

新型封端剂的合成、表征及应用研究

廖明义¹, 吴晨静¹, 王妮妮^{1,2}, 李传清², 徐 林², 李洪泊², 梁爱氏²

(1. 大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026; 2. 中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500)

摘要:设计合成含胺类和烷氧基硅烷类官能基团的 3 种新型胺类封端剂, 分别为 N-苯亚甲基-3-三乙氧基硅烷基-1-丙胺 (Imine-TEOS)、N-对二甲氨基苯亚甲基-3-三乙氧基硅烷基-1-丙胺 (Imine-DTEOS) 和 N-苯亚甲基-3-三(甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷基-1-丙胺 (Imine-GLYME), 将其应用于阴离子聚合物的封端反应合成末端官能化聚苯乙烯 (PS) 和聚丁二烯 (PB), 并对其结构进行表征。结果表明:封端剂能与聚苯乙烯基锂进行等物质的量封端反应, 成功实现封端反应制备官能化 PS 和 PB, 封端剂不会引发副反应。

关键词:封端剂; 合成; 阴离子聚合; 末端官能化

中图分类号: TQ330.3; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2015)04-0217-07

采用橡胶分子链末端官能化改性技术, 在橡胶分子链末端引入极性基团, 既可明显降低大分子链端运动滞后而产生的能量损失, 又可提高与炭黑/白炭黑间的相容性, 促进炭黑分散, 进一步降低橡胶分子与炭黑间产生的滞后而带来的能量损失, 从而减少橡胶的滞后损失, 降低轮胎的滚动阻力。端基官能化改性成为降低溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 滚动阻力最有效的方法之一, 引起国内外的广泛重视和研究。

目前, 采用官能化亲电试剂 (封端剂) 与活性聚合物链端反应是制备端基官能化聚合物广泛应用的方法, 在聚合物链末端引入各种官能团, 直接制备 ω -端基官能化聚合物。因此, 封端剂的设计合成已成为制备端基官能化聚合物的关键技术之一^[1-2]。其中亚胺类化合物, 即常称的西夫碱 (Schiff) 能与橡胶端基锂活性基团发生反应, 具有原料合成简单、封端反应速率和效率高、无副反应、产物性能好等特点, 成为橡胶端基官能化改性最值得关注的技术之一。西夫碱封端 SSBR 的滚动阻力明显降低, 物理性能和抗湿滑性能保持稳定。常用的均为芳香类西夫碱, 如 N-苯亚甲基胺 (N-benzylidenemethylamine)、N, N'-二甲苯基甲醛缩苯胺和苯甲醛缩苯胺等。日本瑞翁公司和普

利司通公司较早开展了西夫碱封端橡胶的研究。

目前封端剂的设计合成已从单一官能团向多种官能团方向发展, 即在同一封端剂分子中同时含有胺基、硅烷基、羟基等多种官能基团, 以满足不同的性能要求^[3]。本工作通过设计合成含胺类和烷氧基硅烷类官能基团的 3 种新型胺类封端剂, 将其应用于阴离子聚合物的封端反应合成末端官能化聚苯乙烯 (PS) 和聚丁二烯 (PB), 并对其结构进行表征。

1 实验

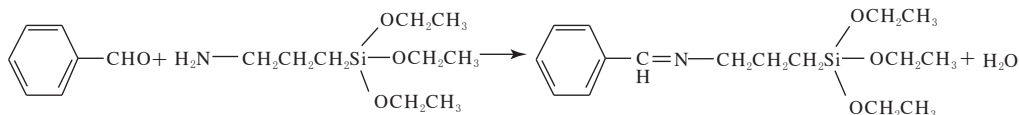
1.1 封端剂的合成

以无水甲苯为溶剂, 将等物质的量的硅烷和苯甲醛加入三口烧瓶中, 反应若干小时, 反应结束后, 过滤, 滤液用旋转蒸发仪除去溶剂甲苯, 得到金黄色油状物即为合成产物, 密封后充入氩气保护, 保存在冰箱中备用。

