

1,1-二苯基己基锂合成星形溶聚丁苯橡胶

陈波 穆春雨 白玉 徐利民 赵素合 张兴英*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:以环己烷为溶剂,1,1-二苯基乙烯(DPE)与正丁基锂(*n*-BuLi)反应得到1,1-二苯基己基锂(DPHL),对其产率、稳定性和引发活性进行了研究。然后以DPHL为引发剂,四氢呋喃为结构调节剂,采用负离子聚合方法合成了线形溶聚丁苯橡胶(SSBR);最后以SnCl₄偶联制备星形SSBR。用凝胶渗透色谱仪、核磁共振对产物进行了表征,考查了端基结构、聚合反应时间和偶联剂用量对SSBR偶联效率的影响,研究了硫化胶性能。结果表明,*n*(DPE)/*n*(*n*-BuLi)为1时,DPHL产率和纯度较佳,DPHL在2℃冰箱中保存时间超过30 d,浓度降为初始浓度的90%以下;引发剂残基“双苯环”存在于聚合物链末端;分子量为 7×10^4 ,聚合反应时间为60 min,*n*(Cl⁻)/*n*(Li⁺)为1.12,偶联效率最高,端基转换为丁二烯后,偶联效率提高;与*n*-BuLi相比,由DPHL引发合成的星形SSBR的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率有所提高,压缩疲劳温升降低,0℃时的tanδ更高,60℃时的tanδ更低。

关键词:1,1-二苯基己基锂;改性引发剂;星形溶聚丁苯橡胶;偶联效率;端基改性

中图分类号: TQ330.53

引言

近年来,随着节能环保意识的加强,人们对轮胎用橡胶的综合性能提出了越来越高的要求。平衡轮胎胎面的抗湿滑性和滚动阻力已经成为高性能轮胎的发展方向。根据大分子链构象分析,橡胶滞后损失的根源在于大分子链末端可自由运动的“自由末端”难以有效参与大分子的弹性回复过程。因此,在聚合物链端接入能“钝化”自由末端的官能基团可以有效降低滞后损失、提高聚合物与填料之间的结合力。李安等^[1]采用叔丁基二苯基氯硅烷封端SSBR得到了低滚动阻力的橡胶,但是由于聚合液体黏度较大,该方法所得SSBR的封端效率不高。其实,在大分子链端引入官能团的最为简单而行之有效的方法是应用官能化有机锂引发剂实现负离子溶液聚合^[2]。

本文首先制备了引发剂1,1-二苯基己基锂(DPHL),对产率和稳定性进行了分析,并以其合成线形SSBR,再以SnCl₄为偶联剂合成星形SSBR,考查了端基结构、聚合反应时间和偶联剂用量对SSBR偶联效率的影响,并对硫化胶性能进行了研究。

收稿日期: 2011-05-06

第一作者: 男,1985年生,硕士生

* 通讯联系人

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

1 实验部分

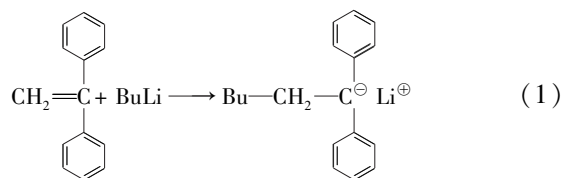
1.1 原材料

丁二烯(Bd),工业级,北京燕山石化公司;苯乙烯(St),分析纯,天津市福晨化学试剂有限公司,氯化钙存在条件下减压蒸馏;环己烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,氯化钙存在条件下常压蒸馏,压入钠丝保存;四氢呋喃(THF),分析纯,北京化工厂,蔡钠络合物存在下常压蒸馏;SnCl₄,99%,Acros公司;1,1-二苯基乙烯(DPE),98%,Alfa Aesar公司;正丁基锂(*n*-BuLi),自制^[3]。

1.2 实验方法

1.2.1 1,1-二苯基己基锂(DPHL)的制备

首先在环己烷中将DPE配制成溶液,然后在高纯氮保护下,用注射器往100 mL聚合瓶中分别注入计量好的*n*-BuLi和DPE溶液。40℃反应60 h,得到DPHL,其反应式如式(1)所示。采用双滴定法^[3]测定产物浓度。



