

• 研究简报 •

磺化丁基橡胶离聚体及其共混物的动态力学性质*

谢洪泉

徐际庚

胡慧贞

(华中理工大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430074)

(长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 离聚体、共混物、丁基橡胶、动态力学性能

含10%摩尔以下的离子且主链为柔性的离聚体是一种热塑性弹性体。在动态力学性质方面呈现特殊的行为, 表现在储能模量($\lg E'$)与温度的关系中有橡胶态平台出现。最早 Orocka 等^[1]指出, (丁二烯-甲基丙烯酸)共聚物无橡胶态平台, 经金属离子中和后产生橡胶态平台, 且 E' 增加。Agarwal, Makowski 等^[2]则报道磺化乙丙胶离聚体的橡胶态平台随离子含量提高而加宽, 随硬脂酸锌的加入而缩短。Fitzgerald 及 Weiss^[3]结合 X-射线小角散射研究了甘油及邻苯二甲酸二辛酯对磺化聚苯乙烯离聚体的动态力学性质的影响。

本工作研究的是不同胺中和的磺化丁基橡胶离聚体的动态力学性质与锌、钡离子中和的比较, 还进一步研究了这种锌离聚体与聚丙烯、高密度聚乙烯或 SBS 共混产物的动态力学性质, 这是因为这些共混物呈现有明显协同效应的热塑性互穿网络聚合物的行为^[4,5]。

1. 磺化丁基橡胶离聚体的制备

方法按文献[6]所述, 将 268 型丁基橡胶(门尼粘度 70、不饱和度 1.6—2.0%) 在石油醚中用硫酸及醋酸酐当场制得的乙酰基硫酸在溶液浓度为 16 g/100ml 及 25℃ 的条件下磺化 1h, 再用乙醇终止, 立即加入胺或醋酸金属盐的乙醇/水混合溶液, 在室温搅拌 1 小时, 用热水煮去溶剂, 将离聚体干燥。经酸碱滴定, 测得磺化产物的磺化度。用金属离子中和的为 25.1 meq/100g 胶, 胺类中和的为 19.5 meq/100g 胶。

2. 共混

共混用的 HDPE 为 GF7750 型, 熔融指数为 1.6, 辽阳化工厂生产, PP 为 1300 型, 熔融指数为 1.0, 燕山化工厂生产。热塑性弹性体 SBS 的型号为 YH-762, 分子量为 12×10^4 。将磺化度为 25.1 meq/100g 胶的磺化丁基橡胶锌离聚体和需要共混的聚合物及 10% 硬脂酸锌一起投入 Brabender 塑性仪的密炼机中在恒定温度及转速 30 rpm 下混炼。自动记录扭矩及温度, 直至扭矩达到平衡后出料。

3. 测试

动态力学谱由 Reovibron 粘弹谱仪测得, 频率为 3.5 Hz, 加热速率为 3℃/分, 试样厚度为 0.3 mm 左右。

4. 磺化丁基橡胶离聚体的动态力学性质

由图 1 可见, 乙胺中和的磺化丁基胶离聚体的 $\lg E'-T$ 曲线上出现明显的橡胶态平

* 1991 年 8 月 10 日收到; 国家高分子开放实验室及国家自然科学基金资助项目

台,模量 E' 在 $1.3 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ 。这是由于离聚体大分子间离子键的生成及缔合,形成离子微区而造成物理交联,导致橡胶态平台的出现。平台在高温终了,离子微区解离而发生熔融流动。从损耗模量 $\lg E''-T$ 曲线可看到低温损耗峰的温度 ($T_{E_1''}$) 明显低于 T_{g1} , 且基本不变。高温损耗峰温度 ($T_{E_2''}$) 多数接近 T_{g2} 。从 $\tan\delta-T$ 曲线可见,低温出现的 $\tan\delta$ 峰温度反映含少量离子对的基体的玻璃化温度 T_{g1} , 高温出现的 $\tan\delta$ 峰的温度代表离子微区的转变温度 T_{g2} 。

