

# 聚丙烯酸酯热塑性弹性体替代 SBS 用于改性沥青



孙大川<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 山东建筑大学交通工程学院, 山东济南 250101

<sup>2</sup> 山东建筑大学湖州市南浔区建大生态环境创新中心, 山东济南 250101

**摘要:** 聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)是用于改性沥青的最常见的一种热塑性弹性体(TPE), 其聚丁二烯嵌段的不饱和双键易交联和老化, 影响改性沥青的性能和使用寿命。为解决该问题, 采用丙烯酸酯软单体代替丁二烯, 用高玻璃化转变温度( $T_g$ )的硬单体代替苯乙烯, 设计新型 TPE, 以改善软链段的化学稳定性和提高改性沥青的高低温性能。首先综合单体价格和  $T_g$  筛选出了用于柔性嵌段和刚性嵌段的单体, 分析了各单体的聚合方法。然后总结和比较了采用刚性和柔性单体制备嵌段型 TPE 的聚合方法、拓扑结构, 最适宜的拓扑结构为线型或梳型。对于线型 TPE, 宜采用活性聚合方法, 每个嵌段选用单体进行共聚以调节  $T_g$ 。对于梳型 TPE, 建议的合成路线为: 先制备出遥爪接枝链, 然后进行自由基共聚。最后, 提出了几种制备遥爪接枝链的方案。通过总结现有单体、聚合方法和引发剂分子结构等, 提出了聚丙烯酸酯热塑性弹性体的合成方案; 为替代 SBS 的聚丙烯酸酯热塑性弹性体的制备、改性沥青的综合性能和使用寿命的提高提供了参考。

**关键词:** 热塑性弹性体; 丙烯酸酯共聚物; 长寿命材料; 沥青改性剂; 合成方案

DOI: [10.57237/j.cse.2022.01.003](https://doi.org/10.57237/j.cse.2022.01.003)

## Polyacrylate Thermoplastic Elastomer Replacing SBS for Modified Asphalt

Sun Dachuan<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Transportation Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China

<sup>2</sup>Huzhou Nanxun District Jianda Ecological Environment Innovation Center, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China

**Abstract:** Poly(styrene-butadiene-styrene) block copolymer (SBS) is the most common thermoplastic elastomer (TPE) used for modified asphalt. The unsaturated double bond of its polybutadiene block is prone to crosslinking and aging, which affects the performance and service life of modified asphalt. To solve this problem, acrylate soft monomers are used to replace butadiene, and hard monomers with high glass transition temperature ( $T_g$ ) are used to replace styrene. Such new TPEs are designed to improve the chemical stability of the soft segment and improve the modification high and low temperature properties of asphalt. Firstly, the monomers used for flexible block and rigid block are screened out based on monomer price and  $T_g$ , and the polymerization method of each monomer is analyzed. Then, the polymerization

基金项目: 南浔协同创新中心重点研究项目 (SYS01001); 山东省自然科学基金项目 (ZR2022QB021).

\*通信作者: 孙大川, [sundc@iccas.ac.cn](mailto:sundc@iccas.ac.cn)

收稿日期: 2022-10-26; 接受日期: 2022-12-01; 在线出版日期: 2022-12-15

<http://www.chemscieng.com>

methods and topological structures of block-type TPE prepared by rigid and flexible monomers are summarized and compared. The most suitable topological structure is linear or comb type. For linear TPE, a living polymerization method should be used, and each block is selected for copolymerization with monomers to adjust  $T_g$ . For comb-type TPE, the proposed synthetic route is: firstly prepare the telechelic graft chain, and then carry out free radical copolymerization. Finally, several schemes for the preparation of telechelic graft chains are proposed. A synthesis scheme of polyacrylate thermoplastic elastomer is proposed by summarizing the existing monomers, polymerization methods and initiator molecular structures, which provides a guideline for replacing SBS and for improving the comprehensive performance and service life of modified asphalt.

**Keywords:** Thermoplastic Elastomer; Acrylate Copolymer; Long Life Material; Asphalt Modifier; Synthesis Scheme

## 1 引言

沥青是最常见的道路建筑材料之一[1-3]。为了提高材料的力学和路用性能,通常加入一些高分子改性剂到基质沥青中,形成改性沥青[2, 4]。在众多可用于改性沥青的高分子材料中,聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)是应用最普遍的一种[2, 5]。SBS是一种热塑性弹性体(TPE),其聚丁二烯嵌段含有大量的不饱和双键,容易在紫外线、氧气、硫化物、过氧化物等作用下发生不可逆交联和老化等副反应[5-7],降低材料的低温性能、服役时间和重复使用率[8, 9]。因此,有必要设计性能更好的新型 TPE 分子替代 SBS 用于改性沥青[5, 10]。

在设计新型 TPE 时,其硬嵌段和软嵌段要求分别具有高、低的玻璃化转变温度( $T_g$ ),以分别提高沥青的高温 and 低温性能[7, 11]。丙烯酸酯类聚合物能形成富有弹性或耐高温的材料[12, 13],有着耐水性、耐油性、耐候性、耐碱性、耐氧性、耐光性和臭味少等特点[12, 14]。而且丙烯酸酯可以方便地和苯乙烯等多种单体共聚合[9, 13],为 TPE 的分子设计和材料性能调控提供了很大的灵活性[12, 15]。因此,为提高硬链段的  $T_g$  和改善软链段的化学稳定性,可以采用聚合后不含双键的丙烯酸酯柔性单体(低  $T_g$ )代替丁二烯,同时采用丙烯酸酯刚性单体(高  $T_g$ )与苯乙烯共聚或者完全取代苯乙烯[12, 13]。

