



面向天然橡胶替代的末端氨基化聚异戊二烯合成及其性能研究

冯展威^{1,2}, 孙武¹, 代全权¹, 贺剑云^{1*}, 白晨曦^{1,2*}, 杨小牛¹

1. 中国科学院高性能合成橡胶及其复合材料重点实验室; 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: jyhe@ciac.ac.cn; baicx@ciac.ac.cn

收稿日期: 2024-12-11; 接受日期: 2025-02-19; 网络版发表日期: 2025-05-26

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDC06010000)、国家自然科学基金面上项目(编号: 51873203)和吉林省自然科学基金面上项目(编号: 20220101206JC)资助

摘要 使用阳离子稀土催化体系, 在异戊二烯聚合末期加入二异丁基氢化铝(HAl^iBu_2)或三异丁基铝(Al^iBu_3), 通过链转移作用提高聚合物末端的反应活性, 再与间氨基苯甲腈等系列改性剂反应, 得到末端氨基化聚异戊二烯。通过核磁共振氢谱及扩散排序氢谱证明了改性剂的成功接枝, 且产物的顺-1,4选择性>98%, 仍然保持窄相对分子质量分布($\text{PDI}<2$)。在聚合末期未加入烷基铝的聚合体系难以与改性剂进行末端接枝反应。相比国产异戊橡胶, 末端氨基化聚异戊二烯的炭黑配方硫化胶在保持较高强度和扯断伸长率的同时, 实现了300%定伸的大幅提升。其拉伸强度为26.12 MPa, 扯断伸长率为398%, 300%定伸可达19.66 MPa。推测链末端的氨基与炭黑表面的羧基反应生成酰胺键及离子键, 与羟基等含氧官能团形成氢键, 共价键、离子键和氢键的共同作用使炭黑表面对橡胶分子链的物理吸附能力增强, 提高了橡胶与炭黑之间的界面相互作用。该策略为航空轮胎胎面胶的研制提供了新思路。

关键词 烷基铝, 末端氨基化, 聚异戊二烯, 性能增强

1 引言

航空轮胎是飞机至关重要的A类安全零部件, 被誉为轮胎界“皇冠上的明珠”。生产高性能航空轮胎最重要的原材料之一是天然橡胶, 根据天然橡胶生产国协会(ANRPC)以及中信期货有限公司研究所统计数据, 2023年, 我国天然橡胶全年预估产量为 8.0×10^5 t, 2023年我国天然橡胶进口量为 6.48×10^6 t, 全年表现消

费量为 7.0×10^6 t, 由此可见, 我国的天然橡胶进口依赖度高达80%以上, 自给率不足20%, 远低于国际公认的30%的安全保障线^[1]。据预测, 2025年我国天然橡胶进口量将继续保持高位水平。因此, 发展一种理想的天然橡胶替代品已成为推动国民经济可持续发展、增强航空领域自主能力的迫切需求。

天然橡胶的大分子主链是一种典型的异爪型遥爪聚合物: 高顺式1,4-聚异戊二烯两端的 α 和 ω 位点分别

引用格式: Feng Z, Sun W, Dai Q, He J, Bai C, Yang X. Synthesis and properties of terminal aminoized polyisoprene for natural rubber alternatives. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2142–2152, doi: 10.1360/SSC-2024-0284

与磷脂和蛋白质相连^[2-4]。这些末端可通过氢键、离子键等相互作用,自发形成团簇结构,在天然橡胶中均匀分布,起到物理交联点的增强作用,使得天然橡胶相比合成橡胶具有更优异的拉伸性能、耐撕裂性、耐磨等特性^[5-7]。受大自然的启发,近年来国内外科学家在合成橡胶的官能化领域使用后功能化改性^[8],引入新型单体共聚合^[9,10]和配位链转移聚合^[11-15]等方式进行了一系列创新工作,从而实现对天然橡胶的结构或性能仿生。例如,白晨曦等^[8]通过后功能化改性的方式,使用巯基-烯点击反应在聚异戊二烯主链上引入氨基,其作为大分子引发剂引发L-缬氨酸-N-硫代羧基内酸酐(Val-NTA)单体和 β -苯丙氨酸-N-硫代羧基内酸酐(β -Phe-NTA)单体聚合,制备出一类新型的聚氨基酸接枝聚异戊二烯,其拉伸强度和动态力学性能相较于天然橡胶实现提升。徐云祥等^[9]通过将含羟基的异戊二烯单体和异戊二烯单体按A-B-A顺序加入的方式进行共聚合,再与四肽片段进行反应,制备了末端官能化的聚异戊二烯橡胶B-4A-PIP,聚四肽的强相互作用使B-4A-PIP具有较高的拉伸强度和断裂应变,远高于未修饰的共聚物B-OH-PIP。此外,使用同种策略,该课题组^[10]通过将磷酸基团和寡肽基团掺入异戊橡胶链的末端,模拟了天然橡胶的末端结构,研究发现寡肽和磷酸盐可以形成新的共混聚集集体,对流变模量、拉伸强度和应变诱导结晶表现出一定的协同作用。在配位链转移聚合的研究方面,Mecking等^[14]通过使用具有如咪唑、吡啶、吩噻嗪等官能化片段的烷基铝试剂作为助催化剂合成了端基带有官能化的顺丁橡胶。周光远等^[15]则使用带有多苯基和短链聚异戊二烯或聚丁二烯烷基铝试剂作为助催化剂进行配位链转移聚合,并在聚合末期加入异氰酸酯等活性物质合成出双端官能化的异戊橡胶,这种新型异戊橡胶由于端基的作用相比未改性橡胶使炭黑具有更好的分散性,可以提高胎面耐磨性并降低滚动阻力。尽管对于聚异戊二烯的末端改性实现其对天然橡胶的性能仿生已有部分报道,但其主要专注于合成嵌段共聚物实现结构仿生,需要预合成结构复杂的烷基铝助催化剂或类生物分子,步骤较为繁琐且成本较高。通过商业可得的常规试剂在聚合末期进行胶液改性,高效地实现聚异戊二烯的末端官能化,合成带有端基反应性基团的合成橡胶,从而增强橡胶与填料之间的界面相互作用,仍然是合成橡胶领域具有挑战性的课题研究。

本工作在异戊二烯配位聚合末期加入 HAl^iBu_2 或 Al^iBu_3 烷基铝试剂,通过链转移作用增强聚合链末端反应活性,实现新型末端氨基化聚异戊二烯(*terminal aminoized polyisoprene*, TAPI)的高效合成,并对末端接枝反应机理以及硫化胶性能增强机理进行了推测。通过该策略,未来可进一步探索更多的改性试剂种类,研制具有不同链末端的功能化聚二烯烃橡胶,为天然橡胶的替代以及航空轮胎用橡胶的开发提供新思路。

2 实验部分

2.1 实验仪器

核磁共振波谱仪(AV400型NMR, Bruker公司, 德国); 傅里叶变换红外光谱仪(INVENIO-R型FTIR, 布鲁克公司, 德国); 凝胶渗透色谱仪(HLC 8420型GPC, TOSOH公司, 日本), 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样, 温度为40℃; 无转子硫变仪(高铁科技公司, 中国); 电子万能试验机(UTM 2103型, 三思纵横科技公司, 中国), 哑铃型II型试样, 拉伸速度为500 mm/min。

