

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810112449.1

[51] Int. Cl.

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

[43] 公开日 2008年10月8日

[11] 公开号 CN 101280034A

[22] 申请日 2008.5.23

[21] 申请号 200810112449.1

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

[72] 发明人 韩丙勇 史如琳 鲁健民

[74] 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司
代理人 刘萍

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法

[57] 摘要

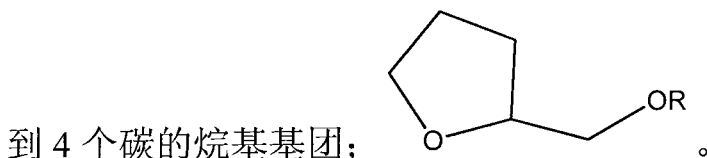
控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法涉及高分子合成领域。对称型路易斯碱在应用中存在问题：较高调节剂含量将会降低聚合速率、影响进一步聚合以及聚合以后的偶联过程。本发明是在调节剂体系中引入一种不对称型醚类极性化合物，与对称型醚类或胺类化合物形成复合调节体系，其中不对称型醚类化合物：四氢糠醇烷基醚 (Alkyl tetrahydrofurfuryl ethers)，另一类极性试剂可以为对称型醚类或胺类化合物，如五甲基二乙烯基三胺 (以下简称 PMEDTA)，二缩乙二醇二甲醚 (以下简称 2G)，三缩乙二醇二甲醚 (以下简称 3G) 等。本发明既能提高乙烯基含量，又不降低聚合反应速度，偶联反应的偶联效率可以达到 90%。

1. 控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法, 当聚合单体为丁二烯, 以有机锂为引发剂制备中乙烯基聚丁二烯或高乙烯基聚丁二烯, 聚合温度为 50-90°C, 聚合反应时间为 40 分钟; 聚合溶液中单体的重量百分浓度为 6-20%;

当聚合单体为苯乙烯和丁二烯, 苯乙烯单体的用量为总单体重量的 20-50%, 聚合溶液中单体的重量百分浓度为 6-20%; 以有机锂为引发剂的三步加料或两步加料然后偶联的负离子聚合方法制备中等乙烯基含量的三嵌段 SBS 或星型(SB)_nR, 聚合温度为 50-90°C, 聚合反应时间为 60-100 分钟;

其特征在于: 在调节剂体系中引入一种不对称型醚类调节剂, 与对称型调节剂形成复合调节体系; 不对称型醚类调节剂与引发剂的摩尔比为 0.3-3, 对称型调节剂为对称型醚类或胺类化合物, 且对称型调节剂与引发剂的摩尔比为 0.1-1,

所述不对称型调节剂为四氢糠醇烷基醚, 结构如下: 其中 R 可以为含 1



2. 根据权利要求 1 所述的控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法, 其特征在于: 所述对称型调节剂为五甲基二乙烯基三胺、二缩乙二醇二甲醚、三缩乙二醇二甲醚之一。

3. 根据权利要求 1 所述的控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法, 其特征在于: 不对称型醚类调节剂与引发剂的摩尔比为 0.5-2。

4. 根据权利要求 1 所述的控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法, 其特征在于: 对称型调节剂与引发剂的摩尔比为 0.2-0.5。

控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法

技术领域:

本发明涉及高分子合成领域,特别是负离子聚合方法制备弹性体。

背景技术:

丁二烯以有机锂为引发剂,烃类化合物为溶剂进行阴离子聚合,可以通过极性试剂作为结构调节剂控制聚丁二烯微观结构,制得多种产品以适应不同的需求。如:已经工业化的中乙烯基聚丁二烯(MVPB),高乙烯基聚丁二烯(HVPB),无规溶聚丁苯橡胶(S-SBR)三种橡胶,分别含乙烯基(相对于聚丁二烯),即1,2-结构(Bv),为35~55%,大于70%和25~70%,而S-EB-S热塑性弹性体要求SBS的中间嵌段聚丁二烯B必须含乙烯基(1,2-结构)在35~55%之间,以保证加氢后成为弹性性能。因此,在丁二烯阴离子聚合反应的均聚物和共聚物中,乙烯基含量是控制产品性能的一个很重要的指标。