由于改性沥青用量很大[16],还需要单体的价格低,聚合工艺安全且成本低[3]。以下从单体成本和  $T_g$  两方面对丙烯酸酯软、硬单体进行了筛选。然后分析了软、硬单体的聚合工艺。最适宜的拓扑结构为线型或梳型[9, 13, 17]。对于线型 TPE,宜采用活性聚合方法,每个嵌段选用单体进行共聚以调节  $T_g$ [9]。对于梳型 TPE,建议的合成路线为:先制备出遥爪接枝链[18],

然后进行自由基共聚合。最后,提出了几种制备遥爪接枝链的方案。通过比较不同的聚合方法、分子拓扑结构和材料性能,提出了聚丙烯酸酯 TPE 的合成方案,为新型 TPE 的分子设计和材料制备提供帮助。通过总结现有单体、聚合方法和引发剂分子结构等,提出了聚丙烯酸酯热塑性弹性体的合成方案;为替代 SBS 的聚丙烯酸酯热塑性弹性体的制备、改性沥青的综合性能和使用寿命的提高提供了参考[19]。

## 2 丙烯酸酯软单体的选择

### 2.1 柔性单体的玻璃化转变温度和价格

表 1 给出了几个常见的单体的价格和聚合物的  $T_g$  [8, 20],按照醇链长度排序。单体价格来源为麦克林官网。与甲基丙烯酸酯相比,丙烯酸酯单体没有甲基带来的位阻效应,因此其聚合后的  $T_g$  更低。丙烯酸酯单体作为“橡胶”段使用,需要尽可能低的  $T_g$  以在低温表现出良好的高弹性,因此优选不带甲基的丙烯酸酯单体。这些单体的差别仅仅在于丙烯酸联结的不同结构(分子链长度和支化程度)的醇。通常来说,醇分子的碳链越长,“内增塑”作用越强,有助于增加主链旋转时的柔性和降低  $T_g$ 。但是,聚合物的缠结长度( $M_e$ )随丙烯酸酯的醇链长度而增大,因此不适宜用太长的醇链[21]。

随道路所在的海拔、纬度等环境不同,道路的服役温度差别很大。以北方高寒地区的黑龙江为例,路面服役温度在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim+75\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,温差达  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上。因此,  $T_g$  低于  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  的单体比较适合,比如:丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-2-乙基己酯。其中,

丙烯酸正己酯单体的价格太贵，若大规模应用于道路工程会使成本太高。表 1 的最后几行是具有较低  $T_g$  的甲基丙烯酸酯及其价格，虽然  $T_g$  也很低，但是价格与丙烯酸-2-乙基己酯相比没有优势。因此需要综合考虑  $T_g$  和单体价格，筛选出最合适的单体为丙烯酸正丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯。

表 1 具有低  $T_g$  的丙烯酸酯聚合物的单体及其价格

Table 1 Monomers of acrylate polymers with low  $T_g$  and their prices

No.	Monomers	$T_g$ (°C)	Prices (¥500 mL)
1	丙烯酸甲酯	8	42.75
2	丙烯酸乙酯	-21	56.05
3	丙烯酸-2-羟乙酯	-15	111.15
4	丙烯酸正丙酯	-35	17,100.0
5	丙烯酸异丙酯	-5	3,405.0
6	丙烯酸-2-羟丙酯	-7	169.10
7	丙烯酸正丁酯	-40	58.90
8	丙烯酸异丁酯	-24	262.20
9	丙烯酸叔丁酯	41	120.65
10	丙烯酸正戊酯	-57	3,864.60
11	丙烯酸正己酯	-60	4,256.0
12	丙烯酸环己酯	16	347.70
13	丙烯酸-2-乙基己酯	-70	94.05
14	丙烯酸正辛酯	-15	2,500.0
15	丙烯酸异冰片酯 (IBA)	95	473.10
16	丙烯酸十二烷基酯	-17	756.20
17	甲基丙烯酸异辛酯	-70	140.60
18	甲基丙烯酸十二烷基酯	-65	295.45

2.2 软单体的聚合方法

根据前面的讨论，丙烯酸正丁酯 ( $nBA$ ) 和丙烯酸-2-乙基己酯 (2-EHA) 是最有希望替代丁二烯单体用于柔性段的聚合。表 2 给出了这两种单体的聚合方法。通常的聚合方法分为自由基聚合以及活性可控聚合。自由基聚合最简单方便且成本最低，但是对分子序列的控制能力较差，因此一般不用于合成嵌段共聚物或热塑性弹性体材料。

根据表 2， $nBA$  和 2-EHA 都可以用原子转移自由

基聚合 (ATRP) 和可逆加成断裂链转移聚合 (RAFT) 进行聚合。由于  $nBA$  和 2-EHA 的  $T_g$  相差约 30 度，可以用这两方法对  $nBA$  和 2-EHA 进行共聚合，以调节产物的  $T_g$ 。或者与其他丙烯酸类或非丙烯酸类单体进行共聚合对  $T_g$  进行调控。此外， $nBA$  还可以通过氮氧化物介导的自由基聚合 (NMP) 与其他单体进行共聚合。