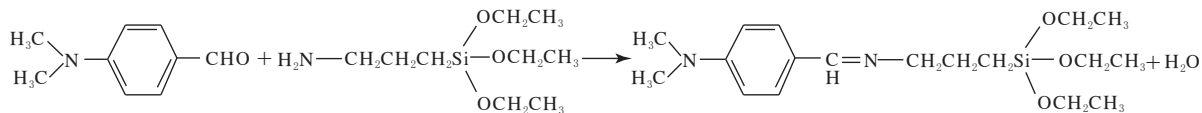
N-苯亚甲基-3-三乙氧基硅烷基-1-丙胺 (Imine-TEOS)、N-对二甲氨基苯亚甲基-3-三乙氧基硅烷基-1-丙胺 (Imine-DTEOS) 和 N-苯亚甲基-3-三(甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷基-1-丙胺 (Imine-GLYME) 的反应方程式如图 1 所示。

1.2 末端官能化聚合物的合成

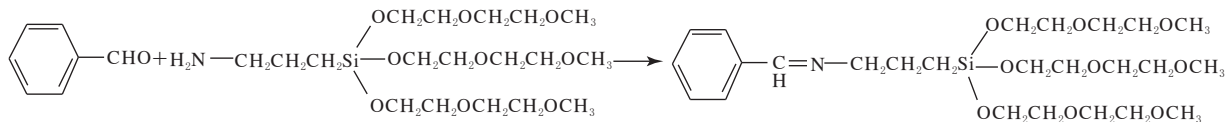
以 100 mL 安瓿瓶为聚合瓶, 在氩气保护下加入定量溶剂环己烷和单体, 再加入计量的四氢



(a) Imine-TEOS



(b) Imine-DTEOS



(c) Imine-GLYME

图 1 Imine-TEOS, Imine-DTEOS 和 Imine-GLYME 的反应方程式

呋喃(THF)(对于 PS 和 PB, THF/锂物质的量比分别为 1 和 30), 加入正丁基锂破杂, 然后再加入正丁基锂引发聚合, 在 50 °C 下反应 2 h, 加入封端剂, 封端反应结束后加入终止剂, 经无水乙醇凝聚后, 真空烘箱抽至恒质量。

1.3 性能测试

(1) 红外光谱(FIR)分析。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Frontier 型 FTIR 仪进行测试, 以 THF 为溶剂。

(2) 核磁共振(^1H -NMR)分析。采用 NMR 仪进行测试, 以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 三甲基硅基团(TMS)为内标物, 工作频率为 400.13 MHz。

(3) 相对分子质量及分布。采用液相凝胶渗透色谱(GPC)仪在室温下进行测试, 以 THF 为淋洗液。

2 结果与讨论

2.1 封端剂的表征

2.1.1 Imine-TEOS

Imine-TEOS 的 FTIR 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 处为 Imine-TEOS 的 $-\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, Imine-TEOS 其他基团的特征吸收峰与所合成的产物相符。

Imine-TEOS 的 ^1H -NMR 谱和化学结构式如图 3 所示, 其各峰归属如表 1 所示。

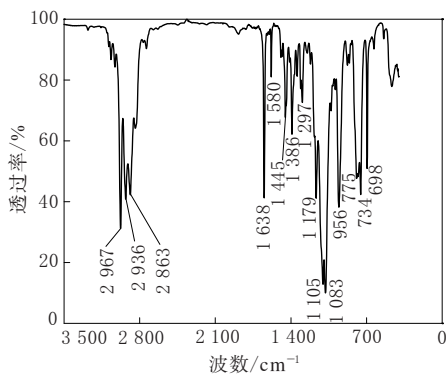


图 2 Imine-TEOS 的 FTIR 谱

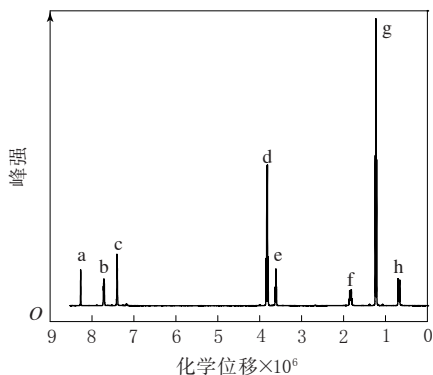
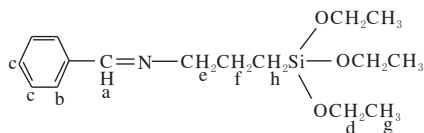
(a) ^1H -NMR 谱图 3 Imine-TEOS 的 ^1H -NMR 谱和化学结构式