在以有机锂RLi为引发剂,烃类为溶剂的丁二烯均聚或者共聚反应中,常常利用一种或几种极性路易斯碱改性剂,即添加剂或微观结构调节剂,对丁二烯的均聚产物或共聚产物中乙烯基结构含量Bv进行控制。Bv值随[调节剂]/[RLi]的摩尔浓度比增大而增大,并随相同比例下的反应温度增大而减小。这一点已经有文献报道(T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa and D. P. Tate, J. Polym. Sci., A-1,10, 1319;1972)。

采用一种极性添加剂,如四氢呋喃(THF)或者二甘醇二甲醚(2G)等来合成S-SBR或者SBS,以控制其中聚丁二烯B的乙烯基含量,也有多篇文献已作报道,如Heish, H. L., J. Polym. Sci., A3, 163, 1965; 美国专利U. S. P. 3, 496, 154, 1970; 美国专利U. S. P. 3, 506, 631, 1970; McGrath, J. E. ed., "Anionic Polymerization Kinetics Mechanism and Synthesis", ACS Symp. Series 166, Washington D. C. 1981, p.389; 徐瑞清, 董汝秀, 金关泰, 北京化工学院学报, 1, 116, 1982; 陆逸, 徐瑞清, 金关泰, 化工技术, 3, 1, 1982; 董汝秀, 金关泰, 化工进展, 1, 32, 1987; 张兴英, 金关泰, 合成橡胶工业, 6, 391, 1991。

采用两种或两种以上极性添加剂(路易斯碱)的混合物来调节丁二烯聚合产物中Bv含量的方法,如美国专利U. S. P. 4, 022, 959, May 10, 1977; 美国专利U. S. P. 4, 230, 841, Oct. 28, 1980; 中国专利ZL 92114800.3。中国专利ZL 92114800.3比较详细的报道了使用两种或两种以上不同极性路易斯碱的调节剂体系,包括强/强、强/弱、弱/弱极性路易斯碱的配合方式,先固定一种路易斯碱的浓度,再改变另一种路易斯碱与有机锂浓度的配比来控制

聚丁二烯中的 1,2-结构。上述二元调节剂方法能够降低聚丁二烯 Bv 含量对调节剂含量的敏感性，即调节剂含量在一定范围内对 Bv 含量影响比较小。

已公开中国专利 200510032416.2 报道了采用以五甲基二乙烯基三胺 (PMEDTA) 为主的二元调节剂体系能够实现在较宽范围内调节聚丁二烯的乙烯基含量。

大量事实表明，对称型路易斯碱在应用中存在一些问题。如当聚丁二烯乙烯基含量要求比较高时，较高调节剂含量将会降低聚合速率、影响进一步聚合以及聚合以后的偶联过程。如在溶聚丁苯或聚丁二烯橡胶中乙烯基含量较大时，用四氯化硅或四氯化锡偶联，其偶联效率很难达到 60%以上。在聚合温度为 60~90℃时，聚合反应时间也会延长。

发明内容：

本发明目的是针对现有对称调节剂在用量较大时存在的缺点而开发新的调节剂体系，达到既能提高乙烯基含量，又不降低聚合反应速度以及偶联反应的偶联效率，偶联效率可以达到 90%等。

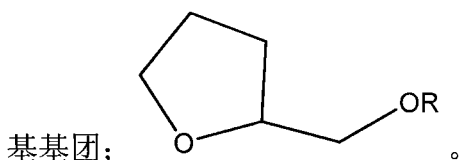
本发明提供了一种控制弹性体中聚丁二烯的乙烯基含量方法，

当聚合单体为丁二烯，以有机锂为引发剂制备中乙烯基聚丁二烯或高乙烯基聚丁二烯，聚合温度为 50-90℃，聚合反应时间为 40 分钟；聚合溶液中单体的重量百分浓度为 6-20%；