Makowski 等^[2] 曾研究了磺化乙丙橡胶用金属离子中和的动态力学性质。我们也研究了用锌或钡离子中和的磺化丁基胶的动态力学谱, 以便与胺离子中和的进行比较。

表 1 结果表明, 锌离子中和的磺化丁基胶离聚体的橡胶态平台很长, T_{g2} 或熔融流动温度高达 157°C , 只有加入离子增塑剂硬脂酸锌后, 橡胶态平台才缩短, T_{g2} 才下降。随着硬脂酸锌量增加, T_{g2} 明显降低, 橡胶态平台明显缩短, 这是由于硬脂酸锌进入离子微区, 减弱离子缔合力。同时高温损耗峰高度明显减少, 表明离子微区变小^[3]。另一方面随硬脂酸锌增加, T_{g1} 有所增加, 说明基体的离子对被硬脂酸锌溶剂化, 增加了体积, 因而增加 T_{g1} 及橡胶态的 E' 。

由同表及图 2 可见, 在同一硬脂酸锌含量下钡离聚体比锌离聚体的 T_{g2} 明显增加, 橡胶态平台范围明显加宽, E' 增加, 说明钡离子与磺酸基的相互作用力比锌离子强。这是由于锌离子存在外层 d 轨道电子, 有一定的共价性^[7]。静电吸引力比钡离子要低, 因而钡的离子微区内离子吸引力大, 缔合作用大, 离子微区的解离温度势必增大。

由表 1 数据可知, 不同胺中和的离聚体, 在不加增塑剂的情况下, 其橡胶态平台的模量 E' 普遍比金属离子中和的低, 仅 $1.2 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ 上下, 而 $\tan\delta$ 峰值与无增塑剂的金属离子中和的相当, 比加有离子增塑剂的后者要高。 T_{g1} 则多数较金属离子中和的低, 说明含胺离子对的基体比较柔软。这是由于胺离子体积大, 离子相互作用力或缔合力较金属离子的为小。 T_{g2} 或 $T_{E_2''}$ 普遍较低, 意味着离子微区强度较差, 离子缔合力较小。除乙胺外橡胶态平台温度范围多数较狭些。

表 1 所列数据还比较了不同磺化度的乙胺离聚体的情况, 可见磺化度高, 则 T_{g1} 及 T_{g2} 增加, 前者说明基体离子对增加, 使分子链段的柔顺性下降; 后者说明离子微区增多。与此同时, 橡胶态平台温度范围加宽, 模量也增加, 意味着磺化度增加, 物理交联密度增

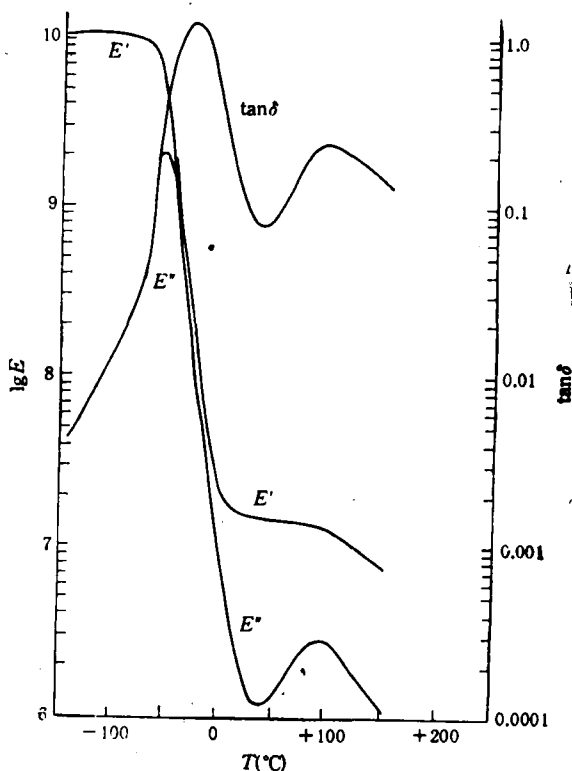


Fig. 1 Dynamic mechanical spectrum of ethylamine neutralized ionomer

Table 1 Dynamic mechanical properties of different amine or metallic ion neutralited sulfonated butyl rubber ionomer

