



含双键橡胶的改性新方法及其应用

赵菲

青岛科技大学

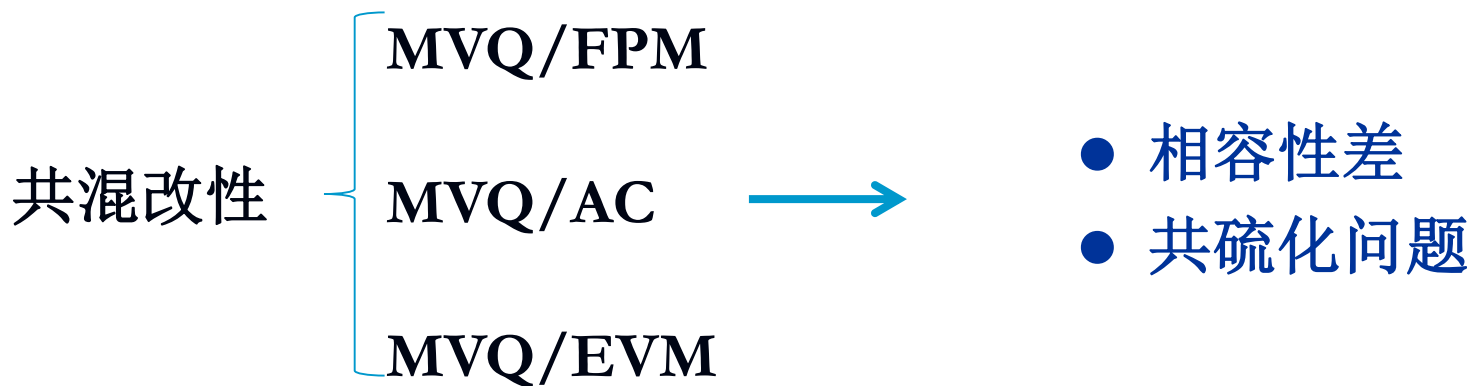
2017.04.14



含双键橡胶的特点

- 含双键橡胶：高不饱和度橡胶：
NR/BR/SBR/NBR
 - 耐老化性能差
- 低不饱和度橡胶：EPDM/MVQ
 - 优点：耐老化，耐高温，耐老化
 - 缺点：耐油性差