2.2 实验试剂

异戊二烯单体($\geq 99.99\%$)、阳离子稀土催化剂为实验室自行合成; 国产异戊橡胶(IR80, 符合SH/T 1780-2015标准, 顺1,4-含量 $>98.0\%$, $M_n=80\times 10^4$ g/mol)购自新疆天利石化股份有限公司; 一号烟片胶(RSS1, 符合GB 8081-1987标准, 顺1,4-含量 $>99.9\%$, $M_n=35\times 10^4$ g/mol)来自印度尼西亚; 二异丁基氢化铝(HAl^iBu_2)、三异丁基铝(Al^iBu_3)、间氨基苯甲腈($\geq 98\%$)、2-氨基苯甲腈($\geq 98\%$)、对氨基苯甲腈($\geq 98\%$)、对氨基苯乙腈($\geq 98\%$)、3-氨基苯乙腈($\geq 98\%$)、氘代氯仿($\geq 99.8\%$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 分析纯的甲苯、甲醇购自北京化工厂, 甲苯需用钠/二苯甲酮干燥除水。

2.3 实验方法

2.3.1 末端氨基化聚异戊二烯的合成

在氮气保护下, 将一定量的阳离子稀土催化剂的甲苯溶液加入到异戊二烯的甲苯溶液中, 25℃进行搅拌, 反应混合物很快变得黏稠。聚合反应一定时间后, 加入一定量的 HAl^iBu_2 或 Al^iBu_3 , 搅拌一段时间后, 加入一定量的间氨基苯甲腈或其他改性剂, 继续反应一定

时间, 之后加入甲醇淬灭聚合, 然后将混合物倒入甲醇中沉淀聚合物产物. 将沉淀的聚合物在40℃下真空干燥至恒重.

2.3.2 TAPI的炭黑配方硫化胶制备

具体配方及制备方法参考文献[8]. 将生胶与炭黑、氧化锌、硬脂酸、促进剂、硫磺加入密炼机中, 密炼机温度设定70℃, 转速70 r/min, 密炼时长为10 min. 排胶冷却后在开炼机加入胶料, 左右交替割刀数次, 打三角包并薄通数次后下片, 待冷却后硫化. 硫化条件: 温度145℃, 压力10 MPa, 25 min. 基本配方为生胶100 phr (parts per hundred)、炭黑N234 50 phr、氧化锌5 phr、硬脂酸2 phr、促进剂0.7 phr、硫磺2.25 phr (以上按质量份).

2.3.3 推测链转移试剂(CTA)与烷基铝反应的机理实验

在氮气保护下, 将阳离子稀土催化剂甲苯溶液(1.0 mL, 2.5×10^{-2} mol/L)加入20 mL甲苯中, 25℃搅拌20 min, 再加入 HAl^iBu_2 己烷溶液(1.25 mL, 1.0 mol/L)或 Al^iBu_3 己烷溶液(1.13 mL, 1.1 mol/L), 搅拌20 min后, 加入间氨基苯甲腈甲苯溶液(1.0 mL, 7.5×10^{-2} mol/L), 继续反应2 h, 之后加入甲醇淬灭反应, 随后加入盐酸(20 mL, 2.0 mol/L), 用二氯甲烷(50 mL)萃取两次, 合并有机相, 在无水硫酸钠上干燥、过滤并浓缩, 残留物经硅胶柱色谱纯化脱去杂质, 得到混合产物1或2.

2.3.4 橡胶交联密度与结合胶含量计算

通过平衡溶胀法测试样品交联密度. 将初始样品称重后浸入甲苯中, 恒温25℃条件下溶胀, 每隔24 h将溶胀后的样品取出称重并更换甲苯. 重复几次直至溶胀后的样品质量不变. 然后将样品在真空烘箱中干燥至恒重. 根据经典的Flory-Rehner方程^[16]计算样品交联密度(V_c):

$$V_c = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)} \quad (1)$$

χ 是指高分子/溶剂相互作用参数, 对于硫化胶和甲苯, $\chi=0.427+0.112V_r^2$; V_r 是指样品中橡胶体积分; V_s 是指溶剂摩尔体积, 对于甲苯, $V_s=106.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (25℃).

V_r 计算方程如下:

$$V_r = \frac{\frac{m_2 - m_0 \rho}{\rho_r}}{\frac{m_2 - m_0 \rho}{\rho_r} + \frac{m_1 - m_0}{\rho_s}} \quad (2)$$

m_0 是样品溶胀前的质量; m_1 是样品达到溶胀平衡时的质量; m_2 是溶胀样品真空干燥后的质量; ρ_r 是橡胶的密度, 按照GB/T 533-2008测得; ρ_s 是甲苯的密度, 0.872 g/cm^3 .

结合橡胶比例(R_c)计算: 将停放一周的混炼胶剪成约1 mm³的小碎块, 精确称取其质量, 然后封包于已知重量的不锈钢金属网中. 将不锈钢金属网浸没于甲苯溶剂中, 在25℃恒温条件下静置7天, 3天更换一次溶剂. 将不锈钢金属网和橡胶一起取出, 在25℃条件下自然干燥一天, 然后在80℃下真空干燥至恒重, 准确称取干燥后的质量. 小块胶质量为 w , 炭黑与结合胶质量为 w_{fg} , 混炼胶中填料质量为 m_f , 混炼胶中橡胶质量为 m_p , 结合胶含量按照以下公式进行计算:

$$R_c = \frac{w_{fg} - w \cdot \left(\frac{m_f}{m_f + m_p} \right)}{w \cdot \left(\frac{m_f}{m_f + m_p} \right)} \times 100\% \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 未加入烷基铝的间氨基苯甲腈末端改性方法

首先研究常规的端基改性实验, 即异戊二烯聚合末期不加入烷基铝, 直接加入改性剂(以CTA表示), 改性剂选用间氨基苯甲腈, 未改性异戊橡胶以 PI_y 表示, 如 PI_{5000} , 数字代表单体与催化剂摩尔比, 氨基化改性异戊橡胶以 AT_xPI_y 表示, 如 $\text{AT}_3\text{PI}_{5000}$, 数字分别代表改性剂与催化剂以及单体与催化剂的摩尔比, 结果如表1所示. 表1中Entry 1、3、5是空白样, 即不加CTA的聚合结果. 首先, 选用异戊二烯单体与催化剂摩尔比为5000:1的条件进行聚合反应, 空白样的顺1,4-选择性可达98.4%, 相对分子质量分布为1.21 (表1, Entry 1). 在相同条件下, 聚合反应40 min后, 加入与催化剂摩尔比为3:1的CTA后, 反应16 h (表1, Entry 2), 仍然保持98.2%的选择性, 以及窄的相对分子量分布(1.36), 但相对分子质量有一定程度的降低. 之后将CTA与催化剂的比例提高至9:1, 单体与催化剂摩尔比降低至

