

氧对 n -BuLi/THF 引发丁二烯-苯乙烯共聚合的影响*

薛 宏 计福春 汪晓红 张春庆 穆瑞凤

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

刘 青 李 伟

(北京燕山石油化工公司研究院 北京 102500)

摘 要 研究了氧分子与活性种快速失活的定量关系,二代杂质对活性种及聚合物微观结构的影响.从聚合动力学及聚合物相对分子质量等方面来测定氧分子快速杀死活性种数,并考察了体系中氧产生的偶联反应及其对丁苯共聚物物理机械性能、动态力学性能及耐磨性能的影响.结果表明:氧对 n -BuLi-THF 体系丁苯共聚合有不利影响.

关键词 丁二烯-苯乙烯共聚物,聚合动力学,活性种,偶联反应

氧能使烷基锂阴离子活性种失活早有定论^[1],但一个氧分子究竟能使几个活性种失活,二代杂质是否还能使尚存的阴离子活性种继续失活,二代杂质对聚合物的微观结构是否有影响及有氧存在时产生的偶联反应是否对丁苯共聚物的物理机械性能、动态力学性能及耐磨性能有影响等问题并不很清楚.本研究工作实际生产需要,着重认识氧对 n -BuLi-THF 体系丁苯共聚的影响.

1 实验部分

原料精制及聚合物分析表征参见文献[2].

实验在 500mL 盐水瓶及玻璃管式反应器中进行.聚合前反应器需火烤、抽空、充氮三次,以除去体系中的水分和氧气.将精制的溶剂和单体用高纯氮气排氧后定量加入到聚合反应器内,然后将精制的添加剂及氧气定量加入到反应器中.将体系中原料充分混合均匀,接通恒温水浴,打开记录仪跟踪温度变化.计算所需正丁基锂的用量,待反应器内物料温度稳定后加入引发剂开始聚合.不同时间取样,用乙醇凝聚后在真空烘箱内干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 由氧消耗引发剂量得活性种与氧质量分数的关系

溶剂中溶解的氧能迅速与 n -BuLi 反应,在相

同条件下,滴加 n -BuLi 与溶剂中的氧反应,结果如表 1.

Table 1 Reaction results of solved-oxygen in solvent with n -BuLi

$W(O_2)(10^{-6})$	$N(O_2)$ (mmol/L)	n -BuLi (mmol/L)	BuLi/ O_2 (mole ratio)
0.126	0.003	0.005	1.67
1.323	0.028	0.057	2.04
2.100	0.045	0.950	2.11
4.500	0.094	0.183	1.95
8.340	0.175	0.391	2.25
14.400	0.302	0.619	2.05

由表 1 数据可知, n -BuLi 可与溶剂中的溶解氧反应,在一定范围内 n -BuLi 用量与氧摩尔比为 2 左右,这和文献[3]结果基本一致.

2.2 由动力学得活性种和氧质量分数的关系

不同氧质量分数转化率(X)与时间(t)和聚合速率(v)关系曲线分别见图 1、2.在相同温度和浓度下,可近似认为聚合速率比等于活性种数之比,不同氧质量分数,不同转化率时活性种的比率如表 2.

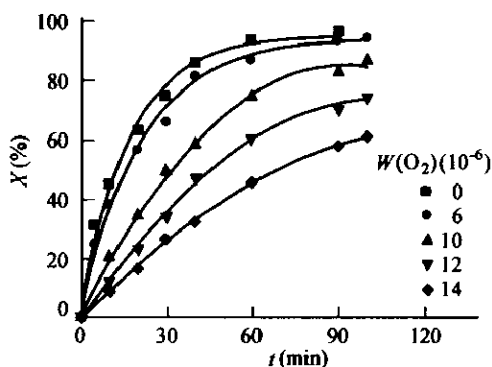


Fig. 1 Time-conversion curves

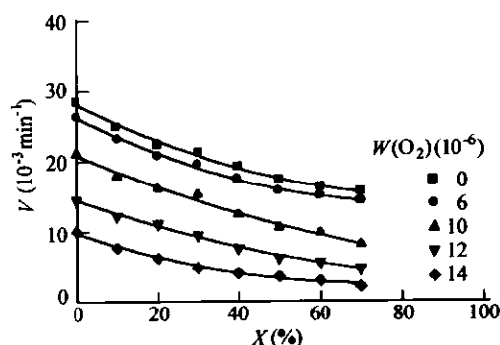


Fig. 2 Conversion-polymerization rate curves

Table 2 Reactive species ratios at different conversions and oxygen contents

W(O ₂) (10 ⁻⁶)	X (%)				
	0	30	40	50	60
6	0.960	0.893	0.892	0.890	0.833
10	0.692	0.689	0.665	0.654	0.628
12	0.481	0.467	0.448	0.437	0.412
14	0.296	0.278	0.267	0.221	0.187

由表 2 中数据看出, 有氧存在时活性种一开始就有部分迅速被杀灭. 随着转化率增大, 活性种进一步减少, 氧质量分数愈大, 活性种减少得愈快. 这可能是由于氧生成的二代杂质仍会缓慢地杀灭活性种所致. 实验发现当氧质量分数为 16×10^{-6} 时, 体系无聚合现象产生. 表明此时体系中活性种比率为零. 将数据换算成一个氧分子快速杀死活性种数 n (设计相对分子质量为 12×10^4 , 溶剂与单体质量这比为 8:1) 为:

$$n = \frac{1/120,000}{8 \times 16 \times 10^{-6}/32} = 2.083$$

因此可以认为一个氧分子快速杀灭两个活性种, 即一个氧原子快速杀灭一个活性种.

