

# 丁苯橡胶接枝改性的研究进展及应用

赵兴波<sup>1</sup>, 张秋禹<sup>1</sup>, 尹常杰<sup>1</sup>, 尹德忠<sup>1</sup>, 郑聚成<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072;

2. 中国石油天然气集团公司兰州合成橡胶研究所, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:**介绍了丁苯橡胶接枝改性的机理, 综述了近几年来丁苯橡胶接枝改性方法的研究进展。同时, 对丁苯橡胶接枝产物的应用及其前景作简要展望。

**关键词:**丁苯橡胶; 接枝; 改性; 应用

中图分类号: TQ333.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0024-04

## Progress in modification and application of styrene-butadiene rubber by graft polymerization

ZHAO Xing-bo<sup>1</sup>, ZHANG Qiu-yu<sup>1</sup>, YIN Chang-jie<sup>1</sup>, YIN De-zhong<sup>1</sup>, ZHENG Ju-cheng<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072,

China; 2. Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, China National Petroleum

Corporation, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** Based upon the reaction mechanism of graft polymerization, a brief overview on the progress in styrene-butadiene rubber (SBR) modification via graft polymerization in recent years is reported. In addition, the application and prospect of SBR and modified SBR are discussed.

**Key words:** styrene-butadiene rubber; graft; modification; application

丁苯橡胶(SBR)是苯乙烯和丁二烯2种单体共聚生成的弹性体共聚物, 是耗量最大的通用橡胶之一, 应用广泛。与一般通用橡胶相比, SBR 具有较好的耐磨性、耐热性和耐老化性能, 易与其他非极性橡胶并用, 但其生胶强度低, 黏合性差, 不易增韧极性塑料。因此为了拓宽 SBR 的应用范围, 需要对其进行改性。常用的改性方法有共混法、接枝法、环氧化法<sup>[1]</sup>。其中, 接枝法操作简便经济, 接枝产品灵活多变, 是改善 SBR 的使用性能、扩大 SBR 应用范围的主要方法之一。SBR 的接枝改性是一种二烯烃聚合物的接枝, 以双键和烯丙基氢为接枝点。通过接枝聚合反应, 可以将极性、非极性的基团或链段和高弹性的两链段链接在一起, 从而赋予 SBR 许多特殊的性能。笔者介绍了丁苯橡胶接枝改性的机理, 对 SBR 接枝改性方法及应用进行概述。

## 1 SBR 接枝机理

以 SBR/苯乙烯体系进行溶液接枝改性为例。引发剂受热分解成初级自由基, 一部分引发苯乙烯聚合成均聚物, 另一部分与 SBR 大分子加成或转移, 进行下列3种反应而产生接枝点<sup>[2]</sup>。

第1种: 初级自由基与乙烯基侧基双键加成

(图1)。

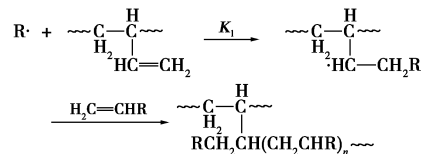


图1 初级自由基与乙烯基侧基双键加成

第2种: 初级自由基与 SBR 主链中的双键加成(图2)。

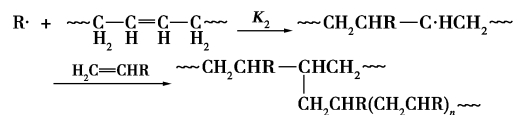


图2 初级自由基与 SBR 主链中的双键加成

第3种: 初级自由基夺取丙烯基氢而链转移(图3)。

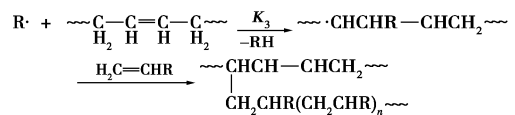


图3 初级自由基夺取丙烯基氢而链转移

其中 R· 代表初级自由基, 上述3种反应的反应速率常数依次为  $K_1 > K_2 > K_3$ 。可知, 第1种和第2种

收稿日期: 2010-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(50773063)

作者简介: 赵兴波(1986-), 男, 硕士生; 张秋禹(1965-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米高分子复合材料的研究, 通讯联系人, 029-88431653, qy Zhang@nwpu.edu.cn。

