http://pmse.scu.edu.cn

可逆交联聚丁二烯网络的技术进展

郝 鹏[1]，陈艳君[2,3]

(1. 国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心，北京 100160; 2. 宁波职业技术学院 宁波市高性能石油树脂制备工程与技术重点实验室，浙江 宁波 315800; 3. 宁波职业技术学院 化学工程学院，浙江 宁波 315800)

摘要：简介了聚丁二烯的种类、优异性能及重要性，简述了聚丁二烯使用过程中硫化交联制备的含有不可逆交联网络带来的难以回收和资源浪费的问题，设计合成基于可逆交联键的聚丁二烯网络对于发展高弹性、高强度、可回收和其它功能的先进材料具有重要意义。构筑可逆交联聚丁二烯的关键是在聚丁二烯分子链上引入官能基团，再通过官能基团之间的反应或相互作用构筑可逆交联聚丁二烯网络。根据官能基团在聚丁二烯分子链的位置不同，介绍了基于链端官能化聚丁二烯的可逆交联网络、基于链中官能化聚丁二烯的可逆交联网络和基于链端和链中双重官能化聚丁二烯的可逆交联网络这3种聚丁二烯网络的制备方法和性能。最后提出，引入更多的可逆交联键以及功能基团，拓宽其应用领域是未来的重点研发方向。

关键词：聚丁二烯；官能化；可逆交联；回收

中图分类号：TQ333.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)06-0152-11

合成橡胶是国际公认的战略物资，与合成树脂和合成纤维并称为三大合成高分子材料。与天然橡胶相比，合成橡胶分子结构可调控，不同分子结构的合成橡胶的性能之间互相弥补，广泛应用于工农业、国防、交通及日常生活中，在我国产业经济中占有重要地位[1]。合成橡胶品种繁多，将合成橡胶的产量和消耗量最高的7种称为七大合成橡胶，聚丁二烯橡胶是七大合成橡胶中排名第二的合成橡胶品种。聚丁二烯橡胶是以1, 3-丁二烯为单体聚合而得到的一种通用合成橡胶。在聚丁二烯橡胶分子中，存在着顺式-1, 4-聚丁二烯结构单元、反式-1, 4-聚丁二烯结构单元和1, 2-聚丁二烯结构单元。按照聚合物的微观结构，聚丁二烯橡胶产品主要包括高顺式聚丁二烯橡胶（顺式-1, 4结构单元质量分数达90%以上，即顺丁橡胶）、低顺式聚丁二烯橡胶（顺式-1, 4结构单元质量分数为33%~38%）、中乙烯基聚丁二烯橡胶（1, 2-结构单元质量分数为35%~55%）和高乙烯基聚丁二烯橡胶（乙烯基结构单元质量分数达70%以上）。高顺式聚丁二烯橡胶被称为顺丁橡胶，顺丁橡胶具有高度立构规整结构，其具有更加优异的抗拉伸/撕裂性能、耐磨性、低生热性、低滚动阻力等，是制造高性能轮胎的重要原材料之一[2]。乙烯基聚丁二烯橡胶具有低的生热性能、优良的抗湿滑性能和耐热氧老化性能，在轮胎的胎面、传送带等方面有广泛应用[3]。然而，合成橡胶分子链间作用力弱，其力学强度差，需要进行硫化交联，使合成橡胶分子链间形成交联键，从而提高其力学性能。目前，以硫磺为交联剂对聚丁二烯橡胶进行交联是普遍使用的方法，这种共价键交联的方法虽能赋予聚丁二烯橡胶优异的力学性能，但同时会导致聚合物难以溶解和熔融[4,5]，不易回收再利用，不仅造成资源浪费，还会带来环境污染。此外，轮胎在使用过程中会出现裂痕，裂痕不能自修复，随着时间的延长，裂痕越来越大，影响汽车安全。因此，发展基于可逆交联键的聚丁二烯网

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0108
收稿日期：2023-11-19
基金项目：2022年度浙江省公益技术应用研究项目（LGN22C140010）
通讯联系人：陈艳君，主要从事烯烃聚合的研究，E-mail: yjchen@nit.zju.edu.cn

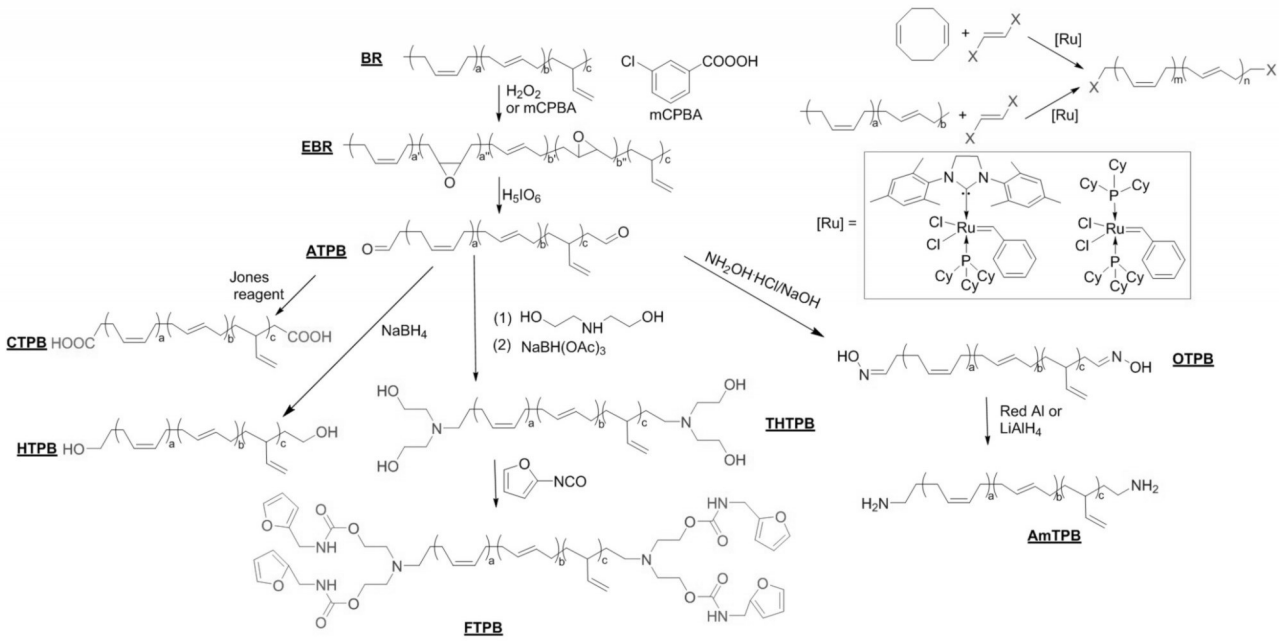


Fig. 1 Synthesis of functionalized polybutadienes containing various functional groups[12-25]

