

# 高橡胶含量苯乙烯-异戊二烯共聚物的反应挤出聚合

曹华威, 袁协尧, 王继铭, 吴尚翰, 管涌, 郑安呐

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 以正丁基锂(*n*-BuLi)为引发剂, 苯乙烯(St)、异戊二烯(Ip)混合物为单体, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、四氢呋喃(THF)为极性调节剂, 在双螺杆挤出机中, 应用反应挤出技术实现了聚异戊二烯(PI)质量分数高达60%左右的苯乙烯-异戊二烯共聚物(S-I)的阴离子本体嵌段聚合。通过选择性氧化降解与GPC、<sup>1</sup>H-NMR、DMA和TEM结合, 分析了产物的分子链结构。结果显示, SDBS和THF的加入增加了PI的3,4-结构含量, 且大大限制了St的聚合, 使最长聚苯乙烯(PS)嵌段的分子量大为减小, 同时很难包裹大的Ip气泡, 共聚物的结构主要为S-I小嵌段, 两组分相容性增强, 无规化程度增加。

**关键词:** 反应挤出; 苯乙烯; 异戊二烯; 阴离子聚合; 共聚物结构

中图分类号: O63 文献标志码: A 文章编号: 1008-9357(2013)01-0001-07

## Styrene-Isoprene Copolymers with High Rubber Contents Prepared by Reactive Extrusion

CAO Hua-wei, YUAN Xie-yao, WANG Ji-ming, WU Shang-han,  
GUAN Yong, ZHENG An-na

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Styrene-isoprene copolymers were synthesized through the anionic bulk polymerization in a corotating intermeshing twin-screw extruder. Sodium dodecyl benzene sulfonate and tetrahydrofuran were used as the polar regulators. The oxidative degradation method with hydrogen peroxide and osmium tetroxide was used to cut off the double bonds of the polyisoprene in the copolymer chains. Based on GPC, <sup>1</sup>H-NMR, DMA and TEM analysis, it was found that the copolymer chains were composed of a long polystyrene block and a lot of short styrene-isoprene blocks. While adding SDBS and THF into the polymerization system, 3,4-polyisoprene structure was greatly increased. Furthermore, the polymerization of styrene was significantly restrained and the molecular weight of the first long block of polystyrene was comparatively decreased, which could hardly wrap up big isoprene bubble. As a result, the produced copolymers were composed of the styrene-isoprene short blocks. The compatibility of two phases was enhanced and the randomization degree of the copolymer increased too.

**Key words:** reactive extrusion; styrene; isoprene; anionic polymerization; copolymer structure

苯乙烯(St)-异戊二烯(Ip)无规共聚物、丁苯橡胶(SBR)类无规共聚物的制备一般采用阴离子溶液聚合<sup>[1]</sup>的方法,虽然该技术比较容易控制物料的混合与热量的传递,但也有高能耗、容易产生环境污染等诸多缺点。反应挤出技术是将聚合物的化学反应和挤出加工有机结合为一个连续过程的技术<sup>[2]</sup>,它克服了传统阴离子溶液聚合的缺点,具有生产周期短、能耗低、环境污染小等优点<sup>[3]</sup>,发展前景良好。

阴离子聚合中常常需要添加极性调节剂来控制聚合物的分子量和微观结构<sup>[4]</sup>。张锴等<sup>[5]</sup>通过在苯乙烯-异戊二烯共聚物(S-I)体系中加入极性调节剂四氢呋喃(THF),提高了聚异戊二烯(PI)3,4-结构的含量,并且使长嵌段聚苯乙烯(PS)的含量和分散相尺寸减小,两相相容性得到了很大程度的提高,而且当 THF 与正丁基锂的摩尔比为 5/1 时,这种效果尤为显著。Adel F Halasa 等<sup>[6]</sup>通过添加极性调节剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)使 St 与 Ip 的竞聚率趋于接近,减少了共聚物中的 1,2-PI 结构含量,使其无规化程度增加,当 SD-BS 与正丁基锂的摩尔比为 0.5/1 时,其无规化程度最高。