更加有利于接枝反应<sup>[3]</sup>。

## 2 接枝改性方法

接枝改性是通过引发剂提供活性种,产生接枝点,聚合后形成接枝产物。接枝产物的性能及应用决定于主、支链的组成结构和长度以及支链数。接枝改性方法具有操作简单、接枝单体灵活多变的优点,是非常有潜力的方法之一。接枝改性可以在乳液、溶液和胶块中进行,接枝场所的不同可以产生不同的接枝效果。

### 2.1 在乳液中进行接枝改性

在乳液中进行接枝改性是将接枝单体、引发剂等直接加入到橡胶乳液中,然后引发接枝聚合,是SBR接枝改性中最简单经济的方法。通常情况下,接枝对象是SBR胶乳,最后得到具有核壳结构的丁苯橡胶胶乳。

Arayaprane等<sup>[4]</sup>研究了以苯乙烯(ST)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为接枝单体、SBR胶乳(SBRL)为接枝对象、过氧化羟基二异丙苯(CHPO)/四乙炔五胺(TEPA)氧化-还原体系为引发剂,得到了接枝改性的SBRL。透射电子显微镜(TEM)测试表明形成了以SBR为核相、壳相为接枝单体聚合物的接枝产物,实验分析表明链转移剂是影响接枝效率的主要因素。Zhao等<sup>[5]</sup>同样以ST和MMA为接枝单体、SBRL为接枝对象、BPO和FeSO<sub>4</sub>为引发剂,得到了结构类似的接枝产物。Li等<sup>[6]</sup>在SBRL中,ST为接枝单体, $\gamma$ 射线辐射下得到接枝改性的SBRL,TEM表明形成了以SBR为核相、壳相为接枝单体聚合物的接枝产物。Li等<sup>[7]</sup>以SBRL为接枝对象,ST为接枝单体, $\gamma$ 射线辐射引发得到了接枝产物。

### 2.2 在溶液中进行接枝改性

在溶液中进行接枝聚合是将接枝单体、引发剂等直接加入到橡胶溶液中,引发接枝聚合。通常情况下,以溶聚丁苯橡胶(SBS)为接枝对象,来研究SBS的接枝机理和接枝率。

Xie等<sup>[8]</sup>在甲苯溶液中,通过*N,N*-二甲基苯胺(DMA)引发聚氧乙烯基醚(PEO)开环反应得到了PEO接枝的环氧化的溶聚丁苯橡胶(ESBS)。研究发现,当DMA质量分数为5%、ESBS质量浓度为0.12~0.14 g/mL,在75~80℃反应10 h,接枝聚合物中PEO的接枝率可达0.27 mmol/g。Abbasian等<sup>[9]</sup>通过活性自由基聚合法,以SBR为接枝对象、四氢呋喃(THF)为溶剂,2,2,6,6-四甲基-1-氧化哌啶醇(TEMPO)为链转移剂,通过大分子引发剂

TEMPO-SBR得到了ST接枝的SBR,分别用红外光谱(IR)和氢核磁共振仪(<sup>1</sup>H-NMR)对相关产物进行了结构表征。Botros等<sup>[10]</sup>在甲苯溶剂中,丙烯酸(AA)为接枝单体,80℃下过氧化苯甲酰(BPO)引发得到接枝产物。IR结果表明,AA被成功接枝到SBR分子链上。Jiang等<sup>[11]</sup>在氯仿溶剂中,分别实现了丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、MMA对SBS的接枝。研究结果表明AA和MAA是通过SBS大分子自由基引发接枝聚合,而活性较高的MMA除了上述引发外,还包括初级自由基引发MMA与SBS间的接枝聚合。Zhang等<sup>[12]</sup>在三氯乙炔和丁酮的混合溶液中,分别用BPO和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,得到马来酸酐(MAH)接枝的SBS。研究发现AIBN引发接枝反应是双键的加成,而BPO还包括烯丙基氢的取代加成。Ramesan等<sup>[13]</sup>利用链转移剂,在SBR的甲苯溶液中,氯仿碱性水解得到了氯化SBR,<sup>1</sup>H-NMR和IR表明Cl是通过SBR的双键成环反应接枝到SBR上。Zhou等<sup>[14]</sup>在甲苯溶液中,以BPO为引发剂,得到了4-叔丁基苯乙烯(*t*-BS)和二乙烯苯(DVB)接枝的SBS。