络，不仅能赋予交联聚丁二烯网络可回收的性能，同时还能赋予其高强度、高韧性以及自修复和形状记忆等特殊性能。

目前，基于可逆交联键的材料的设计合成已成为研究热点，已有很多基于不同的可逆交联键的材料的相关综述发表[6~9]，也有关于聚共轭二烯的自修复弹性体的综述发表[10]。然而，构筑可逆交联聚丁二烯的关键是在聚丁二烯分子链上引入官能基团，再通过官能基团进一步构筑可逆交联聚丁二烯网络。因此，本文以官能化聚丁二烯的设计合成为重点，根据官能化基团在聚丁二烯分子链上的位置不同进行总结，对比不同结构的聚丁二烯网络的性能，为高性能可逆交联聚丁二烯网络的设计提供参考。

1　基于链端官能化聚丁二烯的可逆交联聚丁二烯网络

1.1　双端官能化聚丁二烯的制备

通过聚丁二烯分子链两端的官能基团与交联试剂反应，可构建基于可逆共价键的聚丁二烯网络。因此，高效合成双端官能化聚丁二烯是关键。双端官能化聚丁二烯的合成方法很多，主要包括丁二烯活性聚合法、聚丁二烯断链法和烯烃复分解反应法。丁二烯活性聚合法是以丁二烯为单体，通过活性自由基聚合、阴离子聚合或阳离子聚合制备聚丁二烯活性链，再与封端剂反应得到双端官能化聚丁二烯的方法，这是比较传统的方法，已有相关综述[11]，本文不进行详细论述。

1.1.1　聚丁二烯断链法制备双端官能化聚丁二烯：聚丁二烯中含有大量C=C双键，很容易进行官能化反应，得到官能化聚丁二烯。例如，以顺式-1, 4-聚丁二烯为原料，以双氧水或间氯过氧苯甲酸为氧化剂，通过环氧化反应将顺式-1, 4-聚丁二烯中的部分双键氧化成环氧基团，再通过高碘酸（H_5IO_6）的断链反应，得到双端醛基聚丁二烯[12]，如Fig.1所示。在环氧化过程中，主要是1, 4-聚丁二烯结构单元发生环氧化反应，1, 2-聚丁二烯结构单元基本不发生环氧化反应。通过调控环氧化试剂和断链剂的用量，可制备相对分子质量为1410~3470的双端醛基聚丁二烯。经过断链反应后，得到的双端醛基聚丁二烯分子链长度更加均匀，其分子量分布与顺式-1, 4-聚丁二烯原料的分子量分布（~4.2）相比明显变窄，达到~1.5。一般情况下，所用的聚丁二烯原料为顺丁橡胶，顺式-1, 4结构单元含量大于96%，在环氧化断裂过程中不会改变其微观结构，得到的双端醛基聚丁二烯中顺式-1, 4-结构单元含量也大于96%[12]。

通过醛基与不同物质的反应，可将醛基转化为其它官能基团，如羟基、氨基、羧基等，如Fig.1所示。在30 ℃的四氢呋喃溶液中，用$NaBH_4$可将双端

醛基聚丁二烯中的全部醛基还原为羟基，得到双端羟基聚丁二烯，还原过程对聚合物的相对分子质量、分子量分布和微观结构影响不大，因此得到的双端羟基聚丁二烯中顺式-1, 4-结构单元含量仍大于96%[12~14]。通过氧化反应可以将醛基氧化成羧基，但是在双端醛基聚丁二烯氧化过程中，由于C=C双键也很容易被氧化，该氧化反应的氧化剂需要选用选择性高的氧化剂。采用琼斯试剂为氧化剂时，可以将醛基氧化成羧基，而聚丁二烯大分子链上的双键不受影响，可以得到顺式-1, 4-结构单元含量仍大于96%的双端羧基聚丁二烯[15]。

与羟基相比，氨基（—NH_2）更活泼，更容易与其它基团反应，用于构筑聚丁二烯网络。以双端醛基聚丁二烯为原料，通过醛基与羟胺反应，再用红铝或四氢铝锂还原，得到双端氨基聚丁二烯（AmTPB），如Fig.1所示。这2个高效反应几乎没有副反应，端醛基完全转化为氨基，聚合物链上的双键不受影响，微观结构也不会发生变化，因此得到的AmTPB中顺式1, 4-结构单元含量与原料PB一致，高于96%[16]。

ATPB与2, 2'-二羟基二乙胺反应后用$NaBH(OAc)_3$还原，可分别在聚丁二烯分子链两端引入4个羟基，得到双端含有4个羟基官能团的聚丁二烯THTPB。THTPB中的羟基可以与呋喃基异氰酸酯反应，将4个羟基官能团转化为呋喃官能团，得到FTPB。该反应的反应效率高，无论是THTPB还是FTPB，官能化度都达到3.9以上，分子量分布较窄，M_w/M_n在1.6~1.9范围内[17]。

1.1.2 烯烃复分解反应法制备双端官能化聚丁二烯：烯烃复分解反应是一种高效的有机反应，在有机小分子和高分子合成方面应用广泛，在合成端基官能化橡胶方面也受到关注[11, 18]。

采用烯烃复分解反应制备双端官能化聚丁二烯主要有Fig.1所示的2种合成路线：(1) 以环辛二烯为单体，聚合到一定相对分子质量后加入含有2个官能团的烯烃，通过烯烃复分解反应得到双端官能化聚丁二烯。例如，以环辛二烯为单体、马来酸为链转移剂，在第二代Grubbs催化剂催化下进行开环易位聚合，制备双端羧基聚丁二烯，聚合物的相对分子质量可以通过调控环辛二烯单体与链转移剂的比例来调控[15, 19]。通过改变链转移剂的官能基团，还可制备含羟基、氯、腈基、氨基等官能基团的双端官能化聚丁二烯[20~22]。(2) 直接采用高分子量聚丁二烯，在Grubbs催化剂作用下，与含2个官能团的烯烃进行复分解反应，也可合成双端官能化聚丁二烯。例如，采用顺丁橡胶为原料，在Grubbs催化剂作用下与马来酸等含有2个官能团的烯烃发生复分解反应，制备双端含有羧基等官能团的聚丁二烯[23~25]。然而，环辛二烯聚合时立构选择性差，生成的聚丁二烯顺式1, 4-选择性低，可能会导致制备的弹性体弹性差。采用顺丁橡胶为原料时，在Grubbs催化剂作用下，丁二烯结构单元上的双键除了与官能化烯烃发生复分解反应外，丁二烯双键之间也会发生复分解反应，导致顺式1, 4-聚丁二烯结构单元含量降低。

1.2 基于双端官能化聚丁二烯的可逆交联聚丁二烯网络的制备与性能

以双端官能化聚丁二烯为原料，利用双端官能团与交联试剂反应，通过可逆共价键的键连，将聚丁二烯分子链进行交联，构建可逆交联聚丁二烯网络。用于键连聚丁二烯分子链的可逆共价键不同，构建的聚丁二烯交联网络性能不同，下面将按照可逆共价键的不同，对构建的可逆交联聚丁二烯网络进行介绍。

