

官能化橡胶的合成及应用研究进展

董凯旋, 贺爱华*

(山东省烯烃催化与聚合重点实验室 橡塑材料与工程教育部重点实验室
高分子科学与工程学院 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要:橡胶制品如轮胎、密封圈、传送带等,是由橡胶材料和大量填料组成的复杂的复合材料体系。橡胶的链结构对制品的性能影响较大。官能化橡胶可赋予橡胶复合材料更高的聚合物-填料相互作用、更低的滞后、优异的填料分散性、更低的滚动阻力、优异的耐磨性及疲劳性能等。本文主要对几种通用合成橡胶,如溶聚丁苯橡胶(SSBR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)等的官能化方法、链结构及性能进行了综述,展望了通用橡胶高性能化的方向及应用前景。

关键词:官能化; 丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 聚异戊二烯橡胶

21 世纪以来,由于陆路运输和人们交通出行需求的增加,汽车行业迅猛发展。到 2021 年 4 月,全国汽车保有量达到 1.8 亿辆以上。轮胎作为汽车重要的组成部分,需求量不断增加,2019 年,中国工厂轮胎总产量达到 5.43 亿条^[1]。随着石油资源的消耗以及人们对环境问题的关注,汽车的节能减排成为行业焦点。研究发现,车辆在行驶过程中,克服轮胎滚动阻力所需能耗可达总能耗的 30%,燃油消耗及不完全燃烧产生的二氧化碳及含硫化合物、轮胎磨损碎屑与排放、易挥发的有机物质(VOC)是轮胎带来环境污染问题与能源问题的根源^[2~4]。轮胎的抗湿滑性能对驾乘人员的安全至关重要,而轮胎的使用寿命更是决定了资源利用的最大化。因此开发具有低滚动阻力、高耐磨性、高抗湿滑性和高疲劳寿命的高性能“绿色轮胎材料”成为了研究的主要目标与方向^[5]。炭黑(CB)、白炭黑(SiO_2)等填料作为橡胶常用的补强剂,其表面具有大量极性基团,因此,在非极性橡胶基体中,填料-填料相互作用强,填料颗粒容易团聚,填料在橡胶基体中分散性差,从而影响橡胶制品的性能^[6~8]。与传统橡胶相比,官能化橡胶在聚合物链中或链端引入极性基团,可以增强聚合物-填料的相互作用、改善填料分散性,从而降低胶料的滞后、降低制品的滚动阻力、改善磨耗及疲劳性能等。

本文对近年来不同合成橡胶的官能化方法、橡胶链结构及材料性能进行综述,同时对未来官能化橡胶的发展进行了展望。

1 溶聚丁苯橡胶(SSBR)的官能化及性能

上世纪六十年代,美国飞利浦公司与火石轮胎与橡胶公司采用锂系催化剂催化丁二烯与苯乙烯阴离子共聚合实现了溶聚丁苯橡胶(SSBR)的工业化生产^[9,10]。上世纪八十年代,SSBR 的分子链得以重新设计,其综合性能得到全面提高^[11,12]。近年来,国内外研究人员在合成 SSBR 的过程中,通过官能化试剂对其链中或链端进行官能化,得到官能化 SSBR,其加工和物理机械性能得到全面改善,特别是抗湿滑性能、耐磨性能以及滚动阻力更加均衡^[13~15],米其林、固特异等国际知名轮胎厂商也对官能化 SSBR 合成和性能进行了研究^[16,17]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.07.003

收稿:2021-05-07;修回:2021-08-11;

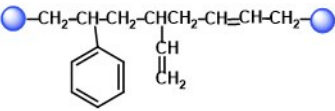
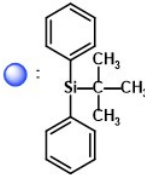
基金项目:山东省重大科技创新项目(2021CXGC010901)及泰山学者工程资助;

作者简介:董凯旋,男,硕士,主要从事橡胶的合成及加工应用研究;

* 通讯联系人:贺爱华,女,博士生导师,主要从事可控定向聚合制备橡塑新材料的基础与应用研究。E-mail:aihuahe@iccas.ac.cn;ahhe@qust.edu.cn.