提高硅橡胶耐油性的方法



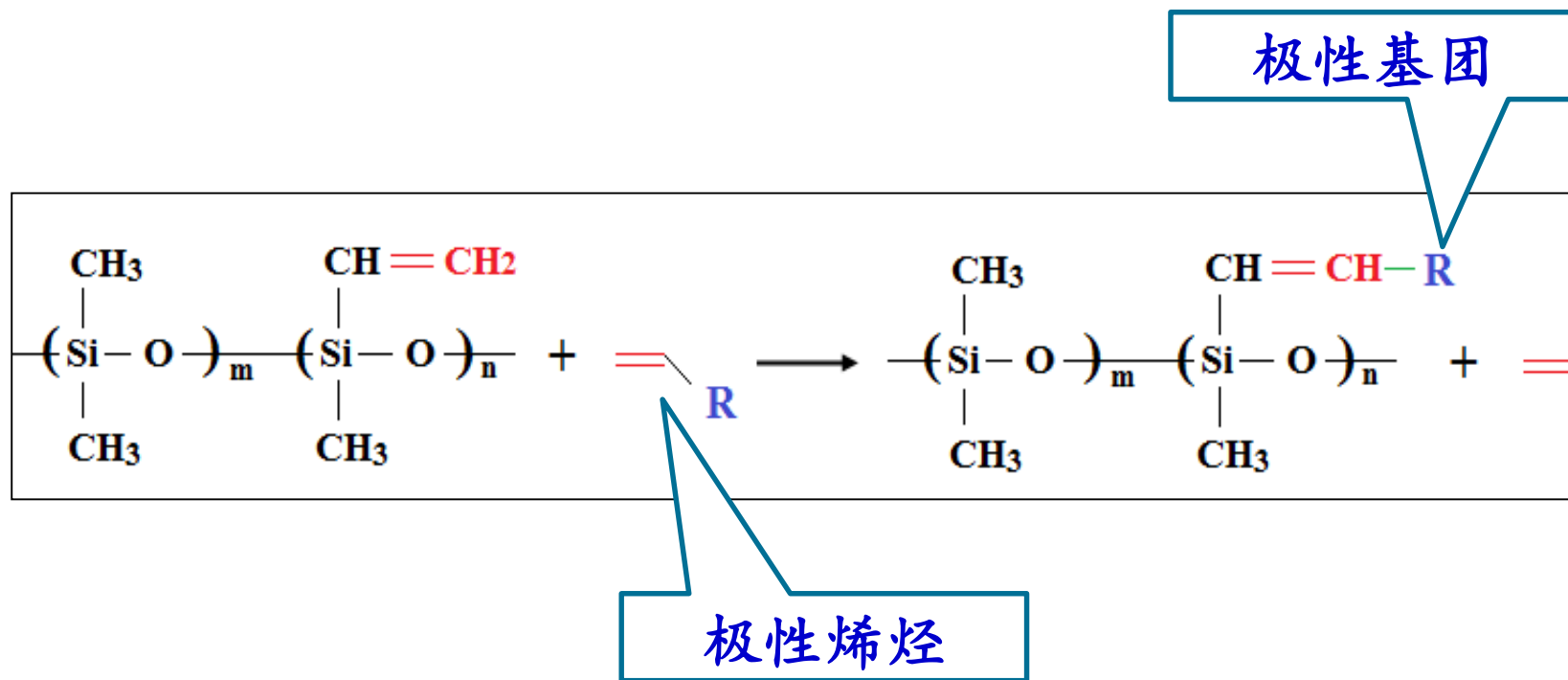
烯烃复分解反应



烯烃复分解反应—“交换舞伴”的反应

两个含双键化合物交换双键两侧的基团形成新的含双键化合物的反应。

应用1 烯烃复分解改性硅橡胶

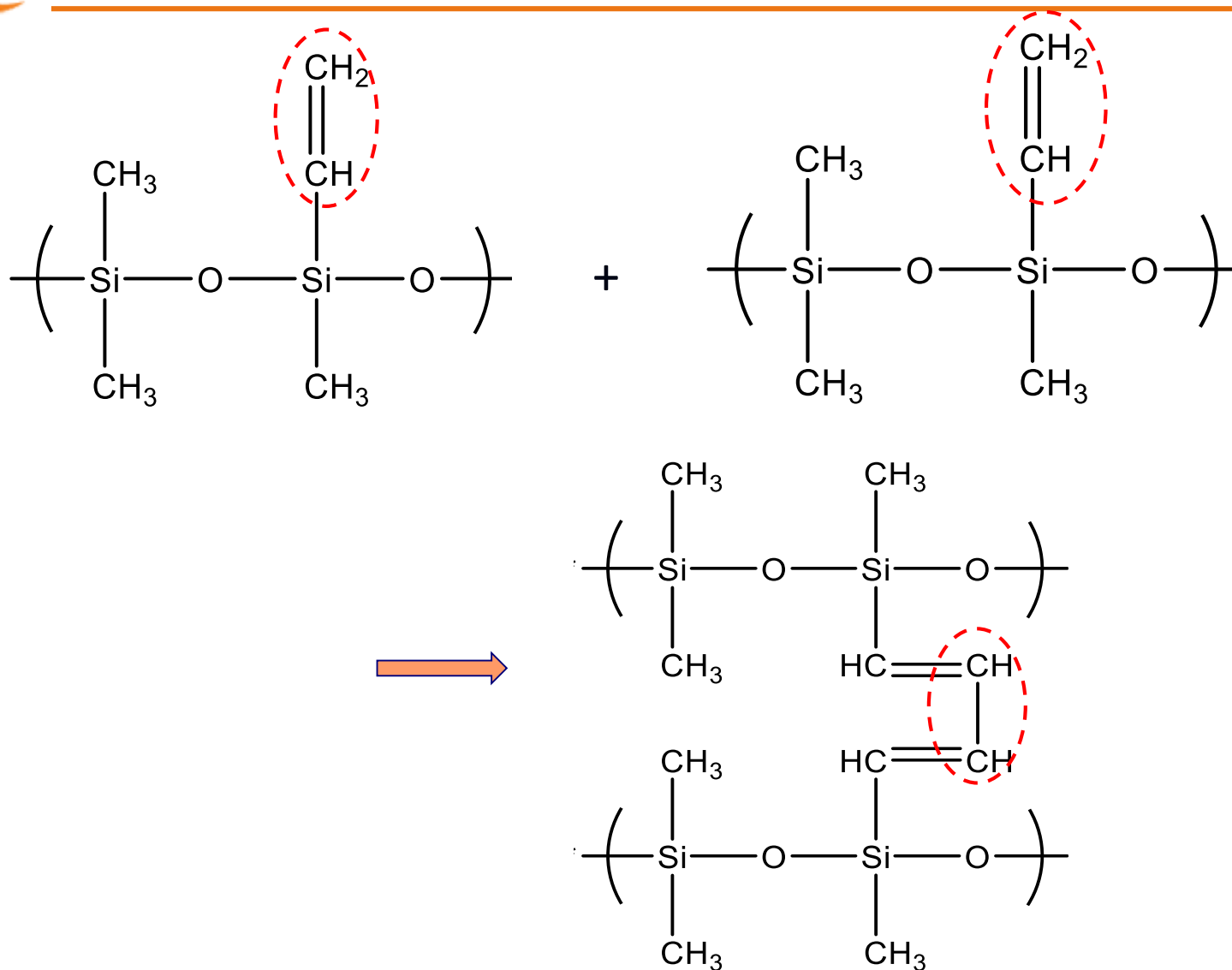




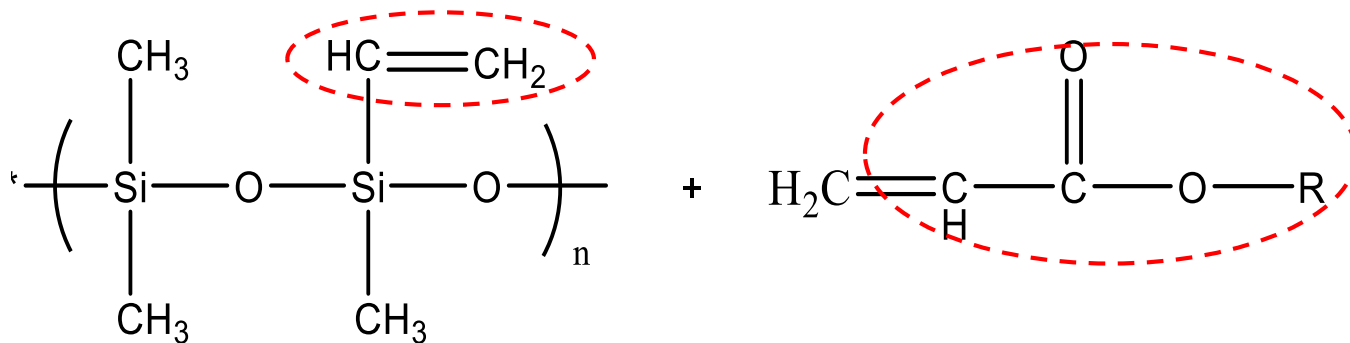
优点

- MVQ、EPDM主链不含双键，改性不会影响主链结构。
- 可引入基团数量可控：控制橡胶中双键含量。
- 可引入基团多样：可“量身定制”，引入的极性基团种类由极性单体种类决定，满足不同的耐油场合需要。
- 改性后的橡胶可以单独使用，也可以作为“增容剂”改善与极性橡胶的相容性。
- 以适当的含双键的极性聚合物进行改性，还可以得到两者的接枝聚合物。

