

含硅基团有机锂引发剂制备星型溶聚丁苯橡胶

孔欣欣 张海燕 姚明 张兴英*

(北京化工大学 新型高分子制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 三甲基氯硅烷与双端活性锂引发剂反应, 制得了一种含硅基团有机锂引发剂, 用该引发剂引发丁二烯和苯乙烯聚合, 用四氯化锡偶联, 得到端基为含硅基团的星型丁苯橡胶, 并对上述合成反应工艺条件进行了初步研究。结果表明, 四氯化锡的用量和加入方式以及端基转换均对偶联效率有影响, 四氯化锡与活性分子链的物质的量比为 0.2625, 且在转换端基的条件下分 2 次加入时, 所得星型丁苯橡胶的偶联效率最高为 85.93%。

关键词: 有机锂引发剂; 三甲基氯硅烷; 偶联; 阴离子聚合; 星型溶聚丁苯

中图分类号: TQ333.1

引言

为改善溶聚丁苯橡胶在滞后损失、滚动阻力、加工性能、耐磨性和抗湿滑性等方面的性能, 人们利用阴离子活性聚合的特点, 对其进行端基改性, 在聚合反应后期, 将含有特殊结构的基团引入聚合物链端^[1], 但分子链活性消失, 无法进一步改性, 例如无法进一步偶联生成星型聚合物, 以减少自由末端, 降低滚动阻力, 从而阻碍了制品性能的进一步提高。因此, 人们开始研究含有特殊基团的有机锂引发剂, 比较成熟的有醚类有机锂引发剂^[2]、胺类有机锂引发剂^[3]、锡锂引发剂^[4]、官能化多锂引发剂^[5]和复合有机锂引发剂^[6]等。

本文对含硅基团有机锂引发剂的合成, 及其在星型溶聚丁苯橡胶中的应用进行了初步探索, 使含硅基团通过引发剂直接引入聚合物链端, 聚合结束后再进行偶联反应, 得到特殊端基的星型丁苯橡胶。

1 实验部分

1.1 原材料

苯乙烯, 分析纯, 北京化学试剂公司, 加入氢化钙减压蒸馏; 丁二烯、异戊二烯、环己烷, 聚合级, 北京燕山石化公司合成橡胶厂提供, 环己烷蒸馏后压入钠丝除水, 使用前高纯氮吹扫, 丁二烯使用前采用

气相吸收法配成溶液, 异戊二烯需加入氢化钙蒸馏; 四氢呋喃, GPC 级, Scharlau Chemice S. A. 公司, 在萘钠存在下蒸馏; 双锂引发剂, 自制^[7]; n-BuLi, 自制^[8]; 三甲基氯硅烷, 纯度 98%, Alfa Aesar 公司; 四氯化锡, 纯度 99%, Acros Organics 公司。

1.2 含硅基团有机锂引发剂的制备

将装有转子的 250 mL 三口瓶净化后抽排充氮气, 在氮气保护下加入一定量制备好的双锂引发剂, 按配方滴加三甲基氯硅烷溶液, 15 °C 下反应 2 h, 得到含硅基团有机锂引发剂, 标定其活性种浓度^[6], 密封、暗处保存, 备用。

1.3 丁苯橡胶的合成

将 250 mL 聚合瓶净化后抽排充氮气, 在高纯氮保护下, 加入净化好的丁二烯/苯乙烯环己烷溶液, 然后加入计量的含硅基团有机锂引发剂, 60 °C 反应 3 h, 得到线型丁苯橡胶, 进一步加入计量的四氯化锡, 60 °C 继续反应 1 h, 得到星型丁苯橡胶, 乙醇终止, 除去溶剂, 产物在真空烘箱中干燥至恒重。

1.4 分析及测试

AV 600 MHz 型核磁共振波谱仪(¹H-NMR), 德国 Bruker 公司, 测定试样的微观结构及其组成, 测定频率为 80 MHz; 150C 型凝胶渗透色谱仪(GPC), 美国 Waters 公司, 测定样品的相对分子质量及其分布, 并根据星型丁苯橡胶 GPC 谱图中双峰面积的比例来确定偶联效率。

