

功能材料

2,2-二(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷在丁二烯-苯乙烯 阴离子聚合中的结构调节能力

于志娟, 武敬翔, 蒋景阳, 张春庆*

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 为引发剂, 2,2-二(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷 (BMTFP)、乙基四氢糠基醚 (ETE)、双四氢糠丙烷 (DTHFP) 为极性调节剂, 在不同调节剂用量及聚合温度下进行丁二烯-苯乙烯的阴离子共聚反应。利用 ^1H NMR 和 GPC 对丁苯共聚物的微观结构、相对分子质量及其分布进行了表征和测试。结果表明, BMTFP 聚合体系中无副反应发生, 共聚物相对分子质量分布较窄, 符合活性阴离子聚合的特点; BMTFP 对丁苯共聚物具有较强的微观结构调节能力, 在聚合温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{BMTFP}) : n(n\text{-BuLi}) = 2.0 : 1.0$ 时, 丁苯共聚物中 1,2-结构相对含量可以达到 69.7%, 苯乙烯微嵌段含量趋近于 0。且在相同条件下, BMTFP 与 ETE、DTHFP 对丁苯共聚物微观结构的调节能力处于同一水平, 但 BMTFP 的合成中所需的主要原料来源于生物基平台化合物, 从环境保护、能源安全以及潜在的经济价值等方面考虑, BMTFP 在制备高乙烯基溶聚丁苯橡胶方面具有良好的发展前景。

关键词: 活性阴离子聚合; 丁苯共聚物; 2,2-二(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷; 生物基调节剂; 微观结构; 功能材料
中图分类号: TB34; TQ316.324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-1022-07

Structure regulation ability of 2,2-bis(5-methyl-2-tetrahydrofuran)propane in anionic polymerization of butadiene-styrene

YU Zhijuan, WU Jingxiang, JIANG Jingyang, ZHANG Chunqing*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Anionic copolymerization of butadiene and styrene with $n\text{-butyllithium}$ ($n\text{-BuLi}$) as initiator, 2,2-bis(5-methyl-2-tetrahydrofuran)propane (BMTFP), ethyl tetrahydrofurfuryl ether (ETE) and ditetrahydrofuran)propane (DTHFP) as polar regulators was carried out under different dosage of regulator and polymerization temperatures, respectively. The microstructure, relative molecular mass and its distribution of styrene-butadiene copolymer produced were then characterized and analyzed by ^1H NMR and GPC. The results showed that there was no side reaction in BMTFP polymerization system, while the relative molecular mass distribution of copolymer was narrow, which was consistent with the characteristics of living anionic polymerization. Moreover, BMTFP exhibited strong capacity in regulating the microstructure of styrene-butadiene copolymer. When the polymerization temperature was $50\text{ }^\circ\text{C}$ and $n(\text{BMTFP}) : n(n\text{-BuLi}) = 2.0 : 1.0$, the relative content of 1,2-structure in styrene-butadiene copolymer reached 69.7%, and the content of styrene microblock approached zero. Though BMTFP, ETE and DTHFP displayed the same level in terms of their ability in regulating the microstructure of styrene butadiene copolymers under the same experimental conditions, the raw materials required for BMTFP synthesis were bio-based platform compounds, indicating BMTFP had great development potential in the preparation of solution styrene butadiene rubber with high vinyl content considering the aspects of environmental protection, energy security and potential economic value.

Key words: living anionic polymerization; styrene-butadiene copolymer; 2,2-bis(5-methyl-2-tetrahydrofuran)propane; bio-based regulator; microstructure; functional materials

收稿日期: 2022-08-28; 定用日期: 2022-11-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220805

作者简介: 于志娟 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 18340876832@163.com。联系人: 张春庆 (1970—), 男, 副教授, E-mail: zhangchq@dlut.edu.cn。

“全球变暖”和“能源危机”的出现引发了人们对环保及能源问题的高度重视,同时也对能源消耗量巨大的轮胎制造业提出了更高的要求,使轮胎制造业向节能环保的“绿色轮胎”方向转型发展^[1-2]。溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有自身高抗湿滑性、低滚动阻力、高耐磨性、耐低温、低生热等优势,已成为发展“绿色轮胎”的新型胎面材料。

