

順-1,4-聚丁二烯的工艺性質

I. 鈦盐催化聚合順-1,4-聚丁二烯的性質*

李斌才 刘亞东 孙成芳 張玉民

(中国科学院应用化学研究所)

順-1,4-聚丁二烯橡胶具有突出的抗磨耗性和优良的滞后性質^[1-4,11,13,14]。近年来欧美各国都相繼进行了工业生产^[10,12]。这种橡胶在加工上尚有困难^[5-10,13],但不同来源或用不同催化剂制备的順-1,4-聚丁二烯往往具有不同的工艺性質^[4,10]。Garlanda^[11]和Natta^[4]曾报导用鈦盐催化剂制得的順-1,4-聚丁二烯的工艺性質;其他研究者^[2,3,5,6,9,17]則未說明他們所用样品的来源。我們曾在实验室内用鈦盐催化剂制备了各种具有不同分子量的順-1,4-聚丁二烯,并对这些具有不同分子量的样品的加工性能及物理机械性質进行了研究,同时并和一种用另一催化体系制备的样品以及两种国外样品作了比較。

实 驗 方 法

順-1,4-聚丁二烯的含碳黑硫化物的性質,特别是抗张強度,对于配炼温度(見下)极为敏感;因此,本工作除严格控制滾筒温度外,尚采用小量样品进行配炼以保証在配炼过程中橡胶的温度能够控制。同时采用 30 × 70 × 1 毫米小鋼模在适当的平板硫化机上进行硫化以制取小試片,并用 2 × 60 毫米小哑鈴形切刀切取試条进行应力-应变性質的測定。对所有样品尽量采用完全相同的試驗条件进行配炼、硫化、切取試条和物理机械性質的檢驗;使得到的数据,能互相比較。我們亦曾經比較过在同一标准試片上采用标准切刀和小切刀的結果,两者差別不大。又当温度能够控制时,采用較大量的生胶制备标准試片和小試片比較,差別亦不大(为了节省篇幅,这些数据不列于本文中)。故小量方法虽然未能代替标准方法而只适用于样品間的互相比較,但和标准方法比較时,可能也有一定的关系。

結 果 和 討 論

一、原料生胶的性質

本工作所采用的十种順-1,4-聚丁二烯的来源和主要性質列于表 1A,包括七种用鈦盐催化剂制备的样品、一种用另一催化体系制备的样品和两种国外样品。所有这些样品除分子量和門尼粘度不同外,其他性質都很相近:凝胶含量很低,玻璃化温度在 -110°C 左右,順-1,4 結構含量在 93% 以上。

順-1,4-聚丁二烯生胶的門尼粘度 (ML_{1-4}) 随生胶的特性粘数的增大而急剧增大

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

表 1 各种顺-1,4-聚丁二烯的性质

| 来源 性质 | 钛盐催化剂制备 | | | | | | 美国 苏联 | 美国 苏联 | 本国 | | |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | B-c | K-6 | B-a | K-2 | K-3 | B-b | | | | K-1 | C-1 |
| A. 生胶的物理性质及键节结构 | | | | | | | | | | | |
| [η], 100 毫升/克 | 1.66 | 1.89 | 2.48 | 2.84 | 3.18 | 3.62 | 4.65 | 1.70 | 2.62 | 3.75 | |
| ML ₁₋₄ | 17 | 28 | 38 | 63 | 72 | 87 | — | 37 | 47 | — | |
| 凝胶, % | 0.95 | 0.09 | 0.87 | 0.10 | 0.12 | 0.14 | 0.74 | 0 | 0.13 | 0.24 | |
| Tg, °C | -111.5 | -106.3 | -111.0 | — | — | -110.0 | — | -114.0 | -113.0 | -111.0 | |
| 键节结构 | 93 | — | 93 | — | — | 95 | — | 95 | 97 | 96 | |
| | 3 | — | 3 | — | — | 1 | — | 3 | 0 | 1 | |
| | 4 | — | 4 | — | — | 4 | — | 2 | 3 | 3 | |
| B. 含炭黑化合物的物理机械性质(a) | | | | | | | | | | | |
| C.Z.:S (b) | 1.5:1.5 | 1.5:1.5 | 1.5:1.5 | 1.5:1.5 | 1.5:1.25 | 1.5:1.5 | 1.5:1.0 | 1.5:1.0 | 1.5:1.5 | 1.5:1.5 | A.S.T.M. 配方 |
| 定伸强度(300%), 公斤/厘米 ² | 38.5 | 39.6 | 57.0 | 44.0 | 54.6 | 56.7 | 54.4 | 34.9 | 57.2 | 51.3 | 92.9 |
| 抗张强度, 公斤/厘米 ² | 186 | 201 | 220 | 203 | 203 | 226 | 188 | 159 | 224 | 210 | 317 |
| 伸长率, % | 780 | 760 | 715 | 660 | 620 | 635 | 558 | 689 | 624 | 690 | 615 |
| 永久变形, % | 4 | 8 | 8 | 8 | 8 | 6 | 4 | 10 | 10 | 12 | 28 |
| 硬度(邵尔) | 60 | 59 | 54 | 62 | 61 | 60 | 60 | 52 | 60 | 63 | — |
| Yerzley 弹性, % | 58.3—60.0 | 58.4—60.0 | 57.2—59.0 | 61.5—63.7 | 67.7—68.3 | 68.5—77.0 | 72.0—75.5 | 46.7—50.0 | 65.3—69.6 | 72.0—73.6 | 47.0—50.0 |
| 磨耗量, 厘米 ³ /kwh | 1.74 | 1.65—1.81 | 1.12—1.42 | 1.28—1.32 | 0.91—1.35 | 1.16 | 1.06—1.12 | 1.48—2.01 | 1.33—1.38 | 0.97—1.44 | 4.33—5.30 |

