(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103304689 A
(43)申请公布日 2013.09.18

(21)申请号 201310081100.7

(22)申请日 2013.03.14

(30)优先权数据
13/419561 2012.03.14 US

(71)申请人 固特异轮胎和橡胶公司
地址 美国俄亥俄州阿克伦东市场街
1144号

(72)发明人 R.姆鲁克 R.F.罗斯坎普 A.赫曼
R.W.金特尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 赵苏林 杨思捷

(51)Int.Cl.
C08C 19/22(2006.01)
C08C 19/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

官能化的弹性体

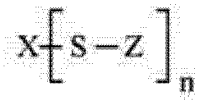
(57)摘要

本发明涉及官能化的弹性体,其包含:聚合物主链,其衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳香族单体的单体;和键合到该主链上的官能团,该官能团包括低聚肽或改性低聚肽。

CN 103304689 A

1. 官能化的弹性体，其特征在于：聚合物主链，其衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体；和键合到该主链上的官能团，该官能团包括低聚肽或改性低聚肽。

2. 官能化的弹性体，其特征在于结构式 I，



(I)

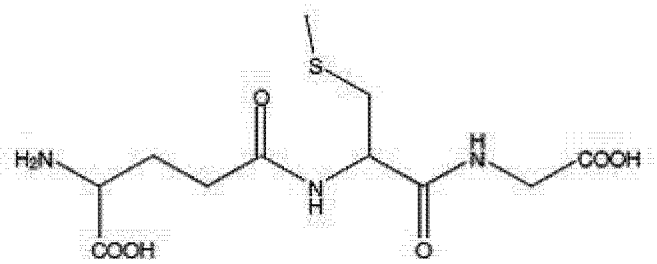
其中 X 是聚合物，其衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体；S 是硫；-[S-Z]- 是带有侧链硫 S 的低聚肽基或带有侧链硫 S 的改性低聚肽基，且 n 是键合到 X 上的 -[S-Z]- 基团数。

3. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于具有侧链硫的低聚肽基 -[S-Z]- 包含 2 到 20 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

4. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于具有侧链硫的低聚肽基 -[S-Z]- 包含 2 到 5 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

5. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于低聚肽基 -[S-Z]- 是谷胱甘肽基。

6. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于低聚肽基 -[S-Z]- 具有式 II，



(II)。

7. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于键合到 X 的 -[S-Z]- 基团的数目 n 为约 2 至约 30。

8. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于 X 选自苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、异戊二烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶。

9. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于所述共轭二烯单体选自 1,3- 丁二烯、异戊二烯、2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、戊间二烯、3- 丁基 -1,3- 辛二烯和 2- 苯基 -1,3- 丁二烯。

10. 根据权利要求 2 的官能化的弹性体，其特征在于所述乙烯基芳族单体选自苯乙烯、1- 乙烯基萘，2- 乙烯基萘、α- 甲基苯乙烯、4- 苯基苯乙烯和 3- 甲基苯乙烯。

官能化的弹性体

技术领域

[0001] 本发明涉及官能化的弹性体。

背景技术

[0002] 不同的聚合物链之间或聚合物链与填料颗粒之间的超分子键可由不同的非共价相互作用形成。这些相互作用包括因聚合物结合的离子基团产生的静电相互作用、偶极－偶极相互作用例如因聚合物结合的极性基团产生的氢键和因聚合物结合的配体和分散的金属离子产生的配位相互作用。超分子相互作用代表了在弹性体中除典型的共价硫网络之外的聚合物网络形成的补充机制。附加网络的形成具有在硫化橡胶复合物中提高机械复合性能和改善撕裂性质的潜力。由于其高极性，所引入的官能团还可以改善聚合物－填料相互作用并改变轮胎胎面复合物的表面极性，这可能对湿轮胎性能有积极的影响。

[0003] 发明内容

本发明涉及官能化的弹性体，其包含：聚合物主链，其衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体；和键合到主链上的官能团，该官能团包括低聚肽或改性低聚肽。

[0004] 具体地，本发明提供了以下方面的技术方案：

● 1. 官能化的弹性体，其包含：聚合物主链，其衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体；和键合到该主链上的官能团，该官能团包括低聚肽或改性低聚肽。

