

特约来稿

结构调节剂双四氢糠丙烷对苯乙烯-异戊二烯橡胶
微观结构的影响王 旭¹, 王文恒¹, 廖明义^{1*}, 王 雪², 李洪泊², 梁爱民²

(1. 大连海事大学 交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026; 2. 中国石化北京化工研究院 燕山分院, 北京 102500)

摘要:采用活性阴离子聚合方法,以环己烷为溶剂,正丁基锂($n\text{-BuLi}$)为引发剂,选取新型结构调节剂双四氢糠丙烷(DTHFP)(与传统的结构调节剂四氢呋喃和乙基四氢糠基醚进行比较)合成了苯乙烯(St)-异戊二烯(Ip)橡胶(简称戊苯橡胶,SSIR),考察DTHFP用量、St/Ip质量比、聚合反应时间和反应温度对SSIR微观结构的影响。结果表明:随着结构调节剂用量的增大,SSIR分子链中3,4-Ip结构含量均有所增大,3种结构调节剂中,DTHFP的调节能力最强,当DTHFP/ $n\text{-BuLi}$ 物质的量比为0.5时,3,4-Ip结构质量分数高达0.680 5;DTHFP可以提高St和Ip单体的聚合速率,且对St单体聚合速率的调节能力更强;St/Ip质量比变化对Ip的微观结构影响不大;适当降低反应温度与增大DTHFP用量的效果相当。

关键词:双四氢糠丙烷;结构调节剂;苯乙烯-异戊二烯橡胶;阴离子聚合;微观结构

中图分类号:TQ333

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0803-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0803



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着社会的发展,人们对于减震降噪的要求越来越高^[1],噪声不仅危害人们的身心健康,也会降低机械的精度和缩短使用寿命^[2]。高分子阻尼材料由于同时具有粘性和弹性^[3-8],因此具有良好的滞后效应和减震效果而获得广泛应用^[9]。苯乙烯(St)-异戊二烯(Ip)橡胶(简称戊苯橡胶,SSIR)是St-Ip共聚物,具有1,2-Ip,1,4-Ip和3,4-Ip结构单元以及St结构等侧基。一般提高橡胶分子链中侧基的含量,可以提高橡胶的吸声、减震、耐压性能。通过在聚合工艺中加入调节剂可以改变橡胶分子链中侧基的含量,从而调节橡胶的阻尼性能。

合成橡胶的结构调节剂种类众多,常用的结构调节剂有四氢呋喃(THF)^[10-11]、乙二醇二甲醚、四甲基乙二胺^[12]和乙基四氢糠基醚(ETE)^[13-14]等。相比于常用调节剂,双四氢糠丙烷(DTHFP)是近年来出现的一种新型高效结构调节剂^[15],国内目前对于该种结构调节剂的报道很少。

为了获得高3,4-Ip结构单元的SSIR,本工作采用阴离子聚合方法,以环己烷为溶剂,正丁基锂($n\text{-BuLi}$)为引发剂,选取新型结构调节剂DTHFP合成SSIR,并与常用的结构调节剂THF和ETE进行对比,利用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)法考察3种结构调节剂对SSIR中3,4-Ip结构的调节能力,以及聚合反应条件对DTHFP调节能力的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

环己烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品,使用前经分子筛浸泡2周以上,使水分质量分数小于 1×10^{-5} ;St,化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品,使用前经过减压蒸馏除去杂质,再高纯氮气脱氧并用分子筛浸泡1周;Ip,分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司产品,使用前经蒸馏除去杂质,再用分子筛浸泡1周以及高纯氮气脱氧; $n\text{-BuLi}$ 的己烷溶液(浓度为 $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),阿拉丁试剂上海有限公司产品;THF,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产品,使用前用分子筛浸泡1周以及高纯氮气脱氧;DTHFP(纯度为97%)和

作者简介:王旭(1994—),女,辽宁抚顺人,大连海事大学在读硕士研究生,主要从事橡胶的合成及性能研究。

*通信联系人(liaomy2000@sohu.com)

