高顺式-1,4-立构规整丁戊橡胶的合成与性能研究

黄立贤[‡1,2],张　凯[‡3],李世辉[1*],崔冬梅[1,2*]

(1. 中国科学院长春应用化学研究所,高分子物理与化学国家重点实验室,长春 130022; 2. 中国科学技术大学,应用化学与工程学院,合肥 230026; 3. 吉林大学高分子材料科学与工程学院,长春 130022)

摘要:采用非茂 PNP 型稀土钇催化剂 1 催化丁二烯和异戊二烯无规共聚合,制备出了异戊二烯摩尔含量为 11%～53%,高顺式-1,4-立构规整的丁戊橡胶。通过 ^{1}H NMR、^{13}C NMR 和 GPC 对所得共聚合的微观结构、立构规整性以及分子量及其分布进行了表征分析。采用密炼、开炼两步法将该系列丁戊橡胶与炭黑、各种助剂进行混炼和硫化成型。通过拉伸、阿克隆磨耗和动态热机械分析等实验,研究了异戊二烯含量、分子量大小等因素对丁戊橡胶硫化胶拉伸强度、撕裂强度、磨耗性能及其玻璃化转变温度和结晶性能的影响规律。

关键词:丁戊橡胶; 稀土催化剂; 高顺式-1,4-选择性; 拉伸强度

顺丁橡胶具有高弹性、低生热、耐低温、耐磨性和耐挠曲性优良等特点,是通用橡胶中耐寒性最好的橡胶品种(T_g 为－108℃),被广泛应用于耐寒性能要求较高的橡胶制品。但是,顺丁橡胶链规整度高的特点,也使其在低温下易结晶,导致弹性变差[1]。为克服低温结晶带来的不利影响,人们将顺式-1,4-异戊二烯结构单元引入顺丁橡胶分子链中,降低其分子链排列规整度,消除其结晶能力,从而发明了一种高顺式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶—丁戊橡胶(CBIR)。该橡胶兼具顺丁橡胶和异戊橡胶的优点。

丁戊橡胶的制备方法主要包括阴离子和配位聚合两类方法。其中,阴离子引发剂虽然在非极性溶剂中能够引发异戊二烯(IP)高顺式-1,4-选择性均聚合,但是其引发丁二烯(BD)均聚合,只能得到反式-1,4-或 1,2-结构单元为主的聚合物[2～4],故由其制备的丁戊橡胶含有大量反式-1,4-结构单元,难以获得低玻璃化转变温度(T_g)的共聚物。钴系、钛系等齐格勒-纳塔催化体系最早被用于催化丁二烯和异戊二烯无规共聚合研究,但这类催化体系很难同时对丁二烯和异戊二烯聚合表现出高顺式-1,4-选择性,因此也无法制备出低温性能优良的丁戊橡胶[5,6]。稀土催化体系在催化共轭双烯聚合方面具有独特的优势。以稀土钕系为主的齐格勒-纳塔催化体系,不但能够催化丁二烯和异戊二烯高顺式-1,4-选择性均聚合,而且能够制备高顺式-1,4-立构规整的丁二烯-异戊二烯共聚物[7]。目前,钕系丁戊橡胶的产业化应用也取得了很大进展。尽管如此,迄今还没有丁二烯和异戊二烯结构单元的顺式-1,4-立构规整度都超过 99%,序列无规丁戊橡胶的有关报道。

我们课题组开发出了一系列对共轭双烯单体均聚合,具有顺式-1,4-选择性、高催化活性和可控性的稀土催化体系[8～10]。本文选用 PNP 型稀土钇配合物 1 作为主催化剂,以有机硼盐和烷基铝作为助催化剂,开展丁二烯与异戊二烯共聚合研究。考察了异戊二烯含量、分子量大小等因素对所得丁戊橡胶硫化胶物理机械性能的影响规律。

1　实验部分

1.1　原材料

丁二烯:聚合级,大连大特气体有限公司,经 ^{n}BuLi 纯化后气化冷凝;异戊二烯:聚合级,安耐吉,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.013

收稿:2020-11-30;修回:2021-02-23;庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目:国家自然科学基金(51773193,52073275)资助;

* 通讯联系人:李世辉,男,副研究员。E-mail: shihui-li@ciac.ac.cn;崔冬梅,女,研究员,主要从事稀土催化剂催化烯烃可控聚合及高性能橡胶的开发研究。E-mail: dmcui@ciac.ac.cn.