Ionomer	Zn stearate (%)	$T_{g1}(C)$	$\tan \delta$ peak height	$T_{g1}(C)$	$T_{E1}''(C)$	High temp. loss peak		Rubbery plateau	
						$T_{E1}''(C)$	Height (mm)	Range(C)	$E'(\text{dyn/cm}^2)$
Ethylamine	0	-28	1.1	96	-56	93	15	15-90	1.3×10^7
Ethylamine*	0	-33	1.2	88	-56	85	15	5-70	9×10^6
Isopropyl amine	0	-33	1.1	58	-56	47	10	5-60	1.1×10^7
Triethyl amine	0	-36	1.1	55	-57	50	40	5-50	1.3×10^7
Octadecyl amine	0	-38	1.1	60	-57	52	40	0-58	1.1×10^7
Diethyl amine	0	-34	1.1	50	-57	43	25	0-50	1.3×10^7
Zinc	24	-28	0.8	75	-55	75	13	2-70	4×10^7
Zinc	10	-30	0.9	82	-55	85	30	8-80	4×10^7
Zinc	0	-32	1.1	157	-55	157	110	6-140	2×10^7
Barium	24	-26	0.9	120	-56	108	15	8-100	7×10^7

* Low sulfonation degree, 6.1 meq $\text{SO}_3\text{H}/100$ g rubber

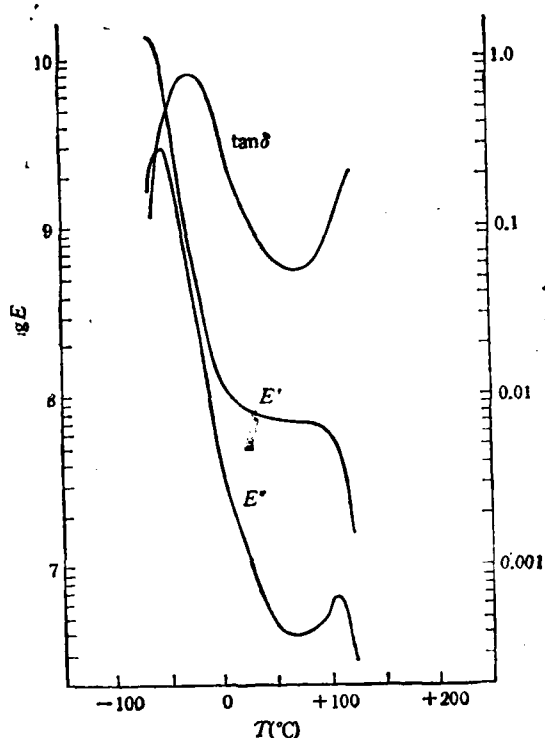


Fig. 2 Dynamic mechanical spectrum of barium ion neutralized ionomer in the presence of 24% zinc stearate

大。

我们过去的研究结果曾指出, 胺中和的磺化丁基橡胶离聚体可不加硬脂酸锌即可得到加工性能好的产物, 其原因与它们的动态力学性能有关。

比较不同胺中和的离聚体的动态力学性质(表 1)指出, T_{g1} 的大小按下列次序递减, 乙胺>异丙胺>二乙胺>三乙胺>十八胺。 T_{g2} 则乙胺>十八胺>异丙胺>三乙胺>二乙胺。 $T_{E'}$ 基本不变。 $T_{E''}$ 则乙胺>十八胺>三乙胺>异丙胺>二乙胺。 而高温损耗峰的高度则三乙胺、十八胺>二乙胺>乙胺>异丙胺。 橡胶态平台的长短则: 乙胺>十八胺>异丙胺>二乙胺>三乙胺。