表 1 Imine-TEOS 的¹H-NMR 谱各峰归属

编 号	化学位移×10 ⁶	氢的归属	氢的个数
a	8.27	—CH=N—	1
b,c	7.71,7.40	苯环上 H	5
d	3.82	—CH ₂ —O—	6
e	3.62	=N—CH ₂ —	2
f	1.84	—CH ₂ —	2
g	1.23	—CH ₃	9
h	0.68	—CH ₂ —Si—	2

从图3和表1可以看出,该化合物的化学位移、裂峰数及峰面积比均符合设计化合物的分子结构式,因此可确定反应产物为封端剂 Imine-TEOS。

2.1.2 Imine-DTEOS

Imine-DTEOS 的 FTIR 谱如图 4 所示。从图 4 可以看出,1 622 cm⁻¹处为 Imine-DTEOS 的 —C=N 伸缩振动峰,Imine-DTEOS 其他基团的特征吸收峰与所合成的产物相符。

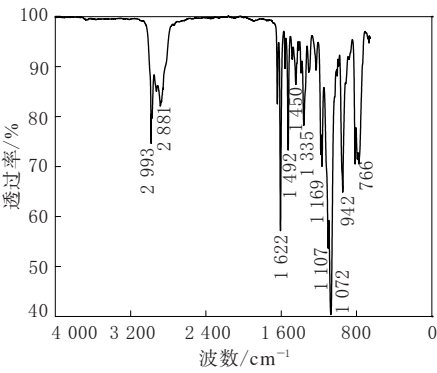


图 4 Imine-DTEOS 的 FTIR 谱

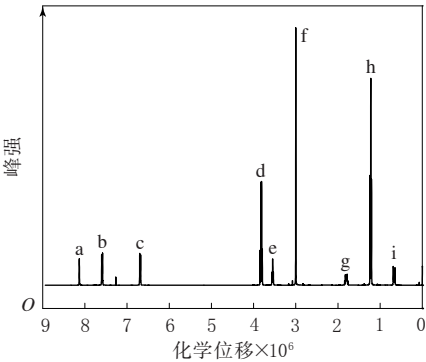
Imine-DTEOS 的¹H-NMR 谱和化学结构式如图 5 所示,各峰归属如表 2 所示。

从图 5 和表 2 可以看出,该化合物的化学位移、裂峰数及峰面积比都符合 Imine-DTEOS 的分子结构式,因此可以确定反应产物为封端剂 Imine-DTEOS。

2.1.3 Imine-GLYME

Imine-GLYME 的¹H-NMR 谱和化学结构式如图 6 所示,各峰归属如表 3 所示。

从图 6 和表 3 可以看出,该化合物的化学位移、裂峰数及峰面积比都符合 Imine-GLYME 的分子结构式,因此可以确定反应产物为封端剂 Imine-GLYME。



(a)¹H-NMR 谱

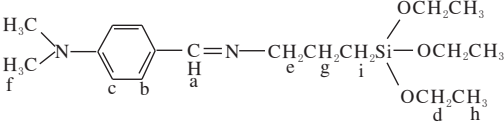


图 5 Imine-DTEOS 的¹H-NMR 谱和化学结构式

表 2 Imine-DTEOS 的¹H-NMR 谱各峰归属

编 号	化学位移×10 ⁶	氢的归属	氢的个数
a	8.13	—CH=N—	1
b	7.75	苯环上 H	2
c	6.69	苯环上 H	2
d	3.80	—CH ₂ —O—	6
e	3.70	=N—CH ₂ —	2
f	3.00	—N—(CH ₃) ₂	6
g	1.80	—CH ₂ —	2
h	1.22	—CH ₃	9
i	0.67	—Si—CH ₂ —	2