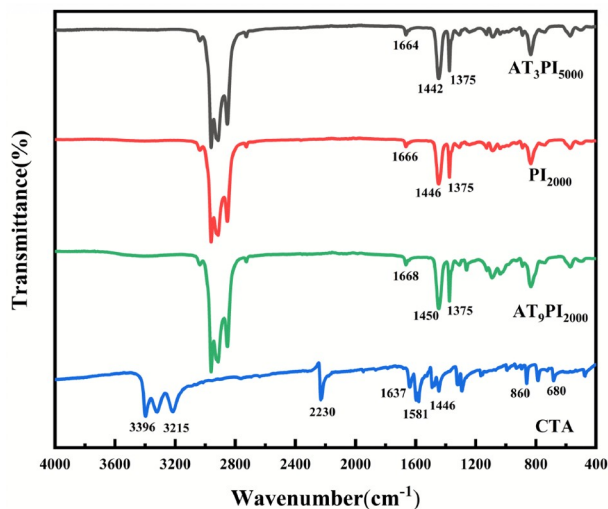
表 1 未加入烷基铝的间氨基苯甲腈末端改性方法研究^{a)}Table 1 Study on terminal modification of 3-aminobenzonitrile without adding aluminum alkyl^{a)}

Entry	$n(\text{M}):n(\text{Ln})^{\text{b)}$	$n(\text{CTA}):n(\text{Ln})^{\text{b)}$	Time (min) ^{c)}	Conv. (%)	<i>cis</i> -1,4 (%) ^{d)}	$10^{-4}M_n^{\text{e)}$	PDI ^{e)}	Grafting ratio (%)
1	5000:1	0	—	92	98.4	290.8	1.21	—
2	5000:1	3:1	960	91	98.2	226.0	1.36	—
3	2000:1	0	—	86	98.4	76.8	1.48	—
4	2000:1	9:1	960	91	98.2	66.3	1.36	—
5	500:1	0	—	83	98.3	15.8	1.70	—
6	500:1	3:1	960	86	98.3	14.9	1.81	1.43

a) Polymerization carried out at 25 °C for 40 min; b) molar ratio; c) reaction time with CTA; d) determined by ¹H NMR; e) determined by GPC in THF at 40 °C in polystyrene standard

2000:1, 如表1 (Entry 4)所示, 其选择性和相对分子质量分布与表1 (Entry 2)一致, 相对分子质量相比未改性的空白样(表1, Entry 3)同样显示出降低. 如图1所示, CTA的红外光谱(FTIR)谱图在3200~3400 cm⁻¹之间为其氨基特征峰, 2230 cm⁻¹处为其碳氮三键特征峰, 1440~1650 cm⁻¹之间为其苯环骨架特征峰, 680~860 cm⁻¹之间为其间二取代C-H弯曲振动峰. AT₃PI₅₀₀₀、PI₂₀₀₀、AT₉PI₂₀₀₀的FTIR谱图在1666 cm⁻¹左右为聚异戊二烯碳碳双键特征峰, 1446 cm⁻¹为-CH₂-的弯曲振动, 1375 cm⁻¹为-CH₃的变形振动特征峰, 并未出现明显的苯环骨架特征峰、氨基特征峰以及间二取代特征峰, 推测可能是由于相对分子质量高, 而接枝率低所

致. 如表1 (Entry 6)所示, 将单体与催化剂摩尔比降低至500:1, 在聚合末期加入摩尔比为3:1的CTA, 产物的顺-1,4选择性>98%, 仍然保持窄分布. CTA、AT₃PI₅₀₀和PI₅₀₀的核磁共振氢谱如图2所示, CTA在6.7~7.3 ppm之间为其苯环特征峰, 3.5~4.0 ppm之间为氨基特征峰, 在AT₃PI₅₀₀和PI₅₀₀的核磁氢谱中5.0~5.5 ppm之间为顺1,4-聚异戊二烯双键上H特征峰, 4.5~5.0 ppm之间为3,4-聚异戊二烯双键上H特征峰, 在AT₃PI₅₀₀局部放大图中可以观察到改性胶在6.9~7.2 ppm间出现了苯环峰, 且发生位移, 可初步证明CTA的接枝, 但9~10 ppm处未出现-NH-键的特征峰, 推测常规的末端改性方法反应性较差, 接枝率过低, 需要探索新的端基改性方法.

图 1 (网络版彩图)样品的FTIR谱图对比(AT₃PI₅₀₀₀, PI₂₀₀₀, AT₉PI₂₀₀₀, CTA)Figure 1 (Color online) FTIR spectra of AT₃PI₅₀₀₀, PI₂₀₀₀, AT₉PI₂₀₀₀ and CTA.

3.2 加入烷基铝的间氨基苯甲腈新末端改性方法

在后续实验中, 为了提高聚合链的末端活性, 在聚合末期加入烷基铝链转移剂HAlⁱBu₂, 再加入改性试剂间氨基苯甲腈, 如表2所示, 氨基化改性橡胶以Al_xPI_y-z表示, 如Al₂₅PI₅₀₀-1, 其中x代表烷基铝和催化剂的摩尔比, y代表单体与催化剂的摩尔比, z代表重复实验的序列. 其中, 表2 (Entry 7, 9)的烷基铝与催化剂的摩尔比分别为50:1和25:1, 表2 (Entry 8, 10, 11)分别为表2 (Entry 7, 9)的重复性实验. 由图3的Al₂₅PI₅₀₀-1,2,3的核磁谱图显示, 采用新端基改性方法后, 在9.99处成功出现改性试剂-NH-键的特征峰. 新方法具有高转化率, 获得的聚合物同样具有高顺1,4-选择性. 而在聚合末期加入过量的HAlⁱBu₂ (50:1)再加入CTA时, 其核磁谱图显示在9.99处未出现-NH-键的特征峰, 表2 (Entry 7, 8). 由此可知, 在聚合末期加入适量的HAlⁱBu₂可显著