为进一步降低  $T_g$ ，还可以将乙烯、丙烯等 1-烯烃与丙烯酸酯共聚[22-24]。比如，将乙烯与丙烯酸酯共聚降低了  $T_g$  和吸水率。但该方法同时提高了吸油率，而且存在合成时需要高压环境等许多挑战[23, 24]。其他 1-烯烃可以与丙烯酸酯采用 ATRP、NMP 和 RAFT、受控交替共聚多种方式共聚，但是烷基侧链的存在阻碍了  $T_g$  的降低[25]。

表 2 柔性单体的聚合方法

Table 2 Polymerization methods for flexible monomers

Monomers	Polymerization Method	References
丙烯酸正丁酯	自由基聚合	[15, 26]
	自由基共聚	[27-30]
	阴离子聚合+转醇解	[21]
	ATRP	[31, 32]
	RAFT	[33, 34]
丙烯酸-2-乙基己酯	NMP	[35, 36]
	RAFT	[37, 38]
	ATRP	[39]
	阴离子聚合+转醇解	[21]

3 刚性单体的选择

3.1 刚性单体的玻璃化转变温度和价格

采用刚性单体合成具有高  $T_g$  链段的热塑性弹性体 (TPE)，是提高改性沥青高温性能的关键[40]。聚苯乙烯的  $T_g$  为 100 °C。苯乙烯聚合后可以通过苯甲酰化、萘酰化来提高聚苯乙烯段的  $T_g$ [41]，但是会导致成本上升。苯乙烯的苯环上引入烷基会减弱其与聚二烯、聚丙烯酸酯的分离强度和拉伸强度；引入其他基团会导致单体成本太高。因此建议直接选择高  $T_g$  的单体进行材料合成。

表 3 高  $T_g$  聚合物的单体及其价格

Table 3 Monomers of high  $T_g$  polymers and their prices

No.	Monomers	$T_g$ (°C)	Prices (¥500 mL)	Whether soluble in water
1	丙烯腈	96-125	160.55	否
2	苯乙烯	100	55.10	否
3	甲基丙烯酸甲酯	105-125	52.25	否
4	甲基丙烯酸异冰片酯 (IBMA)	110-190	304.00	否
5	甲基丙烯酸叔丁酯	116	281.20	否

No.	Monomers	$T_g$ (°C)	Prices (¥/500 mL)	Whether soluble in water
6	对氯苯乙烯	128	2,063.40	否
7	乙烯吡啶	130	2,124.20	否
8	N-羟甲基丙烯酰胺	153	147.25	否
9	$\alpha$ -甲基苯乙烯	173-192	88.00	否
10	丙烯酸	106	57.00	是
11	甲基丙烯酸	130	61.75	是
12	$\alpha$ -甲基丙烯酸	185	61.75	是
13	顺丁烯二酸	131	93.10	是
14	丙烯酰胺	165	79.80	是
15	甲基丙烯酰胺	235	140.60	是
16	聚乙烯吡咯烷酮	175	150.10	是

表 3 给出了一些具有高  $T_g$  聚合物的单体[20]及其价格。表中序号 10 及其之后的几个单体（丙烯酸等）由于容易溶解于水或者被水溶胀，而不适用于在道路、建筑领域。N-羟甲基丙烯酰胺不溶于水，通常作为自交联单体使用（约 2 wt%），不单独作为一个嵌段[42]。聚丙烯腈的熔点（317 °C）太高，施工和易性不好，因此通常不作为嵌段共聚物用于道路工程。采用具有  $T_g > 100$  °C 的聚合物代替聚苯乙烯段，可以提高改性沥青的高温抗车辙性能[8]。但是甲基丙烯酸异冰片酯、对氯苯乙烯等价格太高的单体也不适宜用作道路工程材料。综合考虑表 3 给出的单体价格和聚合物的  $T_g$  数据[8, 20]，最适宜的单体是甲基丙烯酸甲酯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯这两种单体。

### 3.2 刚性单体的聚合方法

根据前面的分析，代替 SBS 的苯乙烯段的单体可以选用甲基丙烯酸甲酯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯。表 4 总结了甲基丙烯酸甲酯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合方法。可以看到，两者都可以进行阴离子聚合和自由基共聚。由于  $\alpha$ -甲基苯乙烯能与苯乙烯等单体共聚，因此可以在聚合时将苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯单体混合加入进行共聚，以提高刚性段的  $T_g$  和改性沥青的高温性能。然而，在阴离子聚合时，苯乙烯单体引入甲基会导致低上限温度（ $< 6$  °C），只能在低聚合温度（ $-78$  °C）才能实现。低温会导致聚合成本增加，因此采用  $\alpha$ -甲基苯乙烯单体时，推荐与其他单体采用自由基共聚的方式，制备适于道路工程的材料。

甲基丙烯酸甲酯的聚合方法更多，不仅可以和苯乙烯等单体自由基共聚，也可以采用 ATRP、NMP 等活性方法与多种单体共聚，设计分子末端形成遥爪聚合物。而且可以通过 ATRP、NMP 通过控制单体的加入次序直接得到多嵌段聚合物，用于 TPE 的制备。

