

稀土丁-异戊共聚橡胶的硫化特性*

方天如 于亚莉 高淑珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

稀土丁-异戊共聚橡胶(BIC)的两种结构单元都具有高顺式-1,4的特点,在丁/异戊比合适的情况下,其硫化胶具有优良的耐低温性质。本文通过(CZ-S)和TMTD两种不同的硫化体系,研究了BIC(锦-20)的混炼胶和硫化胶性质。发现,与同样用稀土催化剂聚合的异戊橡胶和顺丁橡胶相比,锦-20有一些值得注意的特点。

用环烷酸稀土盐 $\text{Ln}(\text{naph})_3$ 为主催化剂合成的丁二烯(B)-异戊二烯(I)共聚橡胶(BIC),具有B和I链节均是高顺式-1,4结构的特点,同时,聚合物的分子量及其单体的比例均可较自由地调整^[1-3]。特别值得注意的是,在B/I比合适的情况下,其硫化胶具有优良的用异戊橡胶与顺丁橡胶共混的手段无法得到的耐低温性质^[2-4]。显然,对于研究结构和性能的关系来说,BIC是一个很好的对象。

本文目的是研究BIC硫化规律方面的特点,以便深入探讨BIC结构与性能之间的关系。

实 验 及 结 果

本文所用的胶样是B/I比为90/10的丁-异戊共聚胶(锦-20)。为了考察锦-20在硫化方面的特点和规律,同时选用了稀土异戊和稀土顺丁各一个样品进行比较。胶样的生胶性质见表1。

表1 胶样的生胶性质

试 样	$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ (分升/克)	凝 胶 量 (%)	威廉可塑性 P	弹性恢复性 1-R	门尼粘度 ($\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$)
锦-20	5.07	3.6	0.33	0.31	62.5—85 (脱滑)
稀土异戊	5.96	4.0	0.18	0.50	84
稀土顺丁405	4.10	5.0	0.28	0.46	59

胶料在实验室开放式炼胶机上配炼,辊温约为60—70℃。采用(CZ-S)和TMTD单独硫化两种体系进行比较。其它四种配合剂防老-H、硬脂酸、氧化锌和抚顺高耐磨碳黑分别固定为0.5, 3, 5, 50phr。硫化条件为143℃, 30分。

图1和图2分别为硫用量2.0和0.5phr下改变CZ用量对三个胶样扯断强度的影响。

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1979年2月10收到。

从图可注意到: 在硫用量为 2.0phr 的情况下, 锦-20 的扯断强度在所用的 CZ 用量范围内随 CZ 用量的增加而显著降低, 而异戊胶及顺丁 405 则基本上没有变化。在硫用量为 0.5phr 时, 锦-20 硫化胶强度在一个较宽的 CZ 用量范围内 (0.7—1.3phr) 基本不变, 而异戊和顺丁 405 却随着 CZ 用量的增加而近乎成直线地增加。

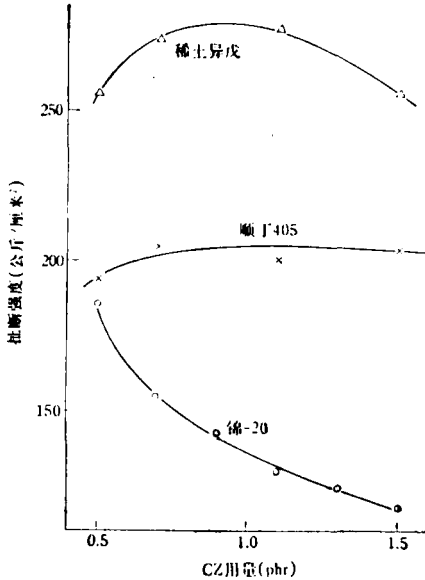


图 1 扯断强度与 CZ 用量的关系 (S 用量=2.0phr)
(本文各图符号均同)

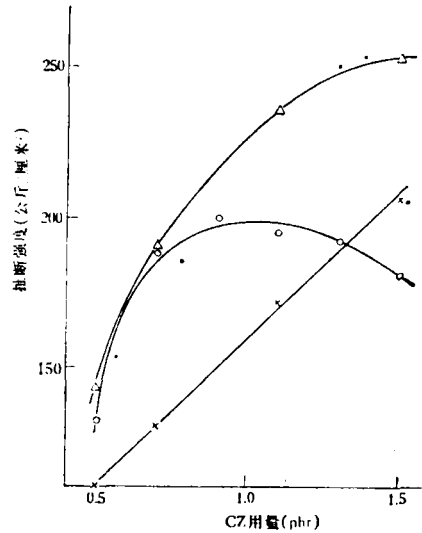


图 2 扯断强度与 CZ 用量的关系
(S 用量=0.5phr)