2.2 官能化 PS 的表征

2.2.1 Imine-TEOS 封端 PS(PS-TEOS)

PS-TEOS 的¹H-NMR 谱和化学结构式如图 7 所示。

从图 7 可以看出,化学位移 6.30×10⁻⁶~7.25×10⁻⁶处的峰为苯环上的氢,化学位移1.0×10⁻⁶~2.5×10⁻⁶处的峰对应 PS 主链结构上的亚甲基 —CH₂ 及次亚甲基 —CH, 封端剂上 O—CH₂—CH₃ 中甲基的化学位移在 1.23×10⁻⁶左右处,也重叠在 1.0×10⁻⁶~2.5×10⁻⁶范围内。由于与 N 原子相连的 H 含量较小,在¹H-NMR 谱中无法识别,但出现在 3.72×10⁻⁶处的峰为封端剂上 O—CH₂—CH₃ 的亚甲基 —CH₂ 的四重峰,同时在谱图中并没有出现封端剂化学位移峰。这说明样品中无未反应完全的封端剂残留,因此根据3.72×10⁻⁶对应的四重峰

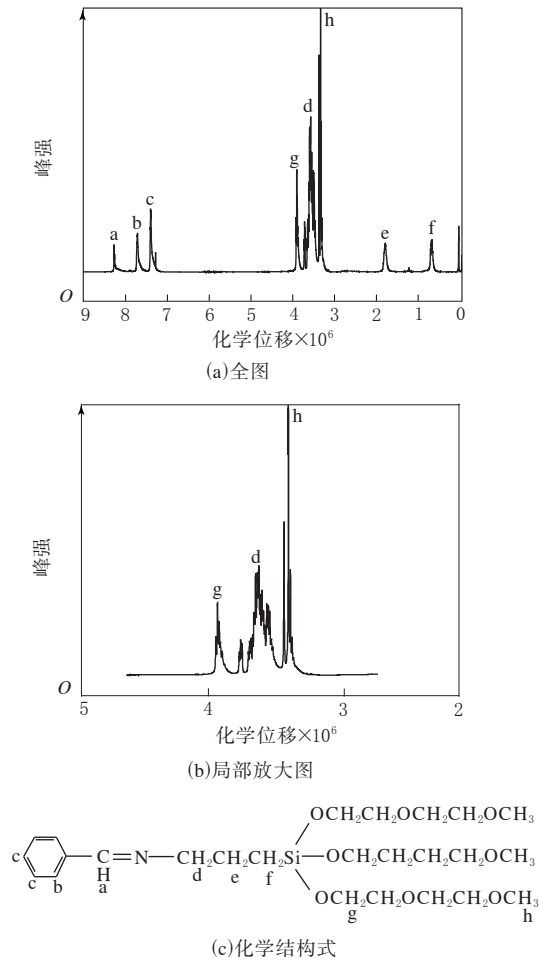


图 6 Imine-GLYME 的¹H-NMR 谱和化学结构式

表 3 Imine-GLYME 的 ¹ H-NMR 谱各峰归属				
编 号	化学位移×10 ⁶	氢的归属	氢的个数	
a	8.27	—CH=N—	1	
b,c	7.71,7.40	苯环上 H	5	
d	3.69	=N—CH ₂ —	2	
e	3.62	—CH ₂ —	2	
f	0.75	—CH ₂ —Si—	2	
g	3.25~3.90	—CH ₂ —O—	24	
h	3.25~3.90	—OCH ₃	9	

证明 Imine-TEOS 封端 PS 链末端反应成功实现。

图 8 和 9 所示分别为 PS 和 PS-TEOS 的 GPC 谱。从图 8 和 9 可以看出,PS 的相对分子质量分布为 1.07,PS-TEOS 的相对分子质量分布为 1.12。这是因为末端氨基和烷氧基与色谱柱发生作用,导致聚合物在柱中停留时间延长,使表观相对分子质量分布变宽。这说明发生了封端反应。封端前后的峰形未发生明显变化,说明加

