

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 21/00
C08K 3/04
C08K 9/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98102799.7

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1217985C

[22] 申请日 1998.7.13 [21] 申请号 98102799.7
[30] 优先权
[32] 1997. 7. 11 [33] FR [31] 97/09048
[71] 专利权人 米什兰集团总公司
地址 法国克莱蒙－费朗
[72] 发明人 拉博兹·热拉尔
审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 6 页 说明书 20 页

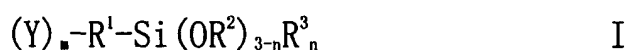
[54] 发明名称 基于表面固着二氧化硅的炭黑和烷
氧基硅烷官能化的二烯聚合物的橡
胶组合物

[57] 摘要

一种特别适用于制造降低了滚动阻力的轮胎胎面的、具有改善的滞后和物理性能的橡胶组合物，其中包含占补强填料大部分的表面固着二氧化硅的炭黑和至少一种由通式为：
 $(Y)_m - R^1 - Si(OR^2)_{3-n}R_n^3$
的官能化试剂所官能化的二烯聚合物。

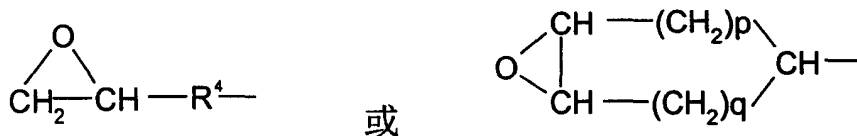
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种可硫化的橡胶组合物，其包含至少一种官能化二烯聚合物和作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑，以重量为计，每 100 份聚合物至少需要 30 份表面固着二氧化硅的炭黑，其特征在于，所述二烯聚合物为由具有通式 I 的官能化剂所官能化的二烯聚合物：



其中

Y 代表基团



R^1 代表具有 1 至 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，

R^2 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、环烷基、烷芳基或芳烷基，

R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、或烷芳基，

R^4 代表具有 1 至 6 个碳原子的烃基，而且在烃基链上可能含一个或多个氧原子，

n 为选自 0 和 1 的整数，

m 为选自 1 或 2 的整数，

p 和 q 为选自 0、1、2、3 或 4 的整数，条件是 $p+q$ 之总和为包含在 2 至 5 之间的数，

上述聚合物同时满足以下二个比例：

$$PF = \frac{N_s}{N_{px}(fn)} \geq 0.85 \quad \text{和} \quad PV = \frac{N_e}{N_{sxm}} \geq 0.90$$

其中

N_s 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的硅的摩尔数，

N_p 代表官能化前聚合物的摩尔数，

$f(n)$ 代表聚合引发剂的官能度，

N_e 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的环氧基的摩尔数，且 m 含义与上述相同。

2、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述官能化聚合物含 80% 至 100% 的官能化链。

3、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述官能化剂选自 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷和 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

4、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述官能化聚合物选自聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

5、如权利要求 4 所述的组合物，其特征在于，以 100 重量份烷氧基硅烷官能化的聚合物为基准，该组合物含有 1 至 50 重量份的至少一种选自天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的其他二烯弹性体。

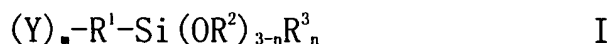
6、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，在炭黑表面上的二氧

化硅的量为 0.1 至 50 重量%。

7、如权利要求 6 所述的组合物，其特征在于，在炭黑表面上的二氧化硅的量为 0.3 至 30 重量%。

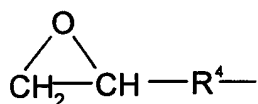
8、如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述表面固着二氧化硅的炭黑与其他补强填料混合使用。

9、一种轮胎，其包含一种硫化的橡胶组合物，所述组合物包含至少一种官能化二烯聚合物和作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑，以重量为计，每 100 份聚合物至少需要 30 份表面固着二氧化硅的炭黑，其特征在于，所述二烯聚合物为由具有通式 I 的官能化剂所官能化的二烯聚合物：

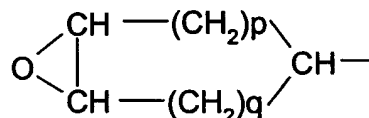


其中

Y 代表基团



或



R^1 代表具有 1 至 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，

R^2 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、环烷基、烷芳基或芳烷基，

R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、或烷芳基，

R^4 代表具有 1 至 6 个碳原子的烃基，而且在烃基链上可能含一个或多个氧原子，

n 为选自 0 和 1 的整数，

m 为选自 1 或 2 的整数，

p 和 q 为选自 0、1、2、3 或 4 的整数，条件是 $p+q$ 之总和为包含在 2 至 5 之间的数，

上述聚合物同时满足以下二个比例：

$$PF = \frac{N_s}{N_{px}(fn)} \geq 0.85 \quad \text{和} \quad PV = \frac{N_e}{N_{sxm}} \geq 0.90$$

