

淤浆法制备聚(异丁烯-*co*-对甲基苯乙烯) 无规共聚物及其溴化与可逆硫化研究

田英鑫^{1,2} 商育伟^{1*} 伍一波¹ 杨 丹¹ 李树新¹ 郭文莉¹

(1.北京石油化工学院材料科学与工程学院,特种弹性体复合材料北京市重点实验室,北京 102617;
2.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 通过正离子聚合淤浆法,以异丁烯和对甲基苯乙烯为原料、二氯乙基铝/2-氯-2,4,4-三甲基戊烷($\text{AlEtCl}_2/\text{TMPCl}$)为引发体系,制备了无规共聚物,并使用自由基引发剂偶氮二异庚腈(AVBN)在 55℃ 遮光条件下进行溴化得到主链结构全饱和的溴化聚(异丁烯-*co*-对甲基苯乙烯)无规共聚物(BIMS),使用四甲基乙二胺(TEMED)与自制的可逆硫化剂双环戊二烯二甲酸钾盐[DCPD(COOK)₂]进行硫化加工。结果表明:在-86℃下进行反应, AlEtCl_2 与 TMPCl 摩尔比为 18 时,稳定性及重复性较好,其分子量达到 24kg/mol;自由基引发剂 AVBN 质量含量在 $0.75 \times 10^{-3}\%$ 时,溴化反应效果较好;DCPD(COOK)₂与 TEMED 相比具有更好的效果,二次硫化加工时拉伸强度平均下降 10.6%,断裂伸长率平均下降 16.5%,在添加 5 份 DCPD(COOK)₂时拉伸强度最大,达到 4.9MPa,具有较好的再加工性。

关键词 正离子聚合,无规共聚物,异丁烯,溴化,可逆硫化

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0159-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.036

Preparation of BIMS random copolymer by slurry method and its bromination and reversible vulcanization

Tian Yingxin^{1,2} Shang Yuwei¹ Wu Yibo¹ Yang Dan¹ Li Shuxin¹ Guo Wenli¹

(1.Beijing Key Lab of Special Elastomeric Composite Materials,Department of Materials Science and Chemical Engineering,Beijing Institute of Petrochemical Technology,Beijing 102617;
2.College of Materials Science and Engineering,Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029)

Abstract Random copolymers were prepared by cationic polymerization slurry method with isobutylene and p-methylstyrene as raw materials and $\text{AlEtCl}_2/\text{TMPCl}$ as initiator.The free radical initiator AVBN was brominated under the shading condition of 55℃ to obtain brominated poly (isobutene-*co*-p-methylstyrene) random copolymer (BIMS) with fully saturated main chain structure.Tetramethylethylenediamine (TEMED) and potassium dicyclopentadienyl dicarboxylate [DCPD(COOK)₂], a self-made reversible vulcanizing agent, were used for vulcanization. The results showed that when the molar ratio of AlEtCl_2 to TMPCl was 18, the stability and repeatability of the reaction were good, and the molecular weight reached 24kg/mol. When the dosage of free radical initiator AVBN was $0.75 \times 10^{-3}\%$, the effect of bromination reaction was better. Compared with TEMED, DCPD(COOK)₂ had better effect. The average tensile strength and elongation at break decrease by 10.6% and 16.5% during secondary vulcanization. When adding 5phr DCPD(COOK)₂, the tensile strength reached 4.9MPa, which had better reprocessability.

Key words cationic polymerization, random copolymer, isobutylene, bromination, reversible vulcanization

溴化丁基橡胶(BIIR)因其具有高性能、高附加值而成为了国家工信部发布的新材料产业“十二五”重点产品的新兴战略物资。在国际市场上,Exxon美孚和阿朗新科两家公司产能占世界总产能的55%,国内在2010年才开始BIIR的工业化生产^[1]。

Exxon美孚公司采用淤浆法合成了聚(异丁烯-*co*-对甲基苯乙烯)无规共聚物^[2],其溴化产物溴化聚(异丁烯-*co*-对甲基苯乙烯)无规共聚物(BIMS)在气密性和阻尼性上优于BIIR,并具有优良的耐热性、耐臭氧性以及耐候性,可用于密封件、绝缘套管和汽