(a) 硫化配方: 生胶 100, 防老剂 1.0, 硬脂酸 2.5, 氧化锌 5.0, 硫磺 3.0, 苏联硬炭黑 50, 促进剂 C.Z. 与硫磺用量列于表中。硫化温度 153°C。硫化时间 40 分或 50 分。
 (b) 这是获得最高抗张强度的促进剂 C.Z. 与硫磺用量。
 (c) 促进剂 C.Z. 与硫磺用量比为 1.5:1.5。

(图 1)。按具有相同的特性粘数的生胶来比較，本实验室用鈦盐催化剂制得的样品的門尼粘度略低于 Garlanda^[1] 用鈷盐催化剂制得者。样品 C 的門尼粘度显著的較高。

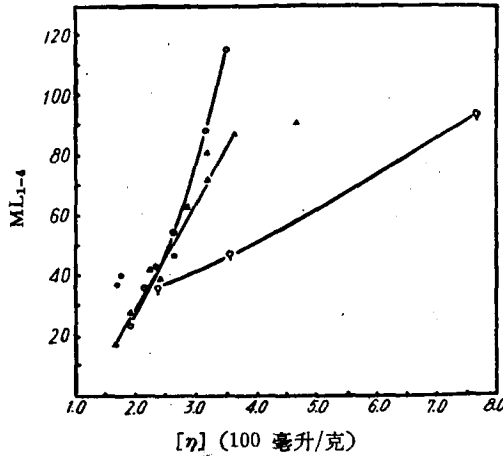


图 1 生胶的門尼粘度与 $[\eta]$ 的关系
 ▲: Ti 催化聚合物 ●: 样品 C
 ○: Co 催化聚合物, Garlanda^[1]
 ♀: 天然橡胶 ■: 美国样品

由生胶的应力-应变曲线 (图 2) 可見本工作所用各种順-1,4-聚丁二烯, 虽然順-1,4 结构含量大都高达 95% 左右, 在拉伸时并没有结晶现象, 可能少量的非順式结构已足以防止拉伸时的结晶。

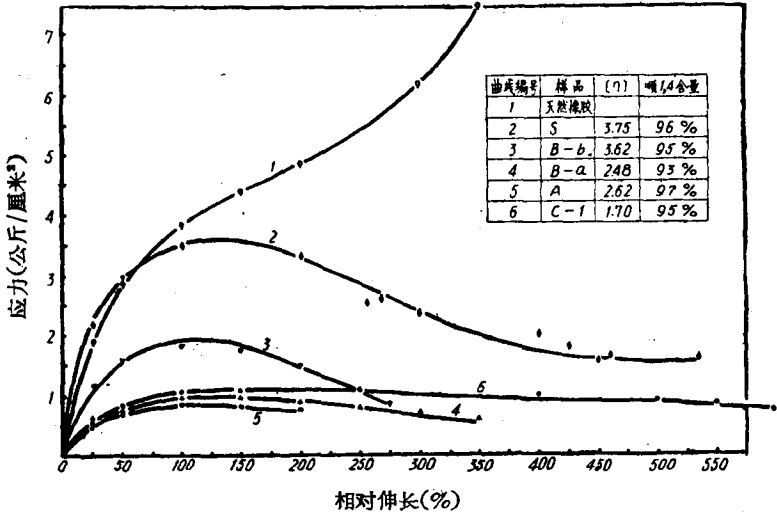


图 2 生胶的应力-应变曲线

二、配炼温度对加工性能和硫化物的应力-应变性质的影响

順-1,4-聚丁二烯在加工上的困难是在素炼和配炼过程中容易丧失粘附性而碎裂, 碎裂的程度与温度有密切关系。Natta^[4] 曾报导某种順-1,4-聚丁二烯唯有在滚筒通冷水的情况下才易于配炼, 40°C 以上則“吃药”困难; 但 Bulgin^[9] 則报导唯有在 40—50°C 間素

炼才能成光滑的片,在 25°C 下或 50°C 以上則橡胶碎裂;这可能由于不同来源的順-1,4-聚丁二烯对配炼温度的反应不同之故。

我們所观察到的 10 种順-1,4-聚丁二烯的加工性能总结于表 2。除样品 C-1 外,其

表 2 各种順-1,4-聚丁二烯在不同温度下配炼时所表现的行为

| 类别 | 样品 | $[\eta]$ 100 毫升/克 | 滾筒温度 °C | 在滾筒上的行为 | 含炭黑混合物的外观 |
|-----|------|----------------------|--------------|-----------------|-------------|
| 第一类 | B-C | 1.66 | 25 | 成带、粘附、“吃药”均好 | 光滑、油黑、边缘整齐 |
| | K-6 | 1.89 | 40 | 同上 | 同上 |
| | | | 60 | 同上 | 同上 |
| 第二类 | B-a* | 2.48 | 25 | 成带、粘附、“吃药”均较好 | 光滑、油黑、边缘整齐 |
| | A | 2.62 | 40 | 带有裂纹、粘附、“吃药”均较差 | 胶面褶皱无光、边缘缺口 |
| | K-2 | 2.84 | | | |
| | K-3 | 3.18 | | | |
| B-b | 3.62 | 60 | 不易成带、粘附、吃药更差 | 严重褶皱无光、边缘缺口 | |
| 第三类 | S | 3.75 | 25 | 带有裂纹、粘附、“吃药”均较差 | 光滑油黑 |
| | K-1 | 4.65 | 40 | 成带、粘附、“吃药”均较好 | 稍有褶皱、暗黑无光** |
| | C-1 | 1.70 | 60 | 成带、粘附性居中、“吃药”良好 | 严重褶皱、暗黑无光 |

