

溶聚丁苯橡胶接枝 MAH 的改性研究

杨金娟^{1,2}, 栗晓杰^{1,2}, 陈力军³, 杨明山², 戴玉华^{2*}, 刘冰¹, 林青峰²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 北京石油化工学院材料科学与工程学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617;

3. 中国石化北京燕山分公司合成橡胶一厂, 北京 102500)

摘要:为提高溶聚丁苯橡胶(SSBR)与极性物质的相容性,以马来酸酐(MAH)为极性单体对SSBR进行接枝改性。研究了MAH用量、引发剂过氧化苯甲酰(BPO)用量、反应时间和反应温度等对接枝聚合物(SSBR-g-MAH)的接枝率和凝胶率的影响。结果发现,随MAH/BPO用量增加和反应时间延长,接枝聚合物的接枝率呈现先增大后降低的变化趋势,而凝胶率变化则与之相反;随反应温度的升高,接枝率依然先增大后降低,但凝胶率却一直增大。热重分析表明接枝橡胶与SSBR具有相同的耐热性,分解温度均在360℃左右,并采用傅里叶红外法对接枝产物的结构进行了表征。

关键词:溶聚丁苯橡胶;马来酸酐;溶液接枝;接枝率;凝胶率

中图分类号:TQ330.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0064-04

Study on grafting of SSBR with maleic anhydride

YANG Jin-juan^{1,2}, LI Xiao-jie^{1,2}, CHEN Li-jun³, YANG Ming-shan², DAI Yu-hua^{2*},
LIU Bing¹, LIN Qing-feng²

(1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Key lab of Special Elastomers and Composites. College of Materials Science and Engineering,
Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

3. Synthetic Rubber Plant of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: In order to improve compatibility between solution-polymerized styrene-butadiene-rubber (SSBR) with polar monomers, a series of modified SSBR are prepared by grafting with maleic anhydride (MAH) as graft monomer. The effects of MAH content, BPO content, reaction time and reaction temperature on the ratio of SSBR-g-MAH and gel ratio are studied. It is found that with increasing MAH content, BPO content and reaction time, the grafting ratio of modified SSBR increases fast firstly and then decreases, while gel ratio decreases firstly and then increases. When reaction temperature increases, grafting of modified SSBR shows a same curve as former, while the gel ratio increases all the way. Thermal gravimetric analysis shows that the grafted SSBR has the same heat resistance with SSBR, and the structure of the grafted SSBR is characterized by FTIR.

Key words: solution-polymerized styrene-butadiene-rubber (SSBR); maleic anhydride; solution grafting; gel ratio

SSBR是由丁二烯与苯乙烯经阴离子聚合得到的无规共聚物,其物理机械性能、加工性能及制品的使用性能都接近于天然橡胶,广泛应用于轮胎、胶带、胶管、电线电缆、医疗器具及各种橡胶制品的生产等领域^[1]。在作胎面胶使用的过程中,由于SSBR是一种非极性橡胶,其与碳黑、白炭黑等填料的结合力较弱,会影响轮胎的抗湿滑、耐摩擦、低滚动阻力等性能,故而需对其进行改性。丁苯橡胶的改性方法颇多,如端基改性^[2]、微观结构改性、共聚组成改性、无机共混改性等^[3],而接枝改性由于其简单、经济,合成条件易于控制,成为改善橡胶性能及扩大其应用范围的重要方法^[4-5]。笔者以MAH为极性单体对SSBR进行接枝改性,研究了MAH用量、引发剂BPO用量、反应时间和温度等因素对

SSBR-g-MAH的接枝率和凝胶率的影响,得到高接枝率和低凝胶率的改性SSBR,为研究具有高抗湿滑性、耐磨性以及低滚动阻力的“绿色轮胎”奠定基础。

1 实验

1.1 主要实验试剂和仪器

SSBR,牌号2305,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司生产;过氧化苯甲酰(BPO)、顺丁烯二酸酐(MAH),分析纯,均为天津市福晨化学试剂厂生产;溶剂(正己烷和环己烷的混合溶剂)、苯乙烯,燕山石化橡胶一厂生产;无水乙醇,分析纯,北京化工厂生产。TGA/DSC 1型热失重分析仪,瑞士梅特勒公司生产;NICOLET6700型红外光谱仪,赛默飞

