

丙烯酰氯对丁苯共聚物活性链偶联反应的研究*

徐日炜 焦书科** 余鼎声 张兴英 侯元雪 张洪敏

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂, 四氢呋喃(THF)为调节剂, 抽余油为溶剂, 采用丙烯酰氯为偶联剂对丁二烯-苯乙烯阴离子共聚体系进行偶联反应, 研究了影响偶联反应的各种因素, 如偶联剂用量、相对分子质量、偶联反应时间、偶联反应温度、THF 用量、末端基团、单体浓度等; 确定了偶联剂用量与聚合物相对臂数之间的关系及其偶联效率。

关键词 丁二烯, 苯乙烯, 阴离子共聚合, 偶联反应, 丙烯酰氯

目前生产溶聚丁苯通常采用四氯化锡作偶联剂来调节丁苯橡胶的相对分子质量及其分布^[1-4], 所得锡偶联溶聚丁苯橡胶虽具有低滚动阻力和高抗湿滑性, 但其拉伸强度却低于均碳链乳聚丁苯橡胶(E-SBR)。锡偶联溶聚丁苯橡胶中含 Sn—碳键, 据称加工时由于 Sn—碳键易被剪切断裂^[5], 从而改善了橡胶的加工性及其与碳黑的结合, 但是这样却降低了聚合物的分子量, 增加了自由链末端, 从而给降低滚动阻力带来不利影响。Milkovich 曾利用丙烯酰氯与活性聚苯乙烯阴离子

之间的反应制备大单体^[6,7], 但同时也存在形成两分子、叁分子偶联的聚苯乙烯的副反应。依据这一启示, 如果在制备大单体的同时, 强化活性阴离子进攻大单体的偶联反应, 称其为终止-偶联反应, 就有可能制得 C—C 键偶联的聚合物(图 1), 从而有可能在提高丁苯橡胶强度的同时改善橡胶的综合性能。为此, 本文详细研究了以抽余油为溶剂, 以丙烯酰氯作终止-偶联剂偶联活性丁苯聚合物的偶联反应, 制得了 C—C 偶联的 2.3~8 臂的星型溶聚丁苯橡胶。

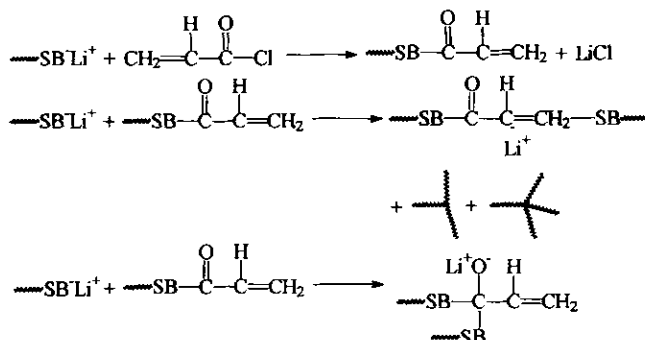


Fig. 1 Reaction of AC and living SB chain

1 实验部分

1.1 原材料

抽余油(Extracted oil), 聚合级(60~90℃), 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂生产, 用前经氢化钙精制。苯乙烯(St), 分析纯, 北京 52952 部队化工厂生产, 用前经减压蒸馏, 封存备用。丁二烯

(Bd), 聚合级, 北京燕山石油化工公司橡胶厂生产。四氢呋喃(THF), 分析纯, 益利精细化学品有限公司生产, 用前分别经氢化钙、萘钠精制, 封装保存备用。丁基锂(BuLi), 北京燕山石油化工公司橡胶厂生产。丙烯酰氯(AC)自制, 精制后 AC 的折光指数 $n_D = 1.4347$ (20℃), 文献值 $n_D = 1.4343$ (20℃)^[8]。

