

聚丁二烯 1, 2-结构含量和SBS 中 聚丁二烯段1, 2-结构含量的调节

陆 逸 徐瑞清 金关泰

(北京化工学院)

以正丁基锂为引发剂, 环己烷为溶剂, 研究了四氢呋喃 (THF) 对聚丁二烯 1, 2-结构和丁苯嵌段共聚物 SBS 中聚丁二烯段 1, 2-结构含量的影响, 指出在一定温度下, 聚丁二烯 1, 2-结构含量与体系中 THF 的浓度有指数关系. 控制体系中 THF 的浓度和聚合反应温度, 可调节聚合产物中聚丁二烯 1, 2-结构含量.

近年来, 为改进顺丁橡胶的性能, 提高并控制聚丁二烯或 SBS 中聚丁二烯段 1, 2-结构含量的兴趣日益增长. 对丁二烯的阴离子型的研究结果^[1-4]表明, 在聚合过程中存在着不同结构的活性种, 且在不同的溶剂体系中活性种的主要形式不同, 因而便生成不同微观结构的聚丁二烯. 采用不同的引发剂或添加不同的添加剂, 均能影响产物的微观结构^[5-10].

我们选用调节作用较为温和的四氢呋喃作为极性添加剂, 以正丁基锂为引发剂, 环己烷为溶剂, 对丁二烯的阴离子聚合以及丁二烯-苯乙烯嵌段共聚进行了研究. 对产品中聚丁二烯 1, 2-结构的含量与反应温度及添加剂的浓度之间的关系进行了探讨.

实 验 部 分

1. 主要原材料及规格

丁二烯: 聚合级, 纯度约 98%, 水含量 $\leq 20\text{ppm}$, 二甲胺含量约 0.8ppm, 燕山石化总公司胜利化工厂提供, 用时以环己烷为溶剂进行汽相吸收.

苯乙烯: 聚合级, 纯度 $\geq 98\%$, 燕山石化总公司向阳化工厂提供, 用前经分子筛干燥, 减压蒸馏.

环己烷、四氢呋喃: 均为二级试剂, 北化生产, 用前经分子筛干燥, 钠丝处理. 环己烷水含量 $< 20\text{ppm}$.

正丁基锂: 自制, 浓度约 1 摩尔/升.

2. 实验方法

聚丁二烯的合成: 聚合瓶经高温烘烤, 氮气置换, 在氮气保护下加入定量的丁二烯环己烷溶液, 并根据所需产物的 1, 2-结构含量加入相应量的 THF, 然后将聚合瓶置于恒温浴中, 以化学净化法^[11]清除体系中残余杂质, 最后加入定量的正丁基锂引发聚合.

聚合物用甲醇沉淀,分离后在 40℃以下真空烘箱中干燥恒重。

SBS 的合成: SBS 的合成采用三步加料法,首先在聚合瓶中加入定量的苯乙烯-环己烷溶液,以化学净化法清除杂质后,加入定量的正丁基锂引发聚合得到第一段聚苯乙烯的活性聚合物溶液;在另一聚合瓶中加入定量的丁二烯-环己烷溶液和与所需 1,2-结构含量相应的 THF,以化学净化法清除残余杂质后,立即将已聚合完毕的第一段活性聚苯乙烯溶液用高纯氮压入,活性聚苯乙烯逐引发第二段丁二烯单体继续增长;第二段聚合完毕后,将已经化学净化法净化的第三段苯乙烯-环己烷溶液再压入此活性聚合物溶液中继续增长,得到 SBS 三嵌段共聚物。

所用聚合瓶均经高温烘烤,高纯氮置换多次,聚合反应在高纯氮保护下于恒温浴中进行,电磁搅拌。

3. 分析鉴定

聚丁二烯和 SBS 的微观结构分析采用红外光谱法进行定量测定,聚苯乙烯和聚丁二烯 1,2-结构在 700cm^{-1} 和 311cm^{-1} 处特征吸收峰的消光系数分别为 $3.420\text{升/克}\cdot\text{厘米}$ 和 $4.307\text{升/克}\cdot\text{厘米}$ [12]。

结果和讨论

1. THF对聚丁二烯 1,2-结构含量的影响

实验结果表明,在一定的反应温度下,聚丁二烯 1,2-结构的含量随着 THF 浓度的增加而增加(见图 1 及表 1)。在相同的 THF 浓度下,聚丁二烯 1,2-结构含量随反应温度的降低而增加。