通过阴离子溶液聚合合成的 S-I 无规共聚物中,聚合物组分中 PS 与 PI 的质量比可以在 10/90~40/60 变化。早期的反应挤出研究<sup>[7-9]</sup>中,PI 在聚合物中的质量分数一般不能超过 30%,否则极易产生凝胶,因而对于 PI 质量分数在 60% 左右的 S-I 体系反应挤出聚合的研究尚鲜有报道。本文将 St 与 Ip 按 40/60 的质量比混合、控制引发剂流量与挤出机各段温度等手段,使 PI 的质量分数提高到 60% 左右,从而有望使反应挤出技术运用到热熔胶和丁苯橡胶等领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

异戊二烯(Ip):聚合级,上海石化股份有限公司,使用前经分子筛和活性氧化铝吸附除去水分和阻聚剂;苯乙烯(St):工业级,上海石化股份有限公司,使用前经氢化钙回流,减压蒸馏提纯;正丁基锂(*n*-BuLi):分析纯,百灵威科技有限公司,浓度为 2.4 mol/L;四氧化锇:化学纯,金川集团有限公司;过氧化氢:分析纯,*w*=30%,上海化学试剂公司;邻二氯苯:江苏扬农化工集团有限公司,*w*≥99.8%;四氢呋喃(THF):分析纯,上海化学试剂公司,使用前经氢化钙回流,加热蒸出,并经分子筛浸泡;十二烷基苯磺酸钠(SDBS):化学纯,国药集团化学试剂有限公司,使用前在 80 ℃的真空环境下充分干燥 12 h;三氯甲烷:化学纯,上海化学试剂有限公司,*w*≥99.0%。

### 1.2 实验设备

TSE-35A 同向双螺杆挤出机( $\varnothing$ 35 mm,  $L/D=56$ ):南京瑞亚高聚物装备有限公司;2J-W 型高压柱塞计量泵:流量 0~1 L/h,最大出口压力 32 MPa,杭州之江石化装备有限公司;2J-W 型高压柱塞计量泵:流量 0~4.6 L/h,最大出口压力 25 MPa,杭州三鑫石化设备有限公司。

### 1.3 合成工艺

混合单体一次加料反应挤出聚合工艺如图 1 所示,挤出机为密封体系,各螺段温度由温控程序精确控制。混合单体一次加料工艺流程如下:将精制后并按预定比例混合的单体从储罐(3)中经稳流器(7)泵入挤出机,储罐(4)中的引发剂 *n*-BuLi 或者 *n*-BuLi 与极性调节剂的混合液由泵(6)打入挤出机中,聚合后的物料由口模挤出后经水槽(2)冷却取样。本文 St 与 Ip 的质量比为 40/60,通过调节引发剂泵的流量来控制聚合物的分子量。