‡ 共同第一作者.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

CaH_2 浸泡 24h 后，氮气气氛中常压回流蒸馏；正己烷：聚合级，上海泰坦科技股份有限公司，4A 分子筛干燥后常压回流蒸馏；Al^iBu_3、HAl^iBu_2：安耐吉，1mol/L 己烷溶液；顺丁橡胶 BR9000，燕山石化；炭黑 N330，南京神波化学有限公司；其它助剂均是市售常用原料。基础配方（W_t%）：生胶，100；硬脂酸，2；防老剂 RD，1.5；防老剂 4020，1.5；硫黄，2；促进剂 CZ，1.5；炭黑 N330，50；氧化锌，5。

1.2 实验方法

聚合反应：N_2 气氛下，在 1000mL 的反应釜中依次加入己烷、异戊二烯、丁二烯溶液和稀土钇催化剂。在室温下聚合 5h，采用含有 3%防老剂 264 的甲醇溶液终止聚合。聚合物经沉降、洗涤后，在 40℃下真空烘箱中干燥至恒重，测得转化率。

硫化胶试样制备：在密炼机中投入丁戊橡胶，先进行塑炼，随后加入氧化锌、硬脂酸，一半炭黑；待吃料完毕分加入剩余炭黑；混炼均匀后加入 CZ 和硫黄；密炼后在开炼机上薄通数遍，下片，停放待用。使用无转子硫化仪测试混炼胶硫化特性。使用平板硫化机硫化试样，温度 150℃，压力 15MPa，时间为 $(t_{90}+2)$min。

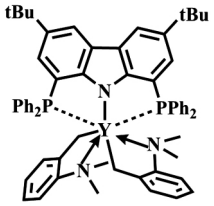
1.3 表征及性能测试

使用 Premier 型无转子硫化仪按 GB/T 16584—1994 测试混炼胶硫化特性；使用 Instron 1211 型电子万能拉力机按 GB/T 528—2009 测试硫化胶拉伸强度和断裂伸长率，拉伸速率均为 500mm/min；使用 Instron 1211 型电子万能拉力机按 GB/T 529—2008 测试撕裂强度，拉伸速率为 500mm/min；相对分子质量及其分布采用 TOSOH HLC-8420 型凝胶渗透色谱仪，在 40℃测试，流动相为 THF；动态力学性能测试：采用日本产 DDv-11-EA 动态黏弹谱仪，温度 −100～100℃，应变为 0.1%，频率 10Hz，升温速度 5℃/min；核磁氢谱及碳谱采用 Bruker AV400（FT，500MHz for ^1H；125MHz for ^{13}C）在 40℃下测试，溶剂为 $CDCl_3$；硬度采用 Digitest Ⅱ型橡胶硬度计根据 GB/T531.1-2008，在室温下测试；使用阿克隆磨耗机按 GB/T 9867—2008 测试耐磨耗性能。

2 结果与讨论

2.1 PNP 型钇催化剂催化丁二烯与异戊二烯无规共聚合

前期研究结果表明，PNP 型稀土钇催化剂 1 对丁二烯、异戊二烯等共轭双烯均聚合，都具有非常高的催化活性和极高的顺式-1，4-选择性。故此，将该催化体系应用于丁二烯和异戊二烯无规共聚合研究，制备一系列不同异戊二烯含量的丁戊橡胶。根据表 1 所示聚合数据，可知该催化体系对丁二烯与异戊二烯共聚合也表现出非常高的催化活性，在室温聚合 5h，收率超过了 96%，一次可制得 80g 以上的聚合物。随着异戊二烯投入量从 10%增加 50%，共聚物数均分子量由 39.8×10^4g/mol 增加到了 63.5×10^4g/mol，而分子量分布保持在较窄的范围之内（PDI=1.36～1.73）（Table 1，runs 1-5），表明该催化体系对丁二烯与异戊二烯共聚合具有较高的可控性。另外，通过改变单体与主催化剂、助催化剂的比例，制得数均分子量分别为 12.1×10^4 和 19.0×10^4g/mol、异戊二烯摩尔含量为 20%的丁戊橡胶（见表 1，runs 6 and 7）。



