

异戊橡胶功能化改性研究进展

王中英^{1,2}, 梁爱民¹, 徐忠亮³, 赵姜维²

[1. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013; 2. 中国石化北京化工研究院燕山分院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500; 3. 中国石化化工事业部合成树脂与合成橡胶室, 北京 100728]

摘要:综述共聚合功能化改性、后功能化改性和物理共混引入功能组分这三种方法对异戊橡胶(IR)功能化改性的研究进展, 分析不同改性方法的改性机理, 并建议加大对IR功能化改性的研究力度, 尽快实现功能化IR生产技术的自主化, 取代天然橡胶在一些领域的应用。

关键词:异戊橡胶; 功能化; 改性; 共聚合; 接枝; 物理共混

中图分类号: TQ333.3

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2023)11-0525-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.11.0525



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在众多合成橡胶中, 异戊橡胶(IR)具有与天然橡胶(NR)类似的结构, 被称为合成NR^[1-3], 因其优良且稳定的性能被广泛应用于轮胎、胶鞋、胶管和胶带等橡胶制品中^[1,4-6], 在一些领域可以部分代替NR, 弥补NR资源匮乏的问题。自IR的合成研究以来, 开发了包括锂系、钛系和稀土类等多种类型的催化剂体系来控制IR的立体规整度, 其中稀土IR具有与NR较接近的分子结构参数^[7], 但是IR在生胶强度和硫化胶力学性能等方面与NR相比仍有一定差距^[8]。受地理位置所限, 我国橡胶树种植较少, NR产量较低, 进口依存度一直较高, 而且尚未有可替代其应用的高性能IR产品, 这很大程度地制约了相关领域的经济发展, 因此研究人员在IR功能化方面进行了大量研究。

本文综述了IR功能化改性的研究进展, 从共聚合功能化改性、后功能化改性以及物理共混引入功能组分等方面展开论述, 分析不同改性方法的改性机理, 为高性能IR的设计与合成提供参考。

1 共聚合功能化改性

共聚合改性是聚合物改性中常用的方法, 是

聚合物单体通过与一种或多种其他具有功能性(如具有羟基、氨基、酯基或其他官能团)的单体进行共聚合达到改善聚合物性能的方法。

汪骥远等^[9]用叔丁基二甲基氯硅烷对4-亚甲基-5-烯-1-醇进行醇羟基保护得到极性单体(IP-OTBS), 然后通过高选择性的稀土钪催化剂催化IP-OTBS与异戊二烯共聚合, 最后在四丁基氟化铵的作用下脱去硅烷基保护基团, 制得醇羟基功能化改性的IR。

L. LI等^[10]利用稀土催化剂催化烯烃功能化的1,3-丁二烯单体与异戊二烯共聚合, 在聚合物侧链引入碳-碳双键, 通过巯基-烯点击反应引入不同的极性基团, 制备出侧链中含不同极性基团的聚合物, 同时其主链的顺式-1,4-结构保持完整。

A. V. RADCHENKO等^[11]用间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)对NR进行部分环氧化反应, 然后用酸对形成的环氧单元进行裂解, 得到具有醛链末端和酮链末端的聚合物, 随后引入乙醇胺与羰基反应, 得到不同的官能化大分子引发剂, 并用这些引发剂制备出聚 γ -苄基-L-谷氨酸-聚异戊二烯-聚 ϵ -叔丁氧羰基-L-赖氨酸三元嵌段共聚物。

M. Z. TANG等^[12]采用异戊二烯在叔丁醇锂与丁基锂的存在下与环氧乙烷反应得到4-亚甲基-5-烯-1-醇, 然后通过烷基铝保护醇羟基, 将其

作者简介:王中英(1994—), 男, 河南周口人, 中石化(北京)化工研究院有限公司工程师, 博士, 主要从事橡胶合成与表征研究工作。

E-mail: wangzhy. bjhy@sinopec.com

与异戊二烯共聚合,得到醇羟基功能化的聚高顺式-1,4-异戊二烯,之后与四肽单元(Boc-4Ala-OCH₂Ph)反应得到四肽功能化的聚异戊二烯(B-4A-PIP)。B-4A-PIP具有较高的抗拉强度和断裂应变,而且其具有与硫化NR相似的结晶起始应变和结晶指数。

J. L. YU等^[13]使用二甲基-二-2,4-戊二烯-(e,e)-硅烷(DMDPS)与异戊二烯在半夹心钨配合物的催化下共聚合,合成了一系列的支化聚异戊二烯(HBPIPs)。通过对聚合机理的研究,发现异戊二烯浓度、DMDPS浓度和催化剂浓度对HBPIPs的分枝度影响较大,其中DMDPS浓度是影响HBPIPs分枝度的最主要因素。最终获得了具有较高分枝度的HBPIPs,与线性聚异戊二烯相比,超支化聚合物溶液和熔体都表现出较低的粘度。

