



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108250327 B

(45)授权公告日 2020.04.14

(21)申请号 201611231651.7

(22)申请日 2016.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108250327 A

(43)申请公布日 2018.07.06

(73)专利权人 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 吴一弦 朱寒 万炬

(74)专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 高爽

(51)Int.Cl.
C08F 36/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 1226908 A,1999.08.25,
CN 105837751 A,2016.08.10,
CN 103819611 A,2014.05.28,

审查员 裴少平

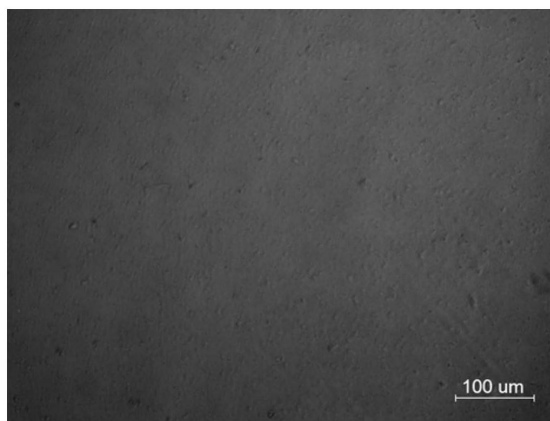
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种链端含硅和羟基的官能化聚合物及其制备方法和支化聚合物

(57)摘要

本发明涉及功能聚合物领域,提供一种链端含硅和羟基的官能化聚合物及其制备方法和支化聚合物,该聚合物主链包含如通式(I)-CH₂-CX=CH-CH₂-和/或通式(II)-CH₂-CHY-所示的结构单元,在该聚合物的分子链端含硅和羟基官能基团;式中X选自氢、甲基或乙基;Y选自乙烯基、芳基或烷基取代芳基;其制备方法包括在引发剂或催化剂存在下共轭烯烃单体进行聚合反应;再将其与含硅的乙烯基化合物接触进行加成反应,然后进行链终止反应;直接得到所述链端含硅和羟基的官能化聚合物,或者在终止反应后进一步进行水解反应。本发明制备的官能化聚合物,可改善加工性能以及白炭黑在橡胶基体中的分散效果,减少团聚现象。



1. 一种链端含硅和羟基的官能化聚合物的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

(1) 在引发剂或催化剂存在下,共轭烯烃单体进行聚合反应;

(2) 将步骤(1)的聚合体系与含硅的乙烯基化合物接触进行加成反应,然后加入水或碱性物质进行链终止反应;

(3) 将终止反应后的聚合物分离纯化得到所述链端含硅和羟基的官能化聚合物;或者,将终止反应后的聚合物进一步进行水解反应,再经分离纯化得到所述链端含硅和羟基的官能化聚合物;

所述含硅的乙烯基化合物选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧甲基二乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷和表面含羟基和乙烯基的二氧化硅粒子中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述共轭烯烃单体选自丁二烯、异戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤(1)的反应温度为 $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $1\text{min}\sim 35\text{h}$ 。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其中,步骤(1)的反应温度为 $-10\sim 110^{\circ}\text{C}$;反应时间为 $1\text{min}\sim 35\text{h}$ 。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,步骤(1)的反应温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$;反应时间为 $5\text{min}\sim 25\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤(2)的反应温度为 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $1\text{min}\sim 10\text{h}$ 。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,步骤(2)的反应温度为 $30\sim 100^{\circ}\text{C}$;反应时间为 $5\text{min}\sim 10\text{h}$ 。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,步骤(2)的反应温度为 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$;反应时间为 $10\text{min}\sim 5\text{h}$ 。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述引发剂为阴离子聚合引发剂。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,所述引发剂选自碱金属、烷基金属、烷氧基金属、芳基金属、胺基金属或格氏试剂。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述引发剂选自钠、钾、萘钠、胺基钠、胺基钾、丁基锂、甲基氯化镁、甲基溴化镁、叔丁氧基锂或叔丁氧基钠。

12. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述催化剂为过渡金属催化剂或稀土金属催化剂。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,所述催化剂选自Ziegler-Natta型的过渡金属催化剂和稀土金属催化剂中的至少一种,或茂金属型过渡金属催化剂。