表 4 刚性单体的聚合方法

Table 4 Polymerization methods for rigid monomers

Monomers	Polymerization Method	References
甲基丙烯酸甲酯	ATRP	[9]
	自由基共聚	[30, 42, 43]
	阴离子聚合	[34, 44]
	NMP	[36]
$\alpha$ -甲基苯乙烯	阴离子聚合	[45, 46]
	自由基共聚	[27, 28]
	阳离子聚合	[47]

## 4 聚合方案

### 4.1 聚合方法的选择

采用前面所述单体可以合成嵌段、无规[27, 28, 48]、交替、梯度等不同序列分布的共聚物，以及线型、星型、环型、树状和接枝[49]等不同拓扑结构的共聚物。用于改性沥青的 TPE 一般为三嵌段线型共聚物。其合成方法，一种是先聚合得到均聚物，并且用特殊官能团封端，形成遥爪聚合物。然后通过合适的反应将不同  $T_g$  的遥爪聚合物通过化学键联结在一起。另一种方法是通过控制单体的加入次序在分子主链上依次聚合不同的单体[8]。后一种方法可以“一锅法”合成，更适宜低成本、高效率地制备道路工程材料。因此，我们这里重点讲述后一种方法。

尽管前面指出，这些单体都可以通过自由基聚合或共聚得到均聚物或者无规共聚物。但是，自由基聚合的可控性差，难以用于嵌段共聚物的合成[8]。由于丙烯酸酯带有酯键，只有少数几个可以用活性阴离子聚合，而且必须在特殊的溶剂中以及  $-78$  °C 的极低温度下聚合[8]，这就提高了产物的成本[14]。活性阳离子聚合由于碳正离子易重排和链转移，也不适合丙烯酸酯的聚合。因此需要采用活性可控自由基聚合的方法，



比如 ATRP, RAFT 和 NMP。

对于 ATRP，难以定量去除金属催化剂，导致残留金属和颜色，无法应用于食品包装或医疗器械[8]。与 ATRP 相比，NMP 和 RAFT 的主要优势是不含任何金属杂质，无需分离金属杂质和配体。RAFT 的含硫功能团导致产品带有颜色以及气味，而且易发生胺解、水解或热分解等反应；去除含硫功能团也增加了步骤、提高了产品成本。聚合方法随科技进步也在不断优化和出新。现在已经开发出了不用硫元素参与的 RAFT 聚合[50]，只是催化剂成本仍偏高。NMP 是比较成熟的方法，市场上已有很多 NMP 合成的商品[51]。对 NMP 合成丙烯酸酯和 TPE 的研究报道相对较少[36]。综合以上讨论，一个比较适宜的方案是：以 NMP 为主，必要时联用其他聚合方法[34, 52]，合成出低成本、高性能的聚丙烯酸酯嵌段共聚物替代 SBS 用于改性沥青材料。

TPE 的每一个嵌段可以由不同单体共聚得到，这样有助于灵活选用单体和调节 T<sub>g</sub>。此外，高分子的熔点大小决定了热拌温度、施工和易性。表 5 给出了部分聚合物的熔点[45, 53]。前 4 种单体是本文选择的用于代替 SBS 的单体，后面的是为了对比 SBS 和新高分子的熔点和 T<sub>g</sub> 的差异[54]。可以看到 PmS 的熔点太高，不适宜单独聚合作为嵌段，可以和其他单体共聚作为刚性嵌段。这也是提高聚合物 T<sub>g</sub> 的一个常用方法[8]。

表 5 部分聚合物的熔点和 T<sub>g</sub> 数据

Table 5 Melting point and T<sub>g</sub> data for some polymers

No.	Polymers	T <sub>g</sub> (°C)	Melting point (°C)
1	聚丙烯酸正丁酯 (PnBA)	-56	46
2	聚丙烯酸-2-乙基己酯 (P2EHA)	-70	-
3	聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	105	160
4	聚 α-甲基苯乙烯 (PmS)	192	>200
5	聚苯乙烯 (PS)	100	166
6	顺式聚 1,4 丁二烯 (PB)	-106	11.5
7	反式聚 1,4 丁二烯	-83	142
8	全同聚 1,2 丁二烯	-15	128
9	间同聚 1,2 丁二烯	-15	156

4.2 拓扑结构的选择

TPE 的“结构-性能”关系虽然取得了很多的进展，但是仍然不够系统，需要进一步研究和完善。表 6 给出了部分嵌段 TPE 的名称、合成方法和分子量，大多数为线型聚合物。序号 12 及其之后的为梳状高分子，之前的为线型高分子。普通的自由基聚合目前还难以得到嵌段共聚物，主要因为链终止反应的活化能太低，导致终止速率常数大于增长速率常数。因此为保证聚合的进行，单体浓度不能太低，不能像活性可控聚合那样，采用在“饥饿”状态下加入单体以控制序列分布的策略。