作者简介:田英鑫(1992-),男,硕士,主要研究方向为正离子聚合制备聚异丁烯基无规共聚物。

联系人:商育伟(1977-),女,实验师,主要研究方向为正离子聚合及其分子模拟。

车轮胎的气密层以及药用瓶塞^[3-4]。采用正离子聚合技术制备异丁烯基弹性体,可通过调整引发体系的加料顺序并使其充分络合^[5-6],来降低聚合体系中微量水对产物的影响。目前 BIMS 在国内研究较少,开发这类产品对提高我国橡胶产业竞争实力和降低能源消耗有重要的战略意义。

BIMS 含有高活性的苄基溴基团,硫化机理是 Friedel-Crafts 烷基化反应,可采用氧化锌、酚醛树脂以及硫代硫酸盐作为硫化剂^[7],得到的碳-碳化学键较稳定,具有优异的耐氧化和耐臭氧攻击特性。橡胶边角料以及废旧制品可利用季铵化反应的热可逆特性,采用含叔胺官能团的聚合物替代传统交联剂,使 BIIR 具有热塑加工特性^[8]。可逆硫化剂有原酸酯型、季铵化反应型以及双环戊二烯型等,其中双环戊二烯体系只需一种组分,因而其制备与使用较为简便^[9]。本研究首先通过以氯甲烷为稀释剂的淤浆聚合工艺合成了聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物,将溴化后的产物 BIMS 进行硫化,考察叔胺四甲基乙二胺、双环戊二烯二甲酸钾盐可逆硫化剂对硫化胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器

异丁烯、一氯甲烷、己烷,均为聚合级,北京燕山石化股份有限公司;二氯乙基铝(0.9mol/L 庚烷溶剂),ACROS 公司;2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)的合成见参考文献^[10];四氢呋喃(THF,色谱纯),对甲基苯乙烯(质量分数 98%),百灵威科技有限公司;甲醇、二氯甲烷,均为分析纯,北京化学试剂公司;偶氮二异庚腈(AVBN),天津光复精细化工研究所;双环戊二烯(纯度 97%),上海梯希爱化成工业发展有限公司;NaOH、盐酸、氢氧化钾,北京化工厂;CO₂(纯度 99%),北京长林森茂气体化工有限公司。

低温氮气氛围手套箱(MB200MOD 型),MBRAUN 公司;多角度激光光散射仪(DAWN HELLOS II 型),美国 Wyatt 公司;溴化反应装置(XP-016 型),北京先达力石化科贸有限公司;无转子硫化仪(GT-M2000FA 型),台湾 GOTECH 公司;开炼机(SY-04 型),广东湛江橡塑机械厂;平板硫化机(XQLB-350×350 型),上海橡胶机械制造厂;万能拉力试验机(Instron3366 型),美国英斯特朗公司;橡胶硫化仪(GT-M2000FA 型),台湾 GOTECH 公司;核磁共振仪(¹H-NMR, Vance 300MHz

型,400Hz),采用瑞士 Bruker 公司;差示量热仪(DSC,Q2000 型),TA 公司。

1.2 实验方法

聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物的制备:在氮气氛围的手套箱中进行合成,反应温度为-75℃,玻璃仪器经高温烘烤并氮气抽排多次。以氯甲烷为溶剂,以二氯乙基铝/2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(AlEtCl₂/TMPCl)为引发体系,引发单体异丁烯与对甲基苯乙烯的无规共聚反应,一定时间后加入甲醇终止,模拟小型工业化生产,使用 4L 聚合釜分别在-75℃及-86℃进行反应,样品在 45℃下进行真空干燥并称量。

BIMS 的制备:在避光条件下采用自由基热引发剂引发溴化反应,将橡胶溶解在己烷中配制成 15%(wt,质量分数,下同)浓度的胶液,采用 AVBN 作为自由基引发剂,液溴经己烷稀释后加入溴化反应釜中,引发溴化反应并充分搅拌。加入适量氢氧化钠溶液中和,随后使用去离子水把胶液洗至中性,并进行闪蒸除去己烷溶剂,加入稳定剂环氧大豆油及硬脂酸钙,45℃下真空干燥至质量恒定。