complex **1**

2.2 丁戊橡胶微观结构表征

丁戊橡胶的组成、结构及其立构规整度由核磁共振 ^1H 和 ^{13}C NMR 测定。由图 1 可知，在共聚物

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.013

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　配合物 1 催化丁二烯/异戊二烯共聚合

Table 1　Copolymerization of butadiene and isoprene with complex 1.①

run	Serial Number	$([BD]_0+[IP]_0):[1]_0:[Al]_0$	$[IP]_0/[BD]_0$ (mol/mol)	Yield (g)	Conv. (%)	f_{IP}② (mol%)	M_n③ ($\times10^4$)	PDI[c]
1	CBIR-1	12000 : 1 : 30	10/90	81.3	96	11	39.8	1.41
2	CBIR-2	12000 : 1 : 30	20/80	80.0	97	19	41.1	1.36
3	CBIR-3	12000 : 1 : 30	30/70	87.5	98	29	44.4	1.42
4	CBIR-4	12000 : 1 : 30	40/60	89.4	98	41	51.3	1.65
5	CBIR-5	12000 : 1 : 30	50/50	90.1	96	53	63.5	1.73
6	CBIR-6④	10000 : 1 : 15	20/80	46.2	97	22	12.1	1.62
7	CBIR-7④	10000 : 1 : 5	20/80	46.6	96	21	19.0	1.57

①Al: Al^iBu_3, Monomer concentration: 1.7mol/L, $[1]_0$: 125μmol, $[Ph_3C][B(C_6F_5)]_0$: 125μmol, Time: 5 h, Solvent: hexane; ② Determined by ^1H NMR spectroscopy in $CDCl_3$ at 25℃; ③ Measured by GPC in THF at 40℃ using the polystyrene standard; ④ Al: HAl^iBu_2, $[1]_0$: 85μmol, $[Ph_3C][B(C_6F_5)]_0$: 85μmol.

^1H NMR 谱图 $\delta=4.89$ppm 和 4.72ppm 处没有出现亚甲基 CH_2 的共振峰，表明所得共聚物中不存在丁二烯 1,2-结构单元和异戊二烯 3,4-结构单元。而 $\delta=5.37$ppm 和 2.08ppm 处出现的共振峰，分别为顺式-1,4-聚丁二烯主链上碳碳双键次甲基 CH 以及与其相连亚甲基 CH_2 的质子共振信号峰。顺式-1,4-聚异戊二烯碳碳双键次甲基以及与其相连甲基的质子共振峰分别出现在 5.14ppm 和 1.68ppm，该特征共振峰随着共聚物中异戊二烯含量的增加，逐渐增强。为更进一步解析共聚物中丁二烯、异戊二烯的序列分布及其立构规整度，对异戊二烯摩尔含量为 53%的丁戊橡胶进行了深入剖析，没有发现反式-1,4-聚丁二烯和反式聚异戊二烯结构单元的共振信号峰，表明所得丁戊橡胶为高顺式-1,4-立构规整的。在 ^{13}C NMR 谱图 26.0、27.9、28.1、31.9ppm 处，出现了非常强的顺式-1,4-立构规整的丁二烯和异戊二烯连接点的信号峰，表明所得丁戊橡胶中丁二烯和异戊二烯两种结构单元呈序列无规分布的特征(见图 2)。