表 6 TPE 嵌段聚合物的合成

Table 6 Synthesis of TPE block polymers

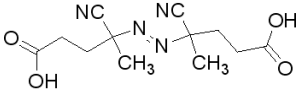
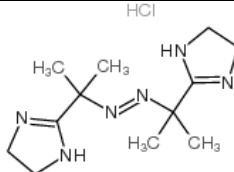
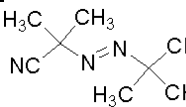
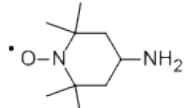
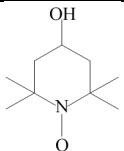
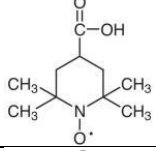
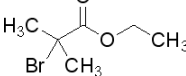
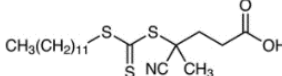
No.	Polymers	Polymerization Method	Molecular weight	References
1	PS-b-PnBA-b-PS	ATRP	18.9 万	[31, 32]
2	(PMMA-b-PnBA) 3 star	ATRP	10.4 万	[55]
3	PS-b-P2EHA-b-PS	RAFT	14.1 万	[37, 38]
4	PS-b-PnBA-b-PS	RAFT	19.9 万	[33]
5	PMMA-b-PnBA-b-PMMA	ATRP; 阴离子聚合+转醇解	12.3 万	[44]
6	PMMA-b-PnBA-b-PMMA	NMP	5.06 万	[36]
7	PMMA-b-P2EHA-b-PMMA	ATRP	20.1 万	[39]
8	PMMA-b-P2EHA-b-PMMA	阴离子聚合+转醇解	24.0 万	[21]
9	(PIBMA-co-PMMA)-b-PB-b-(PMMA-co-PIBMA)	阴离子聚合	18.3 万	[56]
10	PmS-b-PB-b-PmS	阴离子聚合	13.2 万	[46]
11	PIBA-b-PnBA-b-PIBA	RAFT	13.6 万	[52]
12	PS-b-PBd-g-PmS	阳离子聚合	11.5 万	[47]
13	PnBA-g-PMMA	阴离子聚合+RAFT	43.3 万	[34]
14	PnBA-g-PS	自由基聚合+阴离子聚合	58.8 万	[57]

即使固定单体序列为嵌段时，不同的分子拓扑结构仍然对材料性能有很大影响。在星型、环型、树状和接枝这几种拓扑结构中，环型需要在极稀的浓度下闭环导致合成效率低。星型和树状需要特殊的引发剂

将不同链联结在一起。接枝型梳状高分子最容易合成，而且梳状高分子显示出极强的延展性[34, 55]。通常将柔性单体作为主链而刚性单体作为枝链，刚性单体聚合得到的嵌段可以作为 TPE 的物理交联点。

表 7 末端可聚合双键型高分子合成策略

Table 7 Strategies for synthesis of terminally polymerizable double-bond polymers

No.	Polymerization	Initiator	Molecular structure of the initiator	Functional group at polymer end	Method for connecting double bonds at terminals
1	自由基聚合	4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)		-COOH	与甲基丙烯酸缩水甘油酯环氧开环反应
2		2,2'-氮杂双(2-咪唑啉)二盐酸盐		-NH-	与(甲基)丙烯酰氯或氯乙酸乙烯酯取代反应
3		2,2'-偶氮二异丁腈		-CN	与丙烯酸酯聚乙二醇叠氮click反应
4	NMP	4-胺-2,2,6,6-四甲基哌啶		-NH2	与(甲基)丙烯酰氯或烯丙基碘取代反应
5		氮氧自由基哌啶醇 A		-OH	与(甲基)丙烯酰氯反应
6		4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基自由基		-COOH	同 1
7	ATRP	2-溴异丁酸乙酯		-Br	与 N-甲基烯丙基胺取代反应
8	RAFT	4-氰基-4-[(十二烷基硫烷基硫烷基)硫烷基]戊酸		-COOH 和 -CN	同 1 或 3

接枝型梳状高分子一般有 graft from, graft onto, graft through 三种制备方式。其中, graft from 先合成主链, 利用主链上特殊的单体, 借助 ATRP 等方法生长出枝链; graft onto 方法需要借助取代或点击化学将主链和枝链联结起来; graft through 需要先制备带有末端双键的枝链, 然后和主链的单体一起无规共聚合[34, 57]。最后一种方法的好处是可以借助廉价的自由基乳液聚合, 所得产品为乳液, 简单处理就可直接用于制备乳化沥青等, 便于生产和施工。其中, 设计并制备出可聚合的遥爪枝链是关键的一步, 往往需要特殊的引发剂或制备条件[57]。本文提出几种方案, 如表 7,

可采用带有特殊官能团的引发剂进行自由基或活性可控聚合, 使聚合物分子末端带有特定的官能团。然后将该官能团与带有酰卤、端卤或环氧的不饱和烯烃(丙烯酸酯、乙酸乙烯酯或 1-烯烃等)等通过化学键结合, 从而在分子链末端引入可以聚合的双键。

无论是线型或梳型 TPE, 为进一步增强材料的内聚力、机械强度和抗车辙能力, 可在聚合时加入带有叔胺的单体[58], 或能与多价金属离子螯合的双羧基团[59], 制备热可逆交联 TPE。除以上提到的聚丙烯酸酯共聚物外, 还有乙丙橡胶( $T_g = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、氯醚橡胶( $T_g = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、聚环氧乙烷( $T_g = -67\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、聚氨酯、聚二甲