可逆硫化剂双环戊二烯二甲酸钾盐[DCPD(COOK)₂]的制备:对双环戊二烯溶液进行裂解蒸馏,收集 42℃馏分得到环戊二烯(CPD)。在计量的 NaOH 中加入 THF,在 0℃与 CPD 反应 24h,制备出环戊二烯钠(CPDNa)。将一定量 CPDNa 的 THF 溶液与干冰反应经历羧酸化,以制备二聚体双环戊二烯二甲酸钠盐。在 0℃边搅拌边通入 CO₂ 反应 72h 后加入去离子水将反应产物溶解,加入甲苯萃取,并加入稀盐酸得到双环戊二烯二甲酸,将产物洗至中性并烘干。随后加入过量氢氧化钾溶液进行中和得到 DCPD(COOK)₂,加入去离子水洗涤,抽滤后在真空烘箱 30℃环境下干燥至恒重。

BIMS 的可逆硫化过程:基本配方 1(质量份)为 BIMS 100、炭黑 20、四甲基乙二胺(TEMED)变量(0.3、1.0、2.8、3.5);基本配方 2(质量份)为 BIMS 100、炭黑 20、DCPD(COOK)₂ 变量(2、4、5、6)。先将 BIMS 生胶置于开炼机中,在 90℃辊距 1mm 条件下薄通一次以除去残留的己烷溶剂和水。在室温条件下,将 BIMS 与炭黑及可逆硫化剂先后加入并混炼均匀,室温存放 10h。采用橡胶硫化仪测定混炼胶的正硫化时间(t_{90}),采用平板硫化机,在 190℃,15MPa 压力条件下,将橡胶放入模具中,经硫化后开模取出橡胶片样品。

1.3 测试与表征

采用多角度激光散射仪测定试样的分子量及分布,将橡胶溶于 THF 中制成样品,浓度 2~3 mg/mL,柱温 30℃,流速 1.0 mL/min;采用核磁共振分析仪测试试样的 $^1\text{H-NMR}$,样品溶解在氘代氯仿中,TMS 为内标,室温,采样次数 64;采用 DSC 测试试样的玻璃化转变温度,样品质量 10mg,温度范围 -90~250℃,升温速率 10℃/min,氮气流量 50mL/min;采用橡胶硫化仪测试试样的硫化曲线,温度 190℃,角度 $\pm 1^\circ$;按照 GB/T 528—2009 将橡胶样品裁成哑铃型样条,设定测试条件,测试拉伸强度、断裂伸长率等。

2 结果与讨论

2.1 淤浆法制备聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物分析

2.1.1 手套箱中制备聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物

引发体系对比对聚合反应的影响见表 1。由表 1 可见,引发体系配比为 AlEtCl_2 与 TMPCl 的摩尔比,固定共引发剂 AlEtCl_2 的用量,改变主引发剂 TMPCl 用量,发现随着 TMPCl 用量的增多,产率变化不大,而分子量先增加后减小。这说明共引发剂用量选取得当,单体较好地参与了反应使得产率稳定,主引发剂含量的升高,使得络合形成的活性种稳定性得到提高,链增长反应较好地进行了,进一步增加活性中心的浓度使得分子量下降,对反应起到抑制作用。从表 1 中还可以看出,分子量分布(MWD)变化不大,说明在这种条件下水含量对链转移的影响较小。聚合反应稳定性较好,采用第 4 组实验的引发体系配方(分子量接近 20kg/mol)放大到 4L 聚合釜中进行实验,以获得质量均一的产物。

表 1 引发体系对比对聚合反应的影响

序号	引发体系配比	产率/%	$\text{Mn}/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	MWD
1	36.0	86.9	14.08	1.67
2	27.0	92.4	16.45	1.50
3	21.6	92.1	18.97	1.53
4	18.0	90.6	19.75	1.63
5	15.4	93.9	19.55	1.51
6	13.6	93.3	17.47	1.62