1.2.1 基于亚胺键的可逆交联聚丁二烯网络：亚胺键由胺和醛基可逆缩合得到，亚胺键通常会参与水解、置换和交换3种平衡反应。在基于亚胺键的聚合物网络中，这些可逆反应的发生将赋予聚合物可回收性、重复加工性和自修复等性能。

以双端醛基聚丁二烯为原料，通过与含有3个氨基的小分子三(2-氨基乙基)胺反应，构建基于亚胺键的聚丁二烯交联网络，如Fig.2(a)所示[26]。所构建的交联网络的密度随着双端醛基聚丁二烯原料相对分子质量的降低而增加，交联密度增加会使构筑的交联网络的模量和强度提高，构建的交联网络的弹性模量可达到3.06 MPa、断裂伸长率为53%。此外，动态亚胺键赋予了材料回收性能，如Fig.2(a)所示，在回收后可以恢复大部分力学性能。通过亚胺交换可使聚合物网络的交联键解离，实现材料的化学循环[26]。

以双端氨基聚丁二烯为原料，与对苯二甲醛反应可以得到含有双端醛基的聚丁二烯，再与TAA反

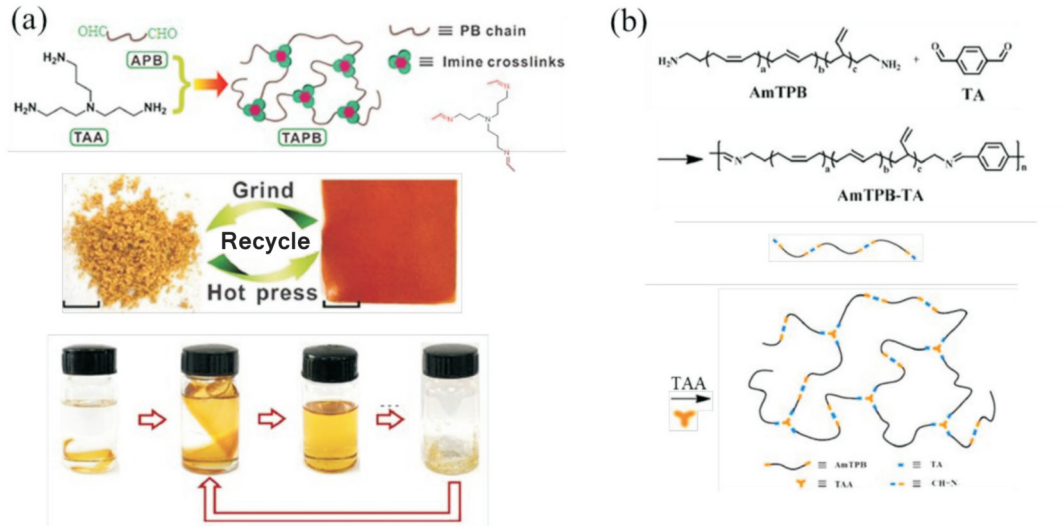


Fig. 2 Polybutadiene networks based-on aldehyde-terminated polybutadiene[26, 27]

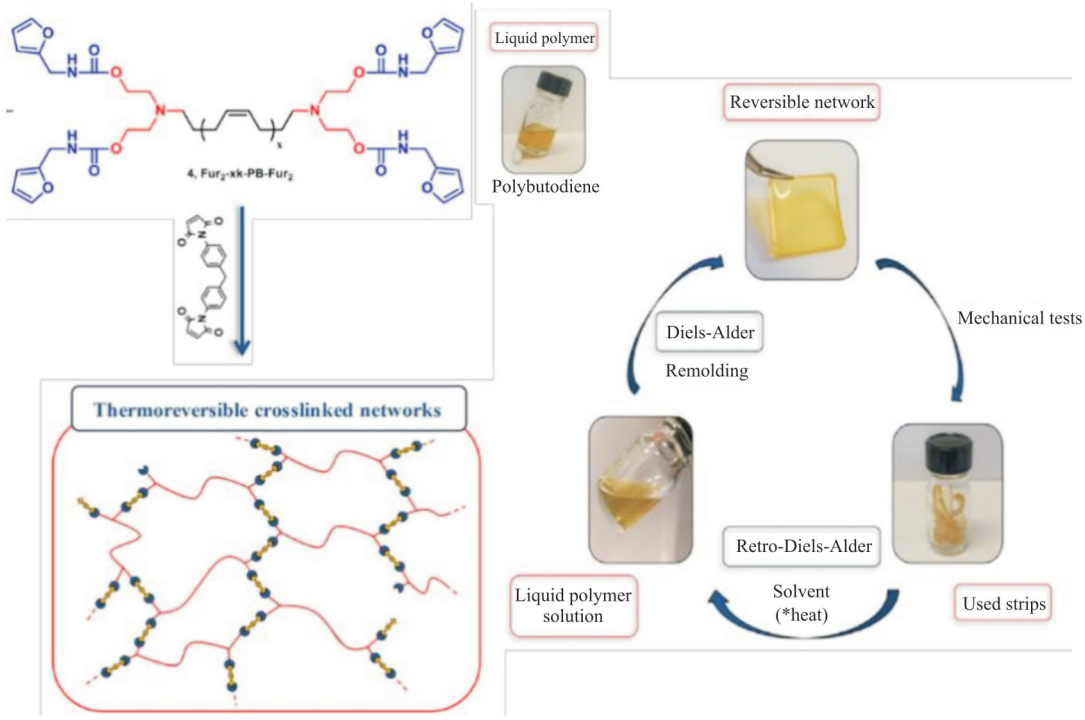


Fig. 3 Polybutadiene networks based on D-A reaction and their recycling performance[17]

应也可构建基于亚胺键的聚丁二烯交联网络，如Fig.2(b)所示[27]。所构建的聚丁二烯交联网络的弹性模量可达到4.04 MPa、断裂伸长率为58%，材料具有可回收性能和自修复性能[27]。

1.2.2 基于D-A反应的可逆交联聚丁二烯网络：Diels-Alder（DA）反应是被广泛研究的动态共价可逆交联反应之一，是富电子的共轭二烯（例如呋喃）和贫电子的亲二烯体（例如马来酰亚胺）发生的[4+2]环加成反应，为热可逆反应，在一定温度下可发生解离反应[17]。大部分基于D-A反应的动态可逆聚合物均是利用D-A反应的温度敏感性，通过改变温度控制共价键的生成和断裂。

以双端含有4个呋喃基团的低分子量聚丁二烯为原料，与含有2个马来酰亚氨基团的小分子交联剂发生D-A反应形成聚丁二烯网络，如Fig.3所示。所用官能化聚丁二烯原料的相对分子质量对所得到的聚丁二烯网络的性能有明显影响，采用相对分子质量为5000的官能化聚丁二烯制备的聚丁二烯网络的