14. 采用如权利要求1-13中任一项所述制备方法制得的链端含硅和羟基的官能化聚合物。

15. 一种支化聚合物,其特征在于,所述支化聚合物通过以下方法制得:将权利要求14

所述的链端含硅和羟基的官能化聚合物进行固化处理,得到所述支化聚合物。

一种链端含硅和羟基的官能化聚合物及其制备方法和支化聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及功能聚合物领域,更具体地,涉及一种链端含硅和羟基的官能化聚合物及其制备方法和支化聚合物。

背景技术

[0002] 绿色轮胎中白炭黑(SiO_2)等无机填料在橡胶中的分散性及提高其与橡胶的结合强度是提升绿色轮胎性能的关键。采用溶聚丁苯橡胶(SSBR)/钕系顺丁橡胶(Nd-BR)/白炭黑(SiO_2)的纳米复合体系作为胎面胶材料,可降低轮胎滚动阻力,提升轮胎性能,参见:橡胶工业,1999,46(4):245-248。

[0003] 由于白炭黑表面富含羟基,具有较高极性,与非极性橡胶相容性差、相互作用较弱,在所述纳米复合体系中有严重的团聚现象,该团聚体即成为应力集中点,导致材料在使用过程中被过早破坏,直接添加于橡胶中导致补强效果差,参见:合成橡胶工业,2014,37(2):144-148。提高白炭黑在橡胶基体中的分散性及与橡胶的界面结合强度是改善材料性能的关键,可通过对非极性橡胶进行末端官能化改性,在聚合体系未终止的情况下加入官能试剂,官能团与大分子活性链端进行链终止反应,获得链末端官能化的聚合物。如专利文件EP 2489698A1和专利文件US 0280217A1公开了有机锂化合物作为引发剂在烃类溶液中进行共轭单体的聚合或共聚合,然后将所得的聚合物的活性末端与具有醛亚胺、甲硅烷氧基、杂环腈化合物的官能化终止剂反应获得链末端官能化的聚合物。官能化后的橡胶链末端含有极性基团,能与白炭黑表面的羟基相互作用,这种相互作用可减少高分子自由链的末端,减少滞后现象,可降低轮胎的滚动阻力;其次,官能化的聚合物利于填料的分散,降低填料的团聚,充分发挥填料的补强效果。

发明内容

[0004] 本发明的目的是一种链端含硅和羟基的官能化聚合物及其制备方法,可直接或通过水解反应得到分子链端含硅和羟基的聚合物,以改善含极性基团的无机填料(如炭黑、白炭黑、氧化石墨烯等)在聚合物基体中的分散效果,减少团聚现象。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种链端含硅和羟基的官能化聚合物,该聚合物主链包含如通式(I) $-\text{CH}_2-\text{CX}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 和/或通式(II) $-\text{CH}_2-\text{CHY}-$ 所示的结构单元,在该聚合物的分子链端含硅和羟基;式中,X选自氢、甲基或乙基;Y选自乙烯基、芳基或烷基取代芳基;

[0006] 该聚合物的粘均分子量为 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$,优选为 $1.2 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^5$,进一步优选为 $1.5 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^5$ 。

[0007] 其中,所述芳基优选为苯基,所述烷基取代芳基优选为 C_1-C_4 烷基取代的苯基。

[0008] 本发明还提供一种链端含硅和羟基的官能化聚合物的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0009] (1) 在引发剂或催化剂存在下,共轭烯烃单体进行聚合反应;

[0010] (2) 将步骤(1)的聚合体系与含硅的乙烯基化合物接触进行加成反应,然后加入水或碱性物质进行链终止反应;

[0011] (3) 将终止反应后的聚合物分离纯化得到所述链端含硅和羟基的官能化聚合物;或者,将终止反应后的聚合物进一步进行水解反应,再分离纯化得到所述链端含硅和羟基的官能化聚合物;

[0012] 所述含硅的乙烯基化合物的结构如通式(III) $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiZ}_1\text{Z}_2\text{Z}_3$ 所示或者表面含羟基和乙烯基的二氧化硅粒子,式中, Z_1 、 Z_2 和 Z_3 相同或不同,各自独立地选自羟基、卤素、环氧基、酰氧基或烷氧基或者 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基,并且 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 中至少其中一个为含氧基团。

