

结构调节剂对液体聚异戊二烯橡胶结构的影响

陈晓丽, 苏忠魁, 马松凯

(山东玉皇化工有限公司 技术研发中心, 山东 东明 274512)

摘要:采用锂系阴离子聚合工艺合成液体聚异戊二烯橡胶(LIR),研究结构调节剂二硫化碳(CS_2)、二乙二醇二甲醚(2G)、四甲基乙二胺(TMEDA)、四氢呋喃(THF)和乙醚(Et_2O)对LIR分子结构的影响。结果表明:非极性调节剂 CS_2 对LIR中顺式1,4-结构摩尔分数的影响不大;极性结构调节剂2G, TMEDA, THF和 Et_2O 均可降低LIR中顺式1,4-结构的摩尔分数,其中,2G和TMEDA的调节作用较大, Et_2O 的调节作用较小,THF的调节效果最好。

关键词:液体聚异戊二烯橡胶;结构调节剂;阴离子聚合;顺式1,4-结构

中图分类号:TQ333.3;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-04

液体聚异戊二烯橡胶(LIR)是一种以异戊二烯(Ip)为链节结构的低相对分子质量液体聚合物,在室温下呈粘稠状,具有流动性^[1]。LIR替代芳烃油在硫化过程中能参与交联反应,与天然橡胶等非极性橡胶发生共交联,是一种极具应用前景的反应性增塑剂^[2-5]。LIR具有低相对分子质量、低玻璃化温度、无色无味、透明且无残留卤素等特点,可用作胶粘剂和密封材料,还可用作橡胶加工助剂、塑料增韧剂、电子灌封剂以及沥青改性剂等^[6-9]。

LIR结构表征是其应用基础^[6]。本工作研究在不同结构调节剂[包括二硫化碳(CS_2)、二乙二醇二甲醚(2G)、四甲基乙二胺(TMEDA)、四氢呋喃(THF)和乙醚(Et_2O)]调节作用下,通过阴离子聚合工艺制备不同结构LIR,并采用多种测试分析手段对其结构进行表征。

1 实验

1.1 主要原材料

正丁基锂($n\text{-BuLi}$),百灵威科技有限公司产品;Ip,山东玉皇化工有限公司产品;己烷,南京扬子精细化工有限责任公司产品; CS_2 和THF,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;2G和TMEDA,天津市光复精细化工研究所产品; Et_2O ,国药集团化学试剂有限公司产品。

作者简介:陈晓丽(1989—),女,山东菏泽人,山东玉皇化工有限公司工程师,硕士,主要从事高分子材料的研究。

E-mail:shini2199@sina.com

1.2 阴离子聚合工艺

在真空干燥和氮气保护下,向Ip的己烷溶液中依次加入结构调节剂和 $n\text{-BuLi}$ 催化剂(Li/Ip摩尔比为 3.63×10^{-3}),在40℃下进行聚合反应,4 h后用乙醇溶液终止反应,真空烘干,得到LIR。

1.3 测试分析

1.3.1 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析

应用 CS_2 涂膜法,采用德国Bruker公司生产的BrukerVertex-70型FTIR进行红外光谱分析。根据公式(1) — (3)^[10]计算LIR中顺式1,4-结构的摩尔分数。

$$C_{1,4} = 100(145A_{836} - 1.95A_{890}) / B \quad (1)$$

$$C_{3,4} = 100(19.9A_{890} - 1.79A_{836}) / B \quad (2)$$

$B = (145A_{836} - 1.95A_{890}) + (19.9A_{890} - 1.79A_{836})$ (3)
式中, $C_{1,4}$ 为顺式1,4-结构的摩尔分数, $C_{3,4}$ 为3,4-结构的摩尔分数, A_{836} 为836 cm^{-1} 处的峰面积, A_{890} 为890 cm^{-1} 处的峰面积。

1.3.2 凝胶渗透色谱仪(GPC)分析

采用Waters1414-2515型GPC测定LIR的相对分子质量。淋洗液为THF,内标为聚苯乙烯,流速为1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,测试温度为30℃。