* 见图 3。

** 应注意第三类在 40°C 和 60°C 下配炼虽能成带,但最终混合物所表现的形状很差,仍不及在 25°C 下配炼者。

他 9 种样品在不同温度的滾筒上所表现的行为可以按分子量的大小分为三类。但一經硫化之后,則所有样品,包括分子量低的、在高温下也易于配炼的第一类,都表现出同样的结果:在 25°C 下配炼所得到的含炭黑硫化物的抗张强度可达 180—220 公斤/厘米²;而在 40°C 和 60°C 下配炼者,抗张强度都显著降低,可以降低到 100 公斤/厘米²左右;伸长率亦有下降的趋势,定伸强度則未見有明显的差别(图 3B)。关于配炼温度对最后得到的硫化物的性质的影响,尚未見諸文献。本工作因采用小量配炼方法,可以保证在配炼过程中橡胶的温度与滾筒温度接近,所以能观察到这种影响。大量配炼时因橡胶内部的积热,上述现象不易看到。因此,我們认为有必要对这一問題作深入一步的研究。

从含炭黑硫化物断面的 50 倍显微镜照片,可以看到在 40°C 和 60°C 下配炼所得到的硫化物和 25°C 配炼者完全不同(图 5A);而不含填料的硫化物則未見有差别(图 5B),同时抗张强度亦不受配炼温度的影响(图 3A)。从样品在 40°C 和 60°C 的滾筒上的形状(图 4)以及仔細察看图 5A 的照片,我們认为在高温下配炼得到的硫化物之所以損失抗张强度可能由于炭黑沒有均匀分散。但从室温配炼到高温配炼,順-1,4-聚丁二烯在滾筒上究竟发生了什么样的变化才促使炭黑不能在其中均匀分散?

将各种順-1,4-聚丁二烯分别在 25°C, 40°C 和 60°C 下进行素炼,在素炼过程中都不产生凝胶,分子量的变化也很小(见图 6 和天然橡胶比較)。素炼后經紅外光谱分析証明鏈节结构并无变化(表 3)。又将某一样品(样品 B-a)分别在 40°C, 50°C 和 60°C 的高温下素炼 30 分钟,在室温下放置 30 小时,再于 25°C 下进行加炭黑配炼,則硫化物的抗张强度能够恢复到未曾經過高温素炼者的水平(見表 4, 在 60°C 下素炼者沒有完全恢复)。这些結果表明順-1,4-聚丁二烯不論在室温抑或在高温下进行素炼,分子鏈本身的结构并没

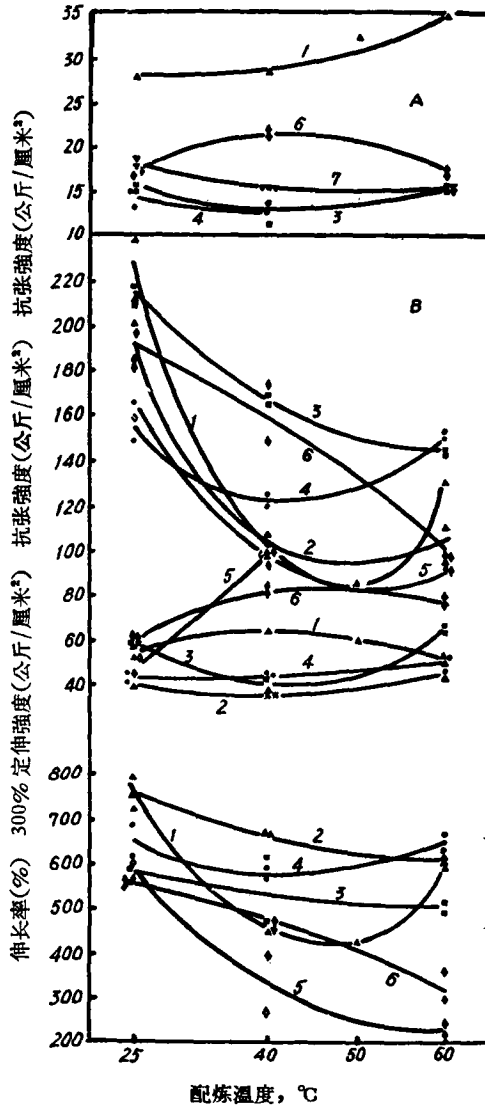


图3 配炼温度对硫化物的应力-应变性质的影响
A. 不含填料硫化物; B. 含炭黑硫化物。

| 曲线号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 符号 | ▲ | △ | ■ | ● | ◇ | ◆ | ▼ |
| 样品 | B-a | K-6 | A | C-1 | K-1 | S | B-b |
| [η], 100毫升/克 | 2.48 | 1.89 | 2.62 | 1.70 | 4.65 | 3.75 | 3.62 |

有发生变化:例如严重的氧化裂解、交联、顺式结构变为反式等。

从图6的数据,应当注意到:对分子量稍高的样品,在25°C下素炼时,特性粘数略为逐渐下降。根据图1,则門尼粘度有不可忽略的降低(表5);而在60°C下素炼者反而没有降低。是否顺-1,4-聚丁二烯在25°C下受剪切应力较大,所以降解,同时“吃药”也容易;

