、管昭密、郭海军、沈其丰,科学通报,1981,(2),97.
- [6] Moraglio, G., *Chim. Ind. (Milan)*, 1959, 10, 984.
- [7] Wang Keqiang, Zhang Shiyu, Xu Jia, Li Yang, *J. Liquid. Chromat.*, 1982, 5(10), 1899.

- [8] Smith, B. R., *Rubber Chem. Technol.*, 1976, 49, 278.
[9] Kramer, O. and Good, W. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 2677.
[10] 吉田勋, 日本ゴム协会志, 1971, 44, 445.
[11] Jackson, J. F., *J. Polym. Sci.*, 1963, A-1, 2119.
[12] 王克强、乐仪华、桂祖桐, 化工技术资料(基本有机合成, 塑料专业分册), 1963, (1-2), 136.
[13] Manarosi, P. and Giannella, V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 11, 251.
[14] 长泽陆夫, 酒井列, 日本ゴム协会志, 1978, 51(9), 677.

CHAIN STRUCTURE AND PROCESSIBILITY PROPERTY OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER

WANG Keqiang, LIU Xianqin, LI Su, ZHANG Shiyu, XU Jia,
LUO Guangrong and WANG Xiaohong
(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing)

ABSTRACT

The intrinsic viscosity, Mooney viscosity, breaking strength, mill behavior and the dynamic mechanical properties of ethylenepropylene rubber were investigated in this work. It was found that they are related with the composition, composition distribution, MW, MWD, monomer sequence distribution, and the variation of $[\langle \text{CH}_2 \rangle_{\overline{n} > 5}] / [\langle \text{CH}_2 \rangle_{\overline{n} = 5}]$ with MW Microstructure was also studied, and some interesting results were obtained.

Key words Ethylene-propylene rubber, structure, property