1.2 实验与测试

1.2.1 聚合 将苯乙烯、丁二烯、四氢呋喃和抽余油加入经严格烘烤、抽排、充氮的加料管中,充分混合后分装到 250 mL 聚合瓶;采用化学净化法消除杂质,然后加入定量引发剂,迅速将聚合瓶转移到控温水浴中,在规定温度下聚合一定时间,待单体完全聚合后,定量加入偶联剂丙烯酰氯(AC),偶联反应完毕后用经典方法对胶液进行凝聚,干燥。

1.2.2 分析与表征 相对分子质量及其分布、偶联效率(CE)采用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定.偶联效率即偶联的活性链与总活性链数目之比,按通用的方法计算^[9],其数值是通过 GPC 谱图的分峰处理计算得到的.相对臂数(BN)为偶联聚合物的数均分子量 $\overline{M}_{n, coupled}$ 与线性聚合物的数均分子量 $\overline{M}_{n, linear}$ 之比,按文献[10]方法测定。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂用量对偶联反应的影响

丙烯酰氯与引发剂用量比(摩尔比)对偶联反应的影响见表 1.由表 1 可以看出,随丙烯酰氯用量的增大(从 0.3~1.5),偶联效率提高,但相对分子质量分布加宽,当用量比为 1.5 时偶联效率(CE)可达 80%,其中星形聚合物(相对臂数≥3)含量达 52%.当用量比在 0.7~10 以内(包括 10)时,偶联产物含有较多星型聚合物(相对臂数≥3),其相对臂数(BN)为 2~8;用量比大于 10 后,所得偶联产物以双偶联聚合物为主.因此可以将丙烯酰氯与引发剂的用量比控制在 0.7~10 以内,以保证偶联效率在 50%以上,且偶联产物含有较多星型聚合物(相对臂数≥3)。

出现上述现象的原因可能是由于丙烯酰氯首先与丁苯活性链发生脱 LiCl 反应形成大单体(见图 1);该大单体再与丁苯活性链反应形成 C—C 键偶联的 2,3,4 臂星型丁苯共聚物;由于大单体中存在羰基,它比碳碳双键更容易受到碳负离子进攻,同时丙烯酰氯中的碳碳双键也可以接受碳负离子的进攻,导致丁苯活性链继续增长,这些副反应不仅干扰了偶联反应的进行,而且也破坏了丙烯酰氯与活性链间的化学计量关系。

2.2 线型聚合物相对分子质量对偶联反应的影响

由表 2 的数据可见,当丙烯酰氯与引发剂用量的摩尔比为 0.7 时,所得共聚物的相对臂数虽略有提高;但偶联效率随活性聚合物相对分子质

Table 1 Effect of mole ratio of coupling agent/Li on MWD, coupling efficiency(CE), and branching number(BN)

No	[AC]/[I] (mol/mol)	MWD	CE(%)		BN
			1 < BN < 3	BN ≥ 3	
1	0.3	2.14		18.4	3.0~8.2
2	0.5	1.29	5.0	15.0	2.0~4.0
3	0.7	1.40	14.0	42.0	2.0~3.0
4	1.0	1.87	15.0	40.0	2.0~4.0
5	1.5	1.69	28.0	52.0	2.2~4.1
6	2.0	2.19	19.0	44.0	2.2~4.4
7	5.0	2.07	21.0	30.0	2.6~4.6
8	10.0	2.07	15.0	35.0	2.3~4.3
9	20.0	2.0	65.0		1.4~2.7
10	50.0	1.75	60.0		2.0
11	100.0	1.99	36.0	8.0	1.7~3.6

Experimental conditions: St/Bd = 25/75(weight ratio), T_p = 50℃, t_p = 210 min, THF/Li(mole ratio) = 30, t_c = 120 min, $\overline{M}_{n, linear}$ = 16×10^4 , c (polymer solution concentration) = 9 wt%

Table 2 Effect of relative molecular weight of the living copolymer on CE, MWD, BN