其中

N_s 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的硅的摩尔数，

N_p 代表官能化前聚合物的摩尔数，

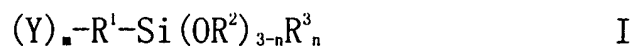
$f(n)$ 代表聚合引发剂的官能度，

N_e 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的环氧基的摩尔数，且

m 含义与上述相同。

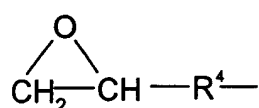
10、如权利要求 9 所述的轮胎，其特征在于，所述组合物参与构成轮胎胎面。

11、一种轮胎胎面，其包含一种硫化的橡胶组合物，所述组合物包含至少一种官能化二烯聚合物和作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑，以重量为计，每 100 份聚合物至少需要 30 份表面固着二氧化硅的炭黑，其特征在于，所述二烯聚合物为由具有通式 I 的官能化剂所官能化的二烯聚合物：

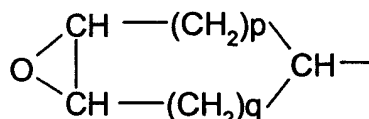


其中

Y 代表基团



或



R^1 代表具有 1 至 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，

R^2 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、环烷基、烷芳基或芳烷基，

R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、或烷芳基，

R^4 代表具有 1 至 6 个碳原子的烃基，而且在烃基链上可能含一个或多个氧原子，

n 为选自 0 和 1 的整数，

m 为选自 1 或 2 的整数，

p 和 q 为选自 0、1、2、3 或 4 的整数，条件是 $p+q$ 之总和为包含在 2 至 5 之间的数，

上述聚合物同时满足以下二个比例：

$$PF = \frac{Ns}{N_{px}(fn)} \geq 0.85 \quad \text{和} \quad PV = \frac{Ne}{Nsxm} \geq 0.90$$

其中

Ns 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的硅的摩尔数，

N_p 代表官能化前聚合物的摩尔数,

$f(n)$ 代表聚合引发剂的官能度,

N_e 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的环氧基的摩尔数, 且

m 含义与上述相同。

基于表面固着二氧化硅的炭黑和烷氧基硅烷官能化的 二烯聚合物的橡胶组合物

本发明涉及一种橡胶组合物，它特别适用于制造轮胎胎面，在硫化态时具有改善的滞后和物理性能，该组合物包含烷氧基硅烷官能化的二烯聚合物和作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑。

由于节约燃料和环境保护的必要性已成为优先考虑的问题，要求生产具有好的机械性能和尽可能最低的滞后性能的聚合物，以使它们能够以橡胶组合物的形式用于多种半成品的生产中，这些半成品进而可用于胎面的构成，例如胎面基部胶、多种类型橡胶或胎面或金属胎圈或补强帘布间的粘接胶、胎侧胶或胎面胶，使轮胎具有改善的性能，特别是降低了滚动阻力。

为达到该目的已提出许多种方案，特别是在聚合反应末期应用偶联剂、星形聚合剂或功能化剂改善二烯聚合物和共聚物的性质。从基本上说，这些方案中的绝大多数集中于使用经作为补强填料的炭黑改良的聚合物，目的在于使改良聚合物与炭黑间有好的相互作用，这是由于白色填料，特别是二氧化硅被证明是不适合的，因为这样的组合物某些性能低而且采用这些组合物的轮胎的某些性能因此也低，如低的抗磨损性能。作为示例性的现有技术的实施例，如可参考美国专利第 4,677,165 号，它描述了二苯甲酮衍生物官能化的活性聚合物的反应，使含炭黑组合物的性能得以改善。以同样的目的，美国专利第 4,647,625 号中描述了通过活性聚合物与 N-甲基吡咯烷的反应对聚合物的官能化。欧洲专利

申请第 EP-A-0 590 491 和 EP-A-0 593 049 号中描述了含胺基的聚合物，使得聚合物与炭黑间有更好的相互作用。

已有少数方案涉及使用二氧化硅作为用于生产轮胎胎面的组合物中的补强填料。因此，欧洲专利申请第 EP-A-0 299 074 和 EP-A-0 477 066 号中描述了包含烷氧基硅烷基的官能化聚合物。在现有技术中仅有这些官能化聚合物被描述成可有效地降低滞后性能并改善抗磨损性能；但是，这些聚合物性能仍保留在不适于用在制造轮胎胎面组合物的水平上。此外，这些聚合物的配方还存在一些问题，因为在除去聚合反应溶剂时会出现宏观结构，这导致有潜在重要性的性质严重受损。并且他们的出现还不能被很好地控制。

