

淤浆稳定剂在 IIR 合成中的应用

蓝林立¹, 宋改云¹, 李树新², 郭文莉²

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院 材料与化工系, 北京 102617)

摘要:采用自由基聚合技术合成了含端基氯的氯代聚苯乙烯(Cl-PS), 研究 Cl-PS 在采用阳离子聚合技术合成 IIR 的过程中的稳定作用及其稳定机理。结果表明, Cl-PS 在 IIR 合成时能够起到稳定淤浆的作用, 随着 Cl-PS 用量的增大, 稳定效果越来越好, 但对 IIR 相对分子质量及其分布的影响也越大。

关键词:IIR; 淤浆稳定剂; 氯代聚苯乙烯

中图分类号:TQ333.6 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)12-0724-04

IIR 由异丁烯和异戊二烯共聚而成, 其反应是典型的阳离子聚合反应。自 1943 年工业化至今, 淤浆工艺在 IIR 合成中始终占据主导地位。该工艺的一个主要缺点是容易产生挂胶, 即在生产过程中, 由于温度的波动, 胶粒易聚集成块。为克服这一缺点, 美国埃克森公司^[1~3]提出了加入淤浆稳定剂的方法, 其基本原理是在聚合体系中加入或生成一种嵌段共聚物, 在该共聚物的结构中, 一段是亲液部分, 在低温下可溶于氯甲烷; 另一段是憎液部分, 在低温下不溶于氯甲烷, 但与 IIR 有较好的相容性和亲和性。含端基氯的氯代聚苯乙烯(chloride capped polystyrene, 简称 Cl-PS)有很好的淤浆稳定作用, 可作为淤浆稳定剂在 IIR 合成中应用。本工作采用自由基聚合技术, 合成含端基氯的 Cl-PS, 并考察了其在 IIR 合成过程中的稳定作用。

1 实验

1.1 主要原材料

苯乙烯, 分析纯, 在氮气保护下加入氢化钙减压回流 4 h, 蒸馏后备用; 二氯甲烷, 分析纯, 用分子筛干燥 14 d 以上, 使用前在高纯氮气保护下加入氢化钙回流 24 h, 蒸馏后备用, 北京化工厂产品。异丁烯, 气体, 聚合级, 用三异丁基铝除水纯化后, 通过液氮-正戊烷溶液冷却成液态, 聚合时

采用液态加料; 异戊二烯, 聚合级, 处理方法同异丁烯; 一氯甲烷, 通过蒸馏水(除甲醇)、氢氧化钠溶液(除氯化氢)、浓硫酸和硅胶(除水)过滤后, 经液氮-正戊烷溶液冷却成液态备用, 中国石化北京燕山石油化工股份有限公司合成橡胶事业部提供。四氯化碳, 分析纯, 北京化学试剂公司产品。三氯化铝, 分析纯, 北京双华精细化工厂产品。

1.2 试样制备

(1) Cl-PS

在聚合瓶中分别加入单体苯乙烯、引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)及四氯化碳, 在高纯氮气保护下, 于 60 ℃下反应 24 h, 得到透明的产物。

(2) IIR

将聚合瓶烘烤、反复抽真空、充氮气后, 在一组聚合瓶中加入异丁烯、异戊二烯和一氯甲烷, 另一组中除加入上述原料外再加入 Cl-PS, 将聚合瓶冷却至 -80 ℃, 加入三氯化铝的一氯甲烷溶液, 反应迅速进行, 控制反应时间, 加入乙醇终止反应, 将产物置于真空干燥箱中干燥至质量恒定, 得到 IIR 产品。

1.3 性能测试

Cl-PS 的稳定作用采用显微镜观察; IIR 的相对分子质量采用 Waters 公司 150C 型凝胶渗透色谱(GPC)仪测定, 溶剂和流动相为四氢呋喃, 测试温度为 25 ℃, 色谱柱型号为 500~1 000~10 000, 采用聚苯乙烯样品校正 Cl-PS 数据, 采用聚异丁烯样品校正 IIR 数据。