当聚合单体为苯乙烯和丁二烯，苯乙烯单体的用量为总单体重量的 20-50%，聚合溶液中单体的重量百分浓度为 6-20%；以有机锂为引发剂的三步加料或两步加料然后偶联的负离子聚合方法制备中等乙烯基含量的三嵌段 SBS 或星型(SB)_nR，聚合温度为 50-90℃，聚合反应时间为 60-100 分钟；

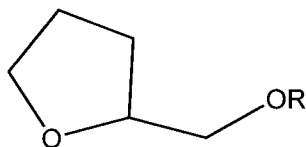
其特征在于：在调节剂体系中引入一种不对称型醚类调节剂，与对称型调节剂形成复合调节体系；不对称型醚类调节剂与引发剂的摩尔比为 0.3-3，对称型调节剂为对称型醚类或胺类化合物，且对称型调节剂与引发剂的摩尔比为 0.1-1，

所述不对称型调节剂为四氢糠醇烷基醚，结构如下：其中 R 可以为含 1 到 4 个碳的烷



本发明是在调节剂体系中引入一种不对称型醚类极性化合物，与对称型醚类或胺类化合物形成复合调节体系。

该调节体系的组成为：1.不对称型醚类化合物：四氢糠醇烷基醚（Alkyltetrahydrofurfuryl ethers）（结构如下图：其中 R 可以为含 1 到 4 个碳的烷基基团）



2.另一类极性试剂可以为对称型醚类或胺类化合物，如五甲基二乙烯基三胺（以下简称 PMEDTA），二缩乙二醇二甲醚（以下简称 2G），三缩乙二醇二甲醚（以下简称 3G）等。

不对称型醚类调节剂的用量与引发剂的用量摩尔比为 0.3-3，最好为 0.5-2；对称型调节剂如 PMEDTA 等的用量与引发剂的用量的摩尔比为：0.1-1，最好为 0.2-0.5。

工业上，负离子聚合通常为近似绝热过程，聚合温度变化比较大，在这样的情况下，制备中等以上乙烯基含量的 SBS、溶聚丁苯、聚丁二烯橡胶，且乙烯基含量在聚丁二烯链段上分布比较均匀的产品，其方法如下：

以有机锂为引发剂制备中乙烯基聚丁二烯或高乙烯基聚丁二烯，聚合温度为 50-90℃，聚合反应时间为 40 分钟左右。聚合单体为丁二烯，聚合溶液中单体的重量百分浓度为 6-20%，最好为 10-15%。

以有机锂为引发剂的三步加料或两步加料然后偶联的负离子聚合方法制备中等乙烯基含量的三嵌段 SBS 或星型(SB)_nR，聚合温度为 50-90℃，聚合反应时间为 60-100 分钟。聚合单体为苯乙烯、丁二烯，苯乙烯单体的用量为总单体重量的 20-50%，最好为 30-45%，聚合溶液中单体的重量百分浓度为 6-20%，最好为 10-15%。

上述所用的有机锂引发剂为烷基锂；引发剂加入量为 0.2-2mmol 每 100 克单体。

聚合所用溶剂为现有技术中负离子聚合常用的烷烃、环烷烃或它们的混合物，烷烃或环烷烃主要是环己烷、己烷等。

使用常规的核磁共振 NMR 或者红外光谱 IR 对样品的 1, 2-结构含量进行分析。

试验结果表明：本发明采用在调节剂体系中引入一种不对称型醚类极性化合物后。可以有效地解决由于对称型路易斯碱用量过大而在应用中存在一些问题，比如当聚丁二烯乙烯基含量要求比较高时，也不会降低聚合速率、不影响进一步聚合以及聚合以后的偶联过程。本发明采用新型极性路易斯碱调节剂体系时，温度在较大范围内波动，可以确定丁二烯的均聚物或者共聚物中乙烯基含量（1, 2-结构）的含量 B_v，同时在较高温度(>70℃)下，新型极性调节剂仍然具有较好的调节作用，产品 B_v 值在比较宽的反应温度范围内