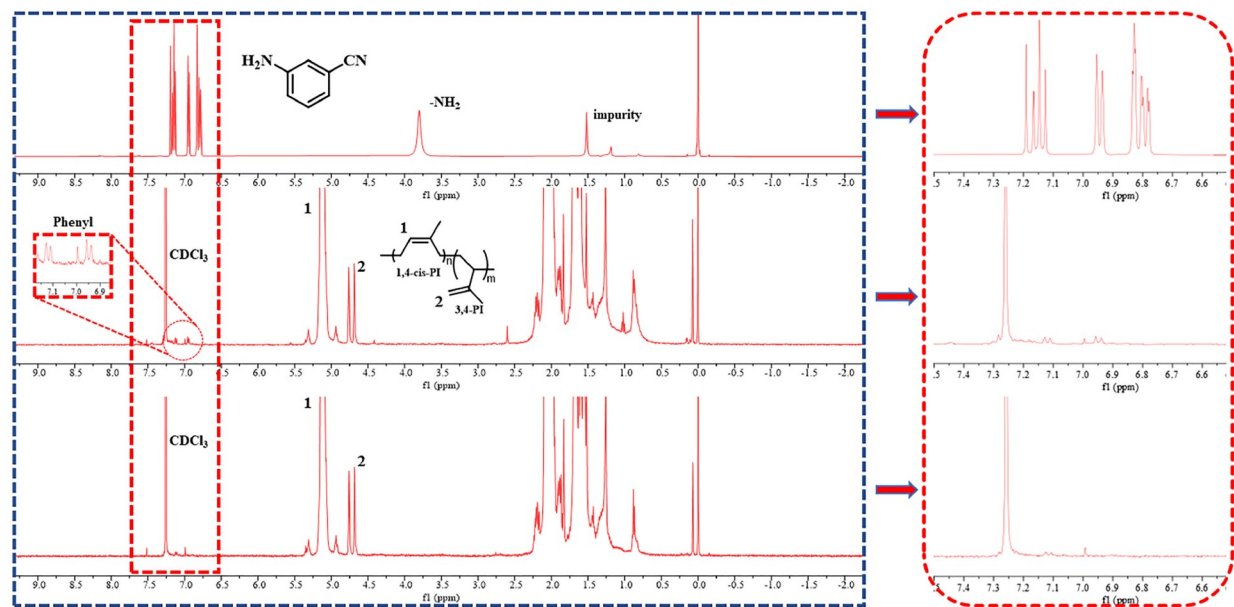


图 2 (网络版彩图)样品的核磁共振氢谱(CTA、AT₃PI₅₀₀、PI₅₀₀)

Figure 2 (Color online) ¹H NMR spectra of CTA, AT₃PI₅₀₀ and PI₅₀₀.

表 2 加入烷基铝的间氨基苯甲腈新末端改性方法研究^{a)}

Table 2 Study on terminal modification of 3-aminobenzonitrile by adding aluminum alkyl^{a)}

Entry	<i>n</i> (M): <i>n</i> (Ln) ^{b)}	<i>n</i> (HAl ^{<i>i</i>} Bu ₂): <i>n</i> (Ln) ^{b)}	<i>n</i> (CTA): <i>n</i> (Ln) ^{b)}	Time/min ^{c)}	Conv. (%)	<i>cis</i> -1,4 (%) ^{d)}	10 ⁻⁴ <i>M_n</i> ^{e)}	PDI ^{e)}	Grafting ratio (%)
7	500:1	50:1	3:1	60	95	98.5	13.7	1.98	—
8	500:1	50:1	3:1	60	95	98.4	13.9	1.87	—
9	500:1	25:1	3:1	60	95	98.5	14.2	1.77	84.8
10	500:1	25:1	3:1	60	95	98.4	14.5	1.79	77.9
11	500:1	25:1	3:1	60	95	98.4	13.6	1.82	71.6

a) Polymerization carried out at 25 °C for 40 min; b) molar ratio; c) reaction time with CTA; d) determined by ¹H NMR. e) Determined by GPC in THF at 40 °C in polystyrene standard

提高链末端反应活性, 成功实现CTA的接枝. 推测机理如图4所示, 同时存在两种反应: 路径1为主反应, 由烷基铝改性的增长链末端进攻CTA的氰基, 经过甲醇终止反应后生成—C=NH键. 如路径2所示, 在使用HAl^{*i*}Bu₂时烷基铝过多, 游离的烷基铝会与CTA的氰基直接发生反应, 先将氰基还原为亚胺基团, 再与甲醇反应最后生成间氨基苯甲醛. 如路径3所示, 在使用Al^{*i*}Bu₃时, 烷基铝过多, 会形成具有亚胺结构的反应中间体, 再形成亚胺基团, 与甲醇反应会同样生成间氨基苯甲醛. 基于推测的反应路径, 进行了相应的小分子实验, 反应后处理后混合物的¹H NMR如图5所示, 与CTA的核磁峰

形对比, 使用HAl^{*i*}Bu₂时, 苯环峰形整体化学位移增大, 在9.91处出现反应产物—NH—键的特征峰, 并且同时在8.36处出现—CHO键特征峰; 在使用Al^{*i*}Bu₃时, 苯环峰形整体化学位移增大, 并且由于中间体结构的不同, 苯环峰形与前者不同, 10.15处出现反应产物—NH—键的特征峰, 并且同时在8.43处出现—CHO键特征峰, 证明存在二者并存的反应路径.

末端接枝率(*G*)的计算如式(4)^[17]:

$$G = \frac{M_n}{68} \times \left[\frac{I_{9.99}}{(I_{5.13} + I_{4.72})/2} \right] \times 100\% \quad (4)$$

式中, *M_n*为聚合产物的数均相对分子质量, 68为异戊

二烯单体链段的分子质量, 二者之商为单条高分子链的单体数目, $I_{9.99}$ 为产物的 ^1H NMR 在 9.99 处的积分面

积, 对应改性试剂 $-\text{NH}-$ 键的特征峰, 代表末端改性数目; $I_{5.13}$ 为产物的 ^1H NMR 在 5.13 处的积分面积, 5.13 处

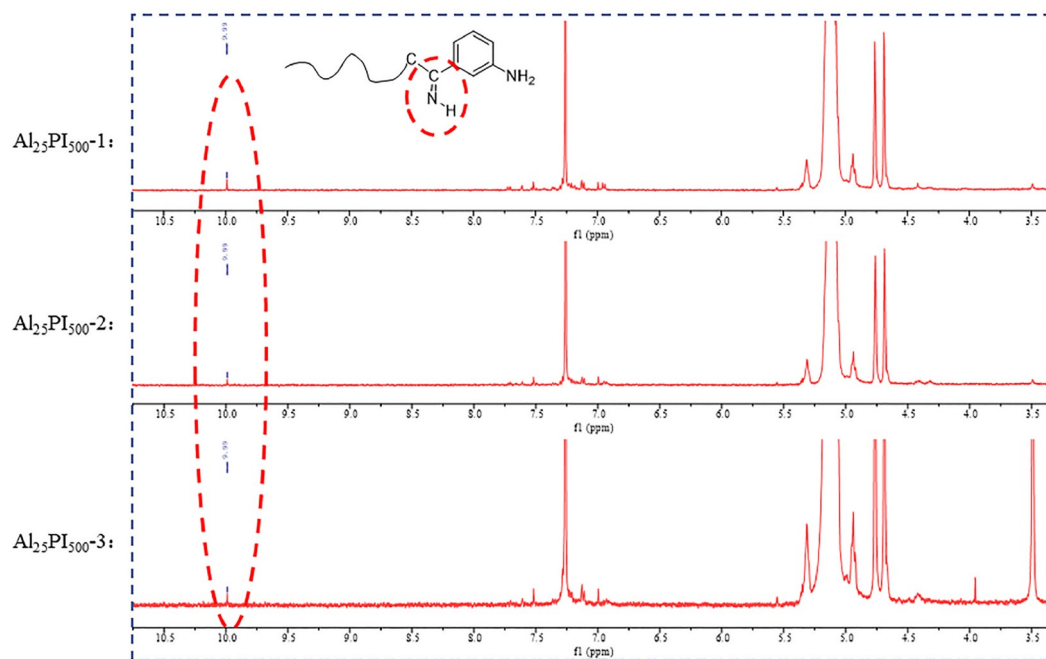


图 3 (网络版彩图) 重复性实验的核磁氢谱图($\text{Al}_{25}\text{PI}_{500-1,2,3}$)

Figure 3 (Color online) ^1H NMR of $\text{Al}_{25}\text{PI}_{500-1,2,3}$ (Repetitive trials).