No	$\overline{M}_{n, linear}$ (GPC) $\times 10^{-4}$	MWD	CE(%)		BN
			1 < BN < 3	BN ≥ 3	
1	3.0	1.41	30.0	41.0	1.8~4.0
2	7.0	1.40	28.0	45.0	1.8~3.3
3	13.5	1.96	25.0	40.0	2.2~4.0
4	16.0	1.90	18.0	35.0	2.0~3.5

Experimental conditions: [AC]/[I] = 0.7, other conditions as that in the Table 1

量的提高而下降,这可能是由于随活性聚合物相对分子质量的提高体系的粘度增大,致使偶联反应受扩散控制所致。

2.3 偶联反应时间对偶联反应的影响

偶联反应时间对偶联效率的影响见表 3.由表 3 的数据可以看出,随着偶联反应时间的延长,所得共聚物的相对臂数均为 2~4 范围内,即均含有一定的星型聚合物,说明除了 AC 与丁苯活

Table 3 Effect of the time of coupling reaction on CE, MWD and BN

No	t (min)	MWD	CE(%)		BN
			1 < BN < 3	BN ≥ 3	
1	1.5	1.64	19.0	32.0	2.0~3.5
2	3	1.67	20.0	28.0	1.9~3.6
3	7	1.87	20.0	30.0	2.0~4.5
4	15	1.70	15.0	35.0	2.0~4.0
5	30	1.94	27.0	43.0	1.7~8.0
6	60	1.47	24.0	45.0	1.7~3.0
7	120	1.96	25.0	40.0	2.2~4.0

Experimental conditions: [AC]/[I] = 0.7, other conditions as that in the Table 1

性链形成大单体,并继而与丁苯活性负离子加成形成偶联产物外,丁苯活性链与 AC 上的羰基加成导致偶合终止的副反应很难避免.偶联效率随偶联反应时间的延长而提高;这是由于偶联反应受扩散控制所导致.在偶联反应进行 60 min 后即基本完成,因此可以将偶联反应时间定为 60 min.

2.4 偶联反应温度对偶联反应的影响

偶联反应温度对偶联反应的影响见表 4.由表 4 可见以丙烯酰氯为偶联剂时,偶联效率随偶联反应温度的提高而下降,而相对臂数却先升高后下降,这表明温度的影响较为复杂.温度的升高使聚合体系的粘度下降,有利于偶联反应的进行,导致相对臂数的提高;但温度升高也使活性聚合物末端碳阴离子的活性提高,由此也增强了活性阴离子末端进攻羰基而失活的可能性,从而使偶联效率下降.但是在实验温度范围内,偶联效率均在 50% 以上,故可以选择丁二烯-苯乙烯共聚合的适宜偶联温度为 50℃.

Table 4 Effect of temperature of the coupling reaction on CE, MWD, and BN

No	T(℃)	MWD	CE(%)		BN
			1 < BN < 3	BN ≥ 3	
1	30	1.48	25.0	45.0	1.8 ~ 3.3
2	40	1.40	23.0	42.0	1.7 ~ 3.9
3	50	1.40	14.0	42.0	2.0 ~ 3.0
4	60	1.53	22.0	40.0	1.7 ~ 3.4
5	70	1.54	21.0	29.0	1.8 ~ 3.4

Experimental conditions: [AC]/[I] = 0.7, other conditions as that in the Table 1

2.5 THF 用量对偶联反应的影响

THF 用量对偶联反应的影响见表 5.由表 5 可见,随 THF 用量的增加偶联效率提高,偶联产物的相对臂数先升后降. THF 用量的增加提高了反应体系的溶剂极性,促使聚合物末端阴离子解缔合,导致反应活性提高,有利于进行偶联反应,从而在提高偶联效率的同时也提高了偶联产物的相对臂数;但是随着反应活性的提高,在进行偶联反应时活性阴离子进攻羰基等的副反应也加剧,导致相对臂数下降.数据显示,THF 用量控制在 [THF]/[BuLi] ≤ 30,可以得到较高相对臂数的偶联效率的聚合物.