(50-90℃)变化不大,工业操作容易控制;可根据调节剂浓度/活性种浓度摩尔比来调节Bv值范围,满足不同产品对Bv值的不同要求。本发明在控制丁二烯均聚物和与苯乙烯的共聚物工业品质量以及降低成本,均具有现实意义。

具体实施方式

下面列举本发明的一些实施例,借以进一步说明其特点,但不应受此限制。

实施例1

采用250ml三颈瓶作为反应容器。用移液管移取100ml环己烷,准确吸取8g丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称ATE)/PMDETA的二元复合调节剂体系,加ATE的用量为0.027mmol,加PMDETA的用量为0.009mmol,加入0.75mol/L浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂0.12ml,聚合温度为65℃,聚合时间40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量5倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得1,2-结构含量为30.3%,数均分子量(Mn)为88000,分子量分布(MWD)为1.07。

实施例2

采用250ml三颈瓶作为反应容器。用移液管移取100ml环己烷,准确吸取10g丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称ATE)/PMDETA的二元复合调节剂体系,加ATE的用量为0.0338mmol,加PMDETA的用量为0.0338mmol,加入0.75mol/L浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂0.15ml,聚合温度为65℃,聚合时间40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量5倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得1,2-结构含量为46.4%,Mn为89100,MWD为1.08。

实施例3

采用250ml三颈瓶作为反应容器。用移液管移取100ml环己烷,准确吸取12g丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称ATE)/PMDETA的二元复合调节剂体系,加ATE的用量为0.075mmol,加PMDETA的用量为0.015mmol,加入0.75mol/L浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂0.2ml,聚合温度为65℃,聚合时间40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量5倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得1,2-结构含量为39.5%,Mn为81000,MWD为1.05。

实施例4

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 环己烷,准确吸取 10g 丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称 ATE)/PMDETA 的二元复合调节剂体系,加 ATE 的用量为 0.102mmol,加 PMDETA 的用量为 0.0382mmol,加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.17ml,聚合温度为 65℃,聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1,2-结构含量为 51.2%,Mn 为 78430,MWD 为 1.06。

实施例 5

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 环己烷,准确吸取 9g 丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称 ATE)/PMDETA 的二元复合调节剂体系,加 ATE 的用量为 0.12mmol,加 PMDETA 的用量为 0.048mmol,加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.16ml,聚合温度为 65℃,聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1,2-结构含量为 65.8%,Mn 为 75200,MWD 为 1.07。

实施例 6

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 环己烷,准确吸取 10g 丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称 ATE)/PMDETA 的二元复合调节剂体系,加 ATE 的用量为 0.24mmol,加 PMDETA 的用量为 0.06mmol,加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.16ml,聚合温度为 65℃,聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1,2-结构含量为 72.5%,Mn 为 83465,MWD 为 1.07。

实施例 7

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 环己烷,准确吸取 12g 丁二烯,加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称 ATE)/PMDETA 的二元复合调节剂体系,加 ATE 的用量为 0.24mmol,加 PMDETA 的用量为 0.114mmol,加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.16ml,聚合温度为 65℃,聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应,然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀,使聚合物与溶剂分离,干燥后用

凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1, 2-结构含量为 76%, Mn 为 100263, MWD 为 1.04。

实施例 8

采用 500ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 300ml 环己烷, 准确吸取 25g 丁二烯, 加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(以下简称 ATE)/PMDETA 的二元复合调节剂体系, 加 ATE 的用量为 0.47mmol, 加 PMDETA 的用量为 0.23mmol, 加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.33ml, 聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应, 然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀, 使聚合物与溶剂分离, 干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1, 2-结构含量为 80.5%, Mn 为 101263, MWD 为 1.06。