[0005] ● 2. 官能化的弹性体，其具有结构式 I，

$$X\left[S-Z\right]_n \qquad (I)$$

其中 X 是衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体的聚合物；S 是硫；[S－Z] 是带有侧链硫 S 的低聚肽基或带有侧链硫 S 的改性低聚肽基，且 n 是键合到 X 上的 [S－Z] 基团数。

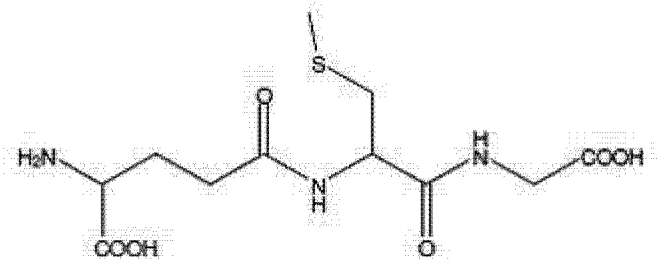
[0006] ● 3. 根据方面 2 的官能化的弹性体，其中具有侧链硫的低聚肽基 [S－Z] 包含 2 到 20 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

[0007] ● 4. 根据方面 2 的官能化的弹性体，其中具有侧链硫的低聚肽基 [S－Z] 包含 2 到 10 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

[0008] ● 5. 根据方面 2 的官能化的弹性体，其中具有侧链硫的低聚肽基 [S－Z] 包含 2 到 5 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

[0009] ● 6. 根据方面 2 的官能化的弹性体，其中低聚肽基 [S－Z] 是谷胱甘肽基。

[0010] ● 7. 根据方面 2 的官能化的弹性体，其中低聚肽基 [S－Z] 具有式 II，



(II)。

[0011] ● 8. 根据方面 2-7 中任一项的官能化的弹性体，其中键合到 X 的 -[S-Z]- 基团的数目 n 为约 2 至约 30。

[0012] ● 9. 根据方面 2-8 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 选自苯乙烯 - 丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、异戊二烯 - 丁二烯橡胶、苯乙烯 - 异戊二烯橡胶和苯乙烯 - 异戊二烯 - 丁二烯橡胶。

[0013] ● 10. 根据方面 2-9 中任一项的官能化的弹性体，其中所述共轭二烯单体选自 1,3- 丁二烯、异戊二烯、2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、戊间二烯、3- 丁基 -1,3- 辛二烯和 2- 苯基 -1,3- 丁二烯。

[0014] ● 11. 根据方面 2-10 中任一项的官能化的弹性体，其中所述共轭二烯单体选自 1,3- 丁二烯和异戊二烯。

[0015] ● 12. 根据方面 2-11 中任一项的官能化的弹性体，其中所述乙烯基芳族单体选自苯乙烯、1- 乙烯基萘，2- 乙烯基萘、α - 甲基苯乙烯、4- 苯基苯乙烯和 3- 甲基苯乙烯。

[0016] ● 13. 根据方面 2-12 中任一项的官能化的弹性体，其中所述乙烯基芳族单体是苯乙烯。

[0017] ● 14. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是苯乙烯 - 丁二烯橡胶。

[0018] ● 15. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是聚丁二烯橡胶。

[0019] ● 16. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是天然橡胶。

[0020] ● 17. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是聚异戊二烯橡胶。

[0021] ● 18. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是异戊二烯 - 丁二烯橡胶。

[0022] ● 19. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是苯乙烯 - 异戊二烯橡胶。

[0023] ● 20. 根据方面 2-13 中任一项的官能化的弹性体，其中 X 是苯乙烯 - 异戊二烯 - 丁二烯橡胶。

附图说明

[0024] 图 1 示出了苯乙烯 - 丁二烯弹性体的流变特性对温度作图。

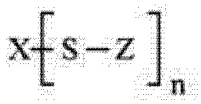
[0025] 图 2 示出了根据本发明用谷胱甘肽官能化的苯乙烯 - 丁二烯弹性体的流变特性对温度作图。

