

杂臂星型苯乙烯-丁二烯共聚物的结构与性能

张海燕 李安 孔欣欣 姚明 张兴英*

(北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用自制的含碳锡键和聚二烯炔臂的多官能团大分子有机锂作为引发剂, 四氢呋喃为结构调节剂, 环己烷为溶剂, 阴离子聚合法合成了杂臂星型苯乙烯-丁二烯共聚物; 依据多官能团大分子引发剂中二烯炔的不同, 所合成的共聚物分别为 PI-Sn-(SBR)₃ 和 PB-Sn-(SBR)₃。用 GPC、¹H-NMR 和 DSC 分析了杂臂星型共聚物的结构, 并研究了硫化胶的物理机械性能和动态力学性能。结果表明, 杂臂星型共聚物中聚二烯炔臂中 1,4 结构质量分数约为 90%; 苯乙烯-丁二烯共聚臂中 1,2-PB 质量分数约为 45%。DMTA 测试表明杂臂星型共聚物在保持低滚动阻力的同时具有更好的抗湿滑性和低温性。两种共聚物都满足高性能轮胎胎面胶的要求。

关键词: 杂臂; 星型聚合物; 苯乙烯-丁二烯共聚物; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ325.2

引言

杂臂星型聚合物是将化学结构不同的几个高分子链连接在同一个中心上组成的星型大分子, 其链结构不同于以往的对称型星型聚合物, 常见类型有 A₂B, A₃B, A₂B₂, ABC 以及 ABCD 等等。国内外学者对杂臂星型共聚物的独特结构^[1], 复杂多样的微观形貌^[2], 自组装行为^[3] 及其合成方法^[4] 进行了深入的研究。但是将杂臂星型共聚物应用在绿色轮胎胎面胶的研究相对较少。本工作为了进一步解决轮胎胎面胶的抗湿滑性、滚动阻力和耐磨性之间的关系, 采用分子设计理论合成了含有聚二烯炔臂的多官能团大分子引发剂, 用该引发剂一步法合成了杂臂星型苯乙烯-丁二烯共聚物 PD-Sn-(SBR)₃, 研究了所合成的杂臂星型共聚物的微观结构, 并讨论了微观结构与其硫化胶的物理机械性能和动态力学性能的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

1,3-丁二烯、异戊二烯, 工业级, 北京燕山石化

公司; 苯乙烯, 分析纯, 北京化学试剂公司, 加入氯化钙减压蒸馏; 环己烷, 分析纯, 北京化学试剂公司, 蒸馏后压入钠丝保存; 四氢呋喃, 分析纯, 北京化学试剂公司, 在萘钠络合物中常压蒸馏; 四氯化锡, 分析纯, ACROS ORGANICS 公司; 多官能团大分子引发剂, 自制; 酒精(分析纯)和 2,6-二叔丁基对苯二酚(工业级), 北京化工厂; 顺式 1,4 丁二烯橡胶(cis-BR), BR9000, 北京燕山石化合成橡胶厂; 天然胶(NR), 云南标准胶 1#, 云南天然胶有限公司; 炭黑 N234, 天津海豚炭黑公司。

1.2 多官能团大分子引发剂的制备

在高纯氮保护下, 往 250 mL 聚合瓶中加入计量的二烯炔(异戊二烯或丁二烯)环己烷溶液及丁基锂, 50 °C 下反应 4 h, 得到聚二烯炔基锂; 将上述产物滴加入计量的 SnCl₄ 环己烷溶液中, 在 30 °C 下反应 1 h, 得到 PDSnCl₃; 再将产物逐滴加入二烯炔与萘锂反应制得的双锂活性短链溶液^[5]中, 滴加完后在 30 °C 下继续反应 1 h, 得到多官能团大分子引发剂。多官能团大分子引发剂中的聚二烯炔臂的分子量为 6 万。