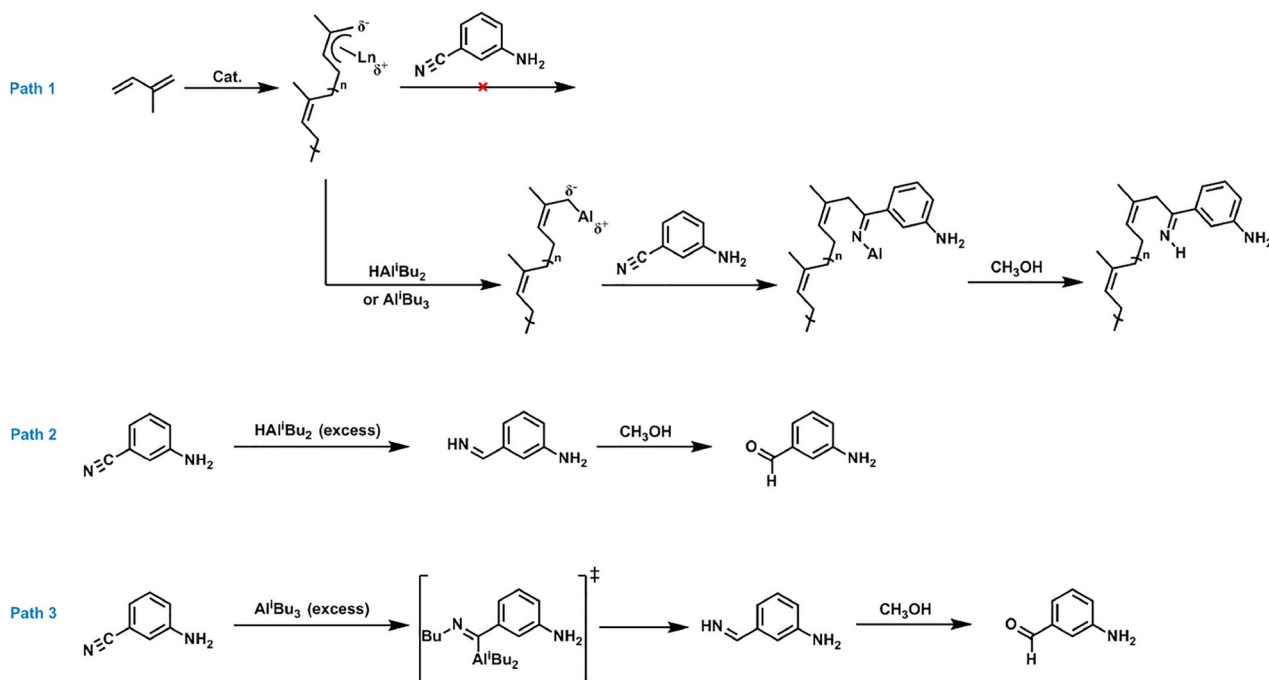


图 4 (网络版彩图) 推测的聚合物链活性末端改性反应途径

Figure 4 (Color online) Speculated terminal aminoized reaction mechanism.

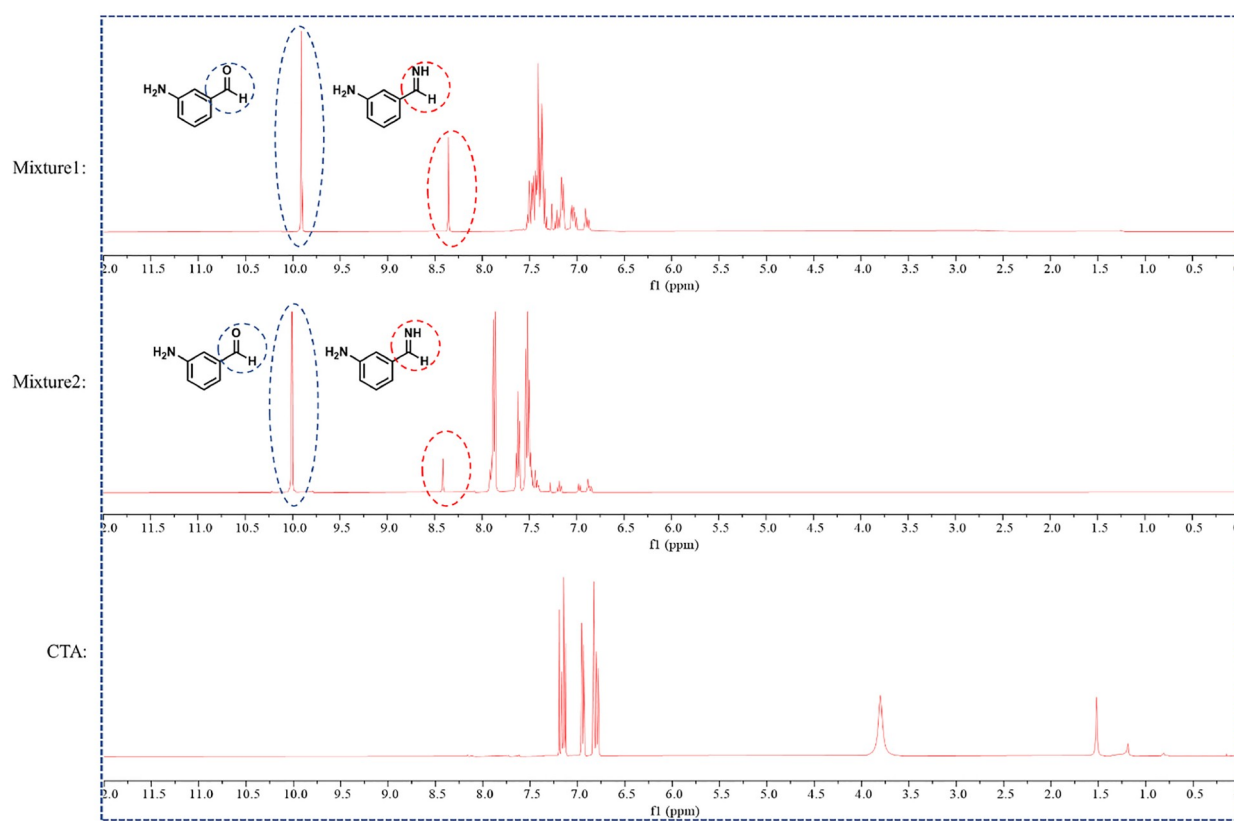


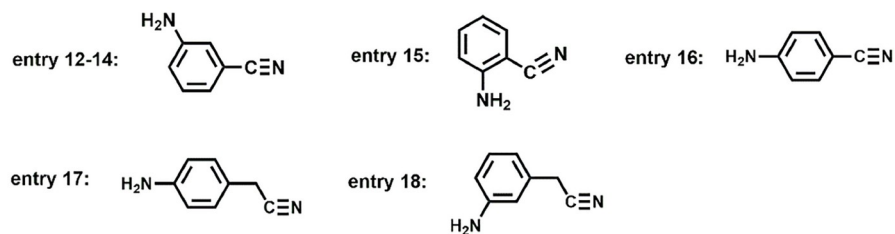
图 5 (网络版彩图)反应产物混合物及CTA的核磁氢谱图

Figure 5 (Color online) ^1H NMR of product mixture and CTA.

