

丁苯接枝的高乙烯基聚丁二烯橡胶合成及其 与丁苯橡胶的相容性研究*

华 静** 郭丽云 田玉敏 耿洁婷 庄 涛 邓志峰 徐 玲

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘 要 以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂, THF 为结构调节剂合成一定分子量和苯乙烯结构单元含量的丁苯大分子 (SB). 在 SB 的加氢汽油溶液中用 Mo-Al (正辛醇取代的 MoCl_5 和 $\text{Al}(\text{OPhCH}_3)(i\text{-Bu})_2$) 催化丁二烯配位聚合制备丁苯接枝的高乙烯基聚丁二烯橡胶 (SB-grafted HVPBR). 接枝结构是通过聚丁二烯活性链与 SB 分子上的双键反应生成. 通过在 HVPB 主链上引入丁苯支链, 使聚合物由线形变成含支链的聚合物, 以此降低聚合物溶液的动力黏度, 改善钼系催化丁二烯聚合溶液黏度大的缺点. 采用 FTIR、GPC、凝胶渗透色谱仪-激光光散射仪-在线黏度计联用系统、DSC 等表征手段, 研究 SB 用量和苯乙烯含量对 SB-grafted HVPBR 结构和聚合物溶液黏度的影响. 通过差示扫描量热法 (DSC) 测试 SB-grafted HVPBR 与 SBR 不同共混比下硫化胶的玻璃化转变温度 T_g , 对 SB-grafted HVPBR/SBR 共混胶的相容性进行表征, 初步探索 SB-grafted HVPBR 与 SBR 共混胶的共混比对两相相容性的影响.

关键词 高乙烯基聚丁二烯, 接枝, 丁苯橡胶, 钼催化剂

钼系催化剂催化丁二烯聚合制备的聚丁二烯其乙烯基含量大于 80%, 1,2-结构呈现无规分布, 属于高乙烯基聚丁二烯橡胶^[1] (简称 HVPBR). 这种橡胶具有优异的抗湿滑性能、低生热、耐老化等优点, 且与天然橡胶的共混胶兼有天然橡胶和丁苯橡胶的优点, 显示出良好的综合性能, 可部分代替丁苯橡胶 (SBR) 和改进顺丁橡胶 (BR) 在抗湿滑性能上的缺陷, 是一种制备“绿色”高速子午线轮胎、轿车轮胎和飞机轮胎的优异材料, 在轮胎工业中备受重视^[2]. 但由于钼催化丁二烯配位聚合形成的活性中心较稳定, 不易发生链转移和链终止, 使钼系 HVPBR 相对分子质量 (以下简称分子量) 大, 分子量分布窄, 调节困难, 所得聚合反应胶液黏度大, 产物加工性能差^[3].

合成橡胶接枝结构的化学“剪裁”是控制聚合物溶液黏度和聚合物加工时黏弹效应的有效方法, 同时也可改善与其他胶种并用时的相容性^[4]. 在配位聚合中得到支化或接枝大分子, 常用的方法之一是大分子单体共聚法^[5]. 通过大分子单体的共聚可以方便地获得支链分子量均一的接枝共聚物. 改变大分子单体的种类和加入量能

够控制接枝共聚物的组成和接枝率. Makovetskii 等^[6]用 Nd 系催化制备的端基带共轭双键的聚丁二烯 (PB) 大分子单体与丁二烯单体进行共聚反应, 制备支化的 *cis*-1,4-PB. 此方法大分子单体参与聚合反应在链的端基. Lohse 等^[7]用 Ti/Al 催化剂将含有 5-乙烯-2-正菠烯共聚单体的乙丙共聚物 (BNB-EPDM) 与丙烯共聚合得到 BNB-EPDM-graft-*i*PP 的接枝大分子. 在茂金属催化剂催化烯烃聚合时加入 0.5% 到 10% 质量比的 1,2-PB 进行共聚制备带 1,2-PB 支链的热塑性聚烯烃. 通过改变 1,2-PB 大分子的加入量可以调节聚合物的分子量和分子量分布, 改善聚合物的拉伸强度和冲击强度等物理力学性能和加工性能^[8]. Zhang 等^[9]通过“穿线聚合”制备聚异戊二烯接枝聚乙烯的共聚物, 即用 Ziegler-Natta 催化剂 $\text{V}(\text{acac})_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, 共聚合乙烯和聚异戊二烯, 并证明聚异戊二烯大分子参与反应的基团为聚合物结构单元中的不饱和双键.