大分子间复分解反应-交联反应

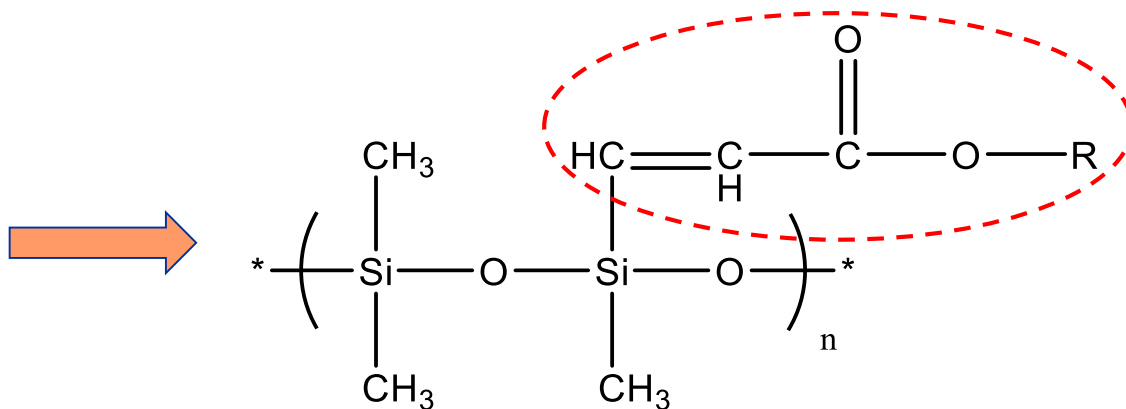


硅橡胶的改性



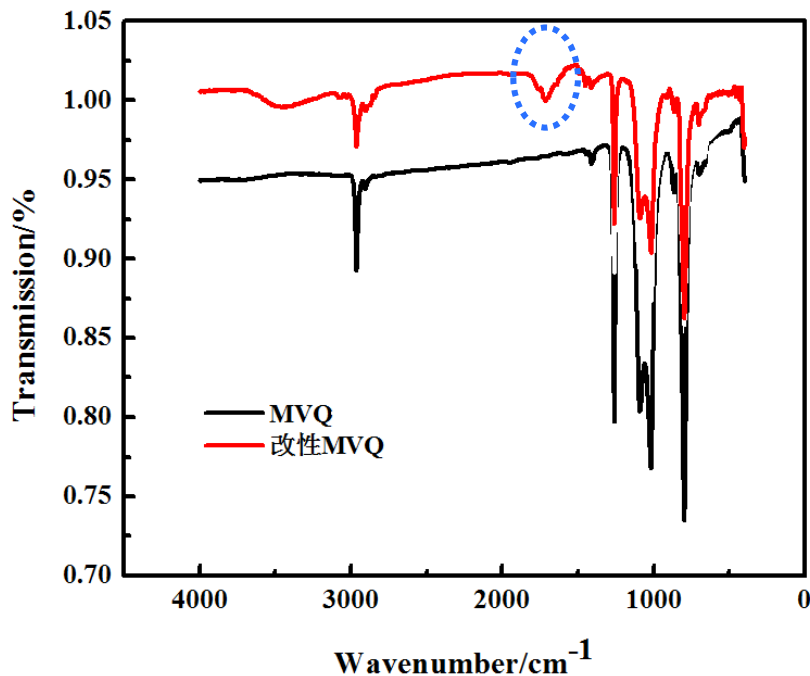
硅橡胶

丙烯酸酯



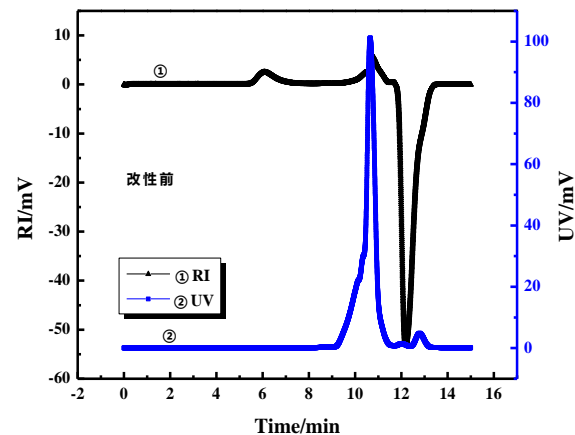
丙烯酸酯改性硅橡胶

改性后橡胶的结构分析

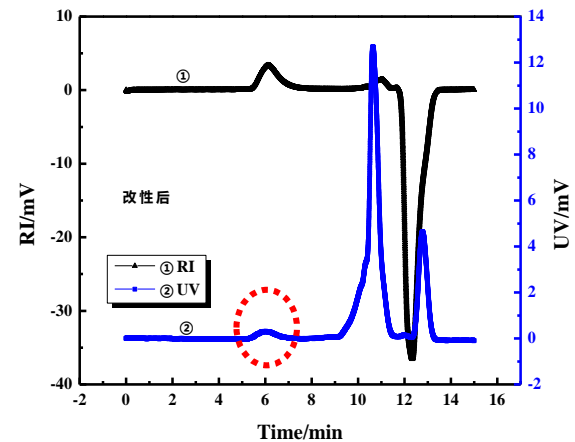


改性前后硅橡胶的红外光谱图

改性后硅橡胶 $1720-1740\text{cm}^{-1}$ 处出现C=O的伸缩振动峰



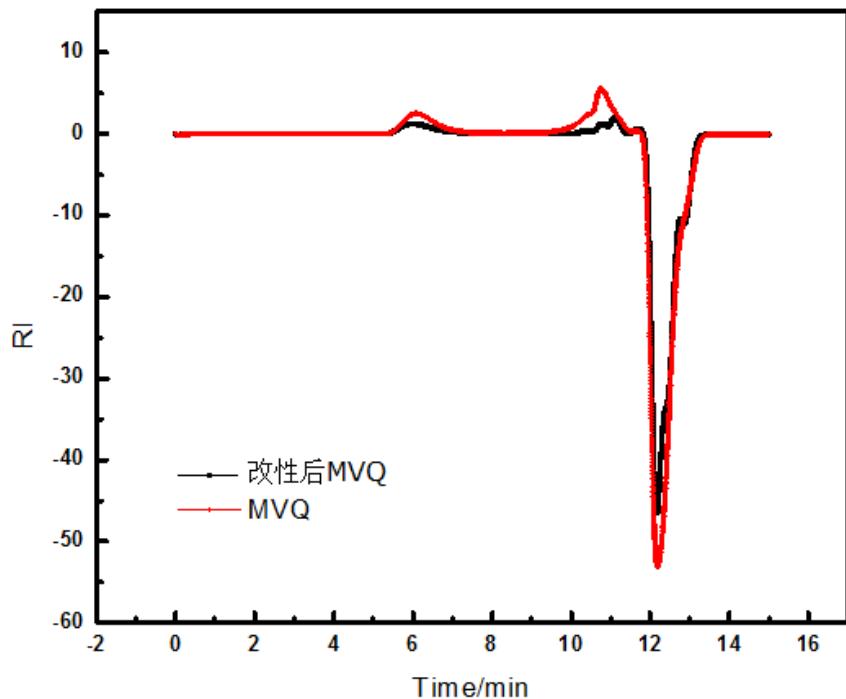
改性前



改性后

改性后的硅橡胶在对应的GPC淋出峰处出现了极性基团的紫外吸收峰

改性后硅橡胶的结构分析



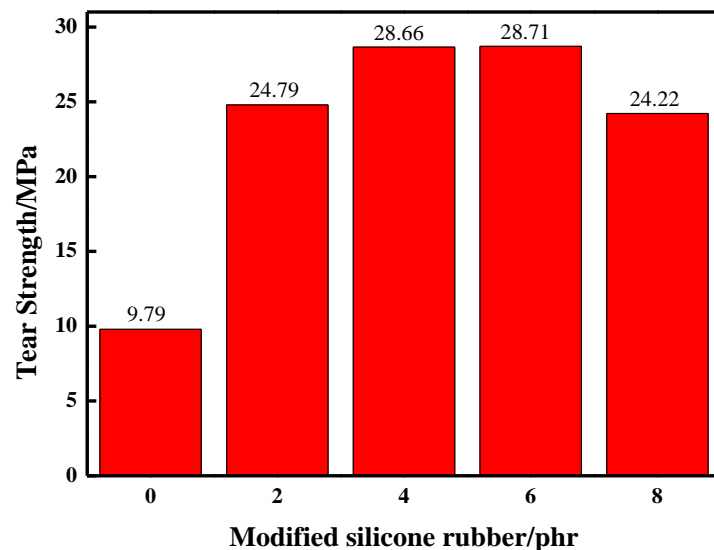
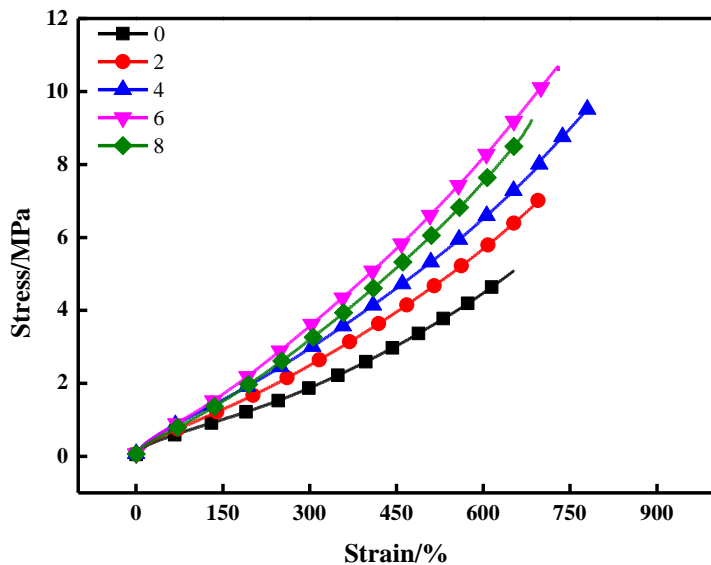
改性前后硅橡胶的GPC 图