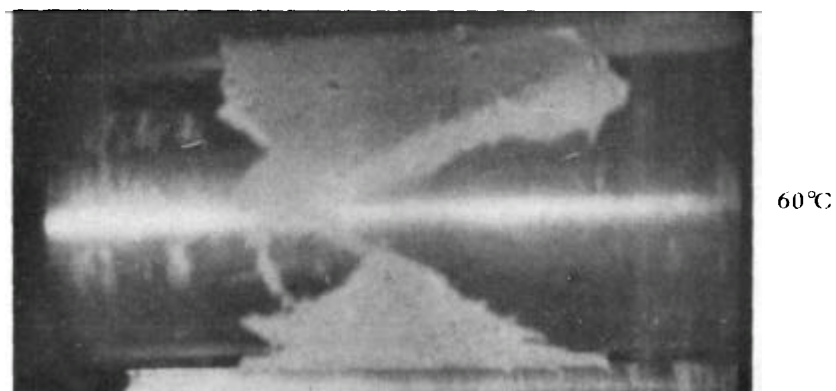
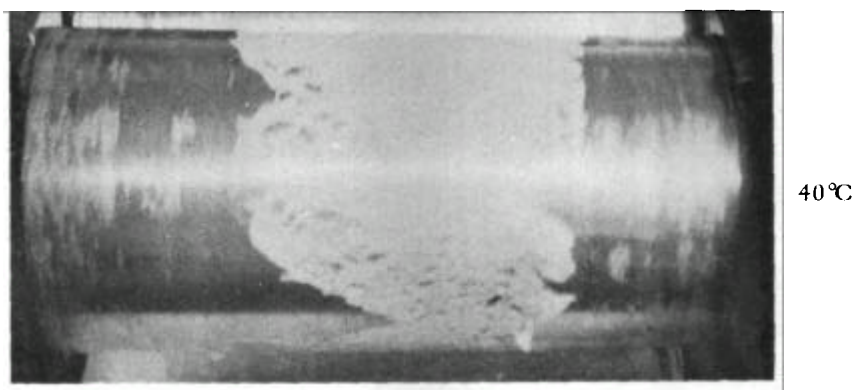


图 4 样品 B-a 在不同温度下素炼的形状

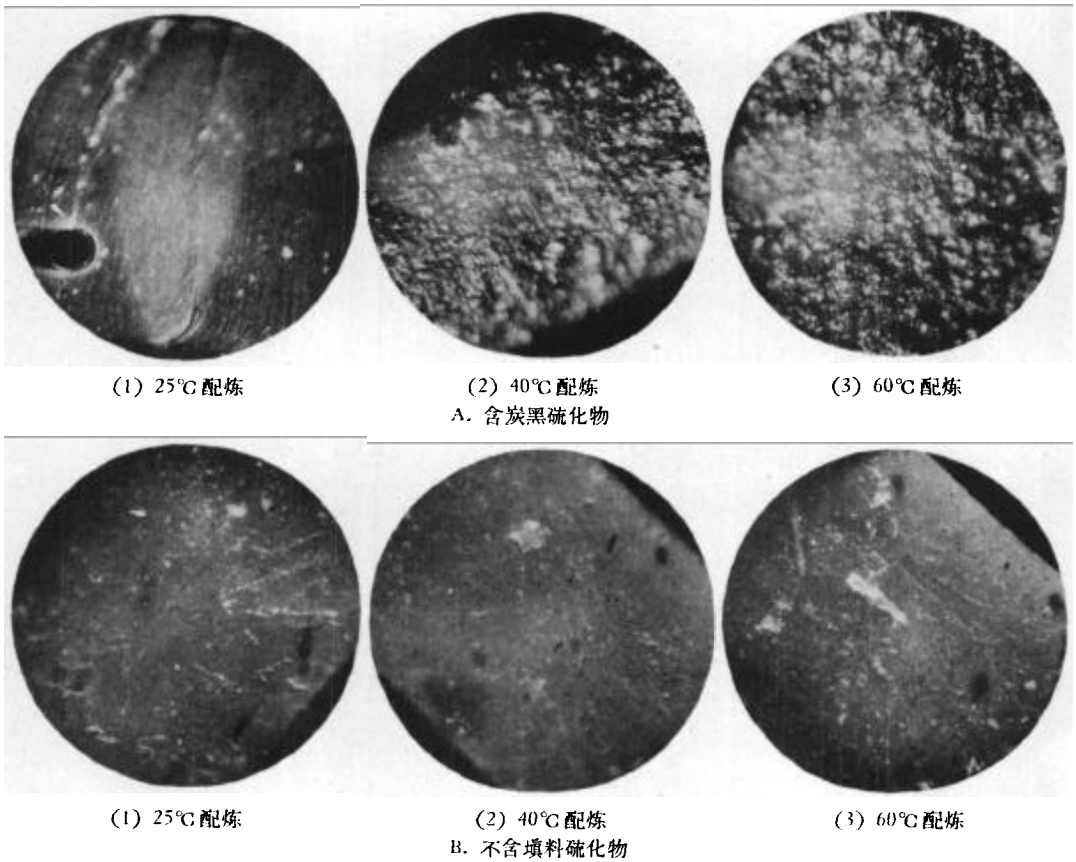


图 5 硫化物断面的 50 倍显微镜照片

表 3 各种顺-1,4-聚丁二烯经过 30 分钟素炼后的红外光谱分析结果

| 样 品 | 素炼温度(°C) | 25 | | | 40 | | | 60 | | |
|-----|----------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|
| | | 顺-1,4 % | 反-1,4 % | 1,2 % | 顺-1,4 % | 反-1,4 % | 1,2 % | 顺-1,4 % | 反-1,4 % | 1,2 % |
| B-a | | 94 | 2 | 4 | 93 | 3 | 4 | 92 | 4 | 4 |
| K-3 | | 93 | 3 | 4 | 91 | 4 | 5 | 92 | 4 | 4 |
| A | | 94 | 2 | 4 | 95 | 1 | 4 | 88 | 8 | 4 |
| S | | 96 | 1 | 3 | 96 | 1 | 3 | 98 | 0 | 2 |
| C-1 | | 95 | 3 | 2 | 95 | 3 | 2 | 89 | 7 | 4 |