本文采用钼系催化丁二烯和丁苯共聚物大分子共聚的方法来制备丁苯接枝的 HVPB (SB-grafted HVPBR). 通过在 HVPB 主链上引入丁苯

* 庆祝沈之荃院士 80 华诞专稿; 2011-01-31 收稿, 2011-03-07 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50603009) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: huajing72@qust.edu.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.11032

支链,使聚合物由线形变成含支链的聚合物,以此降低聚合物溶液的动力黏度,改善钼系催化丁二烯聚合溶液黏度大的缺点.同时,与丁苯橡胶共混时,丁苯支链的存在,可以起到增容的作用,改善 HVPBR/SBR 并用时两相之间的相容性.

1 实验部分

1.1 原料

丁二烯(Bd),聚合级,99%以上纯度,齐鲁石化产品,用前经 5Å 分子筛干燥,两次蒸馏提纯;苯乙烯(St),聚合级,99%以上纯度,天津市广成化学试剂有限公司产品,用前经过 5Å 分子筛干燥,二次蒸馏提纯;四氢呋喃(THF),分析纯,天津瑞金特化工厂产品;间甲酚,化学纯,莱阳市双双化工有限公司产品;加氢汽油,聚合级,99%以上纯度,齐鲁石化产品,用前经 5Å 分子筛干燥,蒸馏提纯.

五氯化钼(MoCl_5),分析纯,北京化工厂产品;三异丁基铝($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$),纯度大于 98 wt%,北京燕山石化公司产品;正丁基锂($n\text{-BuLi}$),Acros 公司产品,1.6 mol/L 正己烷溶液;SBR,牌号 1502,齐鲁石化产品;防老剂 D、防老剂 4010NA,青岛助剂厂生产;芳烃油,芳烃质量分数约为 0.67,济南炼油厂产品;炭黑 N220、N330,青岛德固萨化学有限公司产品;硬脂酸、氧化锌、硫磺、促进剂 CZ、促进剂 TMTD 等其它原材料均为市售产品.

1.2 聚合实验方法

1.2.1 催化剂的制备

正辛醇取代的五氯化钼($\text{MoCl}_3(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$),实验室自制,由五氯化钼和 1-辛醇在氮气气氛中于室温下反应制得.五氯化钼与 1-辛醇的摩尔比为 1:4,产物中的氯化氢用碱吸收,五氯化钼中的氯原子个数由标定法得出.间甲酚取代的三异丁基铝($\text{Al}(\text{OPhCH}_3)(i\text{-Bu})_2$),简称 Al,实验室自制,用注射器精确量取一定体积的 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 放入氮气气氛的带有电磁搅拌的反应瓶中,按 1:1 的摩尔比滴加间甲酚.

1.2.2 丁苯大分子的制备

实验中以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂,THF 为结构调节剂,加氢汽油为溶剂,合成无规丁苯大分子.采用凝胶渗透色谱仪(GPC)对合成的丁苯共聚物分子量大小及分布进行表征.丁苯大分子中苯乙烯(St)的含量,由 $^1\text{H-NMR}$ 测定^[10].

1.2.3 丁苯接枝改性 HVPBR 的制备

在高纯氮的保护下,将丁二烯加氢汽油溶液和丁苯大分子溶液加入预先抽真空充氮气处理的带搅拌的 3 L 反应釜中,加入 Mo 和 Al 催化剂(Al/Mo 摩尔比为 15; $\text{Mo}/$ 丁二烯单体摩尔比为 1.5×10^{-4}).水浴恒温 60℃,反应 6 h.实验结束,将胶料用乙醇清洗,自然晾干,真空干燥至恒重,称重计算转化率.