ETE(纯度为98%),北京百灵威科技有限公司产品,使用前均用环己烷稀释。

1.2 试样制备

对500 mL聚合瓶边烤瓶边经高纯氮气、抽真空循环3次,确保聚合瓶内无水无氧。采用一次投料法,根据设计量依次导入环己烷、St、Ip和结构调节剂,采用恒温水浴锅预热至引发温度,采用 n -BuLi破杂并引发聚合,反应结束后加入防老剂并用异丙醇终止,用无水乙醇洗涤后用真空烘箱抽至恒质量。

1.3 测试分析

聚合物的微观结构采用美国Varian公司生产的INOVA 400HZ型核磁共振仪进行测试,以氘代氯仿(CDCl_3)作为溶剂,四甲基硅氧烷(TMS)作为零标定。SSIR中芳烃与烯烃区域的 ^1H -NMR谱如图1所示,各谱峰归属如表1所示。

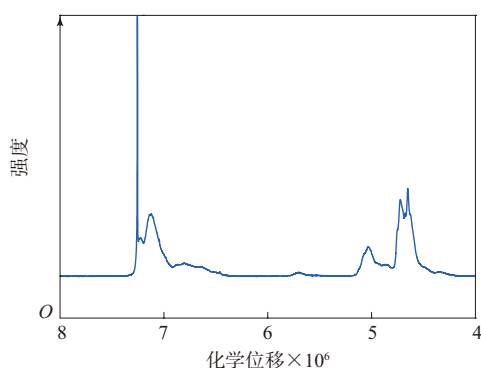


图1 SSIR中芳烃与烯烃的 ^1H -NMR谱

表1 SSIR中芳烃与烯烃区域的 ^1H -NMR谱各峰归属

化学位移 $\times 10^6$	氢的归属	氢个数	积分面积
7.60~6.85	无规St结构苯环上的氢	5	A
7.60~6.85	嵌段St结构苯环上间位和对位的氢	3	A
6.85~6.20	嵌段St结构苯环上邻位的氢	2	B
5.80~5.40	1,2- <i>Ip</i> 结构的 $=\text{CH}-$	1	C
5.20~4.75	1,4- <i>Ip</i> 结构的 $=\text{CH}-$	1	D
5.20~4.75	1,2- <i>Ip</i> 结构的 $=\text{CH}_2-$	2	D
4.75~4.20	3,4- <i>Ip</i> 结构的 $=\text{CH}_2-$	2	E

表1中A、B、C、D和E分别为各谱峰对应的积分面积。设SSIR试样中无规St结构的相对物质的量为 M_1 ,嵌段St结构的相对物质的量为 M_2 ,1,2-*Ip*结构的相对物质的量为 $M_{1,2}$,1,4-*Ip*结构的相对物质

的量为 $M_{1,4}$,3,4-*Ip*结构的相对物质的量为 $M_{3,4}$,由此可以得到SSIR聚合物中各微观结构的相对物质的量的表达式:

$$\begin{aligned} M_1 &= (A - 1.5B) / 5 \\ M_2 &= B / 2 \\ M_{1,2} &= C \\ M_{1,4} &= D - 2C \\ M_{3,4} &= E / 2 \end{aligned}$$

根据各微观结构所占的相对物质的量,以St和*Ip*结构相对分子质量分别为104和68,计算SSIR中各微观结构所占质量分数,其中St结构质量分数以St和*Ip*两种单体总量为1计算,*Ip*结构质量分数以*Ip*一种单体总量为1计算。

2 结果与讨论

2.1 结构调节剂种类对SSIR微观结构的影响

改变结构调节剂种类,在反应温度为50℃、单体质量分数为0.1、St/*Ip*质量比为30/70的条件下合成SSIR,经凝胶渗透色谱分析,SSIR相对分子质量分布为1.04~1.09,数均相对分子质量为 $5.0 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^4$ (其设计值为 6.0×10^4),符合阴离子聚合的特点。