陈益艺等^[3]和 SUN 等^[4]通过调节丁二烯单元微观结构和苯乙烯单元序列分布能够使 SSBR 在滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能之间建立最佳平衡,从而提高汽车在行驶过程中的安全性。因此,设计并调控 SSBR 微观结构已成为国内外研究的主要方向之一。SSBR 是以苯乙烯、丁二烯为单体,采用活性阴离子聚合法合成的高分子聚合物。在非极性溶剂中,苯乙烯竞聚率远小于丁二烯,导致聚合反应后期分子链末端形成了大量苯乙烯嵌段,从而影响了 SSBR 的综合性能。为降低苯乙烯嵌段含量,工业生产中通常加入极性调节剂,如四氢呋喃(THF)^[5-6]、二乙二醇二甲醚(2G)^[7]、乙基四氢糠基醚(ETE)^[8]等。这些调节剂分别存在调节能力低、易受温度影响、价格昂贵等缺点,因此,研发新型极性调节剂一度成为合成橡胶领域的热点。据相关报道,Goodyear 公司研发出一系列以烷基四氢呋喃醚类为主的新型极性调节剂^[9-10],该类调节剂具有沸点高、易回收、热稳定性强的特点。但其合成原料为煤、石油、天然气等,对能源消耗巨大,且造成环境污染。近年来,韩军仕^[11]以糠醛衍生物四氢糠醇(THFA)等为原料合成了双四氢糠丙烷(DTHFP),DTHFP 用作 SSBR 极性调节剂具有用量少、调节能力强、乙烯基含量可调控的特点。且该调节剂合成原料为生物基平台化合物,以稻草、玉米芯、秸秆等为基础原料经水热解聚等途径合成^[12-14]。此类生物基原料价格低廉、不依赖石油,而且其合成技术绿色低碳、工艺流程短、成本低、不污染环境,符合国家发展绿色化学、降低 CO₂ 排放量的要求。

本文秉承绿色发展理念,以生物基原料制备 2,2-二(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷(BMFP),并将其应用于丁二烯-苯乙烯阴离子聚合,考察 BMFP 用量及聚合温度对聚合物微观结构的影响,并与极性调节剂 ETE^[8]和 DTHFP^[15]进行对比,探究 BMFP 对丁苯共聚物微观结构的调节能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钯碳(Pd 质量分数 3%)、2-甲基呋喃(2-MF,

质量分数 98%),上海麦克林生化科技股份有限公司;丙酮(AC)、NaHCO₃、乙酸乙酯、无水硫酸镁、浓硫酸、正丁基锂(*n*-BuLi, 1.6 mol/L),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇、异丙醇、无水乙醇、环己烷,工业级,天津市富宇精细化工有限公司;苯乙烯(St)、丁二烯(Bd),聚合级,中国石化燕山石化公司;ETE、DTHFP,AR,北京百灵威科技有限公司;BMTFP,GC 含量 91%。

YZHPR-3100(M)反应釜,上海岩征实验仪器有限公司;Agilent 8890 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;GPC-100 型凝胶渗透色谱仪,上海辉世仪器设备有限公司;Avance III HD 500 MHz 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 BMFP 的合成

将圆底烧瓶置于 0 °C 冰水浴中,向烧瓶内依次加入 51.31 mL 丙酮和 126.14 mL 2-甲基呋喃,然后滴加 4.54 mL 质量分数为 50% 的硫酸溶液,将溶液混合均匀后置于 40 °C 恒温水浴中反应 24 h。反应结束后,向混合物中加入饱和 NaHCO₃ 溶液进行中和至 pH=7,然后用乙酸乙酯萃取,经去离子水洗涤、无水硫酸镁干燥,最后过滤并进行减压蒸馏,得到 85.70 mL 淡黄色液体 2,2-二(5-甲基-2-呋喃基)丙烷(BMFP),沸点为 220 °C,产率 48.28%。

向 1 L 反应釜内加入 400 mL 甲醇、75 mL BMFP、2 g 钯碳,在温度为 130 °C、氢气压力为 4 MPa 的条件下对 BMFP 加氢还原 8 h,生成 47.25 mL BMTFP,沸点为 240 °C,产率 63.04%。

1.2.2 丁二烯-苯乙烯共聚合反应

将 250 mL 聚合瓶与真空-氩气抽排系统连接,抽真空、充氩气及高温(600 °C)烘烤,循环 3 次,将聚合瓶在氩气保护状态下冷却至室温。在有氩气状态下向聚合瓶内依次导入计量的环己烷、苯乙烯、丁二烯单体,采用精密注射器导入计量的极性调节剂并置于恒温水浴中预热 20 min。缓慢滴加 *n*-BuLi,对反应体系进行破杂除去溶液中微量的水和氧气,当溶液颜色由透明变为浅黄色时破杂完成,然后导入计量的 *n*-BuLi 引发聚合反应。聚合完全后,向体系中加入异丙醇终止反应,用 200 mL 无水乙醇对聚合物液体进行多次沉淀、洗涤得到产物丁苯共聚物。产物在室温晾干后置于 55 °C 真空干燥箱干燥 24 h。

1.3 测试及表征

1.3.1 产品定量表征

采用气相色谱仪对 BMFP 及 BMTFP 进行定量检测,以丙酮为溶剂,配制质量浓度为 5 g/L 的试样,Agilent HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);柱温采用程序升温,100 °C 保持 2 min,