2 结果与讨论

2.1 二硫化碳

CS_2 对阴离子聚合Ip结构的影响已有研究^[11-12]。在此基础上,本试验研究不同数量级 CS_2 /Li摩尔比对LIR结构的影响。由于试验数据较多,每个数

量级选取1组数据作对比,如表1所示。 CS_2 /Li摩尔比对LIR中 $C_{1,4}$ 的影响如图1所示。

由表1可知:当 CS_2 /Li摩尔比较小时, CS_2 对LIR的相对分子质量及其分布影响不大;当 CS_2 /Li摩尔比较大时, CS_2 影响催化剂聚合活性,从而导

致LIR的相对分子质量增大、相对分子质量分布变宽。从图1可以看出,随着 CS_2 的量增大, $C_{1,4}$ 几乎不变,仅在 CS_2 /Li摩尔比为0.02时略有上升(增量小于3%),可以推测, CS_2 对阴离子聚合LIR中 $C_{1,4}$ 基本无影响。

表1 CS_2 对LIR结构的影响

CS_2 /Li摩尔比	项 目					
	收率/%	$C_{1,4} \times 10^2$	$C_{3,4} \times 10^2$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0	99.67	92.09	7.91	6.02	7.11	1.18
2×10^{-6}	97.48	92.17	7.83	6.21	7.50	1.21
2×10^{-5}	98.19	92.37	7.63	5.98	7.25	1.21
2×10^{-4}	98.45	92.34	7.66	5.97	7.04	1.18
2×10^{-3}	99.31	91.82	8.18	5.68	6.84	1.20
2×10^{-2}	98.61	92.09	7.91	7.34	8.96	1.22
2×10^{-1}	98.81	94.42	5.58	16.86	26.18	1.55

注: $\overline{M}_n$ 为数均相对分子质量; $\overline{M}_w$ 为重均相对分子质量。

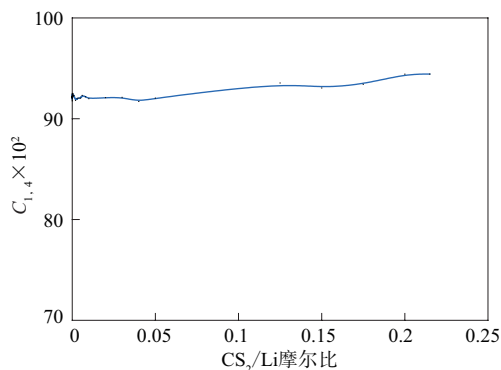


图1 CS_2 对LIR中 $C_{1,4}$ 的影响

2.2 二乙二醇二甲醚

2G对LIR结构的影响如表2所示。

由表2可知:2G对LIR中 $C_{1,4}$ 影响较大,随着2G/Li摩尔比增大, $C_{1,4}$ 大幅减小,催化剂聚合活性增强,LIR的相对分子质量减小,相对分子质量分布变窄,这是因为在锂系阴离子聚合时,2G具有杀杂作用,可以提高 $n\text{-BuLi}$ 催化剂的活性,因此2G适合用于制备低 $C_{1,4}$ 的LIR。

2.3 四甲基乙二胺

TMEDA对LIR结构的影响如表3所示。

由表3可知,TMEDA对LIR中 $C_{1,4}$ 的影响也较大,随着TMEDA/Li摩尔比增大, $C_{1,4}$ 减小,催化剂聚合活性变化不大,LIR的相对分子质量略有增大,相对分子质量分布基本无变化。相比于2G, TMEDA对 $C_{1,4}$ 的影响缓和许多,但在调节过程中其用量依然较小,不易调控。

2.4 四氢呋喃

THF对LIR结构的影响如表4所示。

由表4可知,随着THF/Li摩尔比增大,LIR中 $C_{1,4}$ 减小,相对分子质量略有减小,相对分子质量分布基本无变化。THF的用量较TMEDA大,对LIR结构的影响温和,易通过控制其用量制备不同 $C_{1,4}$ 的LIR。