世尔科技有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 接枝物的合成

将 SSBR 生胶在三口烧瓶中用溶剂(正己烷和环己烷的混合溶剂,体积比为 20:80)溶解,待生胶完全溶解后,将引发剂 BPO、单体 MAH 按一定的比例加入到三口烧瓶中,在 N_2 的保护下,机械搅拌,回流反应完成后,用沉淀剂无水乙醇沉淀,即得接枝聚合物(SSBR-g-MAH)。

1.2.2 SSBR-g-MAH 的提纯

将 SSBR-g-MAH 在真空干燥箱中烘干,然后称取一定量的 SSBR-g-MAH 放入索氏抽提器中用无水乙醇萃取 24 h,除去未反应的单体和均聚物,再将提纯后的聚合物在真空干燥箱中干燥至恒重。

1.3 测试方法

1.3.1 接枝率的测定

产物的接枝率(G_Y)是指接枝产物中含马来酸酐单体的百分数。测定方法如下:用电子天平准确称取干燥好的精制接枝物样品 0.2 g 溶于 20 mL 丙酮中,再用移液管准确移取 10 mL 的 0.01 mol/L NaOH-乙醇标准溶液,在水浴中(60°C)磁力搅拌 2 h 充分中和马来酸酐后,加入 2 滴 0.1% 的甲基红-乙醇溶液作指示剂,用事先准确标定的 0.01 mol/L 的 HCl 溶液(用无水碳酸钠标定)滴定未反应的 NaOH,消耗的 HCl 标准溶液的体积计为 $V^{[6]}$ 。为了消除系统误差,必须做空白滴定,消耗的 HCl 标准溶液的体积计为 $V_{\text{空白}}$,从而算出 MAH(相对分子质量为 98.06)的含量,计算接枝物的接枝率(G)为:

$$G = [M(V_{\text{空白}} - V)C_{\text{HCl}} / (2 \times 1000m)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $V_{\text{空白}}$ 为未接枝的 SSBR 作空白样时消耗的 HCl 标准溶液的体积, mL; V 为接枝纯化后的样品消耗的 HCl 标准溶液的体积, mL; C 为 HCl 的摩尔浓度, mol/L; M 为 MAH 的摩尔质量, g/mol; m 为接枝物的质量, g。

1.3.2 凝胶率的测定

凝胶率是反映样品交联程度的一种指标。凝胶率 Gel(%)表示样品中已交联部分质量占原样质量的质量分数^[7]。

准确称取一定质量的 SSBR-g-MAH,置于 100 mL 洁净干燥的锥形瓶内。按 5% 苯乙烯溶液的配比小心地加入所需苯乙烯溶剂,盖上瓶塞并用密封膜仔细密封好。将此锥形瓶置于震荡器上,

(25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 下振荡 12 h 以上,待样品完全溶解后,取出锥形瓶静置放置。将溶解完全的样品溶液小心完全地移入准确称重过的 360 目的干净的不锈钢网过滤器,在真空泵的抽吸下仔细过滤(注意:倾注胶液液面不能高于网沿下 1/3 处),再用适量的溶剂洗涤瓶 3 次,将每次洗涤液倒入过滤网内过滤。然后将过滤网正面放置于洁净的带盖搪瓷盘中,放入 100°C 鼓风热烘箱烘烤 30 ~ 60 min 后,取出过滤网放置于干燥器中,冷却至室温,准确称量过滤后网的质量。计算凝胶率:

$$\text{Gel}\% = (A - B) / C \quad (2)$$

式中: A 为不锈钢网 + 网面苯乙烯不溶物质量, g; B 为不锈钢网质量, g; C 为加入到苯乙烯中的橡胶样品质量, g。

1.3.3 红外光谱测试

采用赛默飞世尔科技公司生产的 NICOLET 6700 傅里叶红外光谱仪测试接枝前后丁苯橡胶的红外光谱,采用衰减全反射法,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 0.5 cm^{-1} 。