[0013] 所述含硅的乙烯基化合物包含羟基官能团或可经水解反应生成羟基的官能团,所述可经水解反应生成羟基的官能团选自卤素、环氧基、酰氧基或烷氧基。

[0014] 根据本发明提供的制备方法,优选地,所述含硅的乙烯基化合物选自乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧基硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三氯硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧甲基二乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷和表面含羟基和乙烯基的二氧化硅粒子中的至少一种。

[0015] 根据本发明提供的制备方法,优选地,所述共轭烯烃单体选自丁二烯、异戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯中的一种或多种。

[0016] 根据本发明提供的制备方法,步骤(1)中,聚合方法可以是自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合、开环易位聚合或基团转移聚合,聚合实施方法可以是本体聚合或溶液聚合,操作方式可以是间歇操作或连续工艺。优选地,反应温度为 $-30\sim 150^\circ\text{C}$,更优选为 $-10\sim 110^\circ\text{C}$,进一步优选为 $0\sim 100^\circ\text{C}$;反应时间为 $1\text{min}\sim 35\text{h}$,更优选为 $2\text{min}\sim 30\text{h}$,进一步优选为 $5\text{min}\sim 25\text{h}$ 。

[0017] 根据本发明提供的制备方法,步骤(2)中,聚合物可以以固体状或可以将聚合物溶于有机溶剂形成聚合物溶液,在水相介质中进行水解交联反应。优选地,反应温度为 $20\sim 100^\circ\text{C}$,更优选为 $30\sim 100^\circ\text{C}$,进一步优选为 $40\sim 100^\circ\text{C}$;反应时间为 $1\text{min}\sim 10\text{h}$,更优选为 $5\text{min}\sim 10\text{h}$,进一步优选为 $10\text{min}\sim 5\text{h}$ 。

[0018] 优选地,步骤(2)中,进行水解反应所用水相介质的PH值为 $6.5\sim 10.0$,更优选为 $6.5\sim 9.5$,进一步优选为 $6.5\sim 9.0$ 。通常,自来水的PH值为6.55。

[0019] 优选地,聚合物溶液/水相介质的体积比为 $0.1\sim 100:100$;进一步优选为 $0.5\sim 80:100$;更进一步优选为 $1\sim 50:100$ 。

[0020] 根据本发明提供的制备方法,优选地,所述引发剂为阴离子聚合引发剂,更优选选自碱金属、烷基金属、烷氧基金属、芳基金属、胺基金属或格氏试剂,进一步优选选自钠、钾、萘钠、胺基钠、胺基钾、丁基锂、甲基氯化镁、甲基溴化镁、叔丁氧基锂或叔丁氧基钠。

[0021] 根据本发明提供的制备方法,优选地,所述催化剂为过渡金属催化剂或稀土金属催化剂,优选选自Ziegler-Natta型的过渡金属催化剂和或稀土金属催化剂中的至少一种,或者茂金属型过渡金属催化剂和稀土金属催化剂中的至少一种。其中,过渡金属包括钛、

铁、钴、镍、锆、钨和铬,稀土金属包括钆、镨、钕、铈、钇和镧。

[0022] 优选地,所述Ziegler-Natta型的稀土金属催化剂包括如下各组分:

[0023] 组分A为稀土盐,优选选自 C_6-C_{10} 的环烷酸钆、 C_6-C_{10} 的烷基羧酸钆或者 C_6-C_{10} 的膦酸酯钆;更选自环烷酸钆、2-乙基己酸钆、3-乙基己酸钆、辛酸钆、2-乙基庚酸钆、3-乙基庚酸钆、壬酸钆、2-乙基辛酸钆、3-乙基辛酸钆、癸酸钆或2,5-二甲基-2-乙基-己酸钆、二(2-乙基己基)膦酸酯钆、2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯钆。

[0024] 组分B为有机铝化合物,优选选自通式 AlR_3 所示烷基铝和通式 $AlHR_2$ 所示烷基铝中的至少一种,其中,R为 C_1-C_6 的烷基。所述有机铝化合物优选选自三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、氢化二乙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丁基铝、三戊基铝和三己基铝中的至少一种。