2 结果与讨论

2.1 含硅基团有机锂引发剂合成的工艺条件

三甲基氯硅烷与双锂引发剂反应的反应方程

收稿日期: 2009-04-23

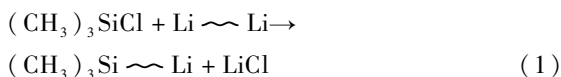
基金项目: 国家自然科学基金(50573005)

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

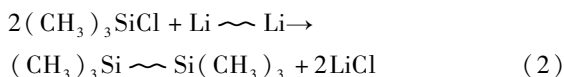
* 通讯联系人

E-mail: zhangxy@mail.buct.edu.cn

式为



反应过程中,要求三甲基氯硅烷短时间内在整个反应体系中均匀分散,不能有局部过量的情况出现,否则,会发生如下副反应



反应方程式(2)所示的副反应的发生就是由于局部过量的三甲基氯硅烷与生成的含硅基团有机锂引发剂进一步反应,生成小分子聚合物。为此,实验过程中从加料方式和双锂引发剂的短链长度两方面考虑,采用以下合成工艺,将三甲基氯硅烷滴加到双锂引发剂中,同时加强搅拌,同时设计双锂引发剂的聚合度为 8^[7]。

2.2 三甲基氯硅烷的用量对含硅基团有机锂引发剂活性的影响

三甲基氯硅烷用量不同时生成含硅基团有机锂引发剂 A1、A2、A3,分别引发苯乙烯-丁二烯共聚合,得到线型丁苯橡胶,通过对橡胶 GPC 谱图的分析考察所合成引发剂的活性。引发剂反应条件和聚合物 GPC 分析结果列于表 1。

表 1 引发剂反应条件和聚合物 GPC 分析结果

Table 1 Reaction condition for the synthesis of the initiator and GPC analysis of the polymer

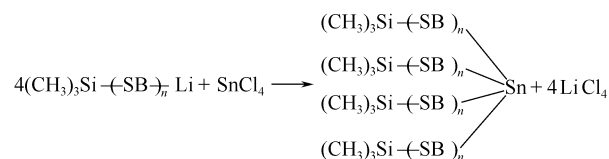
引发剂	试样	$n(\text{三甲基氯硅烷})/$ $n(\text{双锂引发剂})$	M_n (设计)/万	M_n /万	分子量分布
A1	SSBR1	0.95	5.0	7.7	1.25
A2	SSBR2	1.00	5.0	5.5	1.21
A3	SSBR3	1.05	5.0	5.2	1.19

从表 1 可见,三甲基氯硅烷与双锂引发剂的物质的量比等于 0.95 时,反应生成的引发剂 A1,苯乙烯-丁二烯共聚合得到产物 SSBR1 的 M_n 比设计值偏高,且分子量分布较宽,这说明当双锂引发剂过量时,所合成的引发剂中除单官能度的含硅基团有机锂引发剂外,还有少量双锂引发剂存在;而双锂引发剂生成高相对分子质量的聚合物,致使产物相对分子质量高于设计值且分布宽。而三甲基氯硅烷与双锂引发剂的物质的量比等于 1 或稍大于 1 时,反应生成的引发剂 A2、A3,苯乙烯-丁二烯共聚合得到产物 SSBR2、SSBR3 的 M_n 与设计值接近且分布窄,说明 A2、A3 主要为单官能度的含硅基团有机锂引发剂。

2.3 含硅基团有机锂引发剂合成星型丁苯橡胶的偶联反应研究

2.3.1 GPC 分析及偶联效率

含硅基团有机锂引发剂引发苯乙烯、丁二烯共聚合,生成线型丁苯橡胶,然后用四氯化锡后偶联,即得到星型丁苯橡胶。反应方程式如下



星型丁苯橡胶的偶联效率是活性聚合物链经偶联反应得到星型产物的百分数,即发生偶联反应的活性链数与参加反应的总活性链数之比。偶联反应前线型丁苯橡胶的 GPC 谱图如图 1 所示,偶联后星型丁苯橡胶的 GPC 谱图如图 2 所示。图 2 中峰 1 对应于四臂的丁苯橡胶,峰 2 对应于单臂的丁苯橡胶,通过计算峰 1 与峰 1、峰 2 面积之和的比就可得出偶联效率 η 。