S. CHERNYI等^[14]在烷基锂的作用下,将二茂铁甲基丙烯酸甲酯(FMMA)与1,4-异戊二烯以嵌段共聚进行阴离子聚合,得到相对分子质量为13 000~62 000且相对分子质量分布较窄的PI-b-PFMA共聚物。

R. GOSEKI等^[15]采用异戊二烯与相应的甲基丙烯酸酯单体(M₃或Si₃)通过阴离子共聚的方法合成了一系列两亲性聚异戊二烯-b-聚[低聚(乙二醇)甲基(和叔丁基二甲基硅基)醚甲基丙烯酸酯]二嵌段共聚物,所得聚合物相对分子质量分布较窄且相对分子质量可控。

2 后功能化改性

后功能化改性一般是在聚合反应结束后通过化学接枝的方法在聚合物的分子链中引入一些极性或者功能性基团,可以在聚合物材料保持原有性能的基础上赋予其新的性能^[16]。通过选择不同的功能性基团可以提升聚合物材料某方面的性能。

何丽霞等^[17]使用马来酸酐通过自由基反应对IR进行接枝改性,得到马来酸酐改性IR。改性IR的力学性能得到提高,且生胶塑性得到改善,门尼粘度有所提高。

R. KUMAR等^[18]通过高价碘化合物与四唑配体在元素碘的存在下,与顺式-1,4-聚异戊二烯中的双键反应生成碘-四氮化聚合物,随后利用聚丙烯酸甲酯功能化产物中的烷基碘化物作为宏观链

转移剂进行甲基丙烯酸甲酯的碘转移聚合,得到了具有良好侧链的刷状聚合物。

冯展威等^[19]通过硫醇-烯点击反应将2-氨基乙硫醇接枝到聚异戊二烯主链上合成带有氨基侧链的聚异戊二烯,再通过侧链氨基引发两种氨基酸衍生物单体的聚合,制备出2种聚氨基酸改性的IR,功能化IR的拉伸强度明显提升。

H. L. CHU等^[20]首先用N-溴代琥珀酰亚胺对异戊二烯进行溴化,然后引入丙二酸二乙酯作为聚异戊二烯的支链,经过酸化水解后再与磷脂酰胆碱反应得到磷脂酰胆碱改性的聚异戊二烯。改性后的聚异戊二烯相对分子质量增大,玻璃化转变温度升高,而且结晶性增强。

M. C. LUO等^[21]在聚异戊二烯中引入四重氢键作为牺牲键,四重氢键对二烯弹性体具有显著的增韧作用。将嘧啶酮接枝到聚异戊二烯主链。嘧啶酮基团二聚形成强氢键,可提高导致弹性体的可逆交联密度,使链移动更慢,显著提高了弹性体的韧性和拉伸强度。

S. KAWAHARA等^[22]以叔丁基过氧化氢/三乙烯磷酰胺为氧化还原引发剂,用苯乙烯通过化学方法对IR胶乳进行接枝共聚,得到的共聚物形成类似于NR的“岛状-纳米矩阵结构”。合成的IR断裂应力急剧增大,常规硫化后断裂应力达到35.2 MPa,大于硫化NR的断裂应力。

A. BREUILLAC等^[23]制备了2种功能叠氮甲酸酯接枝剂,并通过挤压成型和反应挤出对聚异戊二烯进行功能化,接枝率高达75%以上。聚异戊二烯可通过使用双叠氮甲酸二氧硼烷交联剂或在单叠氮甲酸二氧硼烷的存在下,与双叠氮甲酸二氧硼烷交联,通过反应挤压转化为玻璃聚体,表现出优异的抗蠕变性能和良好的力学性能。

Z. K. WANG等^[24]将异戊二烯在纤维素表面发生聚合,得到一种核壳型纳米颗粒,通过纤维素和聚异戊二烯的独特组合,使聚合物在一个大分子中结合了刚性和灵活性,疏水性和亲水性。通过合成一系列具有不同聚异戊二烯侧链长度的聚合物,发现聚合物的玻璃化转变温度和亲水性均随聚异戊二烯链长增加而降低。由于纤维素具有生物相容性和可生物降解性,核壳型纳米颗粒在生物医学领域具有很大的潜力。