结构调节剂THF、ETE和DTHFP对SSIR微观结构的影响分别如图2~4所示。

从图2可以看出,随着THF用量的增大,SSIR分子链中3,4-*Ip*结构和1,2-*Ip*结构质量分数均呈现增大趋势,其中3,4-*Ip*结构质量分数先增长较快后增长减慢。当THF/ n -BuLi物质的量比达到45时,3,4-*Ip*结构质量分数增长减缓,而1,2-*Ip*结构质量分数持续增大;当THF/ n -BuLi物质的量比为

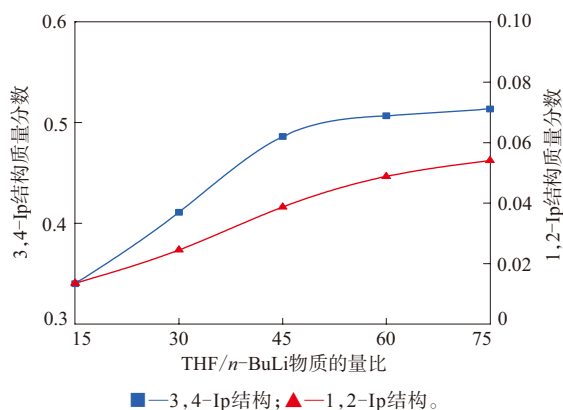


图2 结构调节剂THF用量对SSIR微观结构的影响

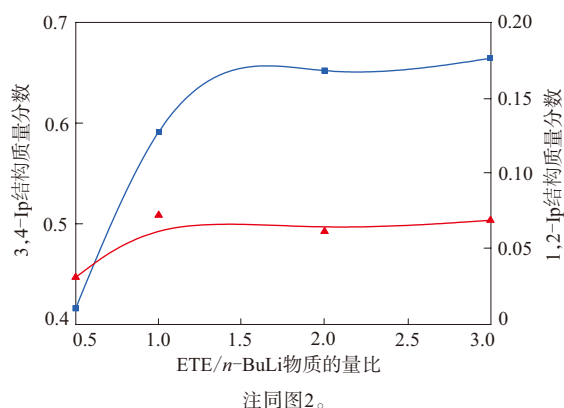


图3 结构调节剂ETE用量对SSIR微观结构的影响

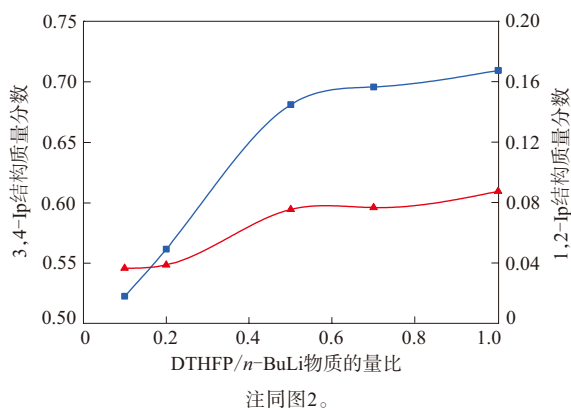


图4 结构调节剂DTHFP用量对SSIR微观结构的影响

75时,3,4-Ip结构质量分数达到0.513 5,与THF/*n*-BuLi物质的量比为15时相比提高了50.99%。虽然随着THF用量的增大,SSIR分子链中的3,4-Ip结构和1,2-Ip结构质量分数均有一定程度地提高,但所需调节剂THF的用量大,且调节能力不强。因此采用THF作调节剂,不利于获得高3,4-Ip结构的SSIR。

从图3可以看出,随着ETE用量的增大,SSIR分子链中的3,4-Ip结构和1,2-Ip结构质量分数也都呈现增大趋势,且先增速较快后增速减缓。当ETE/*n*-BuLi物质的量比达到1.0时,3,4-Ip结构和1,2-Ip结构质量分数的增速均减小,当ETE/*n*-BuLi物质的量比为2.0时,3,4-Ip结构质量分数达到0.664 6,与ETE/*n*-BuLi物质的量比为0.5时相比提高了59.99%。ETE的调节能力相比THF更强,当ETE/*n*-BuLi物质的量比为1.0时,3,4-Ip结构质量分数可达0.591 3,这是由于ETE具有不对称醚的结构^[16],采用ETE为结构调节剂,可以获得