$$\eta = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$$

其中: S_1 为峰 1 面积, S_2 为峰 2 面积。

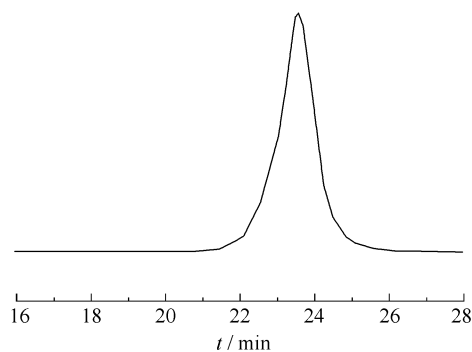


图 1 线型丁苯橡胶的 GPC 图

Fig. 1 GPC trace of linear SSBR

2.3.2 四氯化锡用量对偶联效率的影响

表 2 考察了四氯化锡用量对偶联效率的影响,可以看出,开始时偶联效率随四氯化锡用量的增加而提高,当四氯化锡与活性分子链物质的量比为 0.2625 时,偶联效率达到最大值,然后继续增加四氯化锡用量,偶联效率降低。理论上 1 个四氯化锡分子与 4 个丁苯橡胶活性分子链反应,四氯化锡与活性分子链的物质的量比为 0.25。但在苯乙烯、丁二烯聚合过程中,苯乙烯、丁二烯的竞聚率不同,虽

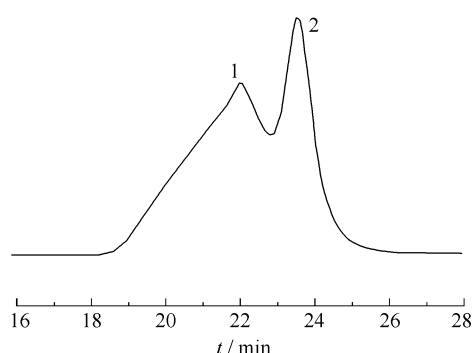


图 2 星型丁苯橡胶的 GPC 图

Fig. 2 GPC trace of star SSBR

然加入 THF 调节,苯乙烯的竞聚率依然低于丁二烯,使得聚合物链多为苯乙烯活性端,由于苯环的空间位阻作用,随偶联反应程度的加深,偶联反应的实现越来越困难,部分活性分子链会因此而未参与偶联反应,剩余下来。若加入过量的四氯化锡就能与之继续反应,使偶联效率提高。但四氯化锡加入量过多,又会导致产物偶联度降低,四氯化锡与活性分子链的物质的量比在 0.26 左右较合适。

表 2 四氯化锡用量对偶联效率的影响

Table 2 Effect of the amount of tin tetrachloride on coupling efficiency

$n(\text{SnCl}_4)/n(\text{Li})$	$\eta/\%$
0.2375	62.10
0.2500	70.28
0.2625	75.53
0.2750	71.10

2.3.3 四氯化锡加入方式对偶联效率的影响

表 3 给出了四氯化锡的加入方式对偶联效率的影响,可以看出,分 2 次加入四氯化锡的丁苯胶偶联效率高。因为在同样四氯化锡用量的情况下,分两次加入,可以使四氯化锡浓度较低,抑制了副反应的发生^[9]。

表 3 四氯化锡加入方式对偶联效果的影响

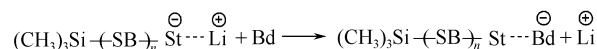
Table 3 Effect of mode of addition of tin tetrachloride on coupling efficiency

SnCl_4 加入方式	$n(\text{SnCl}_4)/n(\text{Li})$	$\eta/\%$
2 次	0.2375 + 0.025	83.10
1 次	0.2625	75.53

2.3.4 转换端基对偶联效率的影响

如上所述,苯乙烯、丁二烯阴离子聚合的活性末

端多为苯乙烯活性端,苯环的空间位阻作用对偶联反应不利,因此多采用转换端基的办法将苯乙烯活性端转化为丁二烯活性端。转换端基的反应方程式如下:



转换端基后的偶联效率见表 4。从表 4 可以看出,转换端基后,偶联效率有所提高,但提高不是很多。主要是因为转换端基时,反应体系黏度较大,加入的丁二烯-环己烷溶液很难在短时间内均匀分散于整个反应体系中,从而部分活性分子链未参与转换端基反应,仍为苯乙烯活性端。