1.3.4 热重分析测试

热重分析(TG)是研究物质受热分解过程的分析方法,具有简单、方便、快速、准确的特点。通过分析热失重曲线可以了解物质随温度的变化过程,进而评定其热性能。

采用瑞士梅特勒公司 TGA/DSC 1 型热重分析仪(氮气气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$)测试接枝前后丁苯橡胶的热稳定性。

2 结果与讨论

对于烯烃聚合物的接枝改性,接枝率是评定接枝反应和接枝物组成的主要指标。而对于溶聚丁苯橡胶 SSBR,接枝产物的凝胶率也将是考察指标之一。由于溶聚丁苯是阴离子聚合产品,具有活性聚合特征,产品中因交联产生的凝胶含量极低。以 BPO 为引发剂,马来酸酐为接枝单体的 SSBR 改性反应过程中,BPO 分解产生的苯基自由基既可以进攻丁苯橡胶大分子主链,生成丁苯橡胶大分子自由基,也可以引发马来酸酐单体反应,生成单体自由基。当丁苯橡胶大分子自由基与马来酸酐单体或马来酸酐单体自由基反应时,将得到接枝改性 SSBR,产物的接枝率增大;而当丁苯橡胶大分子自由基之间发生反应时,产物的凝胶率增大。通过控制反应条件,可得到高接枝率、低凝胶率的 SSBR。

2.1 反应条件对 SSBR-g-MAH 接枝率和凝胶率的影响

2.1.1 MAH 用量对接枝率和凝胶率的影响

BPO 质量分数为 5% (相对于 SSBR), 60℃ 反应 4 h 的条件下, 产物的接枝率和凝胶率随马来酸酐用量改变而变化的情况如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 随着 MAH 投料量的增加, 接枝率呈先增大后减小的趋势, 当单体的投料质量为 SSBR 质量的 25% 时, 接枝率最大达 1.45%。而凝胶率的变化趋势与接枝率的相反, 在单体的投料质量为 SSBR 质量的 20% 时, 凝胶率最小达 2.44%。

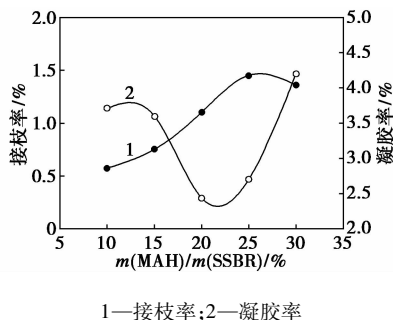


图 1 MAH 用量对产物接枝率和凝胶率的影响

当引发剂的质量一定时, 其分解产生的自由基也是一定的, 随着 MAH 用量的增加, 其与自由基碰撞的概率也会增大, 所以接枝率会呈现增大的趋势。当 MAH 的用量进一步增加, 由于 MAH 不易均聚, 一方面更多的引发剂分子处于单体“笼子”包围之中, 由于自由基的寿命很短, 如果不及时扩散出来就有可能发生副反应, 形成稳定分子, 消耗引发剂; 另一方面由于 MAH 增至一定值时, SSBR 大分子自由基的反应点已趋于饱和, 所以接枝率开始下降。

凝胶率的变化与接枝率呈现出相反的趋势, 即接枝率较高时, 凝胶率较低, 反之亦然。在之后的一系列实验结果中, 这种趋势也多次出现。出现这种现象的原因是凝胶率增大, 产生的凝胶过多, 分子链缠结严重, 导致自由基扩散困难, 从而难于发生接枝反应; 反之, 凝胶率减小, 自由基的扩散相对容易, 接枝反应更容易发生, 接枝率也就越大。