[0025] 组分C选自含卤素的烃类化合物和含卤素的羧酸酯类化合物中的至少一种,优选选自枯基氯、对二枯基氯、5-叔丁基-1,3-二枯基氯、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、二氯丁烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丙烷、三氯丁烷、三氯戊烷、氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、氯乙酸丙酯、氯乙酸丁酯、二氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、二氯乙酸丙酯、二氯乙酸丁酯、三氯乙酸甲酯、三氯乙酸乙酯、三氯乙酸丙酯、三氯乙酸丁酯、三氯丙酸乙酯、三氯丙酸丙酯、三氯丙酸丁酯、三氯丁酸乙酯、三氯丁酸丙酯、三氯丁酸丁酯、氯代苯甲酸甲酯、氯代苯甲酸乙酯、二氯代苯甲酸甲酯、二氯代苯甲酸乙酯、三氯代苯甲酸甲酯、三氯代苯甲酸乙酯、四氯代苯甲酸甲酯和五氯代苯甲酸甲酯中的至少一种。

[0026] 组分D为 C_6-C_{10} 的羧酸,优选选自己酸、庚酸、辛酸、壬酸和癸酸中的至少一种。

[0027] 可选地,还包括组分E,选自共轭二烯烃或苯乙烯及其衍生物,优选选自丁二烯或苯乙烯。

[0028] 所述稀土金属催化剂中,各组分的摩尔比为 $A:B:C:D:E=1:4\sim 50:0.1\sim 60:0.1\sim 5.0:0\sim 4.9$,优选为 $A:B:C:D:E=1:10\sim 20:1\sim 40:0.2\sim 4.0:0\sim 4$,更优选为 $A:B:C:D:E=1:10\sim 20:2\sim 35:0.4\sim 3.0:0\sim 2$ 。

[0029] 所述稀土金属催化剂中,组分A与总单体摩尔比为 $1.0\times 10^{-5}\sim 2.5\times 10^{-2}:1$,优选为 $3.0\times 10^{-5}\sim 1.5\times 10^{-2}:1$,更优选为 $5.0\times 10^{-5}\sim 6.0\times 10^{-3}:1$ 。

[0030] 优选地,所述Ziegler-Natta型的过渡金属催化剂包括如下各组分:

[0031] 组分A为可溶性含镍化合物,优选选自乙酸镍、苯甲酸镍、辛酸镍、2-乙基己酸镍、壬酸镍、癸酸镍、新癸酸镍、环烷酸镍、硬脂酸镍、乙酰丙酮镍或四羧基镍。

[0032] 组分B为有机铝化合物,优选选自通式 AlR_3 所示烷基铝和通式 $AlHR_2$ 所示烷基铝中的至少一种,其中R为 C_1-C_6 的烷基。

[0033] 组分C为三氟化硼的配合物,其配体为含氧化合物,选自醇类化合物、醚类化合物、酮类化合物和酯类化合物中的两种。优选地,所述醇类化合物的结构通式为 R_1OH ,所述醚类化合物的结构通式为 $R_2O R_3$,所述酮类化合物的结构通式为 $R_4CO R_5$,所述酯类化合物的结构通式为 $R_6COO R_7$,其中, $R_1\sim R_7$ 相同或者不同,各自独立地为 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{20}$ 的环烷基、 $C_6\sim C_{20}$ 的芳基、 $C_7\sim C_{20}$ 的烷芳基或 $C_7\sim C_{20}$ 的芳烷基。

[0034] 进一步优选地,所述醇类化合物选自所述 R_1OH (醇类化合物)优选选自正丙醇、丙三醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、叔戊醇、甲基异丁基甲醇、己醇、庚醇、正辛醇、异辛醇、异壬醇、癸醇、苯酚、苯甲醇和环己醇中的一种或多种;

[0035] 所述 R_2OR_3 (醚类化合物) 优选选自二甲醚、乙醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚、二丙醚、二异丙醚、甲基正丁基醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、乙烯基丁醚、丁醚、戊醚、乙二醇二乙醚、乙二醇异丙醚、苯甲醚和二苯醚的一种或多种;

