[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 136/06 (2006.01)
C08L 37/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510121767.0

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1831021A

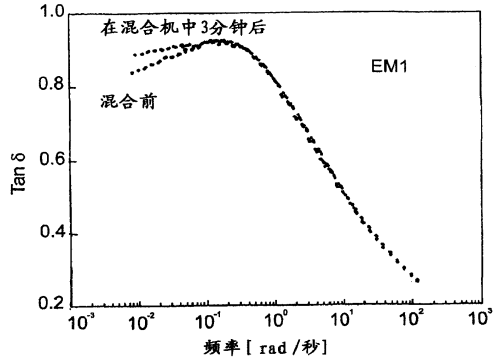
[22] 申请日 2005.10.25
[21] 申请号 200510121767.0
[30] 优先权
[32] 2004.10.25 [33] IT [31] MI2004A002022
[71] 申请人 波利玛利欧洲股份公司
地址 意大利布林迪西
[72] 发明人 G·T·威欧拉 F·巴彻利
S·瓦伦缇
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 宁家成
权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称

低支链含量聚丁二烯的制备方法

[57] 摘要

一种制备低支链含量聚丁二烯的方法，包括：(a)第一丁二烯聚合阶段；(b)用偶联剂处理完成阶段(a)时所得到的聚合物溶液，所述偶联剂选自：(i)多不饱和天然油；(ii)丁二烯和/或异戊二烯低聚物；(iii)丁二烯和/或异戊二烯与乙烯基芳烃单体的共聚物；存在于化合物(i)－(iii)中的不饱和基团至少部分被选自环氧化物、酸酐和酯的基团取代；(c)回收完成阶段(b)时所得到的低支链含量聚丁二烯。



1、一种制备具有下列特征的低支链含量聚丁二烯的方法:

**小于 1 的支化指数值(g_M);

**0.80－1.40 的阻尼系数（tanδ）值，阻尼系数值定义为在 0.01Hz，100℃和 1％应变下测量的粘性模量（G''）和弹性模量（G'）之间的比值的三角正切函数[tanδ＝G'' /G'];

**小于 49 的门尼粘度;

**小于 2.5 的 M_w/M_n;

**大于 93％的 1,4-顺式单元百分率;

上述方法包括下列阶段:

（a）在有机溶剂存在下和在催化体系存在下聚合丁二烯，所述催化体系包含（a1）选自羧酸钕的钕衍生物，所述羧酸钕无水和－COOH 基团;（a2）通式为（Ia）AlR^4_3或（Ib）$AlH_nR^4_{3-n}$的烷基铝，其中 n 是 1－2，R^4彼此相同或不同，代表含有 1－10 个碳原子的烷基;（a3）含有至少一个卤原子，优选氯的有机铝衍生物;

上述第一阶段得到 1,4-顺式单元的含量大于 93％,M_w/M_n比小于 2.5 的线性聚丁二烯（g_M=1）;

（b）用偶联剂处理在完成阶段（a）时所得到的聚合物溶液，由此得到具有上述特征的低支链含量的聚丁二烯;

（c）回收在完成阶段（b）时所得到的低支链含量的聚丁二烯; 上述方法的特征在于所述偶联剂选自:

(i) 不饱和天然油;

(ii) 丁二烯和/或异戊二烯低聚物;

(iii) 丁二烯和/或异戊二烯与乙烯基芳烃单体的共聚物;

化合物（i）－（iii）中存在的不饱和基团至少部分地被选自环氧化物、酸酐和酯，优选选自环氧化物和琥珀酸酐的基团取代。

2、权利要求 1 的方法，其中所述低支链含量聚丁二烯的支化指数(g_M)为 0.92－0.99。

3、权利要求 2 的方法，其中所述低支链含量聚丁二烯的支化指数(g_M)为

0.93－0.97。

4、权利要求1的方法，其中所述低支链含量聚丁二烯的阻尼系数（tanδ）值为0.90－1.30。

5、权利要求1的方法，其中所述低支链含量聚丁二烯的门尼粘度为35－48，M_w/M_n为2.0－2.4，和1,4-顺式单元的百分率大于94％。

6、权利要求5的方法，其中所述低支链含量聚丁二烯的门尼粘度35－46，M_w/M_n为2.1－2.2，和1,4-顺式单元的百分率大于95％。

7、权利要求1的方法，其中在阶段(a)中获得M_w/M_n值为2.0－2.4的线性聚丁二烯。

8、权利要求7的方法，其中所述M_w/M_n值为2.1－2.2。

9、权利要求1的方法，其中在阶段(a)中使用的所述羧酸钕选自支链烷烃羧酸钕，新戊酸钕和2-乙基-己酸钕。

10、权利要求1的方法，其中阶段(a)的温度为20－120℃，优选25－95℃。

11、权利要求1的方法，其中在阶段(a)中，（a1）和(a2)组分间的比为1/0.5－1/30，优选1/2－1/15。

12、权利要求1的方法，其中在阶段(a)中，（a1）和(a3)组分间的比为1/0.5－1/10，优选1－1/5。

13、权利要求1的方法，其中在阶段(a)中，（a1）组分作为最后的成分加到反应物混合物中。

14、权利要求1的方法，其中在阶段(b)中采用的温度为20－150℃。

15、权利要求14的方法，其中在阶段(b)中采用的温度为70－120℃。

16、权利要求1的方法，其中所述偶联剂选自环氧化的种子油，环氧化的聚丁二烯，马来酸酐化的聚丁二烯，环氧化的苯乙烯-二烯共聚物，马来酸酐化的苯乙烯-二烯共聚物。

17、权利要求1的方法，其中化合物（i）－（iii）每个分子含有至少1.5个官能团。

18、权利要求17的方法，其中化合物（i）－（iii）每个分子含有3-6个官能团。

19、权利要求1的方法，其中相对于体系中存在的聚合物链的数目，在阶

段（b）中使用的偶联剂以 0.1－0.6 当量的量存在。

20、权利要求 19 的方法，其中相对于体系中存在的聚合物链的数目，在阶段（b）中使用的偶联剂以 0.2－0.4 当量的量存在。

21、可硫磺硫化的弹性体混合物，其包含具有大于 93%，优选大于 94%，更优选 95－99%的 1,4-顺式单元含量的聚丁二烯；上述聚丁二烯的特征在于具有下列性质：

a） 2.0－2.3 的多分散指数；

b） 0.80－1.40 的 tanδ值；

c） 0.92－0.99 的 g_M值；

d） 35－48 的门尼粘度值。

22、权利要求 21 的可硫磺硫化的弹性体混合物，其中所述聚丁二烯的特征在于具有下列性质：

a） 2.1－2.2 的多分散指数；

b） 0.90－1.30 的 tanδ值；

c） 0.93－0.97 的 g_M值；

d） 39－46 的门尼粘度值。

23、权利要求 21 的可硫磺硫化的弹性体混合物，其中以每 100 份弹性体组分 20－350 份的量含有碳黑。

低支链含量聚丁二烯的制备方法

本发明涉及一种低支链含量、高顺式聚丁二烯的制备方法。由该方法所得到的聚丁二烯表现出在粘度和弹性特性之间最佳的平衡，这种最佳的平衡意味着聚丁二烯的可加工性的明显改进。

本发明还描述了可硫磺硫化的混合物，其中弹性体组分包含按照本发明方法制备的低支链含量、高顺式聚丁二烯。

将支链引入线性聚合物结构会带来一系列应用的优点是众所周知的，其中最重要的是改进了可加工性。

在使用具有确定的内部几何尺寸的密闭混合设备向橡胶中添加各种填料（其中最重要的是补强填料（例如硅石和碳黑））的改性工业中，弹性体材料的可加工性是一个非常重要的参数。当使用者的目的是使装置产量最大化时，所述材料的流变特性必须是能够使得所述填料可以在尽可能短的时间内结合到橡胶中。

在硫化产品的改进的机械和动态特性中证实了后者的最佳的分布。填料的分散与使用各种技术测量的参数有关；所述参数包括在碳黑混合物的情况下的导电性，Payne 效应，或者更实际地掺混前后的门尼粘度。通常，不考虑应该避免的降解现象，混合物的门尼粘度比起始聚合物的门尼粘度要大，但是必须抑制门尼粘度增加。