弹性模量为9.6 MPa、拉伸强度为5.0 MPa、断裂伸长率为120%；若采用相对分子质量为1.9×10^4的官能化聚丁二烯制备聚丁二烯网络，得到的材料的弹性模量为0.8 MPa、拉伸强度为1.7 MPa、断裂伸长率为450%。因此，降低官能化聚丁二烯相对分子质量有利于提高力学强度，但断裂伸长率会降低。所制备的聚丁二烯网络具有可回收性能，将聚合物网络用二氯甲烷溶胀后在120 ℃加热解交联得到液体聚丁二烯后重新铺膜，可恢复形成聚丁二烯交联网络，反复回收使用5次后得到的聚丁二烯交联网络的力学性能几乎保持不变[17]。

2 基于链中官能化聚丁二烯的可逆交联聚丁二烯网络

2.1 链中官能化聚丁二烯的合成

点击化学反应是一类高效、快速的反应，这类反应的反应条件简单、反应速率快、副反应少、产率高，广泛应用于有机合成和高分子合成中，在高分子材料改性上也有很多应用。点击化学反应有很多，其中巯基化合物对双键的加成反应（简称巯基-烯点击反应）在聚丁二烯官能化改性方面应用较多[28, 29]。聚丁二烯分子链上含有大量C=C双键，为聚丁二烯官能化反应提供了反应位点[30]。

由于1, 2-二取代烯烃双键的反应活性低，而乙烯基反应活性高，因此通常选用高乙烯基聚丁二烯为原料制备官能化聚丁二烯。在光或热引发剂作用下，巯基化合物转化成硫自由基，硫自由基与聚丁二烯中的乙烯基反应，加成到聚丁二烯链上，形成碳自由基。碳自由基与另一分子的巯基试剂反应，将自由基转移到硫上，形成新的硫自由基，继续与聚丁二烯上的乙烯基反应。这一反应还有可能存在副反应，即生成的碳自由基不是与巯基试剂进行自由基转移反应，而是继续与相邻的乙烯基发生反应，形成五元环。利用巯基-烯高效点击反应可制备含有羟基[31]、羧基[32, 33]、氨基[32~35]、呋喃基团[36, 37]或Upy[38]等官能团的官能化聚丁二烯，为聚丁二烯网络的构建奠定基础。

2.2 基于链中官能化聚丁二烯的可逆交联聚丁二烯网络的合成与性能

2.2.1 基于氢键的可逆交联聚丁二烯网络：通过巯基-烯点击反应，将含有多重氢键的UPy基团引入到低分子量聚丁二烯链上。为了增强UPy与聚丁二烯基体的相容性，提高点击反应效率，在含巯基的UPy分子上引入了脂肪族2-乙基戊基侧链。通过UPy中多重氢键的自组装，原来为液体的小分子聚丁二烯固化成高分子量聚丁二烯网络，如Fig.4(a)所示[38]。通过调控UPy的接枝量，可以调控聚合物的玻璃化转变温度。当UPy接枝量从4%（摩尔分数）增加到13%时，得到的聚丁二烯交联网络的玻璃化转变温度从－8 ℃升高到44 ℃[38]。

2.2.2 基于离子键的可逆交联聚丁二烯网络：通过巯基-烯点击反应合成的羧基官能化和氨基官能化的聚丁二烯混合后，通过羧基和氨基之间的酸碱反应形成可逆离子交联。进一步利用含有3个巯基的交联试剂，通过巯基-烯点击反应形成共价交联，从而构建含离子键和共价键的双重交联聚丁二烯网络。低交联密度时，该网络在室温下能够快速自修复，如Fig.4(b)所示，含有2%巯基交联剂的聚丁二烯网络在室温1 h条件下修复效率可达72%；高交联密度时，材料的力学性能提高，含有6%巯基交联剂的聚丁二烯网络的断裂伸长率达到2.5 MPa[32]。此外，构建的聚丁二烯网络还具有形状记忆功能[33]。

2.2.3 基于亚胺键的可逆交联聚丁二烯网络：亚胺键是一类典型的可逆共价键，以链中氨基官能化聚丁二烯为原料，基于亚胺键也可构建可逆交联聚丁二烯网络。如Fig.4(c)所示[34]，用含有3个醛基的小分子交联剂与聚丁二烯链中的氨基反应形成亚胺键，将聚丁二烯交联起来，形成含可逆交联亚胺键的可逆交联聚丁二烯网络。可通过调控交联剂的量或聚丁二烯上氨基的含量调控交联网络的交联度，从而改善交联网络的性能。以含1,3,5-三醛基苯为交联剂构建的可逆交联聚丁二烯网络为例，当氨基官能团含量从3%增加到10%时，构建的网络的断裂伸长率从0.39 MPa增加到6.07 MPa，断裂伸长率从100%增加到154%。由于可逆共聚亚胺键的存在，构建的聚丁二烯网络具有可重复加工性能，如Fig.4(c)所示[34]。