1.2.2 聚丁二烯的制备

在高纯氮保护下,往250 mL聚合瓶中加入计量好的环己烷、Bd、THF及DPHL,55℃反应2 h后得到

聚丁二烯(PB),用乙醇沉淀聚合物,用环己烷-乙醇萃取出因失活而未参与引发的DPHL,产物在真空烘箱中干燥至恒重。

1.2.3 星形SSBR的制备

在高纯氮保护下,往250 mL聚合瓶中加入计量好的环己烷、Bd、St、THF及DPHL,搅拌,于55℃聚合1~3 h后得到线形SSBR,再加入计量好的 SnCl_4 ,在50~70℃下偶联1~2 h得到星形SSBR;最后用乙醇沉淀出聚合物,产物在真空烘箱中干燥至恒重。

1.2.4 硫化胶的制备

基本配方(质量份):星形SSBR 100,氧化锌4,硬脂酸2,促进剂CZ 1,促进剂TT 0.2,防老剂RD 1.5,高芳油5,硫磺1.8。

(1)混炼

按常规方法将胶料及各种配合剂置于开炼机上混合均匀,然后将压延薄片(宽20 mm,厚1 mm)从旋转辊筒中拉出、裁片、制样,从而得到混炼胶。

(2)硫化

用北京环峰化工机械实验厂生产的P355B2型盘式硫化仪测定硫化曲线。将混炼胶用上海橡胶机械制造厂生产的25 t电热平板硫化机进行硫化,硫化条件为150℃×正硫化时间(t_{90})。

1.3 分析与测试

相对分子质量及其分布:采用美国Waters公司Waters-150C型凝胶渗透色谱仪(附带紫外检测)(GPC-UV)测试,THF为溶剂,流速为1.0 mL/min,测试温度为30℃,PB和SSBR的测试分别以PB和SBR为标样;偶联效率(E)的计算采用Heller的方法^[4]进行。

微观结构:采用德国Bruker公司生产的AV-600型核磁共振(NMR)分析仪测试,频率为600 MHz, CDCl_3 为溶剂,TMS为内标。

物理机械性能:采用深圳SANS有限公司生产的CMT 4104型电子拉力机分别按GB/T 528—1998和GB/T 529—1999测试硫化胶的拉伸性能和撕裂强度。

动态力学性能:采用美国Rheometric Scientific公司生产的DMTA V型动态力学分析仪测试,温度为-100~100℃,升温速率为3℃/min,试样厚2 mm,宽6 mm,采用拉伸模式,频率为10 Hz,形变量为0.1%。

2 结果与讨论

2.1 引发剂DPHL的制备及活性

2.1.1 反应物比对DPHL产率的影响

在DPHL的合成过程中,DPE和 $n\text{-BuLi}$ 不同的比对DPHL产率的影响,结果如表1所示。

表1 反应物比对产率的影响

Table 1 The influence of the molar ratio of reactants on the yield

$n(\text{DPE})/$ $n(n\text{-BuLi})$	$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		产率/%
	理论值	标定值	
1	0.2788	0.2401	86.1
0.95	0.2811	0.2524	89.8
1.05	0.2926	0.2347	80.2

由表1可以看出, $n(\text{DPE})/n(n\text{-BuLi})$ 为0.95时,DPHL的产率最高,比值为1.05时,产率最低。DPHL的实际产率为理论值的80%~90%,可能是因为体系中残存的杂质致使部分活性锂失活的缘故。当 $n(\text{DPE})/n(n\text{-BuLi})$ 为0.95时,过量的 $n\text{-BuLi}$ 可除去合成DPHL反应体系中残存的微量杂质,有利于提高DPHL产率。但另一方面,如残存杂质质量低,则多余的 $n\text{-BuLi}$ 也会引发下一步的聚合反应,致使聚合物端基的改性效率降低。而当 $n(\text{DPE})/n(n\text{-BuLi})$ 为1.05时,DPE过量较多,虽然可以使 $n\text{-BuLi}$ 完全参与加成反应,保证了DPHL的纯度,但是却降低了DPHL的产率。因此 $n(\text{DPE})/n(n\text{-BuLi})$ 为1时较佳。

2.1.2 DPHL的稳定性

将刚制备好的DPHL和 $n\text{-BuLi}$ 引发剂分别标定好浓度后用高纯氮保护,密封保存于2℃冰箱中,并分别在10 d后和30 d后标定其浓度,数据如表2所示。

表2 DPHL和 $n\text{-BuLi}$ 的稳定性

Table 2 Stability of DPHL and $n\text{-BuLi}$

引发剂	$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	起始	10 d	30 d
DPHL	0.2401	0.2353	0.2134
$n\text{-BuLi}$	0.2440	0.2375	0.2268