3 物理共混引入功能组分

在IR的功能化改性研究中,还可以将一些功能组分通过物理共混方式直接引入IR中,使其与IR硫化体系中的组分发生物理或化学作用,参与交联反应,进而提升IR的性能。

Y. S. HUANG等^[25]在硫黄硫化体系下将内次甲基四氢苯二甲酸酐(NA)、2-氨基嘧啶(AP)和氯化锌原位加入到IR基质中对IR进行原位改性,通过硫黄诱导硫化将NA接枝到IR的链上;同时,NA与AP之间通过开环反应形成氢键和Zn-嘧啶配位键作为牺牲键,组成多重交联网络。氢键和配位键能够可逆断裂和重整,从而耗散能量并促进IR链取向,从而大大改善了物理性能。

G. S. HUANG等^[26]为了模拟非橡胶组分对NR中应变诱导结晶的影响,在硫黄硫化体系下在IR中引入4-乙烯吡啶与氯化锌,在交联过程中构建了离子键与配位键。与仅用硫黄硫化体系交联的IR相比,牺牲键的引入使其应变诱导结晶的起始应变更小,结晶度更高,力学性能显著提升。

4 结语

受NR价格影响及IR生产技术所限,近年来我国IR市场疲软,导致现有IR装置开工率较低,产品同质化现象严重,市场竞争力不足。我国在功能化IR领域发展较为缓慢,尚未实现产业化。目前亟需抓住时机对IR进行功能化改性,实现功能化IR生产技术的自主化,可从IR与NR分子结构之间的差异出发,设计开发高性能IR产品,取代NR在一些领域中的重要地位,这在战略资源开发与储备方面具有重要意义。

参考文献:

- [1] 崔小明. 我国聚异戊二烯橡胶生产技术进展[J]. 橡胶科技, 2019, 17(11): 605-611.
- [2] 狄仕海, 赵鹏飞. 异戊橡胶生产技术与发展趋势[J]. 化工管理, 2022(3): 70-72.
- [3] 萧楠. 异戊橡胶合成技术与发展前景[J]. 橡胶科技市场, 2005, 3(15): 10-13.
- [4] 辛益双. 异戊橡胶生产技术研究进展及生产和市场发展[J]. 中国橡胶, 2015, 31(4): 17-19.
- [5] ANDLER R. Bacterial and enzymatic degradation of poly (cis-1, 4-isoprene) rubber: Novel biotechnological applications[J]. Biotechnology Advances, 2020, 44: 107606.
- [6] 张兴东, 杨茂林, 李文东, 等. 生物基液体异戊二烯橡胶对乳聚丁苯橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(3): 192-197.
- [7] 狄仕海, 赵鹏飞. 异戊橡胶应用技术及其发展前景分析[J]. 化工管理, 2022(2): 60-62.
- [8] WU J R, QU W, HUANG G S, et al. Super-resolution fluorescence imaging of spatial organization of proteins and lipids in natural rubber[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(6): 1705-1712.
- [9] 汪骏远, 黄建铭, 李世辉, 等. 羧基功能化高顺1,4-共轭双烯橡胶的合成[J]. 高分子学报, 2022, 53(5): 474-481.
- [10] LI L, LI S H, CUI D M. Highly cis-1, 4-selective living polymerization of 3-methylenehepta-1, 6-diene and its subsequent thiol-ene reaction: An efficient approach to functionalized diene-based elastomer[J]. Macromolecules, 2016, 49(4): 1242-1251.
- [11] RADCHENKO A V, GRANGE J, VAX A, et al. Facile synthesis of 1, 4-cis-polyisoprene-polypeptide hybrids with different architectures[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(19): 2456-2468.
- [12] TANG M Z, ZHANG R, LI S Q, et al. Towards a supertough thermoplastic polyisoprene elastomer based on a biomimic strategy[J]. Angewandte Chemie, 2018, 57(48): 15836-15840.
- [13] YU J L, NIU H, YANG K, et al. Synthesis of hyperbranched polyisoprene by isoprene/dimethyl-di-2, 4-pentadienyl- (e, e) -silane copolymerization catalyzed with half-sandwich scandium complex[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2020, 221(15): 2000119.
- [14] CHERNYY S, KIRKENGAARD J J K, BAKKE A, et al. On the properties of poly (isoprene-b-ferrocenylmethyl methacrylate) block copolymers[J]. Polymer, 2017, 133: 129-136.
- [15] GOSEKI R, MIYAO S, UCHIDA S, et al. Surface characterization of amphiphilic block copolymers possessing polyisoprene and poly[tri (ethylene glycol) methacrylate] segments and the effect of side chain ω -function on surface energy[J]. Polymer, 2020, 190. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122257.
- [16] 邓亚玲, 李于文成, 许煜, 等. 聚乙烯表面接枝改性及应用的研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 108-124.
- [17] 何丽霞. 马来酸酐接枝改性稀土异戊橡胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 165-170.
- [18] KUMAR R, SAYALA K D, CAO Y, et al. Functionalization of cis-1, 4-polyisoprene using hypervalent iodine compounds with tetrazole ligands[J]. Journal of Polymer Science, 2019, 58(1): 172-180.
- [19] 冯展威, 代全权, 贺剑云, 等. 聚氨基酸接枝聚异戊二烯的仿生合成与性能[J]. 高分子学报, 2023, 54(5): 593-600.
- [20] CHU H L, SONG Y Q, LI J H, et al. A novel phosphatidylcholine-modified polyisoprene: Synthesis and characterization[J]. Colloid and Polymer Science, 2015, 294(2): 433-439.
- [21] LUO M C, ZENG J, FU X, et al. Toughening diene elastomers by strong hydrogen bond interactions[J]. Polymer, 2016, 106: 21-28.