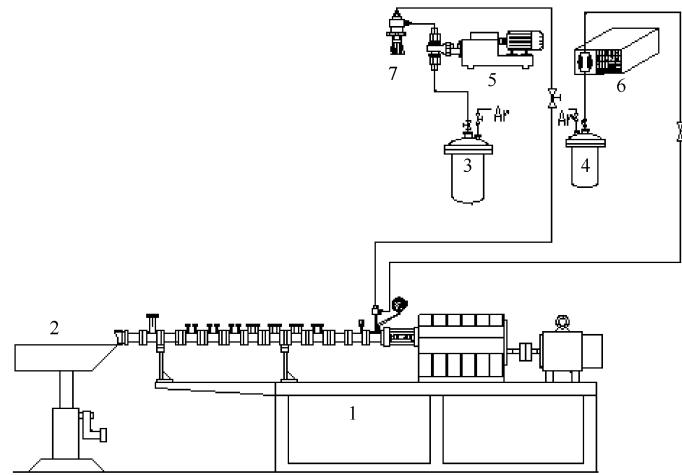
### 1.4 样品降解处理

通过选择性氧化降解<sup>[10]</sup>对聚合物进行处理,称取 S-I 共聚物样品 0.3 g,与 20 mL 邻二氯苯一起加入到烧瓶中,加热到 90 ℃溶解 30 min,再加入 20 mL 过氧化氢、20 mL 邻二氯苯、2 mL 0.003 mol/L 四氧化锇溶液,连续搅拌反应 3 h,通过减压蒸馏脱除溶剂以及 S-I 共聚物降解产生的小分子,用氯仿分次逐步溶解降解后的 PS 嵌段碎片,并收集备用。

### 1.5 共聚物的表征

聚合物的分子量及其分布通过美国 Wyatt 技术公司 Water1515 型激光光散射-示差折光仪联用多检测凝胶渗透色谱仪 GPC 测定,数均分子量  $1.26 \times 10^3 \sim 3.85 \times 10^6$ ,温度为 30 ℃,采用 St-二乙烯基苯共聚物凝胶填充色谱柱,THF 为溶剂,进样速率为 1 mL/min,样品溶液的质量浓度为 0.01~0.02 g/mL;织态结构采

用 TEM 进行观察,试样先用四氢呋喃溶解成  $w=1\%$  左右的溶液,然后铸成薄膜固定在铜网上,经  $\text{OsO}_4$  染色后用日立 H-600 型透射电镜进行观察;核磁共振氢谱采用德国 Bruker AVANCE500 型核磁共振仪测定,以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅氧烷为内标物;采用美国 TA 公司 DMAQ800 型动态机械热分析仪测量样品的动力学性能,测量方式采用悬臂梁,样品尺寸:30 mm×10 mm×2 mm,测试温度为−50~100 °C,升温速率为 3 °C/min,测试频率为 1 Hz。



1—Extruder; 2—Water bath; 3—Monomer mixture; 4—Initiator; 5,6—Pump; 7—Pulse damper