总的说来, 胺离子体积愈大或空间位阻愈大, 含离子对的离聚体分子间的缔合力愈小, 则基体分子的柔顺性愈好, T_{g1} 愈低。 而除个别情况(如十八胺)外, 胺离子体积愈大或空间位阻愈大, 离子微区缔合力愈差, 微区解离温度则愈低, T_{g2} 也愈低, 橡胶态平台也愈短。 从高温损耗峰的高度看, 胺离子体积或空间位阻愈小, 则高温损耗峰愈小, 说明离子微区也愈小^[3]。

5. 共混物的动态力学性质

我们^[4]曾指出, 磺化丁基橡胶离聚体与 PP、HDPE 或 SBS 在硬脂酸锌存在下共混后, 产物的抗张强度呈现协同效应或加和效应, 并用透射电镜及 DSC 证明^[4]是由于二组分间生成热塑性互穿网络聚合物的结果^[5]。 本文进一步从动态力学性质方面研究其特殊性。

表 2 及图 3 指出, 在锌离聚体与 PP 共混物中, 随 PP 增加, T_{g1} 下降, T_{g2} 或 $T_{E'}$ 基本不变。 后者说明离子微区变化不大。 在 PP 占 10% 时, 仍出现橡胶态平台。 其温度范围在室温附近, 宽约 46℃。 PP 再增加, 则橡胶态平台消失。 聚丙烯含量少时, 其熔点很低, 可见与大量锌离聚体共混后使其结晶破坏很多。 PP 量增加, T_m 升高。 从高温损耗峰的高度看, 随 PP 量增加, 离子微区有些缩小。 最有意义的是随 PP 量增加, T_{g1} 明显下降。 这表明共混物中二个组分的无定形部分已受到聚丙烯的结晶微区及离聚体的离子

Table 2 Dynamic mechanical properties of blends of zinc sulfonated butyl rubber ionomer with other polymers

Other polymers, (%) in the blend	$T_{g1}(C)$	tan δ peak height	$T_{g2}(C)$	$T_m(C)$	$T_{E'}(C)$	High temp. loss peak		Rubbery plateau	
						$T_{E''}(C)$	Height (mm)	Range(C)	$E'(dyn/cm^2)$
PP, 50	-51	0.11	88	172	-55	—	—	—	—
PP, 30	-40	0.29	—	170	-54	84	9	—	—
PP, 10	-30	0.78	—	110	-54	86	13	18—64	9×10^7
HDPE, 50	-40	0.17	—	130	-55	55	16	—	—
HDPE, 33	-34	0.4	—	110	-54	80	5	2—78	6×10^8
HDPE, 10	-30	0.8	—	100	-57	80	16	15—76	1×10^8
SBS, 50	-41	0.3	108	—	-55	87	8	0—75	4.5×10^8
SBS, 33	-37	0.6	108	—	-54	89	8	7—78	1×10^8
SBS*, 33	-45	0.75	105	—	-57	84	8	8—82	4×10^7

* Lead ionomer with SBS

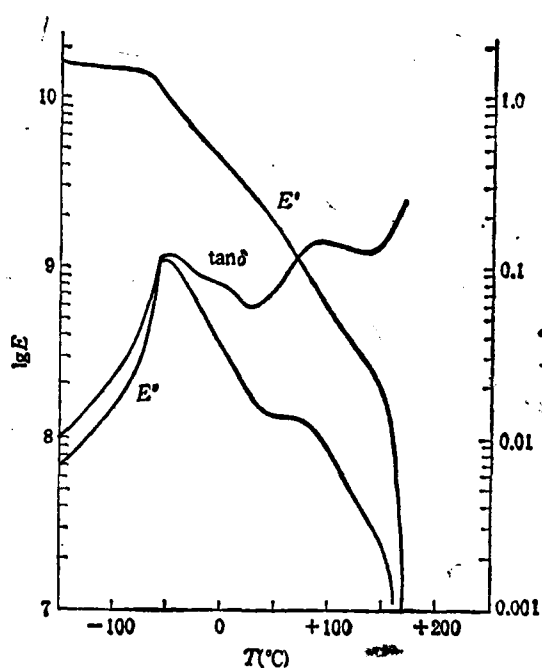


Fig. 3 Dynamic mechanical spectrum of the blend of zinc ion neutralized ionomer/PP(1/1) containing 10% zinc stearate