与乳液中进行接枝聚合相比,该方法可以得到较纯的接枝改性物。但接枝成本较高,对环境污染大。

### 2.3 在胶块中进行接枝改性

在胶块中进行接枝聚合是将引发剂、接枝单体、橡胶胶块等直接加入到混炼机中,通过混炼后引发接枝聚合。常见的引发体系有化学引发、光引发和辐射引发。与上述2种相比,该方法操作过程复杂。

化学引发是通过热或化学反应产生自由基引发接枝聚合。其中,热混炼引发是在胶块中进行接枝聚合最常用方法。

Jazani等<sup>[15]</sup>以SBR为接枝对象、BPO为引发剂,在双辊混炼机上热引发得到MAH接枝的SBR。用化学滴定法测定了MAH的接枝量,研究发现MAH和BPO的质量是影响接枝过程的主要因素。Lasalle等<sup>[16]</sup>以SBS为接枝对象,2,5-二甲基-2,5-(过叔丁基)己烷(DBPH)为引发剂,在Brabender混炼机上得到了马来酸(MA)接枝的SBS。研究发现MA加入质量分数为2%时,接枝效率达到最大值。Wilhelm等<sup>[17]</sup>以SBS为接枝对象,在密炼机中实现了MAH对SBS的接枝。通过化学滴定法研究了混炼温度、MAH和BPO的加入量对接枝效率的影响。研究发现接枝效率随着加入的MAH和BPO加入量的增加而增加。Sanchez-solis等<sup>[18]</sup>采用连续加工

工艺,利用反应挤出机,以 SBR 为接枝对象、BPO 为引发剂,得到了 MAH 接枝的 SBR。分别通过化学滴定法和 IR 测定了 MAH 的接枝量和 SBR 的接枝度,同样发现 MAH 和 BPO 加入质量是影响接枝过程的主要因素。

除了以上提到的化学引发体系外,光引发和辐射引发也是一种常见的引发体系,但用这 2 种方法接枝聚合的报道并不多。

Wang 等<sup>[19]</sup>用双辊混炼机得到了聚丙烯(PP)和 SBR 的共混物,然后光引发得到了 PP 接枝的 SBR。光声傅里叶红外光谱(PAS-FTIR)分析表明 PP 成功链接到 SBR 上,并随着光照时间的延长,SBR 接枝率越大。Lee 等<sup>[20]</sup>提高了 SBS 膜的可湿性和亲水性,从而使 SBS 膜能用在透皮贴剂上。在紫外光照射下,研究了一系列单体对 SBS 膜的接枝。结果表明在照射时间低于 40 min 时,SBS 膜的表面接枝率随接枝单体的摩尔比线性增加。Yu 等<sup>[21]</sup>以 SBR 为接枝对象、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为接枝单体,在紫外光照射下,苯甲酮(BP)引发得到接枝产物。Peng 等<sup>[22]</sup>用  $\gamma$  射线辐照的方法研究了 MA 或 MAH 和 UFSBR 接枝聚合。研究发现,当 MA 质量分数为 15%,辐照率为 8 kGy 时,MA 接枝率达到峰值 11% 左右。而当 MAH 质量分数为 10%,辐照率为 12 kGy 时,MAH 接枝率最大。

### 3 SBR 接枝产物的应用

丁苯橡胶接枝后得到丁苯橡胶接枝产物,接枝不同基团或链段的丁苯橡胶具有与 SBR 不同的特殊性质。因此,丁苯橡胶接枝产物被广泛应用在许多方面,例如:塑料工程、生物医学、增容体系等。