为了改进橡胶中填料的分散，干预主要的高分子参数是可能的，这些主要的高分子参数是分子量分布和支链的存在。

最笼统地并且普遍适用于橡胶和其加工，应该强调，使用机械装置将固体材料引入橡胶状基质要求必须的、通过剪切力的作用从机械装置本身向所述材料的功传递。因此，所述材料必须以粘弹性的方式响应，以便从紧邻机械活动部分的体积区域向内部区域传递这种功，作用在填料颗粒上，所述填料颗粒必须首先被掺混，然后被更均匀地分散。为了能够进行从机械装置到橡胶的功传递，一个必要条件是聚合物材料具有足够的弹性，但是由于过度的弹性会使掺混变得困难，不允许过大的弹性：在这方面，硫化橡胶的加工被认为是不可能

的，因为它代表了一种（几乎）纯弹性的材料的概念上的参照物。

因此，本发明的目的是找到在粘度和弹性之间合适的妥协。由于关于材料的阻尼因子和在混合机中所施加的剪切之间的任何定性关系的鉴别没有令人满意的实验基础，属性“合适的”以纯粹定性的含义使用。将问题还原到高分子术语上，要求材料具有足够的弹性，而弹性性质源自合适的高分子结构。就线性聚合物来说，例如使用基于钕和烷基铝的催化体系合成的聚丁二烯，由高分子量的级分提供加工过程中所需要的弹性。已知过分宽的分子量分布（即既含有高分子量的级分（例如$>10^6$），也含有低分子量的级分（例如$<5\cdot10^4$））不适于使用传统的（短）混合周期加工来提供具有足够好的技术特性的硫化产品。在混合步骤中，传送功能量所需要的高分子量级分过多，导致降低的加工产量，因为所述材料具有断裂的趋向，因此降低了剪切力。因此，所述高分子量的级分在一方面有利分散的同时，在另一方面需要较长的掺混（润湿）阶段，并且因此要求更长的混合时间。

在实践中，一旦建立了高分子量变量极限，那么在没有同时消除伴随的低分子量级分的情况下不可能消除这样的级分：人们应该记住，所述材料在中心分子量周围具有相当对称的分子量分布，并且其门尼粘度通常等于40－50；因此显而易见的是，在宽分子量分布的情况下，我们将既具有低分子量，又具有高分子量，其中前者将起到增塑剂（粘性组分）的作用，而已经提到的后者起到弹性组分的作用。为了理想地趋向Poisson分布而消除或减少高分子量和低分子量级分，将产生没有任何内部增塑剂的聚合物，因此在加工过程中，显示出在本领域中定义为“干酪样” 或“干”（取决于分子量）的行为；该类材料的另一个不利的特征是出现所谓的“冷流”现象，其中橡胶包在其典型的储存时间内具有流动的趋势，并且因此变形，使得在自动输送线进料系统中使用所述材料是不可能的。

得到具有足够弹性的材料（但所述弹性不是源自与宽分子量分布（例如$Mw/Mn>3.5$）相关联的高线性分子量的存在）的问题，可以通过在分子链中引入足够数量的分枝加以克服。

自然线性聚合物的支化只可以通过后改性操作实现。在此，定义“自然线性”指宏观结构，其参考的催化体系在动力学链增长过程中不能产生分枝。

除我们将在下面看到的在分子链中引入分枝的技术外，显然地，由于我们

涉及后改性，因此所述改性必须对具有合适分子结构的聚合物进行，以实现得到可由其得到具有好的动态特性的硫化橡胶的可加工材料的目的。换句话说，向高分子量分布聚合物中引入分枝（并因此引入弹性）（并因此由于该高分子量级分已经具有弹性）不仅是无用的，而且将是有害的。

US-A-5,567,784 公开了一种用于实现上述的聚二烯烃后改性的方法，其中将聚丁二烯用选自 S_2Cl_2，SCl_2，$SOCl_2$ 的硫化合物，优选 S_2Cl_2 处理。该处理通过其中将反应混合物脱气，由此从反应混合物中除去低沸点组分，特别是未反应的二烯单体的阶段进行。

然而，上述方法的缺点是引入了在聚二烯烃的加工过程中可以断开的-S-S-键。

最终，通过使用选自过氧化物的偶联剂，IT-MI 20040076 克服了所述问题。这个技术是非常有效的，但是有一个缺点，即较高分子量链被优先偶联。因此 M_w/M_n 比不降低，并且仍然存在较低的分子量级分。

现在已经发现了克服上述缺点的方法。

因此，本发明涉及一种制备具有下列特征的低支链含量聚丁二烯的方法：

**小于 1，优选 0.92－0.99，更优选 0.93－0.97 的支化指数(g_M)值；

**0.80－1.40，优选 0.90－1.30 的阻尼系数（tanδ）值，阻尼系数定义为在 0.01Hz，100℃和 1％应变条件下测量的粘性模量（G’’）和弹性模量（G’）之间比值的三角正切函数[tanδ＝G’’ /G’]；

**小于 49，优选 35－48，更优选 39－46 的门尼粘度；

**小于 2.5，优选 2.0－2.4，更优选 2.1－2.2 的 M_w/M_n；

**大于 93％，优选大于 94％，更优选 95％－99％的 1,4-顺式单元百分率；

上述方法包括下列阶段：

（a）在有机溶剂和催化体系存在下聚合丁二烯，所述催化体系包含（a1）选自羧酸钕的钕衍生物，所述羧酸钕无水和－COOH 基团；(a2)通式为(Ia)AlR^4_3 或（Ib）$AlH_nR^4_{3-n}$ 的烷基铝，其中 n 是 1－2，R^4 彼此相同或不同，代表含有 1－10 个碳原子的烷基；（a3）含有至少一个卤原子，优选氯的有机铝衍生物；

上述第一阶段得到 1,4-顺式单元的含量大于 93％，M_w/M_n 比小于 2.5，优选 2.0－2.4，更优选 2.1－2.2 的线性聚丁二烯（g_M=1）；

（b）用偶联剂处理在完成阶段（a）时所得到的聚合物溶液，由此得到具

有上述特征的低支链含量的聚丁二烯;

（c）回收在完成阶段（b）时所得到的低支链含量的聚丁二烯；上述方法的特征在于所述偶联剂选自:

（i）不饱和天然油，优选属于不饱和脂肪酸甘油三酯类;

（ii） 丁二烯和/或异戊二烯低聚物;

（iii） 丁二烯和/或异戊二烯与乙烯基芳烃单体的共聚物，优选丁二烯-苯乙烯共聚物;

化合物（i）-（iii）中存在的不饱和基团至少部分被选自环氧化物、酸酐和酯，优选环氧化物和琥珀酸酐的基团取代。

所述 g_M 参数（参见其定义的实验部分）是聚丁二烯链的线性（或非线性）程度的指数。g_M 值等于 1 是线性结构的特征；小于 1 的值是典型的支化聚合物。g_M 的值越低，聚合物链的支化度越大。

术语“门尼粘度”是指按照 ASTM D 1646 方法，用预热 1 分钟、宽度（L）的转子在 100℃下进行 4 分钟测量所测定的聚合物粘度。

在阶段（a）中，丁二烯以 5－40％重量，优选 10－25％重量范围内的浓度存在。优选使用蒸馏过的丁二烯，其可选择地用分子筛和/或活性铝处理。

关于羧酸钕，在优选的实施方案中，它们选自支链烷烃羧酸钕（neodymium versatate），新戊酸钕和 2-乙基己酸钕。除了是羧酸盐类以外，重要的是所述羧酸钕在分析上来说不含衍生自水的杂质和游离羧基。对于每 1000 克待聚合的丁二烯，羧酸钕的使用量为 0.1－10 毫摩尔。当用量小于 0.1 毫摩尔时，反应速度减小到不能接受的程度，而当用量超过 10 毫摩尔时，催化剂浓度太高，并且所得到的产品的平均分子量太低以至于不能使用。优选羧酸钕的用量范围是 0.5－5 毫摩尔/1000 克单体。

关于化合物（a2），或者更确切地说通式（Ia）AlR^4_3 或（Ib）$AlH_nR^4_{3-n}$ 的烷基铝，其中 n 是 1－2，R^4 代表含有 1－10 个碳原子的烷基，其典型的实例是三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝、二乙基铝氢化物、二正丙基铝氢化物、二正丁基铝氢化物、二异丁基铝氢化物、二己基铝氢化物、二异己基铝氢化物、二辛基铝氢化物、二异辛基铝氢化物、乙基铝二氢化物、正丙基铝二氢化物、异丁基铝二氢化物。在上述有机铝化合物中，优选三乙基