利用官能化引发剂、封端剂等方法可制备链端官能化的 SSBR,链端基团包括硅烷、硅氧烷、锡等(表 1)。1990 年 Tsutsumi 等制备了锡封端的 SSBR(Sn-SSBR)^[18],Xu 等^[19]发现 Sn-SSBR 复合材料的填料分散性、滚阻、耐磨性等均得到改善。赵素合等^[20,21]以叔丁基二苯基氯硅烷(TBCSi)和三甲氧基氯硅烷(CPTMO)作为封端剂分别制备了硅烷和硅氧烷封端的 SSBR,封端效率达到 70%以上(表 1,图 1)。由于 SSBR 端基的官能基团可以与 SiO₂ 表面羟基基团产生缩合反应(图 1 (3)),硫化胶的填料(CB、SiO₂ 等)分散性更好,滚动阻力更低。

表 1 端基官能化 SSBR 结构及性能^[18, 20, 21]

链结构	官能基团	引发剂/催化剂	官能化效率
		含锡有机锂引发剂(SnLi) ^[18]	—
		有机锂引发剂 ^[20]	A-SSBR-1 75% A-SSBR-2 71%
		有机锂引发剂 ^[21]	T-SSBR 71%

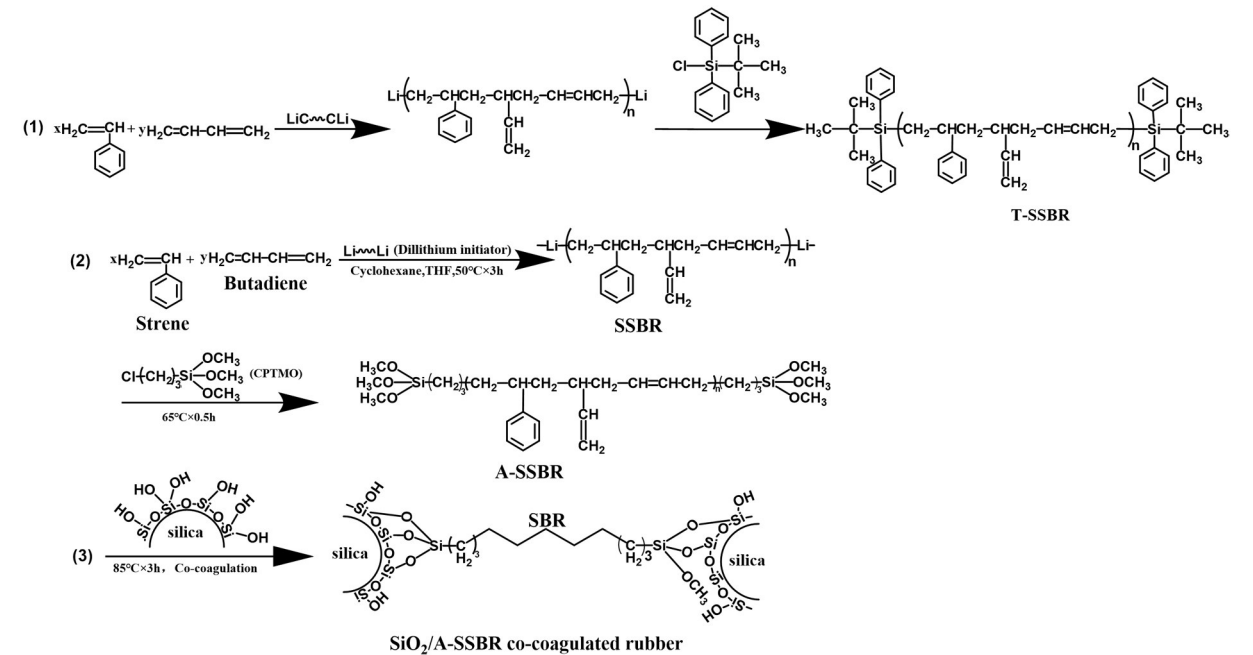


图 1 端基官能化 SSBR 合成路线以及其与 SiO₂ 表面基团作用机理^[20,21]