2.1.2 BPO 用量对接枝率和凝胶率的影响

MAH 质量分数为 25% (相对于 SSBR), 60℃ 反应 3 h 的条件下, 产物的接枝率和凝胶率随引发剂用量的变化情况如图 2 所示。接枝率随引发剂用量的增加而逐渐增大, 而凝胶率的变化趋势与接枝率正好相反。当引发剂质量为 SSBR 质量的 5% 时, 产物的接枝率达到最大值为 1.85%, 凝胶率达最小值

2.56%; 继续增加引发剂投料量, 产物的接枝率呈现下降的趋势, 而凝胶率却增大了。

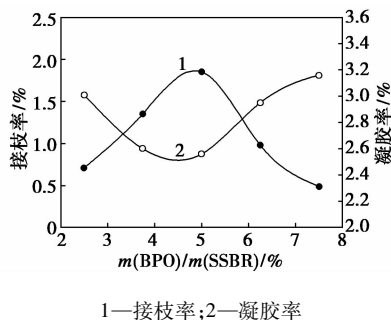


图 2 引发剂用量对产物接枝率和凝胶率的影响

这是由于引发剂质量分数较低时, 随着 BPO 的增加, 产生的接枝点增多, 会使单体和丁苯橡胶大分子碰撞的几率增加, 从而使接枝率增大。而随着引发剂投料量的进一步增大, 导致 SSBR 上的活性自由基更多, 彼此之间会发生交联反应, 体系凝胶率增加, 黏度增大, 反应物的扩散变得困难, 接枝率下降。

2.1.3 反应时间对接枝率和凝胶率的影响

在 MAH 质量分数为 25% (相对于 SSBR), BPO 质量分数为 5% (相对于 SSBR), 60℃ 条件下, 产物的接枝率和凝胶率随反应时间的变化情况如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 产物的接枝率开始随反应时间的增加而增大, 当反应时间为 3 h 时, 产物的接枝率达到最大值 1.85%, 凝胶率达到最小值为 2.56%; 随着时间的继续延长, 接枝率呈缓慢下降趋势, 而凝胶率的变化趋势与之相反。

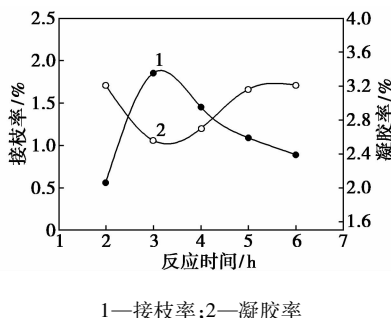


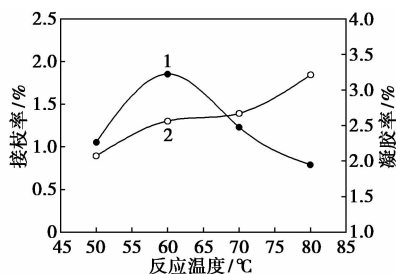
图 3 反应时间对产物接枝率和凝胶率的影响

反应初期, 随着反应时间的增加, 单体在体系中的溶解度增加, 引发剂不断裂解成初级自由基, 由于体系中引发单体接枝的自由基数不断增加, 接枝反应占主导地位, 3 h 左右达到最大值; 3 h 后, 单体质量分数不断下降, 继续延长反应时间会导致体系发生交联反应, 所以接枝率呈缓慢下降趋势, 而凝胶率反而逐渐增大。

2.1.4 温度对接枝率和凝胶率的影响

在其他实验条件一定的情况下, 产物的接枝率

和凝胶率随温度的变化情况如图4所示。由图4可知,产物的接枝率随温度的升高呈先增大后减小的趋势,在60℃时接枝率达到最大1.85%,而凝胶率则随着温度的升高一直增大。



1—接枝率;2—凝胶率

图4 温度对产物接枝率的影响

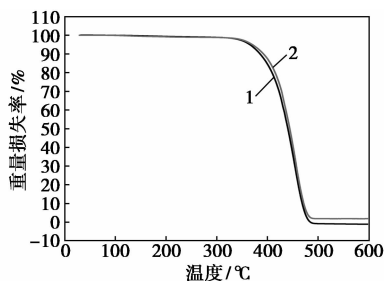
温度较低时,引发剂裂解成初级自由基的速度较慢,随着温度的升高,引发剂裂解成初级自由基的速度增大,反应速度得到提高,有利于接枝反应的进行;当温度继续增大时,引发剂在短时间内裂解成大量的初级自由基,继而产生大量的SSBR大分子自由基,SSBR大分子自由基相互碰撞发生交联反应,导致体系的黏度增大,容易形成凝胶,因此接枝率下降,凝胶率却增大。