铝、三异丁基铝、二乙基铝氢化物和二异丁基铝氢化物。

关于含有至少一个卤原子的有机铝衍生物(a3),它们优选是溴或氯有机铝衍生物,更优选铝有机氯衍生物。铝有机氯化合物的典型实例是:氯化二乙基铝、乙基倍半氯化铝、二氯化乙基铝、二溴化乙基铝、乙基倍半氯化铝。

(a1)和(a2)组分间的比率通常是在 1/0.5 和 1/30 之间,优选在 1/2 和 1/15 之间。

(a1)和(a3)组分间的比率通常是在 1/0.5 和 1/10 之间,优选在 1/1 和 1/5 之间。

关于阶段(a)中所使用的溶剂,其选自预先脱水的惰性有机溶剂,例如饱和脂肪烃,如丁烷、戊烷、己烷、庚烷;饱和脂环烃,如环戊烷和环己烷;单烯烃,如 1-丁烯和 2-丁烯;芳香烃,如苯、甲苯和二甲苯。在一个优选的实施方案中,所述溶剂选自饱和脂肪烃。如已经提到的,所述溶剂必须是尽可能无水的,并且不含任何质子物质。蒸馏后用氧化铝床及 3Å 和 4Å 分子筛处理足以得到合适的溶剂。

可以在绝热或等温条件下进行阶段(a)的反应。在任何情况下,在阶段(a)过程中温度可以在 20-120℃,优选 25-95℃的范围内。

反应时间可以根据操作条件改变。仅作为例子,在阶段(a)中,在 60℃的温度下于 1-1.5 小时获得完全的转化;在更高温度下反应速度增大,并且在更短的时间内完成转化,例如,在 80℃于 30 分钟内完成转化。

应该注意到,在完成阶段(a)时,丁二烯的转化率不必须提高到 99%;限度仅受在处理极低的转化率时可能的困难和不便的限制。然而,所使用的催化体系是非常活性的,并且自然地提供超过 98%的转化率水平。

还是在阶段(a)中,通过影响关系 v = BDE/(Nd+Al/n)调节聚合度(并因此调节存在于体系中的"活性"聚合物链的数目)。Nd 的量决定反应速率,通常在 1 和 2.5 毫摩尔/千克单体之间,并且根据预定的工作条件进行选择;如果要求高反应速率,那么将使用较大量的组分(a1),可能增加(a1)/(a2)比,同时保持(a1)/(a3)比在指定的范围内。"n"值取决于温度,并且对于在 60℃进行的等温聚合反应"n"值近似等于 3,对于在高达 100℃的温度下进行的聚合反应"n"值降为 1。

仍然关于阶段(a),在一个优选的实施方案中,将组分(a1)作为最后的

成分加入到反应混合物中。在使用间歇反应器的情况下，将测定量的组分（a1）加入到由溶剂、单体、组分（a2）和组分（a3）组成的混合物中。

在使用连续式反应器制备聚合物的情况下，那么优选将组分（a1）进料到尽可能接近聚合反应器的位置，或者更优选地，将组分（a1）进料到聚合反应器自身内。

在完成阶段（a）后，将聚合物溶液用偶联剂处理（阶段b）。

在优选的实施方案中，可以在反应混合物从阶段（a）排出时，将溶解在一种或多种与聚合溶剂相容的烃中的前述偶联剂加入到反应混合物中。阶段（b）的温度在20℃－150℃，优选70℃－120℃的范围内。阶段（a）的流出物和偶联剂间的反应在非常短的、快速的时间内发生，通常少于15分钟。

应该注意到，本发明的方法允许将偶联剂进料到仍然活性的聚合物溶液中（阶段b），而不需要任何通过使用例如硬脂酸将聚合物溶液预先去活，如在专利申请US-A-5,567,784中那样。

关于在阶段（b）所使用的偶联剂，其优选以烃溶液的形式进料，上述溶液任选已被处理，以尽可能地减少（或甚至除去）任何水分、空气或能够与存在于从阶段（a）中排出的聚合物溶液中的有机金属化合物反应的物质。

在本发明中使用的偶联剂的典型实例是环氧化的种子油，环氧化的聚丁二烯，马来酸酐化的聚丁二烯，和环氧化或马来酸酐化的苯乙烯-二烯共聚物。

所述种子油由单或多不饱和脂肪酸甘油三酯组成，显然所述不饱和化合物可能被环氧化或用马来酸酐处理过。在特别适合用作本发明所述偶联剂的环氧化的种子油中，包括具有相当高百分含量的多不饱和脂肪酸（>45％），特别是亚油酸和α-亚油酸的那些。

所以，例如大豆油、葵花籽油、亚麻籽油和棉籽油是特别合适的。

在下面的实施例中，详细说明了由FACI S.p.a以Epoxol^{R} D65的名称销售的环氧化大豆油（MW 974）（环氧化氧含量6.3％，等于3.8个环氧基团/分子）的使用。大豆油是油酸（C18，具有1个不饱和键）、亚油酸（C18，具有2个不饱和键）、α-亚油酸、棕榈酸和硬脂酸（分别是C16和C18，都是饱和的）甘油酯的混合物。

用过氧基团或酸酐基团官能化的丁二烯或异戊二烯低聚物或者这样的二烯与乙烯基芳烃化合物（特别是苯乙烯）的共聚物，可以同样地用作偶联剂。

通过在过氧化氢存在下进行二烯的聚合，可以在合成过程中直接引入环氧基团；在这样的条件下，所述低聚物的特征在于端羟基。在下面的实施例中，详细说明了由 Sartomer 以 Poly bd® 600E 的商品名销售的具有端羟基的、每个链具有 2.9 个环氧基的环氧化聚丁二烯（MW 1350）的使用。

如已经提到的，偶联剂也可以选自通过与马来酸酐反应得到的含有琥珀酸酐的树脂。特别地，这样的马来酸酐化的树脂每分子可以含有 2－11 个琥珀酸酐基团，其分子量在 2000－15000 之间，所述树脂由聚丁二烯、聚异戊二烯或所述二烯的共聚物或与苯乙烯的共聚物组成。这种类型的材料的一个非限定性实例是由 Sartomer 销售的 Ricon® 树脂。

特别地，在实施例中介绍了由每个链含有 2 个琥珀酸酐基团的聚丁二烯构成的 Ricon® 130MA8（MW 2700）树脂的使用。

在优选的实施方案中，化合物（i）－（iii）每分子含有至少 1.5 个，优选 2－6 个选自上述那些的官能团。

此外，优选的是，相对于体系中存在的聚合物链的数目，在本发明方法的阶段（b）中可使用的偶联剂的存在量是 0.1－0.6 当量，优选 0.2－0.4 当量。

回收在完成阶段（b）时得到的轻度支化的聚丁二烯构成阶段（c），优选通过称为“闪蒸”的操作；快速降低压力导致通过蒸发作用去掉残留的单体和一些溶剂，结果增加了溶液中的聚合物浓度：该操作在完成阶段（b）后进行，并且使用常规的技术完成；然后使用质子（protic）物质如水猝灭催化体系。

相对于专利申请 US-A-5,567,784 中所描述的方法，本发明的方法可以不使用任何硫化的化合物而获得支化的聚丁二烯。

按照本发明方法得到的低支链含量的聚丁二烯的流变学特性使得其在与补强填充剂混合的过程中表现出最佳的行为。

更特别地，按照本发明方法得到的某些聚丁二烯是特别令人感兴趣的，因为它们能够显著减小加工周期，该加工周期可以理解为加入填料和随后的挤压过程。因此，本发明的上述聚丁二烯显示作为可硫化混合物中的弹性体组分是特别有用的。

因此，本发明也涉及可硫磺硫化的弹性体混合物，其含有具有大于 93%，优选大于 94%，更优选 95－99% 的 1,4-顺式单元含量的聚丁二烯；上述聚丁二烯的特征在于具有下列性质：

（x）2.0－2.3，优选2.1－2.2的多分散指数;

（xi）0.8－1.40，优选0.90－1.30的tanδ值;

（xii）0.92－0.99，优选0.93－0.97的g_M值;