表 4 样品 B-a 的恢复能力*

| 素炼温度 °C | 再行配炼的温度 °C | 抗张强度 公斤/厘米 ² | 伸长率 % | 300% 定伸强度 公斤/厘米 ² | 永久变形 % | 硬 度 (邵尔) |
|---------|------------|-------------------------|-------|------------------------------|--------|----------|
| 40 | 25 | 217 | 770 | 52.1 | 8 | 54 |
| | 40 | 98.4 | 432 | 66.8 | 12 | 54 |
| 50 | 25 | 197 | 775 | 46.6 | 12 | 52 |
| | 50 | 79.5 | 362 | 70.5 | 12 | 57 |
| 60 | 25 | 169 | 835 | 29.2 | 8 | 48 |
| | 60 | 117 | 714 | 57.5 | 12 | 53 |

* 素炼时间都是 30 分钟,素炼后一律在室温下放置 30 小时。

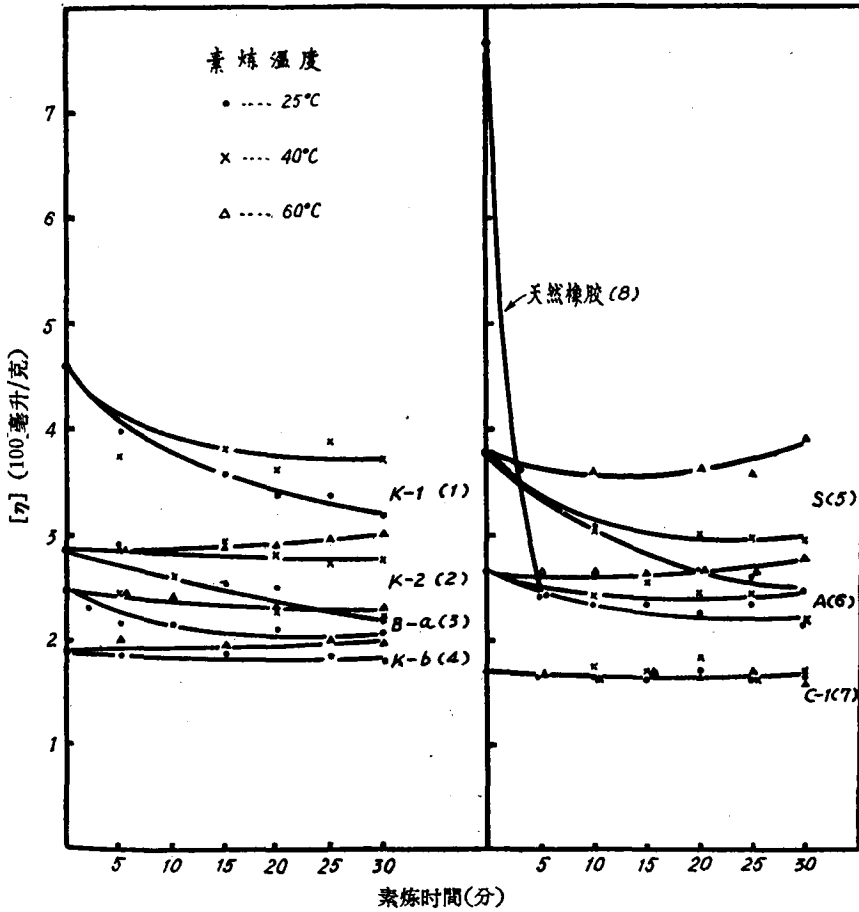


图 6 生胶在不同温度下素炼时,素炼时间与 $[\eta]$ 的关系

表 5 分子量较高的样品在 25°C 下素炼时略有降解

| 样 品 | A | | | | K-2 | | | | B-a | | | |
|-----------|------------|-----------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | 25 | | 60 | | 25 | | 60 | | 25 | | 60 | |
| | $[\eta]^*$ | ML_{1-4}^{**} | $[\eta]$ | ML_{1-4} | $[\eta]$ | ML_{1-4} | $[\eta]$ | ML_{1-4} | $[\eta]$ | ML_{1-4} | $[\eta]$ | ML_{1-4} |
| 原始 | 2.62 | 55 | 2.62 | 55 | 2.84 | 63 | 2.84 | 63 | 2.48 | 50 | 2.48 | 50 |
| 素炼 5 分钟后 | 2.40 | 47 | 2.66 | 56 | 2.46 | 49 | 2.86 | 64 | 2.14 | 38 | 2.45 | 49 |
| 素炼 20 分钟后 | 2.27 | 43 | 2.63 | 55 | 2.48 | 50 | 2.92 | 65 | 2.11 | 36 | 2.32 | 44 |

* $[\eta]$ 的单位是 100 毫升/克 ** ML_{1-4} 由 $[\eta]$ 值从图 1 的曲线读取。

而在 60°C 下则由于太软,受剪切应力较小,故无降解现象,同时“吃药”也困难。这样的解释还不能完全回答为什么分子量较低的样品在 25°C 素炼时并无降解现象(图 6, 曲线 4), 但“吃药”容易。我们曾采用门尼粘度计对两个分子量不同的样品在不同温度下测定门尼粘度值(图 7)。分子量低的样品在 25°C 下的门尼粘度较之分子量高者在 60°C 下的门尼粘度为小。如果分子量高的样品在 60°C 下配炼时“吃药”困难是由于太软的话,则分子量低的样品吃药更难,这显然与事实不符。