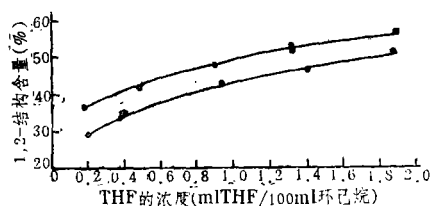


图 1 THF 的浓度与聚丁二烯 1,2 结构含量的关系
曲线(上)25℃, 曲线(下)50℃。

当反应温度(浴温)为 50℃时,每 100 毫升环己烷中加入的 THF 量在 0.4~2 毫升,可使聚丁二烯 1,2-结构含量控制在 35~50% 范围内;当

反应温度(浴温)为 25℃时,每 100 毫升环己烷中加入 0.2~2 毫升的 THF,便可使聚丁二烯 1,2-结构含量控制在 35~55% 范围内。由此可见,THF 作为聚丁二烯的微观结构调节剂,其调节作用较平稳,容易控制。

2. THF 对 SBS 中聚丁二烯段 1,2-结构含量的影响

在三步法合成丁苯嵌段共聚物 SBS 时,我们改变第二步丁二烯单体聚合时体系中的 THF 浓度,以调节聚丁二烯段 1,2-结构含量。试验结果见表 2 和图 2。

表 1 THF 浓度对聚丁二烯微观结构的影响*

| 编号 | 聚合温度(℃) | 环己烷(毫升) | THF(毫升) | 毫升THF/100毫升环己烷 | 1,2-结构的含量(%) |
|----|---------|---------|---------|----------------|--------------|
| 1 | 50 | 171.25 | 0.32 | 0.1869 | 28.95 |
| 2 | 50 | 172.2 | 0.68 | 0.395 | 34.49 |
| 3 | 50 | 171.25 | 1.60 | 0.934 | 42.85 |
| 4 | 50 | 171.25 | 2.40 | 1.402 | 45.91 |
| 5 | 50 | 171.25 | 3.20 | 1.869 | 51.14 |
| 6 | 25 | 171.25 | 0.30 | 0.175 | 36.47 |
| 7 | 25 | 171.25 | 0.78 | 0.455 | 41.67 |
| 8 | 25 | 171.25 | 1.50 | 0.876 | 47.60 |
| 9 | 25 | 171.25 | 2.25 | 1.314 | 50.36 |
| 10 | 25 | 171.25 | 2.30 | 1.343 | 52.79 |
| 11 | 25 | 171.25 | 3.20 | 1.869 | 55.16 |

* 1,2-结构含量以红外光谱法测定。

表2 THF浓度对SBS中聚丁二烯段微观结构的影响*

| 编号 | 聚合温度(°C) | 环己烷(毫升) | THF(毫升) | 毫升THF/100毫升环己烷 | 1,2-结构的含量(%) |
|----|----------|---------|---------|----------------|--------------|
| 1 | 50 | 475 | 0.64 | 0.135 | 32.28 |
| 2 | 50 | 438 | 0.60 | 0.137 | 31.52 |
| 3 | 50 | 475 | 1.80 | 0.379 | 36.73 |
| 4 | 50 | 475 | 3.70 | 0.779 | 44.68 |
| 5 | 50 | 475 | 5.60 | 1.179 | 48.68 |
| 6 | 50 | 475 | 7.50 | 1.579 | 52.48 |
| 7 | 25 | 475 | 0.64 | 0.135 | 42.05 |
| 8 | 25 | 813.5 | 1.24 | 0.152 | 44.23 |
| 9 | 25 | 845.8 | 1.30 | 0.154 | 43.34 |
| 10 | 25 | 475 | 1.65 | 0.347 | 54.17 |
| 11 | 25 | 438 | 2.95 | 0.674 | 61.47 |
| 12 | 25 | 475 | 3.40 | 0.716 | 60.74 |
| 13 | 25 | 475 | 5.10 | 1.074 | 64.73 |
| 14 | 25 | 438 | 5.87 | 1.340 | 66.50 |