图 1 反应挤出合成 S-I 共聚物设备图

Fig. 1 Experimental process for reactive extrusion of S-I copolymer

## 2 结果与讨论

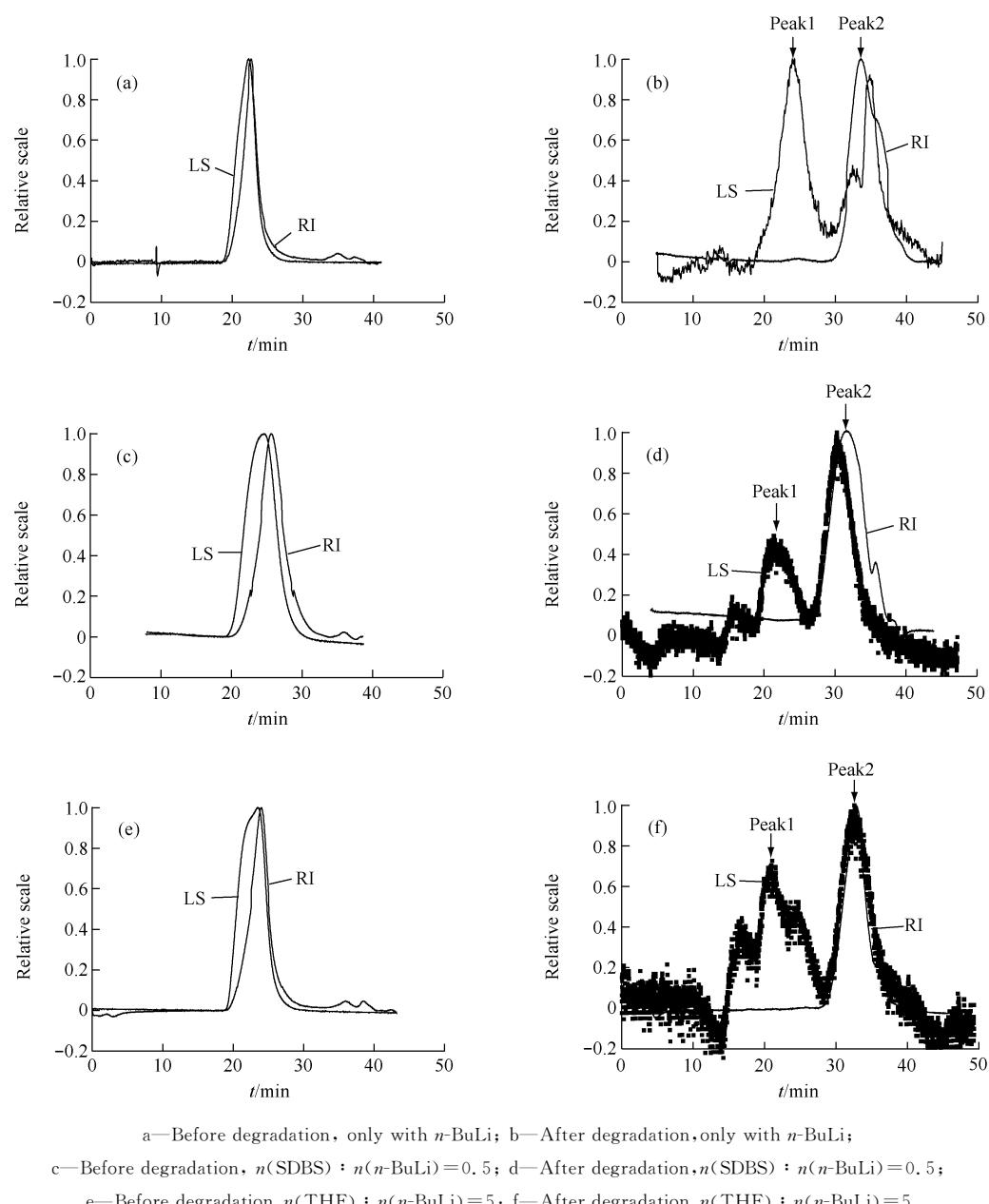
### 2.1 反应挤出 S-I 共聚物链段结构的分析

当混合单体由泵进入挤出机后,沸点为 34 °C 的 Ip 虽然大部分进入气相,但在较短时间内不会完全气化,部分单体 Ip 依然溶解在 St 溶液中,由于 40 °C 时 Ip 的竞聚率远远大于 St,所以 Ip 首先可能进行一段均聚,当液相的 Ip 单体耗尽后,St 才可进行连续聚合,由于螺杆的混合,当体系的黏度足以包裹住气化的 Ip 时,使其以小嵌段的形式插入 PS 链中,形成中间为 PS 长嵌段,大量 S-I 小嵌段的共聚物结构<sup>[10]</sup>。经典阴离子聚合理论认为 SDBS 或 THF 的加入,使 Ip 和 St 的竞聚率逐步接近,两者更加趋向于共聚,聚合物无规化程度增大,即长 PS 嵌段减少,短的 S-I 小嵌段增加。

图 2 为无极性调节剂、SDBS 及 THF 调节下反应挤出 S-I 共聚物降解前后的 GPC 谱图。其中 LS 为多角度小角激光光散射仪器 11 号检测器的光散射信号曲线,它对分子量较大的聚合物测试精度比较高;RI 为示差折光仪信号曲线,对分子量较小的聚合物测试精度比较高。表 1 列出了 S-I 共聚物降解前后的 GPC 数据。在挤出机前端,由于温度较低,PS 与 PI 不需要很高的转化率即能达到可以包裹 Ip 气泡的熔体黏度。可以看到,在无极性调节剂的体系中,由于具有长嵌段 PS,因而少量的 PS 便足以包裹住大的 Ip 气泡。当体系中加入 SDBS 或 THF 后,降解后最长 PS 嵌段 peak1 峰的相对分子质量较未加入极性调节剂的 peak1 大为下降,以至于由于 LS 检测信号太弱,使其曲线变成了许多不连续的点信号。对降解后样品的 GPC 曲线进行积分处理,可以看出降解后 3 个样品的  $M_n$  大部分小于  $1 \times 10^4$ ,大于  $1 \times 10^4$  的只占很少一部分,加入 SDBS 和 THF 后  $M_n$  小于  $2 \times 10^3$  的共聚物占的比例急速增大,甚至在加入 THF 的体系中,样品降解后的  $M_n$  几乎都小于  $2 \times 10^3$ 。