目前尚未找出在高温下配炼引起不良后果的真正原因。根据在高温下素炼时分子鏈

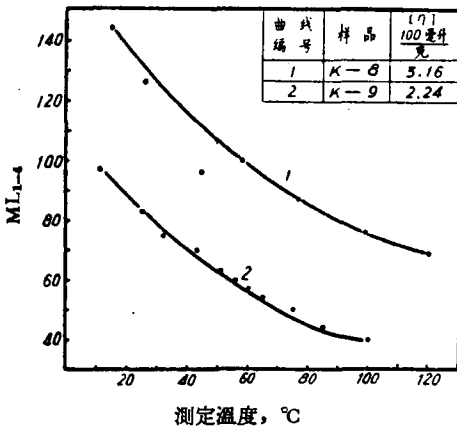


图 7 在不同溫度下測定門尼粘度的結果

本身並沒有发生变化(見上),以及生胶在 40°C 和 60°C 的滾筒上所表現的形狀(图 4),我們很怀疑順-1,4-聚丁二烯橡胶在高温滾压下分子的聚集态是否有所改变,使炭黑不易在其中均匀分散,因而影响到最終得到的硫化物的抗张強度^[15,16]。寻找适当的配合剂使炭黑易于分散,或試制适用于順-1,4-聚丁二烯的炭黑,可能会放寬配炼溫度的范围。

三、各种順-1,4-聚丁二烯硫化物的性質

不含填料硫化物的性質: 本工作所用各种順-1,4-聚丁二烯的不含填料硫化物的抗张強度都很低(表 6),从它們的应力-应变曲綫的形狀(未列于本文中),可判断出在拉伸时沒有結晶現象。表 6 又列出 Natta^[4] 所报导某种

順-1,4-聚丁二烯的結構和不含填料硫化物的应力-应变性質,其抗张強度远較其他样品为高,拉伸时有結晶現象^[4],这可能是由于順-1,4 結構含量很高而 1,2 結構含量很低之故。根据 Short^[17] 等的研究結果,当順-1,4 含量很高时,硫化物的抗张強度随順-1,4 含量之略增而陡增;这种現象亦可以看作是为少量的非順式結構,由于妨碍拉伸时的結晶,便足以使硫化物的抗张強度显著降低。此外,順-1,4、反-1,4、1,2 三种結構的分布亦可能有影响^[4]。提高聚合物的順-1,4 結構含量到 98% 以上,可能会提高硫化物的抗张強度。

表 6 不含填料硫化物*的性質

| 样 品 | 鏈 节 結 构, % | | | 抗张強度 公斤/厘米 ² | 伸 长 率 % | 300% 定伸強度 公斤/厘米 ² |
|----------------------|------------|-------|-----|----------------------------|------------|---------------------------------|
| | 順 1,4 | 反 1,4 | 1,2 | | | |
| B-a | 93 | 3 | 4 | 28.3 | 445 | 24.4 |
| A | 97 | 0 | 3 | 15.5—16.3 | 200—300 | 16.3 |
| B-b | 95 | 1 | 4 | 18.2—19.1 | 260—280 | — |
| S | 96 | 1 | 3 | 16.9—17.9 | 324—332 | 17.0 |
| C-1 | 95 | 3 | 2 | 13.3—15.2 | 300 | — |
| K-2 | — | — | — | 13.0 | 210 | — |
| K-1 | — | — | — | 16.2—16.4 | 245 | — |
| K-3 | — | — | — | 13.0—14.0 | 181—213 | — |
| Natta ^[4] | 97.5 | 1.3 | 1.2 | 130—170 | 860—980 | 14.0 |
| 天然橡胶 ^[17] | — | — | — | 240 | 1200 | 14.0 |

* 硫化配方与表 1 同,但不用炭黑;硫化溫度, 153°C; 時間, 40 或 50 分钟。

含炭黑硫化物的性質: 硫化配方和条件見表 1。改变硫黄或促进剂(本工作用 C.Z.) 用量以改变硫化物的交联程度,发现当反映交联程度的定伸強度(300%) 升高到 60 公斤/厘米² 以上时,抗张強度就显著下降,伸长率則随交联程度的增加而逐漸下降(图 8)。Natta^[4] 和 Short^[17] 亦曾有过类似的报导。从图 8 确定使各种順-1,4-聚丁二烯硫化物获得最高抗张強度的硫黄和促进剂用量后,再采用不同硫化時間进行硫化时,一般都得到較

平的硫化曲线(数据未列于本文中)。表 1B 列出具有最高抗张强度的硫化物的应力-应变性质和弹性与抗磨损性。各种順-1,4-聚丁二烯的抗张强度和定伸强度虽然不及天然橡胶,但弹性和抗磨损性却远胜过天然橡胶。

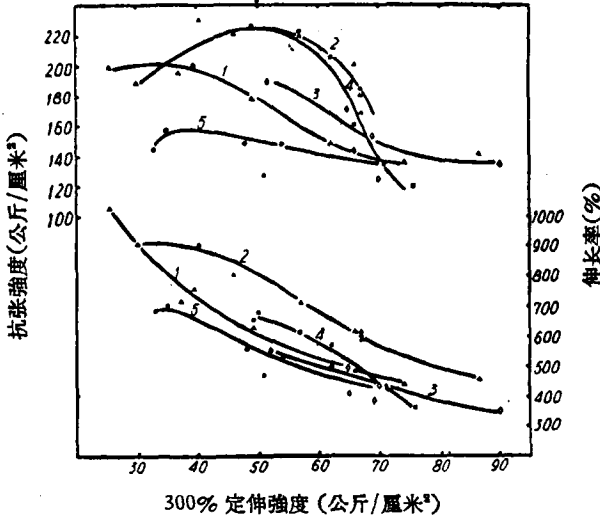


图 8 抗张强度和伸长率对定伸强度的依赖关系 (硫化配方见表 1, 改变硫黄(或促进剂)用量以改变硫化物的定伸强度)

| 曲线号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------|------|------|------|-------|------|
| 符号 | △ | ▲ | ◇ | ■ | ● |
| 样品 | K-6 | B-a | K-1 | A(美国) | C-1 |
| [η], 100 毫升/克 | 1.89 | 2.48 | 4.65 | 2.62 | 1.70 |