此外，在这类官能化反应中经常可观察到偶联反应，为使其最小化通常需要过量的烷氧基硅烷和/或强烈搅拌。

含二氧化硅组合物的重要性最近已被欧洲专利申请第 EP-A-0 501 277 号的公布所证明，该专利公开了一种由热处理共轭二烯共聚物和乙烯芳族化合物并用有特别高分散性的沉淀二氧化硅得到的、可用硫磺化的橡胶组合物。这种代表几种相互矛盾性能间极好地协调的组合物可用于制造具有填充有特殊二氧化硅的胎面的轮胎。

但是在基于二氧化硅的组合物中，需要使用相对大量的连接剂以确保所述组合物保持好的机械强度。这些材料有很低的导电性，但在某些特殊环境下并不总能使累积静电荷有效接地，使得需采用较复杂的轮胎制造方法，如美国专利第 5, 518, 055 号、欧洲专利申请第 EP-A-0 705 722 或 EP-A-0718 126 号中的古老的方案，他们描述了采用导电性橡胶条横穿轮胎胎面的方法；或在欧洲专利申请第 EP-A-0 556 890 号中向构成轮胎胎面的橡胶组合中添加特殊导电性橡胶的方法。

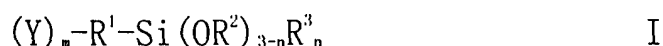
最近专利申请 WO 96/37547 和 EP-A-0 711 805 已描述了采用表面固

着二氧化硅的炭黑作为补强填料的橡胶组合物，其基料为官能化或非官能化二烯聚合物和硅烷涂布剂和偶联剂。这些组合物似乎比含炭黑作为补强剂的组合物有改善的滞后性能。但是硅烷涂布剂和偶联剂必须总相对大量地使用。

此外，欧洲专利申请第 EP-A-0 711 805 号公开了一种与采用低分散二氧化硅作为补强填料的组合物对比具有改善的滞后性质的组合物，它包含一种已知可与炭黑一起改善滞后性能的官能化聚合物、偶联剂和作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑；但是该专利公布中并未给出任何其它性能，特别是物理性质的改变的数据。

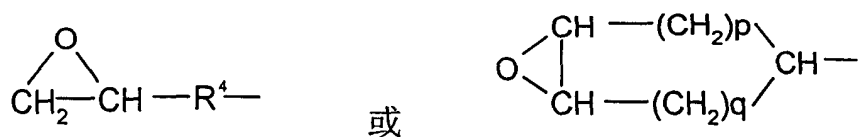
令人吃惊的是，已发现与基于非官能或官能二烯聚合物和炭黑的组合物相比，包含作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑、和某些烷氧基硅烷官能化的聚合物的硫化组合物具有改善的橡胶性能，特别是滞后和物理性能，一些性能与基料为含连接剂和作为补强填料的二氧化硅的官能化或非官能化二烯聚合物的组合物的性能水平相当，而且与后述组合物相比其导电性明显增加。

本发明涉及可硫化的橡胶组合物，其包含至少一种官能化二烯聚合物、作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑、以及其它此类组合物常用的组分，其特征在于，所述二烯聚合物为由具有通式 I 的官能化剂所官能化的二烯聚合物：



其中

Y 代表基团



R^1 代表具有 1 至 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，

R^2 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、环烷基、烷芳基或芳烷基，

R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基、芳基、或烷芳基，

R^4 代表具有 1 至 6 个碳原子的烃基，而且在烃基链上可能含一个或多个氧原子；

n 为选自 0 和 1 的整数，

m 为选自 1 或 2 的整数，

p 和 q 为选自 0, 1, 2, 3 或 4 的整数，条件是 $p + q$ 之总和为包含在 2 至 5 之间的数。

术语“官能化二烯聚合物”被理解为指全部或基本上被通式 I 化合物所官能化的所有聚合物，同时满足以下二个比例：

$$\text{PF} = \frac{\text{Ns}}{\text{Npx}(\text{fn})} \geq 0.85 \quad \text{和} \quad \text{PV} = \frac{\text{Ne}}{\text{Nsxm}} \geq 0.90$$

其中

Ns 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的硅的摩尔数，

Np 代表官能化前聚合物的摩尔数，

$f(n)$ 代表聚合引发剂的官能度，

Ne 代表连于官能化聚合物的聚合物链一个末端上的环氧基的摩尔数，且

m 含义与上述相同。

处于官能化聚合物中的硅的摩尔数和环氧基的摩尔数可借助本领域

技术人员所熟知的方法测定，例如核磁共振（NMR）、比色法等。

数 N_p 由聚合物的分子量比上聚合物的数均分子量而得，后者用渗透压测定法或张力测定法测得。

适用的通式 I 试剂有，并优选的 2-缩水甘油基氧乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷(GPTSI)、3-缩水甘油基氧丙基三乙氧基硅烷、和 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷（ECETSI）。