随着 SDBS 和 THF 的加入,PS 的嵌段越来越短,充分表明随着极性调节剂的加入,最长 PS 嵌段的分子量明显降低。由以往研究得知<sup>[10]</sup>,最长 PS 嵌段的形成是由于 Ip 进入气相,液相中只留有 St 单体聚合,因而 St 聚合速率越快,形成的 PS 嵌段就越长。另一方面,阴离子聚合链增长的速率主要取决于单体插入正负离子对的难易程度。显然 St 由于较大的苯环空间位阻,其竞聚率大大低于空间位阻小很多的 Ip。极性调节剂的加入,虽然在一定程度上疏松了正负离子对,让单体容易插入正负离子对,但并不能改变两者空间位

阻的差距。相反由于极性调节剂与正离子紧密靠近,反而阻塞了正负离子对之间的通道。



a—Before degradation, only with *n*-BuLi; b—After degradation, only with *n*-BuLi;  
c—Before degradation, *n*(SDBS) : *n*(*n*-BuLi) = 0.5; d—After degradation, *n*(SDBS) : *n*(*n*-BuLi) = 0.5;  
e—Before degradation, *n*(THF) : *n*(*n*-BuLi) = 5; f—After degradation, *n*(THF) : *n*(*n*-BuLi) = 5

图2 反应挤出S-I共聚物的GPC谱图

Fig. 2 GPC curves of S-I copolymers prepared by reactive extrusion

表1 S-I共聚物降解前后的GPC数据

Table 1 GPC data of S-I copolymers before and after degradation

Sample	Before degradation		After degradation		w/% <sup>1)</sup>		
	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_{n,peak1} \times 10^{-4}$	$M_{n,peak2} \times 10^{-3}$	$M_n \leq 2 \times 10^3$	$2 \times 10^3 < M_n < 10^4$	$M_n \geq 10^4$
a	18.51	1.89	11.86	3.27	13.52	75.31	11.17
b	16.22	1.83	6.64	1.11	58.68	38.35	2.97
c	17.35	1.44	1.49	0.49	93.09	3.98	2.93

1) After degradation; a—Only with *n*-BuLi; b—*n*(SDBS) : *n*(*n*-BuLi) = 0.5; c—*n*(THF) : *n*(*n*-BuLi) = 5

## 2.2 反应挤出 S-I 共聚物一次结构的分析

在 S-I 共聚物中含有 4 种类型的结构单元,分别为 PS 结构,3, 4-PI 结构,顺式 1, 4-PI 结构,反式 1, 4-PI 结构。图 3 为 S-I 共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图。其中 7.05 处为苯环上 2 个间位氢和 1 个对位氢的化学位移,6.55 处为苯环上 2 个邻位氢的化学位移,5.13 处为 1, 4-加成=CH—,4.76, 4.68 处为 3, 4-加成=CH<sub>2</sub>, 2.04 处为 1, 4-加成—CH<sub>2</sub>,1.68 处为顺式-1, 4 加成—CH<sub>3</sub>,1.60 处为 3, 4-加成上—CH<sub>3</sub> 以及反式 1, 4-加成—CH<sub>3</sub> 的化学位移<sup>[12]</sup>,可以根据以上信息计算出 S-I 共聚物中 PI 的含量,以及 PI 中 3, 4 结构与 1,4-顺、反结构单元的含量。结果列于表 2 中。结果表明,极性调节剂的加入明显有利于 Ip 的聚合,且使 3,4-PI 结构含量增加。而 SDBS 比 THF 更利于 Ip 聚合,这是因为 THF 的沸点仅为 65.4 °C,所以 THF 在挤出机中后段高温处已不起作用,而 GPC 中对于最长 PS 嵌段的分析主要是表征前期的聚合,所以 THF 的作用大于 SDBS 的。