生胶的分子量对含炭黑硫化物的性质的影响: 对用钨盐催化剂制备的順-1,4-聚丁二烯, 在很宽的分子量范围内, 使硫化物达到最高抗张强度的硫黄和促进剂用量都在 1.5:1.5。但分子量特别高者(例如样品 K-1) 就要减少硫黄用量(表 1B)。对分子量太低或分子量特别高的样品, 都不易获得具有高抗张强度的硫化物(图 8 曲线 1 和 3, 表 1B); 但在很宽的分子量范围内, 可以获得抗张强度超过 200 公斤/厘米²的硫化物(表 1B, 图 9, 又见图 8 曲线 2 和 4)。硫化物的弹性则随分子量而增加(图 9)。现将順-1,4-聚丁二烯含炭黑硫化物的抗张强度和弹性对生胶的特性粘数的依赖关系列于图 9。文献上^[1,3,4]多采用門尼粘度 40—50(ML₁₋₄) 相当于 [η] 为 2.3—2.6 (100 毫升/克)

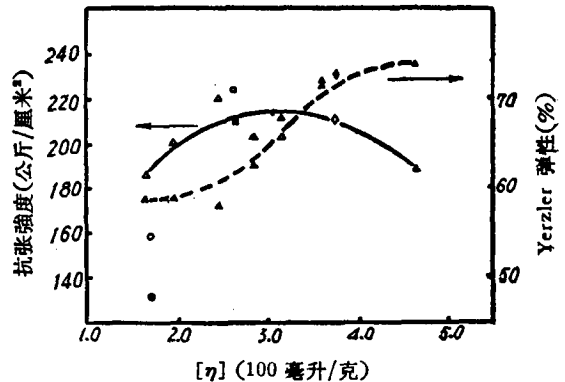


图 9 弹性和抗张强度对生胶的特性粘数的依赖关系
 ▲ 钨盐催化聚合物弹性 △ 钨盐催化聚合物抗张强度
 ● 样品 C-1 弹性 ○ 样品 C-1 抗张强度
 ■ 样品 A(美国)弹性 □ 样品 A(美国)抗张强度
 ◆ 样品 S(苏联)弹性 ◇ 样品 S(苏联)抗张强度

(图 1)的順-1,4-聚丁二烯进行配炼,大概是为了加工方便。根据图 9 的数据,对用鈦盐催化剂制备的順-1,4-聚丁二烯,可以考虑試用 $[\eta]$ 为 3.0—3.5 (100 毫升/克)相当于門尼粘度 65—83(ML_{1-4})的生胶进行配炼,这样可以获得弹性和抗张强度都很好的硫化物;加工方面似乎无特別困难(表 2 第二类)。

用鈦盐催化剂制备的順-1,4-聚丁二烯和其他順-1,4-聚丁二烯比較:用鈦盐催化剂制备的順-1,4-聚丁二烯和两种国外样品比較,性質很相近。例如样品 B-a 和分子量相近的美国样品比較,应力-应变性質很相近(图 8 曲綫 2 和 4,表 1B),抗磨耗性亦相近(表 1B),但样品 A 有較好的弹性(表 1B 和图 9)。又另一对分子量相近的样品 B-b 和苏联样品 S 比較,所有性質都很相近(表 1B);这两个样品的抗张强度对交联程度的依賴关系亦极相似(数据未列出,曲綫形状与图 8 曲綫 2 和 4 极相似)。

值得注意的是,用另一催化体系制备的順-1,4-聚丁二烯样品 C-1,及分子量相近的鈦盐催化产物样品 B-c 和 K-6 比較,有很多相似的性質:(1)不含凝胶;(2)鏈节結構和玻璃化温度相近;(3)拉伸时都沒有結晶現象;(4)在素炼过程中不产生凝胶, $[\eta]$ 和鏈节結構都沒有变化。但样品 C-1 有显著的較高的門尼粘度(表 1B 和图 1),加工比較困难(第三类);它的含炭黑硫化物的抗张强度和弹性就显著地較低[比較表 1B 样品 C-1 和样品 B-c,又比較图 8 曲綫 1 和 5]。这一例子說明鉴定一个高聚物样品,除分子量外,凝胶含量、鏈节結構、玻璃化温度等尙未必足以把高聚物的工艺性質全部反映出来。样品 C-1 可能有不同的聚态結構,亦可能分子鏈有支化、环化等結構,需要进一步深入研究。

摘 要

研究了用鈦盐催化剂制备而具有不同分子量的順-1,4-聚丁二烯的性質。

各种具有不同分子量的順-1,4-聚丁二烯生胶的性質很相似:(1)凝胶含量低于 1%,(2)玻璃化温度在 -110 至 -114°C 之間,(3)順-1,4 結構含量在 93 至 97%(表 1A)。但門尼粘度則隨 $[\eta]$ 值而激增(图 1)。从生胶的应力-应变曲綫可見各种順-1,4-聚丁二烯样品在拉伸时並沒有結晶現象(图 2)。

順-1,4-聚丁二烯在滾筒上的加工性能对配炼温度极敏感。在 25°C , 40°C 和 60°C 滾筒温度下的加炭黑配炼試驗中,发现唯有在 25°C 下配炼才得到光滑的混合物,由此可制得抗张强度超过 200 公斤/厘米²的硫化物中,如果配炼系在 40°C 或 60°C 下进行,則順-1,4-聚丁二烯趋向于破碎(图 4),得不到光滑的混合物,由此而制得的硫化物丧失抗张强度(图 3)。