1.3 杂臂星型共聚物的制备

将净化好的苯乙烯、丁二烯、环己烷和四氢呋喃的预混料溶液加入 2 L 反应器中, 加入多官能团大分子引发剂, 50 °C 反应 3 h, 得到杂臂星型共聚物 PD-Sn-(SBR)₃。最后, 用乙醇和 2,6-二叔丁基对苯二酚终止反应。所有反应均在惰性气氛下进行。产物在真空烘箱中干燥至恒重。

收稿日期: 2009-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(50573005)

第一作者: 女, 1981 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangxy@mail.buct.edu.cn

1.4 共混胶 S-SBR/NR 和 S-SBR/*cis*-BR 的制备

采用实验室自制的多锂引发剂^[6]作为引发剂, 在 2 L 不锈钢釜中引发苯乙烯-丁二烯共聚合得到锡偶联星型溶聚丁苯橡胶(S-SBR)。锡偶联星型溶聚丁苯橡胶中苯乙烯质量分数为 23.7%, 乙烯基质量分数为 37.5%。然后按照质量比为 80/20 将共聚物 S-SBR 与天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(*cis*-BR)共混, 得到共混胶 S-SBR/NR 和 S-SBR/*cis*-BR。

1.5 硫化胶的制备

基本配方(质量份): 合成胶样 100, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 高芳油 5, 防老剂(RD) 1.5, 促进剂(CZ/TT) 1.0/0.2, 硫黄 1.8, 炭黑 50.0。

混炼: 上海橡胶机械一厂生产的 $\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 开炼机炼制, 除炭黑先于硬脂酸混入胶料外, 其他配合剂按常规加料顺序进行。混炼胶出片待用。

硫化: 将混炼胶用浙江湖州东方机械有限公司生产的 25 t 平板硫化机进行硫化, 硫化条件 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times$ 正硫化时间(t_{90})。

1.6 分析与测试

分子量及其分布: Waters-150C 型凝胶渗透色谱仪, 美国 Waters 公司。

微观结构: Ac-80FT 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司, 频率为 600 MHz。

物理机械性能: 硫化胶的拉伸强度、300% 定伸应力、断裂伸长率、撕裂强度等静态力学性能用深圳 SANS 计量技术公司生产的 CMT-4104 型电子拉力机分别按 GB/T528—1998、GB/T529—1999 测试; 邵尔硬度采用上海化工机械四厂的 XY-1 橡胶硬度计按照 GB/T531—92 进行测试。对于每一个样品, 都测量了 5 个样品, 并取平均值。

玻璃化转变温度: DSC-2C 型差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 公司, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围为 $-120 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

动态机械性能: DDV-11-EA 动态粘弹性仪, Rheometric ScientificTM 公司, 在拉伸模式下测定, 温度范围为 $-120 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 频率为 10 Hz, 形变量为 0.05%。

2 结果与讨论

2.1 引发剂的¹H-NMR

杂臂星型共聚物是由含有碳锡键和聚二烯烃臂的多官能团大分子引发剂合成的, 因而首先对多官能团大分子引发剂的微观结构进行了表征。2 种多

官能团大分子引发剂 PD-Sn-(RLi)₃ 的核磁谱图如图 1 所示。由图 1 计算得知, 在含有聚二烯烃臂的多官能团大分子引发剂中 1,4-PD 结构质量分数约为 90%。这是因为在合成多官能团大分子引发剂时, 二烯烃的聚合是由丁基锂引发, 没有使用极性添加剂 THF, 聚合物活性链末端属于 σ -烯丙基结构, 因而 1,4 结构含量较高。

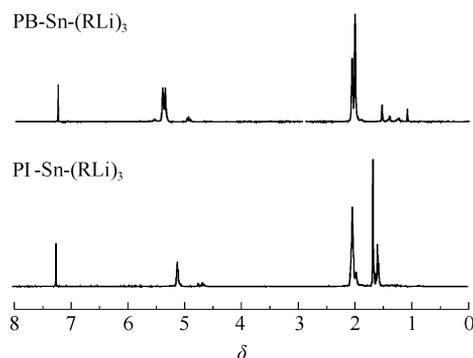


图 1 两种多官能团大分子引发剂 [PD-Sn-(RLi)₃] 的¹H-NMR

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of different multifunctional macromolecular initiator