适用于本发明组合物中的二烯聚合物被理解为任何聚合含有 4 至 12 个碳原子共轭二烯单体而成的均聚物，或任何一种或多种共轭二烯间或与一种或多种含 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而得的共聚物。适用的共轭二烯有，特别地，丁二烯-1,3、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C₁至 C₅-烷基)-1,3-丁二烯如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯等。

适用的乙烯基芳族化合物有，特别地，苯乙烯，邻、间和对甲基苯乙烯，商品混合物“乙烯基甲苯”，对-特丁基苯乙烯，甲氧基苯乙烯，乙烯基-2,4,6-三甲苯，二乙烯基苯，乙烯基萘等。

共聚物中可含 99 重量%至此 20 重量%之间的二烯单元和 1 重量%至 80 重量%的乙烯基芳族化合物单元。

官能化二烯聚合物可具有任何微观结构，它是所采用聚合条件的函数。聚合物可为嵌段聚合物、无规聚合物、序列聚合物、微序列聚合物等，并且是在悬浮体系或溶液中制备的。对于阴离子聚合来说，聚合物的微观结构可通过一种修饰和 / 或随机试剂的存在与否和所用修饰和 / 或随机试剂的量来确定。

优选适用的为聚丁二烯，特别是那些 1,2-单元含量在 4%至 80%之间的，聚苯乙烯，丁二烯-苯乙烯共聚物，特别是那些苯乙烯含量在 4

至 50wt%、更优选为 20wt%至 40wt%，丁二烯部分 1,2-键含量在 4%至 65%之间，反-1,4-键含量在 30%至 80%的，丁二烯-异戊二烯共聚物，特别是那些异戊二烯含量在 5 至 90wt%之间且玻璃转化温度(T_g)为 -40℃至-80℃的，异戊二烯-苯乙烯共聚物，特别是那些苯乙烯含量在 5 至 50wt%之间且 T_g 为-25℃至-50℃的。适用的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物为那些苯乙烯含量为 5 至 50wt%、更优选为 10 至 40wt%之间，异戊二烯含量为 15 至 60wt%、更优选为 20 至 40wt%，丁二烯含量为 5 至 50wt%、更优选为 20 至 40wt%，丁二烯部分的 1,2-单元含量为 4%至 85%，丁二烯部分的反-1,4-单元含量为 6%至 80%，异戊二烯部分的 1,2-加 3,4-单元含量为 5%至 70%，异戊二烯部分的反-1,4-单元含量为 10%至 50%，更普遍地，为任何 T_g 在-20℃至-70℃间的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

对于聚合引发剂，任何已知的阴离子或非离子，单或多官能团的引发剂均可使用。但优选采用含碱金属如锂或碱土金属如钡的引发剂。适用的有机锂引发剂特别为那些含一个或多个碳-锂键的。代表性化合物为脂肪有机锂化合物如乙基锂、正丁基锂(n -BuLi)、异丁基锂、多亚甲基二锂如 1,4-二锂丁烷等。如在法国专利第 2 250 744 号中所描述的锂酰胺也为优选引发剂。代表性含钡的化合物为那些如在法国专利申请第 A-2 302 311 和 A-2 273 822 号中，和在法国专利申请第 A-2 338 953 和 A-2 340 958 号的证书中的，其内容在此被引用。

此类烷氧基硅烷官能化的聚合物的制备方法在欧洲专利申请 EP-A-0 692 493 中被详细说明，其内容在此被引用。

如在欧洲专利申请 EP-A-0 692 493 中所声明的那样，与含二氧化硅和炭黑作为补强填料的组合物中的二氧化硅相比，按此方式制得的烷氧基硅烷官能化的二烯聚合物被证明在赋予改善的性能方面特别有意义。

与含炭黑作补强填料的组合物相比，和与含高分散二氧化硅——本领域技术人员不会忽视的事实是该类二氧化硅使得各性能相互协调，由它所获得的性能要比非分散二氧化硅更为重要——作补强填料的组合物相比，令人吃惊地，已发现同样的烷氧基硅烷官能化的聚合物可使含表面固着二氧化硅的炭黑的组合物的滞后和物理性能改善。此外，对于使用这些烷氧基硅烷官能化的聚合物和表面固着二氧化硅的炭黑的组合物，已发现甚至在不加偶联剂时也能改善其性能。