表 4 转换端基对偶联效果的影响

Table 4 Effect of changing terminal groups on coupling efficiency

是否转换端基	$\eta/\%$
否	83.10
是	85.93

3 结论

(1) 三甲基氯硅烷与双锂引发剂反应,可合成一种含硅基团有机锂引发剂,该引发剂可引发单体进行阴离子聚合。

(2) 用合成的引发剂制备线型丁苯橡胶后,用四氯化锡偶联可得含硅基团的星型丁苯橡胶。四氯化锡与活性分子链的物质的量比为 0.2625,在转换端基的条件下分 2 次加入四氯化锡,所得星型丁苯橡胶的偶联效率最高为 85.93%。

参考文献:

- [1] Li X L, He M L, Zhang X Y, et al. Synthesis of Solution-polymerized Styrene-butadiene Rubber with Alkoxysilyl Group on Two Ends[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2008, 31(2): 155.
- [2] Schwindeman J A, Granger E J, Engel J F, et al. Process for preparing functionalized initiators for anionic polymerization; US, 5621149[P]. 1997-04-15.
- [3] 杜正银, 李锦山. 官能化有机锂引发剂技术进展[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(4): 194-198.
Du Z Y, Li J S. Advance of Technology in Functionalized Organolithium Initiators[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1999, 22(4): 194-198. (in Chinese)
- [4] 李传清, 卢松, 赵丽赞, 等. 含锡有机锂化合物及其制

- 备方法: 中国, 01145026. 6[P]. 2003-07-16.
- Li C Q, Lu S, Zhao L Y, et al. Tin-containing Organolithium Compound and the Synthetical Method; China, 01145026. 6[P]. 2003-07-16. (in Chinese)
- [5] 张兴英, 金关泰, 赵素合. 多官能团有机碱金属引发剂及其合成方法: 中国, 95116575. 5[P]. 1997-04-23.
- Zhang X Y, Jin G T, Zhao S H. Multifunctional Organic-alkali-metal Initiator and the Synthetical Method; China, 95116575. 5[P]. 1997-04-23. (in Chinese)
- [6] 李杨, 刘青, 韩沛宇, 等. 用复合烷基锂引发丁二烯聚合[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 216-217.
- Li Y, Liu Q, Han P Y, et al. Butadiene Polymerization Initiated by Complex RLi[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1995, 18(4): 216-217. (in Chinese)
- [7] 杨万泰, 金关泰. 一种新型锂系引发剂及制备方法: 中国, 92110152. X[P]. 1992-09-04.
- Yang W T, Jin G T. A New Organolithium Initiator and the Synthetical Method; China, 92110152. X[P]. 1992-09-04. (in Chinese)
- [8] 张兴英, 李齐方. 高分子科学实验[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Zhang X Y, Li Q F. Polymer Experiments[M]. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)
- [9] 桑圣兰, 徐瑞清, 金关泰. 星型丁苯热塑性弹性体的合成[J]. 合成橡胶工业, 1983(2): 129.
- Sang S L, Xu R Q, Jin G T. Synthesis of Star Styrene-butadiene Thermoplastic Elastomer[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1983(2): 129. (in Chinese)

Formation of star styrene-butadiene solution rubber initiated by a silicon-containing organolithium initiator

KONG XinXin ZHANG HaiYan YAO Ming ZHANG XingYing

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An organolithium initiator containing a silicon-carbon bond has been synthesized by the reaction of chlorotrimethylsilane and a dilithium initiator. The resulting novel initiator was used for the copolymerization of styrene and butadiene. The resulting styrene-butadiene copolymers were coupled by tin tetrachloride, which afforded a star styrene-butadiene solution rubber with a silicon-containing terminal group. The results show that changing the amount and way of addition of tin tetrachloride, as well as changing the terminal monomer in the polymer chain all have a significant effect on the coupling efficiency. The maximum coupling efficiency of the star styrene-butadiene rubber was 85.93%, obtained when the molar ratio of tin tetrachloride and active chains was 0.2625, tin tetrachloride was added in two portions and with the terminal styrene moiety exchanged for butadiene.

Key words: organolithium initiator; chlorotrimethylsilane; coupling; anionic polymerization; star styrene-butadiene solution rubber