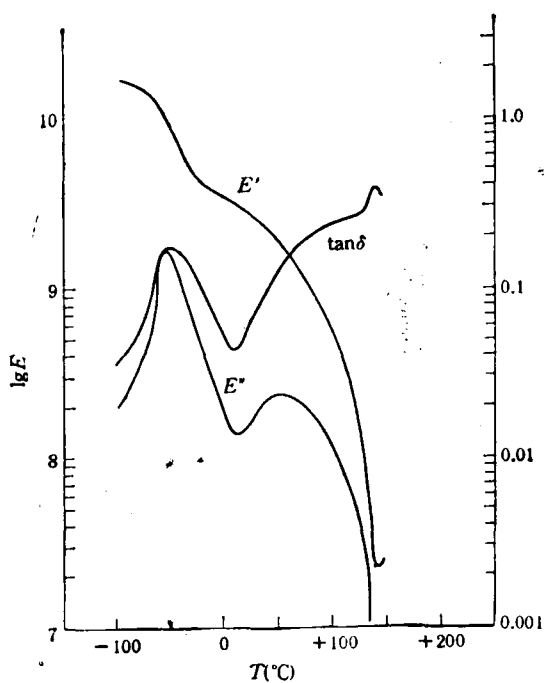


Fig. 4 Dynamic mechanical spectrum of the blend of zinc ion neutralized ionomer/HDPE(1/1) containing 10% zinc stearate

微区生成的物理交联互穿网络的强迫互容作用,而使二组分的分子相互混溶,导致离聚体基体分子间离子对被稀释或隔离,以致使基体的 T_{g1} 降低。

同表可见,在锌离聚体与 HDPE 共混的场合下随 HDPE 增加,其熔点上升,平台温度范围有所扩大,同时 E' 增加,表明二种网络互穿时,增加了交联密度。HDPE 含量达 50% 时,平台消失(图 4),同时 $T_{E'}$ 下降。与 PP 的共混物相似,随 HDPE 量增加, T_{g1} 及 $\tan\delta$ 下降,但 T_{g1} 下降幅度不如 PP 共混物的场合。这表明 HDPE 的结晶微区与离聚体的离子微区生成的互穿网络产生的强迫互容作用,虽使二个组分的无定形部分的分子相容性有所改善,但由于乙烯链节与异丁烯链节的结构相差较大,相互混溶的程度较 PP 的为差,使离聚体分子间离子对被稀释或隔离的情况较 PP 场合为差。因而基体的 T_g 下降较少,这可能是为何这一共混的抗张强度呈现加和效应,而不是协同效应的原因。

在离聚体与 SBS 共混的场合(见表 2 及图 5),随 SBS 含量增加, T_{g2} 基本上在 108°C 附近,反映出 SBS 的聚苯乙烯微区的 T_g 基本不变。而橡胶态平台温度范围则增宽,而且模量增加,说明二个物理网络比一个网络的交联密度大。与上述二个共混物相似, T_{g1} 及 $\tan\delta$ 峰值随 SBS 含量增加而下降。这也表明,含离子对的基体分子由于聚苯乙烯玻璃化微区与离聚体的离子微区生成的互穿网络产生强迫互容作用,而使二个组分的分子混溶,使离子对缔合减弱,导致基体变得较柔顺,因而 T_{g1} 下降。