上述表面固着二氧化硅的炭黑可与其它补强填料如炭黑或白色填料，特别是二氧化硅、氧化铝、高岭土和白垩混合使用。按本领域技术人员所期望的组合物性能协调，这些填料的相对比例可作调整。

以重量为计，每 100 份聚合物至少需要 30 份表面固着二氧化硅的炭黑。

以重量为计，在炭黑表面上的二氧化硅的比例为 0.1 至 50%，优选为 0.3 至 30%。

可用不同的方法制备表面固着有二氧化硅的炭黑。例如在欧洲专利 EP-A-0 711 805、日本专利第 63-63755 号中描述的制备方法，或 CABOT 公司售卖的 ECOBLACK CRX2000 的制备方法，以及在专利申请公布 WO 96/37547 中描述的方法。

适用于本发明的二氧化硅的例子为本领域技术人员已知的全部沉淀和煅制二氧化硅，特别是高分散性二氧化硅。术语“高分散性二氧化硅”被理解成任何可高度解聚集并分散到聚合物模制品中的二氧化硅，使用电子显微镜或光学显微镜在薄层上可观测到。如在欧洲专利申请第 EP-A-0 520 860 号中，其内容在此被引用或在期刊 Rubber World, June 1994, 20-24 页中发行的、题目为“Dispersibility Measurement of Prec. Silicas”的文章中所描述的，超声解聚集，然后通过粒度仪衍射测定二

氧化硅的粒度,确定颗粒的中值粒径(D50)和解聚集后的解聚集因子(Fd)的试验也可评价二氧化硅的可分散性。

作为此类二氧化硅的非限定性的例子,可提到的二氧化硅有 AKZO 公司的 Perkasil KS 430, Rhone-Poulenc 的 Zeosil 1165 MP, 120MP 和 85MP, PPG 公司的 HI-Sil 2000, Huber 公司的 Zeopol 8741 或 8745, 和在欧洲专利申请第 EP-A-0 735 088 号中描述的“掺杂”氧化铝的二氧化硅。

适用的炭黑为所有可买到的或在轮胎,特别是在轮胎胎面中惯常使用的炭黑。作为此类炭黑的非限定性的例子,可提到的有炭黑 N234、N239、N326、N375 等。

在本发明的组合物中,烷氧基硅烷官能化的二烯聚合物可单独使用或与任何其它常用在轮胎中的弹性体如天然橡胶或者与天然橡胶和合成弹性体的混合物,或者与另一偶联的或星形聚合的或者甚至是采用除通式 I 烷氧基硅烷基以外的官能团部分或全部官能化的二烯聚合物混合使用。很明显,在本发明组合物中的常规弹性体越多,其性能被改善的程度也越少。这就是为什么以重量为计,每 100 份烷氧基硅烷官能化的聚合物加 1 至 50 份常规弹性体的原因。

除一种或多种二烯聚合物和表面固着二氧化硅的炭黑以外,本发明的组合物中包含所有或一些常规用于橡胶混合体中的其它组分或添加剂,如增塑剂、颜料、抗氧剂、抗臭氧剂、基于硫磺和/或过氧化物和/或二马来酰亚胺的硫化体系、硫化促进剂、增量油、或连接弹性体和/或二氧化硅的试剂和/或涂布剂如烷氧基硅烷、多元醇、胺等。

本发明也涉及轮胎胎面和降低了滚动阻力的轮胎的胎面。

以下以并不是用于界定本发明范围的实施例对本发明作说明。

在实施例中,按以下内容评价组合物的性能:

—Mooney 粘度 $ML_{1+1}(100^{\circ}\text{C})$ ，按 ASTM Standard D-1646 中的方法测量，表格中以“Mooney”表示。

—在 300% (EM300)、100% (EM100) 和 10% (EM10) 时的伸长模量：按 ISO37 中的方法测定。

—Scott 断裂指数，在 20°C 下测定(断裂时的力以 MPa 为单位，用 Fr 表示，断裂时的伸长度为 % 为单位，用 Er 表示。)

—滞后损失，在 60°C 下测定，单位为 %。滞后损失测量时形变为 35 %。

—Shore A 硬度：按 DIN53505 中的方法测定。

—剪切时的动力学性质，在 10 至 23°C 以形变为函数进行测定，

—以 MPa 为单位的非线性 ΔG 为 0.15% 和 50% 峰值形变之间的剪切模量差。

—依据 ASTM D-2231-71 (1977 年重新批准) 中的方法，滞后性质被表示为 23°C 下，约 7% 形变时峰值 G'' 和峰值 $\tan \delta$ 的测量值，分别表示为 $G''_{\max 23^{\circ}\text{C}}$ 和 $\tan \delta_{\max 23^{\circ}\text{C}}$ 。