作者简介:蓝林立(1979-), 男, 福建漳州人, 现在上海轮胎橡胶集团股份有限公司双钱载重轮胎公司工作, 主要从事轮胎配方的研究工作。

2 结果与讨论

2.1 Cl-PS 的合成

通过改变引发剂 AIBN 的质量浓度,制备出不同相对分子质量的 Cl-PS,测得的 Cl-PS 相对分子质量及其分布如表 1 所示。

表 1 AIBN 质量浓度对 Cl-PS 相对分子质量及其分布的影响

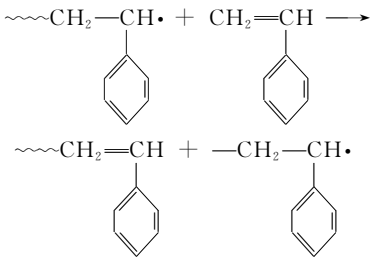
项 目	Cl-PS 编号			
	1#	2#	3#	4#
AIBN 质量浓度/ (g · mL ⁻¹)	0.06	0.13	0.26	0.50
$\overline{M}_n$	132 949	116 304	99 191	61 076
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1.88	1.80	1.84	1.75

注:苯乙烯浓度为 8.53 mol · L⁻¹,四氯化碳浓度为 0.13 mol · L⁻¹;反应温度 60 ℃,反应时间 24 h。

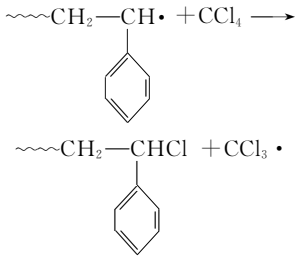
从表 1 可以看出,随着引发剂质量浓度增大,Cl-PS 的数均相对分子质量减小,相对分子质量分布变化不大。

该聚合反应中,四氯化碳为链转移剂,在聚苯乙烯的链端引入氯原子。由于 AIBN 的链转移常数近似为零,因此反应中动力学链主要向苯乙烯和四氯化碳转移,反应机理如下:

(1)向苯乙烯转移



(2)向四氯化碳转移



反应产物的聚合度计算公式如下:

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{2k_tR_p}{k_p^2[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

其中:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

式中 $\overline{X}_n$ ——聚合度;
 R_p ——总聚合速率;
 k_d ——链引发反应速率常数;
 k_p ——链增长反应速率常数;
 k_t ——链终止反应速率常数;
 C_M ——向单体的链转移常数;
 C_S ——向溶剂的链转移常数;
 f ——引发效率。

在 Cl-PS 合成过程中,虽然四氯化碳的浓度是相同的,但由于引发剂 AIBN 的浓度不同,在反应中转移的氯原子的量必然不同,产物中端基含氯的聚苯乙烯链的数量取决于引发剂的浓度。引发剂浓度越大,引发速率越大,则聚合度越小,产物相对分子质量越低,转移的氯原子就越多,产物中端基含氯的聚苯乙烯链的数量越大。

2.2 Cl-PS 的稳定效果

在 IIR 合成过程中,如果不加入 Cl-PS,反应后聚合瓶中迅速生成凝胶粘附于瓶壁上,溶液清澈透明,淤浆中聚合物浓度较低;若加入 Cl-PS,反应后生成乳白色、稳定的淤浆液,虽然仍有凝胶形成,但已有所减少,且不粘附于瓶壁上。这说明 Cl-PS 起到了淤浆稳定剂的作用,增大了淤浆液的浓度。