较高3,4-Ip结构的SSIR。

从图4可以看出,随着DTHFP用量的增大,SSIR分子链中的3,4-Ip结构和1,2-Ip结构质量分数亦呈现增大趋势。当DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为0.5时,3,4-Ip结构和1,2-Ip结构质量分数增幅逐渐变缓,DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为1.0时,3,4-Ip结构质量分数最高可达0.708 9,与DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为0.5时相比较提高了35.83%。采用DTHFP为结构调节剂时SSIR微观结构的变化趋势与采用ETE为结构调节剂时相似,但DTHFP用量更小,3,4-Ip结构和1,2-Ip结构质量分数更高。对比3种结构调节剂,DTHFP的调节能力最强,具有少量高效的特点,因此采用DTHFP作结构调节剂,有利于获得高3,4-Ip结构的SSIR。

2.2 St/Ip质量比对SSIR微观结构的影响

在反应温度为50 ℃、单体质量分数为0.1、DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为0.5时,考察St/Ip质量比对SSIR微观结构的影响,对St微观结构的影响如表2所示,对Ip微观结构的影响如图5所示。

从表2可以看出,随着St用量的增大,SSIR

表2 St/Ip质量比对SSIR中St微观结构质量分数的影响

St/Ip质量比	St结构质量分数	St嵌段结构质量分数
10/90	0.094 9	0.014 0
20/80	0.198 8	0.038 6
30/70	0.310 4	0.062 5
40/60	0.401 2	0.082 9
50/50	0.518 9	0.093 1
60/40	0.602 3	0.102 6

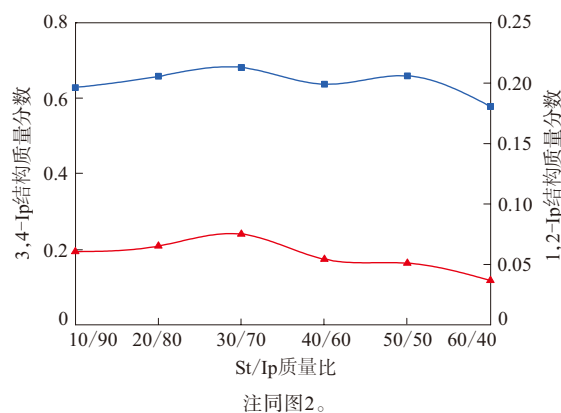


图5 St/Ip质量比对SSIR中Ip微观结构的影响

中测得的结合St质量分数与设计值基本相符。结构调节剂用量不变,随着St/Ip质量比从10/90增大到60/40,St嵌段结构的质量分数从0.014 0提升到0.102 6,近似呈线性增大。表明结构调节剂的调节能力与单体用量有关,当结构调节剂用量不变时,St用量增大,由于结构调节剂调节能力有限,St嵌段结构质量分数也随之增大。

从图5可以看出,随着St用量的增大,SSIR分子链中Ip的各微观结构变化并不明显,其中3,4-*Ip*结构质量分数均在0.60左右,而1,2-*Ip*结构质量分数较小。因此当结构调节剂用量一定时,改变单体配比对SSIR中Ip的微观结构影响不大。

2.3 聚合反应条件对SSIR微观结构的影响

2.3.1 反应时间的影响

在反应温度为50 ℃、单体质量分数为0.1、St/Ip质量比为30/70、DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为0.5条件下,考察反应时间对SSIR微观结构的影响。将不同反应时间时化学位移在4.0×10⁻⁶~7.8×10⁻⁶区间SSIR的¹H-NMR谱列于图6(a和b代表St苯环上的氢,c,d和e代表聚异戊二烯上的氢),各部分所表示的化学位移归属见表1。从图6可以看出,反应时间从5 min延长到25 min,聚苯乙烯部分的峰面积逐渐减小,聚异戊二烯部分的峰面积逐渐增大。计算后将St和Ip质量分数分别列于图7和表3。