为顺1,4-聚异戊二烯双键上H特征峰, 对应顺1,4-聚异戊二烯片段数; $I_{4.72}/2$ 为产物的 ^1H NMR在4.72处的积分面积的1/2, 4.72 ppm对应3,4-聚异戊二烯双键上H特征峰, 对应3,4-聚异戊二烯片段数. GPC测试结果显示表2 (Entry 9~11)的 M_n 均为 14×10^4 左右, 由此计算出表2 (Entry 9~11)的末端接枝率分别为84.8%、77.9%和71.6%.

为测试其他种类烷基铝以及改性剂的适用性, 将 HAl^iBu_2 换成 Al^iBu_3 , 再加入改性试剂, 如表3所示. 其中, 表3 (Entries 12~14)为间氨基苯甲腈, 表3 (Entry 15)为2-氨基苯甲腈, 表3 (Entry 16)为对氨基苯甲腈, 表3 (Entry 17)为对氨基苯乙腈、表3 (Entry 18)为3-氨基苯乙腈. 当单体比由200:1提高至500:1时, 相对分子质量略有增加, 且保持窄分布(表3, Entries 12~15). 如图6所示, 表3 (Entries 12~14)的核磁谱图显示出在9.99处出现 $-\text{NH}-$ 键的特征峰, 说明 Al^iBu_3 具有与 HAl^iBu_2 相似的增强末端活性效果, 在加入CTA后可实现接枝. 2D

DOSY ^1H NMR显示出聚合物区出现了改性后的 $-\text{NH}_2$ 特征峰、苯环氢的特征峰, 进一步证明成功实现了聚合物末端的改性接枝(图7). 根据式(1)计算可知, 表3 (Entry 12~14)的末端接枝率分别为38.7%、35.3%和29.1%. Entry 15~16反应后的核磁谱图中 $-\text{NH}-$ 键的特征峰较小, 说明反应活性较低、接枝率低. 而Entry 17~18的核磁谱图中未发现 $-\text{NH}-$ 键的特征峰, 仅有异戊二烯自聚产物, 说明这两种改性剂未能实现接枝. 推测机理如下: 如图4所示, 氰基 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 是一种吸电子基团, 聚合增长链末端的 $\text{C}-\text{Al}$ 会作为亲核试剂, 与氰基发生亲核加成反应. 氨基作为强给电子基团, 以及苯环上的定位基, 会对该亲核加成反应产生钝化作用. 当其处于邻位或对位时, 由于给电子效应以及位阻效应, 对反应活性影响较大, 接枝率低. 而当其处于间位时, 其钝化效果最低, 亲核反应可顺利进行, 反应活性最高. 而将苯甲腈换成苯乙腈时, 亚甲基作为给电子基团产生诱导效应, 从而引起电子云密度增大, 产生钝化

表 3 加入 Al^tBu_3 及其他改性剂的对比实验^{a)}Table 3 Comparative experiment of adding Al^tBu_3 and other modifiers^{a)}

Entry	$n(\text{M}):n(\text{Ln})^{\text{b)}$	$n(\text{Al}^t\text{Bu}_3):n(\text{Ln})^{\text{b)}$	$n(\text{CTA}):n(\text{Ln})^{\text{b)}$	Time (min) ^{c)}	Conv. (%)	$M_n/(10^4)^{\text{d)}$	PDI ^{d)}	Grafting ratio (%)
12	200:1	25:1	3:1	60	91	7.1	1.48	38.7
13	200:1	25:1	3:1	60	90	7.8	1.44	35.3
14	500:1	25:1	3:1	60	92	14.1	1.51	29.1
15	500:1	25:1	3:1	60	87	11.6	1.37	—
16	500:1	25:1	3:1	60	89	11.4	1.49	—
17	500:1	25:1	3:1	60	86	13.5	1.58	—
18	500:1	25:1	3:1	60	91	10.8	1.72	—

a) Polymerization carried out at 25 °C for 40 min; b) molar ratio; c) reaction time with CTA; d) determined by GPC in THF at 40 °C in polystyrene standard

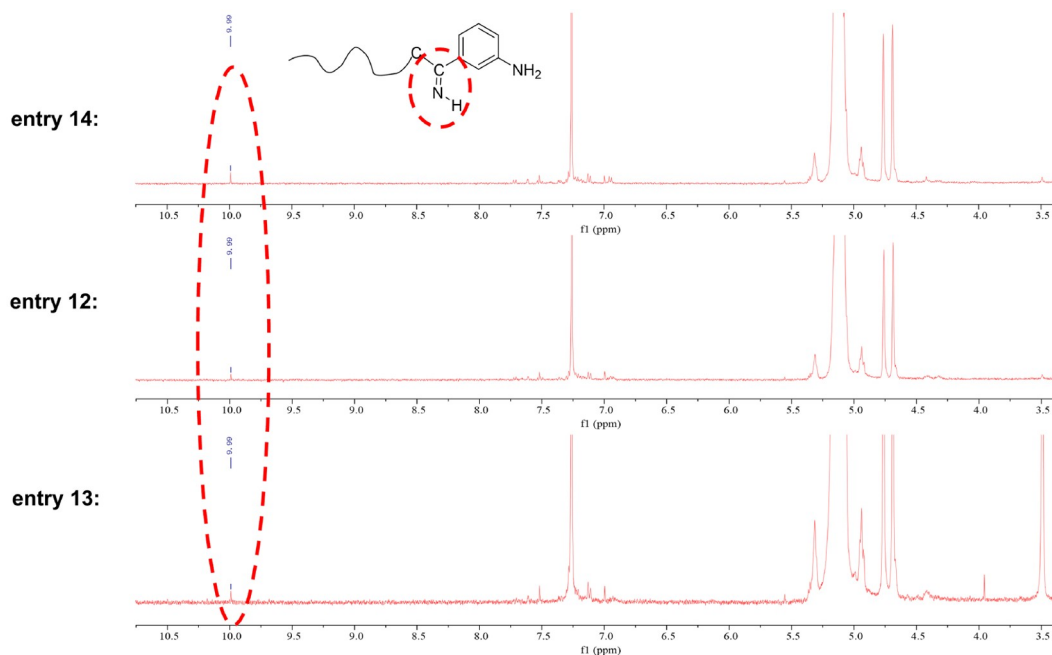


图 6 (网络版彩图) Entries 12~14的核磁氢谱图

Figure 6 (Color online) ^1H NMR of Entries 12–14.