2.3 由相对分子质量得活性种与氧质量分数的关系

氧质量分数与聚合转化率和特性粘度数据如表 3.

Table 3 Effects of oxygen contents on conversion and $[\eta]$

W(O ₂)/(10 ⁻⁶)	X (%)	$[\eta]$
0	100	177.4
2	100	193.8
6	95	207.8
10	92	308.7
14	49	350.6

在聚合一开始时, 1g 单体中有效活性种数 N_i 应为:

$$N_i = X/\bar{M}_n = N_0 - nbG_0$$

式中 X 为转化率; $\bar{M}_n$ 为数均相对分子质量; N_0 为无氧时 1g 单体中有效活性种数 ($1/120,000$), G_0 为以环己烷为基准的氧质量分数; b 为 1g 单体为基准时, 1×10^{-6} 加入氧相当的有效氧分子数 ($8 \times 10^{-6}/32$), 所以有效活性种比例为:

$$\begin{aligned} N_i/N_0 &= \frac{X/\bar{M}_n}{1/120,000} = 1 - \frac{nbG_0}{1/120,000} \\ &= 1 - 0.03nG_0 \end{aligned}$$

虽然数均相对分子质量宜由 GPC 数据获得, 但当分子量分布窄且分布相似时, 可近似认为与粘均分子量有相同的比值:

$$\sigma = \bar{M}_n/\bar{M}_\eta$$

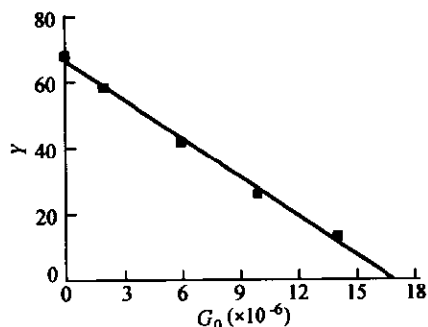
又因为特性粘度:

$$[\eta] = K\bar{M}_\eta^a$$

可得:

$$\frac{120,000X}{[\eta]^{1/a}} = \frac{1}{K^{1/a}/\sigma} - \frac{0.03nG_0}{K^{1/a}/\sigma}$$

根据 Kraus 的数据^[4], $a = 0.693$, 将 $120,000X/[\eta]^{1/a}$ (Y) 对 G_0 作图 (图 3), 由图中直线斜率和截距得 $(1/K^{1/a})/\sigma = 67.8$, $n = 1.943$.

Fig. 3 Plot of $1.2 \times 10^5 X/[\eta]^{1/a}$ versus G_0

因此可以认为一个氧分子快速杀灭活性种数为 2 个.

2.4 氧质量分数对丁苯共聚物中丁二烯微观结构的影响

由表 4 数据可以看出, 随着氧质量分数增加,

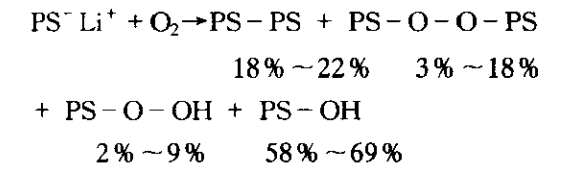
Table 4 Effect of oxygen content on vinyl structure of copolymer

W(O ₂)(10 ⁻⁶)	Vinyl (%)
0	31.4
2	31.8
6	32.2
10	37.5
14	38.1

共聚物中丁二烯链节中乙烯基结构含量有所增加,可以认为这是二代杂质含氧化合物影响的结果.

2.5 氧的偶联反应及其对丁苯共聚物性能的影响

氧对烷基锂引发聚合物活性链作用十分显著,而且副反应较多^[5].例如聚苯乙烯活性链(PS^-Li^+)与氧作用的反应产物可能是:



Brossas^[6]观察了聚苯乙烯活性链(PS^-Li^+)与氧反应后产物的 GPC 谱图,发现氧在一定程度上可起到偶联剂的作用.在 *n*-BuLi-THF 丁苯共聚体系中,发现在氧作用下产物的 GPC 谱图呈双峰分布,其肩峰峰位相对分子质量是设计值的 2 倍左右(图 4),说明在氧作用下体系中存在一定程度的偶联反应.在不同氧质量分数情况下,研究了氧与丁苯共聚物在不同反应温度(T_j)下的偶联反应,结果如图 5.从图中可以看出,随着氧质量分数增加及反应温度升高,偶联效率(CE)呈上升趋势.