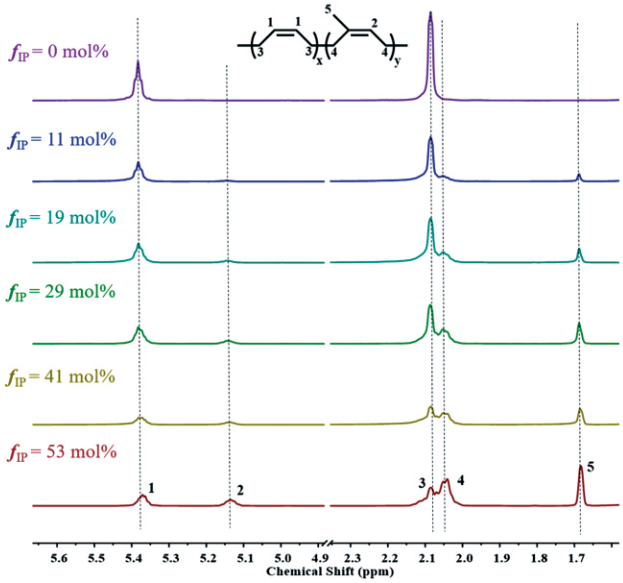


图 1　不同异戊二烯含量的丁二烯-异戊二烯共聚物核磁氢谱

Figure 1　^1H NMR spectra of poly(BD-*co*-IP)s with various IP contents

2.3　丁戊橡胶物理力学性能表征

硫化胶的物理机械性能见表 2。尽管合成的五种丁戊橡胶 CBIR-1～CBIR-5 数均分子量只有 39.8×10^4～

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.013

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

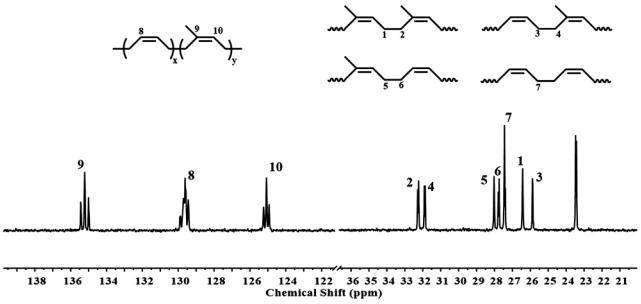


图 2 异戊二烯摩尔含量为 53%的共聚物核磁碳谱

Figure 2 ^{13}C NMR spectrum of copolymer with 53mol% IP

63.5×10^{4}g/mol，但其门尼黏度却高达 73.8～109.1。除门尼黏度较低 CBIR-5 之外，门尼黏度较高的 CBIR-1～CBIR-4 混炼性能很差，缺乏自黏性、包辊性和吃料性能差、开炼薄通不易成片。CBIR-1～CBIR-4 四种样品硫化胶的拉伸强度只有 8.60～9.33MPa，低于 CBIR-5 的 13.1MPa，也低于文献报道值[11]。这可能是因为丁戊橡胶 CBIR-1 和 CBIR-4 门尼黏度过高，导致其与炭黑和其它助剂难以混炼均匀，最终使其硫化胶力学性能变差。为验证该设想，合成了数均分子量为 12.1×10^{4}g/mol 和 19.0×10^{4}g/mol 的两种异戊二烯摩尔含量为 20%的丁戊橡胶。门尼黏度为 4.6 的 CBIR-6 硫化胶拉伸强度提高了 54.7%，门尼黏度为 43.6 的 CBIR-7 硫化胶拉伸强度达到了 17.4MPa(见图 3)，高于已报道的钕系丁戊橡胶的强度值[12]。顺丁橡胶具有优异的耐磨性能，然而其耐磨性能随着异戊二烯插入量的增加迅速恶化，故此在保证其它物理机械性能的前提下，尽可能降低丁戊橡胶中异戊二烯的含量。