2.2 杂臂星型共聚物的结构

2.2.1 微观结构、共聚组成和序列结构

所合成的 2 种杂臂星型共聚物的核磁谱图如图 2 所示。与图 1 的多官能团大分子引发剂的核磁谱图对比, 聚合物的核磁谱图中存在聚苯乙烯的特征峰($\delta = 7.1 \sim 7.2$), 也存在聚丁二烯或者聚异戊二烯的特征峰($\delta = 4.6 \sim 5.6$)。表明 2 种聚合物是含有聚二烯烃均聚臂和苯乙烯-丁二烯共聚物臂的共聚物。2 种聚合物的微观结构含量计算结果见表 1。

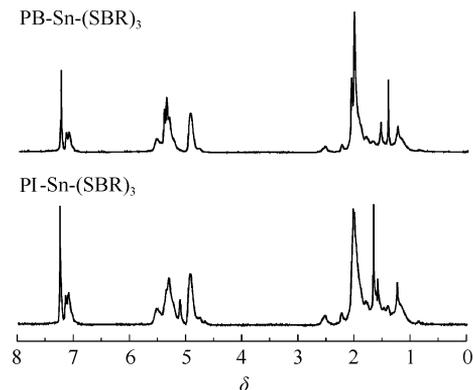


图 2 杂臂星型共聚物的¹H-NMR

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of different miktoarm star-shaped copolymer PD-Sn-(SBR)₃

当用多官能团大分子引发剂引发丁二烯和苯乙烯共聚时,四氢呋喃与锂的物质的量比为 50。由于极性试剂的大量加入,杂臂星型共聚物中 1,2 结构质量分数达到 40% ~ 50%。

由图 2 可知,在 $\delta = 6.2 \sim 6.85$ 之间没有质子信号峰,在 $\delta = 7.1 \sim 7.2$ 之间有聚苯乙烯的质子信号峰,因而可以得知产物中不含有嵌段苯乙烯的特征峰,表明 2 种杂臂星型共聚物是无规共聚物。

2.2.2 分子量及其分布

用凝胶渗透色谱仪测定了 2 L 反应釜聚合得到杂臂星型共聚物的分子量及其分布,数据列于表 1。

表 1 杂臂星型共聚物的分子量及其分布,微观结构
Table 1 M_n , M_w/M_n , microstructure, and unit composition of different miktoarm star-shaped copolymers

试样	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$m(\text{PD})/m(\text{SBR})$	$w/\%$		
				PD 臂中含 1,4-D	SBR 臂中含 St	PB 中含 1,2-PB
I-1	35.4	1.4	15.3/84.7	90.7	24.9	55.6
I-2	45.3	1.7	19.5/80.5	91.9	30.9	44.6
B-1	37.0	1.6	19.6/80.4	90.3	24.0	44.5
B-2	41.5	1.8	23.3/76.7	90.5	38.5	44.0

从表 1 可以看出,杂臂星型共聚物的分布指数较宽,为 1.4 ~ 1.8。分子量分布较宽可能是由于多官能团大分子引发剂在引发聚合过程中,由于引发剂上大分子链的缠结以及包裹作用导致各个活性中心的生长几率不同所致。这种宽的多分散性体现了多官能团大分子引发剂的特征,有利于产物加工性能和制品综合性能的改善。

杂臂星型共聚物 PB-Sn-(SBR)₃ (B-2) 的 GPC 谱图如图 3 所示,其 GPC 谱图是一个宽的对称峰,基本不含小分子拖尾。

2.2.3 玻璃化转变温度 (T_g)