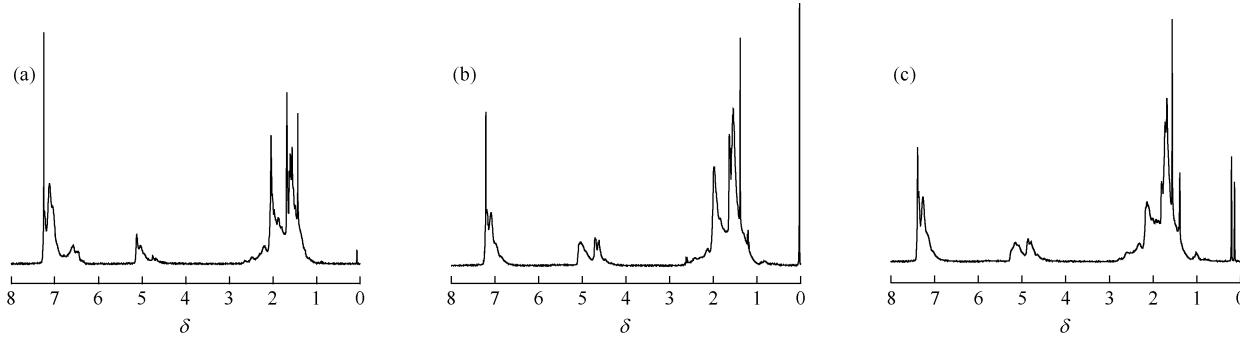


图 3 S-I 共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of S-I copolymers

a—Only with *n*-BuLi; b—*n*(SDBS) : *n*(*n*-BuLi)=0.5; c—*n*(THF) : *n*(*n*-BuLi)=5

表 2 S-I 共聚物中聚异戊二烯的质量分数  
Table 2 Mass fractions of PI in S-I copolymers

Sample	<i>w</i> (PI)/%	<i>w</i> (3,4-PI)/%
a	55.1	9.7
b	61.2	29.9
c	58.8	35.7

a, b, c are the same as table 1

## 2.3 反应挤出 S-I 共聚物的织态结构分析

对于未添加任何极性调节剂的 S-I 共聚物,连续相和分散相界面比较明显,当加入 SDBS 与 THF 后,两相界面变得非常模糊。这是因为未加 SDBS 或 THF 时,反应初期挤出机前端的温度较低,部分 Ip 还未来得及完全气化,由于 Ip 竞聚率远远高于 St,将首先进行 Ip 的均聚,待未气化的 Ip 消耗完后,再进行 St 的嵌段聚合,直到体系黏度足以包裹住气化的 Ip 后,才使剩余的 Ip 参与到聚合中。由于 St 的聚合较快,长嵌段 PI 较长(参见图 2),有较高的黏度,包裹的 Ip 气泡较大,所以图 4(a)中表示黑色区域的 PI 尺寸较大,达到 100 nm 左右,且两相界面较为清晰。而加入 SDBS 或 THF 后,长嵌段的 PS 大大缩短,难以形成连续相,且很难包裹大的 Ip 气泡,结果使 PI 嵌段也变得很短,成为细小的黑点,连成一片。图 4(c)中可以看到不少较大 PS 的球在基体中。这是由于优先聚合的 Ip 消耗殆尽时,剩余的 St 单体集中聚合所致。当然每个小球未必都是同一嵌段,可能是多个分子链嵌段汇集的结果。