由表2可知,DPHL在冰箱中保存10 d后其浓度为初始浓度的98%左右,与 $n\text{-BuLi}$ 相当,失活较少。但是30 d后其浓度降为初始浓度的90%以下,

表明其活性的稳定性比 $n\text{-BuLi}$ 稍差。因此储存时间超过 1 个月时,需要重新标定浓度。

2.1.3 DPHL 的引发活性

为验证 DPHL 的引发活性,用其引发丁二烯,并用 GPC-UV 和 $^1\text{H-NMR}$ 对所合成的 PB 进行分析(图 1 和图 2)。设计数均分子量为 8×10^3 ,实测为 8.5×10^3 ,分布系数为 1.09。由图 1 可知,在聚合物 PB 的 GPC 峰位处有很强的苯环紫外吸收峰,而图 2 中 PB 的 $^1\text{H-NMR}$ 图在 $\delta = 7.10 \sim 7.25$ 同样出现了苯环氢的特征峰,证明通过 DPHL 引发合成的 PB 在聚合物链端的确引入了体积较大的“双苯环”结构。

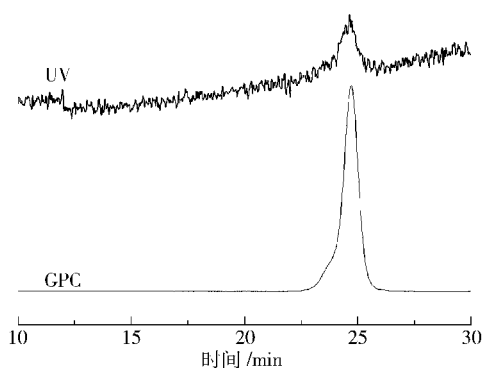


图 1 PB 的 GPC-UV 谱图

Fig. 1 GPC-UV chromatogram of PB

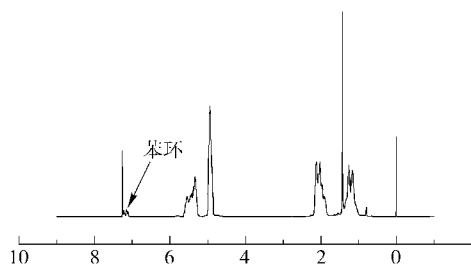


图 2 PB 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PB

2.2 DPHL 引发合成 SSBR

分别以 DPHL 和 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂合成线形 SSBR,设计分子量为 5 万,丁二烯和苯乙烯的质量比为 74: 26, THF 与活性中心的物质的量之比用 R_{THF} 表示,其分子结构参数如表 3 所示。

表 3 DPHL 和 $n\text{-BuLi}$ 引发合成的 SSBR 的结构

Table 3 The structure of SSBR initiated by DPHL and $n\text{-BuLi}$

引发剂	R_{THF}	$M_n/10^4$	M_w/M_n	$w_{\text{St}}/\%$	$w_{\text{乙基}}/\%$	无规度/%
DPHL	30	4.6	1.26	25.8	48.1	100
DPHL	50	4.8	1.13	25.2	49.0	100
$n\text{-BuLi}$	50	4.6	1.26	25.4	50.2	100

由表 3 可知,在 R_{THF} 为 30 和 50 时,分别以 DPHL 和 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂合成的 SSBR 共聚组成与设计值相同,分子结构参数相近,苯乙烯的无规度达到了 100%,说明用于 SSBR 的合成时,DPHL 具有与 $n\text{-BuLi}$ 相同的活性。

2.3 反应条件对 SSBR 偶联效率的影响

采用 DPHL 引发合成的线形 SSBR 虽然实现了一个末端的改性,但是另一个末端仍为“自由末端”。因此,本文采用偶联的方式实现聚合物链两端改性的目的,偶联剂为 SnCl_4 ,考察了活性链端结构和偶联剂使用量对偶联程度的影响。

2.3.1 端基结构

由于苯乙烯的竞聚率小于丁二烯,在丁苯共聚合反应后期,链的末端基本上都是苯乙烯结构,空间位阻较大,不利于偶联反应的进行。为此,在聚合反应结束时往体系中继续添加少量的丁二烯,将活性链的苯乙烯末端转化为丁二烯末端,然后进行偶联反应,其结果见表 4。可以看出,端基转化为丁二烯后能明显地提高偶联效率;但是,补加丁二烯的过程不但易引入杂质,同时也增加了工艺流程和操作难度,不利于工业化生产。