玻璃化转变温度是衡量橡胶综合性能的一个重要指标。表 2 是几种不同杂臂星型共聚物样品的 DSC 测试结果。从表 2 可以看出,所有样品都有两个 T_g 。处于低温区的 T_{g1} 约为 -80°C ,与大分子的聚二烯烃臂相关。因为在二烯烃聚合时没有加极性调节剂,以 1,4-结构为主,所以 T_{g1} 低,且各样品 T_{g1} 值变化不大。 T_{g2} 的温度略高,处于 -25°C 和 -50°C 之间,与丁苯共聚臂相关,且 T_{g2} 的值随着苯乙烯含量的增加而增大。

杂臂星型共聚物存在两个玻璃化转变温度是由

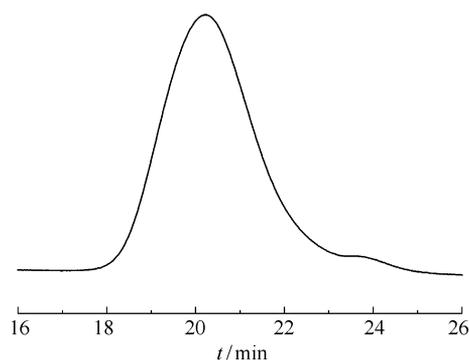


图 3 杂臂星型共聚物的 GPC 谱图

Fig. 3 GPC chromatogram of PD-Sn-(SBR)₃

于聚二烯烃链与其他三个丁苯共聚分子链构成“嵌段”结构,以上分析表明杂臂星型聚合物基本上具备了集成橡胶的特征^[7]。

表 2 杂臂星型共聚物的玻璃化温度

Table 2 T_g of different miktoarm star-shaped copolymers PD-Sn-(SBR)₃

试样	$T_{g1}/^\circ\text{C}$	$T_{g2}/^\circ\text{C}$
I-1	-80.7	-42.3
I-2	-84.2	-30.8
B-1	-80.9	-53.9
B-2	-77.9	-26.1

2.3 硫化胶的动态力学性能

高性能轮胎要求胎面胶能够同时具有良好的抗湿滑性和较低的滚动阻力。研究表明^[8],在一定的频率范围(1 ~ 110 Hz)内,可以用较低温度(0°C)的 $\tan \delta$ 值来表征轮胎胎面胶的抗湿滑性能,其值越高表明抗湿滑性越好;用较高温度(60°C) $\tan \delta$ 值来表征轮胎胎面胶的滚动阻力,其值越低表明滚动阻力越低。

图 4 为合成的杂臂星型共聚物 PI-Sn-(SBR)₃, PB-Sn-(SBR)₃ 和共混胶 S-SBR/NR, S-SBR/cis-BR 的 DMTA 谱图。

从图 4 中可以看出,杂臂星型聚合物的损耗峰最大值随着胶样中苯乙烯含量的增加而逐渐增大,接近 0°C 。B-2 是一个特殊的宽的损耗峰,起始于 -50°C ,终止于 50°C ,最大峰值为 0.39,出现在 -14°C 。杂臂星型共聚物的 DMTA 曲线在 -60°C 开始上扬,说明在此温度下,共聚物的某些链段已经开始运动,可以为聚合物提供低温性能。

杂臂星型共聚物在各温度的 $\tan \delta$ 值列于表 3

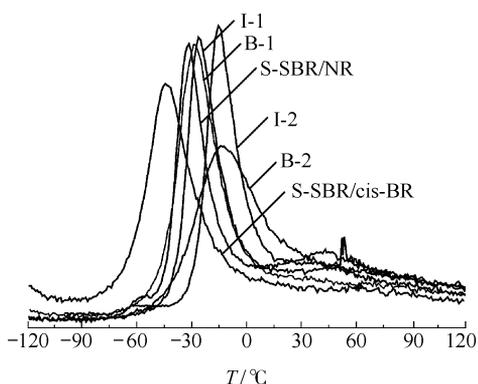


图 4 杂臂星型共聚物和共混物的 DMTA 曲线

Fig. 4 Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves ($\tan \delta$) of the miktoarm star-shaped copolymer and the blend rubbers