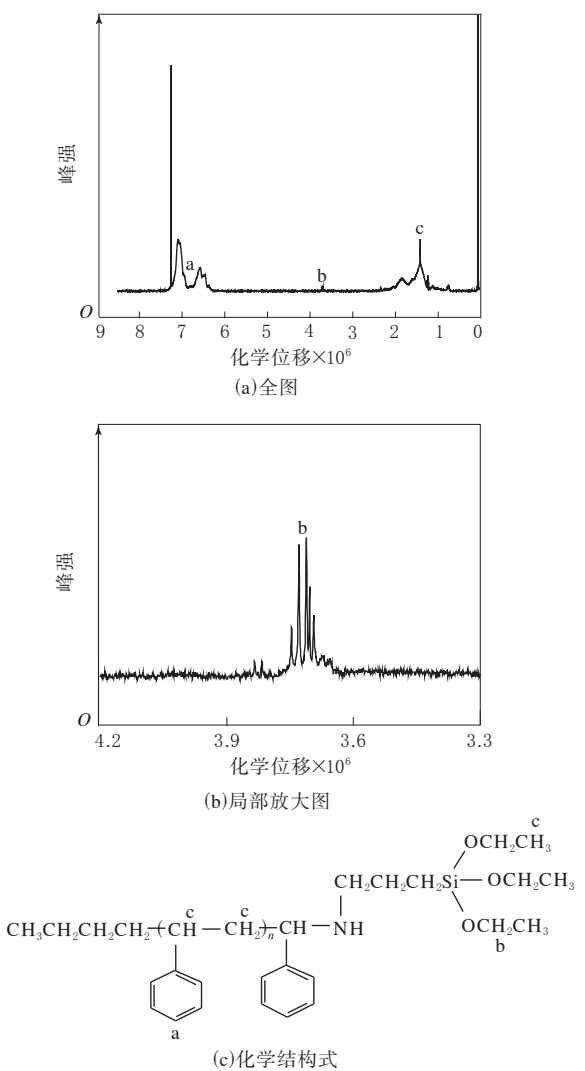


图 7 PS-TEOS 的¹H-NMR 谱和化学结构式

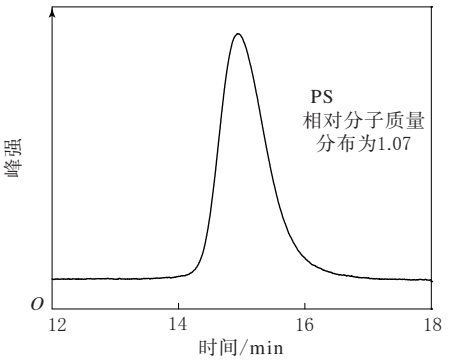


图 8 PS 的 GPC 谱

入 Imine-TEOS 不会引发偶联等副反应。

2.2.2 Imine-DTEOS 封端 PS(PS-DTEOS)

PS-DTEOS 的¹H-NMR 谱和化学结构式如图 10 所示。

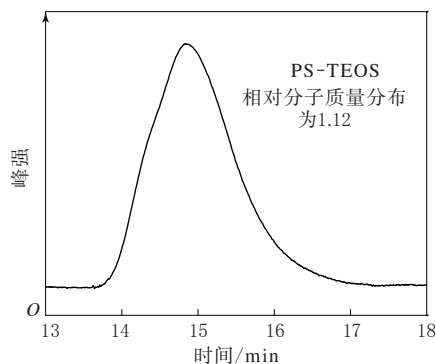
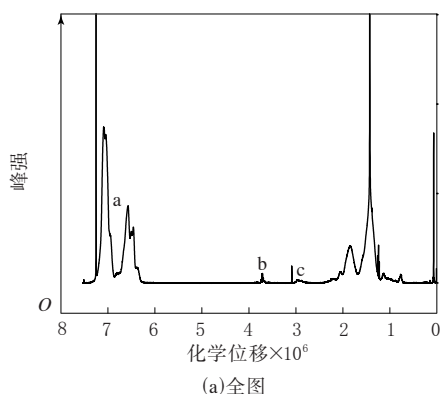
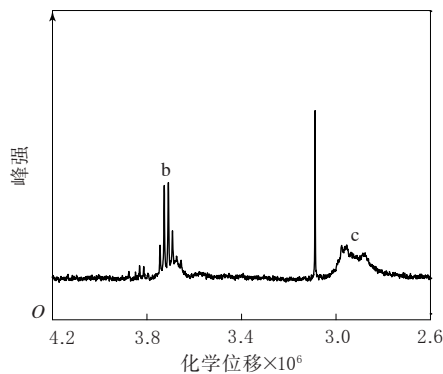