表 4 端基结构对偶联效率的影响

Table 4 The influence of the end groups on coupling efficiency

端基结构	反应时间/min	$M_n/10^4$	$E/\%$
St	80	7.4	57.1
Bd	90	7.3	65.3

2.3.2 聚合反应时间

设计 SSBR 单臂分子量为 7×10^4 ,聚合反应温度为 55°C , $s = 1.08$ ($s = n_{\text{Cl}^-}/n_{\text{Li}^+}$),考查了聚合反应时间对偶联效率的影响,其结果如表 5。

表 5 聚合反应时间对偶联效率的影响

Table 5 The influence of reaction time on coupling efficiency

反应时间/min	$w_{\text{St}}/\%$		$M_n/10^4$	产率/%	$E/\%$
	理论值	实测值			
60	25.6	25.2	7.9	99.1	73.3
80	25.6	24.9	7.9	98.8	68.2
120	25.6	25.1	7.1	99.5	58.1
205	25.4	25.1	5.9	98.5	59.3

由表 5 知,在聚合反应温度、设计分子量、偶联剂用量、丁苯比都相同的情况下,随着聚合时间的延长,偶联效率先是迅速下降,后逐渐趋于平稳,这可

能有两个方面的原因。一方面,随着聚合时间的延长,聚合物链末端以苯乙烯收尾的概率增大,使偶联效率降低。另一方面,聚合时间越长,活性链越易失活^[5],也会导致偶联效率降低。

从表 5 可以看出,在设计分子量为 7 万的情况下,60 min 时,产率已在 99% 以上,共聚物中单体的转化率也已经基本达到设计值,体系中只剩下极微量的苯乙烯单体尚未反应。此时体系中大分子活性链端还有一部分为丁二烯结构,因此可以在此时停止聚合,进行偶联反应。这样对整个单体的转化率以及丁苯胶的性能并无多大影响,却能显著提高偶联效率。

2.3.3 偶联剂用量

设计 SSBR 单臂分子量为 7×10^4 ,丁二烯与苯乙烯的质量比为 4:1,聚合温度 55 °C,聚合时间为 60 min,考察 SnCl_4 用量(用 s 表示, $s = n_{\text{Cl}^-}/n_{\text{Li}^+}$)对偶联效率的影响,结果见图 3。

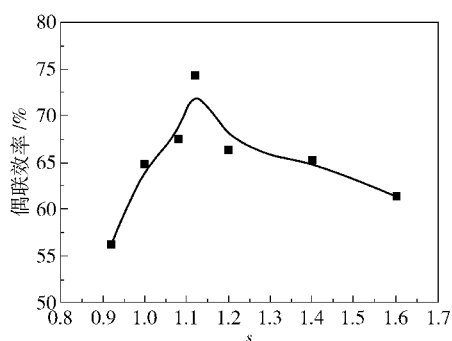


图 3 SnCl_4 用量对偶联效率的影响

Fig. 3 The influence of the amount of tin tetrachloride on coupling efficiency

由图 3 可知,随着 SnCl_4 用量的增加,SSBR 的偶联效率先增大后又逐渐减小,当 $s = 1.12$ 时,SSBR 的偶联效率最高。这是因为,当 $s < 1.12$ 时,偶联剂用量不足,致使部分活性链不能参与偶联反应。虽然 SnCl_4 的理论用量是 $s = 1$,但是 SnCl_4 在保存和

转移过程中可能有部分氯原子丢失,因此,实际加料量要大于理论值 1。然而,若是 SnCl_4 过量太多,则过量 SnCl_4 与部分活性链仅仅发生 1:1 或 1:2 的反应,而不是 1:3 或 1:4,也会使偶联程度降低。从图 4(a)中可以看出,当 $s = 1.0$,即 SnCl_4 用量稍有不足时,参与偶联的大分子链几乎全部生成三臂星形 SSBR。而从图 4(b)中可以看出,当 $s = 1.6$ 时,过量 SnCl_4 与部分活性链偶联产生了 2 臂的线形 SSBR。