中。从表 3 的数据可以看出,杂臂星型共聚物 PI-Sn-(SBR)₃ 在 60 °C 的 $\tan \delta$ 值与共混胶 S-SBR/NR 相当;PB-Sn-(SBR)₃ 在 60 °C 的 $\tan \delta$ 值与共混胶 S-SBR/cis-BR 相当。表明本实验合成的杂臂星型共聚物通过锡偶联结构降低了分子链中的自由末端数目,使得 60 °C 的 $\tan \delta$ 值比较低,说明杂臂星型共聚物具有低的滚动阻力。橡胶在 0 °C 的 $\tan \delta$ 值与抗湿滑性相关。2 种杂臂星型共聚物的在 0 °C 的 $\tan \delta$ 值都分别大于共混胶样品 S-SBR/NR 和 S-SBR/cis-BR 在 0 °C 的 $\tan \delta$ 值。在星型聚合物中加入聚二烯烃链可对玻璃化转变区域的变化起到一定制约作用,使玻璃化转变区域向高温方向移动。与共混相比,共聚可使二烯烃链更好地分散于丁苯共聚物中,使玻璃化转变区域向高温方向移动更多一些,因此杂臂星型聚合物在 0 °C 时的损耗值 $\tan \delta$ 较大,由此可以推断出杂臂星型聚合物的抗湿滑性能比共混胶的好。这表明杂臂星型共聚物在保持低的滚动阻力的同时能够提供良好的干湿路面抗湿滑性能,安全性能指数较高。

2.4 杂臂星型共聚物和共混胶的机械性能比较

几种橡胶材料的机械性能比较如表 3 所示。杂臂星型共聚物 PI-Sn-(SBR)₃ 的拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和硬度比共混胶 S-SBR/NR 的都稍低。PB-Sn-(SBR)₃ 的拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、硬度稍低于或者相当于共混胶 S-SBR/cis-BR。这是因为在杂臂星型共聚物中聚二烯烃链段的分子量远低于共混胶中的天然橡胶或者顺丁橡胶的分子量,因而杂臂星型共聚物受到外力作用时,链段阻力小,抵御外界破坏的能力小。杂臂星型共聚物 PI-Sn-

(SBR)₃ 的 300% 定伸应力与共混胶 S-SBR/NR 的相当。而 PB-Sn-(SBR)₃ 的 300% 定伸应力大于共混胶 S-SBR/cis-BR。各样品的邵氏硬度则相差不大。

表 3 不同品种橡胶的性能比较

Table 3 Physical and mechanical properties of different rubber materials

试样	拉伸强度/ MPa	伸长率/ %	300%定伸应力/ MPa	撕裂强度/ kN·M	邵氏硬度	$\tan \delta$	
						0 °C	60 °C
I-1	19.4	452	11.1	32.5	68	0.16	0.14
I-2	19.2	459	10.8	28.6	66	0.29	0.12
S-SBR/NR	22.6	494	11.4	35.8	69	0.14	0.14
B-1	16.4	397	12.4	32.8	66	0.16	0.09
B-2	18.8	406	12.6	29.1	68	0.20	0.11
S-SBR/cis-BR	17.8	437	10.7	32.6	68	0.10	0.09

由上述分析可知,杂臂星型共聚物不仅具有与共混胶相当的力学性能,而且表现出了全面的动态性能,即同时具有较高的抗湿滑性和较低的滚动阻力。因此可以用来制备具有高性能的节能型轮胎胎面。

3 结论

(1) 用多官能团大分子引发剂引发聚合得到两种锡偶联型杂臂星型共聚物,PI-Sn-(SBR)₃ 和 PB-Sn-(SBR)₃。GPC 和 ¹H-NMR 分析表明合成的产物是含有高的回弹性链段(聚二烯烃链段)和高能量损失链段(丁二烯-苯乙烯共聚链段)的杂臂星型共聚物。