[0026] 具体实施方式

本发明公开了官能化的弹性体，其包含：聚合物主链，其衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体；和键合到主链上的官能团，该官能团包括

低聚肽或改性低聚肽。

[0027] 在一个实施方式中，官能化的弹性体具有结构 I，



(I)

其中，X 是衍生自包括至少一种共轭二烯单体和任选的至少一种乙烯基芳族单体的单体的聚合物；S 是硫；-[-S-Z]是带有侧链 (pendant) 硫 S 的低聚肽基或带有侧链硫 S 的改性低聚肽基，以及 n 是键合到 X 上的 -[-S-Z]基团数。

[0028] 在一个实施方式中，该聚合物 X 是含有至少一个碳-碳双键的基于二烯的弹性体。本文中所用的短语“含烯键不饱和的橡胶或弹性体”或“基于二烯的弹性体”意义相同并且旨在包括天然橡胶及其各种未加工形式和再生形式以及各种合成橡胶。除非另有规定，在本发明的描述中，术语“橡胶”和“弹性体”可以互换使用。术语“橡胶组合物”、“复合橡胶”和“橡胶复合物”可互换使用，指混合或掺混了各种成分和材料的橡胶，且这些术语是橡胶混合或橡胶复合领域中的技术人员所公知的。代表性的合成橡胶是丁二烯及其同系物和衍生物如甲基丁二烯(即异戊二烯)、二甲基丁二烯、戊二烯的均聚产物及共聚物，例如由丁二烯或其同系物或衍生物与其它不饱和单体形成的那些。其它不饱和单体有炔烃，例如乙烯基乙炔；烯烃，例如异丁烯，其与异戊二烯共聚形成丁基橡胶；乙烯基化合物，例如丙烯酸、丙烯腈(其与丁二烯聚合形成 NBR)、甲基丙烯酸和苯乙烯，后一化合物与丁二烯聚合形成 SBR，以及乙烯基酯和各种不饱和醛、酮和醚，例如丙烯醛、甲基异丙烯基酮和乙烯基乙基醚等。合成橡胶的具体实例包括氯丁橡胶(聚氯丁二烯)、聚丁二烯(包括顺式 -1,4- 聚丁二烯)、聚异戊二烯(包括顺式 -1,4- 聚异戊二烯)、丁基橡胶、卤化丁基橡胶如氯丁基橡胶或溴化丁基橡胶、苯乙烯 / 异戊二烯 / 丁二烯橡胶、1,3- 丁二烯或异戊二烯与单体如苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、以及乙烯 / 丙烯三元共聚物，也称为三元乙丙橡胶(EPDM)，特别是乙烯 / 丙烯 / 二环戊二烯三元共聚物。其他可使用的橡胶的例子包括烷氧基 - 甲硅烷基末端官能化的溶液聚合的聚合物、硅偶联和锡偶联的星形支化的聚合物。在一个实施方式中，所述橡胶或弹性体选自苯乙烯 - 丁二烯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(IR)、天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、异戊二烯 - 丁二烯橡胶(IBR)、苯乙烯 - 异戊二烯橡胶(SIR)和苯乙烯 - 异戊二烯 - 丁二烯橡胶(SIBR)。

[0029] 所述聚合物 X 可衍生自各种单体，包括共轭二烯单体和任选的乙烯基芳族单体。合适的共轭二烯单体包括 1,3- 丁二烯和异戊二烯。另外一些可使用的共轭二烯单体包括 2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、戊间二烯、3- 丁基 -1,3- 辛二烯、2- 苯基 -1,3- 丁二烯等等，单独或混合使用。合适的乙烯基芳族单体包括含 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族单体。通常，乙烯基芳族单体含有 8 至 14 个碳原子。一些可以使用的乙烯基芳族单体的例子包括苯乙烯、1- 乙烯基萘，2- 乙烯基萘、α - 甲基苯乙烯，4- 苯基苯乙烯、3- 甲基苯乙烯等。苯乙烯和 α - 甲基苯乙烯是优选的与共轭二烯单体共聚的乙烯基芳族单体。最广泛使用的乙烯基芳族单体是苯乙烯。