1.3 表征方法

相对分子质量及其分布采用美国 Waters 科技公司生产的高效液相色谱泵型号为 1515 的凝胶渗透色谱仪进行测定.其中 GPC 带有 HT4(分子量范围 $5 \times 10^3 \sim 6 \times 10^5$)、HT5(分子量范围 $5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$)、HT6(分子量范围 $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$)3 根分离柱.分子量和分子量分布数据是以四氢呋喃为流动相,流速为 1 mL/min 测得的.

特性黏数 $[\eta]$ 测定是将聚合物配成 25 mL 浓度为 1.2 mg/mL 的甲苯溶液,在 $(30 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 下用乌氏黏度计测量出纯甲苯的流出时间 t_0 和溶液的流出时间 t ,由公式 $[\eta] = 3[(t/t_0)^{1/3} - 1]/c$ 计算出产物的 $[\eta]$.

凝胶含量测定是将干净的 120 目镍网在烘箱中烘干冷却,恒重两次(W_0);称取聚合物 250 mg (W_p)溶于 50 mL 甲苯中,放置 48 h,用镍网过滤,再用甲苯冲洗 3 次.将镍网在真空干燥箱中抽干,恒重两次(W_1).计算凝胶含量: $\text{GC} = (W_1 - W_0)/100\% / W_p$.

聚合物以甲苯为溶剂配成溶液,用涂膜法在 Nicolet FT-IR-Magna-750 红外光谱仪上进行红外光谱测试,聚丁二烯中 *cis*-1,4, *trans*-1,4 和 1,2 结构单元的 mol 含量计算如下^[11]:

$$c_{\text{cis-1,4}} = 17667D_{738}/A; \quad (1)$$

$$c_{\text{trans-1,4}} = 4741.4D_{967}/A; \quad (2)$$

$$c_{1,2} = 3673.8D_{911}/A; \quad (3)$$

$$A = 17667D_{738} + 4741.4D_{967} + 3673.8D_{911} \quad (4)$$

式中 D_{738} 、 D_{967} 、 D_{911} 分别为在波长分别为 738、967 和 911 nm 时峰的积分面积.

动力黏度的测定是用环己烷做溶剂,将所合成的聚合物配成 30 g/L 的溶液,在 $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 下用成都仪器厂型号为 NXS-11A 的旋转黏度计测量溶液在不同转速下的转矩 α .按下述公式计算胶样的动力黏度 η :

$$\tau = \alpha \times Z \quad (5)$$

$$\eta = \tau/\gamma \tag{6}$$

式中 Z 为转角常数, τ 为剪切应力, γ 为剪切速率.

接枝结构的表征采用凝胶渗透色谱仪-激光光散射仪-在线黏度计 (GPC-MALLS-Viscometer Analysis System) 联用系统, 先利用 GPC 的色谱柱对聚合物分级, 激光光散射仪和在线黏度计再对每一级分进行检测, 最终得到与高分子溶液性质相关的各种参数.

在德国耐驰公司的示差扫描量热仪 DSC204F1 上进行 DSC 测试, 测试条件为样品重量为 10 mg 左右, 温度范围为 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 升温速度为 5 K/min 或 3 K/min, 氮气气氛.

2 结果与讨论

2.1 丁苯大分子用量对 SB-grafted HVPBR 微观结构的影响

选用苯乙烯的质量含量 (St%) 为 30%、丁苯结构单元呈无规分布、数均分子量 (M_n) 为 3.7×10^3 、分子量分布为 2.6 的丁苯共聚物为大分子反应物.

采用红外光谱法对钼系催化制备的 HVPB 及丁苯大分子 SB 用量分别为丁二烯单体质量百分比为 1%、3%、5%、7% 的 4 种 SB-grafted HVPBR 进行微观结构分析, 其结果见图 1.