2.5 乙醚

Et_2O 对LIR结构的影响如表5所示。

由表5可知, Et_2O 对LIR中 $C_{1,4}$ 的影响较小,随着 Et_2O /Li摩尔比增大, $C_{1,4}$ 略有减小,相对分子质

表2 2G对LIR结构的影响

2G/Li摩尔比	项 目					
	收率/%	$C_{1,4} \times 10^2$	$C_{3,4} \times 10^2$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0.02	86.9	84.35	15.65	12.56	15.87	1.26
0.04	92.08	78.02	21.98	12.34	14.84	1.17
0.06	98.67	77.67	22.33	8.58	9.40	1.09
0.08	96.65	67.97	32.03	8.15	8.96	1.10
0.10	95.55	49.37	50.63	8.32	9.42	1.13
0.12	96.77	42.47	57.53	7.50	8.46	1.13

注:同表1。

表3 TMEDA对LIR结构的影响

TMEDA/Li摩尔比	项 目					
	收率/%	$C_{1,4} \times 10^2$	$C_{3,4} \times 10^2$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0.02	99.87	90.79	9.21	3.86	4.12	1.07
0.04	99.67	90.01	9.98	4.16	4.40	1.06
0.06	99.35	88.79	11.21	4.41	4.63	1.05
0.08	99.69	87.93	12.07	4.67	4.93	1.05
0.10	99.35	82.66	17.34	4.58	4.85	1.06
0.12	98.78	84.26	15.74	4.16	4.40	1.06
0.14	98.37	73.51	26.49	4.96	5.28	1.07

注:同表1。

表4 THF对LIR结构的影响

THF/Li摩尔比	项 目					
	收率/%	$C_{1,4} \times 10^2$	$C_{3,4} \times 10^2$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0.2	98.86	85.97	14.03	4.77	5.09	1.07
0.4	99.35	79.67	20.33	4.60	4.87	1.06
0.6	98.70	71.87	28.13	4.17	4.40	1.06
0.8	98.89	68.54	31.46	4.05	4.27	1.06
1.0	99.67	58.86	41.14	4.54	4.78	1.05
1.2	97.07	56.38	43.62	4.31	4.70	1.09
1.4	96.65	50.30	49.70	4.20	4.52	1.08

注:同表1。

表5 Et₂O对LIR结构的影响

Et ₂ O/Li摩尔比	项 目					
	收率/%	$C_{1,4} \times 10^2$	$C_{3,4} \times 10^2$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0.4	97.48	89.83	10.17	9.85	11.42	1.16
0.8	98.19	88.60	11.40	9.72	10.94	1.13
1.1	95.47	87.39	12.61	9.67	11.22	1.16
1.5	93.39	85.74	14.26	9.55	11.51	1.16
1.9	99.83	84.75	15.25	7.33	7.89	1.08
2.3	92.20	83.69	16.31	7.20	8.28	1.15

注:同表1。

量减小,相对分子质量分布变化不大。与其他结构调节剂相比,相同用量下,Et₂O对LIR中 $C_{1,4}$ 的影响最小。

2.6 极性结构调节剂对比

4种极性结构调节剂(2G, TMEDA, THF和Et₂O)对LIR中顺式1,4-结构的影响如图2所示。

从图2可以看出:2G对 $C_{1,4}$ 的影响最大,其次是TMEDA, THF和Et₂O;微量的2G和TMEDA即可使 $C_{1,4}$ 大大减小;Et₂O对LIR中顺式1,4-结构的调节作用最小;THF是最佳的LIR结构调节剂,可通过控制其用量制备不同 $C_{1,4}$ 的LIR。