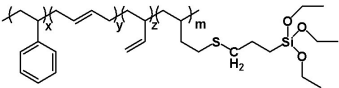
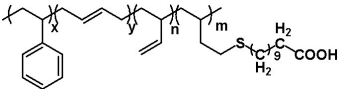
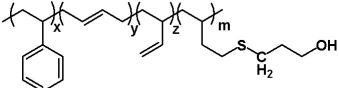
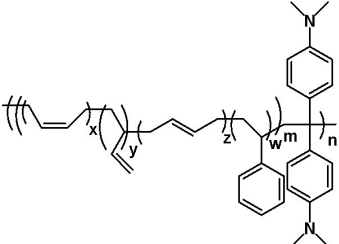
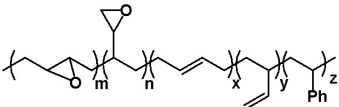
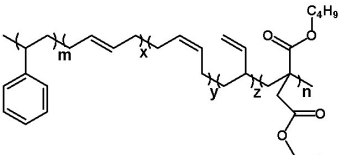
Figure 1 Synthetic route, chain structure, and mechanism of interaction between end-group siloxane and surface hydroxyl group of SiO₂ by functionalized SSBR, Sn-SSBR wear-resisting property^[20,21]

由于链端官能化引入的极性基团数量有限,而将官能团引入橡胶分子链中可以引入更多的极性基团,通过共聚合等方法制备链中官能化 SSBR(表 2)。

Han 等^[15]以 3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)、11-巯基十一烷酸(MUA)、3-丙硫醇(MPL),通过点击化学的方式制备的官能化 SSBR,其硫化胶的抗湿滑性提高 110%以上。Li 等通过二苯基乙烯(DPE)衍生物作为共聚单体,通过阴离子聚合在 SSBR 分子链中或链端引入胺基^[22]、硅氢基^[25]等基团(表 2)。

表 2 链中官能化 SSBR 结构及性能^[15, 22~24]

Table 2 Structure and properties of chain-functionalized SSBR^[15, 22~24]

名称	链结构	官能化方法
SSBR- <i>g</i> -MPTES ^[15]		
SSBR- <i>g</i> -MUA ^[15]		硫醇-双键 点击化学
SSBR- <i>g</i> -MPL ^[15]		
Bd-St-BDADPE ^[22]		阴离子共聚
ESSBR ^[23]	 epoxidized-SSBR	环氧化法
D-ESBR ^[24]		氧化还原引发共聚

其中含有 1.1mol% 胺基单元的苯乙烯-丁二烯-1,1-双(4-二甲氨基苯基)乙烯三元共聚物(Bd-St-BDADPE)硫化胶的拉伸强度达到 12.5MPa,拉断伸长率达到 916.1%^[22]。叶欣等^[23]通过环氧化法制备的环氧化 SSBR(ESSBR),其改性的 SSBR/BR/SiO₂ 硫化胶抗湿滑性得到改善。王润国团队^[24]通过氧化还原法引发衣康酸脂(DBI)、丁二烯、苯乙烯共聚制得酯官能化丁苯橡胶(D-ESBR),含 D-ESBR(5% DBI)/SiO₂ 具有较低的滚动阻力。

张立群等^[26,27]以羟基封端的 SSBR 或 BR 作为柔性链、1,5-萘二异氰酸酯、4,4-二苯甲烷二异氰酸酯作为刚性链合成了聚氨酯超级弹性体,该弹性体材料通过大分子自组装与微相分离形成了由刚性链组成的纳米颗粒,并均匀分散于 SSBR 基体中,纳米颗粒与 SSBR 之间通过共价键连接(图 2)。该超级弹性体材料具有优异的耐磨性、低滚动阻力和抗湿滑性,是开发绿色、低能耗、环保轮胎的新一代材料。

2 聚异戊二烯的官能化及性能

聚异戊二烯包含两种结构:顺式-1,4-聚异戊二烯(IR)和反式-1,4-聚异戊二烯(TPI),IR 橡胶为无定形态弹性体,主要应用于橡胶制品,TPI 为半结晶塑料,可应用于医用材料、形状记忆材料、高尔夫球和轮胎制品等各种领域^[28~30]。目前文献报道采用共聚合法、链转移法、开环易位聚合法、聚合物化学改性法等进行聚异戊二烯的官能化,得到链端及链中官能化聚异戊二烯(表 3)^[31~40]。