## 2.4 反应挤出 S-I 共聚物的动态力学性能

S-I 共聚物的 DMA 分析结果如图 5 所示。未加极性调节剂时,S-I 共聚物的损耗因子-温度曲线呈现单峰结构,且峰型很宽。这是由于不存在限制 St 聚合的 SDBS 与 THF,所以最长 PS 嵌段的分子量也较大,S-I 小嵌段结构较少,从而黏度较高,足以包裹住较大的 Ip 气泡,形成较长的 PI 嵌段,玻璃化转变温度(*T<sub>g</sub>*)较低。当加入极性调节剂 SDBS 与 THF 后,损耗因子-温度曲线向高温移动,且峰型变窄,其 *T<sub>g</sub>* 分别为 5.4、10.2 °C 这是由于极性调节剂的加入,大大限制了 St 的聚合,使最长 PS 嵌段的分子量大为减小,同时很难包

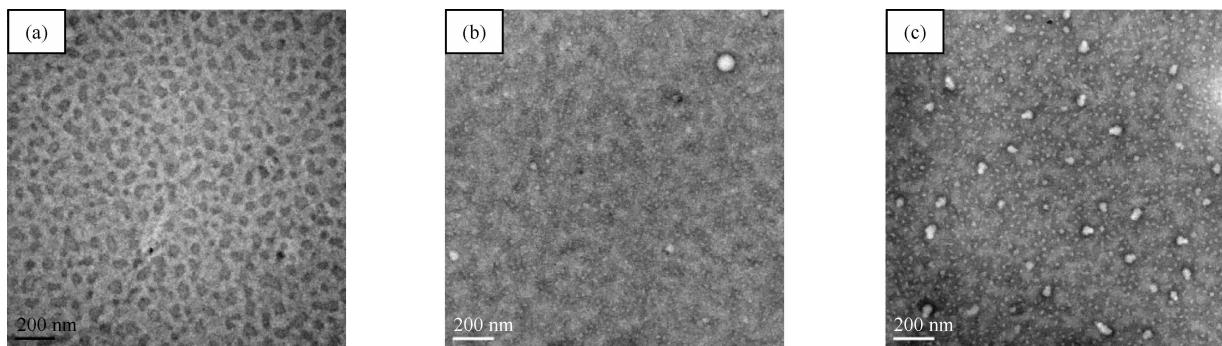


图 4 S-I 共聚物的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of S-I copolymers

里 Ip 大的气泡,结果基本都成为 S-I 小嵌段结构,如图 4 所示。由于该相为 PS 与 PI 的共同贡献成为一相,所以峰面积很大,两组分的相容性提高,相分离程度降低。THF 限制 St 聚合的程度较大,尤其在前期,不少较大的 PS 球在基体中(图 4)。如上所述,这是由于优先聚合的 Ip 消耗殆尽时,剩余的 St 单体集中聚合所致。这在一定程度上强化了 PS 相的影响,故而  $T_g$  要高于添加 SDBS 的,且面积更大。

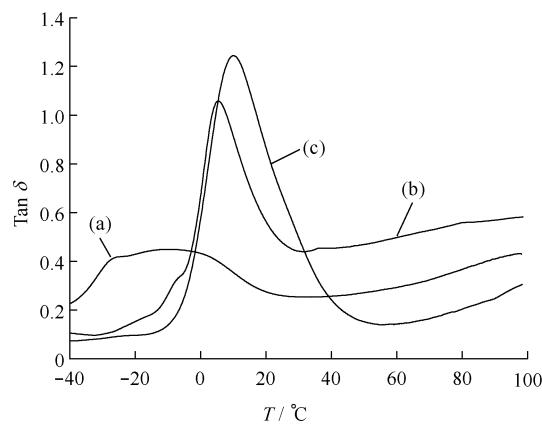
a—Only with  $n\text{-BuLi}$ ; b— $n(\text{SDBS}) : n(n\text{-BuLi}) = 0.5$ ; c— $n(\text{THF}) : n(n\text{-BuLi}) = 5$ 