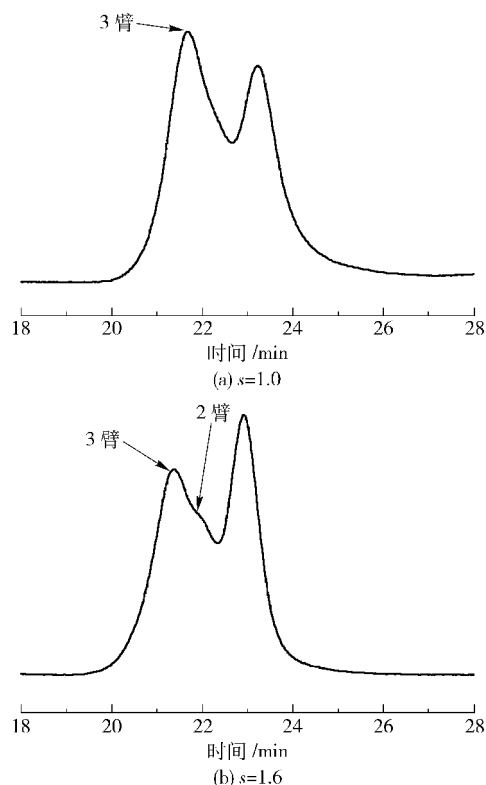


图 4 星形 SSBR 的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC chromatograms of star-shaped SSBR

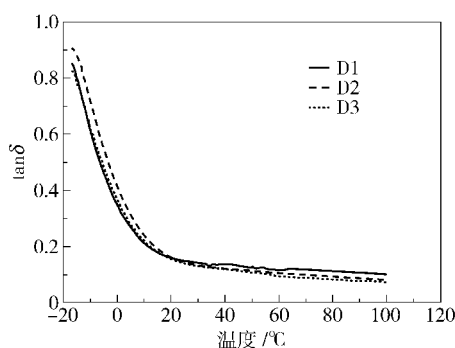
2.4 端基改性星形 SSBR 的性能

端基改性星形 SSBR 的物理机械性能和动态力学性能测试结果如表 6 和图 5 所示,其中 D1 是由 $n\text{-BuLi}$ 引发合成,而 D2、D3 是由改性引发剂 DPHL 引发合成。

表 6 不同端基结构星形 SSBR 的性能

Table 6 Properties of star-shaped SSBR with different chain ends

样品	$M_n/10^4$	M_w/M_n	$E/\%$	$w_{\text{St}}/\%$	$w_{\text{乙烯基}}/\%$	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断永久变形/%	撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	$\tan \delta$	
												0 °C	60 °C
D1	17.8	1.46	79.8	23.5	43.9	14.5	18.4	358	4	42.8	15.9	0.358	0.115
D2	16.9	1.45	72.4	24.6	39.2	13.5	17.1	372	8	43.4	15.0	0.418	0.105
D3	25.1	1.87	60.6	24.2	42.9	12.3	19.1	412	6	48.6	11.1	0.375	0.094

图5 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线Fig. 5 $\tan\delta$ -temperature curves of the vulcanizates

从表6可以看出,由DPHL引发合成的星形SSBR拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率较由正丁基锂引发合成的星形SSBR有所提高,压缩疲劳温升降低。这是因为橡胶的滞后损失根源在于大分子活性链端难以参与大分子的弹性回复过程,因而在周期性的形变过程中损失的能量转化为热。DPHL引发合成的星形SSBR链端存在体积较大的引发剂残基—双苯环,对聚合物的自由末端具有“钝化”的作用,使得自由末端在硫化后的交联网络中的振动变得困难,降低了分子链的粘弹滞后,减少了滞后损失,从而也降低了生热。同时链端的“双苯环”结构还能强化橡胶与炭黑之间的相溶性,降低炭黑在橡胶中自聚集的Payne效应^[6]。

从表6和图5可以看出,D2和D3在0℃的 $\tan\delta$ 值更高,而在60℃的 $\tan\delta$ 值则更低。对胎面胶来说,0℃的 $\tan\delta$ 值高表明抗湿滑性好,60℃的 $\tan\delta$ 值低表明滚动阻力低^[7]。说明由改性引发剂DPHL合成的星形SSBR实现了高抗湿滑性和低滚动阻力之间的较好平衡。

3 结论

(1)以1,1-二苯基乙烯与正丁基锂(*n*-BuLi)反应得到1,1-二苯基己基锂(DPHL)。当 $n(\text{DPE})/n(\text{n-BuLi}) = 1$ 时,所得DPHL产率和纯度较佳;DPHL的稳定性较*n*-BuLi稍差,保存时间超过30 d,浓度降为初始浓度的90%以下。