表 2 填充 CBIR 硫化胶的综合性能

Table 2 Comprehensive properties of the filled rubber vulcanizates

Serial Number	BR9000	CBIR-1	CBIR-2	CBIR-3	CBIR-4	CBIR-5	CBIR-6	CBIR-7
f_{IP}(%)	0	11	19	29	41	53	22	21
Processing and cure characteristics of CBIR compounds.								
ML(1+4)100℃	45.1	109.1	94.6	107.5	99.4	73.8	4.6	43.6
t_{90}(min)	7.92	7.95	8.90	7.55	7.40	7.40	8.05	8.50
Mechanical properties of CBIR vulcanizates.								
Hardness, Shore A	73	71	76	76	75	75	72	69
Tensile Strength(MPa)	21.7	8.68	8.60	9.02	9.33	13.1	13.3	17.4
Elongation(%)	586.2	393.1	391.2	412.4	433.4	541.4	570	610
300% Tensile Strength (MPa)	7.30	5.53	6.81	6.96	6.60	7.27	6.64	7.68
Tear Strength(N/mm)	45.6	37.6	35.6	35.4	37.0	37.7	32.9	35.4
Akron Abrasion(cm^3/1.62km)	0.1076	0.2108	0.3556	0.4645	0.5937	0.6378	0.2875	0.2732
T_g(℃)	−90.3	−86.4	−82.2	−77.5	−72.4	−64.6	−82.3	−82.1

丁戊橡胶硫化胶动态热机械性能测试结果如图 4、图 5 所示，当共聚物中异戊二烯插入量达到 11%(摩尔含量)时，丁戊橡胶的结晶能力已经被抑制，此时该丁戊橡胶硫化胶的玻璃化转变温度(T_g)达到了−86.4℃。随着丁戊橡胶中异戊二烯摩尔含量由 11%增加到 53%，丁戊橡胶硫化胶的 T_g 也逐渐升高到−64.6℃。

3 结论

采用 PNP 型稀土钇催化剂实现了丁二烯与异戊二烯高顺式-1,4-选择性、序列无规共聚合。因此，当

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.013

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

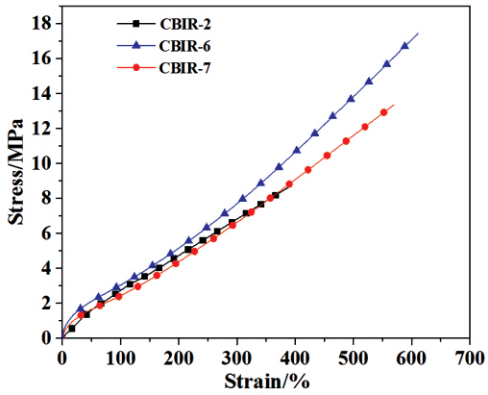


图 3　异戊二烯摩尔含量为 20%的 CBIR 硫化胶的拉伸曲线

Figure 3　Plot of stress-strain curves of CBIR vulcanizates with 20mol% IP

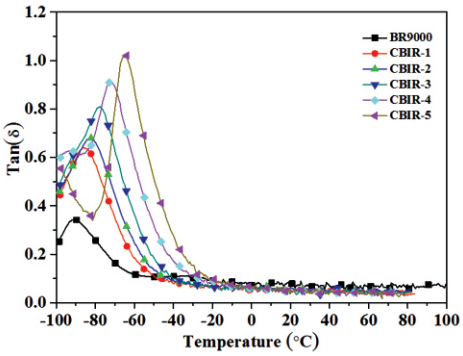


图 4　异戊二烯含量对 CBIR 硫化胶 T_g 的影响

Figure 4　The influence of different IP contents on T_g of CBIR vulcanizates

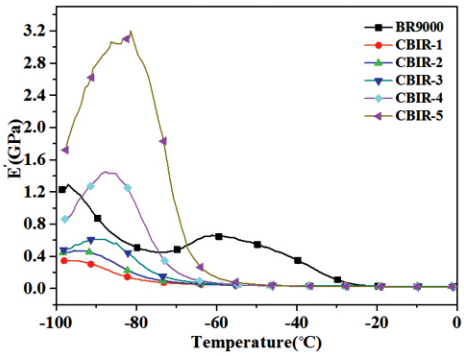


图 5　异戊二烯含量对 CBIR 硫化胶储能模量的影响

Figure 5　The influence of different IP contents on storage modulus of CBIR vulcanizates