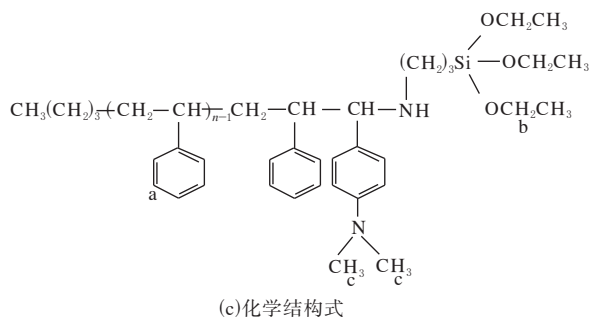
图9 PS-TEOS的GPC谱



(a)全图



(b)局部放大图

图10 PS-DTEOS的¹H-NMR谱和化学结构式

从图10可以看出, Imine-DTEOS封端PS之后, 由于封端剂 Imine-DTEOS 分子结构中的

C=N 变成 C—N, 使得 Imine-DTEOS 中苯环对位取代的两个 —CH₃ 的化学位移稍向高场移动, 由 3.1×10^{-6} (c) 处移至 $2.9 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ 之间。这证明 Imine-DTEOS 封端 PS 链末端反应成功实现。同时, 在 3.72×10^{-6} (b) 左右也出现了多重峰, 其为封端剂上 O—CH₂—CH₃ 基团中的亚甲基 —CH₂, 且 b 与 c 的峰面积之比为 1 : 1.12, 与理论上的比值 1 : 1 接近, 进一步证明 PS 链末端封端上了 Imine-DTEOS 分子。

图11所示为 PS-DTEOS 的 GPC 谱。

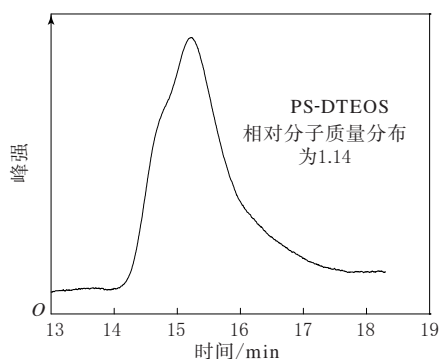


图11 PS-DTEOS的GPC谱

从图8和11可以看出, Imine-DTEOS 封端PS会使其相对分子质量分布加宽, 与 Imine-TEOS 封端 PS 的效果相同, 引入分子链末端的官能化基团均会使其表观相对分子质量分布加宽, 但却不会引发偶联等副反应。

2.3 官能化 PB 的表征

2.3.1 Imine-TEOS 封端 PB(PB-TEOS)

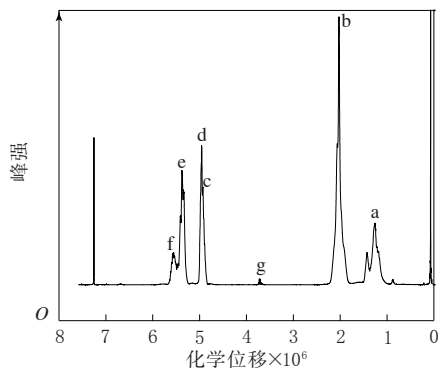
PB-TEOS 的¹H-NMR 谱如图12所示。

从图12可以看出, 在 3.72×10^{-6} 处出现了四重峰, 对应为 Imine-TEOS 分子结构中 O—CH₂—CH₃ 基团中的亚甲基 —CH₂, 同时在谱中并没有出现封端剂化学位移峰, 证明样品中没有未反应完全的封端剂残留, 这说明在 PB 链末端封端上了 Imine-TEOS 分子。