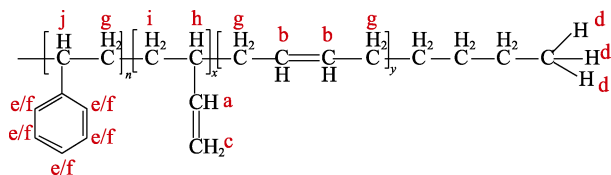
以 10 °C/min 的速率升至 230 °C，保持 3 min；汽化室温度 300 °C；载气为氮气，流速 1.0 mL/min；分流比为 10 : 1；FID 检测器温度 300 °C，氢气流速 30 mL/min，空气流速 400 mL/min，尾吹气流速 25 mL/min；自动进样量 0.2~0.5 μL。

1.3.2 相对分子质量及其分布测试

采用凝胶渗透色谱仪对丁苯共聚物的相对分子质量及其分布进行测定，以四氢呋喃为溶剂，配制质量浓度为 5 g/L 的试样，标样为聚苯乙烯，流动相为四氢呋喃，流出速率为 1.0 mL/min，测试温度为 25 °C。

1.3.3 结构表征

采用核磁共振波谱仪在室温下对丁苯共聚物进行测试，溶剂为氘代氯仿，内标物为四甲基硅烷，其结构如下所示。



丁苯共聚物中各微观结构含量按式 (1) ~ (3) 计算：

$$c_1 / \% = \frac{104 \times \frac{A_e}{5}}{104 \times \frac{(A_e + A_f)}{5} + 54 \times \left(\frac{A_{a+b} + \frac{A_c}{2}}{2} \right)} \times 100 \quad (1)$$

$$c_2 / \% = \frac{104 \times \frac{A_f}{5}}{104 \times \frac{(A_e + A_f)}{5} + 54 \times \left(\frac{A_{a+b} + \frac{A_c}{2}}{2} \right)} \times 100 \quad (2)$$

$$c_{1,2} / \% = \frac{A_c}{(A_{a+b} + A_c / 2)} \times 100 \quad (3)$$

式中： A_{a+b} 、 A_c 、 A_e 和 A_f 分别为 ^1H NMR 谱图中氢 a 和 b、c、e、f 所对应的积分面积； c_1 为苯乙烯非嵌段结构含量（质量分数），%； c_2 为苯乙烯嵌段结构含量（质量分数），%； $c_{1,2}$ 为聚丁二烯中 1,2-结构相对含量，%；104 为苯乙烯的相对分子质量；54 为丁二烯的相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 BMFP 的合成及表征

2.1.1 BMFP 的合成

丙酮与 2-甲基呋喃进行缩合反应合成中间体 BMFP 是 BMTFP 合成的第一步。本文采用质量分数

为 50% 的硫酸溶液作催化剂，在 0 °C 下，向圆底烧瓶中依次加入 51.31 mL 丙酮、126.14 mL 2-甲基呋喃，然后滴加 4.54 mL 质量分数为 50% 的硫酸溶液，混合均匀后置于 40 °C 的恒温水浴中反应 24 h。合成路线如图 1 所示：

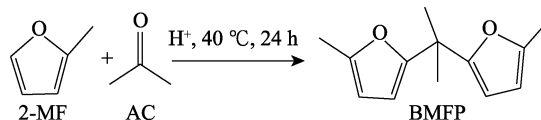


图 1 BMFP 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of BMFP

反应 24 h 后，经后处理得到淡黄色液体产物 BMFP，沸点 220 °C，产率 48.28%，GC 纯度 99.2%。

2.1.2 BMFP 的 ^1H NMR 表征

采用 ^1H NMR 对上述制备的 BMFP 进行测试，结果如图 2 所示。

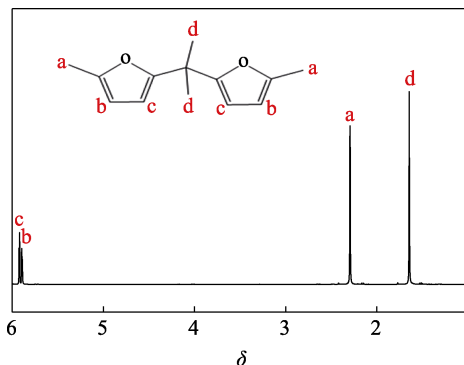


图 2 BMFP 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of BMFP

根据文献[16]，由图 2 可知， δ 2.18~2.20 为甲基呋喃甲基氢 a 的信号峰； δ 5.75~5.95 归属于呋喃环上氢 b 和 c 的信号峰； δ 1.5~1.7 归属于季碳上甲基氢 d 的信号峰。