聚合反应终止后,用显微镜观察淤浆中的产物,结果如图 1~4 所示。

从图 1~4 可以看出,未加 Cl-PS 时,淤浆液

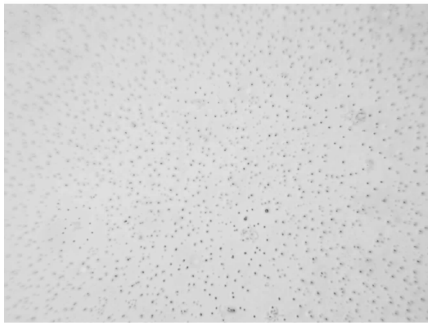


图 1 未加入 Cl-PS 时产物淤浆液照片

反应温度-80 ℃,反应时间 30 min;每 100 mL 三氯甲烷加入异丁烯 40 g、异戊二烯 1.24 g、三氯化铝 0.4 g。

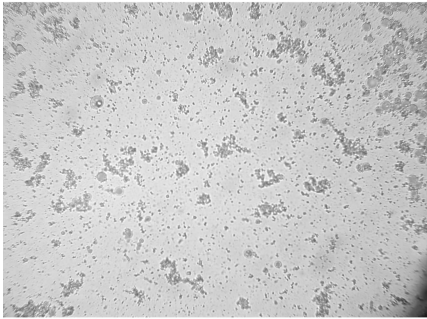
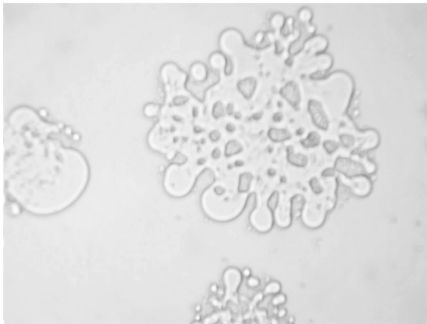


图 2 加入 1# Cl-PS 时产物淤浆液照片
Cl-PS 质量分数为 0.005;其余注同图 1。



图 3 加入 2# Cl-PS 时产物淤浆液照片
注同图 2。



(a)Cl-PS 质量分数为 0.005



(b)Cl-PS 质量分数为 0.02

图 4 加入 3# Cl-PS 时产物淤浆液照片
注同图 1。

中基本没有胶粒,此时产物都集结为凝胶沉淀出来;加入 Cl-PS 后,淤浆液中有分散的 IIR 颗粒,相对分子质量不同的 Cl-PS 稳定效果有差异:当 Cl-PS 相对分子质量较大时,淤浆液中的胶粒细小,颗粒边缘模糊,粒子间有互相融合的现象,稳定效果较差;随着 Cl-PS 相对分子质量的减小,IIR 粒子的边缘逐渐清晰,粒子变大,稳定效果逐渐变好,且 Cl-PS 用量越大,稳定效果越好。

Cl-PS 链端所含的氯原子是比较活泼的官能团,在阳离子聚合反应中,既可与三氯化铝反应形成配合物,起到共引发的作用,也可以在聚合反应的末期与 IIR 链端的正电荷作用,起到链转移的作用。以上两种反应都可以在 IIR 的链端接枝上聚苯乙烯链,生成的接枝共聚物能够起到稳定淤浆的作用。

2.3 Cl-PS 对 IIR 相对分子质量及其分布的影响

Cl-PS 对 IIR 相对分子质量及其分布的影响如表 2 所示。

表 2 Cl-PS 对 IIR 相对分子质量及其分布的影响			
Cl-PS 质量分数×10 ²	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	凝胶质量分数
0	61 946	2.14	0.881
1# Cl-PS			
0.5	67 383	2.26	0.833
1.0	93 506	2.40	0.785
1.5	70 677	2.56	0.768
2.0	57 155	2.79	0.723
3.0	46 134	3.06	0.735
2# Cl-PS			
0.5	117 621	2.31	0.823
1.0	134 259	2.44	0.772
1.5	66 979	2.76	0.723
2.0	43 255	2.96	0.671
3.0	41 391	3.24	0.612
3# Cl-PS			
0.5	65 684	2.41	0.872
1.0	68 963	2.62	0.848
1.5	94 110	2.86	0.781
2.0	75 938	3.11	0.723
3.0	67 854	3.28	0.601
4# Cl-PS			
0.5	73 907	2.53	0.912
1.0	36 140	2.86	0.895
1.5	31 221	3.16	0.861
2.0	36 551	3.36	0.812
3.0	30 613	3.51	0.703