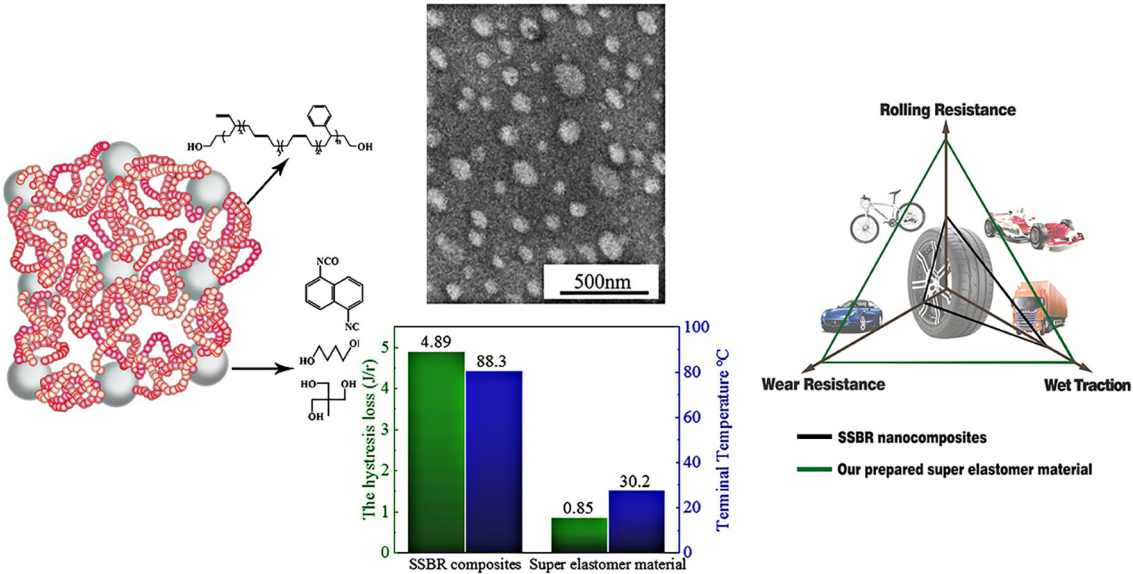


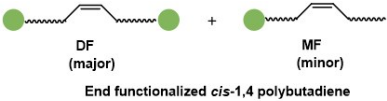
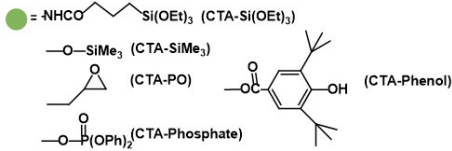
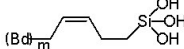
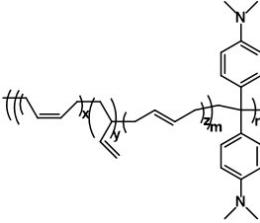
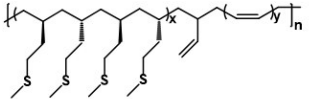
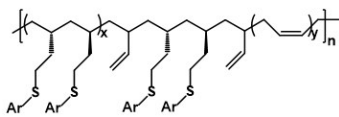
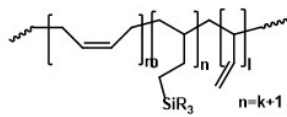
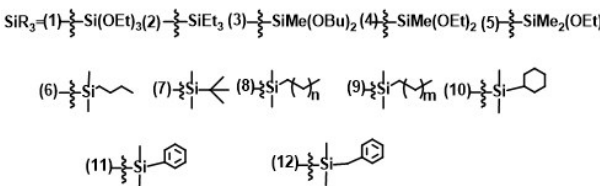
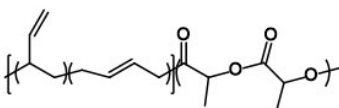
图 2 聚氨酯弹性体构筑的有机颗粒自增强体系(2018 Frontiers in Chemistry 版权许可)^[26]
Figure 2 Self-reinforcing system of organic particles constructed by polyurethane elastomer
(Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2018 Frontiers in Chemistry)

表 3 端基以及链中官能化聚异戊二烯的结构及性能
Table 3 Chain structure and properties of functionalized polyisoprenes