(2)以DPHL为引发剂合成星形SSBR,DPHL与*n*-BuLi引发合成SSBR时具有相同的活性;以 SnCl_4 作为SSBR的偶联剂,当单臂分子量为 7×10^4 ,聚合反应时间为60 min,*s*为1.12时,偶联效率

最高;端基转换为Bd后可提高偶联效率。

(3)与*n*-BuLi相比,由DPHL引发合成的链端含有“双苯环”结构的星形SSBR的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率有所提高,压缩疲劳温升降低;0℃时的 $\tan\delta$ 更高,60℃时的 $\tan\delta$ 更低,实现了高抗湿滑性和低滚动阻力之间的较好平衡。

参考文献:

- [1] 李安,张海燕,张兴英.叔丁基二苯基氯硅烷封端溶聚丁苯橡胶的制备与性能[J].合成橡胶工业,2010,33(3):179-182.
Li A, Zhang H Y, Zhang X Y. Synthesis and properties of tert-butylchlorodiphenylsilane terminated solution polymerized styrene-butadiene rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2010, 33(3): 179-182. (in Chinese)
- [2] 孙良,王玉荣,李扬.胺(氨)基官能化有机锂引发剂进展[J].弹性体,2004,14(6):69-73.
Sun L, Wang Y R, Li Y. Advance of amine containing functionalized organolithium initiator[J]. China Elastomers, 2004, 14(6): 69-73. (in Chinese)
- [3] 张兴英,李齐方.高分子科学实验[M].北京:化学工业出版社,2007:263.
Zhang X Y, Li Q F. Experimental polymer science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 263. (in Chinese)
- [4] Heller J, Schimscheimer J F, Asternak R A P, et al. Synthesis of 4-Vinylbiphenyl-Isoprene Block Copolymers and Their Characterization by Gel-Permeation Chromatography[J]. J Polymer Science: A-1, 1969, 7: 73-81.
- [5] 杨大川,金关泰.用紫外光谱法研究极性添加剂下聚丁二烯基锂的失活现象[J].合成橡胶工业,1990,13(3):187-190.
Yang D C, Jin G T. Spontaneous reaction of polybutyllithium with polar additives by UV-spectrometry[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1990, 13(3): 187-190. (in Chinese)
- [6] Tsutsumi F, Saka kibar M, Oshima N. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compound[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63(1): 8-22.
- [7] Takino H, Nakayama R, Yamada Y, et al. Viscoelastic properties of elastomers and tire wet skid resistance[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(4): 584-594.

Synthesis of star-shaped solution-polymerized styrene-butadiene rubber using 1,1-diphenylhexyllithium

CHEN Bo MU ChunYu BAI Yu Xu LiMin ZHAO SuHe ZHANG XingYing

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

Abstract: 1,1-diphenylhexyllithium (DPHL) was prepared by the addition reaction of *n*-butyllithium (*n*-BuLi) and 1,1-diphenylethylene (DPE), with cyclohexane as solvent, and the factors affecting the yield, stability and initial activity of the product were studied. Linear-shaped solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) was synthesized by ionic polymerization with DPHL as initiator, cyclohexane as solvent, and tetrahydrofuran (THF) as polar regulator. Star-shaped SSBR was subsequently prepared by a coupling reaction, using SnCl₄ as the coupling agent. The coupling efficiency was measured. The effects of varying the structure of the chain ends, reaction time, and amount of SnCl₄ on the coupling efficiency and the properties of the resulting SSBR were investigated. The results showed that the yield and purity of the DPHL were maximized when $n(\text{DPE})/n(n\text{-BuLi})$ was 1, the concentration decreased to below 90% of the original value if it was kept over 30 days at 2 °C, and the diphenylalkyl group introduced by the initiator was present at the chain end of the polymers. The coupling efficiency was the highest when using the following reaction conditions: a molecular weight of 7.0×10^4 , reaction time of 60 min, and $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Li}^+)$ of 1.12; it could be increased further by converting the chain ends to butadiene. Compared with that obtained using *n*-BuLi as an initiator, the star-shaped SSBR initiated by DPHL possessed higher tensile strength, tear strength and elongation at break, lower compression temperature rise, higher $\tan\delta$ at 0 °C and lower $\tan\delta$ at 60 °C.

Key words: 1,1-diphenylhexyllithium; functionalized initiator; star-shaped solution-polymerized styrene-butadiene rubber; coupling efficiency; end-functionalization