（xiii）35－48，优选39－46的门尼粘度。

这些参数按照下面段落中所描述的方法测定。

在本发明的混合物中，弹性体组分可以单独由上述聚丁二烯组成，或者部分由上述聚丁二烯和部分由其他弹性体组成。

例如，上述聚丁二烯可以与天然橡胶或与通过在苯乙烯组分最高达70％的乳液中的阴离子或自由基聚合得到的苯乙烯-丁二烯无规共聚物混合。

然而，优选弹性体部分含有至少60％的本发明的低支链含量聚丁二烯。

本发明的混合物可以用于汽车轮胎胎面的制备，或用于制造与轮缘接触的胎侧部分；在后者情况下，其中主要的组分（如果不是唯一的组分）是由本发明的聚丁二烯及高含量补强填料（通常由碳黑构成）构成的混合物是优选的。

如本领域技术人员已知的那样，由于在随后的加工过程中的经济和/或实用性原因，上述混合物通常与最高达50％重量，优选最高达30％重量的补强填料（例如碳黑和硅石），和/或最高达60％重量的增塑剂，芳香或环烷或石蜡油，或石蜡混合。

因此，除了弹性体组分以外，本发明的混合物包含碳黑、无机填料、增塑剂、硫化助剂等等。

作为实例，如果本发明混合物的弹性体组分的总量是100份，那么所述混合物的其余部分确定如下:

**20－350份碳黑，优选50－200份;

**0－200份，优选0－50份的无机填料，无机填料优选选自碳酸钙、高岭土、硅石和滑石;

**0－150份，优选25－90份的增塑剂，例如部分芳香的、环烷的和石蜡族的各种组成的矿物油和石蜡;

**0－2份的操作助剂（共辅助剂），优选硬脂酸和聚乙二醇;

**0－5份的抗氧剂;

**0－10份的氧化锌或氧化铅。

在所述混合物中使用的碳黑可以是HAF、ISAF或SAF等类型的。更特别地，

所述碳黑应具有不小于60毫克/克的碘吸收,和不小于80毫升/100克的邻苯二甲酸二丁基酯吸收。

而且，使用本领域技术人员所熟知的、用于聚丁二烯基混合物硫化的硫化剂，优选硫。对于每100份弹性体组合物，硫的用量在0.1－3重量份，优选0.5－2重量份的范围内。

同样地，可以使用硫化促进剂，例如噻唑衍生物，如“M”（2-巯基苯并噻唑），“CZ”（N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺），和TBBS和N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。相对于弹性体组合物，这样的硫化促进剂通常以0.1－5重量份，优选0.2－3重量份的量存在。

可以在第一混合阶段中和优选在随后的阶段中加入所述硫化剂：然而，硫化体系的选择和进料方法取决于混合阶段中所使用的设备类型和技术。

通过在混合机中混合得到本发明的混合物，例如通过使用密闭式混合机（如Brabander），然后本发明的混合物被成形和硫化。

提供下列实施例是为了帮助人们更好地理解本发明。在下面的实验部分中，术语后改性是指本发明方法的阶段（b），即线性聚丁二烯与偶联剂的反应。

实施例

水含量的测定

按照Karl-Fischer方法测定

羧酸钕中存在的-COOH基团的测定

用红外光谱测定

聚合物的表征

通常对聚合物进行下列分析测定:

●门尼粘度，按照ASTM D1646方法测定

●微结构（顺式含量）的红外分析

该方法是基于可归于1,4-反式和1,2-乙烯基异构体的谱带强度与在1312cm^{-1}处的参考谱带（内标）强度之间的比率的计算（L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol.1 Third Edition, Chapman and Hall）。1,4-顺式含量由与100的差确定。样品制备从溶液开始，在KBr窗上蒸发得到聚丁二烯膜而完成。

●分子量分布（MWD）的测定

按照普遍使用的方法，通过SEC－尺寸排阻色谱法－（GPC），在25℃，在四氢呋喃中，使用 PL-MIXED A（X 4）柱，和按照 Universal Calibration 法（k=0.000457 分升/克 和 =0.693）测定分子量。

●通过SEC/MALLS 技术测定平均分子量和测量支化度

按照从Application Note, N° 9, Wyatt Technology and Pavel Kratochvil, Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Polymer Science Library, 5, Elsevier Science Publishers B.V. 1987 中所描述的工作所选取的内部方法。通过将多角激光散射检测器（MALLS）与常规的SEC/RI（尺寸排阻色谱与折射率检测）洗提系统连接，可以同时和绝对地测量在色谱体系中分离的大分子的分子量和回转半径；实际上，可以直接利用由在溶液中的大分子物质散射的光的量，以得到其分子量，同时散射的角变化直接与溶液中的分子的平均尺寸相关。所使用的基本方程如下：

$$\frac{K^{*}c}{R_{\theta}}=\frac{1}{M_{w}P_{\theta}}+2A_{2}c \qquad 1)$$

其中：

K* = 光学常数，其取决于所用光的波长，聚合物的 dn/dc 和所用的溶剂

M_w=重均分子量

c = 聚合物溶液的浓度

R_θ=在角θ处测量的散射光的强度

P_θ = 描述散射光的角变化的函数

A_2 = 溶剂的第二位力（viriale）系数，对于等于 0 的角θ，其等于 1，

对于很低的浓度（典型的 SEC 体系），方程 1 简化为

$$\frac{K^{*}c}{R_{\theta}}=\frac{1}{M_{w}P_{\theta}} \qquad 2)$$

并且通过在很多角度进行测量，作为 $sen^2\theta/2$ 的函数，外推到函数 K^*c/R_θ 的零位偏角，从截距的值直接给出分子量，和从斜率给出回转半径。

此外，考虑到该测量对每个色谱“级分（slice）”都进行，可以同时得到

分子量分布和回转半径的分布。

溶液中的大分子尺寸是与其支化度直接相关的：在相等的分子量，分子尺寸相对于相应的线性分子越小，则支化度越高。通过评价支化指数 g_M，定量推导与聚合物的宏观结构有关的信息，对于每个大分子，g_M 定义为支化大分子的均方回转半径与等分子量的线性大分子的均方回转半径的比：

$$g_{M_i} = \left[\frac{\langle r^2\rangle_b}{\langle r^2\rangle_l}\right]_{M_i}$$

3）

平均支化指数 g_M 表示这种比值作为分子量分布的函数的平均值，并且在 0 和 1 之间。

线性和改性聚合物的粘弹特性的测定

通过在 0.01Hz，100℃和 1％应变的条件下测量阻尼因子即 tanθ，通过动态力学分析表征按照本发明方法的第一阶段单独制备的线性聚合物（A、B、C、D、E），和按照本发明方法得到的相应的支化聚合物（AM1、AM2、AM3、BM1、BM2、BM3、CM1、CM2、CM3、DM1、DM2、DM3、EM1、EM2、EM3）。

tanθ的测量允许评价分子量分布和存在支链的总的影响：低 tanθ值（<1）的聚合物通常比 tanθ值>1 的聚合物具有更高的弹性。高分子量物的贡献（见聚合物 A、AM1、AM2、AM3）导致良好的弹性，但对于快速润湿填料阶段是不利的；高分子量物的除去（见聚合物 B、C、D、E）促进了快速润湿，但是不利于分散效率；在相等的分子量下，支链的引入（聚合物 BM1、BM2、BM3、CM1、CM2、CM3、DM1、DM2、DM3、EM1、EM2、EM3）提供了弹性（增加 G'，减小 tanθ），因而促进了碳黑的分散。

混合物的表征

所述混合物表征如下：

·按照 ASTM D 1646 测定门尼粘度（报告三次测定的平均值）

·计算混合物的Δ门尼粘度：计算聚合物本身的门尼粘度和混合物的门尼粘度之间的差值（表中报告三次测量的平均值）。

·混合物弹性模量的动态力学测定：在 1Hz，100℃和 1％应变的条件下的 G'（报告三次测定的平均值）。

总起来，上述参数给出了关于填料在聚合物基质内的掺合速率和分散度的

有效指示。

在聚合物制备中使用的支链烷烃羧酸钕:

使用五种羧酸钕，具体而言三种支链烷烃羧酸钕（特征在于存在不同量的水和游离的支链烷烃羧酸）: NdV_31、NdV_32 和 NdV_33，一种新戊酸钕 NdL_34 和一种 2-乙基-己酸钕 NdL_35 进行聚合物的合成。具体地:

	RCOOH/Nd (mol/mol)	H_2O/Nd (mol/mol)
NdV_31	2	1
NdV_32	0.3	0.05
NdV_33	0	0
NdL_34	0	0
NdL_35	0	0

通过在沸点温度下，在烃溶剂中，在 HCl 存在下使 Nd_2O_3 与支链烷烃羧酸（versatic acid）反应制备 NdV_31，反应完成后通过蒸馏部分除去水;

按照专利申请 US-A-6,090,926 中的指示制备 NdV_32;

通过在 60℃、在高真空下干燥样品 NdV_32 的等分试样以除去支链烷烃羧酸和水，来制备 NdV_33;

按照在上述专利申请 US-A-6,090,926 中的指示制备 NdL_34 和 NdL_35，分别使用新戊酸和 2-乙基-己酸代替所述支链烷烃羧酸，并且在高真空下干燥所得到的样品，以除去酸和水。

实施例

聚丁二烯 A-E 的合成

表 1 和表 2 分别报告了所述聚丁二烯的制备条件和相关特征。

对比实施例 1 - 在 NdV_31 催化剂存在下合成聚合物 A

将 50 千克无水的由己烷混合物构成的烃溶剂进料到配备有搅拌器和冷却系统的 100 升反应器中，并使其达到 60℃的温度。向该溶剂中依次加入: 6000 克无水丁二烯，相当于 2.8 毫摩尔钕/1000 克丁二烯的支链烷烃羧酸钕类型的 NdV_31 烃溶液，相对于钕 8 倍摩尔过量的 DIBAH，和最后相对于钕 3 倍摩尔过量的 DEAC。90 分钟后，该反应被认为完成，并且从反应器中抽取大约 10 升的样品进行评价，转化率为 98％; 在这部分聚合物溶液中加入酚类抗氧化剂

（Irganox® 1520，最终浓度相对于聚合物为 0.06 重量%）后，通过喷射入蒸汽而从中除去溶剂。首先通过冷压方法干燥凝结物，接着在 80℃的辊压机中进行干燥。

使用 GPC（凝胶渗透色谱法）测量的 M_w 值为 380,000，同时用 GPC 测定的分散指数 M_w/M_n 等于 3.8。按照 MALLS 分析，所述聚合物是线性的（$g_M=1$），顺式含量是 97%，门尼粘度等于 35。

将合成反应器中剩余的聚合物溶液按照实施例 6、7 和 8 中所详细描述的方法用各种偶联剂处理。

对比实施例 2－在 NdV_32 催化剂存在下合成聚合物 B

在与实施例 1 所报道的相同的条件下，但将支链烷烃羧酸钕类型的 NdV_32 的量减少到 2.5 毫摩尔钕/1000 克丁二烯，另外将 DIBAH/Nd 比值调节到 3.6，和将 DEAC/Nd 的比值调节到 2.6。反应速度增加，以至于在 60 分钟内实现了事实上完全的转化，对 10 升聚合物溶液的等分试样进行测定，转化率为 99.5%。向该溶液中加入相对于聚合物 0.06%重量的 Irganox® 1520；按照在实施例 1 中所描述的同样方法除去溶剂。对该聚合物的分析显示其与实施例 1 的聚合物有一些不同。特别地，使用 GPC 测量的 M_w 值为 350,000，分散指数等于 2.6。

将合成反应器中剩余的聚合物溶液按照实施例 9、10 和 11 中所详细描述的方法用各种偶联剂处理。

实施例 3－在 NdV_33 催化剂存在下合成聚合物 C。

在与实施例 2 所报告的相同的条件下和采用相同的试剂量，但是使用固体形式的支链烷烃羧酸钕 NdV_33，制备具有在表 2 中所报道的特性的聚合物。通过准确称量出被加入量的固体催化剂装入管形瓶，该管形瓶随后被直接在反应器内打破，来将支链烷烃羧酸钕 NdV_33 加入反应中。

同样，在该例中，对从合成反应器取出的 10 升聚合物溶液等分试样进行测定，转化在 60 分钟后事实上已完成(99%)。这样，在加入 0.06%重量的 Irganox® 1520 后，回收聚合物 C（其特性见表 2）。

将合成反应器中剩余的聚合物溶液按照实施例 12、13 和 14 中所详细描述的方法用各种偶联剂处理。

实施例 4－在 NdV_34 催化剂存在下合成聚合物 D

在与实施例 2 所报告的相同的条件下和采用表 1 中所报告的试剂量（2.6

毫摩尔钕/kg 丁二烯，DIBAH/Nd 摩尔比为 3.6，和 DEAC/Nd 摩尔比为 2.7），但是使用固体 NdL_34 形式的新戊酸钕，制备具有在表 2 中所报道的特性的聚合物。通过准确称量出被加入量的固体催化剂装入管形瓶，该管形瓶随后被直接在反应器内打破，来将新戊酸钕 NdL_34 加入反应中。

同样，在该例中，对从合成反应器取出的 10 升聚合物溶液等分试样进行测定，转化在 60 分钟后事实上已完成（99％）。在加入 0.06％重量的 Irganox® 1520 后，回收聚合物 D。

将合成反应器中剩余的聚合物溶液按照实施例 15、16 和 17 中所详细描述的方法用各种偶联剂处理。

实施例 5－在 NdV_35 催化剂存在下合成聚合物 E

在与实施例 2 所报告的相同的条件下和采用表 1 中所报告的试剂量（2.4 毫摩尔钕/kg 丁二烯，DIBAH/Nd 摩尔比为 3.7，和 DEAC/Nd 摩尔比为 2.4），但是使用固体 NdL_35 形式的 2-乙基-己酸钕，制备具有在表 2 中所报道的特性的聚合物。

通过准确称量出被加入量的固体催化剂装入管形瓶，该管形瓶随后被直接在反应器内打破，来将 2-乙基-己酸钕 NdL_35 加入反应中。

同样，在该例中，对从合成反应器取出的 10 升聚合物溶液等分试样进行测定，转化在 60 分钟后事实上已完成（99％）。在加入 0.06％重量的 Irganox® 1520 后，回收聚合物 E。

将合成反应器中剩余的聚合物溶液按照实施例 18、19 和 20 中所详细描述的方法用各种偶联剂处理。

实施例 6－20b 聚丁二烯的后改性

下列实施例涉及聚合物 A-E 的后改性（本发明方法的阶段 b）和这样改性的聚丁二烯的回收（所述方法的阶段 c）。

在催化体系和链末端仍然是活性的，并且在任何情况下聚合物溶液还没有与水、空气或任何能够与聚合物溶液中含有的有机金属化合物反应的物质接触的条件下，通过向聚合物溶液中加入用环氧基或羰基（琥珀酸酐）官能化的有机物（MW 900－15,000）的烃溶液，进行所述的后改性。

在所述实施例中详细说明了由 FACI S.p.a 以 Epoxol® D65 的商品名销售的环氧化大豆油（MW 974）（环氧化氧含量 6.3％，等于 3.8 个环氧基团/分子）的

使用。大豆油是脂肪酸酯，如油酸、亚油酸、α-亚油酸、棕榈酸和硬脂酸与甘油的酯的混合物。

在所述实施例中报告了由 Sartomer 以 Poly bd® 600E 的商品名销售的环氧化聚丁二烯(MW 1350)的使用，所述环氧化聚丁二烯(MW 1350)具有端羟基，每个链具有 3 个环氧基。

最后，报告了 Ricon® 130MA8 (MW 2700) 树脂的使用，该树脂由每个链含有 2 个琥珀酸酐基团的聚丁二烯组成。

对比实施例 6－给出后改性的聚合物 AM1 的聚合物（A）的后改性

将按照实施例 1 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的 90℃的温度下，与 1％环氧化大豆油 Epoxol® D65(0.25 克 Epoxol® D65/1000 克丁二烯）己烷溶液一起被处理。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。

在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 45 的门尼粘度（聚合物 AM1）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

实施例 7－给出后改性的聚合物 AM2 的聚合物（A）的后改性

将按照实施例 1 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并与 2.5％ 环氧化聚丁二烯 Poly bd® 600E（1 克 Poly bd® 600E /1000 克丁二烯）1,3,5-三甲基苯溶液一起处理到 90℃的温度，该温度由所述聚合物溶液在反应完成时达到。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。

在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 44 的门尼粘度（聚合物 AM2）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