—按照 ASTM D-257 中的方法测量体积电阻率 (ρ_v)，单位为 ohm. cm，其数值在 10^5 至 $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 之间。此处将其表示成以底数为 10 的 log 值，即 log 电阻率。

实施例 1

本实施例的目的是对基料为烷氧基硅烷官能化的聚合物的组合物及其它两个以相同聚合物为基料，但其中一个未官能化而另一个用现有技术已知的官能化剂官能化的组合物作性能比较，这三个组合物均包含作为补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑。

在本实施例的所有实验中，二烯聚合物为一种丁二烯-苯乙烯共聚

物，其中含 40% 的 1,2-丁二烯键，25% 苯乙烯，玻璃转化温度 T_g 为 -38°C ，Mooney 粘度为 60。

三个组合物中采用的丁二烯-苯乙烯共聚物

—对于实验 A，为本发明的烷氧基硅烷官能化的共聚物 (SBR-A)，为此该共聚物采用由缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷 (GPTSI) 组成的官能化试剂进行官能化；

—对于实验 B，为已知可与炭黑一起构成具有很好滞后性能组合物的共聚物 (SBR-B)，它被二二乙氨基二苯甲酮 (DEAB) 所官能化；

—对于实验 C，为一种由甲醇终止的非官能化共聚物 (SBR-C)。

这些 SBR 以连续法在作为聚合溶剂的甲苯中被合成，以丁基锂为引发剂。因此，对于所有的实验，共聚物在一个装有涡轮式搅拌器、且有效容积为 32 升的反应器中制备，向反应器中连续加入比例为 100:10:4.3:0.3 的甲苯、丁二烯、苯乙烯和 THF，每 100 克单体加入含活性 $n\text{-BuLi}$ 为 500 微摩尔的溶液。计算不同溶液的流速使得在剧烈搅拌下其平均滞留时间为 45 分钟。温度恒定控制为 60°C 。在反应器的出口处测试转化率为 88%，其 SBR 含 25% 未结合的苯乙烯（以质量计）和，占丁二烯部分 40% 的 1,2-键。

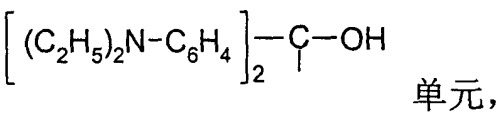
为制得 SBR-A，在含 26 个单元、体积为 250ml 的常规静态混合器 (SM) 的入口处或在安装有转速调为 2500rpm 的搅拌器，体积为 250ml 的动态混合器 (DM) 的入口处将官能化试剂缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷 (GPTSI) 加到活性聚合物中。按 GPTSI/活性 $n\text{-BuLi}$ 为 2 的比例添加 GPTSI。官能化反应在 60°C 下进行。

SBR-B 合成的简要过程是用二二乙氨基二苯甲酮 (DEAB) 替代 GPTSI，以 DEAB/活性 $n\text{-BuLi}$ 为 1.5 的比例添加。为得到 SBR-C，DEAB 由甲醇所替代， $\text{MeOH}/$ 活性 $n\text{-BuLi}$ 为 1.5。

在以上三个聚合物体系中，5 分钟后每 100 份弹性体中加入 0.8 份 2, 2’ -亚甲基-二(4-甲基-6-特丁基酚)和 0.2 份 N-(1, 3-二甲基丁基)-N’ -苯基-对苯二胺作为抗氧剂。用蒸汽蒸馏蒸去溶剂接着在一筒形工具中于 100℃将聚合物干燥 10 分钟的常规回收操作回收聚合物。

按欧洲专利申请第 EP-A-0 692 493 号中所描述的那样用质子 NMR 测定环氧基和硅原子的比例。通过测量可确定每公斤官能化聚合物 SBR-A 中含 5.3 毫摩尔 SiCH₂单元和 4.9mmol 环氧单元。渗透压法测量聚合物分子量为 170, 000g/mole。通过这些值可计算出比率 PF 和 PV，其中 PF=0.90，而 PV=0.92。

对于官能化聚合物 SBR-B，通过质子 NMR 测定每公斤聚合物中含 4.7 毫摩尔



相应官能化度为 83%，分子量为 175, 000g/mole。

通过三个共聚物 SBR-A、B 和 C，以本质上为已知的方法制得三个用表面固着二氧化硅的炭黑补强的橡胶组合物 A1、B1 和 C1，其配方如下，所有成份均以重量为计：