基硅氧烷[60, 61] ( $T_g = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 或者氢化 SBS (SEBS[62],  $T_g = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 等都不含双键, 有望代替 SBS 用于改性沥青道路工程材料, 同时避免双键带来的副反应和老化的问题。如何将这些橡胶与 PS、PMMA 等刚性嵌段联结仍需要进一步研究。

## 5 结论

本文分析了代替 SBS 用于改性沥青的丙烯酸酯基高分子的单体选择和聚合方法。综合单体的价格和  $T_g$ , 确定了用于柔性嵌段的单体为丙烯酸正丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯, 用于刚性嵌段的单体为甲基丙烯酸甲酯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯。进一步研究了其各自的聚合方法。然后从聚合方法以及拓扑结构的角度, 对采用刚性和柔性单体制备嵌段型 TPE 的方法进行了分析。认为目前最适宜拓扑结构为线型或梳型。对于线型高分子的聚合方法为: 利用筛选出的柔性和刚性单体, 以 NMP 聚合为主, 每个嵌段可以灵活选用单体进行共聚以调节  $T_g$ , 合成出低成本、高性能的聚丙烯酸酯嵌段共聚物替代 SBS 用于改性沥青材料。对于梳型高分子推荐采用 graft through 方法: 先制备出末端具有可聚合双键的接枝链 (遥爪接枝链), 然后通过自由基共聚合。最后提出了几种采用特定引发剂和聚合方法制备遥爪接枝链的方案。以上研究结果可为制备无双键新型 TPE 提供指导, 有助于合成出低成本、高性能的聚丙烯酸酯基 TPE 替代 SBS, 作为长寿命环境稳定型材料用于改性沥青, 提高材料的路用性能和耐久性。

以上对用于改性沥青的可替代 SBS 的聚丙烯酸酯热塑性弹性体的相关文献进行了总结, 提出了一些方案, 但是并没有经过实验对检验。下一步将采用实验方法对本文提出的合成方案进行检验, 通过实际实验来判断所设计与合成的材料能否代替 SBS 并提高沥青的路用性能。

## 参考文献

- [1] Gong Y, Xu J, Yan E. Intrinsic temperature and moisture sensitive adhesion characters of asphalt-aggregate interface based on molecular dynamics simulations [J]. Constr. Build. Mater., 2021, 292: 123462.
- [2] Que Y, Wang Y, Xu S, Fan Y. Quantitative detection of polymer content in styrene-butadiene-styrene modified asphalt after aging [J]. Polym. Eng. Sci., 2022, 62: 2197-2206.
- [3] Guo M, Liang M, Fu Y, Sreeram A, Bhasin A. Average molecular structure models of unaged asphalt binder fractions [J]. Mater. Struct., 2021, 54: 173.
- [4] Hassanzadeh M, Abdouss M. A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods [J]. J. Pet. Sci. Eng., 2022, 208: 109611.
- [5] Bi F, Fan L, Li Y, Zhou S. Optimization Study on the On-Site Rapid Detection Method of SBS Modified Asphalt Content Based on Infrared psectroscopic Analysis [J]. Petroleum Asphalt, 2021, 35: 21-27.
- [6] Chen Z, Zhang D, Zhang Y, Zhang H, Zhang S. Influence of multi-dimensional nanomaterials composite form on thermal and ultraviolet oxidation aging resistances of SBS modified asphalt [J]. Constr. Build. Mater., 2021, 273: 122054.
- [7] Xu S, Fan Y, Feng Z, Ke Y, Zhang C, Huang H. Comparison of quantitative determination for SBS content in SBS modified asphalt [J]. Constr. Build. Mater., 2021, 282: 122733.
- [8] Wang W, Lu W, Goodwin A, Wang H, Yin P, Kang N, Hong K, Mays J W. Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 95: 1-31.
- [9] Day D M, Hutchings L R. The self-assembly and thermoresponsivity of poly(isoprene-*b*-methyl methacrylate) copolymers in non-polar solvents [J]. European Polymer Journal, 2021, 156: 110631.
- [10] Mirwald J, Werkovits S, Camargo I, Maschauer D, Hofko B, Grothe H. Understanding bitumen ageing by investigation of its polarity fractions [J]. Constr. Build. Mater., 2020, 250: 118809.
- [11] Zhang M, Hao P, Dong S, Li Y, Yuan G. Asphalt binder micro-characterization and testing approaches: A review [J]. Measurement, 2020, 151: 10725.
- [12] 张振兴, 吴小余, 洪缪. 可循环丙烯酸酯类聚合物的高效可控合成 [J]. 高分子学报, 2022, 53(09): 1150-1160.
- [13] 姚哲, 张赛, 乔文强, 王植源. 可自交联丙烯酸酯共聚物的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2022, 52(05): 18-23.
- [14] 焦书科, 夏宇正, 付志峰, 石淑先. 丙烯酸酯类热塑性弹性体 [J]. 合成橡胶工业, 2003, 26 (03): 129-135.
- [15] 罗强章. 聚丙烯酸丁酯的合成及性能 [J]. 云南化工, 2020, 47 (04): 109-110.
- [16] Sun D, Song Y, Chen F. The Influence of Extractant Composition on the Asphaltenes Extracted from Asphalt [J]. Coatings, 2022, 12: 1600.