[0036] 所述 R_4COR_5 (酮类化合物) 优选选自丙酮、丁酮、3-甲基-2-丁酮、戊酮、己酮、庚酮、二丁基酮、甲基异丁基酮、2,4-二甲基-3-戊酮、辛酮、乙基辛基酮、戊二酮、环己酮、环戊酮、环庚酮、环己二酮、甲基苯基酮、丁基苯基酮、戊基苯基酮、苯基甲苯基酮和醌的一种或多种。

[0037] 所述 R_6COOR_7 (酯类化合物) 优选选自甲酸丙酯、甲酸丁酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丁酯、戊酸甲酯、己酸乙酯、乙二酸二乙酯、乙二酸二丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸戊酯、苯甲酸苯酯和邻苯二甲酸二甲酯的一种或多种。

[0038] 所述过渡金属催化剂中, 各组分摩尔比为 $B/A=1\sim 30$, $C/A=1\sim 50$; 优选为 $B/A=3\sim 22$, $C/A=1.5\sim 41$; 配体所选择的两种含氧化合物间的摩尔比为 $0.1\sim 25$, 优选为 $0.2\sim 18$ 。

[0039] 一定的催化剂用量对聚合反应是必要的, 随着催化剂用量增加, 聚合反应转化率提高, 聚合物的分子量下降。过多的催化剂用量也会导致增加生产成本。

[0040] 本发明提供的所述的链端含硅和羟基的官能化聚合物的制备方法, 可以在常压或中压 (10atm以下) 下进行, 适用于单聚合反应器装置或多聚合反应器装置的连续或间歇聚合方式。可采用本体聚合或溶液聚合, 溶液聚合所用的溶剂选自烷烃、环烷烃、芳烃和取代芳烃中的至少一种。采用溶液聚合时总单体在溶剂中的浓度为 $5\sim 300\text{g/L}$, 优选 $10\sim 250\text{g/L}$, 更优选 $20\sim 200\text{g/L}$ 。根据本发明所提供的制备方法, 其中, 所述共聚合反应的反应温度为 $-20^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$, 优选为 $10\sim 100^\circ\text{C}$, 更优选为 $40\sim 95^\circ\text{C}$; 反应时间为 $30\text{min}\sim 30\text{h}$, 优选为 $1\text{h}\sim 20\text{h}$, 更优选为 $1.5\text{h}\sim 15\text{h}$ 。当聚合反应温度低时, 可延长聚合时间; 当聚合反应温度高时, 可缩短聚合时间。

[0041] 本发明还提供一种采用如上所述制备方法制得的链端含硅和羟基的官能化聚合物。

[0042] 本发明还提供一种支化聚合物, 所述支化聚合物通过以下方法制得: 将所述链端含硅和羟基的官能化聚合物进行固化处理, 得到所述支化聚合物。

[0043] 根据本发明提供的支化聚合物, 将终止反应后的聚合物直接经过分离纯化得到所述链端含羟基官能化聚合物, 或者将终止反应后的聚合物进一步进行水解反应, 将官能端基转化后, 再经过分离纯化得到所述链端含硅和羟基的官能化聚合物。所述的这种链端含硅和羟基的官能化聚合物经固化处理, 可以进一步得到具有不同支化程度的支化聚合物。支化聚合物的支化程度采用支化因子 (g') 表示, 对于线形聚合物, $g'=1.0$; 对于支化聚合物, $g'<1.0$, g' 值越小, 聚合物的支化程度越高。所述支化聚合物的支化因子 (g') 为 $0.70\sim 0.99$ 。

[0044] 根据本发明提供的支化聚合物, 所述固化处理可以是将所述链端含硅和羟基的官能化聚合物溶液进行脱除溶剂处理, 所述的脱除溶剂处理采用本领域的常规手段即可实现。

[0045] 本发明的技术方案带来的有益效果在于: 通过本发明制备的链端含硅和羟基的官

能化聚合物,经固化处理后,通过部分羟基在链末端氢键作用下架起连接点,就可以制备出不同支化程度的支化聚合物;与普通的线形共轭二烯烃类聚合物相比,本发明制备的链端含硅和羟基的官能化聚合物,可改善加工性能,改善白炭黑在橡胶基体中的分散效果,减少团聚现象。

附图说明

[0046] 通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述,本发明的上述以及其它目的、特征和优势将变得更加明显。