	M_n	M_w	M_w/M_n
改性前	344,764	499,663	1.449
改性后	371,848	557,996	1.501

改性前后分子量的变化不大，即发生硅橡胶分子之间交联的几率很小。

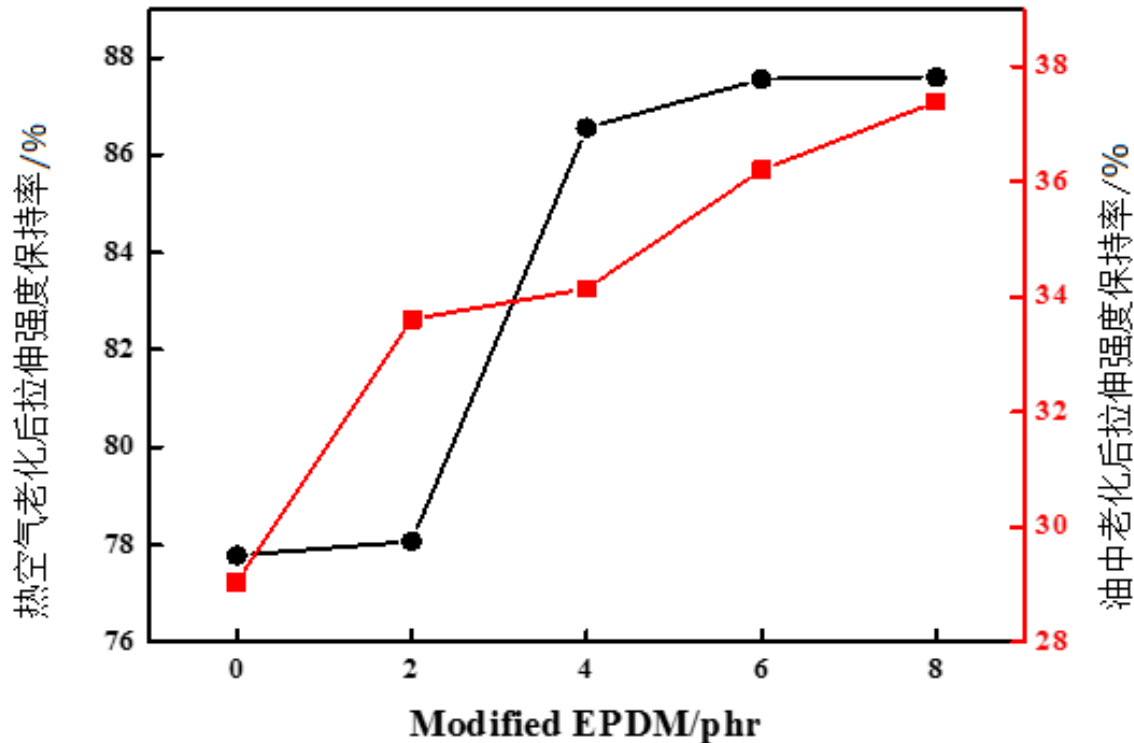


改性硅橡胶对MVQ-ACM的增容改性



添加4-6份改性硅橡胶，共混胶的拉伸强度、撕裂强度均得到提高有效。

对老化性能的影响



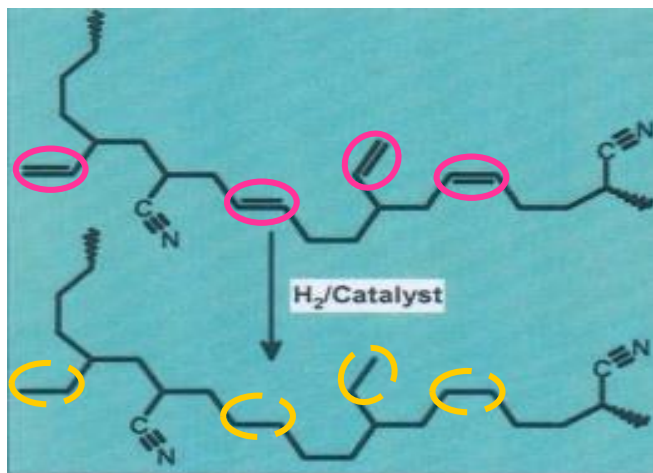
无论是热空气老化还是油中老化，添加改性硅橡胶的共混胶的耐老化性能都得到改善。

应用2 烯烃复分解改性HNBR

NBR

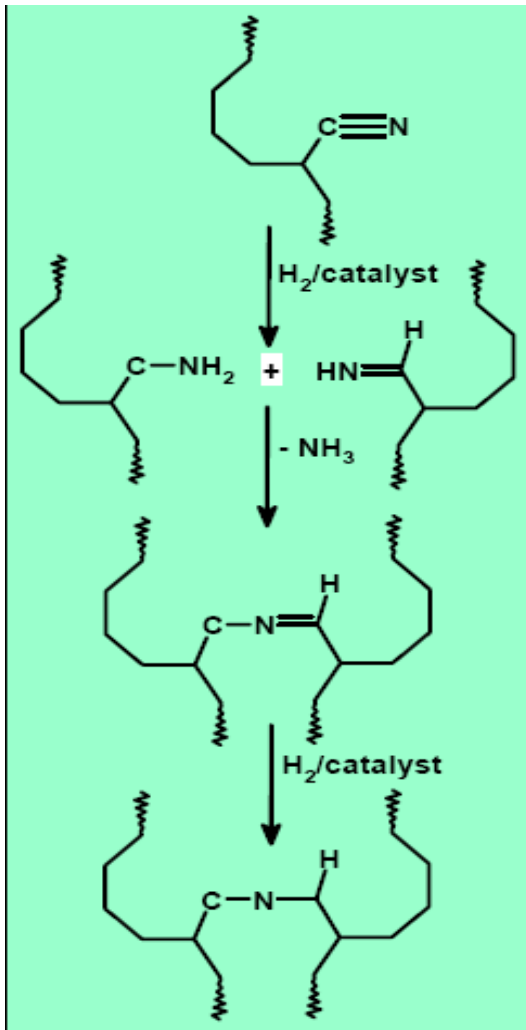
选择性催化加氢

HNBR



- 主链高度饱和
- 耐油、耐老化、耐化学介质
- 广泛用于汽车和石油领域