[0030] 在本发明的一个方面，可使用的源自乳液聚合的苯乙烯 / 丁二烯橡胶(E-SBR)具有约 20% 至约 28% 结合苯乙烯的相对常规的苯乙烯含量，或者对于某些应用，E-SBR 具有中等至相对较高的结合苯乙烯含量，即约 30 至约 45% 的结合苯乙烯含量。

[0031] 乳液聚合制备的 E-SBR 是指苯乙烯和 1,3- 丁二烯以含水乳液的形式共聚。这是本领域技术人员公知的。例如，结合苯乙烯含量可以从约 5% 至约 50% 变化。一方面，E-SBR 还可含有丙烯腈以形成三元共聚物橡胶，例如在三元共聚物中具有约 2% 至约 30 重量 % 含量的结合丙烯腈的 E-SBR。

[0032] 在共聚物中含有约 2% 至约 40 重量 % 的结合丙烯腈的乳液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈共聚物橡胶也预期作为本发明中使用的基于二烯的橡胶。

[0033] 溶液聚合制备的 SBR（S-SBR）通常具有的结合苯乙烯含量范围为约 5% 至约 50%，优选约 9% 至约 36%。该 S-SBR 可以合宜地，例如，在有机烃溶剂存在下通过有机锂催化反应制备。

[0034] 在一个实施方式中，也可使用顺式 1,4- 聚丁二烯橡胶（BR）。这样的 BR 可以，例如，通过 1,3- 丁二烯的有机溶液聚合来制备。合宜地，该 BR 的特征在于，例如，具有至少 90% 的顺式 1,4- 含量。

[0035] 本文所用的术语“phr”，并根据常规实践，是指“相应材料的重量份 /100 重量份橡胶或弹性体”。

[0036] 在一个实施方式中，具有侧链硫的低聚肽基 -[S-Z]- 包含 2 到 20 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

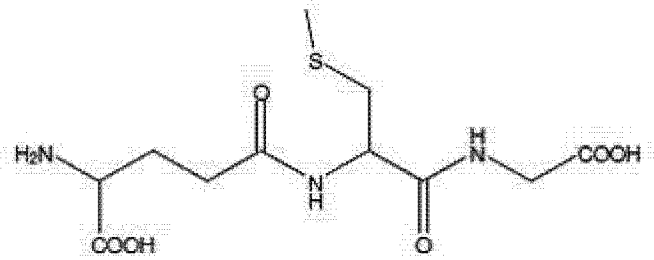
[0037] 在一个实施方式中，具有侧链硫的低聚肽基 -[S-Z]- 包含 2 到 10 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

[0038] 在一个实施方式中，具有侧链硫的低聚肽基 -[S-Z]- 包含 2 到 5 个氨基酸残基，其中至少一个氨基酸残基是含有侧链硫原子的半胱氨酸残基。

[0039] 改性低聚肽是指除了 2 个或更多个氨基酸残基的肽基团 (peptide grouping) 外，所述改性低聚肽包含额外的、非 - 氨基酸或肽官能团结构部分 (moiety)。在一个实施方式中，具有侧链硫 S 的改性低聚肽基可在美国专利 6414114、5679643 和 5223488 号中公开，所有这些都通过引用方式完全并入本文。

[0040] 在一个实施方式中，该低聚肽基 -[S-Z]- 是谷胱甘肽基。

[0041] 在一个实施方式中，该低聚肽基 -[S-Z]- 是化学式 II，



(II)。

[0042] 在给定的共聚物分子中，键合到 X 的 -[S-Z]- 基团的数目 n 的范围为约 2 至约 30。

[0043] 所述官能化的弹性体可以通过各种方法制备。在一个实施方式中，官能化的弹性体可以通过用具有侧链硫 S 的低聚肽基使聚合物 X 官能化制得。侧链硫 S 是指在低聚肽基中硫原子 S 作为附连到主链上的端基或侧基存在，因而可用于与弹性体 X 的碳 - 碳双键键合。用于各种弹性体的官能化的合宜的方式是硫醇 - 烯 (thiol-ene) 反应，在此过程中存