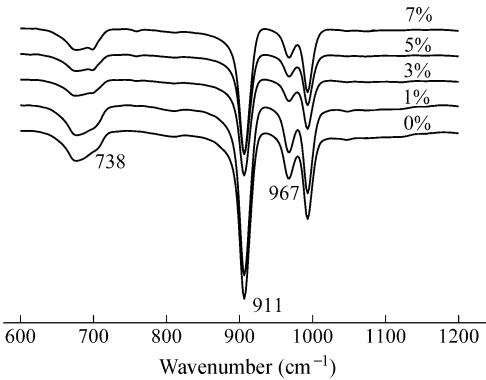


Fig. 1 IR spectra of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

对照聚丁二烯中各微观结构中 *cis*-1,4、*trans*-1,4 及 1,2-链节在 738、967 及 911 cm^{-1} 处的特征峰的峰面积, 计算 SB 用量不同的 SB-grafted HVPBR 的不同微观结构的丁二烯结构单元含量如表 1 所示.

由表 1 可知, SB 接枝改性后, 聚合物的乙烯

基含量达到 85% 左右, 说明丁苯大分子的接枝并不影响钼系催化丁二烯聚合的高定向性, 聚合物属于高乙烯基含量的聚丁二烯橡胶.

Table 1 Content of different butadiene structure units of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

SB (%)	1,2 (%)	<i>cis</i> -1,4 (%)	<i>trans</i> -1,4 (%)
0	87.8	0	12.2
1	86.2	0	13.8
3	84.6	0	15.4
5	85.2	0	14.8
7	85.2	0	14.8

2.2 SB 用量对 SB-grafted HVPBR 分子量及其分布的影响

通过 GPC 法对 SB 用量不同的 SB-grafted HVPBR 进行测试, 分子量及其分子量分布见图 2 和表 2.

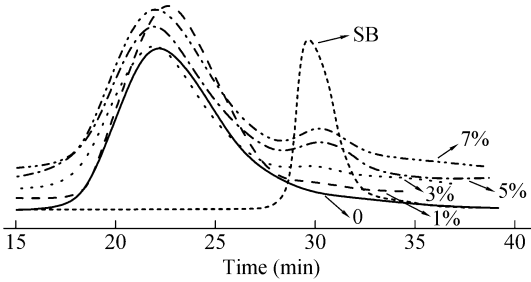


Fig. 2 The GPC curves of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

Table 2 M_n and PDI of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

SB (%)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
0	23.6	90.9	4.7
1	15.8	91.3	4.8
3	9.2	143.8	15.6
5	5.0	137.6	27.5
7	4.1	124.2	30.3

由图 2 中 GPC 谱图看, 当 SB 用量 $> 3\%$ 时, SB-grafted HVPBR 的 GPC 曲线在流出时间 30 ~ 35 min 处出现一小峰, 且此时小峰分子量与丁苯大分子的基本重合, 说明当 SB 用量大于丁二烯单体用量的 3% 时, 大分子不能完全参与接枝共聚合反应.

由表 2 可以看出, SB 接枝改性后, SB-grafted HVPBR 的数均分子量 (M_n) 变小, 而重均分子量 (M_w) 和分子量分布 (PDI) 变大. 且随着 SB 用量的增加, 其数均分子量 (M_n) 先增加后减小, 分子量分布 (PDI) 逐渐变宽.

2.3 SB 用量对 SB-grafted HVPBR 接枝结构的影响

通过凝胶渗透色谱仪-激光光散射仪-在线黏度计 (GPC-MALLS-Viscometer Analysis System) 联用系统测定 SB 用量不同的 SB-grafted HVPBR 不同级份下聚合物分子量和特性黏数, 如图 3 所示。

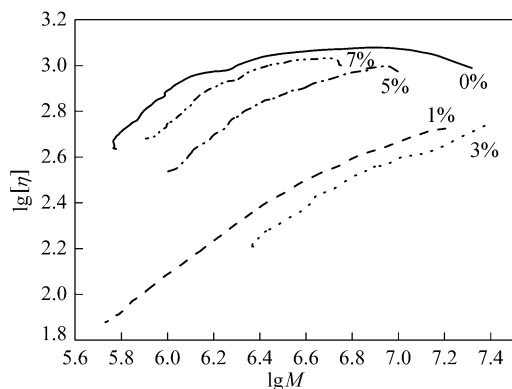


Fig. 3 Relationship of $\lg[\eta]$ and $\lg M$ of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