#### 3.1 在塑料工程中的应用

通常情况下,丁苯橡胶接枝产物被用作塑料增韧剂。Jazani 等<sup>[23]</sup>用 MAH 接枝的 SBR(SBR-g-MAH)共混增韧聚对苯二甲酸类塑料(PET)。研究发现,在 MAH 质量分数为 2% 时,与纯 SBR/PET 共混物相比,SBR-g-MAH/PET 共混物的冲击强度从 57 J/m 增加到 153 J/m。Sun 等<sup>[24]</sup>用乙烯类单体接枝的 SBR 与聚氯乙烯(PVC)共混。研究发现,接枝 SBR 的增韧作用优于氯化聚乙烯,TEM 表明接枝 SBR 在 PVC 中分散性良好,并在 PVC 中形成了网络结构。

除了对塑料的增韧外,丁苯橡胶接枝产物还能提高塑料的加工性能。Wu 等<sup>[25]</sup>用 MMA 接枝的粉末 SBR(m-PSBR-g-MMA)共混改性了 PVC。研究

发现当 m-PSBR 中 OMT 的质量分数为 8%~12%,质量为聚氯乙烯的 10% 时,m-PSBR-g-MMA 粉末胶与 PVC 复合物的拉伸强度比 m-PSBR/OMT/PVC 的复合物提高了 20%。Sanchez-solis 等<sup>[26]</sup>研究了 SBR-g-MAH 对 PET 流变性能的影响。黏度测试表明,与纯 SBR/PET 复合物相比,SBR-g-MAH/PET 复合物的黏度明显降低,加工性能较好。

#### 3.2 在生物医用材料中的应用

在生物医学上,丁苯橡胶接枝产物通常用作外科手术的手套及一些特殊医用产品。目前,这种应用仅局限于 SBS,而 SBR 的生物医学应用较少。

Kennedy 等<sup>[27]</sup>研究了丙烯酸(AA)接枝的 SBS 在生物医学中潜在的应用。全反射红外光谱(ATR-FTIR)测试表明亲水性 AA 被成功接枝到 SBS 上,动态机械热分析和拉伸强度测试表明该接枝产物有着潜在的生物医学应用。Yang 等<sup>[28]</sup>用二甲氨基乙基异丁烯酸甲酯(DMAEMA)和 SBS 接枝聚合得到 SBS-g-DMAEMA,然后将 SBS-g-DMAEMA 膜用于肝磷脂(HEP)处理。实验表明当 DMAEMA 接枝率为 3.4 mg/cm<sup>2</sup> 时,SBS-g-DMAEMA-HEP 膜中肝磷脂的含量可达到 0.44  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,而肝磷脂是缩减血栓形成的最有效试剂之一,这样可以一定程度上满足医用产品的特殊要求,但这种 SBS-g-DMAEMA-HEP 膜与血液之间的作用需要进行更多的研究。Nagura 等<sup>[29]</sup>用聚乙烯乙二醇(PEG)和 SBS 膜接枝得到 SBS-g-PEG(PEG 接枝的 SBR)。研究发现,当接枝相对分子质量为 600 的 PEG 时,PEG-g-SBS 膜有阻止血小板黏附、激活血小板的作用。

#### 3.3 在增容体系中的应用

丁苯橡胶接枝产物在增容剂方面的应用也很广泛,特别是作为极性和非极性材料之间的增容剂,能够产生极好的增容效果。

Ramesan 等<sup>[30]</sup>利用二氯卡宾接枝的 SBR 作为 SBR 和氯丁橡胶(CR)的相容剂。研究发现,当接枝 SBR 中二氯卡宾的质量分数为 25% 时,差示扫描热分析(DSC)表明 SBR 和 CR 之间呈现可观的分子相容性。Fu 等<sup>[31]</sup>采用荧光显微法研究了 MAA 接枝的 SBS 对沥青和结合料的增容作用。Coltelli 等<sup>[32]</sup>研究了马来酸二乙酯(DEM)接枝的 SBS 作为低密度聚乙烯(VLDPE)和 PET 共混物的相容剂,SEM 表明 PET/DEM-g-SBS 质量比为 80:20,PET 能够实现很好的分散。Guo 等<sup>[33]</sup>研究了 MAH 接枝的 SBR 作为 PVC/SBR 共混时的相容剂,TEM 表明,加入