很明显, 评价 BIC 的硫化胶性质时, 不能按照常用的异戊和顺丁胶的配方。与异戊和顺丁相比, 欲得硫化胶的最佳强度, 锦-20 所需的硫化系统应该弱一些。这一点从 TMTD 单独硫化所得的结果可更清楚地看到。从图 3 可见, 稀土异戊和顺丁 405 在 TMTD 用量为 3.0phr 左右时得到其最佳强度, 而锦-20 只要 1.5phr 就够了。

表 2 列出了混炼胶的焦烧时间等硫化特性数据。实验结果用长春市非金属材料试验机厂制造的 LH-1 型橡胶硫化仪测得, 测试温度为 143℃。其中 M_L 和 M_{HR} 分别为硫化曲线上的最小和最大转矩, T_{10} 为胶料达到 10% 硫化度 ($\frac{M - M_L}{M_{HR} - M_L} \times 100 = 10$, M 为胶料的转矩) 所需的时间, T_{90} 是达到 90% 硫化度所需的时间。从表 2 数据中应特别加以注意的是焦烧时间。结果表明, 在相同配方下, 纯胶混炼胶焦烧时间的次序是: 锦-20 > 顺丁 405 > 稀土异戊, 而锦-20 碳黑混炼胶的焦烧时间却比稀土异戊和顺丁 405 都短。

在硫化仪结果中还应注意上述三个胶样在硫化速度方面的差别。通常用 $(T_{90} - T_{10})$ 代表硫化速度的大小, $(T_{90} - T_{10})$ 愈长, 硫化速度愈慢。从表 2 数据可见, 稀土异戊胶的硫化速度大于稀土顺丁 405。然而, 奇怪的是, 锦-20 的 $(T_{90} - T_{10})$ 并不界于稀土顺丁和稀土异戊之间, 这在纯胶混炼胶的情况下尤为明显。锦-20 纯胶混炼胶的 $(T_{90} - T_{10})$ 不但远远大于异戊胶, 而且远远大于顺丁 405。因此, 在制定实际应用配方时, 必须要考虑选用合适的硫化系统与碳黑的品种和用量, 使碳黑胶料的焦烧时间延长和硫化速度加快。

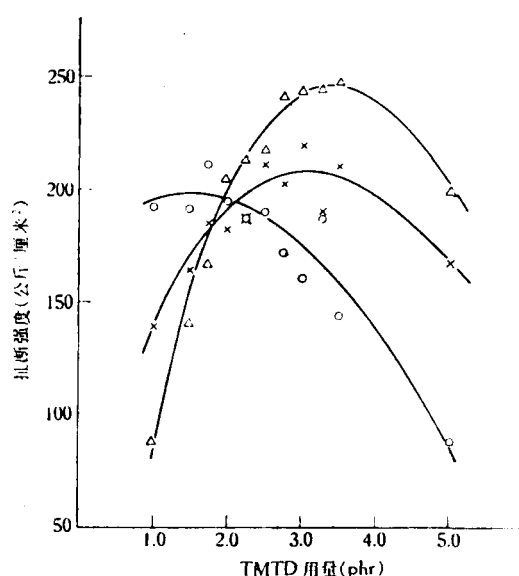


图3 硫化胶扯断强度与 TMTD 用量的关系

表2 纯胶混炼胶和碳黑混炼胶的硫化特性*

胶 样		锦-20				稀土异戊				顺丁 405			
S 用 量		0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
纯胶混炼胶	T_{10} (分)	38.6	30.5	32.0	26.2	29.0	22.0	20.2	17.8	29.1	26.4	22.4	21.0
	T_{90} (分)	64.6	46.2	44.2	36.3	34.0	25.2	23.8	22.8	40.7	33.6	28.0	26.2
	M_L (公斤·厘米)	5.3	5.6	6.2	4.8	0.6	0.6	1.0	0.5	2.3	2.8	2.7	2.7
	M_{HR} (公斤·厘米)	29.0	34.0	32.3	34.1	11.7	13.6	15.7	18.8	21.3	25.0	28.0	29.1
碳黑混炼胶	T_{10} (分)	9.2	8.2	6.6	6.4	11.8	10.8	8.3	7.4	9.8	8.5	8.0	8.0
	T_{90} (分)	30.2	18.2	17.2	13.3	21.4	16.4	12.8	12.4	26.5	19.7	16.4	16.3
	M_L (公斤·厘米)	11.6	10.4	13.2	13.2	2.0	1.3	1.6	1.6	5.4	6.9	6.8	6.6
	M_{HR} (公斤·厘米)	43.9	48.7	62.2	65.4	19.3	28.0	32.5	35.3	24.8	37.2	46.6	49.6