2.1.3 BMFP 的 GC 表征

采用 GC 对 BMFP 进行了定量分析，结果如图 3 所示。

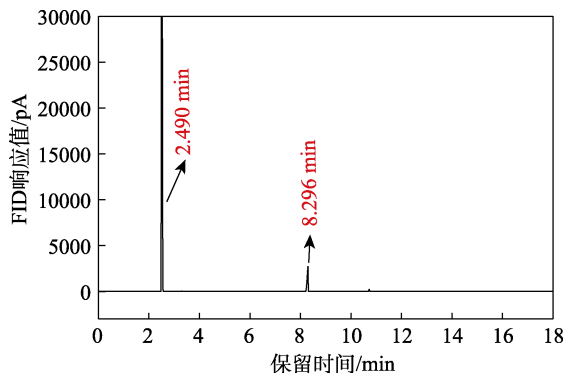


图 3 BMFP 的 GC 谱图
Fig. 3 GC spectrum of BMFP

由图 3 可知, 保留时间 2.490 min 为 AC 的出峰时间, 保留时间 8.296 min 为缩合反应产物 BMFP 的出峰时间, 由峰面积归一化法计算其纯度为 99.2%。

2.2 BMTFP 的合成及表征

2.2.1 BMTFP 的合成

对第一步合成产物 BMFP 进行还原加氢反应, 最终可得到新型结构调节剂 BMTFP。利用 1 L 的反应釜进行还原加氢, 先向釜内加入 400 mL 甲醇作为溶剂, 并依次加入 75 mL BMFP、2 g 钨碳, 充入 4 MPa 氢气, 130 °C 下反应 8 h。反应式如图 4 所示。

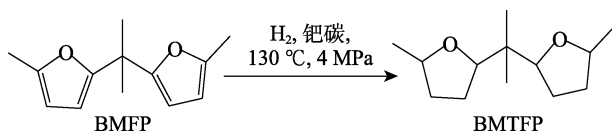


图 4 BMTFP 的合成路线
Fig. 4 Synthesis route of BMTFP

反应 8 h 后, 经后处理得到透明液体产物 BMTFP, 沸点为 240 °C, 产率 63.04%, GC 纯度 91.0%。

2.2.2 BMTFP 的 ¹HNMR 分析

对上述制备的 BMTFP 进行 ¹HNMR 测试, 结果如图 5 所示。

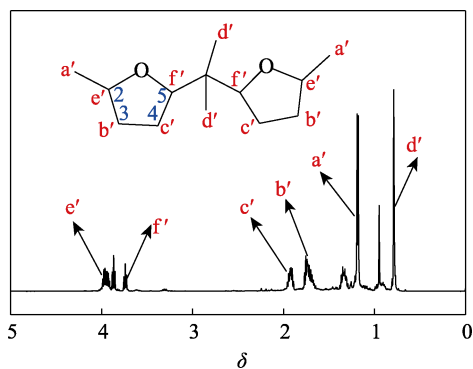


图 5 BMTFP 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 5 ¹HNMR spectrum of BMTFP

由图 5 可知, δ 1.16~1.23 为 2 号碳上甲基氢 a' 的信号峰; δ 1.65~1.76 为 3 号碳氢 b' 的信号峰; δ 1.88~1.97 为 4 号碳氢 c' 的信号峰; δ 0.77~0.81 为季碳上甲基氢 d' 的信号峰; δ 3.90~4.00 为 2 号碳氢 e' 的信号峰; δ 3.71~3.77 为 5 号碳氢 f' 的信号峰。

2.2.3 BMTFP 的 GC 表征

采用 GC 对加氢产物进行定量分析, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 产物中存在未反应完全的原料 BMFP 及其他杂质组分, 保留时间 8.945 和 9.011 min 处的色谱峰分别对应产物 *meso*-BMTFP 和 *D,L*-BMTFP。由峰面积归一化法计算其纯度为 91.0%。