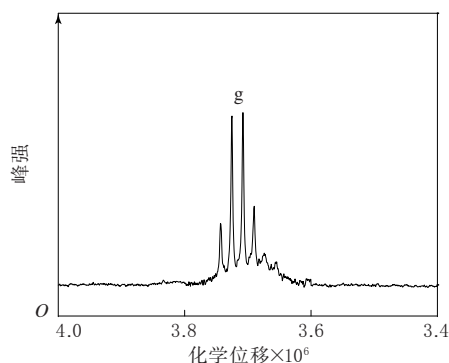
2.3.2 Imine-DTEOS 封端 PB(PB-DTEOS)

PB-DTEOS 的¹H-NMR 谱如图13所示。

从图13可以看出, 在 2.94×10^{-6} (h) 处为 Imine-DTEOS 分子结构中苯环对位取代的两个 —CH₃, 同时 3.72×10^{-6} 处的四重裂分峰对应为 Imine-DTEOS 分子结构中 O—CH₂—CH₃ 基



(a) 全图



(b) 局部放大图

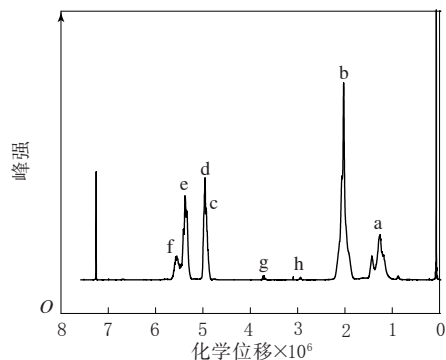
图 12 PB-TEOS 的¹H-NMR 谱

团中的亚甲基 $-\text{CH}_2-$, 证明实现了 Imine-DT-EOS 封端 PB 链末端反应。

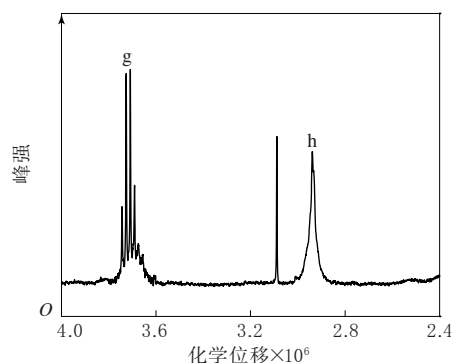
3 结论

(1) 设计合成了 3 种新型胺类封端剂 Imine-TEOS, Imine-DTEOS 和 Imine-GLYME, 并采用 FTIR 和¹H-NMR 进行表征验证。

(2) 将合成的封端剂应用于 PS 和 PB 的封端反应, 采用¹H-NMR 和 GPC 分别表征了封端聚合物的微观结构、相对分子质量及分布, 证明得到末端官能化 PS 和 PB, 且封端剂不会引发偶联等副反应。



(a) 全图



(b) 局部放大图

图 13 PB-DTEOS 的¹H-NMR 谱

参考文献:

- [1] Quirk R P, Han K O, Lee Youngjoon. Anionic Synthesis of ω -Dimethylamino-functionalized Polymers by Functionalization of Polymeric Organolithiums with 3-Dimethylaminopropyl Chloride[J]. Polymer International, 1999, 48: 99-108.
- [2] Quirk R P, Lee Youngjoon. Quantitative Amine Functionalization of Polymeric Organolithium Compounds with 3-Dimethylaminopropyl Chloride in the Presence of Lithium Chloride[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38: 145-151.
- [3] Rachita M J, Kulig J J, Woloszynek R A. Terminating Compounds, Polymers, and Their Uses in Rubber Compositions and Tires[P]. USA: 2010/0130664A1, 2010.