HNBR存在的问题



非选择性加氢-凝胶化

选择性加氢-门尼翻倍



市售NBR门尼粘度 ≥ 30



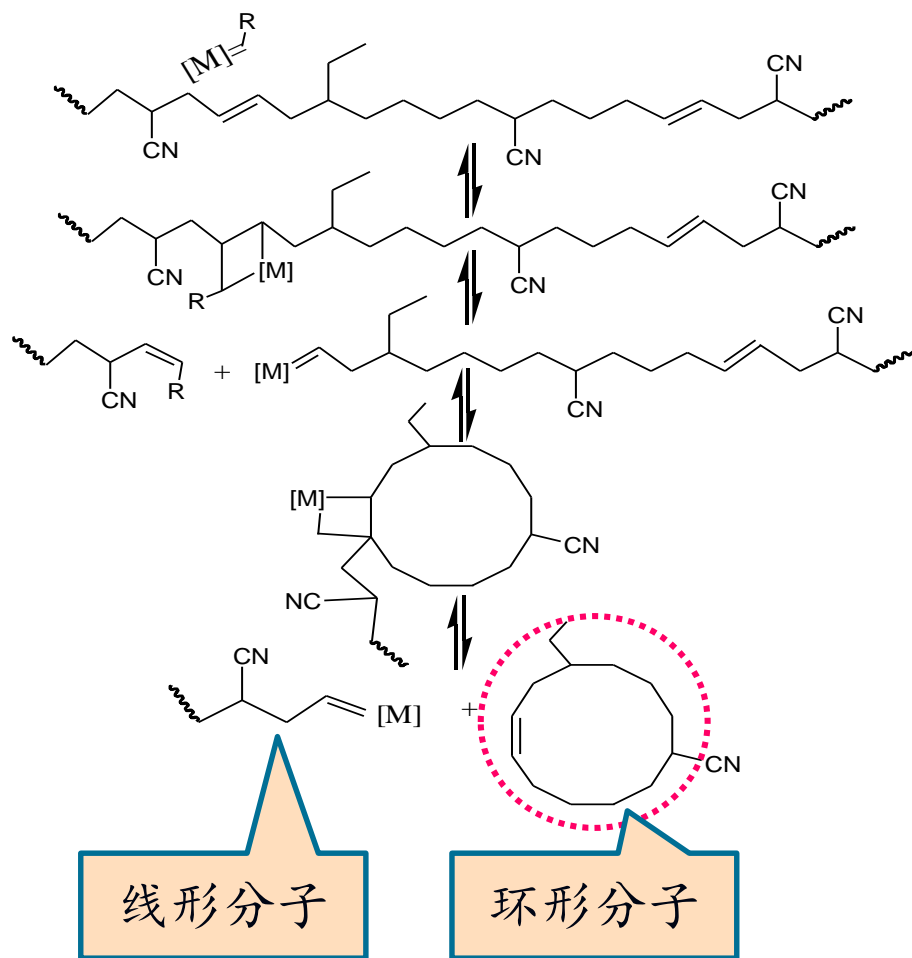
市售HNBR门尼粘度 ≥ 60



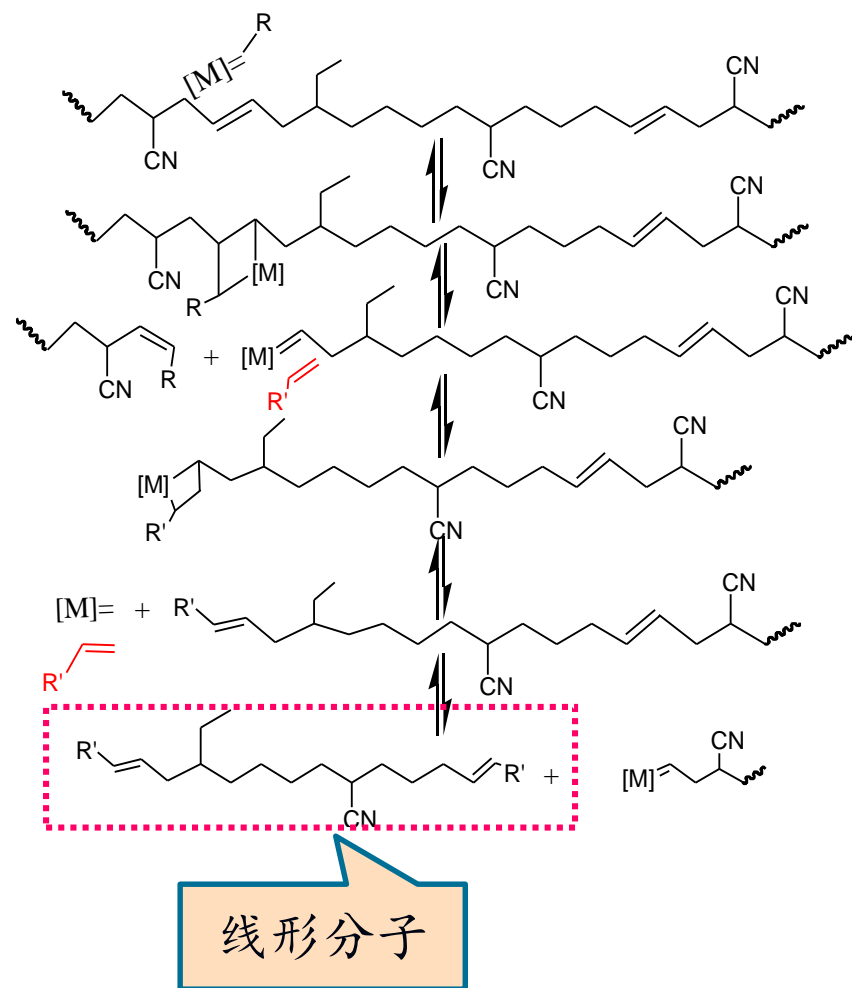
加工性能差，限制在
注射成型领域的应用

HNBR的烯烃复分解反应

自复分解反应机理



交叉复分解反应机理





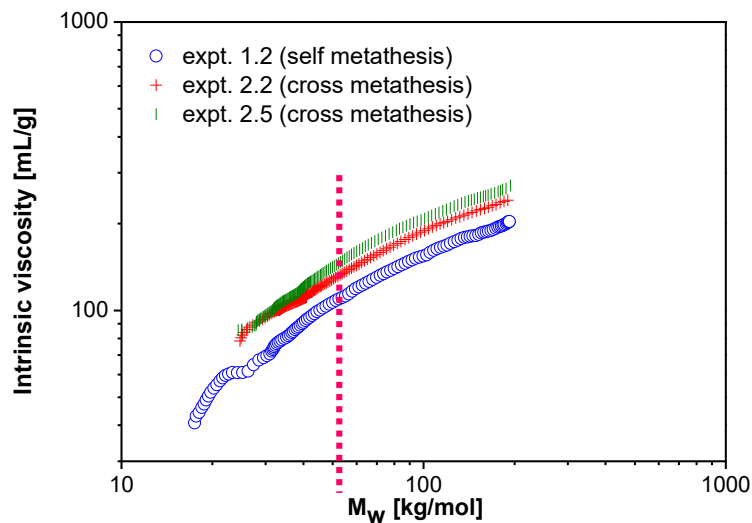
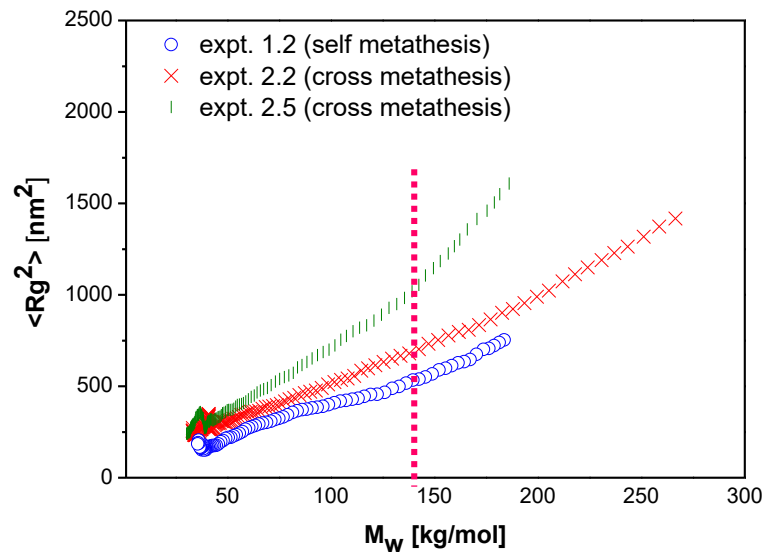
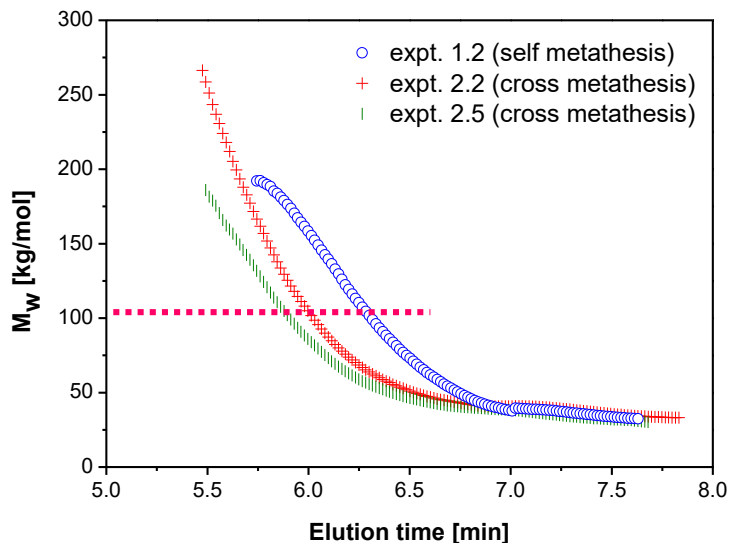
HNBR复分解产物的表征

- 相近分子量及其分布的自复分解和交叉复分解反应产物。

HNBR (SM) : M_w 137kg/mol, PDI 2.3

HNBR (CM) : M_w 134kg/mol, PDI 2.2

- 凝胶渗透色谱-多角度激光光散射仪-粘度检测器联用仪
- (SEC-MALLS-Viscometer)检测其 $\langle R_g^2 \rangle$, $[\eta]$ 。



分子量相同时

- SM产物：淋出时间长, $\langle Rg^2 \rangle$ 小, $[\eta]$ 低 \rightarrow 较多的环形结构。
- CM产物：较多的线形结构。

- Bielawski, C.W.; Benitez, D.; Grubbs, R.H. Sci. 2002, 297, 2041-2044。
- Burchard, W. Cyclic Polymers [M]. London: Elsevier Applied Science, 1986, 43-84.