弹性体：	100
二氧化硅处理的炭黑(*)：	60
芳族油：	25
连接剂(**)：	1.8
氧化锌：	2.5
硬脂酸：	1.5

抗氧剂(a):	1.9
石蜡(b):	1.5
硫磺:	1.1
亚磺酰胺(C):	2
二苯基胍:	0.42

(*) 该表面固着二氧化硅的炭黑为从 CABOT 公司以商品名 NOIR ECOBLACK CRX2000 购得的炭黑 (%Si: 无 HF 处理 2.74, HD 处理后 0.33%; 比表面积(N₂): 无 HF 处理 138.9 m²/g, HF 处理后 179.6 m²/g。)

(**) 从 Degussa 公司以商品名 SI69 购得的多硫化有机硅烷。

(a): 抗氧剂: N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺。

(b): 石蜡: 大结晶和微晶蜡的混合物。

(c): 亚磺酰胺: N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺。

上述三个共聚物用于按本专利申请所引用的欧洲专利申请第 EP-A-0 501 227 号中所描述的方法所制备的组合物中, 要特别指明的是当在一个筒形工具于 30℃ 下引入硫化体系时, 要进行一个包括二个阶段的热机操作, 其中各持续 5 分钟和 4 分钟, 平均搅拌速度为 45 rpm, 直到获得一相同最大滴落温度 160℃。

在 150℃ 下硫化 50 分钟。对比非硫化和硫化态三个组合物的性能。

结果列于表 1 中。

表 1

组合物	A1	B1	C1
终止剂	GPTSI	DEAB	MeOH
非硫化态的性质:			
ML ₁₊₄ (100°)	100	87.5	75.5
硫化态的性质:			
log 电阻率	8.38	8.14	7.98
shore	59.5	58.8	59.7
EM10	4.21	4.15	4.14
EM100	1.73	1.56	1.56
EM300	2.72	2.32	2.32
EM300/EM100	1.57	1.49	1.49
Scott 20°C Fr	20.6	23.7	21.2
20°C Ar %	485	585	530
PH 60°C	23.4	24.4	26.1
以形变为函数的动力学性质			
$\Delta G_{at 23^{\circ}C}$	1.43	2.29	2.60
$G''_{max 23^{\circ}C}$	0.45	0.70	0.83
$\tan \delta_{max 23^{\circ}C}$	0.25	0.29	0.33

要注意的是对于硫化态的性质, 基于(GPTSI 官能化)的组合物 A1 在低($G''_{max 23^{\circ}C}$; $\tan \delta_{23^{\circ}C}$)和高(PH 60°C)形变时, 比含 SBR-C (由甲醇终止)的组合物 C1 有明显更好的滞后性能, 而且也比组合物 B1 (DEAB 官能化

SBR-B) 的好, 同时丝毫不损害其它性质。

实施例 2

本实施例的目的是一方面将组合物 B2, 其中包含用 DEAB 官能化的 SBR-B 和含炭黑的填料, 另一方面将组合物 C2, 其中包含 SBR-C、含二氧化硅的填料和硅烷偶联剂, 与本发明的橡胶组合物 A1 (含 GPTSI 官能化的聚合物和表面固着二氧化硅的炭黑) 作比较。后两个组合物, B2 和 C2, 已知可与炭黑和二氧化硅一起给出好的滞后性能。

制备方法与实施例 1 中组合物 C1 的一样。

组合物的配方如下:

组合物 B2

弹性体: 100

炭黑 N234: 60

芳族油: 25

氧化锌: 3

硬脂酸: 2

抗氧剂(a): 1.9

石蜡(b): 1.5

硫磺: 1.2

亚磺酰胺(c): 1.2

组合物 C2

弹性体: 100

二氧化硅(*): 60

芳族油: 25

连接剂(**): 4.8

氧化锌: 2.5

硬脂酸: 1.5

抗氧剂(a): 1.9

石蜡(b): 1.5

硫磺: 1.1

亚磺酰胺(c): 2

二苯基胍: 1.5

(*) 二氧化硅: ZEOSIL 1165, 购自 Rhone-Poulenc

(**)多硫化有机硅烷，由 Degussa 公司以商品名 SI69 出售。

结果列于表 2。

表 2

组合物	A1	B2	C2
终止剂	GPTSI	DEAB	MeOH
填料	二氧化硅	炭黑	二氧化硅
	处理的炭黑		
非硫化态的性质:			
ML ₁₊₄ (100°)	100	90	68.5
硫化态的性质:			
log 电阻率	8.38	5.3	>10
shore	59.5	60	58.4
EM10	4.21	4.44	4.16
EM100	1.73	1.51	1.37
EM300	2.72	2.02	1.53
EM300/EM100	1.57	1.34	1.12
Scott 20°C Fr	20.6	22.7	23.0
20°C Ar%	485	650	705
pH 60°C	23.4	30	26.1
以形变为函数的动力学性质			
$\Delta G_{at 23^\circ C}$	1.43	4.84	1.88
$G''_{m8 \times 23^\circ C}$	0.45	1.25	0.58
$\tan \delta_{m8 \times 23^\circ C}$	0.25	0.36	0.25