* 环己烷量和 THF 量是指在第二嵌段丁二烯聚合时, 聚合体系的总量。1,2-结构含量用红外光谱法测定。

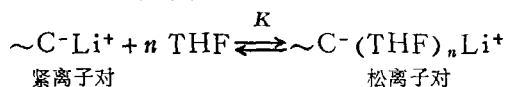
二烯段 1,2-结构含量在 35—55% 范围内的 SBS 三嵌段共聚物。

3. 关于 THF 对聚丁二烯及 SBS 微观结构影响的讨论

某些文献[6,10,13,14]在讨论极性添加剂对聚丁二烯 1,2-结构的影响时,以添加剂对引发剂的摩尔比(如 THF/*n*BuLi)对 1,2-结构含量的影响来考察添加剂的调节效果,而不考虑溶剂的影响。因此,不同的作者由于溶剂用量的多寡往往得到不同的研究结果。

我们认为,引发剂正丁基锂在聚合过程中会由于各种因素而分解失活,不同的聚合体系杂质含量不同,实际引发聚合的正丁基锂与原加入的量有一定的出入;因此,某些文献中的 THF/*n*BuLi 值并不能反映聚合体系中 THF/*n*BuLi 的真实水平。

在阴离子型聚合体系中,添加极性添加剂如 THF 等,它能与活性链端基作用,使紧离子对转变为松离子对,体系中存在下列平衡:



在一定温度下,平衡常数 K 为定值。

$$K = \frac{[\sim\text{C}^-(\text{THF})_n\text{Li}^+]}{[\sim\text{C}^-\text{Li}^+][\text{THF}]^n}$$

显然,这里 $[\sim\text{C}^-(\text{THF})_n\text{Li}^+]/[\sim\text{C}^-\text{Li}^+]$ 为体系中松离子对与紧离子对的分子比,可称为“松紧比”(L/T)。

故上式可改写为

$$K = \left(\frac{L}{T}\right) / [\text{THF}]^n, \quad \text{或} \quad \left(\frac{L}{T}\right) = K[\text{THF}]^n.$$

上式说明聚合体系在一定温度下,活性端的松离子对与紧离子对的相对含量与体系中的 THF 浓度有关。(THF)增大,(L/T)也增大,即松离子对的相对含量增多。

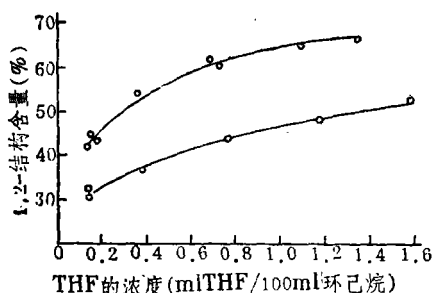


图2 THF浓度与SBS中聚丁二烯段 1,2-结构含量的关系
曲线(上)25°C, 曲线(下)50°C.

当反应温度(浴温)为50°C时, 每100毫升环己烷中加入THF 0.3至2毫升;或当反应温度(浴温)为25°C时,每100毫升环己烷中加入THF 0.1至0.4毫升,均可得到聚丁

Гантмахер 采用红外光谱方法研究了阴离子型聚合体系中极性添加剂对丁二烯聚合的活性链端基及聚合产物 1,2-结构含量的影响^[2], 并指出, 极性添加剂能影响聚合体系活性链端基的性质, 极性添加剂的量增多, 活性端的松离子对含量增大, 即 (L/T) 增大, 聚丁二烯 1,2-结构的含量也增大。

因此, 我们可以看出, 聚丁二烯 1,2-结构含量必然与体系中 THF 的浓度有关, 即在这里溶剂 (如环己烷) 量的多少, 通过 THF 的浓度影响产物的微观结构。显然溶剂量是不能忽视的一个重要影响因素。

我们采用表 1 和表 2 的数据, 以 $\log B_v$ 对 $\log[\text{THF}]$ 作图 (B_v 为聚丁二烯 1,2-结构的含量)。在不同的温度下, 无论对聚丁二烯或 SBS, 均可得到很好的直线 (图 3)。