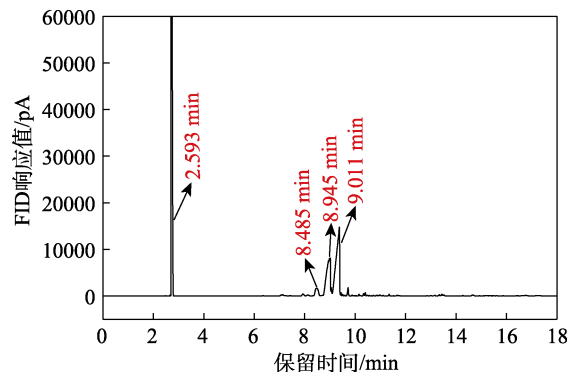


图 6 BMTFP 的 GC 谱图
Fig. 6 GC spectrum of BMTFP

2.3 丁苯共聚物的合成及表征

2.3.1 丁苯共聚物的分子结构设计及合成

在丁二烯-苯乙烯阴离子共聚合反应中, 丁二烯单元生成 1,2-结构和顺、反 1,4-结构, 而苯乙烯单元主要以无规分布及苯乙烯嵌段的形式存在^[17-18]。根据文献[3]报道, 在相同玻璃化转变温度 (T_g) 下, 1,2-结构相对含量较高的 SSBR 具有更高的高温回弹性, 更低的生热及滚动阻力; 但随着 1,2-结构相对含量的增加, 高温回弹性、生热及滚动阻力的相对变化减小。结合苯乙烯含量的升高将使 SSBR 的加工性能和抗湿滑性能得到改善, 但会增加内摩擦生热、降低耐磨性。综合考虑, 苯乙烯质量分数应控制在 10%~40%。苯乙烯微嵌段的存在能够降低滚动阻力, 提高 SSBR 的加工性能; 但大量苯乙烯微嵌段的存在会降低硫化胶的强度、耐磨性及回弹性。综合考虑, 1,2-结构相对含量应控制在 20%~70%, 苯乙烯微嵌段含量应控制在 $\leq 0.5\%$ 。目前研究^[19-23]发现, 溶聚丁苯橡胶中结合苯乙烯质量分数在 25%~35%、1,2-结构相对含量 $> 60\%$ 时, 硫化橡胶的综合性能最优。因此, 本文选择苯乙烯/丁二烯质量比为 3 : 7 进行极性调节, 考察调节剂对丁苯共聚物中 1,2-结构相对含量及苯乙烯单元序列分布调节能力。

按照如图 7 所示的合成路线进行丁二烯-苯乙烯的阴离子共聚合反应。

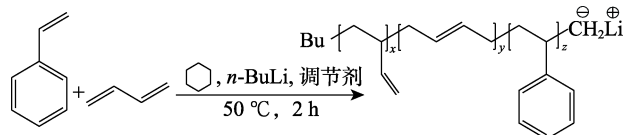


图 7 丁苯共聚物合成路线示意图
Fig. 7 Schematic diagram of synthesis route of styrene butadiene copolymer

在 90 g 环己烷中加入 3 g 苯乙烯和 7 g 丁二烯, BMTFP 作为极性调节剂, 设计相对分子质量为 10000, *n*-BuLi 0.001 mol, 调节剂用量 $n(\text{BMTFP})$:

$n(n\text{-BuLi})=1.0:1.0$ ，聚合温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。共聚合反应 2 h 后加入异丙醇终止反应，然后将上述体系倒入装有 200 mL 无水乙醇的烧杯中进行沉降，再用无水乙醇洗涤 3 次 ($200\text{ mL}\times 3$)，最后在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h，得到精制后的丁苯共聚物。

2.3.2 丁苯共聚物的 GPC 分析

对上述制备的丁苯共聚物采用 GPC 进行测试，GPC 的流出曲线如图 8 所示。

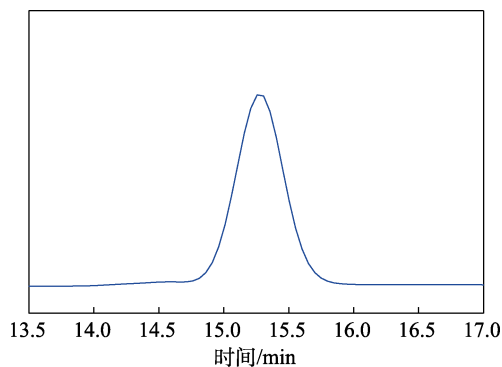


图 8 BMTFP 为调节剂时丁苯共聚物的 GPC 流出曲线
Fig. 8 GPC retention curve of styrene butadiene copolymer with BMTFP as regulator

由图 8 可以看出，丁苯共聚物流出曲线为较窄的单峰，经 GPC 软件计算后可得：数均相对分子质量(M_n)为 13800，重均相对分子质量(M_w)为 14100，相对分子质量分布指数 (PDI) 为 1.02。流出曲线为窄的单峰说明体系中无副反应发生，且共聚物满足活性阴离子聚合窄分布的特点^[21]。

2.3.3 丁苯共聚物的 ^1H NMR 表征

采用 ^1H NMR 对上述制备的丁苯共聚物进行测试，结果如图 9 所示。

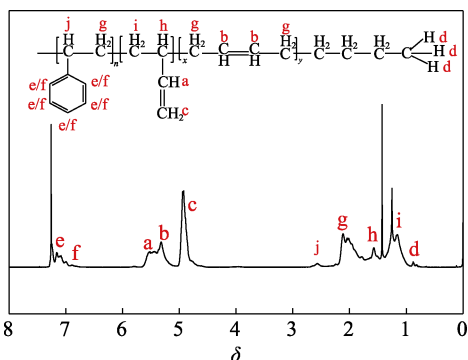


图 9 丁苯共聚物的 ^1H NMR 谱图
Fig. 9 ^1H NMR spectrum of styrene butadiene copolymer

由图 9 可知， $\delta 7.02\sim 7.35$ 为苯乙烯非嵌段苯环上氢 e 的信号峰； $\delta 6.70\sim 7.02$ 为苯乙烯微嵌段苯环上氢 f 的信号峰； $\delta 5.03\sim 5.65$ 为 1,2-结构乙烯基非基端氢 a 和 1,4-结构不饱和碳的氢 b 的信号峰； $\delta 4.90$ 为 1,2-结构乙烯基端氢 c 的信号峰； $\delta 2.54$ 为苯乙烯