实施例 8－给出后改性的聚合物 AM3 的聚合物（A）的后改性

将按照实施例 1 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并与 4% 马来酸酐化的聚丁二烯 Ricon® 130MA8（1.2 克 Ricon® 130MA8 /1000 克丁二烯）己烷溶液一起处理到 90℃的温度，该温度由所述聚合物溶液在反应完成时达到。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。

在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 45 的门尼粘度（聚合物 AM3）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

对比实施例 9－给出后改性的聚合物 BM1 的聚合物 B 的后改性

将按照实施例 2 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的 90℃的温度下，向该反应器中加入 1％环氧化大豆油 Epoxol® D65 在己烷混合物中的溶液。环氧化油与初始丁二烯的比是 0.2 克/1000 克丁二烯。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 46 的门尼粘度（聚合物 BM1）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

对比实施例 10－给出后改性的聚合物 BM2 的聚合物 B 的后改性

将按照实施例 2 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的 90℃的温度下，向该反应器中加入 2.5％ 环氧化聚丁二烯 Poly bd® 600E（1.1 克/1000 克聚丁二烯）1,3,5-三甲基苯溶液。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）

和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物BM2）。在表3和表4中报告了其分子特性。

对比实施例11－给出后改性的聚合物BM3的聚合物B的后改性

将按照实施例2中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入4％ 马来酸酐化聚丁二烯Ricon® 130MA8（1.3克/1000克丁二烯）在己烷混合物中的溶液。

10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15％重量和0.50％重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物BM3）。在表3和表4中报告了其分子特性。

实施例12－给出后改性的聚合物CM1的聚合物C的后改性

将按照实施例3中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入1％环氧化大豆油 Epoxol® D65(0.2克/1000克丁二烯)在己烷混合物中的溶液。10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15％重量和0.50％重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物CM1）。在表3和表4中报告了其分子特性。

实施例13－给出后改性的聚合物CM2的聚合物C的后改性

将按照实施例3中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入2.5％ 环氧化聚丁二烯 Poly bd® 600E

（0.9 克/1000 克聚丁二烯）1,3,5-三甲基苯溶液。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 46 的门尼粘度（聚合物 CM2）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

实施例 14－给出后改性的聚合物 CM3 的聚合物 C 的后改性

将按照实施例 3 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的 90℃的温度下，向该反应器中加入 4％ 马来酸酐化聚丁二烯 Ricon® 130MA8（1.2 克/1000 克丁二烯）在己烷混合物中的溶液。

10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 43 的门尼粘度（聚合物 CM3）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

实施例 15－给出后改性的聚合物 DM1 的聚合物 D 的后改性

将按照实施例 4 中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的 10 升等分试样转移到另一个 20 升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的 90℃的温度下，向该反应器中加入 1％环氧化大豆油 Epoxol® D65（0.25 克/1000 克丁二烯）在己烷混合物中的溶液。10 分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为 0.15％重量和 0.50％重量。在通过加入 105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于 44 的门尼粘度（聚合物 DM1）。在表 3 和表 4 中报告了其分子特性。

实施例 16－给出后改性的聚合物 DM2 的聚合物 D 的后改性

将按照实施例4中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入2.5% 环氧化聚丁二烯Poly bd® 600E（1克/1000克聚丁二烯）1,3,5-三甲基苯溶液。10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15%重量和0.50%重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物DM2）。在表3和表4中报告了其分子特性。

实施例17－给出后改性的聚合物DM3的聚合物D的后改性

将按照实施例4中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入4% 马来酸酐化聚丁二烯Ricon® 130MA8（1.3克/1000克丁二烯）在己烷混合物中的溶液。10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15%重量和0.50%重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物DM3）。在表3和表4中报告了其分子特性。

实施例18－给出后改性的聚合物EM1的聚合物E的后改性

将按照实施例5中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入1%环氧化大豆油Epoxol® D65(0.2克/1000克丁二烯)在己烷混合物中的溶液。10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15%重量和0.50%重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，

所述聚合物具有等于46的门尼粘度（聚合物EM1）。在表3和表4中报告了其分子特性。

实施例19－给出后改性的聚合物EM2的聚合物E的后改性

将按照实施例5中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入2.5% 环氧化聚丁二烯Poly bd® 600E（0.9克/1000克聚丁二烯）1,3,5-三甲基苯溶液。10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15%重量和0.50%重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物EM2）。在表3和表4中报告了其分子特性。

实施例20－给出后改性的聚合物EM3的聚合物E的后改性

将按照实施例5中所描述方法进行的反应完成后所得到的聚合物溶液的10升等分试样转移到另一个20升反应器中，并在所述聚合物溶液在反应完成时达到的90℃的温度下，向该反应器中加入4% 马来酸酐化聚丁二烯Ricon® 130MA8（1.2克/1000克丁二烯）在己烷混合物中的溶液。10分钟后反应完成，并且在从所述的后改性反应器中排出后，该溶液在混合器中用水处理，以破坏构成催化体系残余物的任何过量的有机金属化合物。接着加入主抗氧剂（Irganox® 565）和辅助抗氧剂（TNPP），它们的量相对于所述橡胶分别为0.15%重量和0.50%重量。在通过加入105℃的蒸汽除去溶剂，分离湿的团块，并接着在压机中完全干燥后，所述聚合物具有等于45的门尼粘度（聚合物EM3）。在表3和表4中报告了其分子特性。

表1－聚合条件

聚合物	T（℃）	时间（分）	Nd类型	Nd*	DIBAH/Nd**	DEAC/Nd***
A比较	60	90	NdV_31	2.8	8	3
B	60	60	NdV_32	2.5	3.6	2.6
C	60	60	NdV_33	2.5	3.6	2.6
D	60	60	NdL_34	2.6	3.6	2.7
E	60	60	NdL_35	2.4	3.7	2.4

*毫摩尔 Nd/1,000 克丁二烯

**摩尔/摩尔

***摩尔/摩尔

表 2 - 未改性聚丁二烯（完成阶段 a 所得到的）的特性

聚合物	M_w SEC	M_w MALLS	M_w/M_n SEC	g_M MALLS	顺式%	ML
A 比较	380,000	402,000	3.8	1	97	35
B 比较	350,000	360,000	2.6	1	96	35
C	320,000	341,000	2.2	1	94	34
D	308,000	328,000	2.2	1	95	33
E	315,000	335,000	2.2	1	96	35

5

表 3 - 后改性的聚丁二烯（完成阶段 b-c 所得到的）的特性

改性聚合物缩写	聚合物前体	偶联剂		M_w MALLS	M_w/M_n SEC	ML
		类型	数量*			
AM1 比较	A 比较	Epoxol D65	0.25	430,000	3.7	45
AM2 比较	A 比较	Poly bd 600E	1	420,000	3.7	44
AM3 比较	A 比较	Ricon 130MA8	1.2	422,000	3.7	45
BM1 比较	B 比较	Epoxol D65	0.20	385,000	2.5	46
BM2 比较	B 比较	Poly bd 600E	1.1	380,000	2.5	45
BM3 比较	B 比较	Ricon 130MA8	1.3	377,000	2.5	45
CM1	C	Epoxol D65	0.20	367,000	2.1	45
CM2	C	Poly bd 600E	0.9	360,000	2.1	46
CM3	C	Ricon 130MA8	1.2	358,000	2.1	43
DM1	D	Epoxol D65	0.25	353,000	2.1	44
DM2	D	Poly bd 600E	1	350,000	2.1	45
DM3	D	Ricon 130MA8	1.3	348,000	2.1	45
EM1	E	Epoxol D65	0.20	358,000	2.1	46
EM2	E	Poly bd 600E	0.9	355,000	2.1	45
EM3	E	Ricon 130MA8	1.2	352,000	2.1	45

*克偶联剂/1000 克丁二烯

表 4－聚合物本身和后改性的聚合物的特性

聚合物	ML	g_M	M_w/M_n	tanδ
A 比较	35	1	3.8	0.89
AM1 比较	45	0.95	3.7	0.83
AM2 比较	44	0.95	3.7	0.80
AM3 比较	45	0.95	3.7	0.82
B 比较	34	1	2.6	1.33
BM1 比较	46	0.95	2.5	0.91
BM2 比较	45	0.95	2.5	0.92
BM3 比较	45	0.95	2.5	0.91
C 比较	34	1	2.2	1.38
CM1	45	0.96	2.1	0.98
CM2	46	0.96	2.1	0.97
CM3	43	0.97	2.1	1.10
D 比较	33	1	2.2	1.46
DM1	44	0.97	2.1	1.02
DM2	45	0.97	2.1	1.05
DM3	45	0.98	2.1	1.08
E 比较	35	1	2.2	1.40
EM1	46	0.96	2.1	0.96
EM2	45	0.96	2.1	0.98
EM3	45	0.97	2.1	1.00