(2) 合成的杂臂星型共聚物有两个玻璃化转变温度。且随着苯乙烯含量的增加,聚合物的 T_{g2} 的值增大。

(3) 杂臂星型共聚物的物机性能与共混胶 S-SBR/NR, S-SBR/cis-BR 基本相当。

(4) 杂臂星型共聚物在 0 °C 时有高的 $\tan \delta$ 值,在 60 °C 时有低的 $\tan \delta$ 值,表明在保持低的滚动阻力的同时能够提供良好的抗湿滑性能。

参考文献:

- [1] Hadjichristidis N, Pispas S, Pitsikalis M, et al. Asymmetric star polymers: synthesis and properties [J]. Advances in Polymer Science, 1999, 142: 71 - 127.
- [2] Yamauchi K, Akasaka S, Hasegawa H, et al. Blends of

- a 3-miktoarm star terpolymer (3μ -ISD) of isoprene (I), styrene (S), and dimethylsiloxane (D) with PS and PDMS. Effect on microdomain morphology and grain size [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8022 – 8027.
- [3] Thomes H E, Eric W C, Cordell M H, et al. Network phase in ABC triblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 7084 – 7088.
- [4] 洪春雁, 潘才元. 非线性嵌段共聚物的合成[J]. *化学通报*, 2004, 6: 408 – 417.
Hong C Y, Pan C Y. Synthesis of nonlinear block copolymers[J]. *Chemistry Online*, 2004, 6: 408 – 417. (in Chinese)
- [5] 杨万泰, 金关泰. 一种新型锂系引发剂及制备方法: 中国, 92110152. X [P]. 1992 – 09 – 04.
- Yang W T, Gin G T. A preparation method of novel lithium initiator: China, 92110152. X [P]. 1992 – 09 – 04. (in Chinese)
- [6] 张兴英, 金关泰, 赵素合. 多官能团有机碱金属引发剂及其合成方法: 中国, 95116575. 5 [P]. 2000 – 01 – 15.
Zhang X Y, Gin G T, Zhao S H. Synthesis method of multifunctional organic alkali metals: China, 95116575. 5 [P]. 2000 – 01 – 15. (in Chinese)
- [7] Nordesik K H. The “intergral rubber” concept: an approach to an idea tire treads rubber[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1985, 38(3): 178 – 185.
- [8] Saito K Y. New polymer development for low rolling resistance tires [J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1986, 39: 30 – 32.

Structure and properties of miktoarm star-shaped styrene-butadiene copolymers

ZHANG HaiYan LI An KONG XinXin YAO Ming ZHANG XingYing

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using a multifunctional macromolecule containing an Sn—C bond and a polydiene arm as an initiator and tetrahydrofuran as a regulator, styrene and butadiene were copolymerized via anionic polymerization, forming two kinds of novel miktoarm star-shaped copolymers, polyisoprene-Sn-(SBR)₃ and polybutadiene-Sn-(SBR)₃. The average molecular weight and polydispersity index, microstructure, unit composition, and glass transition temperatures (T_g) of the miktoarm star-shaped copolymers were investigated using GPC, ¹H-NMR, and DSC. The properties of PD-Sn-(SBR)₃ (PD = polydiene) were compared with those of two blend rubbers, star-shaped random styrene-butadiene (S-SBR)/natural rubber and S-SBR/*cis*-1,4-polybutadiene (*cis*-BR). Dynamic mechanical thermal analysis showed that the miktoarm star-shaped copolymers PD-Sn-(SBR)₃ possess a combination of low rolling resistance and high wet skid resistance and constitute an ideal candidate for the rubber in high performance tire tread.

Key words: miktoarm; star-shaped polymer; styrene-butadiene copolymer; physical and mechanical properties; dynamic mechanical thermal analysis