饱和碳的氢 j 的信号峰； $\delta 1.62\sim 2.24$ 为 1,4-结构饱和碳及苯乙烯饱和碳— CH_2 中的氢 g 的信号峰； $\delta 1.38\sim 1.62$ 为 1,2-结构饱和碳的氢 h 的信号峰； $\delta 0.92\sim 1.37$ 为 1,2-结构饱和碳— CH_2 的氢 i 的信号峰； $\delta 0.85$ 为引发剂残基上氢 d 的信号峰。

由式 (1)~(3) 计算可得，苯乙烯非嵌段结构含量为 32.5%；苯乙烯微嵌段含量为 0.2%，趋近于 0；聚丁二烯 1,2-结构相对含量为 66.6%。计算结果可以看出，以 BMTFP 为极性调节剂合成的丁苯共聚物中结合苯乙烯含量和聚丁二烯 1,2-结构相对含量的测试值与设计值基本相同。因此，合成的丁苯共聚物满足设计要求。

聚合物重复单元中的氢所处的化学环境一致，且 ^1H NMR 谱图中峰的积分面积与氢的个数成正比，借此可确定不同位置氢的物质的量之比。在图 9 中， $\delta 4.90$ 为 1,2-结构乙烯基端氢 c 的信号峰且有 2 个氢， $\delta 7.02\sim 7.35$ 为苯乙烯非嵌段苯环上氢 e 的信号峰且有 5 个氢， $\delta 0.85$ 为引发剂残基上氢 d 的信号峰且有 3 个氢，由于以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂的丁二烯-苯乙烯阴离子共聚合反应中无副反应发生，每条高分子链引发端均含有一个正丁基残基，因此，以正丁基残基为基准进行积分，其峰面积比为 $159.5:40.3:1.0$ 。通过以上氢质子特征峰的比例可获得共聚物的平

均聚合单元数目，进而采用公式 $M_n = \frac{3\left(70.9 + \frac{70.8}{2}\right)}{2} \times 54 + \frac{3(66.7 + 0.5)}{5} \times 104 + 57$ 计算可得共聚物数均相对分子质量为 12860.58，与 GPC 测试结果 ($M_n=13800$) 较为一致，且与设计值相近，验证了 GPC 测试结果的准确性。因此，采用活性阴离子聚合法合成的丁苯共聚物相对分子质量可控，且相对分子质量分布较窄，PDI 为 1.02。

2.3.4 调节剂种类及用量对丁苯共聚物微观结构的影响

目前，工业常用的极性调节剂主要为 ETE 和 DTHFP。为探究新型调节剂 BMTFP 调节能力的强弱，本文分别采用 3 种极性调节剂 BMTFP、ETE、DTHFP，在聚合温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $m(\text{St}):m(\text{Bd})=3:7$ 的条件下，改变调节剂用量进行丁二烯-苯乙烯阴离子共聚合反应。经 GPC、 ^1H NMR 分析，丁苯共聚物的分子结构参数如表 1 所示。由表 1 可以看出，在聚合温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时，随着聚合体系中调节剂用量的增加，丁苯共聚物中 1,2-结构相对含量明显增加。以 BMTFP 为调节剂时，当 BMTFP 与 $n\text{-BuLi}$ 物质的量比由 $0.5:1.0$ 升高至 $2.0:1.0$ 时，共聚物中 1,2-结构相对含量由 58.2% 升高至 69.7%，提高了

19.8%, 升高率明显高于 ETE (11.1%) 和 DTHFP (7.7%), 且在 BMTFP 与 *n*-BuLi 物质的量比为 1.0 : 1.0 和 2.0 : 1.0 时, BMTFP 调节能力与 ETE 和 DTHFP 相当。结果表明, BMTFP 对丁苯共聚物中丁二烯单体的 1,2-结构具有较强的调节能力, 与 ETE 和 DTHFP 的调节能力相似。

表 1 调节剂种类及不同用量下丁苯共聚物的分子结构参数

Table 1 Molecular structure parameters of styrene butadiene copolymers with regulator types and different dosages

调节剂	$n(\text{调节剂}) : n(n\text{-BuLi})$	$c_{1,2}/\%$ ^①	$c_1/\%$	$c_2/\%$	$M_n/\times 10^4$	PDI
BMTFP	0.5 : 1.0	58.2	29.6	0.5	1.4	1.02
BMTFP	1.0 : 1.0	66.6	32.5	0.2	1.4	1.02
BMTFP	2.0 : 1.0	69.7	31.5	0	1.3	1.02
ETE	0.5 : 1.0	63.0	30.9	0.5	0.9	1.02
ETE	1.0 : 1.0	66.7	32.1	0.2	1.0	1.02
ETE	2.0 : 1.0	70.0	31.0	0	1.2	1.02
DTHFP	0.5 : 1.0	63.5	33.1	0.7	1.0	1.02
DTHFP	1.0 : 1.0	67.1	31.9	0.2	1.0	1.02
DTHFP	2.0 : 1.0	68.4	30.0	0	1.1	1.02