从图 3 可以看出, 聚合物的黏度随着分子量的增加而增大. SB 接枝改性后相同分子量级份下的 SB-grafted HVPBR 的特性黏数要比未接枝的 HVPB 的明显降低, 这符合支化聚合物的特点. 随着 SB 用量的增加, SB-grafted HVPBR 的特性黏数先减小后增大. 当 SB 用量为 3% 时, SB-grafted HVPBR 特性黏数最小, 而超过 3% 后, SB-grafted HVPBR 的特性黏数反而逐渐增大. 推测在丁苯大分子用量为 3% 时, 相同分子量下, 聚合物的线团尺寸最小, 此条件下聚合物的接枝程度最高. 此丁苯大分子用量下, 聚合物的重均分子量也最大。

2.4 SB 用量对 SB-grafted HVPBR 特性黏数和凝胶含量的影响

SB 用量不同的 SB-grafted HVPBR 的特性黏数和凝胶含量测试结果见表 3。

Table 3 The $[\eta]$ and gel content of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

SB (%)	$[\eta]$ (dL/g)	Gel (%)
0	6.35	0
1	4.86	0.05
3	4.42	0.08
5	5.74	0.04
7	5.91	0.02

从特性黏数 $[\eta]$ 值看, 加入丁苯大分子后, 接枝聚合物的 $[\eta]$ 比未接枝的小, 随着 SB 用量的增

加, 其 $[\eta]$ 先减小后增大。

凝胶含量可以一定程度上反映大分子接枝程度的高低, 单个大分子的接枝点越多, 越容易产生交联结构而生成凝胶, 丁苯接枝改性后 SB-grafted HVPBR 的凝胶含量增加. 随着 SB 含量的增加, SB-grafted HVPBR 的凝胶含量先减小后增大. 丁苯大分子浓度达到 3% 时, 共聚物凝胶生成量最多, 此时聚合物 GPC 曲线的峰值分子量最大。

分析可能的原因是一方面随丁苯大分子用量的增多, 体系中可发生共聚接枝反应的双键的数量增加, 有利于接枝反应, 如果一条大分子上有多个反应点, 会使凝胶含量增加; 另一方面大分子浓度升高导致分子链在溶液中的伸展性下降, 暴露的可发生共聚接枝反应的双键减少, 不利于接枝反应. 二者综合作用的结果造成了丁苯大分子用量在 3% 时, SB 大分子上的双键反应活性高, 聚合物的接枝效果最明显。

2.5 SB 用量对 SB-grafted HVPBR 溶液动力黏度的影响

图 4 为旋转黏度仪测得的不同丁苯大分子质量分数的接枝 1,2-PB 溶液在不同剪切速率下的动力黏度. 由图 4 可知存在支链结构的接枝共聚物溶液的动力黏度均低于线性 1,2-PB, 随大分子用量的增加, 接枝共聚物溶液的动力黏度先降低后增加. 其中 3% 大分子用量的接枝共聚物溶液的动力黏度最低。

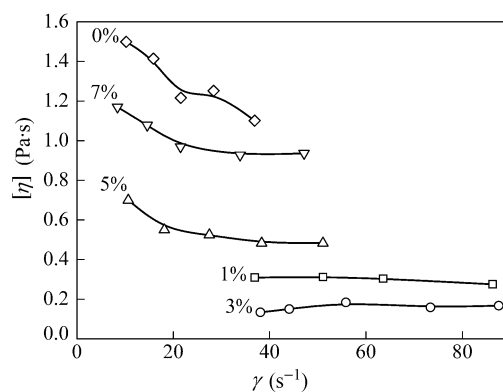


Fig. 4 The graph of dynamic viscosity of SB-grafted HVPBR with different SB percentages

由以上数据可知, 相对于未接枝改性的 HVPB, SB-grafted HVPBR 的重均分子量增加, 分子量分布变宽, 凝胶含量增加, 聚合物溶液的动力黏度降低. 随着大分子质量分数从 1% ~ 7% 的增加, 支化聚合物的分子量先升高后降低, 分子量分

布变宽;凝胶含量先增大后减小,聚合物溶液动力黏度先升高后降低.大分子用量在 3 % 时接枝效果最明显.