* 纯胶混炼胶配方同于碳黑混炼胶,只是不加碳黑。CZ 用量为 1.0phr。

硫化胶性质与交联密度紧密相关。为了查明硫化的规律,了解橡胶的性质及其特点,从硫化胶交联密度入手是完全必要的。

交联密度采用平衡溶胀法测定。取 $20 \times 25 \times 2$ 毫米的样品(约 1.1—1.5 克左右),在 100 毫升内含 0.2% 防老 D 的苯中于 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 下浸泡三天。溶胀块擦去表面的苯液,迅速置于带盖的称量瓶中称取溶胀样品的重量。样品在室温下放置过夜,再于 $60-80^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中烘 6—8 小时,称取干胶重量。从重量差得到溶胀块中溶剂的重量(W_s),网链橡胶的重量(W_r)从干胶重量中扣去样品中苯不溶部分的重量得到。Lorenz 等^[5]引入了溶胀值 Q (每克网链橡胶所吸溶剂的克数)。他们证明,天然橡胶 $(1/Q)^2$ 与交联密度成直线关系,用 $(1/Q)^2$ 可以表征交联密度。

图 4 为硫用量 2.0phr 情况下 $(1/Q)^2$ 与 CZ 用量的关系。图 5 为 TMTD 用量对 $(1/Q)^2$ 的影响。从该两图可知, 在相同硫化剂用量下, 锦-20 硫化胶的 $(1/Q)^2$ 比稀土异戊和顺丁 405 都高。

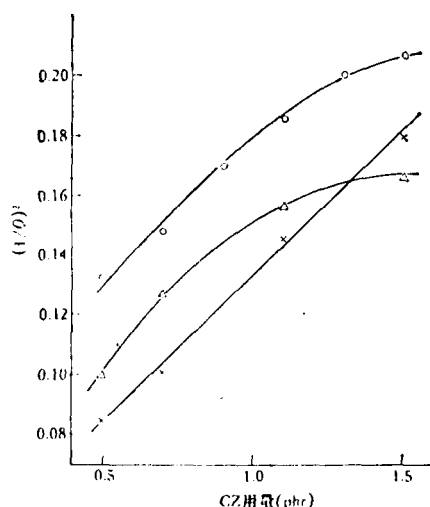


图 4 $(1/Q)^2$ 与 CZ 用量的关系
(S 用量=2.0phr)

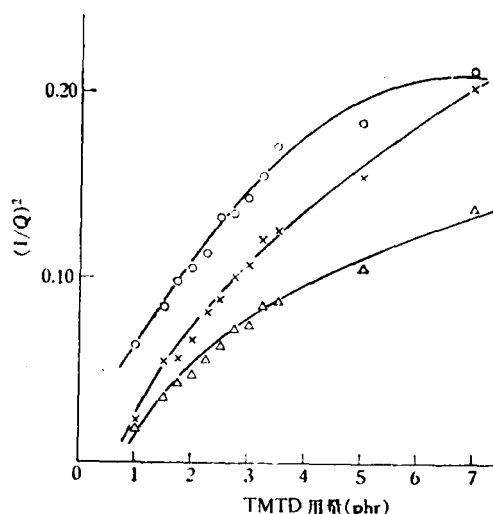


图 5 $(1/Q)^2$ 与 TMTD 用量的关系

三种胶样在交联密度方面的差别从硫化仪结果中也可以看出。转矩差 ($M_{HR} - M_L$) 是“硫化”反应引起的, 因此可以粗略地看成是衡量交联密度大小的物理量。从表 2 数据可见, 在相同硫化剂用量下, 锦-20 的 ($M_{HR} - M_L$) 不但比稀土异戊大, 而且比顺丁 405 也大, 无论碳黑混炼胶还是纯胶混炼胶均如此。

图 6 示出了用 (CZ-S) 体系硫化时这三种碳黑硫化胶的 300% 定伸强度与 $(1/Q)^2$ 的关系。定伸强度与 $(1/Q)^2$ 成较好的直线关系, 这是可以预料的。但从图中可注意到: 在相同的 $(1/Q)^2$ 下, 稀土异戊及顺丁 405 的定伸强度都高于锦-20。TMTD 硫化时, 也有相同的结果。

综上所述, 与稀土异戊和顺丁 405 相比, 稀土丁-异戊共聚胶(锦-20)在硫化规律方面确实有一些很值得注意的特点。显然, 这与锦-20 结构上的特点紧密相关。