2.1.2 4L 聚合釜中制备聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物

反应温度对聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规

共聚物聚合反应的影响见表 2,所得 4 种聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物的分子量变化情况见图 1。由表 2 和图 1 可见,在聚合釜中制备的产物较为稳定且聚合反应重复性良好,出峰时间以及 MWD 较为接近,达到了预期效果。在 -75.4℃ 及 -75.7℃ 条件下反应所得产品分子量在 20kg/mol 左右且产率较高,在很短时间 1.6min 聚合反应已完成,随着聚合温度的降低,MWD 下降,产物分子量有所上升,最高达到 24kg/mol。温度的降低抑制了链转移的发生,提高了反应的稳定性并且反应时间增加。

表 2 反应温度对聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物聚合反应的影响

序号	反应温度/ ℃	MWD	产率/ %	$\text{Mn}/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	反应时间/ min
1	-75.4	2.201	98.2	21	11.0
2	-75.7	2.310	95.4	20	1.6
3	-86.0	2.120	91.3	24	18.0
4	-86.0	2.056	80.8	24	12.0

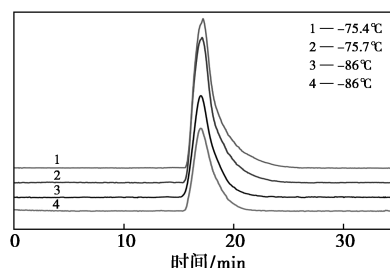


图 1 聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物的分子量测试谱图(对应表 2)

2.2 BIMS 的制备

图 2 为 BIMS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可见,经溴化后化学位移 4.5×10^{-6} 处有明显的特征峰,表明溴化后产生了苄基溴基团($-\text{CH}_2\text{Br}$)。在 55℃ 下进行溴化反应既保证了 AVBN 分解产生自由基又不使溶剂己烷沸腾。

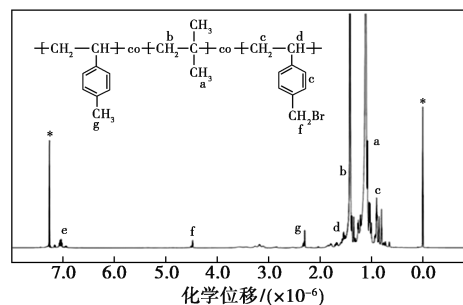


图 2 BIMS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

AVBN 用量对溴化反应的影响见表 3。由表 3 可见,随着 AVBN 含量的增加,苄基溴含量逐渐增加,苄基溴含量波动范围在 1.1%~1.4%(摩尔分数)之间,说明在一定范围内引发剂含量的增加不会对溴化反应起到抑制作用。AVBN 质量含量从 $0.38 \times 10^{-3}\%$ 至 $0.75 \times 10^{-3}\%$,苄基溴摩尔含量从 1.1% 增加至 1.3%,继续增加 AVBN 含量,苄基溴含量变化缓慢,AVBN 质量含量在 $0.75 \times 10^{-3}\%$ 时溴化效果最为理想,此时苄基溴摩尔含量为 1.3%。

表 3 AVBN 用量对溴化反应的影响

序号	AVBN $\times 10^{-3}/\%$	苄基溴/ $\%$	p-MS 转化率/ $\%$	溴利用率/ $\%$
1	0.38	1.10	37	17
2	0.75	1.30	43	21
3	1.13	1.33	44	21
4	1.51	1.38	46	22
5	1.89	1.40	47	22

2.3 BIMS 的可逆硫化分析

TEMED 对硫化反应的影响见表 4。由表 4 可见,随着 TEMED 添加量的增加,橡胶拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率和 300% 拉伸强度先上升后下降,当 TEMED 添加量在 3.5g 时,橡胶完全焦烧,丧失加工性能。