表 4 注：应该强调，只有后改性方法和因此引入的支化类型是相同类型的（如本例中那样），g_M值才与所述的支化度直接相关。

对表 4 的注解

tanδ的测量允许评价分子量分布和存在支链的总的影响：较低的 tanα值是具有较大弹性的聚合物的典型特征。高分子量物的贡献（见聚合物 A）导致良好的弹性，但对快速的填料掺混（润湿）是不利的。但是，减少高分子量物（见聚合物 B、C、D、E）促进了快速润湿，但不利于分散效率。代之，在本发明的聚合物中引入支链提供了弹性（减小 tanα），有助于混合物的制备过程中填料的分散。

在本发明的后改性聚合物的 M_w/M_n值为 2.0－2.3 的情况下，该窄的分散指数间隔允许 tanδ值与或大或小的支化度相关。仅在以同样方式制备的聚合物具有相同类型的支链并且仅在所述支链的数量上有差别的情况下，小于 1 的 g_M值（存在支链的直接指标）才符合这种规律。

混合物的制备

下面报告了混合物的配方，制备条件和有关特性。

作为比较，用标记为 RIF 的市售聚丁二烯制备了一种混合物，在表 5 中报告了该聚丁二烯的特性:

表 5

	M_w MALLS	M_w/M_n SEC	g_M	ML	%顺式	Irganox 1520 (%重量)
RIF	397,000	2.6	0.85	46	96	0.06

使聚合物 RIF 经历萃取（两个等分试样用甲醇萃取 40 小时），以完全除去可提取的组分，然后对其进行 X-射线荧光分析（XRF）。将所得的结果与由聚丁二烯本身即没有经历萃取的聚丁二烯的另外两个等分试样得到的结果进行比较。

对于萃取前的聚合物本身，得到下列结果（两次测定的平均值）:

元素	[毫克/公斤]	[毫摩尔/公斤]
Al	330	12.22
Nd	135	0.94
S	300	9.38
Cl	225	6.36

萃取后得到的聚合物在分析时显示下列结果:

元素	[毫克/公斤]	[毫摩尔/公斤]
Al	220	8.15
Nd	110	0.76
S	95	2.97
Cl	115	3.25

因此，甲醇萃取除去了部分含 Cl 和 S 的化合物，特别是没有键合到大分子上的那些。因为键合到大分子上而仍存在于萃取后的聚合物中的部分这些元素基本上呈归一的摩尔比，如根据存在 S_2Cl_2 加成到聚丁二烯聚合物链的 C=C 双键上而衍生的基团所预期的那样[J.R. Shelton et al, Proceeding of

International Rubber Conference, Washington, D.C. (1959)]。

在表 6 中报告了所采用的混合物配方

表 6

聚丁二烯	100phr（每百份的份数）
碳黑（N330）	50phr
MES 油	10phr
ZnO	4phr
6PPD	3phr
硬脂酸	3phr

**6PPD 指 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺，商品名 Santoflex® 13

在带有 Roller 转子，350 厘米^{3}室，30 转/分的 Brabender 密闭式混合机中制备混合物。初始温度为 50℃，混合时间为 3 分钟和 10 分钟。结合在混合机内在 3 分钟和 10 分钟的时间点上测定的门尼粘度和弹性模量 G' 结果，评价填料的分散度和分散速率：在 10 分钟时过高的Δ门尼值相应于难以加工的混合物，并且对于该混合物 10 分钟的加工时间仍然是不足的，而在 3 分钟和 10 分钟时Δ门尼的小的差别表明了更快速的混合过程。无论如何，较好的填料分散与在 10 分钟时较低的 G' 值相关。在表 7 中报告了对使用各种聚丁二烯制备的混合物进行测定的结果。

表7

聚合物	δ门尼 3分钟	δ门尼 10分钟	G' 10分钟 kPa	类别*
A比较	35	25	360	d
AM1比较	40	30	370	d
AM2比较	39	31	370	d
AM3比较	41	30	365	d
B比较	28	26	410	c
BM1比较	26	24	350	a
BM2比较	25	23	340	a
BM3比较	24	23	350	a
C比较	28	27	390	c
CM1	23	22	320	e
CM2	23	21	290	e
CM3	24	22	290	e
D比较	29	27	370	c
DM1	23	22	320	e
DM2	23	21	280	e
DM3	22	21	300	e
E比较	30	29	380	c
EM1	22	20	280	e
EM2	20	19	260	e
EM3	21	20	270	e
RIF	22	18	330	-

*按照不同的混合行为进行分类（见对该表的注解）

对表7的注解

通常，按照混合行为，可以确定出5种不同的聚合物类别:

a） 快的湿润阶段和最佳的分散;

b） 慢的湿润阶段和最佳的分散;

c） 快的湿润阶段和不令人满意的分散;

d） 慢的湿润阶段和不令人满意的分散;

e） 比类别（a）更快的湿润阶段和最佳的分散。

M_w/M_n在 2.4 和 2.7 之间的低支链含量聚合物（如聚合物 BM1、BM2、BM3）属于类别（a）。这些聚合物的特征在于 tanδ值在 1.2 和 0.9 之间，和 g_M为 0.95－0.99。

在实验部分中没有举例说明的窄分子量分布的高支链含量聚合物属于类别（b）。

M_w/M_n值小于 2.7 的窄分子量分布的线性聚合物（如表 5 中的聚合物 B、C、D 和 E）属于聚合物类别（c）。这些聚合物的特征在于 tanδ值大于 1.2，并且显而易见地 $g_M=1$。

具有宽分子量分布的线性或支化聚合物（A、AM1、AM2、AM3）属于类别（d）。这些聚合物的特征在于 tanδ值小于 0.9，和 M_w/M_n大于 2.7。

特征在于 $M_w/M_n<2.3$，$0.9<\tan\delta<1.2$，$g_M<0.99$ 的材料（聚合物 CM1、CM2、CM3、DM1、DM2、DM3 和 EM1、EM2 、EM3 ）属于类别（e）。

表 7 报告了混合 3 分钟和 10 分钟后所得到的混合物的Δ门尼测定值。

相信类别（e）是改性工业最满意的，因为它组合了短的加工周期和最佳的填料（因此增强）分散性。

混合物的硫化

将用于制备前述混合物的相同方案用作生产硫化样品的基础。将 1phr 量的硫磺（硫化剂）和 1phr 量的促进剂（TBBS，N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺）加入到在 Brabander 混合机中 3 分钟和 10 分钟后所制备的混合物中，并仍在 Brabander 混合机中再混合 3 分钟。在 150℃的温度下，在压机中硫化 40 分钟。

硫化产品的特性之间的比较报告如下，所述硫化产品使用按照前述类别分类并以从参照聚合物 RIF 开始的相同方式得到的混合物制备。具体地，所使用的聚合物是:

1. 类别 a）的 BM1、BM2、BM3

2. 类别 e）的 EM1、EM2 、EM3

3. 类别 c）的 B 和 C

4. 类别 d）的 AM1、AM2、AM3

结果报告在表 8 中。

表 8

	类别	断裂填料 10 分钟	断裂伸长 10 分钟	Tanδ 3 分钟**	Tanδ 10 分钟**
BM1	a	17.4±0.9	510	0.145	0.146
BM2	a	17.3±0.9	500	0.143	0.144
BM3	a	17.5±0.9	510	0.144	0.145
EM1	e	17.2±0.9	510	0.142	0.142
EM2	e	17.0±0.8	520	0.143	0.143
EM3	e	17.1±0.9	520	0.144	0.143
B	c	16.6±0.8	490	0.159	0.156
C	c	16.1±0.8	480	0.158	0.155
AM1	d	18.1±0.9	530	0.158	0.146
AM2	d	18.2±0.9	520	0.159	0.146
AM3	d	18.0±0.9	530	0.158	0.145
RIF	-	17.8±0.9	520	0.144	0.145