在于弹性体中的烯烃结构部分通过与硫醇的反应转化为硫醚。此反应优选与乙烯基基团进行，因为它们存在于苯乙烯－丁二烯橡胶、丁二烯橡胶和聚异戊二烯橡胶中。为了使弹性体官能化能够实现，S 为硫的 -S-Z] 基团 (grouping) 可通过低聚肽硫醇 HS-Z 与弹性体 X 的乙烯基基团反应链接到弹性体 X 以形成式 I 的硫醚。涉及到弹性体的硫醇－烯反应的更多细节可参见美国专利 6365668 和 7847019 号，都通过引用方式完全并入本文。

[0044] 制造官能化弹性体的方法的一个步骤是获取包含至少一个碳－碳双键的基于二烯的弹性体。

[0045] 该方法的第二步是获取具有侧链硫醇基的低聚肽。

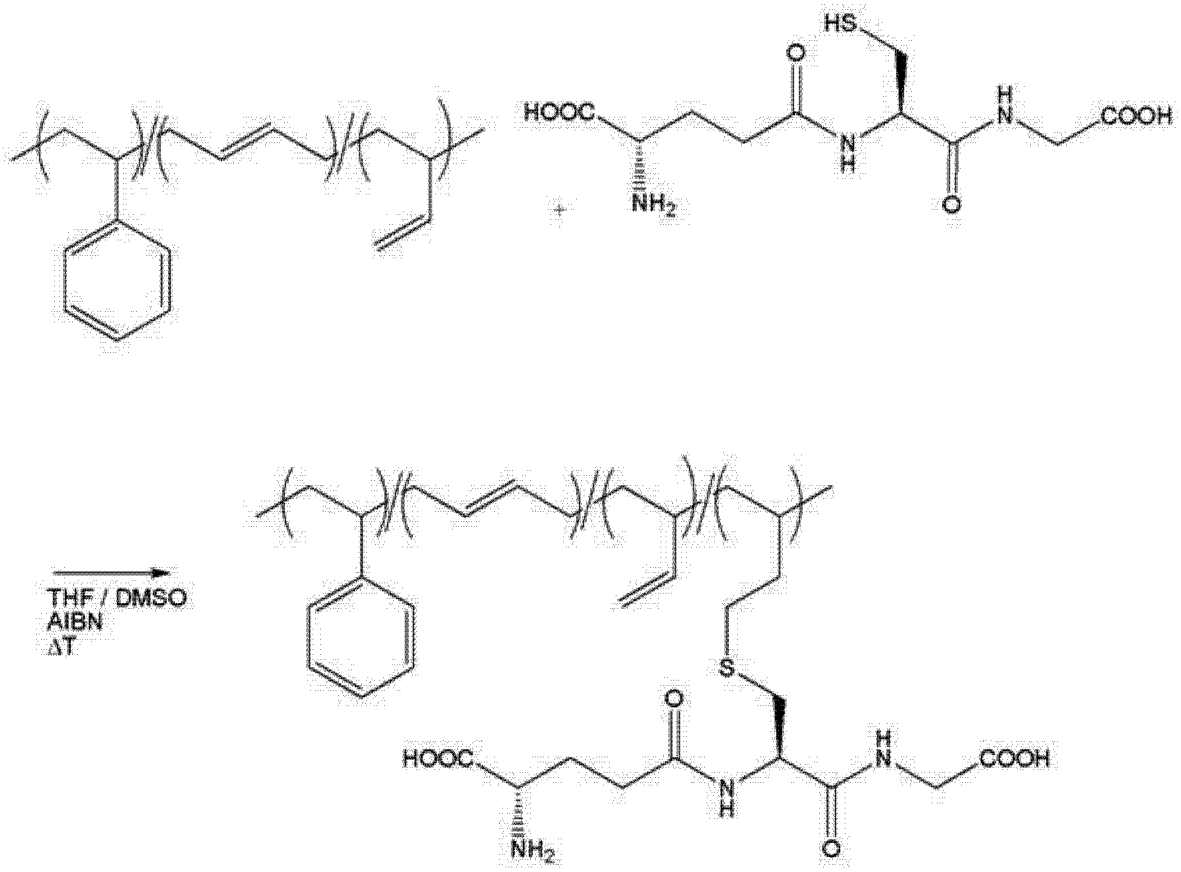
[0046] 该方法的第三步是使基于二烯的弹性体与官能化试剂反应以形成官能化的弹性体。在官能化试剂与弹性体的反应过程中，官能团 Z 通过硫醇 S 与弹性体中的不饱和碳－碳键的反应链接到第一聚合物。