2014 年国际橡胶会议(北京)论文

Synthesis, Characterization and Application of the Novel Terminating Agents

LIAO Ming-yi¹, WU Chen-jing¹, WANG Ni-ni^{1,2}, LI Chuan-qing², XU Lin², LI Hong-bo², LIANG Ai-min²

(1. Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: Three types of novel terminating agents with the amine and the alkoxysilane functional groups were synthesized: N-benzylidene 3-triethoxysilyl 1-propanamine (Imine TEOS), N-dimethyl-

amino benzylidene 3-triethoxysilyl 1-propanamine (Imine DTEOS), and N-benzylidene 3-tris (methoxyethoxyethoxysilyl) 1-propanamine (Imine GLYME). The end-functionalized polystyrene (PS) and polybutadiene (PB) were prepared with those terminating agents by living anionic polymerization technique, and their structure were characterized. The experimental results showed that, the well defined end-functionalized PS and PB were successfully prepared by equal molar reaction of poly(styryl) lithium or poly(butadienyl) lithium with terminating agents without any side reactions.

Key words: terminating agent; synthesis; anionic polymerization; end-functionalized

普利司通新增 8 款胎面花纹至

Dayton 轮胎系列

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015 年 1 月 13 日报道:

普利司通美洲轮胎业务有限责任公司的分公司普利司通商业解决方案公司,推出新的 Dayton 商业载重系列轮胎,包含 8 款新的 Dayton 花纹轮胎(见图 1),使得产品覆盖范围与之前的阵容相比加倍。与产品一起面世的还有新的 Dayton 网站和广告语“Tires for Truckers”。



图 1 8 款新胎面花纹 Dayton 商业载重轮胎

“新一代 Dayton 阵容的推出,更有利于我们以不可思议的价格提供全系列优质产品,”公司载重和公共汽车轮胎行销主管 Matt Loos 称,“卡车司机身兼数职,需要在最短时间内到达目的地,对于卡车司机而言,Dayton 轮胎既负担得起又可靠。”

该系列产品尺寸和层级广,其中 3 款通过 SmartWay 认证,行销美国和加拿大,据公司称其受业内最大销售网络支持。

新 Dayton 阵容包括以下 8 款轮胎。

* D510S 全轮位公路轮胎,推荐用于转向轮位。该轮胎通过美国环境保护署(EPA) SmartWay 认证,美国加州空气资源管理委员会(CARB)认可。规格有 11R22.5(G 和 H 负荷等级),295/75R22.5,11R24.5 和 285/75R24.5。推荐用于长途运输,整卡或零担货运均可。

* D610D 公路驱动轮胎。该轮胎通过 EPA SmartWay 认证,CARB 认可。规格有 11R22.5(G 和 H 负荷等级),295/75R22.5,11R24.5(G 和 H 负荷等级)和 285/75R24.5。推荐用于长途运输,整卡或零担货运均可。

* D410T 公路挂车轮胎。该轮胎通过 EPA SmartWay 认证,CARB 认可。规格有 11R22.5,295/75R22.5,11R24.5,285/75R24.5 和 255/70R22.5。推荐用于长途和区域运输,整卡或零担货运均可,并可进行派发、收集和交付作业。

* D520S 全轮位公路轮胎,推荐用于转向轮位。该轮胎规格有 11R22.5(G 和 H 负荷等级),295/75R22.5,11R24.5(G 和 H 负荷等级),285/75R24.5,12R22.5,215/75R17.5,235/75R17.5,225/70R19.5,245/70R19.5,265/70R19.5 和 255/70R22.5。推荐用于区域运输,整卡或零担货运均可,并可进行派发、收集和交付作业。

* D620D 公路驱动轮胎。该轮胎规格有 11R22.5(G 和 H 负荷等级),295/75R22.5,11R24.5(G 和 H 负荷等级)和 285/75R24.5。推荐用于区域运输,整卡或零担货运均可,并可进行派发、收集和交付作业。

* D630D 公路驱动轮胎。该轮胎规格有 225/70R19.5 和 245/70R19.5。推荐用于区域运输,进行派发、收集和交付作业。

* D630M 全轮位公路/越野轮胎。该轮胎规格有 11R22.5,11R24.5 和 315/80R22.5。推荐用于严苛环境。

* D640M 全轮位公路/越野轮胎。该轮胎规格有 385/65R22.5 和 425/65R22.5。推荐用于严苛环境。

(马 晓摘译 许炳才校)