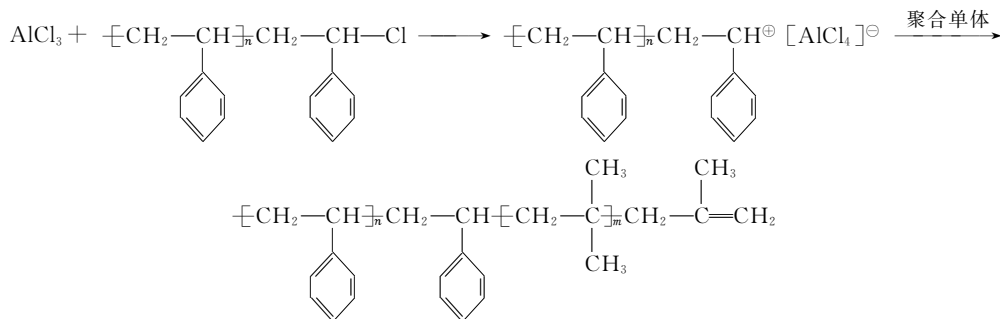
注:同图 1。

由表 2 可以看出, Cl-PS 相对分子质量相同时, 随着用量的增大, 使用 1[#] ~ 3[#] Cl-PS 合成的 IIR 相对分子质量先增大后减小, 相对分子质量分布逐渐变宽; 使用 4[#] Cl-PS 的产物相对分子质量呈减小趋势, 相对分子质量分布逐渐变宽; 使用 1[#] ~ 4[#] Cl-PS 的产物凝胶含量均呈减小趋势, 说

明随着 Cl-PS 用量的增大, 淤浆稳定效果越来越好。

以上现象可以从反应机理进行分析, 该体系存在 2 种不同的引发活性中心。

(1) Cl-PS 与三氯化铝配合形成的引发活性中心, 聚合反应如下:

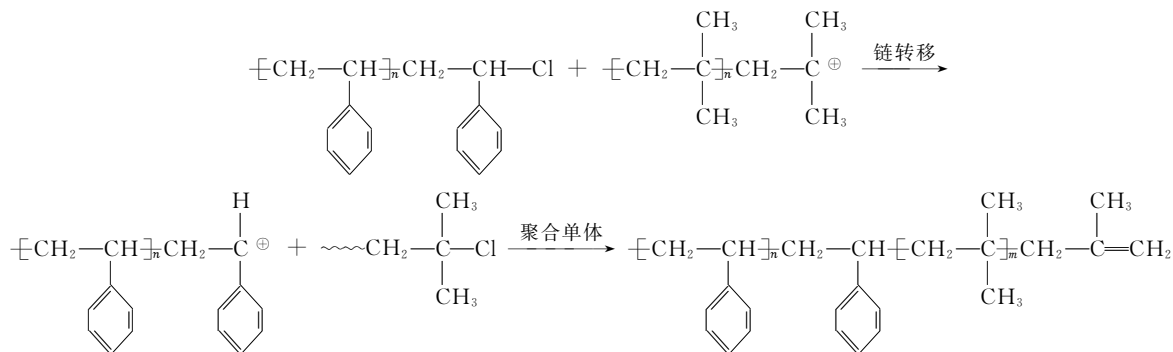


(2) 体系中微量水与三氯化铝配合形成的引发活性中心, 络合平衡为:



当 Cl-PS 的用量较小时, Cl-PS 与三氯化铝反应生成的配合物可以充分起到共引发的作用。

两种引发活性中心在体系中共存, 共同引发聚合, 使得产物的相对分子质量分布变宽。此时, Cl-PS 的链转移能力有限, 产物的相对分子质量较大。随着 Cl-PS 用量逐渐增大, 其链转移能力逐渐增强, 链转移反应如下:



此时, 反应动力学链尚未充分增长就转移了, 因此反应产物的相对分子质量较小, 相对分子质量分布加宽。

3 结语

Cl-PS 在合成 IIR 时能够起到稳定淤浆的作用, 起作用的是 Cl-PS 的端基氯。随着 Cl-PS 用量的增大, 稳定效果越来越好, 但 Cl-PS 用量越大, 对 IIR 相对分子质量及其分布的影响也越大, 因此应根据对 IIR 相对分子质量及其分布的要求, 对 Cl-PS 的相对分子质量及质量浓度加以

调整。

参考文献:

- [1] Powers K W, Schatz R H. Stabilized slurries of isooolefin polymers [P]. USA: USP 4 358 960. 1982-11-09.
- [2] Powers K W, Schatz R H. Stabilization of a polymer dispersion of isooolefin homopolymers or butyl rubber copolymer [P]. USA: USP 4 252 710. 1981-02-24.
- [3] Powers K W, Wang H C, Handy D C. Rubbery isooolefin polymers exhibiting improved processability [P]. USA: USP 5 071 913. 1991-10-10.

收稿日期: 2004-06-20