从图6和7可以看出,在反应5 min时,SSIR分子链中的St质量分数较高,即在结构调节剂的作用下,St的聚合速率提高得很快,超过了此刻Ip的聚合速率,优先参与反应。这与康新贺等在文献[17]

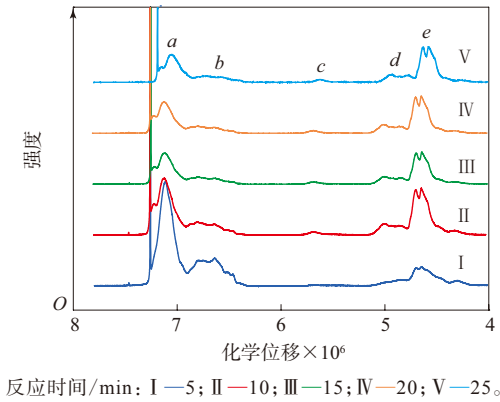


图6 反应时间对SSIR的¹H-NMR谱的影响

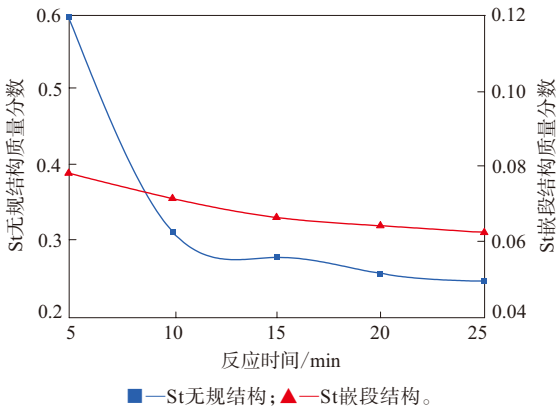


图7 反应时间对SSIR中St微观结构的影响

表3 反应时间对SSIR中Ip微观结构质量分数的影响

微观结构	反应时间/min				
	5	10	15	20	25
3,4- <i>Ip</i> 结构	0.711 4	0.673 9	0.671 3	0.675 2	0.680 5
1,4- <i>Ip</i> 结构	0.237 7	0.259 3	0.261 4	0.253 5	0.244 6
1,2- <i>Ip</i> 结构	0.050 9	0.066 8	0.067 3	0.071 3	0.075 0

中所提到的结果(St的聚合速率为0.182 4,Ip的聚合速率为0.072 7)相一致。随着反应时间的延长,Ip不断地参与到聚合反应中,St占总单体的质量分数也逐渐降低并趋于稳定。从表3可以看出,反应初期更倾向于形成3,4-*Ip*结构,随着反应时间的延长,3,4-*Ip*结构所占比例减小,更有利于形成1,2-*Ip*结构和1,4-*Ip*结构。

2.3.2 反应温度的影响

在反应时间为10 min、单体质量分数为0.1、St/Ip质量比为30/70、DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为0.5条件下,考察反应温度对SSIR微观结构的影响,结果如表4和图8所示。

从表4可以看出,SSIR分子链中结合St质量分数在0.30左右,与设计值相符,且改变反应温度对SSIR中St微观结构的影响并不明显。从图8可以看出,反应温度对Ip的微观结构影响较为明显,随着反应温度的升高,3,4-*Ip*结构和1,2-*Ip*结构质量分数均呈现下降趋势,可见适当降低反应温

表4 反应温度对SSIR中St微观结构质量分数的影响

微观结构	反应温度/℃			
	40	50	60	70
St结构	0.287 6	0.310 4	0.299 8	0.291 3
St嵌段结构	0.061 4	0.062 5	0.059 3	0.062 2