[0047] 图1为本发明实施例3中SiO₂质量含量为0.32%的链端含硅和羟基的官能化聚丁二烯中加入质量含量为5%的SiO₂粒子(己烷溶液浓度为40g/L)的相差显微镜照片。

[0048] 图2为对比例1中SiO₂质量含量为5%的SiO₂与聚丁二烯共混物(己烷溶液浓度为40g/L)的相差显微镜照片。

具体实施方式

[0049] 下面将参照附图更详细地描述本发明的优选实施方式。虽然附图中显示了本发明的优选实施方式,然而应该理解,可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施方式所限制。

[0050] 本发明采用乌氏粘度计测定聚合物粘均分子量(M_n),溶剂为甲苯,温度为30℃,采用公式 $[\eta] = KM_n^a$ 计算,其中:对于聚丁二烯, $K = 3.05 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$, $a = 0.725$;对于丁苯橡胶, $K = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$, $a = 0.66$,参见Polymer Data Handbook,1999,Oxford University Press, Inc. P.984。支化因子(g')为同一聚合反应体系中与含硅的乙烯基化合物反应前后所得聚合物在甲苯中(聚合物浓度为1g/L)的特性粘度之比,测试温度为30℃。通过红外光谱表征聚合物的微观结构。

[0051] 实施例1

[0052] 在聚合过程中,所有操作均在氮气保护下进行。催化剂由2-乙基己酸钕(A)、三异丁基铝(B)、三氯甲烷(C)、2-乙基己酸(D)组成,各组分摩尔比为A:B:C:D=1:16:3:2。在反应器中,加入40mL丁二烯(Bd)/己烷溶液([Bd]=130g/L)和催化剂,使得A/Bd摩尔比为 $1.5 \times 10^{-4}:1$,50℃下聚合反应3.0小时,再加入与聚丁二烯质量比为6.7%的乙烯基三甲氧基硅烷,混合均匀后,50℃下再反应0.5小时,加入含1wt%防老剂1076的己烷溶液和水终止反应。若在终止后的聚合体系中加入5%的SiO₂粒子,可以得到均匀分散的体系,明显改善SiO₂粒子在聚合物体系中的分散效果。

[0053] 将聚合物溶液在100℃的水(PH=6.55)中进行水解反应,同时凝聚去除溶剂,时间为1小时。经洗涤挤压后,在40℃真空烘箱中干燥至恒重,制得链末端硅羟基官能化的聚丁二烯。聚合物链末端的羟基之间产生氢键相互作用,可形成星型支化聚合物,其顺-1,4结构含量为98.6%,粘均分子量(M_n)为 3.9×10^5 ,支化因子(g')为0.92。

[0054] 实施例2

[0055] 在聚合反应过程中,所有操作均在氮气保护下进行。催化剂由环烷酸镍(A)、三异丁基铝(B)、三氟化硼/戊酮/辛醇(C)组成,各组分摩尔比为B/A=6,C/A=10。在反应器中,加入80mL丁二烯/己烷溶液([Bd]=108g/L)和催化剂,使得A/Bd摩尔比为 $3 \times 10^{-4}:1$,50℃下

聚合反应1小时,再加入8.7mg含乙烯基的SiO₂粒子(双键含量为5mmol/kg SiO₂)搅拌均匀后,反应0.5小时,用含有水和含1wt%防老剂1076的己烷溶液终止聚合反应。将聚合体系物料在热水中凝聚,并脱除为反应单体及溶剂,得到聚合产物。分离后,聚合产物在40℃真空烘箱中干燥至恒重,得到SiO₂质量含量为0.12%的链末端含硅和羟基的官能化聚丁二烯。若在终止后的聚合体系中加入5%的SiO₂粒子,可以得到均匀分散的体系,明显改善SiO₂粒子在聚合物体系中的分散效果。

[0056] 聚合物链末端的羟基之间产生氢键相互作用,可形成星型支化聚合物,其M_n为5.2×10⁵,g'为0.97。

[0057] 实施例3

[0058] 制备方法及后处理方法同实施例2,不同之处在于, SiO₂(双键含量为5mmol/kg SiO₂)的加入量为25.9mg,得到SiO₂质量含量为0.32%的链末端含SiO₂和羟基的官能化聚丁二烯。若在终止后的聚合体系中加入5%的SiO₂粒子,可以得到均匀分散的体系,明显改善SiO₂粒子在聚合物体系中的分散效果(图1)。聚合物链末端的羟基之间产生氢键相互作用,可形成星型支化聚合物,其M_n为4.0×10⁵,g'为0.80。