官能化位置	链结构	官能化方法	催化剂/引发剂
链端		活性自由基聚合 ^[31]	引发-转移-终止剂
		开环易位聚合 ^[32]	钨系催化剂
		两步链转移法 ^[33]	[Ln](BH ₄) ₃ (THF) ₃
		一步链转移法 ^[34]	TiCl ₄ /MgCl ₂ -Al(iBu) ₃ Ziegler-Natta 催化剂
链中		与极性单体共聚	过氧化二苯甲酰 BPO
		环氧化法	—

Juhl 等^[31]在 1994 年就尝试并成功合成一种引发-转移-终止剂,用于官能化聚异戊二烯的合成。Grubbs 等^[32]利用钌(Ru)系催化剂,在顺-1,4-二乙酰氧基-2-丁烯链转移剂(CTA)的存在下催化 1,5-二甲基-1,5-环辛二烯(DMCOD)开环易位聚合得到远螯聚异戊二烯。Visseaux 等^[33]采用以 $[Ln](BH_4)_3$ (THF)₃催化异戊二烯聚合,通过链转移法合成了端羟基官能化高反式 TPI(F-TPI),F-TPI 膜具有更强的亲水性。贺爱华团队^[34]采用非均相 $TiCl_4/MgCl_2$ 型齐格勒-纳塔催化剂,以二环己胺(DCHA)为链转移剂,合成出端胺基官能化的反式-1,4-聚异戊二烯(F-TPI),通过分级发现 F-TPI 含有高官能化、低分子量的级分及低官能化、高分子量级分。Saldívar-Guerra 等^[35]对异戊二烯(IP)与顺丁烯二酸酐(MAH)或甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)自由基共聚(70℃)的竞聚率进行了研究,通过 Tidwell-Mortimer (TM)

表 4 官能化聚丁二烯链结构及性能

官能化位置	链结构	官能化方法	催化剂
链端	 DF (major) + MF (minor) End functionalized <i>cis</i>-1,4 polybutadiene		
		解聚和交叉易位反应 ^[43]	钌系催化剂
		活性聚合 ^[44]	铈系催化剂
		阴离子共聚合 ^[45]	烷基锂
链中			
		配位共聚合 ^[46]	铈催化剂
			
		硅氢化反应 ^[47]	过渡金属催化剂
		配位共聚合 ^[48]	铈系催化剂

方法计算出 IP 和 GMA 的竞聚率分别为 0.119 和 0.248,IP 和 MAH 的竞聚率分别为 0.057 和 0.078。黄宝琛等^[36~39]通过 TPI 与环氧化试剂反应制备了环氧化 TPI(E-TPI),研究发现炭黑填充的 NR/E-TPI 硫化胶与钢丝帘线的粘合性能突出。辛振祥等^[40]发现 ESB₂/SiO₂ 体系加入 3phr 环氧化杜仲橡胶 (EEUG)能改善复合材料中 SiO₂ 的分散,提高硫化胶的拉伸强度等力学性能。

3 聚丁二烯橡胶(BR)的官能化及性能

由于 BR 分子链柔顺性较好、键能低,其硫化胶具有低滚阻、低生热和较好耐磨性等特点^[41,42]。通过对 BR 进行官能化改性,可以影响聚合物的基础性能,如玻璃化转变温度(T_g)^[45],还可以赋予聚合物新的性能,如两亲性、自愈合性等^[44],对拓展橡胶的应用领域及发展高性能橡胶产品具有重要意义(表 4)。

龚狄荣等^[43]采用解聚和交叉易位反应,通过 2,3-丁二醇对顺-BR 进行官能化改性,制得了丙三乙氧基硅烷、三甲基硅烷、磷酸盐、二叔丁基苯酚、环氧丙烷官能化的 BR。其中二叔丁基苯酚和磷酸盐官能化的 BR 具有更高的热稳定性。三丙氧基硅烷末端官能化 BR(PBD-Si(OEt)₃)可以与 SiO₂ 表面羟基发生缩合反应制得 PBD-SiO₂,对比 PBD-SiO₂ 补强 BR(MPSiO₂)和 SiO₂ 补强 BR(PSiO₂),发现 MPSiO₂ 的填料分散性更好,硫化胶的损耗因子低,断裂伸长率、抗拉强度和模量高。