增容剂的共混物中分散相颗粒小且界面模糊,从微观上解释了接枝产物的增容作用。

#### 4 结论与展望

丁苯橡胶作为生产量最大的合成橡胶之一,对其进行改性,达到功能化的目的,以满足不同领域的需求。接枝改性是一种很有意义的改性方法,接枝法操作简便经济,接枝产品灵活多变,通过分子设计或链段控制可以得到不同用途的接枝聚合物。在不同的场所对丁苯橡胶进行接枝改性,可以满足不同领域的需求,丁苯橡胶将会得到更广泛的应用。

#### 参考文献

- [1] 周明,武爱军,孙步均,等. 乳聚丁苯橡胶改性技术研究进展[J]. 石油化工应用,2008,27(4):1-4.
- [2] Arayaprane W, Rempel G L. Factorial experimental design for grafting of vinyl monomers onto natural rubber latex[J]. J Appl Polym Sci,2004,93(1):455-463.
- [3] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 4版. 北京:化学工业出版社,2008.
- [4] Arayaprane W, Prasassarakich P, Rempel G L. Factorial experimental design for graft copolymerization of styrene and methyl methacrylate onto styrene-butadiene rubber[J]. J Appl Polym Sci,2006,100(4):2867-2874.
- [5] Zhao J Q, Yuan H G, Pan Z R. Grafting mechanism in SBR-St-MMA core-shell emulsion copolymerization[J]. J Appl Polym Sci,1994,53(11):1447-1452.
- [6] Li D S, Peng J, Zhang X H, et al. The preparation and characterization of SBR/PS core-shell particles by gamma irradiation[J]. Chin J Polym Sci,2005,3(3):261-264.
- [7] Li D, Peng J, Zhai M L, et al. Novel methods for synthesis of high-impact polystyrene with bimodal distribution of rubber particle size[J]. J Appl Polym Sci,2008,109(4):2071-2075.
- [8] Xie H Q, Zhao W, Xie D. Amphiphilic styrene-butadiene-styrene triblock copolymer grafted with polyoxyethylene[J]. J Appl Polym Sci,2008,107(1):153-158.
- [9] Abbasian M, Namazi H, Entezami A A. "Living" radical graft polymerization of styrene to styrene butadiene rubber (SBR) with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)[J]. Polym Adv Technol,2004,15(10):606-611.
- [10] Botros S H, Tawfik S Y. Improvement of homogeneity of SBR/CR rubber blends with SBR-g-AA grafted rubber[J]. Polym Mater Sci Eng,2006,45(7):829-837.
- [11] Jiang D D, Wilkie C A. Graft copolymerization of methacrylic acid, acrylic acid and methyl acrylate onto styrene-butadiene block copolymer[J]. Eur Polym J,1998,34(7):997-1006.
- [12] Zhang A M, Li C. Chemical initiation mechanism of maleic anhydride grafted onto styrene-butadiene-styrene block copolymer[J]. Eur Polym J,2003,39(6):1291-1295.
- [13] Ramesan M T, Alex R. Dichlorocarbene modification of styrene-butadiene rubber[J]. J Appl Polym Sci,1998,68(1):153-160.
- [14] Zhou M H, Ha C S, Cho W J. Synthesis and properties of high oil-absorptive network polymer 4-tert-butylstyrene-SBR-divinylbenzene[J]. J Appl Polym Sci,2001,81(5):1277-1285.
- [15] Jazani O M, Azar A A. Blends of poly(ethylene terephthalate) bottle waste with modified styrene butadiene rubber through reactive mixing[J]. J Appl Polym Sci,2006,102(2):1615-1623.
- [16] Lasalle V L, Failla M D, Vallés E M, et al. Chemical modification of styrene-butadiene-styrene (SBS) rubber by reactive grafting with maleic anhydride[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2003,17(12):1713-1726.
- [17] Wilhelm H M, Felisberti M I. Bulk modification of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with maleic anhydride[J]. J Appl Polym Sci,2002,83(13):2953-2960.
- [18] Sanchez-solis A, Estrada M R, Cruz M J, et al. On the production of compatibilized polyethylene terephthalate-styrene butadiene rubber blends[J]. Adv Polym Tech,2000,19(1):34-40.
- [19] Wang W Z, Fu M Z, Qu B J. Mechanical properties and structural characteristics of PP/PP-g-SBR nanocomposites prepared by dynamical photografting[J]. Polym Adv Technol,2004,15(8):467-471.
- [20] Lee W Fu, Lee H H. Surface graft modification of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer membrane by ultraviolet irradiation[J]. J Elastomers Plast,2010,42(1):49-64.
- [21] Yu J J, Ryu S H. Ultraviolet-initiated photografting of glycidyl methacrylate onto styrene-butadiene rubber[J]. J Appl Polym Sci,1999,73(9):1733-1739.
- [22] Peng J, Xia H B, Zhai M L, et al. Radiation-induced graft polymerization of maleic acid and maleicanhydride onto ultra-fine powdered styrene-butadiene rubber (UFSBR)[J]. Radiation Physics and Chemistry,2007,76(11/12):1741-1745.
- [23] Jazani O M, Azar A A. Toughening of poly(ethylene terephthalate) (PET) bottle wastes by modified styrene-butadiene rubber (SBR) elastomer[J]. Macromolecular Symposium,2008,263(1):67-69.
- [24] Sun F, Cui L Q, Peng X C. Development and application of powdered butadiene-styrene rubber for modification of rigid PVC[J]. Hecheng Xiangjiao Gongye/China Synthetic Rubber Industry,2002,25(6):335-337.
- [25] Wu R D, Tong X L, Huang G B. Study on the PVC blend modified with power rubber prepared using styrene-butadiene latex grafted methyl methacrylate and layered organimontmorillonite[J]. Polym Mater Sci Eng,2005,21(6):81-83.
- [26] Sanchez-solis A, Calderas F, Manerol O. Influence of maleic anhydride grafting on the rheological properties of polyethylene terephthalate-styrene butadiene blends[J]. Polymer,2001,42(17):7335-7342.
- [27] Kennedy J E, Lyons J G, Geever L M, et al. Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene-g-acrylic acid for potential use in biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering C,2009,29(5):1655-1661.
- [28] Yang J, Jong Y, Hsu K, et al. Preparation and characterization of heparin-containing SBS-g-DMAEMA copolymer membrane[J]. J Biomed Mater Res,1998,39(1):86-91.