- [17] Sun D, Song Y. Influences of the Periodicity in Molecular Architecture on the Phase Diagrams and Microphase Transitions of the Janus Double-Brush Copolymer with a Loose Graft [J]. *Polymers*, 2022, 14: 2847.
- [18] 于兆鹏, 赵朕, 魏绪玲, 张昊, 刘若凡, 龚光碧, 伍一波. 端羟基遥爪聚异丁烯的制备与表征 [J]. *合成橡胶工业*, 2022, 45: 182-187.
- [19] Sun D. A Simple Scheme for Extraction of Asphaltenes from Asphalt at Room Temperature [J]. *Coatings*, 2022, 12: 407.
- [20] 王季昌. 丙烯酸树脂玻璃化温度 ( $T_g$ ) 的设计和选择 [J]. *中国涂料*, 2008, (10): 52-56.
- [21] Tong J D, LecleÁre P, Doneux C, BreÁdas J L, Lazzaroni R, JeÁroÁme R. Morphology and mechanical properties of poly(methylmethacrylate)-bpoly(alkylacrylate)-b-poly(methyl methacrylate) [J]. *Polymer*, 2001, 42: 3503-3514.
- [22] Li Z, Li L, Deng X, Lv A, Wang C, Du F, Li Z. Ethylene-ethyl acrylate copolymers via ADMET polymerization: Effect of sequence distribution on thermal properties [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51: 2900-2909.
- [23] Franssen N M G, Reek J N H, de Bruin B. Synthesis of functional ‘polyolefins’: state of the art and remaining challenges [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42: 5809-5832.
- [24] 焦书科, 姜健, 余鼎声. 丙烯酸乙酯与  $\alpha$ -烯烃共聚胶的合成 [J]. *合成橡胶工业*, 1986, (01): 25-29.
- [25] Liu S, Sen A. Living/Controlled Copolymerization of Acrylates with Nonactivated Alkenes [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42: 6175.
- [26] 张同薇. 聚氨酯与丙烯酸正丁酯 IPNs [J]. *化工新型材料*, 1989, (08): 25-28.
- [27] 张蓉. AMS 共聚物在橡胶硫化及制备 NBR/PP TPV 中的应用研究 [D]. 北京化工大学, 2017.
- [28] 孔祥文, 张静, 王静, 黄菊洪. 聚(  $\alpha$ -甲基苯乙烯/甲基丙烯酸丁酯)无皂乳液的合成与性能 [J]. *涂料工业*, 2012, 42(05): 44-47.
- [29] 余慧, 何显儒, 周永国, 贺松涛, 袁军东, 青林. 丙烯酸丁酯/异戊二烯共聚物的合成及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2014, 42(07): 83-86.
- [30] 谭淑珍, 李革新, 张一甫. BA-St-MMA 压敏胶粘剂的合成与性能 [J]. *石化技术与应用*, 2003, 21(01): 15-17.
- [31] 王振. AGET ATRP 阳离子乳液聚合制备聚(苯乙烯-b-丙烯酸丁酯-b-苯乙烯)三嵌段共聚物胶乳 [D]. 华中科技大学, 2015.
- [32] 傅志峰, 石艳, 焦书科, 黄明智, 刘青, 姜东升. 用原子转移自由基聚合制备苯乙烯/丙烯酸丁酯/苯乙烯三嵌段共聚物 [J]. *合成橡胶工业*, 1998, (06): 360-360.
- [33] Yang L, Han Q, Song Q, Li H, Zhao Q, Shen Y, Luo Y. Control over ABA-type triblock copolymer latex morphology in RAFT miniemulsion polymerization and mechanical properties of the latex films [J]. *Colloid Polym Sci*, 2017, 295:891-902.
- [34] Lu W, Goodwin A, Wang Y, Yin P, Wang W, Zhu J. All-acrylic superelastomers: facile synthesis and exceptional mechanical behavior [J]. *Polym Chem*, 2018, 9: 160-168.
- [35] Tang C, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Preparation of Polyacrylonitrile-block-poly(n-butyl acrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 1465-1473.
- [36] Nicolas J, Charleux B, Guerret O, Magnet S. Nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization using a difunctional water-soluble alkoxyamine initiator. Toward the control of particle size, particle size distribution, and the synthesis of triblock copolymers [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9963-9973.
- [37] Petreska G S, Arbe A, Auschra C, Paulis M. Mechanical and Morphological Properties of Waterborne ABA Hard-Soft-Hard Block Copolymers Synthesized by Means of RAFT Miniemulsion Polymerization [J]. *Polymers*, 2019, 11: 1259.
- [38] Petreska G S, Auschra C, Paulis M. Confinement driven crystallization of ABA crystalline-soft-crystalline block copolymers synthesized via RAFT mediated miniemulsion polymerization [J]. *Polymer*, 2018, 158: 327-337.
- [39] Jeusette M, LecleÁre P, Lazzaroni R, Simal F, Vaneecke J, Lardot T, Roose P. New “All-Acrylate” Block Copolymers: Synthesis and Influence of the Architecture on the Morphology and the Mechanical Properties [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 1055-1065.
- [40] Xia C, Luo Y. Modification of bitumen emulsion via heterocoagulation with SIS triblock copolymer latex [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134: 45510.
- [41] Jones A S, Wright T, Smook M A, Harwood H J. Enhancement of the High-Temperature Utility of a Polystyrene-b-Poly(ethylene-co-butylene)-b-Polystyrene Block Copolymer by Friedel-Crafts Naphthoylation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88: 1289-1295.
- [42] 李和平, 李梦琴, 阎春绵, 葛虹. 自交联型 SBS 接枝共聚物的合成与粘接性能研究 [J]. *橡胶工业*, 1995, (05): 265-268.