将生物基香兰素与三氯氧磷反应，形成含有3个醛基的香兰素衍生物（PV），如Fig.4(d)所示。进一步以PV为交联剂，与氨基官能化聚丁二烯反应，构建

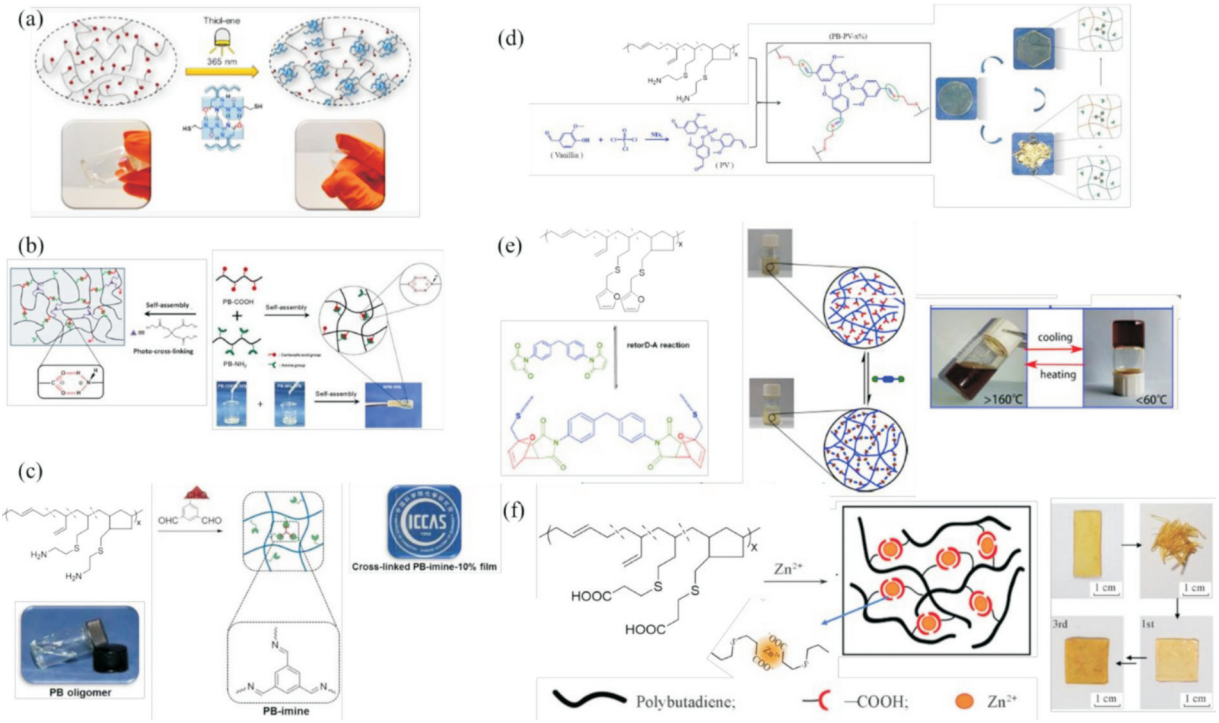


Fig. 4 Construction and thermoreversibility of polybutadiene network based on (a) hydrogen bonds[38], (b) ionic bonds[33], (c,d) imine bonds[34,35], (e) D-A reaction[36] and (f) coordination bonds[40]

含亚胺键的聚丁二烯可逆交联网络。由于PV的刚性架结构,材料的力学强度大幅提高,断裂强度可达16.24 MPa,但其弹性较差,断裂伸长率仅为32%。利用动态亚胺单元可以修复损坏的网络,使材料具有良好的可回收性。此外,亚胺键的存在使材料具有良好的抗菌性能。通过与石墨烯的复合,制备的复合物也可以实现动态传感[35]。

2.2.4 基于D-A可逆共价键的可逆交联聚丁二烯网络:Diels-Alder反应(D-A反应)具有热可逆性,通过D-A反应形成的共价键是一种典型的可逆共价键。以呋喃官能化聚丁二烯为原料,与双马来酰亚胺进行交联反应,构建了基于可逆D-A共价键的聚丁二烯交联网络。该交联网络在室温~100 ℃的温度范围内均具有耐溶剂性能,通过调控交联密度,制备的聚丁二烯交联网络的模量可在14.0~48.4 MPa间调控。由于D-A共价键在高温(130~160 ℃)下可断裂,而恢复到室温后又可形成新的D-A共价键,因此,基于D-A可逆共价键的聚丁二烯网络具有重复加工性能、自修复性能和可回收性能。在130~160 ℃下加热,交联网络解交联后可溶于氯苯中,降温后又可交联形成凝胶,如Fig.4(e)所示[36]。

2.2.5 基于配位键的可逆交联聚丁二烯网络:金属配位键键能仅次于共价键,被认为是最强的超分子相互作用之一[39]。通过羧基改性的聚丁二烯与锌离子配位,制备了基于羧酸与锌离子配位键的可逆交联聚丁二烯网络,如Fig.4(f)所示[40]。由于交联网络中金属配位键具有较高的键能和良好的动态性,羧基摩尔分数为8.5%的官能化聚丁二烯橡胶制备的交联网络的断裂强度达到6.30 MPa,断裂伸长率达2280%,弹性模量为1.68 MPa,韧性为68.66 MJ/m^3。该交联网络在70 ℃修复3 h,其力学性能可完全恢复,修复效率可达100%。此外,在70 ℃及5 MPa下重塑3次仍能保持原有的力学性能[40]。

2.2.6 基于双重可逆交联键的可逆交联聚丁二烯网络:以氨基官能化聚丁二烯为原料,与邻醛基苯硼酸反应,将硼酸基团引入到聚丁二烯分子链上。苯硼酸之间脱水交联,形成含有动态亚胺键和动态硼酸酯键的双重交联网络,如Fig.5所示。利用亚胺键的韧性和N-配位硼酸酯的强度的优势,构建的含有亚胺和硼酸酯双重可逆共价键的聚异丁烯网络具有良好的力学性能、可加工性和热诱导的形状记忆行为。通过调整交联密度可得到高断裂强度的材料

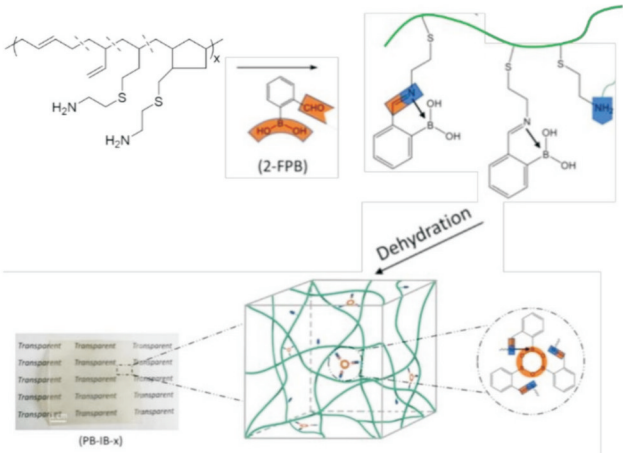


Fig. 5 Construction of polybutadiene network based-on imine and boronate ester bonds[41]

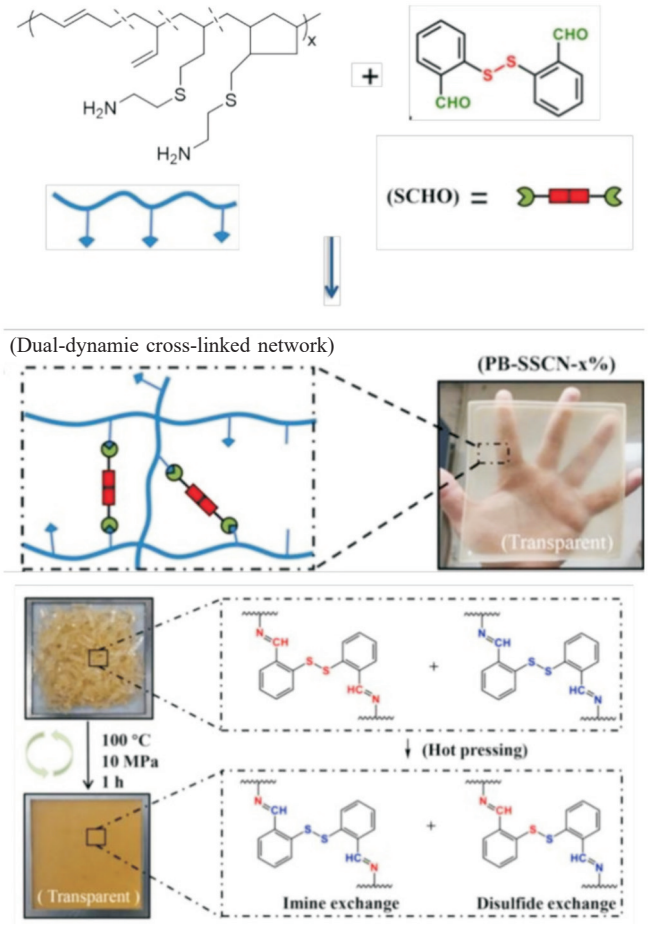


Fig. 6 Construction and recovery performance of polybutadiene network based-on imine and disulfide bonds[42]