[0047] 在一个实施方式中，官能化试剂在合适的溶剂中在自由基引发剂存在下通过本领域已知的硫醇－烯反应与所述弹性体反应，参阅例如 *Macromolecules* 2008, 41, 9946-9947。在一个实施方式中，所述自由基引发剂选自 2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧膦和偶氮二异丁腈 (AIBN)。合适的溶剂包括烃类溶剂如己烷和环己烷，和四氢呋喃 (THF) 等等。

[0048] 通过下列非限制性实施例进一步说明本发明。

[0049] 实施例 1

在这个实施例中，例示了根据本发明的具有低聚肽的基于二烯的弹性体的官能化。通过以下合成方案用谷胱甘肽使苯乙烯－丁二烯橡胶官能化：



谷胱甘肽官能化的 SBR 的合成

对于用谷胱甘肽使 SBR 官能化来说，将 2g SBR 和 0.05 克 AIBN 溶解在 40 毫升的无水 THF 中。将溶于 5 毫升 DMSO 中的 0.5 克谷胱甘肽添加到反应混合物中。所得溶液在氩气氛中在室温下脱气 2 小时。将混合物置于 65℃的经预热的油浴中保持至少 24 小时。由于谷胱甘肽在水中有良好的溶解性，所以将产物在水中沉淀三次。将产物在真空下干燥。

[0050] 实施例 2.

在这个实施例中，例示了用低聚肽使基于二烯的弹性体官能化的效果。将实施例 1 的谷胱甘肽官能化的 SBR 与甲苯结合以形成含有 10 重量％弹性体的混合物。所得的混合物形成凝胶。非官能化 SBR 的对照混合物导致 SBR 完全溶解在甲苯中。在非官能化 SBR 完全溶解于溶剂中的情况下，在官能化 SBR 情形中形成凝胶是令人意外的和预料不到的。谷胱甘肽官能化的 SBR 在甲苯中形成凝胶表明谷胱甘肽结构部分之间的相互作用足以阻止官能化弹性体的溶解。虽然不希望受任何理论的约束，但这种性质可能是由如前文所述的谷胱甘肽结构部分的超分子相互作用导致的。

[0051] 实施例 3.

在这个实施例中，例示了根据本发明用谷胱甘肽官能化的基于二烯的弹性体的流变特性。图 1 和图 2 示出了非官能化 SBR(图 1)和实施例 1 的谷胱甘肽官能化 SBR(图 2)的流变特性，它们是使用平行板流变仪(8mm 板)和每分钟 5℃的加热速率(Ω=10 rad/s ≈ 1.59Hz)来分析的。

[0052] 图 2 中例示的特性表明，官能化 SBR 显示出谷胱甘肽基团之间的相互作用。图 2 显示出官能化弹性体的延伸超过 130℃的宽橡胶态高弹区 (rubbery plateau)，其中在较低

温度下的流动阻力是由谷胱甘肽结构部分的相互作用引起的。相比之下，对照的非官能化弹性体显示出窄得多的橡胶态区域，其中弹性体在约70℃时发生流动。与对照相比，官能化弹性体的橡胶态高弹区的扩张是令人意外的和预料不到的。