实施例 9

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 己烷, 准确吸取 10g 丁二烯, 加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚 ATE/PMDETA 的二元复合调节剂体系, 加 ATE 的用量为 0.102mmol, 加 PMDETA 的用量为 0.0382mmol, 加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.14ml, 聚合温度为 65°C, 聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应, 然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀, 使聚合物与溶剂分离, 干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1, 2-结构含量为 50.1%, Mn 为 95200, MWD 为 1.07。

实施例 10

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 己烷, 准确吸取 12g 丁二烯, 加入到反应容器中。使用四氢糠醇甲基醚/PMDETA 的二元复合调节剂体系, 加四氢糠醇甲基醚的用量为 0.14mmol, 加 PMDETA 的用量为 0.050mmol, 加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂(n-BuLi)引发剂 0.16ml, 聚合温度为 65°C, 聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应, 然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀, 使聚合物与溶剂分离, 干燥后用凝胶液相色谱(GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1, 2-结构含量为 60.8%, Mn 为 100200, MWD 为 1.07。

实施例 11

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 环己烷, 准确吸取 12g 丁二烯, 加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚(ATE)/二缩乙二醇二甲醚(2G)的二元复合调节剂体系, 加 ATE 的用量为 0.14mmol, 加 2G 的用量为 0.050mmol, 加入 0.75mol/L 浓度的

正丁基锂 (n-BuLi) 引发剂 0.16ml, 聚合温度为 65°C, 聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应, 然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀, 使聚合物与溶剂分离, 干燥后用凝胶液相色谱 (GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1, 2-结构含量为 59.6%, Mn 为 99200, MWD 为 1.06。

实施例 12

采用 250ml 三颈瓶作为反应容器。用移液管移取 100ml 环己烷, 准确吸取 12g 丁二烯, 加入到反应容器中。使用四氢糠醇乙基醚 (以下简称 ATE) /2G 的二元复合调节剂体系, 加 ATE 的用量为 0.24mmol, 加 2G 的用量为 0.12mmol, 加入 0.75mol/L 浓度的正丁基锂 (n-BuLi) 引发剂 0.16ml, 聚合温度为 65°C, 聚合时间 40min。聚合结束后用甲醇中止反应, 然后用溶液量 5 倍以上的甲醇进行沉淀, 使聚合物与溶剂分离, 干燥后用凝胶液相色谱 (GPC)、核磁(NMR)等测试手段对聚合物进行表征。测得 1, 2-结构含量为 77%, Mn 为 101160, MWD 为 1.05。

实施例 13

5L 反应釜中加入 3500ml 环己烷, 并加入 60 克苯乙烯单体、加四氢糠醇乙基醚 (ATE) 用量为 6.4mmol, 加 PMDETA 用量为 1.6mmol, 和 3.2mmol 正丁基锂 (n-BuLi), 聚合温度为 65°C。30min 后加入 200 克丁二烯进行聚合, 聚合温度为 65°C, 反应时间 40min。最后, 加入另外的 60 克苯乙烯进行聚合, 反应时间为 30min。取少量聚合物, 通过 GPC、 H^1 -NMR 进行表征, 测得分子量为 10 万, 分子量分布 1.10, 聚丁二烯中乙烯基含量为 73.3%, 聚合物中聚苯乙烯含量为 37.5%。

实施例 14

5L 反应釜中加入 3500ml 环己烷, 并加入 120 克苯乙烯单体、加四氢糠醇乙基醚 (ATE) 用量为 6.4mmol, 加 PMDETA 用量为 2.5mmol, 和 6.4mmol 正丁基锂 (n-BuLi) 聚合温度为 65°C。30min 后加入 200 克丁二烯进行聚合, 聚合温度为 65°C, 反应时间 40min。最后, 加入四氯化硅 0.3mmol, 反应时间为 10min。取少量聚合物, 通过 GPC、 H^1 -NMR 进行表征, 偶联度为 3.8, 偶联效率为 95%, 测得分子量为 19 万, 分子量分布 1.10, 聚丁二烯中乙烯基含量为 60.6%, 聚合物中聚苯乙烯含量为 37.5%。