（12.35 MPa），还可多次回收，回收再利用的材料性能变化不大[41]。

通过氨基官能化聚丁二烯与含有二硫键和2个醛基的交联剂反应构建含有动态亚胺键和动态二硫键双重动态交联间的聚丁二烯动态交联网络，如Fig.6所示。动态二硫键的引入使得构建的聚丁二烯交联网络产生苯基硫自由基，该自由基可以与临近的双键反应，从而形成更强的交联网络，而亚胺键单元不受影响。因此，该交联网络在亚胺键和二硫键双重可逆交联键的作用下具有优异的力学性能，其断裂强度可达19.27 MPa，断裂伸长率约为75%。此外，该材料还具有形状记忆性和自修复性能。通过

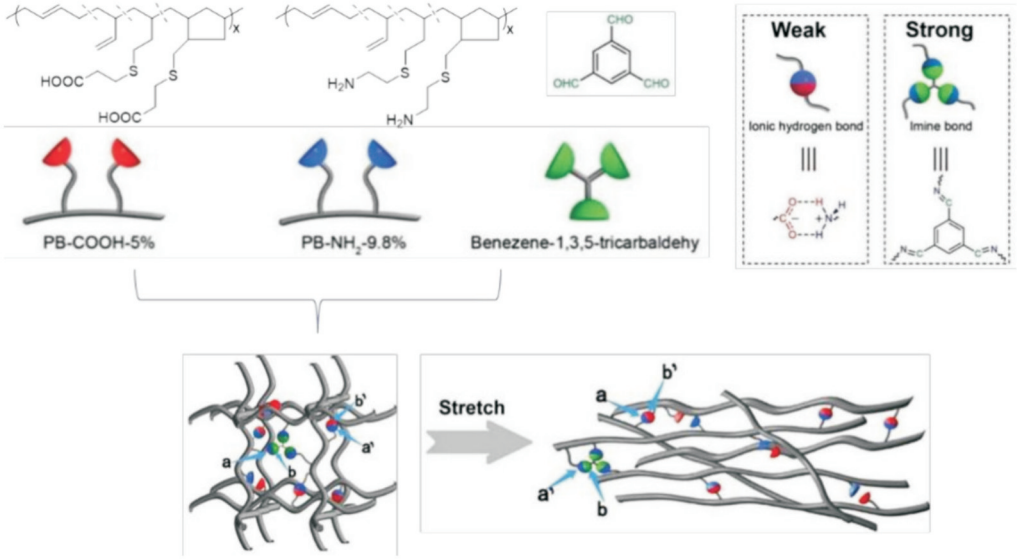


Fig. 7　Polybutadiene networks based-on imine and ionic bonds[44]

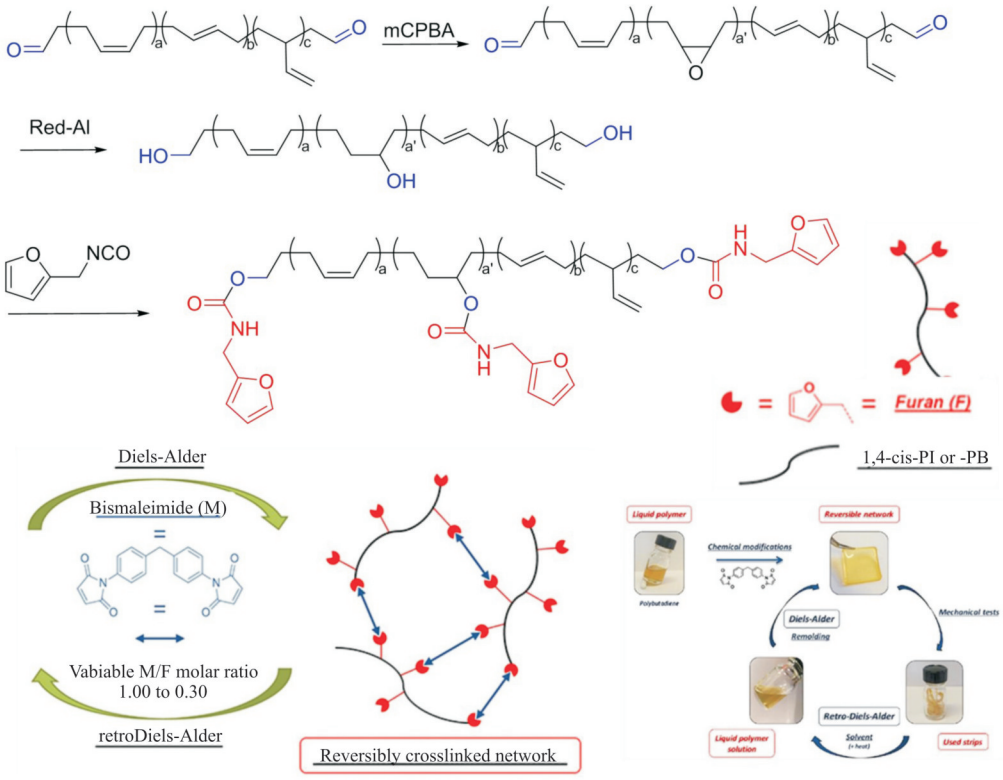


Fig. 8　Preparation of chain-end and in-chain difunctionalized polybutadienes and their reversible crosslinking polybutadiene network[45]

掺杂碳纳米管还可制备成可回收导电材料[42]。

利用亚胺键与离子键构建了双交联聚丁二烯网络[43, 44]，如Fig.7所示。该网络表现出三重记忆效应，亚胺键可以用来固定永久形状，离子氢键和玻璃化转变作为固定/释放临时形状的过渡段，因此，双重动态键为PB网络提供了固态可塑性、可回收性和自修复性。此外，该网络还表现出优异的可拉伸性，得到一种可拉伸到13000倍的超可拉伸动态聚合物网络，这源于2种不同类型的动态键的协同效应，包括少量的强动态亚胺键来保持网络的完整性和大量的弱离子键来耗散能量[44]。