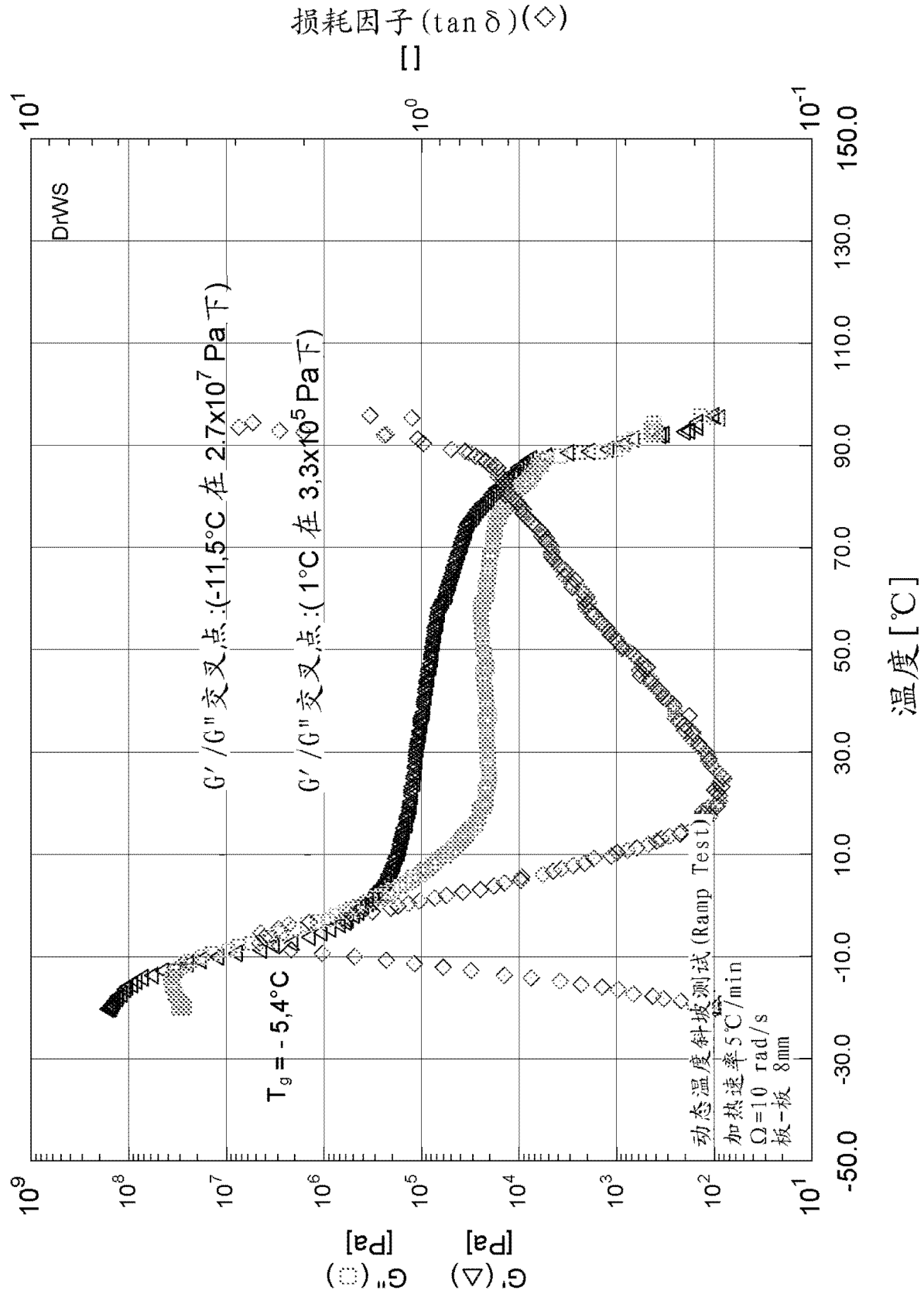

损耗因子(tanδ)(◇)
[]
DrWS
G′/G″交叉点:(-11,5°C 在 2.7x10^7 Pa下)
G′/G″交叉点:(1°C 在 3,3x10^5 Pa下)
Tg = - 5,4°C
动态温度斜坡测试(Ramp Test)
加热速率5°C/min
Ω=10 rad/s
板-板 8mm
G′(△) [Pa]
G″(□) [Pa]
温度[°C]