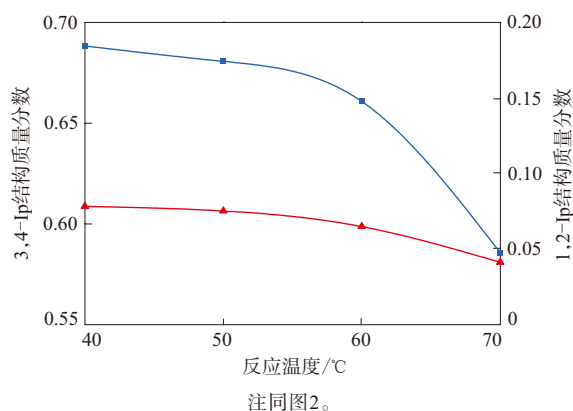


图8 反应温度对SSIR中Ip微观结构的影响

度有利于获得更多的3,4-IP结构。但是反应温度过低,*n*-BuLi解缔合速率也随之下落,导致聚合时间延长,不利于提高生产效率。因此想要获得高乙烯基含量的SSIR,应综合考虑各种因素带来的影响。

3 结论

(1) 采用阴离子聚合法,以*n*-BuLi作为引发剂合成SSIR,在单体质量分数为0.1、St/Ip质量比为30/70、反应温度为50 °C的条件下,随着3种结构调节剂用量的增大,SSIR分子链中3,4-IP结构和1,2-IP结构质量分数均有所提高。3种结构调节剂调节能力由大到小依次为DTHFP,ETE和THF。

(2) DTHFP调节能力与用量有关,其用量增大,SSIR分子链中3,4-IP结构和1,2-IP结构质量分数均呈先增大后平稳的趋势,当DTHFP/*n*-BuLi物质的量比为0.5,3,4-IP结构质量分数高达0.6805,DTHFP用量小且调节效果好。St/Ip质量比变化对Ip的微观结构影响不大。

(3) DTHFP可以提高St和Ip单体的聚合速率,在反应初期对于St聚合速率的提高效果更明显,且有利于形成3,4-IP结构。适当降低反应温度可以提高SSIR分子链中3,4-IP结构质量分数,但反应温度过低会降低生产效率。

参考文献:

[1] Zhou X, Yu D, Shao X, et al. Research and Applications of Viscoelastic Vibration Damping Materials: A Review[J]. Composite Structures, 2016, 136: 460–480.

[2] 王建功,任慧,魏继军,等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/丁腈橡胶阻尼材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (9): 1021–1025.

[3] Liu B, Gao X, Zhao Y, et al. Prospect of 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide-based Oligosiloxane in the Preparation of High Damping Methyl Phenyl Vinyl Silicone Rubbers with Broad Temperature Range[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52 (22): 13307–13317.

[4] Lu X, Li X, Tian M. Preparation of High Damping Elastomer with Broad Temperature and Frequency Ranges Based on Ternary Rubber Blends[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25 (1): 21–28.

[5] Li P, Liu K, Fu Z, et al. Preparation of Butadiene-Isoprene Copolymer with High Vinyl Contents by Al (OPhCH₃) (*i*-Bu)₂/MoO₂Cl₂ • TNPP[J]. Polymers, 2019, 11 (3): 527–544.

[6] Xu X, Ni X, Shen Z. A Novel Catalytic System-NdCl₃ HMPA/Al (*i*-Bu)₃ for Copolymerization of Isoprene and Styrene[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2004, 22 (7): 764–767.

[7] Forens A, Roosb K, Dire C, et al. Accessible Microstructures of Polybutadiene by Anionic Polymerization[J]. Polymer, 2018, 153 (26): 103–122.

[8] 徐晓川. 宽温域阻尼橡胶的设计与合成[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.

[9] 曾宪奎, 鲍丽萍, 高远昊, 等. 氯化丁基橡胶/丁腈橡胶宽温域阻尼材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (1): 18–21.

[10] 徐晓川, 廖明义, 王妮妮, 等. 无规溶聚戊苯橡胶的合成及其阻尼性能[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39 (2): 93–98.