3 基于链端和链中双重官能化聚丁二烯的可逆交联聚丁二烯网络

以双端醛基官能化聚丁二烯为原料，通过间氯过氧苯甲酸对双键的氧化，将环氧基团引入聚丁二烯链中，然后通过红铝对环氧基团和醛基的还原反应，将羟基同时引入聚丁二烯的链端和链中，如Fig.8所示。进一步通过羟基与含呋喃基团的异氰酸酯反应，将可发生D-A反应的呋喃基团引入到聚合物链端和链中，得到链端和链中均含有呋喃基团的官能化聚丁二烯。以该官能化聚丁二烯为原料，与双马来酸酐发生D-A反应，形成含D-A可逆共价键的聚丁二烯交联网络，如Fig.8所示。通过调控呋喃基团与双马来酸酐的比例，可调控得到的聚丁二烯交联网络的力学性能，断裂强度可在1~20 MPa之间调节，此外该聚丁二烯网络具有一定的热稳定性和优异的重复利用性能，在110~120 ℃不分解，回收5次后材料的性能基本不变[45]。与仅含链端呋喃官能化聚丁二烯构建的可逆交联网络相比，基于链端和链中双官能化聚丁二烯构建的交联网络的交联密度更容易调节，交联密度更高，因此拥有更优异的力学性能和可回收性能[17, 45]。

4 结语

本文列举了3类聚丁二烯可逆交联网络，介绍了其合成方法和基本性能，重点介绍了链端官能化聚丁二烯、链中官能化聚丁二烯以及链端和链中双官能化聚丁二烯的制备方法。目前文献报道的用于制备可逆交联聚丁二烯网络的链端官能化聚丁二烯主要通过聚丁二烯断链法和烯烃复分解反应法制备，所用原料为高顺式-1, 4-聚丁二烯。聚丁二烯断链法得到的聚丁二烯末端官能团为醛基，再将醛基转化为羟基、羧基、氨基等多种官能基团。链中官能化聚丁二烯主要采用巯基-烯点击反应制备，所用聚丁二烯原料为高1, 2-结构单元含量的聚丁二烯。采用官能化聚丁二烯构建的可逆交联网络中往往含有氢键、离子键、配位键等可逆非共价键以及D-A键、亚胺键、双硫键或硼酸酯键等可逆共价键，不同的可逆交联键给材料带来诸如高弹性、自修复性能、形状记忆性能和回收性能等优异性能。然而，目前报道的聚丁二烯可逆交联网络中主要含有1种或2种可逆交联键。

笔者认为未来关于可逆交联聚丁二烯网络的研究还可以从以下3个方面寻求更进一步的突破：(1) 不同的可逆交联键有不同的性能，在聚丁二烯网络中引入多种不同的可逆交联键将赋予材料多种功能，开发含有多种可逆交联键的聚丁二烯网络将赋予聚丁二烯材料高性能和多功能的性能；(2) 除了可逆共价键，可在聚丁二烯分子链上引入具有荧光、抗菌、磁性等功能的基团，在高强高韧可回收聚丁二烯网络基础上进一步引入其它功能，制备多功能聚丁二烯网络材料；(3) 探索多功能可逆交联聚丁二烯网络的应用领域，尤其是在高端领域的应用，拓宽其应用范围。

参考文献：

[1] 徐林, 曾本忠, 王超, 等. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 128-136.
Xu L, Zeng B Z, Wang C, *et al*. Current status and prospects of high-performance synthetic rubber in China[J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2020, 22(5): 128-136.

[2] 朱寒, 张树, 吴一弦. 绿色轮胎用高性能丁二烯基橡胶合成技术进展[J]. 科学通报, 2016, 61(31): 3326-3337.
Zhu H, Zhang S, Wu Y X. Progress in the synthesis of high performance butadiene- based elastomer for green tires[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(31): 3326-3337.

[3] 蒙俊权. 乙烯基共轭二烯烃聚合物铁系/钼系催化剂及其应用研究进展[J]. 石油化工, 2023, 52(4): 571-583.
Meng J Q. Research and application progresses of iron/molybdenum catalysts for vinyl- conjugated diene polymer[J]. Petrochemical Technology, 2023, 52(4): 571-583.

[4] Yao C, Zhao S H, Wang Y Q, *et al*. Microbial desulfurization of waste latex rubber with Alicyclobacillus sp.[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 1724-1730.

[5] Bockstal L, Berchem T, Schmetz Q, *et al.* Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117574.

[6] Zhang Z P, Rong M Z, Zhang M Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 80: 39-93.

[7] Zou W K, Dong J T, Luo Y W, *et al*. Dynamic covalent polymer networks: from old chemistry to modern day innovations[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1606100.

[8] Jin Y H, Yu C, Denman R J, *et al*. Recent advances in dynamic

covalent chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 6634-6654.

[9] Ahmadi M, Hanifpour A, Ghiassinejad S, *et al*. Polyolefins vitrimers: design principles and applications[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34: 10249-10271.

[10] Behera P K, Mohanty S, Gupta V K. Self-healing elastomers based on conjugated diolefins: a review[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 1598-1621.

[11] 郑娜, 介素云, 李伯耿. 端羟基聚丁二烯液体橡胶的合成、化学改性及应用[J]. 化学进展, 2016, 28(5): 665-672.
Zheng N, Jie S Y, Li B G. Synthesis, chemical modifications and applications of hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(5): 665-672.

[12] Zhou Q Z, Jie S Y, Li B G. Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high cis-1,4 content[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 17884-17893.

[13] Zhou Q Z, Jie S Y, Li B G. Facile synthesis of novel HTPBs and EHTPBs with high cis-1,4 content and extremely low glass transition temperature[J]. Polymer, 2015, 67: 208-215.

[14] Zhou Q Z, Wang A Q, Dai L, *et al.* Cleavable polybutadiene rubber: a versatile precursor to hydroxyl-terminated or multi-hydroxyl polybutadiene and polyethylene[J]. Polymer, 2016, 107: 306-315.

[15] Dai L, Wang X X, Bu Z Y, *et al*. Facile access to carboxyl-terminated polybutadiene and polyethylene from cis-polybutadiene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 46934.

[16] Xu L, Jie S Y, Bu Z Y, *et al.* Preparation of primary amine-terminated polybutadiene from cis-polybutadiene[J]. European Polymer Journal, 2021, 152: 110484.

[17] Berto P, Pointet A, Coz C L, *et al*. Recyclable telechelic cross-linked polybutadiene based on reversible Diels-Alder chemistry [J]. Macromolecules, 2018, 51: 651-659.

[18] 张怡恺, 李伟天, 张华强, 等. 烯烃复分解法制备端基官能化液体橡胶研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2022, 45(4): 342-347.
Zhang Y K, Li W T, Zhang H Q, *et al.* Progress in preparation of end-group functionalized liquid rubber by olefin metathesis method[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2022, 45(4): 342-347.

[19] Pitet L M, Hillmyer M A. Carboxy-telechelic polyolefins by ROMP using maleic acid as a chain transfer agent[J]. Macromolecules, 2011, 44: 2378-2381.

[20] Thomas R M, Grubbs R H. Synthesis of telechelic polyisoprene via ring-opening metathesis polymerization in the presence of chain transfer agent[J]. Macromolecules, 2010, 43: 3705-3709.