①经面积归一法转化为聚丁二烯 1,2-结构相对含量; 苯乙烯与丁二烯质量比为 3 : 7; 设计相对分子质量为 10000; 聚合温度 50 °C。

由于轮胎用 SBR 要求苯乙烯单元在共聚物中呈现无规分布。由表 1 可知, 丁苯共聚物中结合苯乙烯含量在 30% 左右, 与设计值相符。随着 BMTFP 用量的增加, 共聚物链段中苯乙烯微嵌段含量逐渐减少, 当 BMTFP 与 *n*-BuLi 物质的量比为 2.0 : 1.0 时, 苯乙烯嵌段含量已不能测出。这是由于 BMTFP 用量的增加导致溶液极性升高, 锂原子活性中心处于低缔合或解缔合状态活性增强, 在链增长过程中, 苯乙烯单体与丁二烯单体竞聚率差距减小, 从而使苯乙烯单体在共聚物中趋于无规分布^[22]。通过与 ETE 和 DTHFP 两种极性调节剂的结果对比可以看出, BMTFP 对苯乙烯单元序列分布的调节能力与这两者相当, 充分表明 BMTFP 对苯乙烯序列分布具有较好的调控能力。此外, 由表 1 还可以看出, 采用 GPC 测试的共聚物相对分子质量与设计的相对分子质量结果相近, PDI 均为 1.02, 相对分子质量分布窄, 结果符合活性阴离子聚合特性, 在 3 种调节剂体系下, 聚合均无副反应发生。

2.3.5 聚合温度对丁苯共聚物微观结构的影响

在 $m(\text{St}) : m(\text{Bd}) = 3 : 7$ 、 $n(\text{调节剂}) : n(n\text{-BuLi}) = 1.0 : 1.0$ 的条件下, 考察不同聚合温度 (30、40、50 °C) 对丁苯共聚物微观结构的影响, 结果列于表 2。

在丁二烯-苯乙烯阴离子聚合中, 随着聚合反应温度的升高, 溶液极化作用减弱, 锂原子活性中心由 π -烯丙基结构向 σ -烯丙基结构转化, 所以不利于丁二烯单体生成 1,2-结构。

表 2 不同聚合温度下丁苯共聚物的分子结构参数
Table 2 Molecular structure parameters of styrene butadiene copolymers at different polymerization temperatures

调节剂	温度/°C	$c_{1,2}/\%$ ^①	$c_1/\%$	$c_2/\%$	$M_n/\times 10^4$	PDI
BMTFP	30	73.8	33.7	0	1.3	1.02
BMTFP	40	68.4	31.5	0.1	1.3	1.02
BMTFP	50	66.6	32.5	0.2	1.4	1.02
ETE	30	71.8	32.8	0	0.9	1.02
ETE	40	68.4	30.5	0.1	0.9	1.02
ETE	50	66.7	32.1	0.2	1.0	1.02
DTHFP	30	71.3	33.2	0	1.0	1.02
DTHFP	40	68.9	30.8	0.1	1.2	1.02
DTHFP	50	67.1	31.9	0.2	1.0	1.02

①积归一法转化为聚丁二烯 1,2-结构相对含量。

由表 2 可以看出, 当 $n(\text{BMTFP}) : n(n\text{-BuLi}) = 1.0 : 1.0$ 时, 在较低聚合温度下, 聚合物中 1,2-结构相对含量均 >65%, 苯乙烯嵌段含量趋近于 0。并通过与极性调节剂 ETE 和 DTHFP 对比, 结果显示, 其调节能力与这两者相当, 甚至优于两者。由此表明, BMTFP 是一种高效的极性调节剂, 在相同调节剂用量下, 随着聚合温度的升高, 共聚物中 1,2-结构相对含量减少, 这与文献[15,22]报道的情况一致。但反应温度过低时, 会导致 *n*-BuLi 解缔合速率下降, 聚合时间延长, 从而降低了生产效率。由表 2 还可知, 丁苯共聚物中结合苯乙烯含量在 30% 左右, 与设计值相符, 且改变聚合温度对丁苯共聚物中苯乙烯微观结构的影响不明显。在聚合温度为 30 °C 时, 苯乙烯微嵌段含量已不能测出; 40 和 50 °C 时, 苯乙烯微嵌段含量均 $\leq 0.2\%$ 。结果表明, 在较低聚合温度下, BMTFP 对苯乙烯单元序列分布的调节能力较强, 使苯乙烯单体在共聚物中趋于无规分布。

3 结论

(1) 以 *n*-BuLi 为引发剂, BMTFP 为极性调节剂的丁二烯-苯乙烯阴离子共聚合反应中, 随 BMTFP 用量增加, 丁苯共聚物中 1,2-结构相对含量升高, 当 BMTFP 与 *n*-BuLi 物质的量比为 2.0 : 1.0 时, 丁苯共聚物中 1,2-结构相对含量可达 69.7%; 随着聚合温度的升高, 丁苯共聚物中 1,2-结构相对含量下降, 但聚合温度过低会降低生产效率。