- [43] 王文武, 杨联芝, 李靖靖, 魏振枢. SBS-g-MMA/BA 聚烯烃胶粘剂的制备 [J]. 化学与生物工程, 2007, (05): 54-56.
- [44] Leclère P, Moineau G, Minet M, Dubois P, Jérôme R, Brédas J L. Direct observation of microdomain morphology in “all-acrylic” thermoplastic elastomers synthesized via living radical polymerization [J]. Langmuir, 1999, 15: 3915-3919.
- [45] 田高华, 叶丽娜, 黄亚文, 曹克, 杨军校. 聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的可控合成 [J]. 原子能科学技术, 2012, 46(08): 903-906.
- [46] Fetters L J, Morton M. Synthesis and Properties of Block Polymers. I. Poly- $\alpha$ -methylstyrene-Polyisoprene-Poly- $\alpha$ -methylstyrene [J]. Macromolecules, 1969, 2(5): 453-458.
- [47] Ambrose R J, Newell J J. Cationic Polymerization of  $\alpha$ -Methylstyrene from Polydienes. I. Synthesis and Characterization of Poly(butadiene-g- $\alpha$ -Methylstyrene) Copolymer [J]. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1979, 17: 2129.
- [48] 段亚冲, 王景棚, 陈苏, 陈杰, 袁才登. 苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸丁酯三元共聚物的合成及性能 [J]. 塑料工业, 2014, 42(12): 98-102.
- [49] Batis C, Karanikolopoulos G, Pitsikalis M, Hadjichristidis N. Metallocene-Catalyzed Copolymerization of MMA with Anionically Synthesized Methacryloyl Macromonomers [J]. Macromolecules, 2000, 33: 8925-8930.
- [50] Engeli N, Anastasaki A, Nurumbetov G. Sequence-controlled methacrylic multiblock copolymers via sulfur-free RAFT emulsion polymerization [J]. Nature Chem, 2017, 9: 171-178.
- [51] Boutillier J M, Disson J P, Havel M, Inoubli R, Magnet S, Laurichesse C, Lebouvier D. Self-assembling acrylic block copolymers for enhanced adhesives properties [EB/OL]. (2013-05-01) [2013-05-01]. <https://www.adhesivesmag.com/articles/91909-self-assembling-acrylic-block-copolymers-for-enhanced-adhesives-properties>.
- [52] Jiang F, Fang C, Zhang J, Wang W, Wang Z. Triblock copolymer elastomers with enhanced mechanical properties synthesized by raft polymerization and subsequent quaternization through incorporation of a comonomer with imidazole groups of about 2.0 mass percentage [J]. Macromolecules, 2017, 50: 6218-6226.
- [53] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 (第三版) [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 174-175.
- [54] Min X, Fan X. A New Strategy for the Synthesis of Hydroxyl Terminated Polystyrene-b-Polybutadiene-b-Polystyrene Triblock Copolymer with High Cis-1, 4 Content [J]. Polymers, 2019, 11: 598.
- [55] 刘新, 孙仪琳, 李坚, 任强, 汪称意. 多臂聚丙烯酸丁酯-b-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的合成及性能研究 [J]. 2016, (11): 1529-1537.
- [56] Yu J M, Dubois P, Jérôme R. Poly [poly(isobornyl methacrylate-co-methyl methacrylate) (poly(IBMA-co-MMA))-b-polybutadiene-b-poly(IBMA-co-MMA)] Copolymers: Synthesis, Morphology, and Properties [J]. Macromolecules, 1997, 30: 6536-6543.
- [57] Wang W, Wang W, Lu X, Bobade S, Chen J, Kang N G. Synthesis and characterization of comb and centipede multigraft copolymers pnba-g-ps with high molecular weight using miniemulsion polymerization [J]. Macromolecules, 2014, 47: 7284-7295.
- [58] 焦书科. 离子交联乳聚丁苯橡胶的合成与性能 [J]. 石化技术与应用, 1999, 17(2): 67-70.
- [59] 焦书科. 高分子设计 [J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(4): 193-196.
- [60] Bellas V, Iatrou H, Hadjichristidis N. Controlled Anionic Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane. Model Linear and Miktoarm Star Co- and Terpolymers of Dimethylsiloxane with Styrene and Isoprene [J]. Macromolecules, 2000, 33: 6993-6997.
- [61] Muppalla R, Jewrajka S K. Synthesis, morphology and properties of poly(dimethylsiloxane)/poly(n-butyl acrylate) mixed soft block-based copolymers: A new class of thermoplastic elastomer [J]. Polymer, 2012, 53: 1453-1464.
- [62] Lin F, Wu C, Cui D. Synthesis and Characterization of Crystalline Styrene-b-(Ethylene-co-Butylene)-b-Styrene Triblock Copolymers [J]. Journal of polymer science, part A: Polymer Chemistry, 2017, 55: 1243-1249.

## 作者简介

孙大川

1984 年生, 研究方向: 高分子材料、道路建筑材料。

E-mail: sundc@iccas.ac.cn