[11] Bu L, Ying S. The Microstructure of Butadiene and Styrene Copolymers Synthesized with *n*-BuLi/THF/*t*-AmOK[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 44 (9): 1507–1511.

[12] Baskaran D, Müller Axel H E, Sivaram S. The Effect of TMEDA on the Kinetics of the Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate in Tetrahydrofuran Using Lithium as Counterion[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201 (14): 1901–1911.

[13] Liao M, Zhang X, Fan C, et al. Preparation and Characterization of Polybutadiene/Allylisobutyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites by Anionic Polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120 (5): 2800–2808.

[14] 陶晓伟, 廖明义, 刘贵昌, 等. ETE作调节剂高温合成丁二烯/苯乙烯橡胶的反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (1): 29–32.

[15] 赵帅, 韩丙勇. 采用双四氢糠丙烷/四氢呋喃复合调节体系合成苯乙烯-丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31 (6): 7–12.

[16] 王妮妮, 王启飞, 廖明义, 等. 二烯类橡胶合成反应中的结构调节剂[J]. 弹性体, 2006, 16 (2): 51–58.

[17] 康新贺, 赵素合, 王妮妮, 等. 以双四氢糠丙烷为极性调节剂的苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚动力学[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37 (3): 161–164.

收稿日期: 2019-09-19

Effect of Structure Regulator DTHFP on Microstructure of SSIR

WANG Xu¹, WANG Wenheng¹, LIAO Mingyi¹, WANG Xue², LI Hongbo², LIANG Aimin²

(1. Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: A styrene (St)–isoprene (Ip) rubber (SSIR) was synthesized by living anionic polymerization using cyclohexane as solvent, *n*-butyllithium as initiator, and new structure regulator 2,2-di(2-tetrahydrofuryl) propane (DTHFP), and DTHFP was compared with conventional structure regulators, tetrahydrofuran and ethyl tetrahydrofurfuryl ether. The effects of the addition level of DTHFP, the weight ratio of St/Ip, the reaction time and temperature on the microstructure of the SSIR were investigated. The results showed that the content of 3,4-*Ip* structural units in SSIR increased with the increase of the addition level of structural regulator. Among the three structure regulators, DTHFP had the strongest regulation ability, and when the molar ratio of DTHFP/*n*-BuLi was at 0.5, the mass fraction of 3,4-*Ip* structural units reached as high as 0.6805. DTHFP could increase the polymerization rate of St and Ip monomer, and the ability to adjust St monomer was stronger. The change of weight ratio of St/Ip had little effect on the microstructure, and the effect of lowering the reaction temperature appropriately was equivalent to increasing the addition level of DTHFP.

Key words: DTHFP; structure regulator; SSIR; anionic polymerization; microstructure

普利司通扩大Firestone Transforce AT2轮胎产品线 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年8月5日报道如下。

普利司通美洲公司为4-5级中型商业厢式货车和卡车用Firestone Transforce AT2轮胎产品线增加3个规格(见图1)。



图1 Firestone Transforce AT2轮胎

Firestone Transforce AT2轮胎是为全地形设计的全轮位子午线轮胎,胎面设计的重点是提高湿地和冬季牵引性能。

普利司通称,Firestone Transforce AT2轮胎为防热损坏而采用创新胶料,该技术有助于保护胎体完整,提高翻新率,延长胎体的使用寿命,为车队最大化节约成本。

Firestone Transforce AT2轮胎的主要特点为:具有三峰山雪花(3PMSF)标志,保证冬季牵引性能;胎面具有多重边缘,加强湿地牵引性能;防刮擦破坏的系列胎侧保护筋有助于提高胎体的耐久性能;较宽的带束层有助于增大胎肩面积,使不规则磨损降至最低。

Firestone Transforce AT2轮胎新推出的3个规格产品中,225/70R19.5 LRF轮胎已在美国和加拿大上市,另外2个规格225/70R19.5 LRG和245/70R19.5 LRG于2019年10月1日上市。

(吴秀兰摘译 赵敏校)