- [22] KAWAHARA S, NISHIOKA H, YAMANO M, et al. Synthetic rubber with the tensile strength of natural rubber[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(4): 2323–2328.
- [23] BREUILLAC A, CAFFY F, VIALON T, et al. Functionalization of polyisoprene and polystyrene via reactive processing using azidoformate grafting agents, and its application to the synthesis of dioxaborolane-based polyisoprene vitrimers[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(40): 6479–6491.
- [24] WANG Z K, ZHANG Y Q, JIANG F, et al. Synthesis and characterization of designed cellulose-graft-polyisoprene copolymers[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(10): 3379–3388.
- [25] HUANG Y S, LI J, QI M Z, et al. In situ modification to reinforce isoprene rubber by sacrificial bonds[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(6): 4080–4087.
- [26] HUANG G S, GUO J, LIU B C, et al. Promoted strain-induced-crystallization in synthetic cis-1, 4-polyisoprene via constructing sacrificial bonds[J]. Polymer, 2016, 97: 580–588.

收稿日期: 2023-09-30

Research Progress of Isoprene Rubber Functionalization Modification

WANG Zhongying^{1,2}, LIANG Aimin¹, XU Zhongliang³, ZHAO Jiangwei²

[1. Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd, Beijing 100013, China; 2. National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China; 3. Synthetic Resin and Synthetic Rubber Department, Chemical Industry Division of Sinopec, Beijing 100728, China]

Abstract: The research progress of three methods of isoprene rubber (IR) functionalization modification was summarized, including copolymerization functionalization modification, post functionalization modification and physical blending to introduce functional components. The modification mechanisms of different modification methods were analyzed. It was suggested to increase research efforts on IR functionalization modification, achieve the autonomy of functionalized IR production technology as soon as possible, and replace the application of natural rubber in some fields.

Key words: IR; functionalization; modification; copolymerization; grafting; physical blending

多家橡胶轮胎企业入选2023石化企业500强

日前,“2023中国石油和化工企业500强发布会暨全面加快建设世界一流企业高峰论坛”揭晓了2023中国石油和化工企业500强排行榜,并发布了《石油和化工行业加快建设世界一流企业行动指南(试行)》。多家橡胶轮胎企业上榜。

上榜的综合类橡胶轮胎企业及其2022年主营业务收入(亿元)为:中策橡胶集团股份有限公司(318.89)、赛轮集团股份有限公司(219.02)、佳通轮胎(中国)投资有限公司(122.6)、成山集团有限公司(98.53)、贵州轮胎股份有限公司(84.4)、青岛双星轮胎工业有限公司(83)、浦林成山控股有限公司(81.75)、山东昊华轮胎有限公司(63.5)、青岛森麒麟轮胎股份有限公司(62.92)、厦门正新橡胶工业有限公司(60)、山东华盛橡胶有限公司(56.23)、四川海大橡胶集团有限公司(53.3)、山东昌丰轮胎有限公司(49.4)、江苏通用科技股份

有限公司(41.2)、青岛双星股份有限公司(39.1)、佳通轮胎股份有限公司(35.07)、四川远星橡胶有限责任公司(22.6)、江苏三元轮胎有限公司(20.5)、天津市万达轮胎集团有限公司(17.3)。

上榜的独立生产经营橡胶轮胎企业及其2022年主营业务收入(亿元)为:山东玲珑轮胎股份有限公司(170.06)、三角轮胎股份有限公司(93.2)、双钱轮胎集团有限公司(86.7)、浦林成山(山东)轮胎有限公司(81.6)、山东万达宝通轮胎有限公司(62.28)、倍耐力轮胎有限公司(59.4)、风神轮胎股份有限公司(49.88)、万力轮胎股份有限公司(43.1)、陕西延长石油西北橡胶有限责任公司(24.49)、山东丰源轮胎制造股份有限公司(12.87)、山东威普斯橡胶股份有限公司(8.9)、山东吉路尔轮胎有限公司(6.7)、腾森橡胶轮胎(威海)有限公司(5.1)。

(本刊编辑部)