反胶束法用在制作质子交换膜燃料电池电催化剂中,与其他化学法相比,制备的粒子不易聚结,大小可控,分散性好。该方法设备和工艺简单,是一种具有良好发展前途的纳米粒子制备方法。表面活性剂在反胶束法制备纳米粒子中的作用主要有:①形成反胶束体系,控制粒子尺寸;②减小粒子团聚;③控制粒子的形状和晶型等<sup>[11]</sup>。LIU等<sup>[3]</sup>首次用AOT,油相为环己烷、水相为 $H_2PtCl_6 + RuCl_3$ 溶液和 $NaBH_4$ 溶液,反胶束方法制备出Pt-Ru/C催化剂。研究发现,Pt颗粒粒径分布窄,颗粒粒径可由水与表面活性剂浓度之比来控制。用3种不同表面活性剂CTAB、SDS和Triton X-100制备Pt/C电催化剂<sup>[12]</sup>。反胶束粒径和Pt/C电催化剂中Pt晶粒的粒径按TritonX-100 > CTAB > SDS的顺序递减<sup>[12]</sup>。比较所制备的Pt/C电催化剂的电化学性能,在相同的电流密度下,电池电压按TritonX-100 < CTAB < SDS的顺序递增<sup>[12]</sup>。

## 2 在制备电极材料中的应用

在制备电极材料中目前用到的表面活性剂主要有CTAB、2-乙基己烷磺基琥珀酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚(NPE)、环氧乙烷(EO)与环氧丙烷(PO)三嵌段共聚物 $EO_{100}PO_{70}EO_{100}$ 、 $P_{123}(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ 、 $PEO_{600}$ 、吐温80、Span、TritonX-100、失水山梨醇单油酸酯、SDBS、SDS、环己烷和氟代烷基季铵盐、油酸和4-苯乙烯磺酸钠等。常用的方法有相转移法、沉淀法、自组装法、模板法、溶胶-凝胶法等。