异戊二烯插入量为 11%(摩尔含量)时，丁戊橡胶硫化胶的结晶能力就被完全抑制，此时该硫化胶玻璃化转变温度达到了较低值－86.4℃。硫化丁戊橡胶的力学性能与生胶分子量、门尼黏度密切相关。门尼黏度过高的丁戊橡胶与炭黑、各种助剂混炼性能差，不利于形成分散均匀的混炼胶，故其硫化胶拉伸强度远低于顺丁橡胶，与硅橡胶相当。丁戊橡胶门尼黏度过低，生胶强度不高，也不利于炭黑和各种助剂的分散，另外较短的生胶分子链使其硫化胶拉伸强度难以达到最佳值。而门尼黏度为 43.6、异戊二烯摩尔含量为 21%的丁戊橡胶吃料性能和混炼包辊性好，混炼功耗低，混炼胶表面平整光滑，具有良好的加工性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.013

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

能。而且，该丁戊橡胶硫化胶的拉伸强度达到了 17.4MPa，玻璃化转变温度为－82.1℃，耐磨性能优良。

参考文献：

[1] 李艳芹，张华强，董静，崔英，胡育林，李丽，贾军纪，梁滔，朱博超，龚光碧. 当代化工，2011，40(2)：186～189.
[2] Hattori Y，Ikematu T，Ibaragi T，Honda M. GB，2029426-A. 1980.
[3] Hattori Y，Ikematu T，Ibaragi T，Honda M. USA，4413098-A. 1983.
[4] Hargis I G，Fabris H J，Livigni R A，Aggarwal S L，Thomas G B，Wilson J A. USA，4616065-A. 1990.
[5] Bresler L S，Tüdös F，Kelen T，Turcsányi B. Polym Bull，1983，9：223～227.
[6] Weber H，Schleimer B，Winter H. Makromol Chem，1967，101：320～336.
[7] 代全权，胡雁鸣，白晨曦，张学全. 合成橡胶工业，2015，38(6)：422～426.
[8] Gao W，Cui D M. J Am Chem Soc，2008，130：4984～4991.
[9] Lv K，Cui D M. Organometallics，2010，29：2987～2993.
[10] Wang L F，Cui D M，Hou Z M，Li W，Li Y. Organometallics，2011，30：760～767.
[11] 邵光谱，丁乃秀，刘莉，刘光烨，李荣勋，孙立水，李伟. 橡胶工业，2017，65(6)：669～672.
[12] 牛忠福，郎秀瑞，厉枝，姜波，宗成中. 橡胶工业，2018，65(2)：231～235.

Synthesis of High *cis*-1,4-regulated Butadiene-Isoprene Rubbers

HUANG Li-xian[‡1,2]，ZHANG Kai[‡3]，LI Shi-hui[1*]，CUI Dong-mei[1,2*]

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry*，*Changchun Institute of Applied Chemistry*，*Chinese Academy of Sciences*，*Changchun* 130022，*China*；2. *School of Applied Chemistry and Engineering*，*University of Science and Technology of China*，*Hefei* 230026，*China*；3. *Department of Materials Science and Engineering*，*Jilin University*，*Changchun* 130022，*China*)

Abstract：Copolymerization of butadiene (BD) and isoprene (IP) catalyzed by PNP-ligand stabilized yttrium bis(alkyl) complex gives a series of *cis*-1,4-regulated BD-IP copolymers containing 11mol%～53mol% isoprene units，which are characterized by ^{1}H- and ^{13}C-NMR and GPC. The resulting copolymers are compounded with carbon black and various fillers in a two-step process，and then are vulcanized in a compression molding process. The effects of isoprene content and molecular weight on the tensile strength，tearing strength，abrasion resistance，glass transition temperature and crystalline property of the vulcanized BD-IP copolymers are investigated by means of tensile strength test，Akron-abrasion test and dynamic thermomechanical analysis (DMA).

Key words：Poly(BD-*co*-IP) rubber；Rare earth catalyst；High *cis*-1，4-selectivity；Tensile strength

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.013

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net