烯烃复分解HNBR产物的性能

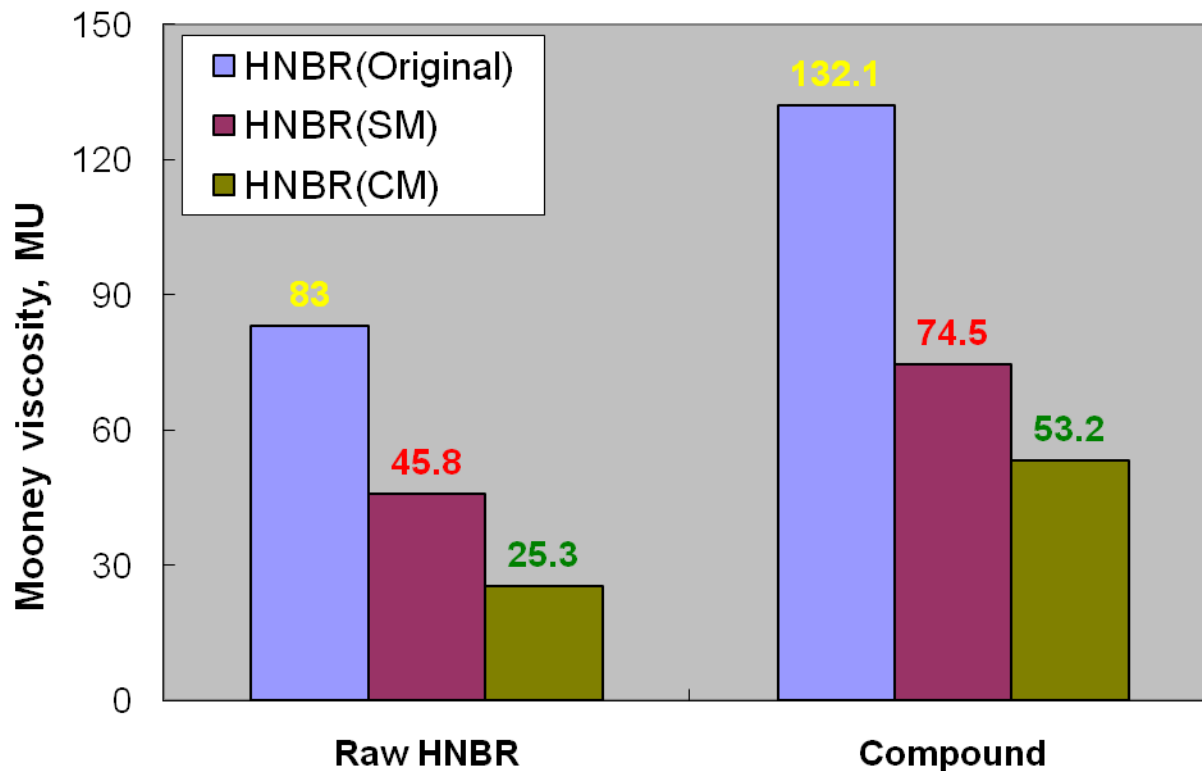
组分	HNBR(自复分解)	HNBR(交叉)	HNBR(未改性)
HNBR	100	100	100
N660	50	50	50
MgO	3	3	3
4020	1	1	1
TAIC	1.5	1.5	1.5
Peroxidex SL-40	7.5	7.5	7.5

HNBR(未改性): Mw **340kg/mol**, PDI **3.5**

HNBR(自复分解): Mw **135kg/mol**, PDI **2.3**

HNBR(交叉复分解): Mw **139kg/mol**, PDI **2.5**

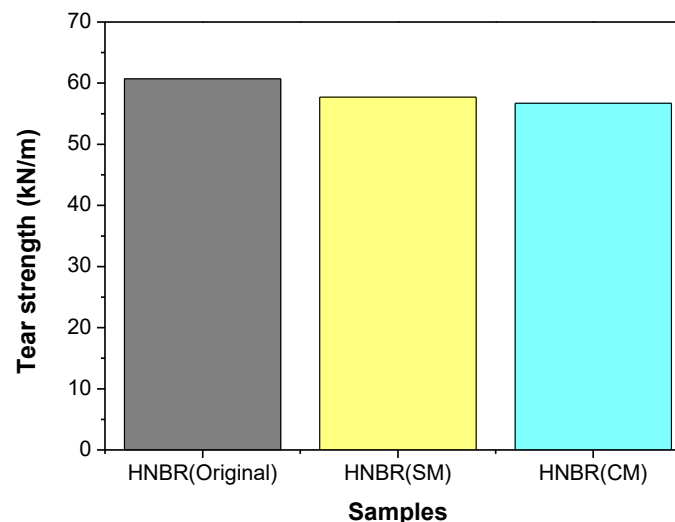
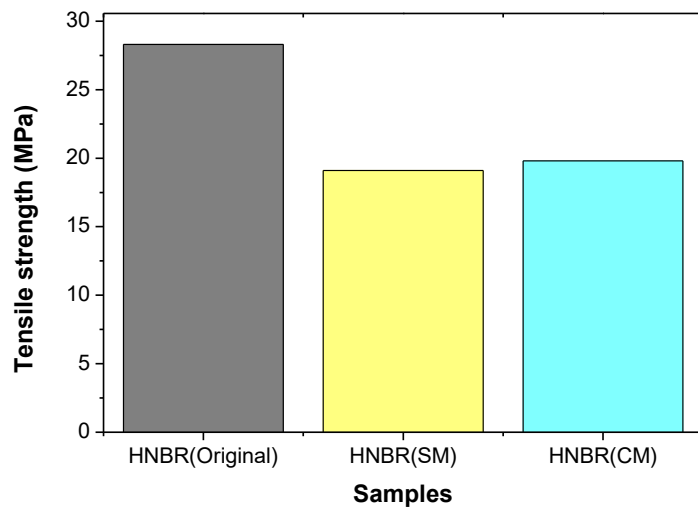
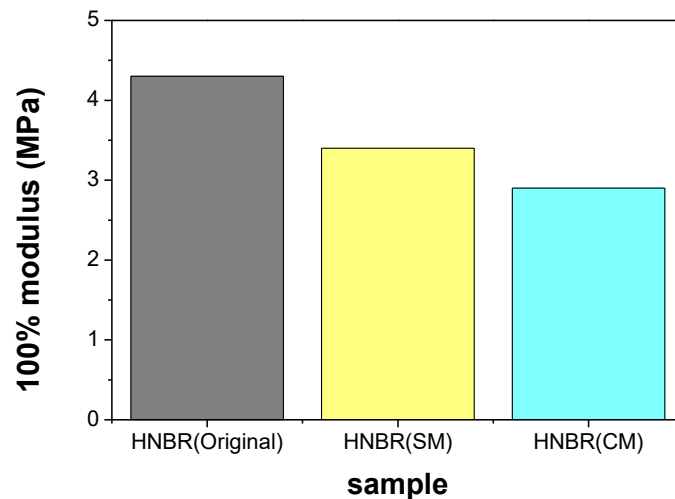
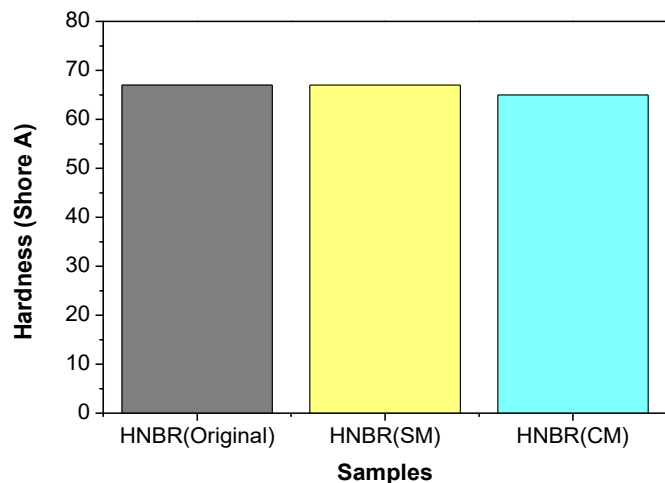
改性前后混炼胶门尼粘度的对比