图 5 SDBS 与 THF 对 S-I 共聚物损耗因子-温度曲线的影响

Fig. 5 Effect of SDBS and THF on  $\tan \delta$ -temperature curves of S-I copolymers

### 3 结 论

(1) 应用反应挤出技术,通过调节反应温度与引发剂流量可实现阴离子本体聚合,合成高橡胶含量的 S-I 共聚物,其 PI 的质量分数可达 60% 左右。

(2) 在无极性调节剂存在的情况下,最长 PS 嵌段的分子量较大,S-I 小嵌段较少,其相结构在较低温度下出现玻璃化转变。

(3) SDBS 与 THF 的加入限制了最长 PS 嵌段的长度,以致聚合物几乎都以 S-I 小嵌段的形式存在。并且这样的分子链结构既不存在独立的橡胶相,也不存在独立的塑料相,而是类似于无规共聚结构,其  $T_g$  介于 PS 与 PI 的  $T_g$  之间。

(4) SDBS 与 THF 的加入不仅改善了两种聚合物之间的相容性,也改变了 PI 的构型,使 3,4-PI 的结构含量增加。

### 参考文献:

- [1] Uhrig D, Mays J W. Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization[J]. Polymer Science A Polymer Chemistry, 2005, 43(24): 6179-6222.
- [2] Janssen L P B M. On the stability of reactive extrusion[J]. Polymer Engineering Science, 1998, 38(12): 2010-2019.

- [3] Garge S C, Wetzel M D, Ogunnaike B A. Inference-based scheme for controlling product end-use properties in reactive extrusion processes[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49(17): 8021-8034.
  - [4] 赵宝忠, 刘慧明, 顾明初, 等. 阴离子聚合反应中的极性调节剂[J]. 弹性体, 2001, 11(4): 44-48.
  - [5] 张锴, 周颖坚, 孙刚, 等. 四氢呋喃对反应挤出苯乙烯/异戊二烯共聚物微观结构的影响[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2008, 34(5): 670-674.
  - [6] Halasa Adel F, Jusinas Chad, Hsu Wen-Liang, et al. Random low vinyl styrene-isoprene copolymers[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(11): 2013-2018.
  - [7] 孙刚, 周颖坚, 张锴, 等. 四氢呋喃存在下反应挤出苯乙烯/丁二烯共聚物的微观结构和力学性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(2): 234-239.
  - [8] 孙刚, 周颖坚, 张锴, 等. 反应挤出苯乙烯/丁二烯共聚物的微观结构及力学性能[J]. 功能高分子学报, 2007, 19-20(4): 399-404.
  - [9] 周颖坚, 张锴, 孙刚, 等. 反应挤出两次分段加料法合成苯乙烯/异戊二烯共聚物[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(2): 333-338.
  - [10] 周颖坚, 张锴, 孙刚, 等. 苯乙烯/丁二烯聚合反应挤出多嵌段共聚物结构表征及其聚机理的研究[J]. 高分子学报, 2006(3): 437-442.
  - [11] 郝凤岭.  $^1\text{H-NMR}$  法分析 SIS 微观结构组成[J]. 弹性体, 1997, 7(4): 34-36.

## 下期发表论文摘要预报

## 含螺吡喃端基 PNIPAM 的制备及其在活细胞成像中的应用

聂慧，刘和文

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要:**利用 ATRP 活性聚合制备了不同分子量的含有螺吡喃(SP)端基的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(SP-PNIPAM)。考察了 SP-PNIPAM 的光致变色性能、荧光性能和临界转变温度及其在活细胞成像方面的应用。结果表明:螺吡喃以及 SP-PNIPAM 经激发后发射红色荧光。螺吡喃可以通过扩散穿过细胞膜进入细胞,因而对固定、成活细胞均能染色。而 SP-PNIPAM 用于细胞染色时,其染色特性与分子量有关,主要通过活细胞内吞作用进入活细胞内,因此可以选择性地用于活细胞的荧光成像。