[21] Pitet L M, Chamberlain B M, Hauser A W, *et al*. Synthesis of linear, H-shaped, and arachnearm block copolymers by tandem ring-opening polymerizations[J]. Macromolecules, 2010, 43: 8018-8025.

[22] Ji S X, Hoye T R, Macosko C W. Controlled synthesis of high molecular weight telechelic polybutadienes by ring-opening metathesis polymerization[J]. Macromolecules, 2004, 37: 5485-5489.

[23] 王茜茜, 戴璐, 介素云, 等. 双烯烃橡胶复分解-加氢制备端羧基聚烯烃[J]. 高分子学报, 2020, 51(3): 277-286.
Wang X X, Dai L, Jie S Y, *et al*. Synthesis of carboxyl-terminated polyolefins *via* metathesis degradation-hydrogenation of diene rubbers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(3): 277-286.

[24] Ying W L, Pan W J, Gan Q, *et al*. Preparation and property investigation of chain end functionalized cis-1,4 polybutadienes via de-polymerization and cross metathesis of cis-1,4 polybutadienes[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10: 3525-3534.

[25] Jiang B, Wei T, Zou T T, *et al*. A novel approval for degradation of polybutadiene and synthesis of diene-based telechelic oligomers via olefin cross metathesis[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9: 480-489.

[26] Liu Y J, Tang Z H, Chen J L, *et al*. Tuning the mechanical and dynamic properties of imine bond crosslinked elastomeric vitrimers by manipulating the crosslinking degree[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 1348-1355.

[27] Xu L, Zhu L Q, Jie S Y, *et al.* Controllable preparation of the reversibly cross-linked rubber based on imine bonds starting from telechelic liquid rubber[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61: 7654-7664.

[28] Joshua C W, Andrew P D. Click step-growth polymerization and E/Z stereochemistry using nucleophilic thiol–yne/–ene reactions: applying old concepts for practical sustainable (bio) materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55: 2355-2369.

[29] Yang W H, Chen J, Yan J, *et al.* Advance of click chemistry in anion exchange membranes for energy application[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60: 627-649.

[30] Matthew J K, Daniel J B, Craig J H. The power of thiol-ene chemistry[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48: 743-750.

[31] 任清晨, 史子兴. 基于氢键和动态硼酯键聚丁二烯的制备与表征[J]. 合成橡胶工业, 2021, 44(5): 373-378.
Ren Q C, Shi Z X. Preparation and characterization of polybutadiene based on hydrogen bond and dynamic borate ester bond[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2021, 44(5): 373-378.

[32] Cui K J, Wang D, Zhang H, *et al*. Preparation of recyclable polybutadiene rubber based on acid–base complexation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45280.

[33] Wang D, Guo J, Zhang H, *et al.* Intelligent rubber with tailored properties for self-healing and shape memory[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 12864-12872.

[34] Zhang H, Wang D, Liu W X, *et al*. Recyclable polybutadiene elastomer based on dynamic imine bond[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55: 2011-2018.

[35] Yang Y X, Xia Z, Huang L Y, *et al.* Renewable vanillin-based thermoplastic polybutadiene rubber: high strength, recyclability, self-welding, shape memory, and antibacterial properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 47025-47035.

[36] Bai J, Li H, Shi Z X, *et al.* An eco-friendly scheme for the cross-linked polybutadiene elastomer via thiol-ene and Diels-Alder

click chemistry[J]. Macromolecules, 2015, 48: 3539-3546.

[37] Trovatti E, Lacerda T M, Carvalho A J F, *et al*. Recycling tires? reversible crosslinking of poly(butadiene) [J]. Advanced Materials, 2015, 27: 2242-2245.

[38] Verjans J, André A, Ruymbeke E V, *et al.* Physically cross-linked polybutadiene by quadruple hydrogen bonding through side-chain incorporation of ureidopyrimidinone with branched alkyl side chains[J]. Macromolecules, 2022, 55: 928-941.

[39] 王洪芹, 苏治名, 李承辉. 高弹性自修复材料的设计合成[J]. 科学通报, 2020, 65(1): 37-52.
Wang H Q, Su Z M, Li C H. Design and synthesis of highly stretchable self-healing materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(1): 37-52.

[40] 郭文瑾, 王晓晗, 李想, 等. 基于金属配位键的自修复、可重塑聚丁二烯橡胶的合成及性能[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(9): 2090-2098.
Guo W J, Wang X H, Li X, *et al.* Reprocessable and self-healing polybutadiene rubber based on metal coordination[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(9): 2090-2098.

[41] Yang Y X, Huang L Y, Wu R Y, *et al*. Assembling of reprocessable polybutadiene-based vitrimers with high strength and shape memory via catalyst-free imine-coordinated boroxine [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 33305-33314.

[42] Yang Y X, Huang L Y, Wu R Y, *et al*. Self-strengthening, self-welding, shape memory, and recyclable polybutadiene-based material driven by dual-dynamic units[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 3344-3355.

[43] Zhang H, Wang D, Wu N N, *et al*. Recyclable, self-healing, thermadapt triple-shape memory polymers based on dual dynamic bonds[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 9833-9841.

[44] Zhang H, Wu Y Z, Yang J X, *et al.* Superstretchable dynamic polymer networks[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1904029.

[45] Berto P, Mehats J, Wirotius A L, *et al.* Reprocessable covalent elastomeric networks from functionalized 1,4-cis-polyisoprene and -polybutadiene[J]. Macromolecules, 2022, 55: 4557-4567.

Progress on Reversible Crosslinking Network Based-on Polybutadiene

Peng Hao [1], Yanjun Chen [2,3]

(*1.Patent Examination Cooperation (Beijing) Center of the Patent Office, CNIPA, Beijing 100160, China; 2. Ningbo Key Laboratory of High Performance Petroleum Resin Preparation Engineering and Technology, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China; 3. College of Chemical Engineering, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China*)

ABSTRACT: The category, property and importance of polybutadiene were introduced. The crosslinking by sulfur for the using of polybutadiene remains one of the largest and more problematic sources of waste due to irreversible crosslinking. It is of great important for the development of advanced materials with high strength, high elastic, recyclability and other functions by designing and synthesizing polybutadiene network with reversible crosslinking bonds. The key point for the design of reversible crosslinking polybutadiene network lies in the functionalization of polybutadiene with various functional groups. The reversible crosslinking polybutadiene network was synthesized by the reaction or interaction of functional groups. According to the different sites of function groups on the polymer chains of polybutadiene, the synthetic methods and properties of the reversible crosslinking polybutadiene networks (based on polybutadiene with function groups at chain-end or in the chains) were introduced. In the future, the key research and development direction are designing and synthesizing cross-linking polybutadiene network with more reversible crosslinking bonds and functional groups as well as broadening application areas.

Keywords: polybutadiene; functionalization; reversible crosslinking; recycle