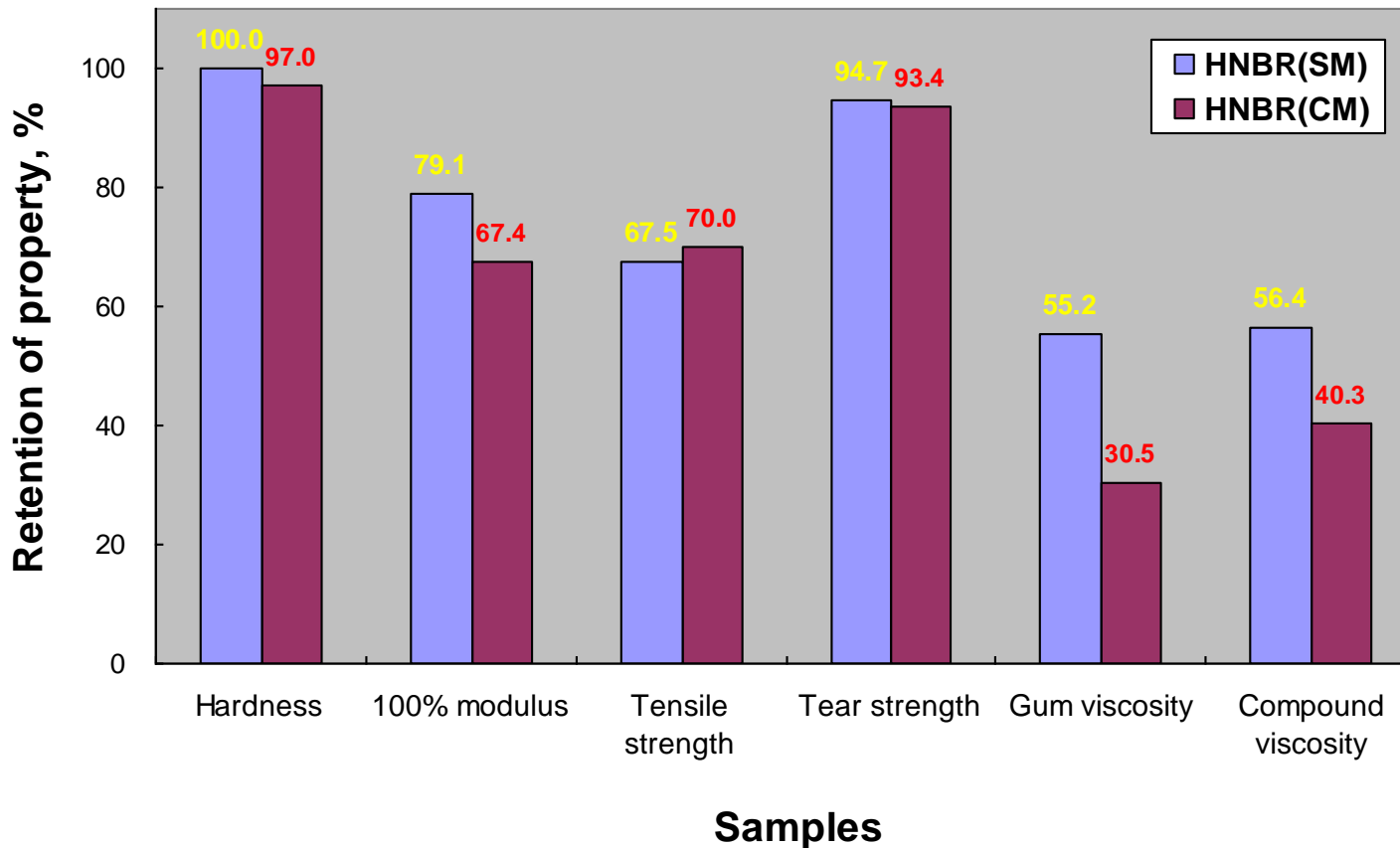
- 烯烃复分解反应可明显降低HNBR及其混炼胶门尼粘度
- 交叉复分解产物具有更低的门尼粘度
- 加工性能得到改善



改性前后硫化胶物理机械性能的对比

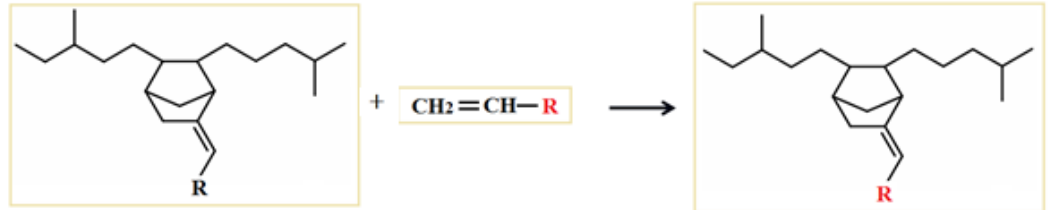


物理机械性能对比

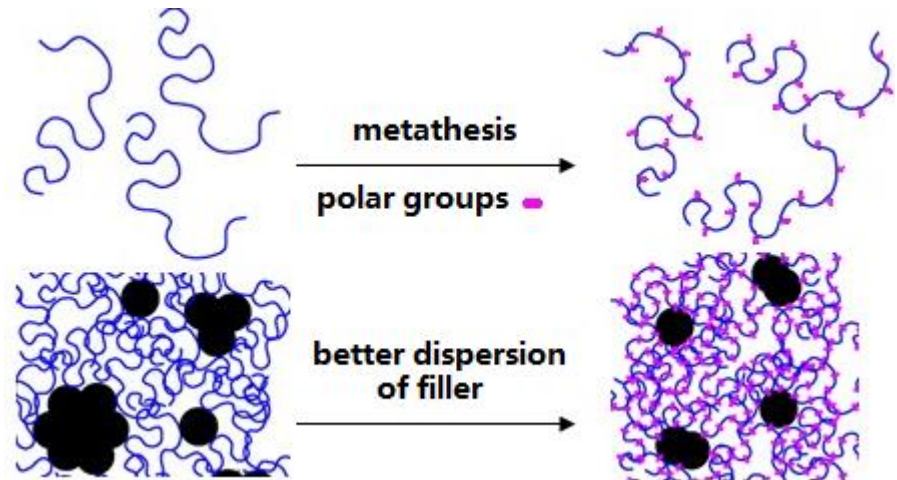


自复分解HNBR的物理机械性能保持良好。

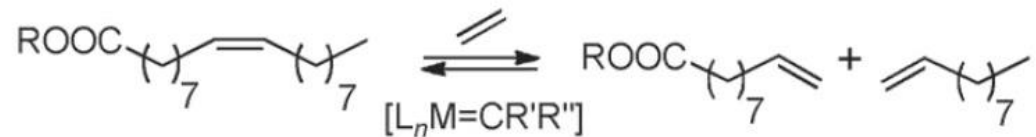
EPDM的改性——提高与极性橡胶的相容性



在橡胶分子中引入极性基团，增加与填料的相互作用，降低Payne效应。



含双键橡胶的降解——废旧聚合物的回收利用





感谢倾听！

欢迎提出宝贵意见！