(2)当聚合温度在 30~50 °C, BMTFP 与 *n*-BuLi 物质的量比为 0.5 : 1.0、1.0 : 1.0、2.0 : 1.0 时, 丁苯共聚物中苯乙烯微嵌段含量均 ≤ 0.5%, 实现了苯乙烯单体在丁苯共聚物中的无规分布。

(3) BMTFP 与目前使用的 ETE 和 DTHFP 对 1,2-结构相对含量的调节能力处于同一水平, 但其合成原料为生物基平台化合物, 从环境保护、能源安全以及潜在的经济价值等方面考虑, BMTFP 在制备高乙烯基 SSBR 方面具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] DHANORKAR R J, MOHANTY S, GUPTA V K. Synthesis of functionalized styrene butadiene rubber and its applications in SBR-silica composites for high performance tire applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60: 4517-4535.
- [2] YAN H S (闫海生). Current situation and future development analysis of synthesis rubber in China[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2021, 49(2): 38-42.
- [3] CHEN Y Y (陈益艺), ZHAO S H (赵素合), ZHANG X Y (张兴英), *et al.* Application of high-vinyl SSBR in tire tread compound[J]. *China Rubber Industry (橡胶工业)*, 2018, 65(3): 268-272.
- [4] SUN C Z, WEN S P, MA H W, *et al.* Improvement of silica dispersion in solution polymerized styrene-butadiene rubber *via* introducing amino functional groups[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 1454-1461.
- [5] FUCHS D, H HUBNER, KRAUS T, *et al.* The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerization of β -myrcene and styrene: Kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 4632-4642.
- [6] LIAO M Y, WANG Q F, WANG N N, *et al.* Preparation and dynamic mechanical properties of copolymers based on butadiene, isoprene, and styrene[J]. *Polymer Science*, 2014, 56(6): 753-761.
- [7] BASKARAN D, MULLER 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.
- [8] TAO X W (陶晓伟), LIAO M Y (廖明义), LIU G C (刘贵昌), *et al.* Copolymerization kinetics of synthesis of styrene and butadiene rubber using tetrahydrofuryethylether as a polar modifier under the high temperature[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2010, 26(1): 29-32.
- [9] TOMMASO V G, TROMBINI C, MUSIANI L. Anionic copolymerization of conjugated dienes and vinyl arenes in the presence of alkyl ethers of tetrahydropyranyl methanol: US5914378[P]. 1999-06-22.
- [10] GRAVES D F, HALL T E. 2,5-Substituted tetrahydrofurans as anionic initiator modifiers: US5385994[P]. 1995-01-31.
- [11] HAN J S (韩军仕). Synthesis of 1,2-ditetrahydrofurfurylpropyl and application of anionic polymerization[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学学报)*, 2015, 36(S2): 72-74.
- [12] RASMUSSEN H, SORENSEN H R, MEYER A S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms[J]. *Carbohydrate Research*, 2014, 385: 45-57.
- [13] RUIZ H A, RODRIGUEZ-JASSO R M, FERNANDES B D, *et al.* Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 21(4): 35-51.
- [14] ISIKGOR F H, BECER C R. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(25): 4497-4559.
- [15] WANG X (王雪), KANG X H (康新贺), XU L (徐林), *et al.* Application of different polar regulators in solution-polymerized styrene-butadiene rubber[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2020, 49(5): 474-477.
- [16] ZHANG T (张涛), LI G Y (李广亿), LI N (李宁), *et al.* A method for preparing aviation kerosene or diesel oil: CN103087748A[P]. 2013-05-08.
- [17] HIRAO A, GOSEKI R, ISHIZONE T. Advances in living anionic polymerization: From functional monomers, polymerization systems, to macromolecular architectures[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(6): 1883-1905.
- [18] POLYMERPOULOS G, ZAPSAS G, NTETSIKAS K, *et al.* 50th Anniversary perspective: Polymers with complex architectures[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(4): 1253-1290.
- [19] TIAN Z Z (田珍珍), GONG G B (龚光碧), DONG J (董静), *et al.* Relationship between structure and performance of solution styrene-butadiene rubber and its modification methods[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, 44(11): 2639-2641.
- [20] LIU L (刘炼), HU B J (胡百九), WANG P (王沛), *et al.* Preparation and properties of solution styrene and butadiene rubber (SSBR) using novel structure modifier[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2008, 22(2): 294-298.
- [21] PAN Z R (潘祖仁). *High molecular chemistry*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2011: 168-174.
- [22] KANG X H (康新贺), LIU S Q (刘淑琴), WANG X (王雪), *et al.* Polymerization kinetics behavior of styrene/isoprene/butadiene terpolymer with 2,2-bis(5-methyl-2-oxolanyl)propane as polar modifier[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2018, 34(5): 17-23.