2.6 SB-grafted HVPBR/SBR 共混胶的玻璃化转变行为

图 5 是不同共混比的 SB-grafted HVPBR/SBR 共混胶的 DSC 曲线,共混胶试样的玻璃化转变温度 T_g 变化情况可以表征共混材料的相容性.丁苯大分子接枝后 HVPBR 玻璃化转变温度的变化如表 4 所示.

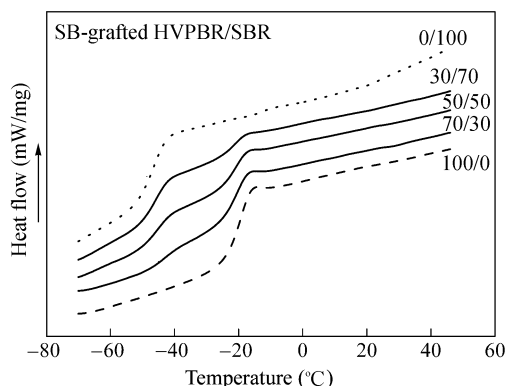


Fig. 5 The DSC curves of SB-grafted HVPBR/SBR blends with different ratios

Table 4 T_g of SB-grafted HVPBR/SBR blends at different blending ratios

SB-grafted HVPBR/SBR	T_g (°C)	
0/100	-43.3	
	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
30/70	-42.1	-17.6
50/50	-41.2	-17.1
70/30	-39.4	-17.3
100/0	-15.7	

由表 4 数据可知 SB-grafted HVPBR 与 SBR 共混后,共混胶都具有 2 个 T_g 转变峰,与 SBR 共混后,随着 SB-grafted HVPBR 并用量的增加,共

混胶的 T_g 峰向两种单胶的 T_g 峰值中间靠近,且玻璃化转变范围加宽,说明 SB-grafted HVPBR/SBR 共混胶两相部分相容,部分达到了分子级的混合.

另外,范汝良等^[12]曾研究过铝系未接枝改性的 HVPBR 分别与 SBR 二元共混胶的玻璃化转变温度,发现不管共混比的变化如何,共混胶的 DSC 曲线上都呈现 2 个 T_g ,而且分别处在 SBR 和 HVPBR 单胶的 T_g 附近,说明 HVPBR/SBR 共混体系没有达到分子级的混合或部分分子级的混合,而是界面分明的两相结构.本实验采用丁苯大分子接枝的方法对 HVPBR 进行化学改性,说明接枝改性后 SB-grafted HVPBR/SBR 两相达到了部分分子级的混合,能够较好地改善 HVPBR 与 SBR 共混时的相容性,丁苯大分子的接枝有利于改善 SB-grafted HVPBR 与 SBR 的相容性.

3 结论

以 n -BuLi 为引发剂,THF 为结构调节剂合成一定分子量和苯乙烯结构单元含量的无规丁苯大分子(SB)(苯乙烯的质量含量为 30%、数均分子量(M_n)为 3.7×10^3 、分子量分布为 2.6).在 SB 的加氢汽油溶液中用 Mo-Al(正辛醇取代的 MoCl_5 和 $\text{Al}(\text{OPhCH}_3)(i\text{-Bu})_2$)催化丁二烯配位聚合制备丁苯接枝的高乙烯基聚丁二烯橡胶(SB-grafted HVPBR).通过聚丁二烯增长链与 SB 分子上的双键反应生成接枝结构.丁苯大分子用量为单体丁二烯用量的 3% 时聚合物的接枝效果最明显.相对于未接枝改性的 HVPB,SB-grafted HVPBR 的重均分子量增加,分子量分布变宽,凝胶含量增加,聚合物溶液的动力黏度降低.相对于 HVPBR,SB-grafted HVPBR 与 SBR 共混,两相可以达到部分分子级的混合,两相相容性得到改善.