比较表 2 中铅离聚体或锌离聚体与 SBS 共混的结果表明,铅离聚体共混物的 T_{g1} 较低, T_{g2} 也略低,橡胶态平台的模量也较低。这说明铅离子与锌离子虽都有 d -轨道电子及某些共价性,但铅离子电荷中心间距大,离子电位低。离聚体分子间缔合力就小些,

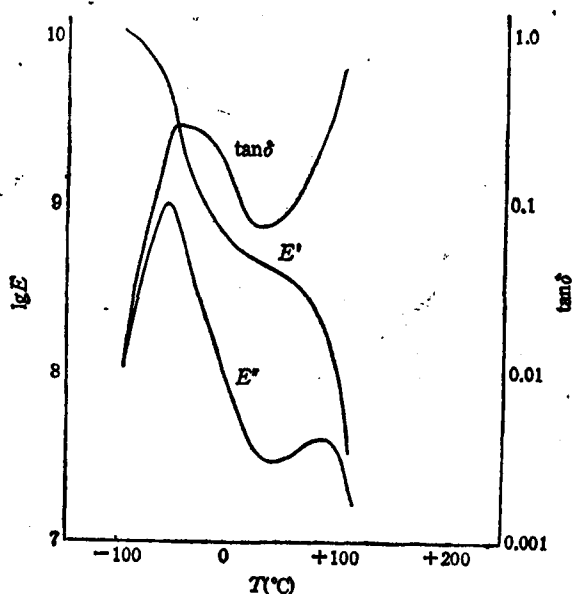


Fig. 5 Dynamic mechanical spectrum of the blend of zinc ion neutralized ionomer/SBS(1/1) containing 10% zinc stearate

T_{g1} 也低些。同样其离子微区的缔合力也较小, T_{g2} 也低些。其交联密度较小, 导致橡胶态平台的模量也低些。

参 考 文 献

- [1] Ostocka, E. P., Davis, D. D., *Macromolecules*, 1969, 2, 237
- [2] Agarwal, P. K., Makowski, H. S., Lundberg, R. D., *Macromolecules*, 1980, 13, 1679
- [3] Fitzgerald, J. J., Weiss, R. A., *Polymer Prepr.* 1986, 27(2), 163
- [4] Xie, Hongquan (谢洪泉), Xu, Jigeng (徐际庚), Zhou, Shibiao (周诗彪), *Polymer*, 1991, 32, 95
- [5] Sperling, L. H., *Adv. in Chem. Ser. No. 211*, "Multicomponent Polymer Materials", ACS Washington D. C., 1986, 21
- [6] Xie, Hongquan (谢洪泉), Xu, Jigeng (徐际庚), *Angew. Makromol. Chem.*, 1990, 174, 177
- [7] Bagrodia, S., Wilkes, G. L., *Polym. Bull*, 1984, 12, 389

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF THE SULFONATED BUTYL RUBBER IONOMERS AND THEIR BLENDS

XIE Hongquan, XU Jigeng

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Post code: 430074)

HU Huizhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Dynamic mechanical properties of different amine or zinc, barium ions neutralized sulfonated butyl rubber ionomers were studied. The results showed that glass transition temperature, T_{g1} and T_{g2} of amine neutralized ionomers were lower than those of metallic ionomers and temperature range of the rubber plateau on the storage modulus vs temperature plot was narrower. E' of the rubber plateau for most amine neutralized ionomers was lower than that of zinc neutralized ionomers plasticized with zinc stearate. With increase of steric hindrance of amine the temperature range for the rubber plateau became narrow and the height of the loss peak at higher temperature increased. Dynamic mechanical properties of blends of the zinc ionomer with polypropylene, high density polyethylene or SBS showed that T_m increased and T_{g1} decreased with increase of polypropylene or polyethylene, while T_{g2} changed only slightly. T_{g1} decreased with increase of SBS content. Decrease of T_{g1} is attributed to the mixing of the matrix of ionomer containing ion pairs with amorphous part of the other polymer, caused by enhanced compatibility due to physical interpenetrating networks.

Key words Ionomer, Blend, Butyl rubber, Dynamic mechanical property