Table 5 Effect of mole ratio of THF/Li on CE, MWD and BN

No	[THF]/[I] (mol/mol)	MWD	CE(%)		BN
			1 < BN < 3	BN ≥ 3	
1	7.5	1.50	25.0	27.0	2.0 ~ 3.2
2	15	1.48	26.0	28.0	2.0 ~ 3.2
3	30	1.40	14.0	42.0	2.0 ~ 3.0
4	50	1.45	40.0	20.0	1.5 ~ 5.7
5	100	1.22	75.0		2.0 ~ 2.3

Experimental conditions: [AC]/[I] = 0.7, other conditions as that in the Table 1

2.6 活性链末端结构对偶联反应的影响

由于丁苯共聚反应末期分子链末端主要为 St⁻ 阴离子,加入丁二烯后,体系由 St⁻ 阴离子的橙红色变为 Bd⁻ 阴离子的淡黄色,因而在实验中可以通过溶液颜色变化来确定聚合物末端结构.聚合物末端结构对偶联反应的影响见表 6.

Table 6 Effect of different living polymer end group on CE, MWD and BN

End group	[AC]/[I] (mol/mol)	MWD	CE (%)	BN
Bd	0.3	1.39	30.0	1.7 ~ 3.5
	0.7	1.40	55.0	2.0 ~ 3.0
	1.0	1.52	60.0	1.7 ~ 3.0
	2.0	1.46	68.6	1.8 ~ 3.2
St	0.3	2.14	18.4	3.0 ~ 8.2
	0.7	1.40	56.0	2.0 ~ 3.0
	1.0	1.87	55.0	2.0 ~ 4.0
	2.0	2.19	63.0	2.2 ~ 4.4

Experimental conditions: (A) $\overline{M}_{n,linear}$ (GPC) = 16×10^4 , other conditions as the same as that in the Table 1;

(B) $\overline{M}_{n,linear}$ (GPC) = 16×10^4 , conditions as that in the Table 1

由表 6 可见,聚合物末端为丁二烯时所得聚合物的偶联效率略高,但所得聚合物的相对臂数低;聚合物末端为苯乙烯时所得聚合物的相对臂数较高,而偶联效率较低.这可能与末端阴离子的活性和缔合性质有关,末端为苯乙烯阴离子时,端基反应活性高,缔合度低,与偶联剂反应速度快,但容易发生进攻羰基等的副反应,导致偶联效率低;末端为丁二烯阴离子时,端基活性低,缔合度高,容易与偶联剂发生双偶联反应,偶联效率高,但相对臂数低.

2.7 单体浓度对偶联反应的影响

单体浓度对偶联反应的影响列在表 7 中,由表 7 可以看出,随单体浓度的提高,聚合体系粘度增大,导致偶联效率的下降.但是偶联效率均在 50% 以上,因此可以选择较高的单体浓度以便提高生产效率.

Table 7 Effect of the monomer concentration on CE, MWD and BN

No	[W] (wt%)	MWD	CE (%)	BN
1	8.3	1.90	66.0	2.3 ~ 4.5
2	9.2	2.07	58.0	2.6 ~ 4.6
3	10.0	1.81	65.0	1.8 ~ 4.0
4	11.0	1.99	55.0	2.7 ~ 4.1
5	13.0	1.95	52.0	2.2 ~ 4.0

Experimental conditions: [AC]/[I] = 5.0, other conditions as that in the Table 1

综合上述实验观察可见,以丙烯酰氯作偶联剂,偶联效率随活性聚合物相对分子质量的提高和偶联反应温度的提高而下降;偶联效率随偶联反应时间的延长和 THF 用量的增加而提高;聚合物末端和单体浓度对偶联效率的影响较小;控制 AC/Li = 0.7 ~ 10,反应温度在 50 ~ 70℃,反应时间 60 min, [THF]/[Li] ≤ 50, [M] = 11 wt% 的偶联反应条件下,可以制得平均臂数为 2.3 ~ 8.0 和和偶联效率达 80% 的丁苯共聚合物.由于丙烯酰氯分子中存在 3 个可与阴离子反应的基团(酰氯、羰基、碳碳双键),反应非常复杂,且难以完全控制,因而难以制得单一臂数的 C—C 偶联的丁苯共聚物.