作用, 使反应难以进行。

3.3 末端氨基化聚异戊二烯的力学性能

选取国产异戊橡胶IR80、1号烟片胶(RSS1)与

$\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}$ -1的炭黑硫化胶进行拉伸性能对比, 测试结果如图8和表4和表5所示。 $\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}$ -1的拉伸强度为26.12 MPa, 扯断伸长率为398%, 300%定伸可达19.66 MPa。 其300%定伸相比IR80 (16.66 MPa)提升显

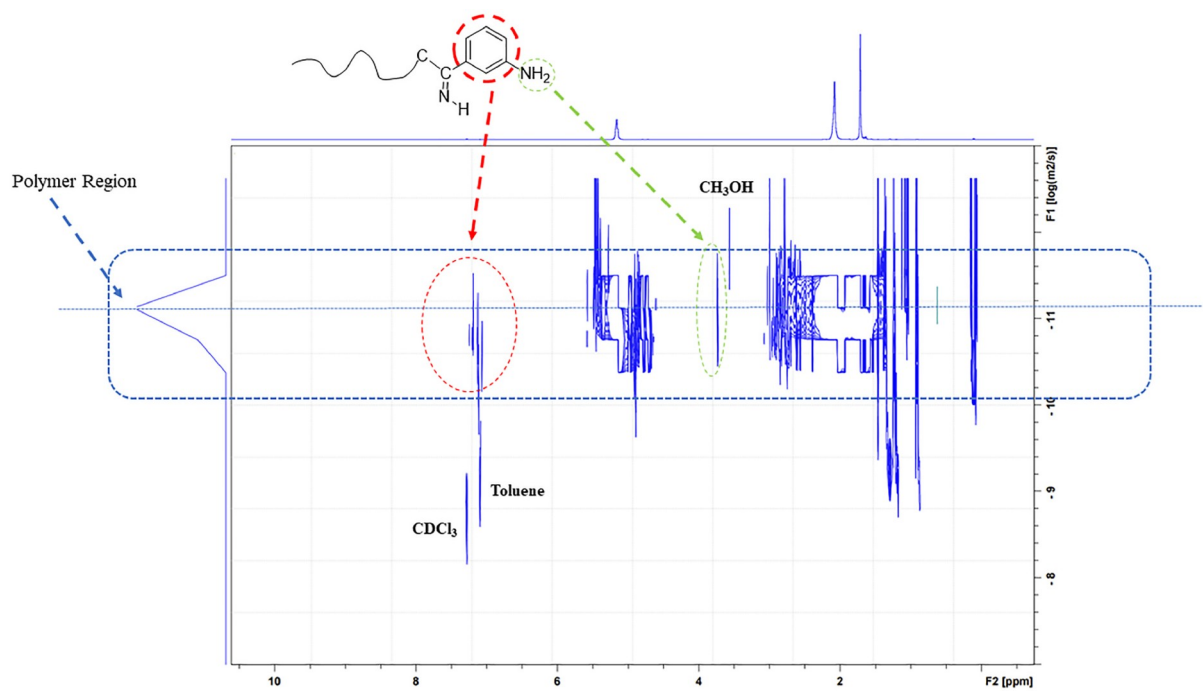


图 7 (网络版彩图) Entry 14的二维共振氢核磁谱图
Figure 7 (Color online) 2D DOSY ^1H NMR of Entry 14.

著, 接近性能最优的1号烟片胶水平. 此外, 测试三者的橡胶交联密度(表4)与结合胶含量(表6)并进行对比, 与IR80和RSS1相比, $\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}\text{-1}$ 具有最低的溶胀比和最高的交联密度. 并且与IR80相比, 结合胶含量增加了16%, 达到了接近RSS1的水平, 证明其具有更强的炭黑结合作用和炭黑分散性, 进一步通过扫描电子显微

镜(SEM)评估炭黑填料在橡胶基体中的分散状态, 如图9所示, 在相同的负载分数下, 填料在异戊橡胶基体中容易团聚, 分散性差. 相比之下, 填料可以均匀分散在氨基化改性异戊橡胶基质中, 没有明显的聚集. 推测

表 4 样品的交联密度和溶胀比

Table 4 Swelling ratio and crosslink density of samples

Sample	Swelling ratio (%)	Cross-linking density (10^{-4} mol/cm^3)
RSS1	349	3.47
IR80	363	3.25
$\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}\text{-1}$	324	3.98

表 5 IR80、1号烟片胶(RSS1)与 $\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}\text{-1}$ 的机械性能^{a)}

Table 5 Mechanical properties of RSS1, IR80, and $\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}\text{-1}$ ^{a)}

Sample	Tensile strength (MPa)	Stress at 300% (MPa)	Elongation at break (%)
RSS1	27.24	20.44	400
IR80	26.36	16.66	445
$\text{Al}_{25}\text{PI}_{500}\text{-1}$	26.12	19.66	398

a) Carbon black vulcanizate

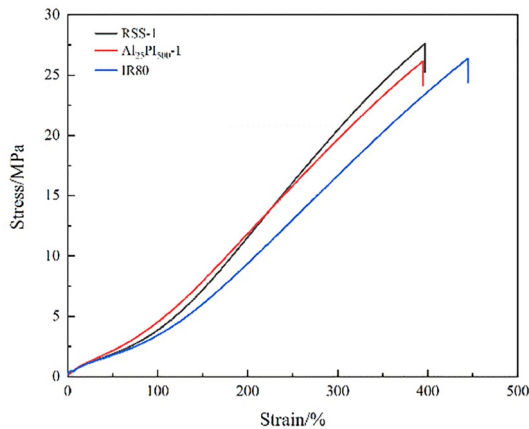


图 8 (网络版彩图)应力应变曲线
Figure 8 (Color online) Stress-strain curves.

表 6 样品的结合胶含量

Table 6 Bound rubber content of samples

Sample	Bound rubber content (g/g)
RSS1	0.521
IR80	0.436
Al ₂₅ PI ₅₀₀ -1	0.519

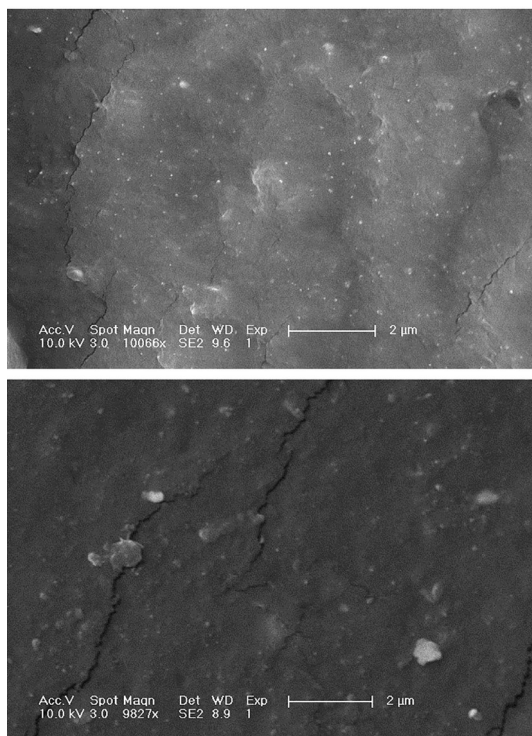


图 9 氨基化改性异戊橡胶(上)与异戊橡胶(下)的SEM照片
Figure 9 SEM images of Al₂₅PI₅₀₀-1 (upper) and IR80 (lower).