表 4 TEMED 对硫化反应的影响

硫化配方				
实施例	1#	2#	3#	4#
BIMS/g	100	100	100	100
Br-pMS/ $\%$	2.1	2.1	2.1	2.1
炭黑/g	20	20	20	20
TEMED/g	0.3	1	2.8	3.5
加工测试				
凝胶含量/ $\%$	85	88	92	—
拉伸强度/MPa	11.2	12.6	11.54	—
弹性模量/MPa	2.08	2.27	1.84	—
断裂伸长率/ $\%$	532	576	536	—
300% 拉伸强度/MPa	3.64	5.01	2.7	—
邵氏硬度/A	48	46	54	—
二次加工				
拉伸强度/MPa	4.16	4.12	4.2	—
断裂伸长率/ $\%$	155	145	157	—

BIMS 一次成型和二次成型过程中拉伸性能的

变化情况见图 3。由图可见,在二次成型时,橡胶具有可加工性并且可以充模,但是橡胶的各项性能普遍下降,拉伸强度降至 4.1~4.2MPa,平均下降 64.6%;断裂伸长率下降到 145%~157%,平均下降 72.1%。因此,以 BIMS 为胶体,四甲基乙二胺这种叔胺盐为硫化剂,制备热可逆交联橡胶的方法具有可行性。

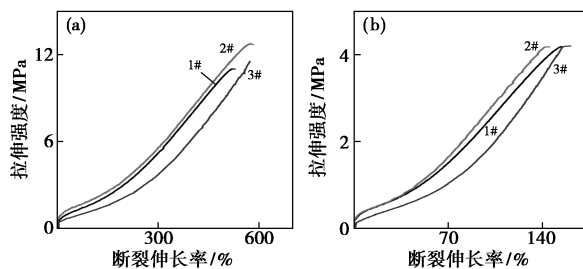


图 3 BIMS 在一次成型(a)和二次成型(b)过程中拉伸性能的变化情况图

实验发现双环戊二烯在 180℃ 时,会发生 Diels-Alder 反应,在低于分解温度时,又会由环戊二烯聚合成二聚体双环戊二烯,利用该原理将 DCPD(COOK)₂ 应用到 BIMS 的硫化体系中,可实现橡胶的可逆硫化使其可以重复加工。

图 4 为 1# 和 2# 的 FT-IR 谱图。由图可见,两者重复性良好,1681cm⁻¹ 和 1600cm⁻¹ 处为 —COOK 的红外特征峰,证明成功合成了可逆硫化剂 DCPD(COOK)₂。

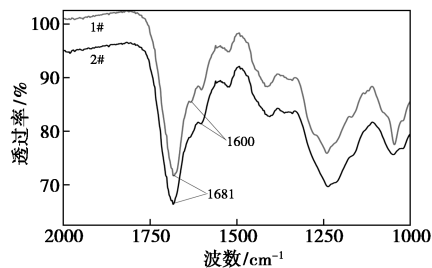


图 4 1# 和 2# 的 FT-IR 谱图

硫化次数对不同硫化剂添加量下 BIMS 断裂伸长率和拉伸强度的影响见图 5。

由图可见,随着硫化次数的增加,拉伸强度逐步下降。第二次硫化橡胶的拉伸强度平均下降了 10.6%,断裂伸长率平均下降了 16.5%。在第三、四次硫化加工后下降明显,基本失效。其原因是,橡胶经开炼以及在 190℃ 下进行硫化后,部分分子链断裂致使拉伸强度下降。对比 TEMED,使用 DCPD(COOK)₂ 对橡胶进行二次硫化加工,橡胶拉伸强度保持较好,具备一定的实际应用价值,在添加

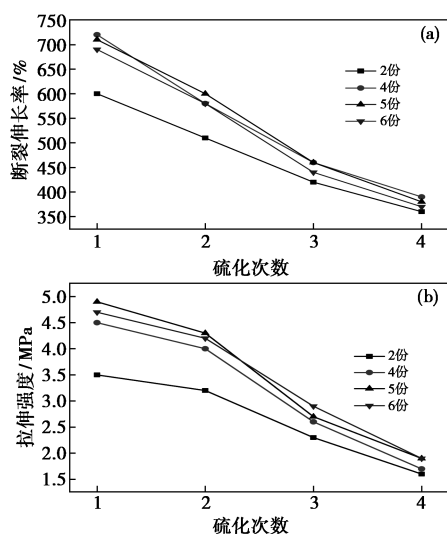


图5 硫化次数对不同硫化剂添加量下BIMS断裂伸长率和拉伸强度的影响

[(a)TEMED;(b)DCPD(COOK)₂]