图 1

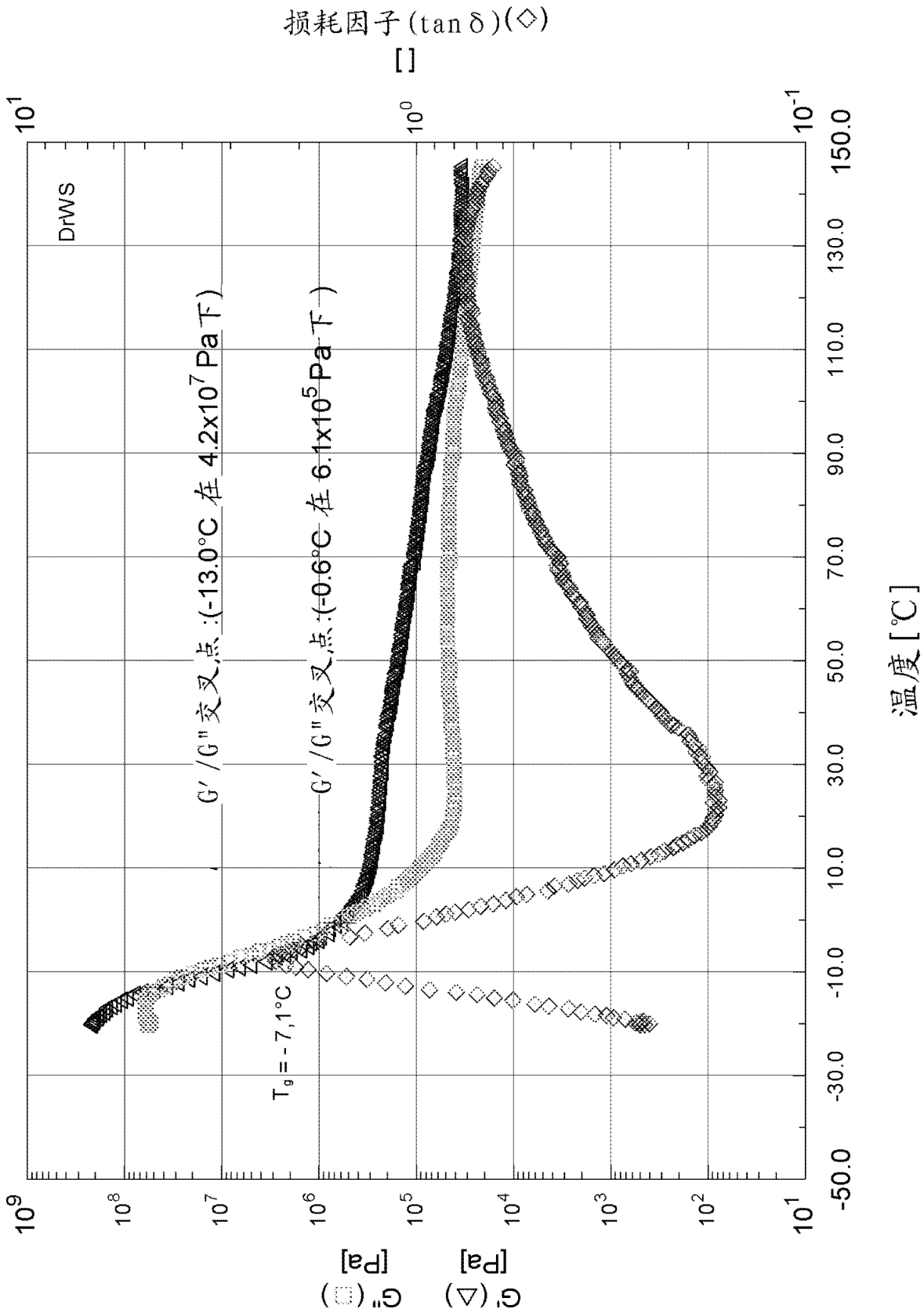

损耗因子(tanδ)(◇)
[]
DrWs
G′/G″交叉点:(-13.0°C 在 4.2x10^7 Pa 下)
G′/G″交叉点:(-0.6°C 在 6.1x10^5 Pa 下)
T_g = -7,1°C
G′ (△) [Pa]
G″ (□) [Pa]
温度[°C]

图 2