由于炭黑的表面含有羧基、羟基、内酯基和醌基等官能团, 这些基团具有一定的反应活性. 改性剂间氨基苯

甲腈接枝后, 聚合链末端含有较多的氨基, 可与炭黑表面的羧基反应生成酰胺键及离子键、与炭黑表面的羟基等含氧官能团形成氢键, 共价键、离子键和氢键的共同作用使炭黑表面对橡胶分子链的物理吸附能力增强, 从而提高了橡胶与炭黑之间的界面相互作用, 提高填料分散性, 提升硫化胶的交联密度, 实现300%定伸的较大幅度提升.

4 结论

使用阳离子稀土催化剂, 通过溶液聚合法得到的顺1,4-聚异戊二烯具有假活性特征, 即聚合结束后, 一些聚合物链仍然具有反应性链端, 可与特定的官能化试剂反应. 然而, 假活性末端在聚合后期活性较弱, 导致与官能化试剂相互作用变弱, 末端官能化率较低. 本研究的解决思路是在聚合末期加入烷基铝以增强反应活性, 异戊二烯单体进行配位插入以后得到的异戊二烯基与稀土中心金属以 η^3 模式配位, 因此, 当与一定量的烷基铝进行链转移反应时, 推测聚合链均以戊烯基的形式转移到链转移试剂上, 形成C-Al键, 从而增加在聚合链末端的反应活性, 进而与特定的改性剂反应, 形成共价接枝. 通过未加入烷基铝的常规端基改性实验、不加入异戊二烯单体的小分子验证实验以及加入HAlⁱBu₂或AlⁱBu₃的新型末端改性实验证实了上述推测, 成功得到接枝率较高的末端氨基化聚异戊二烯. 该功能化聚合物的炭黑硫化胶具有较高的拉伸强度和扯断伸长率, 且300%定伸接近天然橡胶水平, 推测与炭黑表面形成共价键、离子键和氢键, 其共同作用提高了炭黑对橡胶的物理吸附能力, 增强了填料与橡胶之间的界面相互作用. 本研究为末端官能化聚二烯烃的开发以及对天然橡胶的“性能仿生”提供了新的研究思路.

参考文献

- Li Q, Wei Y. *Rubber Sci Technol*, 2024, 22: 65–73 (in Chinese) [李青, 魏宇. 橡胶科技, 2024, 22: 65–73]
- Tanaka Y. *Rubber Chem Tech*, 2001, 74: 355–375
- Sansatsadeekul J, Sakdapipanich J, Rojruthai P. *J Biosci Bioeng*, 2011, 111: 628–634
- Wu J, Qu W, Huang G, Wang S, Huang C, Liu H. *Biomacromolecules*, 2017, 18: 1705–1712
- Toki S, Che J, Rong L, Hsiao BS, Amnuaypornsi S, Nimpaboon A, Sakdapipanich J. *Macromolecules*, 2013, 46: 5238–5248
- Che J, Toki S, Valentin JL, Brasero J, Nimpaboon A, Rong L, Hsiao BS. *Macromolecules*, 2012, 45: 6491–6503
- Huang C, Huang G, Li S, Luo M, Liu H, Fu X, Qu W, Xie Z, Wu J. *Polymer*, 2018, 154: 90–100
- Feng Z, Dai Q, He J, Bai C. *Acta Polym Sin*, 2023, 54: 593–600 (in Chinese) [冯展威, 代全权, 贺剑云, 白晨曦. 高分子学报, 2023, 54: 593–

600]

- 9 Tang M, Zhang R, Li S, Zeng J, Luo M, Xu Y, Huang G. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 15836–15840
- 10 Wang CC, Yin HB, Bai SJ, Zhang R, Li CH, Tang MZ, Xu YX. *Polymer*, 2021, 237: 124362
- 11 Leicht H, Bauer J, Göttker-Schnetmann I, Mecking S. *Macromolecules*, 2018, 51: 763–770
- 12 Ding A, Fang L, Zhang C, Liu H, Zhang X, Liao J. *Molecules*, 2023, 28: 7364
- 13 Baulu N, Langlais M, Ngo R, Thuilliez J, Jean-Baptiste-dit-Dominique F, D'Agosto F, Boisson C. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202204249
- 14 Göttker-Schnetmann I, Kenyon P, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17777–17781
- 15 Liu P, Yang X, Li H, Zhang S, Hu Y, Zhou G, Hadjichristidis N. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317494
- 16 Bornstein D, Pazur RJ. *Polym Testing*, 2020, 88: 106524
- 17 Berto P, Grelier S, Peruch F. *Polym Degradation Stability*, 2018, 154: 295–303

Synthesis and properties of terminal aminoized polyisoprene for natural rubber alternatives

Zhanwei Feng^{1,2}, Wu Sun¹, Quanquan Dai¹, Jianyun He^{1*}, Chenxi Bai^{1,2*}, Xiaoni Yang¹

¹ Key Laboratory of High-Performance Synthetic Rubber and Its Composite Materials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding authors (email: jyhe@ciac.ac.cn; baicx@ciac.ac.cn)

Abstract: A cationic rare earth catalytic system was used to add HAl^iBu_2 or Al^iBu_3 at the end of isoprene polymerization, improve the reactivity of the polymer terminal through chain transfer, and then react with a series of modifiers such as 3-aminobenzonitrile to obtain terminal aminoized polyisoprene. ^1H NMR and 2D DOSY ^1H NMR spectra demonstrated the successful grafting of the modifier, and the product had a *cis*-1,4 selectivity >98% while maintaining a narrow molecular weight distribution ($\text{PDI} < 2$). However, the polymerization system without alkyl aluminum at the end of polymerization makes it difficult to perform a terminal grafting reaction with the modifier. Compared with rare earth isoprene rubber, the carbon black formula vulcanizate modified by 3-aminobenzonitrile has achieved a significant increase in stress at 300% while maintaining high strength and elongation at break. The tensile strength is 26.12 MPa and the stress at 300% can reach 19.66 MPa. It is speculated that the amino group at the end of the chain reacts with the carboxyl group on the surface of carbon black to form amide bonds and ionic bonds, and forms hydrogen bonds with hydroxyl and other oxygen-containing functional groups. The joint action of covalent bonds, ionic bonds and hydrogen bonds enhances the physical adsorption capacity of rubber molecular chains on the surface of carbon black, thus improving the interface interaction between rubber and carbon black. This strategy provides a new idea for the development of tread rubber for aviation tires.

Keywords: alkyl aluminum, terminal amination, polyisoprene, performance enhancement

doi: [10.1360/SSC-2024-0284](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0284)