REFERENCES

1 Liu Dahua(刘大华), Liu Qing(刘青). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1999, 22(3): 257 ~ 262
2 Zhang Xingying(张兴英), Jin Guantai(金关泰). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1991, 14(6): 391 ~ 394
3 Zhang Xingying(张兴英), Jin Guantai(金关泰). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1992, 15(1): 8 ~ 11
4 Xue Hong(薛宏), Wang Xiaohong(汪晓红), Wang Jun(王军), Zhang Chunqing(张春庆), Mu Ruifeng(穆瑞凤), Liu Qing(刘青). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1998, 21(4): 228 ~ 229
5 Jia Hongbin(贾红兵), Ji Qingmin(吉庆敏), Jin Zhigang(金志刚), Zhang Shiqi(张士齐), Wu Jinsheng(吴金声), Liu Qing(刘青). Rubber Industry(橡胶工业), 2000, 47(3): 131 ~ 133
6 Mikovich R, Chiang M T. US patent, C08F, 3786116. 1974-01-15
7 Gnanou Y. Macromonomers (Synthesis, Polymerization and Utilization). In Joseph CS ed. Polymeric Materials Encyclopedia. New York: CRS Press, 1996. 3933 ~ 3935
8 Weast R C ed. Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton Florida: CRC Press, 1989-1990: C-58
9 Heller J, Schimscheimer J F, Pasternak R A, Kingsley C B, Moacanin J. J Polymer Science Part A-1, 1969, 7: 73 ~ 81
10 Wang Huiqiong(王惠琼), Hong Lianggou(洪良构). Ying Shengkang(应圣康). J East China Institute of Chemical Technology(华东化工学院学报). 1984, (3): 315 ~ 323

COUPLING REACTION OF LIVING BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER WITH ACRYLOYL CHLORIDE

XU Riwei, JIAO Shuke, YU Dingsheng, ZHANG Xingying, HOU Yuanxue, ZHANG Hongmin

(*College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract The coupling reaction of butadiene-styrene anionic living copolymerization system with acryloyl chloride (AC) in extracted oil have been studied. Various factors related to the coupling reaction, such as AC/BuLi (mole ratio), reaction time, reaction temperature, relative molecular weight of the living copolymer, amount of THF, end group of the living copolymer, monomer concentration, were investigated. Coupling efficiency and branching number were dramatically effected by AC/BuLi (mole ratio); when $0.7 \leq \text{AC/BuLi} \leq 10$, the coupling efficiency was higher than 50% and the average branching number was higher than 3; while AC/BuLi was less than 0.7 or higher than 10, the obtained polymer was with poor coupling efficiency and the branching number was decreased. Coupling efficiency was decreased when the molecular weight of living copolymer or the temperature of coupling reaction was increased; coupling efficiency was increased while the time of coupling reaction or the amount of THF was increased; the monomer concentration was little effect on coupling efficiency; when the end group of the living copolymer was butadiene, the resulted polymer was with higher coupling efficiency but lower branching number; when the end group of the living copolymer was styrene, the obtained polymer was with lower coupling efficiency but higher branching number. The optimism conditions of the coupling reaction were established, that is AC/BuLi = 0.7 ~ 10 (mole ratio), reaction time 60 min, reaction temperature 50 ~ 70 °C, THF/BuLi ≤ 50 (mole ration), $[M] = 11 \text{ wt\%}$, the branching number and the coupling efficiency of the obtained polymer were 2.3 ~ 8.0 and 50% ~ 80% respectively.

Key words Butadiene, Styrene, Anionic copolymerization, Acryloyl chloride, Coupling reaction