本文选用的异戊胶和顺丁胶虽然都是由稀土催化剂聚合得到的, 但胶样的来源不同, 分子量等结构参数也有差别。顺丁 405 的 $[\eta]$ 比锦-20 低,

稀土异戊的 $[\eta]$ 比锦-20 高, 不过, 异戊胶是属于在辊筒上发生明显机械降解的胶种。大家知道, 分子量对硫化胶有效网链的密度, 因而对其模量、弹性等性质有明显影响^[6,7]。因

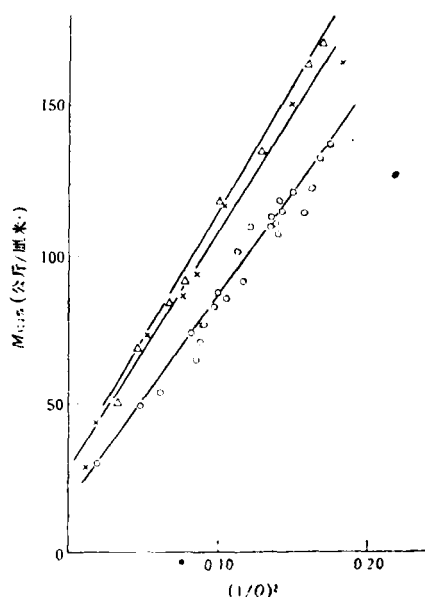


图 6 $M_{300\%}$ 与 $(1/Q)^2$ 的关系

此, 锦-20 的分子量较高是产生上述某些差异的一个可能原因。

过去的工作已经表明^[1,3], 对于用稀土催化剂的丁二烯与异戊二烯的共聚合, 竞聚率 r_1 (丁二烯) 和 r_2 (异戊二烯) 为 2.0 左右。共聚物的序列分布可由竞聚率估算。单体 M_1 重复连接 n 个单位的几率 $(PM_1)_n = P_{11}^{n-1}(1 - P_{11})$, 其中,

$$P_{11} = \frac{K_{11}[M_1 \cdot][M_1]}{K_{11}[M_1 \cdot][M_1] + K_{12}[M_1 \cdot][M_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]}$$

取 $r_1 = 1.8$, $r_2 = 2.4$ (前文^[1]样品 B₄₄ 中稀土金属为 P_r 的数据), 可计算 B/I = 90/10 (即 $[M_1]/[M_2] = 11.3$) 下不同长度嵌段所占的百分数, 见表 3。

表 3 BIC 的序列分布 (B/I = 90/10)

序列中单体 单位数(n)	1	2	3	4	5	6—10	11—15	16—20	21—25	26—30	>30
丁二烯部分 (%)	4.7	4.5	4.3	4.1	3.9	16.8	13.2	10.5	8.2	6.4	23.4
异戊二烯部分 (%)	82.6	14.3	2.5	0.4							

从表可知, B/I 比为 90/10 的 BIC 中丁二烯的序列分布是很宽的, 异戊二烯主要以单链节或双链节的形式无规分布在丁二烯嵌段间。B/I 比对共聚物的序列分布有明显影响。共聚物序列分布的这一特点, 与其性能肯定有密切联系, 然而尚难以用来解释上述锦-20 的硫化特性。对于 BIC 结构与性能之间的关系, 有待深入研究。

致谢: 本文经黄葆同、陈忠汉两同志细心修改和指教, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院应用化学研究所双烯共聚组, 应用化学, 1974(1), 43.
- [2] 沈琪等, 稀土催化合成橡胶文集, 即将出版.
- [3] 宋襄玉等, 合成橡胶工业, 1979(3)207.
- [4] 方天如等, 硫化胶低温性质的研究, 待发表.
- [5] Lorenz, O. and Parks, C. R., *J. Polym. Sci.*, **50**, 299 (1961).
- [6] Flory, P. J., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 417 (1946).
- [7] Марей, А. И., Сидорович, Е. А., *Каучук и резина*, **1965** (4)1.

VULCANIZATION CHARACTERISTICS OF BIC OBTAINED WITH RARE-EARTH CATALYSTS

Fang Tianru, Yu Yali and Gao Shuzhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Butadiene-isoprene copolymers (BIC) synthesized with rare-earth catalysts are characterized by high cis-1, 4-butadiene and isoprene units in microstructures, and their vulcanizates have good low-temperature properties under proper B/I ratios. This work was undertaken to study the properties of compounded rubber and vulcanizate of BIC (sample Jin-20) by using two different vulcanization systems, (CZ-S) and TMTD. By comparing with that of IR and BR similarly polymerized with rare-earth catalysts, it has been found that Jin-20 has some notable features.