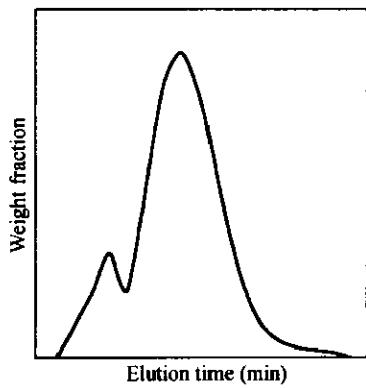


Fig. 4 Curve of GPC of copolymer coupled by oxygen

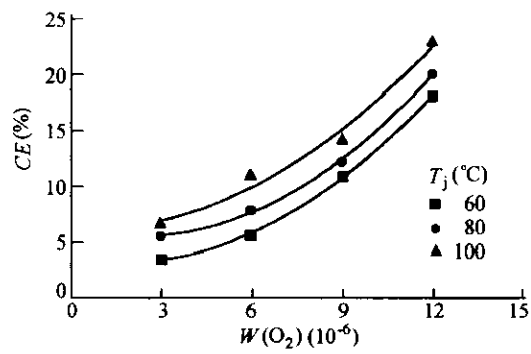


Fig. 5 Plots of coupling efficiency versus oxygen content

考察了氧偶联作用对丁苯共聚物硫化胶物理机械性能、动态力学性能及耐磨性能的影响,结果如表 5.

Table 5 Effects of oxygen contents on the properties of copolymer

Properties	W(O ₂)(10 ⁻⁶)				
	0	3.1	7.2	9.7	12.3
Mooney viscosity	46	51	52	57	55
Hardness(shore A)	66	66	68	67	66
Breaking strength(kN/m)	27	28	27	29	27
Permanent deformation(%)	7	5	7	8	7
300% Modulus(Mpa)	14.0	13.5	14.5	13.2	13.2
Tensile strength(Mpa)	23.4	21.9	20.7	22.8	21.3
Elongation(%)	444	420	408	460	404
tanδ(0℃)	0.1781	0.1929	0.2029	0.2226	0.2188
tanδ(50℃)	0.0612	0.0607	0.0815	0.0856	0.0902
Abrasion (cm ³ /1.61km)	0.164	0.165	0.177	0.191	0.200

由表 5 可以看出,在一定范围内氧质量分数增加,对丁苯共聚物硫化胶物理机械性能影响不显著,但动态粘弹谱 0℃ 及 50℃ 的 tanδ 值及磨耗值均呈上升趋势.表明其硫化胶抗湿滑性能略有增加,同时其滚动阻力增加,耐磨性能下降,说明氧的存在对丁苯共聚物硫化胶综合性能有不利影响.

REFERENCES

- 1 Clifford A F, Olsen R R. *Anal Chem*, 1960, 32(4): 544~546
- 2 Xue Hong(薛宏), Wang Xiaohong(汪晓红), Wang Jun(王军). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1998, 21(4): 228~229
- 3 Wang Dechong(王德充), Li Haiqing(李海清), Ji Fuchun(计福春). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1998, 21(1): 13~16
- 4 Kraus G, Stacy C J. *J Polym Sci*, 1972, A2(10): 657~660
- 5 Quirk R P. Anionic sythesis of polymers functinal groups. In: *Comprehensive Polymer Science*. Great Britain: Pergamon Press, 1992. 83~106
- 6 Brossas J. *Polym Prepr, Am Chem Soc, Div Polym Chem*, 1980, 21: 57~58

EFFECTS OF OXYGEN ON THE COPOLYMERIZATION OF STYRENE-BUTADIENE INITIATED WITH *n*-BuLi-THE

XUE Hong, JI Funchun, WANG Xiaohong, ZHANG Chunqing, MU Ruifeng

(*School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

LIU Qing, LI Wei

(*Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102500*)

Abstract The effects of oxygen on butadiene-styrene copolymerization initiated with *n*-BuLi were studied in this paper. The number of reactive species were investigated by the methods of polymerization kinetics and molecular weight. It was found that lithium reactive species could be killed by oxygen molecules. One oxygen molecule could kill two lithium reactive species. With the increase of the conversion and the oxygen contents, the number of reactive species decreased. The effects of the second-generation impurities on anionic reactive species and microstructure of copolymers were also introduced. At the same time, the coupling effect of oxygen was found to be obvious. With the increase of the oxygen contents and the reaction temperature, the coupling efficiency increased and the properties of styrene-butadiene copolymers were affected by the coupling efficiency of oxygen. With the increase of the coupling effect of oxygen, the vulcanized rubber could may exhibit an increased rolling resistance and a reduced wear resistance.

Key words Styrene-butadiene copolymer, Reactive species, Polymerization kinetics, Coupling reaction