5份DCPD(COOK)₂时拉伸强度最大,达到4.9MPa。

3 结论

(1)在-75℃手套箱中合成聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)无规共聚物,引发体系AlEtCl₂与TMPCl摩尔比为18.0时,分子量接近20kg/mol;在4L聚合釜中进行聚合反应,随着温度的降低,反应稳定性及产物分子量提高,最高可达24kg/mol,分子量分布变窄。

(2)随着自由基引发剂AVBN含量的增加,苄基溴含量从1.1%增至1.4%,AVBN用量0.75×10⁻³%时,溴化反应效果较好,苄基溴摩尔含量为

1.3%。

(3)可逆硫化剂DCPD(COOK)₂与TEMED相比具有更好的效果,二次硫化加工拉伸强度平均下降了10.6%,断裂伸长率平均下降16.5%,在添加5份DCPD(COOK)₂时拉伸强度最大,达到4.9MPa。

参考文献

- [1] 王锋,翟月勤,史工昌,等.丁基橡胶发展现状及发展建议[J].广东化工,2012,39(13):1-2.
- [2] Merrill N A, Wang H C, Dias A J. Radiation-curable isooolefin copolymer: US5162445[P]. 1989-11-27.
- [3] Wong W K. Impact of elastomer extractables in pharmaceutical stoppers and seals[J]. Rubber World, 2009, 240(3): 20-29.
- [4] 房尔园,李建,王经逸,等.溴化丁基橡胶的研究进展[J].橡塑技术与装备,2012,38(8):4-10.
- [5] 李树新,郭文莉,金玉顺. BC/TiCl₄引发异丁烯活性阳离子聚合及其二嵌段共聚物的合成[J]. 北京石油化工学院学报, 2004, 12(1): 12-15.
- [6] 郭文莉,李树新,马育红. 体系中的微量水对阳离子聚合的影响[J]. 北京石油化工学院学报, 1996, 4(1): 19-24.
- [7] 王备战. 异丁烯基弹性体的硫化(一)[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(11): 28-34.
- [8] 李岩,高闪,陈锦. 溴化丁基橡胶的热可逆共价交联[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 302-305.
- [9] 陈晓农,谢映雪,石淑先,等. 一种羧酸盐热可逆交联剂及其制备方法: 北京, CN101811960A[P]. 2010-08-25.
- [10] Roth M, Mayr H. A novel method for the determination of propagation rate[J]. Macromolecules, 1996, 29: 6104-6109.

收稿日期: 2019-03-05

修回日期: 2020-04-29

(上接第158页)

- [14] Peralta J, Williams R C, Rover M, et al. Development of a rubber-modified fractionated bio-oil for use as noncrude petroleum binder in flexible pavements[C]. Transport Research Circular E-C165: Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements. Washington D. C: Transport Research Board, 2012: 23-36.
- [15] Zargar M, Ahmadiania E, Asli H, et al. Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 233: 254-258.
- [16] Zeng M, Pan H, Zhao Y, et al. Evaluation of asphalt binder containing castor oil-based bioasphalt using conventional tests[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 537-543.
- [17] Chen M, Leng B, Wu S, et al. Physical, chemical and rheologi-

cal properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2014, 66: 286-298.

- [18] 杨锡武,方宇亮,刘克. 裂化生活废旧塑料与SBS改性沥青及其混合料性能对比[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2017, 36(3): 42-47.
- [19] Costa L M B, Silva H M R D, Peralta J, et al. Using waste polymers as a reliable alternative for asphalt binder modification-Performance and morphological assessment[J]. Construction and Building Materials, 2019, 198: 237-244.
- [20] Behnood A, Gharehveran M M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders[J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 766-791.

收稿日期: 2019-03-20

修回日期: 2020-04-29