[0059] 实施例4

[0060] 制备方法及后处理方法同实施例2,不同之处在于, SiO₂(双键含量为5mmol/kg SiO₂)的加入量为87mg,得到SiO₂质量含量为1.0%的链末端含SiO₂和羟基的官能化聚丁二烯。若在终止后的聚合体系中加入5%的SiO₂粒子,可以得到均匀分散的体系,明显改善SiO₂粒子在聚合物体系中的分散效果。聚合物链末端的羟基之间产生氢键相互作用,可形成星型支化聚合物,其M_n为3.7×10⁵,g'为0.76。

[0061] 实施例5

[0062] 在聚合反应过程中,所有操作均在氮气保护下进行。在反应器中,加入46mL丁二烯/正己烷溶液([Bd]=132g/L溶液)、2.7mL苯乙烯,加入引发剂丁基锂([LiBu]=0.44mol/L,使得丁基锂与单体(丁二烯与苯乙烯)摩尔比(Li/M)为1.1×10⁻³:1,50℃下聚合反应3.0小时。再加入与单体质量比为4.1:100的乙烯基三甲氧基硅烷,混合均匀后,继续反应1h。聚合物溶液的水解反应及后处理方法同实施例1。制得链末端硅羟基官能化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物。聚合物链末端的羟基产生氢键相互作用,可形成星型支化聚合物,其M_n为1.9×10⁴,g'为0.97。

[0063] 对比例1

[0064] 催化剂、聚合及后处理过程同实施例2,不同的是终止反应后,加入435mgSiO₂粒子至聚合物溶液中,得到SiO₂质量含量为5%的线性聚丁二烯/SiO₂共混物,其粘均分子量(M_n)为5.4×10⁵。

[0065] SiO₂粒子难以分散均匀,出现比较明显的部分团聚现象(图2)。

[0066] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

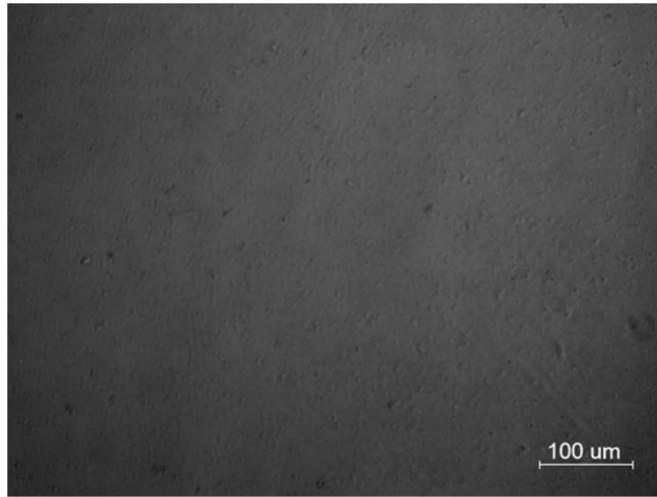


图1

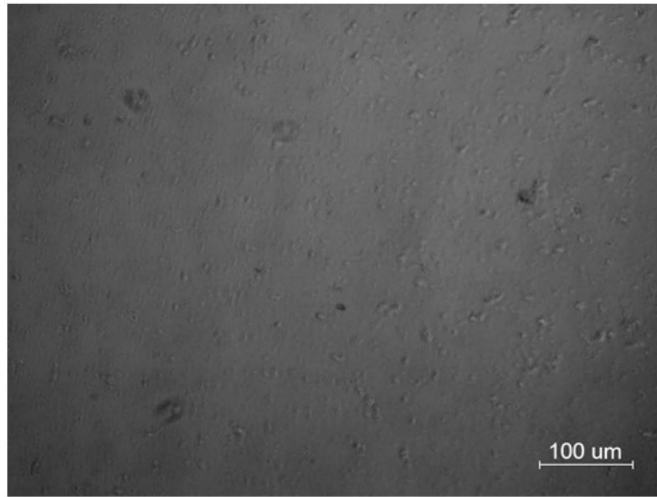


图2