吴一弦等^[44]通过活性聚合得到了两亲型 *cis*-PB-Si(OH)₃ 共聚物,聚合物通过自组装过程形成星形聚合物。李杨团队^[45]利用阴离子聚合使 1,1-二乙烯基苯衍生物与丁二烯共聚得到链中官能化聚丁二烯。崔冬梅等^[46]研究了以钪催化剂催化丁二烯与含有极性基团的 α -烯烃聚合的聚合机理。Kownacki 等^[47],合成出各种硅烷用于以过渡金属催化剂催化聚丁二烯发生硅氢化反应,将硅烷基团引入聚丁二烯链中。张学全团队^[48]使用钼系催化剂体系将丁二烯与环脂共聚,得到的丁二烯-丙交酯共聚物中聚丁二烯部分含有 97%以上的反式-1,4-结构,该聚合物通过改变选择性溶剂的含量可以自组装成一系列的层状形貌。

4 展望

由于橡胶制品往往需要多种橡胶以及填料复合制成橡胶复合材料使用,因此改善橡胶与填料之间的相互作用力、改善填料分散性、降低橡胶分子链末端滞后效应,是研究人员研究的重点。将极性基团引入橡胶分子链的末端或链中,可以提高橡胶复合材料的综合性能,是发展高性能橡胶制品的策略之一。

参考文献:

[1] 杨宏辉. 中国橡胶, 2020, 36(10): 6~15.

[2] Alves C A, Vicente A M P, Calvo A I, Baumgardner D, Amato F, Querol X, Gustafsson M. Atmospheric Environ, 2020, 224: 117252.

[3] 王凡, 马梦蝶, 王曦, 杨明, 李登新. 化工环保, 2021, 41(2): 6.

[4] Yamada H. Sci Total Environ, 2013, 449(1): 143~149.

[5] 李花婷, 赵天琪, 陈名行. 科学通报, 2016, 61(31): 3297~3303.

[6] Fang S, Wu S, Huang J, Wang D, Zhang L. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(48): 21047~21057.

[7] Weng P J, Tang Z H, Huang J, Wu S W, Guo B C. J Appl Polym Sci, 2019, 136(46): 48243.

[8] Li X, Feng Y, Chu G, Ning N, Tian M, Zhang L. Compos Commun, 2018, 7: 36~41.

[9] Halasa A F, Jasiunas C, Hsu B, Henning S, Seo K S. J Appl Polym Sci, 2013, 127(3): 2116~2120.

[10] 刘大华, 刘青. 合成橡胶工业, 1999, 5: 257~262.

[11] 田福学, 张春庆. 高分子材料科学与工程, 2001, 6: 19~24.

[12] 赵光贤. 中国橡胶, 2008, 10: 34~36.

[13] Hassanabadi M, Najafi M, Motlagh G H, Garakani S S. Polym Test, 2020, 85: 106431.

[14] Ahn B, Park N, Kim D, Kim W. Rubber Chem Technol, 2019, 92(2): 364~377.

[15] Gao W, Lu J, Song W, Hu J, Han B. RSC Adv, 2019, 9(33): 18888~18897.

[16] 米其林总公司. 中国, CN112204058A. 2021-01-08.

[17] 固特异轮胎和橡胶公司. 中国, CN111349195A. 2020-06-30.

[18] Tsutsumi F, Sakakibara M, Oshima N. Rubber Chem Technol, 1990, 63(1): 8~22.

[19] Xu Y B, Wang N N, Yu G Z, Xu L, Li C Q. Adv Mater Res, 2010, 150/151: 805~810.

[20] Liu X, Zhao S H, Zhang X Y, Li X L, Bai Y. Polymer, 2014, 55(8): 1964~1976.

[21] Wang L, Zhao S H, Li A, Zhang X Y. Polymer, 2010, 51(9): 2084~2090.

[22] Wu L L, Ma H W, Wang Q Y, Li Y, Li L, Wang Y R. J Mater Sci, 2014, 49(14): 5171~5181.

[23] Liu C H, Guo M M, Zhai X B, Ye X, Zhang L Q. Polymers, 2020, 12(6): 1257.