*) 按照 ASTM D412

**) 在混合机中的时间

测量从在混合机中在 3 分钟和 10 分钟的时间点所制备的混合物开始得到的硫化产品的 tanδ。这样，可以测定混合周期长度对硫化产品的最终性能的影响。

从表 8 中所报告的数据可以清楚看出，就 tanδ来说，3 分钟后聚合物 BM1、BM2、BM3 和 EM1、EM2 、EM3 和 RIF 已经达到最佳的性能，而聚合物 AM1 - AM3 相反，对它们来说 10 分钟是必要的（更慢的分散阶段）。缺乏弹性组分的线性聚合物 B 和 C 在任何情况下也不能与其他聚合物有相同的性能，甚至在混合 10 分钟后。

特别地，就掺合速率（见表 7 ）和具有最佳的填料分散性（见表 8）来说，特征在于 $M_w/M_n<2.3$ 的命名为 EM1、EM2 、EM3 的聚合物（类别 e）是最好的。与参考聚合物 RIF 形成对照，随着增加混合时间，聚合物 BM1、BM2、BM3 和 EM1、EM2 、EM3 显示出或大或小恒定的 tanδ值；这可以通过引入分支的不同技术来解释，并因此当保持抗氧化剂体系基本上等效时与材料的热-力学稳定性相关。

记录聚合物 BM1、EM1 和 RIF 在 60℃和 0.1％应变下的 tanδ对频率的曲线，所述聚合物在除前面提到的类型和量的抗氧化剂外不存在任何添加剂的情况下在 Brabender 中混合了 3 分钟。

聚合物 BM1 和 EM1（图 1a－1b）实际上是未改变的，而聚合物 RIF（图 1c）在几乎所有所研究的频率范围内显示出 tanδ值的变化：这种变化可以被归因于分子量分布和支化的变化，如在图 1 和表 9 中报告的分析数据所证实的。

在本例中，聚合物 EM1 显示出甚至高于 BM1 的稳定性。

表 9

	M_w（MALLS）	M_w/M_n（SEC）
BM1	385,000	2.5
EM1	358,000	2.1
RIF	397,000	2.6

图1a

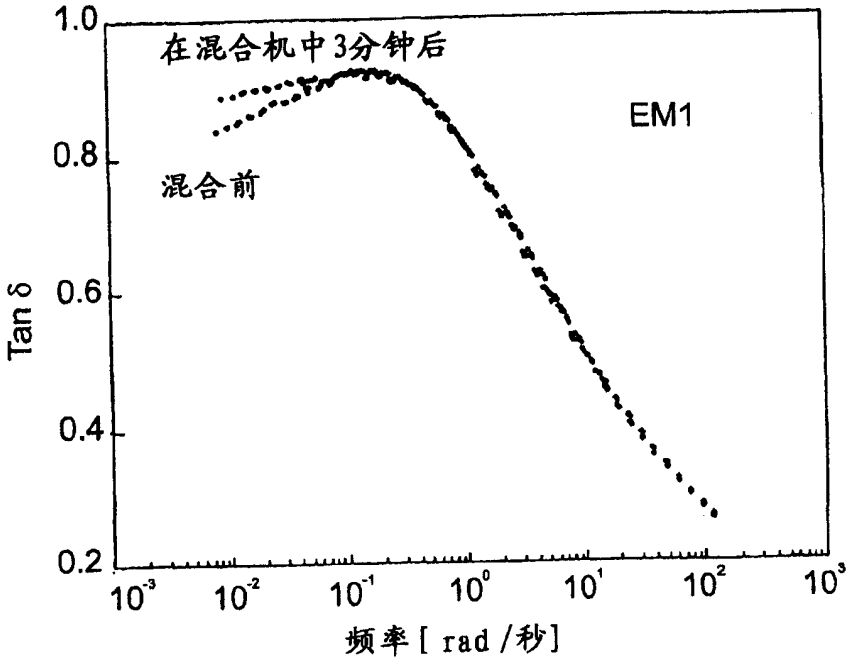

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Tan δ
在混合机中3分钟后
EM1
混合前
10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0} 10^{1} 10^{2} 10^{3}
频率 [rad /秒]

图1b

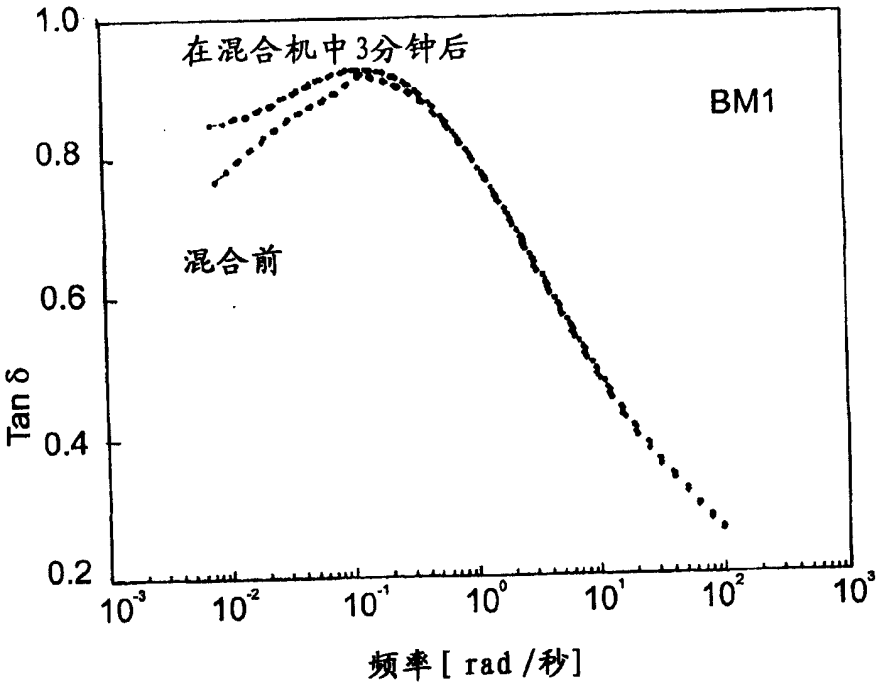
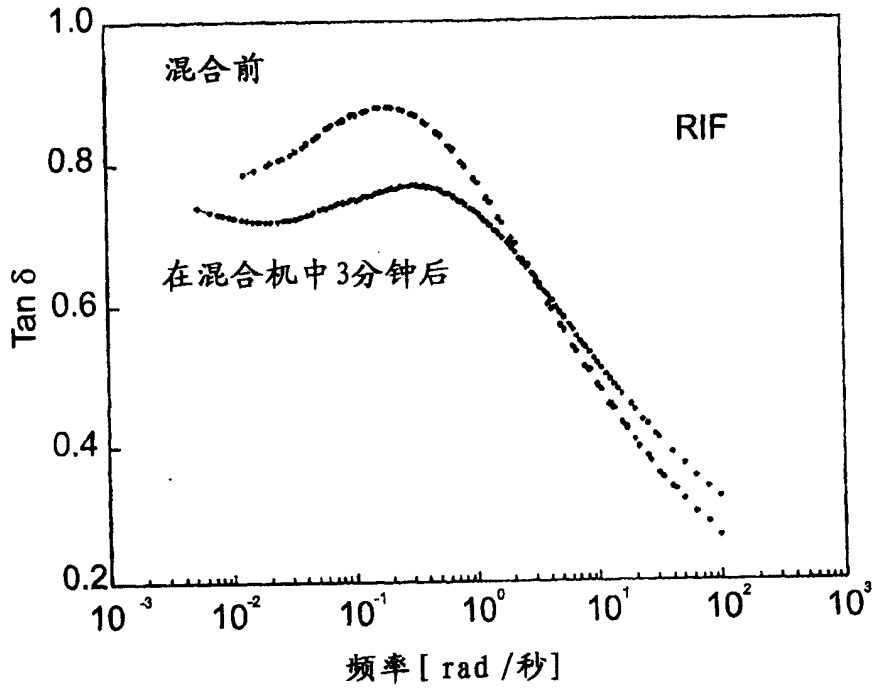

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Tan δ
在混合机中3分钟后
BM1
混合前
10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0} 10^{1} 10^{2} 10^{3}
频率 [rad /秒]

图1c


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Tan δ
混合前
RIF
在混合机中3分钟后
10 -3
10-2
10-1
100
101
102
103
频率[rad /秒]