REFERENCES

- Zhao Xutao(赵旭涛), Liu Dahua(刘大华). Synthetic Rubber Industry Handbook Chemical(合成橡胶工业手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2006
- Wang X M, Zhang H L. Elastomers, 2008, 18(5): 26 ~ 29
- Xu Ling(徐玲), Yang Manhua(杨曼华), Tang Xueming(唐学明). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1986, 4(2): 65 ~ 66
- Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117(23): 6414 ~ 6415
- Jang Y C, Kim P S, Kwag G H, Kim A Ju, Lee S H. US patent, C08F, US 6,586,542 B2. 2001-03-27
- Makovetskii K L, Yakovlev V A, Golenko T G, Bondarenko G N. Polym Sci, Ser B, 2006, 48(3-4): 61 ~ 65

- 7 Lohse D J, Datta S, Kresge E N. *Macromolecules*, 1991, 24: 561 ~ 566
- 8 Beek V, Johannus, Antonius, Maria, Hahnrahts, Joseph, Anna, Jacob, US patent, C08F, W097/12920. 1997-04-10
- 9 Zhang X Q, Li W D, Huang B T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 2905 ~ 2916
- 10 Yu Yongliang(于永良), Chen Dianbao(陈滇宝), Zhang Yubing(张玉冰), Song Jie(宋杰), Tang Xueming(唐学明). *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology(青岛化工学院学报)*, 1993, 14(3): 17 ~ 23
- 11 Silas R S, Yates J, Thornton V. *Anal Chem*, 1959, 31: 529 ~ 532
- 12 Fan Ruliang(范汝良), Zhang Hongmei(张洪海), Yang Shuxin(杨淑欣), Tang Xueming(唐学明). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1991, 7(5): 46 ~ 51

SYNTHESIS OF SB-GRAFTED HVPBR AND ITS COMPATIBILITY WITH SBR

HUA Jing, GUO Liyun, TIAN Yumin, GENG Jieting, ZHUANG Tao, DENG Zhifeng, XU Ling

(Key Laboratory of Rubber-plastics Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract Graft copolymers of high vinyl polybutadiene with butadiene-styrene copolymer (SB-grafted HVPBR) were synthesized by polymerization of butadiene in hydrogasoline solution of styrene-butadiene random copolymer (SB) (St% was 30%, M_n was 3.7×10^{-3}) using a homogeneous $\text{MoCl}_3(\text{OC}_8\text{H}_{16})_2/\text{Al}((\text{OPhCH}_3)(i\text{-Bu})_2)$ catalyst. Graft copolymers were formed when the growing polybutadiene chains threaded through the double bonds of the dissolved SB, giving copolymers with proliferating chain structures. SB was synthesized by anionic polymerization with butyl-lithium as initiator and tetrahydrofuran as structural regulator. The effect of addition amount of SB on the structure and properties of SB-grafted HVPBR was studied by means of FTIR, GPC and GPC-MALLS-Viscometer Analysis System *etc.* Compared with HVPBR, the molecular weight of SB-grafted HVPBR and molecular weight distribution and the content of gel raised slightly. The solution dynamic viscosity of HVPBR was decreased to a great extent as a result of the presence of the SB graft chain. The graft efficiency was the highest when the SB's addition was 3 wt%. Glass transition temperature (T_g) of SB-grafted HVPBR/SBR compounds at varying blending ratios were measured using differential scanning calorimetry (DSC). The results of DSC confirmed that the compatibility of HVPBR and SBR was improved effectively by grafting SB onto HVPBR.

Keywords High vinyl polybutadiene, Grafting, SBR, Molybdenum catalyst system