根据下列試驗結果:(1)將順-1,4-聚丁二烯分別在 25°C , 40°C 和 60°C 下进行素炼,在素炼过程中都不产生凝胶,无明显的降解(图 6),又素炼后鏈节結構并无变化(表 3);(2)温度对滾炼的影响是可逆的(表 4)。我們认为,在 40°C 或 60°C 下配炼得到的硫化物之所以丧失抗张强度可能由于炭黑沒有均匀分散。从含炭黑硫化物断面的显微鏡照片亦可看到在 25°C 下配炼的硫化物确不同于在 40°C 和 60°C 下配炼者(图 5A)。

当含炭黑硫化物的定伸强度($M_{300\%}$)超过 60 公斤/厘米²时,則抗张强度显著下降(图 8)。但采用适当的硫用量去控制交联程度則可以得到抗张强度超过 200 公斤/厘米²的硫化物(图 8 和表 1B)。順-1,4-聚丁二烯硫化物的弹性和抗磨耗性都远胜过天然橡胶

(表 1B)。

研究了順-1,4-聚丁二烯生胶的分子量对硫化物的机械性質的影响,发现在很寬的分子量范围内($[\eta]$ 2.5—3.6),硫化物的抗张強度都在 200 公斤/厘米²左右;但弹性則随生胶的 $[\eta]$ 值而增(图 9)。

参 考 文 献

- [1] T. Garlanda, *Chim. e Ind. (Italy)* **43**, 368 (1961).
- [2] D. V. Sarback, *Rubber Age* **89**, 283 (1961).
- [3] E. F. Engel, *Rubber and Plastic Age* **43**, 215 (1961).
- [4] G. Natta *et al.*, *Rubber and Plastic Age* **42**, 402 (1961).
- [5] D. V. Sarback, A. T. Sturrock, *Rubber Age* **90**, 423 (1961).
- [6] D. V. Sarback, A. T. Sturrock, *Rubber Age* **90**, 427 (1961).
- [7] Phillips Petroleum Co., B.P. 881,482 (1960); C.A. **56**, 6141a (1962).
- [8] D. W. Sear, B.P. 882,093 (1957); C.A. **56**, 8900a (1962).
- [9] D. Bulgin, *Rubber and Plastic Age* **42**, 715 (1961).
- [10] 見 A. D. Dingle, *Rubber World* **143**, 96 (1961).
- [11] I. Short, C. Kraus, R. Zelinski, F. Naylor, *Rubber Chem. Tech.* **32**, 614 (1959).
- [12] 吉田从教、有光輝夫, *科学(日本)* **31**, 645 (1961).
- [13] 植田賢一, *高分子(日本)* **9**, 769 (1960).
- [14] 井河泰一郎 *ゴム协会志* No. 2, 137 (1962).
- [15] 君島武男, “*ゴム工业化学*” 第七章.
- [16] 成都工学院等編著, “*高分子化学及物理学*” 第十章.
- [17] J. N. Short *et al.*, *Rubber Chem. Tech.* **30**, 1118 (1957); **32**, 614 (1959).

THE TECHNICAL PROPERTIES OF *CIS*-1,4-POLYBUTADIENE

I. THE PROPERTIES OF *CIS*-1,4-POLYBUTADIENE OBTAINED WITH TITANIUM CATALYST

LEE BIN-TSOI, LIU YA-DUNG, SUN CHENG-FANG AND CHANG YU-MING

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The properties of *cis*-1,4-polybutadiene rubbers with different molecular weights which were obtained with titanium catalyst have been studied.

The properties of raw *cis*-1,4-polybutadiene rubbers with different molecular weights are similar to each other with respect to (1) gel content, less than 1%, (2) *cis*-1,4-content, 93—97%, and (3) glass temperature, -110 to -114°C (Table 1A). However, the Mooney viscosity increases rapidly with $[\eta]$ (Fig. 1). It is shown by stress-strain curves that all the *cis*-1,4-polybutadiene samples under examination do not crystallize during stretching (Fig. 2).

The behaviour of *cis*-1,4-polybutadiene in milling is very sensitive to temperature. Carbon black compoundings have been carried out on an open laboratory mill at cylinder temperatures of 25, 40, and 60°C , respectively. Smooth compounds from which vulcanizates with tensile strength over 200 kg/cm^2 may be prepared can only be obtained at 25°C . When compounding is carried out at 40 or 60°C , *cis*-1,4-polybutadiene tends to crumble (Fig. 4), no smooth compound can be prepared, and the vulcanizate obtained loses tensile strength (Fig. 3).

According to the following experimental results: (1) no gel formation, no significant degradation, and no change in microstructure can be observed when *cis*-1,4-polybutadiene is masticated either at 25°C or at 40 or 60°C (Fig. 6 and Table 3); (2) the effect of temperature on milling is reversible (Table 4), it is presumed that the loss of tensile strength of the vulcanizate obtained from compound prepared at 40 or 60°C is due to the difficulty of incorporation and dispersion of carbon black into the *cis*-1,4-polybutadiene rubber at a temperature above 40°C . This presumption is supported by the microscopic photographs of the cross-sections of the vulcanizates (Fig. 5).

It is found that the tensile strength of the vulcanizate decreases rapidly as the modulus ($M_{30\%}$) exceeds 60 kg/cm^2 (Fig. 8). However, with a suitable amount of sulphur to control the degree of cross-linking, vulcanizates of tensile strengths over 200 kg/cm^2 can be obtained (Fig. 8 and Table 1B). The elasticity (Yerzley) and abrasive resistance of *cis*-1,4-polybutadiene vulcanizates are much better than those of natural rubber (Table 1B).

The effect of molecular weight of *cis*-1,4-polybutadiene on the mechanical properties of the vulcanizate has been investigated. It is found that vulcanizates of tensile strength around 200 kg/cm^2 can be obtained within wide range of molecular weights ($[\eta]$ 2.5 to 3.6), whereas elasticity increases with the $[\eta]$ of the raw rubber (Fig. 9).