2.2 接枝产物的红外光谱表征

SSBR生胶和接枝聚合物(SSBR-g-MAH)的红外谱图可以看到,在1601、1493、1450 cm^{-1} 处均有苯环的特征吸收峰;苯环上C—H扭曲振动吸收峰出现在757 cm^{-1} 处;反式双键和乙烯基双键不同平面上C—H键弯曲振动吸收峰出现在965、993和909 cm^{-1} 处,以上都是丁苯橡胶的特征吸收峰^[8]。对比2个红外谱图可以发现,SSBR-g-MAH在1719 cm^{-1} 处有酸酐C=O典型的对称伸缩振动吸收峰,而生胶的谱图中并没有这个峰,说明马来酸酐单体成功地接入丁苯橡胶大分子链上。

2.3 热重分析

生胶及接枝产物的TGA图如图5所示。



1—生胶;2—SSBR-g-MAH

图5 生胶和SSBR-g-MAH的TGA曲线

由图5可以看出,生胶与SSBR-g-MAH的TGA曲线均是一条平滑的曲线,只有1个台阶,这说明生胶和SSBR-g-MAH在氮气中的热分解反应可以看作是一步反应^[9]。橡胶的热稳定性可通过研究主降解阶段进行说明,生胶在361℃开始降解,而接枝聚合物在368℃开始降解,失重最快的温度都是460℃左右,即接枝前后的TG曲线并无太大变化。SSBR本身具有优异的耐热性,而从TG曲线中可以得出接枝反应并不会影响丁苯橡胶的耐热性。

3 结论

(1)溶聚丁苯橡胶接枝MAH的最优条件为:当MAH质量分数为25%(相对于SSBR),BPO质量分数为5%(相对于SSBR),温度为60℃,反应时间为3h时,接枝率最高,为1.85%,此时凝胶率为2.56%。

(2)红外光谱分析表明,确实有马来酸酐单体成功地接入丁苯橡胶大分子链上。

(3)TG分析表明,接枝反应不会影响丁苯橡胶的耐热性。

参考文献

- [1] 夏斌,万晓军,李长途,等.溶聚丁苯橡胶发展概况[J].弹性体,2011,21(5):79-80.
- [2] 刘晓,赵素合,张兴英,等.端基官能化溶聚丁苯橡胶及其复合材料的制备、结构与性能研究[J].橡胶工业,2009,56(6):325-331.
- [3] 胡育林,梁滔,张华强,等.溶聚丁苯橡胶改性技术及国内发展趋势[J].橡胶工业,2011,58(8):505-508.
- [4] 赵兴波,张秋禹,尹常杰,等.丁苯橡胶接枝改性的研究进展及应用[J].现代化工,2011,31(1):24-28.
- [5] Kennedy J E, Lyons J G, Geever L M, et al. Synthesis and characterization of styrene butadiene styrene-g-acrylic acid for potential use in biomedical applications [J]. Materials Science and Engineering, 2009,29(5):1655-1661.
- [6] Shen Y H, Qi R R, Liu Q C, et al. Solvothermal preparation and characterization of maleic anhydride grafting high density polyethylene copolymer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007,104(5):3443-3452.
- [7] 刘颖,吴大鸣,龙文保,等.化学交联聚乙烯凝胶率及其测试方法[J].塑料,1996,25(6):45-48.
- [8] 武晶,韩文霞.用红外光谱法鉴别聚合物[J].橡胶参考资料,2005,35(1):38-40.
- [9] 文晓君,廖小雪,廖双泉,等.两种品系天然橡胶的结构与性能研究[J].弹性体,2013,23(1):44-47. ■