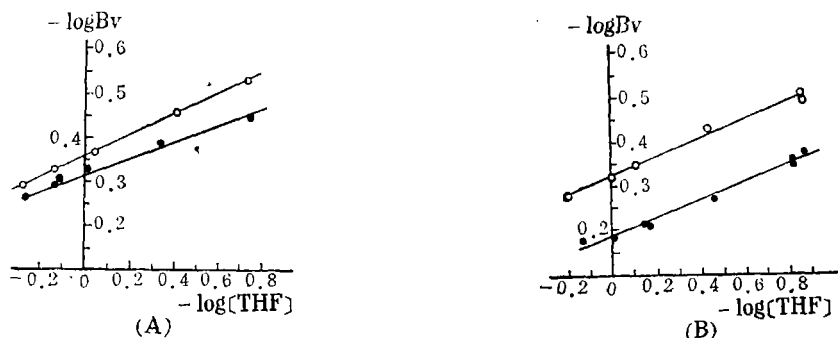


图 3 聚合体系中 THF 浓度与聚丁二烯中 1,2-结构含量的对数关系

(A) 聚丁二烯, (B) SBS 的聚丁二烯嵌段。● 为 25°C, ○ 为 50°C。

根据图 3, 我们可以得到下列关系:

$$B_v = k[\text{THF}]^m$$

在一定温度下, 对于特定的聚合体系, k 、 m 均为常数。我们求得的 k 和 m 值见表 3。

表 3 不同聚合体系的 k 、 m 值

| 聚合体系 | 聚合温度/°C | k | m |
|------|---------|--------|--------|
| 聚丁二烯 | 25 | 0.4894 | 0.1771 |
| | 50 | 0.4328 | 0.2414 |
| SBS | 25 | 0.6460 | 0.2038 |
| | 50 | 0.4698 | 0.2012 |

利用表 3 所列的 k 、 m 值, 可以计算在一定 THF 浓度下聚合产物中聚丁二烯 1,2-结构的含量, 所得结果与实验结果接近。但应注意, 此式不适于 $[\text{THF}] = 0$ 的状态, 对 $[\text{THF}] \rightarrow 0$ 的状态 B_v 与 $[\text{THF}]$ 的关系, 尚待进一步探讨。

因此, 我们认为采用极性添加剂的添加浓度对聚丁二烯 1,2-结构含量的影响来考察该添加剂的调节效果, 可以较好地反映该添加剂影响聚合活性链增长过程的实质。

致谢: 本实验工作得到北京化工学院夏桂荣同志的帮助, 杜振平同志参加本实验的部分工作, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Morton, M., *et al.*, *J. Polym. Sci.*, B 9, 61 (1971).
[2] Гантмахер, А. Р. и др., *Высокомолек. Соед.*, А 15, 1234 (1973).
[3] Sinn, H., *et al.*, *Macromol. Chem.*, 144, 97 (1971).
[4] Essel, A., *et al.*, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 13, 1869 (1975).
[5] Duck, E. W., *et al.*, *Journal of the IRI.*, 2, 223 (1968).
[6] Oberster, A. E., *et al.*, *Angew. Macromol. Chem.*, 29/30, 291 (1973).
[7] Hsieh, H. L., *et al.*, *J. Polym. Sci.*, A-I, 7 (2), 449 (1969).
[8] U. S. P., 3, 778, 490 (1973).
[9] U. S. P., 3, 639, 521 (1972).
[10] 兰化公司研究院, 合成橡胶工业, 2 (6), 491 (1979).
[11] 北京化工学院, SBS 鉴定会交流资料之二, 1981年.
[12] 陆逸, 北京化工学院研究生学位论文, 1981年.
[13] 藤尾亮太, 日本化学会志 (日文). (2), 426 (1972).
[14] Hsieh, H. L., *et al.*, *J. Polym. Sci.*, A-I, 7(2), 460 (1969).

CONTROL OF 1,2-CONTENT OF POLYBUTADIENE IN ANIONIC POLYMERIZATION FOR PREPARING POLYBUTADIENE AND BLOCK COPOLYMER SBS

Lu Yi, Xu Ruiqing and Jin Guantai

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

ABSTRACT

Here was studied the influence of tetrahydrofuran on the 1,2-content of polybutadiene in anionic polymerization for preparing polybutadiene and block copolymer SBS by using *n*-butyl lithium as initiator in solution of cyclohexane.

The experiments showed that at given temperatures the 1,2-content of polybutadiene is a exponential function of the concentration of THF, so the 1,2-content of polybutadiene can be controlled by changing the concentration of THF at given temperature of polymerization.