### 2.1 制作正极材料

用SDBS、CTAB、Triton X-100和Brij56 [ $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_8H$ ]可以制得不同结构和电化学性能的 $MnO_2$ 。用SDBS为模板制得的 $MnO_2$ 对电池循环性能有阻碍作用,CTAB只是轻微地提高电池的循环性能,Triton X-100有较好的放电容量和循环性能<sup>[13]</sup>,而用Brij56作为电解液,用电沉淀法制得纳米级 $MnO_2$ 正极材料表现出很好的循环性能和很高的放电容量<sup>[14]</sup>。

P123、4-苯乙烯磺酸钠,CTAB、油酸和煤油混合熔融液分别可用于制备锂电池正电极材料。P123为模版,用溶胶-凝胶法制得 $LiCoO_2$ 电极有很好的循环性能,工艺简单,成本低<sup>[15]</sup>。用4-苯乙烯磺酸钠为模版, $FeCl_3$ 为氧化剂,制得硫-聚吡咯(S-PPy)复合材料,用作电池Li/S-PPy的正极,循环性能、放电容量有很好的提高<sup>[16]</sup>。用CTAB为模版,水热法制得的 $LiFePO_4$ 作电池正极时其放电容量提高,成本降低,毒性减小<sup>[17]</sup>。用油酸和煤油混合熔融液制得 $LiFePO_4$ 与纳米级 $TiO_2$ /石墨复合材料组成 $LiFePO_4/TiO_2$ 复合电极,较传统锂电池有较低的能量密度,循环700次中几乎没有损失,电流效率可达100%,经久耐用,成本低和安全性好<sup>[18]</sup>。

由上可知,表面活性剂在制备正极材料中起到了很大的作用,尤其是油酸和煤油混和熔融液活性剂制备的 $LiFePO_4/TiO_2$ 复合电极性能良好。

### 2.2 制作负极材料

表面活性剂不仅可以控制颗粒大小,使晶体排列有序,还可以控制孔隙度,提高所制电极的电性能。

Ulagappan等<sup>[19]</sup>最早成功利用阳离子表面活性剂2-乙基己烷磺基琥珀酸钠为模板剂合成了锡基介孔材料,孔径为3.2 nm。经阴离子表面活性剂CTAB修饰过的CuO表面,结构呈有序针状晶型,增大CuO和电解液的接触面积<sup>[20]</sup>。调节CTAB的量可控制锡-磷酸盐材料孔隙度,提高电池循环性能<sup>[21]</sup>。

复合表面活性剂具有缓蚀协同作用。用Triton X-100和正己醇的用量控制Cu-Sn颗粒的大小,制得的Cu-Sn纳米粒子组装成锂离子电池阳极,有着较高的循环容量和可逆比容量<sup>[22]</sup>。含聚氧乙烯基的非离子表面活性剂和氢氧化铟复合添加剂能够明显减缓电池的自放电,同时改善可充碱锰电池的电化学性能<sup>[23]</sup>。用含P123的乙醇溶液中制得纳米二氧化锡/碳复合材料和纳米锡基氧化物/碳复合材料,将其作为锂离子电池负极和一般纳米锡基材料相比,显示出更加优良的循环性能<sup>[24]</sup>。

(上接第27页)

- [29] Nagura M, Nomura Y, Gotok Y, *et al.* Anti-thrombogenicity of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer grafted with poly(ethylene glycol)s[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(4): 2462 - 2476.
- [30] Ramesan M T, Mathew G, Kuriakose B, *et al.* Role of dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber in compatibilisation of styrene butadiene rubber and chloroprene rubber blends[J]. *Eur Polym J*, 2001, 37(4): 719 - 728.
- [31] Fu H Y, Xie L D, Dou D Y, *et al.* Storage stability and compatibility

of asphalt binder modified by SBS graft copolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(7): 1528 - 1533.

- [32] Coltelli M-B, Maggiore I D, Savi S, *et al.* Modified styrene-butadiene-styrene block copolymer as compatibiliser precursor in polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blends[J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 90(2): 211 - 223.
- [33] Guo H G, He J D, Fu Z. Study on SBR grafted with maleic anhydride(SBR-MAH) as compatibilizer in the blend of PVC/SBR[J]. *Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics*, 1998, 15(1): 38 - 40. ■