3 结论

(1) CS₂对阴离子聚合LIR中顺式1,4-结构的影响不大,CS₂/Li摩尔比较大(大于0.1)时,可以

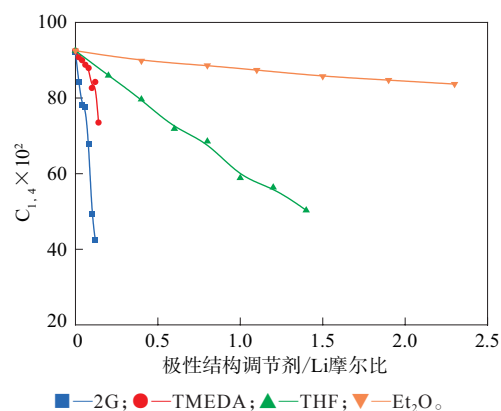


图2 4种极性结构调节剂对LIR中顺式1,4-结构的影响
提高*n*-BuLi催化剂聚合活性。

(2) 2G和TMEDA对LIR中顺式1,4-结构的影响较大,微量的2G和TMEDA即可使 $C_{1,4}$ 大大减小。

(3) Et₂O对LIR中顺式1,4-结构的调控作用较小。

(4) THF用作LIR结构调节剂时易控制,调节效果最佳。

参考文献:

- [1] 贾志欣,杜明亮,郭宝春,等. 液体聚异戊二烯的结构表征[J]. 合成材料老化与应用,2005,34(4):23-25.
- [2] Dahlan H, Khairul Z D, Ibrahim A. Liquid Natural Rubber (LNR) as a Compatibilizer in NR/LLDPE Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,78(10):1776-1782.
- [3] Utara S, Boochathum P. Effect of Molecular Weight of Natural Rubber on the Compatibility and Crystallization Behavior of LLDPE/NR Technology and Blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2011,50(10):1019-1026.
- [4] Nakazono T, Ozaki A, Matsumoto A. Effect of Phase Separation on Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polyisoprene as Plasticizer[J]. Chemistry Letters,2010,39(3):268-269.
- [5] 付文,苏绍昌,王丽. 偶联剂Si69改性白炭黑补强天然橡胶/反式聚异戊二烯并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(4):436-440.
- [6] 贺小进,康新贺,刘辉,等. 液体异戊二烯橡胶的合成及结构表征[J]. 弹性体,2011,21(2):32-35.
- [7] 孙亚飞,林金河. 液体聚异戊二烯的合成与应用研究进展[J]. 化学研究,2013,24(5):522-525.
- [8] 李倩倩,赵素合,张兴英,等. 反应性液体异戊二烯橡胶增塑丁苯橡胶的性能[J]. 橡胶工业,2014,61(1):5-11.
- [9] 郑自建,赵素合,吴友平,等. 液体异戊橡胶作为顺丁橡胶反应型增塑剂的研究[J]. 橡胶工业,2015,62(6):343-348.
- [10] Dong W M, Masuda T. Homogeneous Neodymium Isopropoxide/Modified Methyaluminoxane Catalyst for Isoprene Polymerization[J]. Polymer,2003,44(5):1561-1567.
- [11] 葛海英,李皓,宗成中. CS₂对异戊二烯阴离子聚合活性和微观结构的影响[J]. 合成技术及应用,2008,23(2):14-15.
- [12] 冯小玲,张春庆,张雪涛,等. 在二硫化碳/正丁基锂/环己烷体系中合成高顺式聚异戊二烯[J]. 合成橡胶工业,2010,33(4):285-288.

收稿日期:2018-05-03

Effect of Structural Modifiers on Structure of LIR

CHEN Xiaoli, SU Zhongkui, MA Songkai

(Technology R & D Center of Shandong Yuhuang Chemical(Group) Co., Ltd, Dongming 274512, China)

Abstract: The liquid isoprene rubber (LIR) was synthesized by lithium anion polymerization process, the effect of structural modifiers such as carbon disulfide (CS₂), diethylene glycol dimethyl ether (2G), tetramethylethylenediamine (TMEDA), Tetrahydrofuran (THF) and ether (Et₂O) on molecular structure of LIR was investigated. The results showed that, nonpolar structural modifier CS₂ has little effect on the mole fraction of cis-1,4-structure in LIR. The polar structural modifiers such as 2G, TMEDA, THF and Et₂O could reduce the mole fraction of cis-1,4-structure in LIR, among which the regulation effect of 2G and TMEDA was larger, the regulation effect of Et₂O was smaller, and the THF had the best regulation effect.

Key words: LIR; structural modifier; anionic polymerization; cis-1,4-structure