[24] Ji H J, Yang H, Li L W, Zhou X X, Yin L, Zhang L Q, Wang R G. Polymers, 2019, 11(11): 1820.

[25] 李杨, 郭方, 史正海, 马红卫, 王柏, 李婷婷, 王艳色. 中国, CN201410063127.8. 2014.02.24.

[26] Qin X, Wang J D, Han B Y, Wang B, Mao L X, Zhang L Q. Front Chem, 2018, 7(6): 240.

[27] Qin X, Wang J D, Zhang Y L, Wang Z, Li S, Zhao S Q, Tan T W, Liu J, Zhang L Q, Matyjaszewski K. Adv Funct Mater, 2020, 30(34): 2003429.

[28] Nie H R, Ren H C, Han X, He A H. Polym Test, 2019, 80: 106120.

[29] Liu X Y, Li W T, Niu Q T, Wang R G, He A H. Polymer, 2018, 140(1): 255~268.

[30] Niu Q T; Zou C, Wang R G, Li L G, He A H. Chem J Chinese U, 2018, 39 (10): 2312~2319.

[31] Clouet G, Juhl H J. Macromol Chem Phys, 1994, 195(1): 243~251.

[32] Thomas R M, Grubbs R H. Macromolecules, 2010, 43(8): 3705~3709.

[33] Georges S, Hashmi O H, Bria M, Zinck P, Champouret Y, Visseaux M. Macromolecules, 2019, 52(3): 1210~1219.

[34] Dong K X, Zhang J Y, He A H. Polymer, 2021, 235: 124231.

[35] Contreras-López D, Saldívar-Guerra E, Luna-Bárcenas G. Eur Polym J, 2013, 49(7): 1760~1772.

[36] 李锴, 姚薇, 赵永仙, 黄宝琛, 朱之峰, 郭永海. 橡胶工业, 2005, 52(2): 82~86.

[37] 胡婧, 肖鹏, 邵华锋, 姚薇, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 55~58.

[38] 肖鹏, 孙静, 邵华锋, 姚薇, 黄宝琛. 橡胶工业, 2013, 60(4): 197~201.

[39] 姚薇, 王海南, 邵华锋, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 2012, 35(2): 106~109.

[40] Xia L, Wang Y, Ma Z, Du A, Qiu G, Xin Z. Polym Adv Technol, 2017, 28(1): 94~101.

[41] Abdollahi M, Khanli H H, Aalaie J, Yousefi M R. Polym Sci Ser A+, 2011, 53(12): 1175~1181.

[42] Choi S S, Kwon H M, Kim Y, Ko E, Kim E. Polym Test, 2017, 59: 414~422.

[43] Ying W L, Pan W J, Gan Q, Jia X Y, Grassi A, Gong D R. Polym Chem, 2019, 10(25): 3525~3534.

[44] Zheng Y Y, Zhu H, Huang X C, Wu Y X. Macromolecules, 2021, 54(5): 2427~2438.

[45] Wu L L, Ma H W, Lu X Y, Wang Y S, Wang Y R, Li Y. J Macromol Sci A, 2014, 51(1): 27~32.

[46] Wang T T, Wu C J, Cui D M. Macromolecules, 2020, 53(15): 6380~6386.

[47] Januszewski R, Kownacki I, Maciejewski H, Marciniec B. J Catal, 2019, 371: 27~34.

[48] Zheng W J, Yan N, Zhu Y T, Zhao W P. Polym Chem, 2015, 6(33): 6088~6095.

Research Progress in Synthesis and Application of Functionalized Rubber

DONG Kai-xuan, HE Ai-hua *

(Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-plastics (Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Rubber products such as tires, seal ring and conveyer belt, are complex composite material systems composed of rubber materials and a large number of fillers. The chain structure of rubber has a great influence on the properties of the products. Functionalized rubber can give rubber composites higher polymer-filler interaction, lower hysteresis, excellent filler dispersion, lower rolling resistance, excellent wear and fatigue resistance. In this paper, the functionalization methods, chain structure and properties of several general purpose synthetic rubbers, such as SSBR, IR and BR, were reviewed. The high performance direction and application prospect of general purpose rubbers were discussed.

Key words: Functionalization; Polymerized butadiene styrene rubber; Polybutadiene rubber; Polyisoprene rubber