要注意的是与基于炭黑的组合物 B2 相比,含炭黑 ECOBLACK CRX2000 的组合物 A1 (含 GPTSI 官能化的 SBR-A) 显示 30%数量级的很强的滞后性能下降,其它性能则完全不受损害。

此外,要注意的是甚至与基料为二氧化硅的、具有大大降低导电性的组合物 C2 相比,组合物 A1 也有改善的滞后性能。

实施例 3

本实施例中对比三个组合物 A3、C3 和 B3,基料分别为 SBR-A (由 GPTSI 官能化)、SBR-C (由 MeOH 终止的)和 SBR-B (由 DEAB 官能化),不含连接剂但含有作补强填料的表面固着二氧化硅的炭黑。

组合物 A3、C3 和 B3 按实施例 1 的方法制备,他们的配方如下:

弹性体:	100
二氧化硅处理的炭黑(*):	60
芳族油:	25
连接剂:	0
氧化锌:	2.5
硬脂酸:	1.5
抗氧剂(a):	1.9
石蜡(b):	1.5
硫磺:	1.1
亚磺酰胺(c):	2
二苯基胍:	0.42

(*) 该表面固着二氧化硅的炭黑为从 CABOT 公司以商品名 NOIR ECOBLACK

CRX2000 购得的炭黑（%Si：无 HF 处理 2.74，HD 处理后 0.33%；比表面积(N₂)：无 HF 处理 138.9m²/g，HF 处理后 179.6 m²/g。）

结果列于表 3。

表 3

组合物	A3	B3	C3
终止剂	GPTSI	DEAB	MeOH
非硫化态的性质：			
ML ₁₊₄ (100°)	103	91.5	76.5
硫化态的性质：			
log 电阻率	7.61	7.09	6.79
shore	55.3	57.3	58.1
EM10	3.66	4.13	4.35
EM100	1.33	1.32	1.30
EM300	1.88	1.65	1.60
EM300/EM100	1.41	1.25	1.24
Scott 20°C Fr	21.8	21.9	20.8
20°C Ar%	620	670	685
pH 60°C	27.2	28.8	33.4
以形变为函数的动力学性质			
$\Delta G_{at23^{\circ}C}$	1.49	3.03	3.83
$G''_{max23^{\circ}C}$	0.54	0.78	0.97
$\tan \delta_{max23^{\circ}C}$	0.26	0.38	0.38

要注意的是甚至不使用连接剂，与其它两个含表面固着二氧化硅的

炭黑作补强填料的组合物相比，采用(GPTSI-官能化)SBR-A的组合物A3在低($G'_{\max 23^{\circ}\text{C}}$; $\tan \delta_{\max 23^{\circ}\text{C}}$)和高(pH 60 $^{\circ}\text{C}$)形变时其滞后性能水平也是非常低的，同时其它性能丝毫不受损害。

此外，与实施例2中的组合物B2和C2相比，其中基料为相同聚合物但含涂布剂和连接剂，要注意分别基于SBR-B和SBR-C的组合物滞后性能稍稍下降，而与之相反，组合物A3的滞后性能与含连接剂的组合物A1相近。

应强调的是与组合物A1相比，组合物A3机械内聚力(MA300，断裂时的力和伸长度)的其它性质不被降低，而且导电性也不下降。

实施例4

本实施例的目的是将本发明的组合物A1与基于商品SBR的组合物D1和E1作比较。

以下列商品SBRs为基料，分别制备组合物D1和E1：

—T0589，由JAPAN SYNTHETIC RUBBER公司制造，它是一种作特殊修饰以与二氧化硅反应的聚合物，它具有以下特征： $T_g=-32^{\circ}\text{C}$ ，%1,2=41%，%sty=33%， $ML_{1+4}(100^{\circ})=45$ 。

—NS116，由NIPPON ZEON公司制造，它是一种作特殊修饰以与炭黑反应的聚合物，它具有以下特征： $T_g=-25^{\circ}\text{C}$ ，%1,2=60%，%sty=21%， $ML_{1+4}(100^{\circ})=50$ 。

这三个组合物A1、D1和E1具有与实施例1中规定的基于表面固着二氧化硅的炭黑(ECOBLACK CRX2000)的组合物相同的配方，制备这些组合物的方法也与实施例1中组合物A1所采取的一样。

结果列于表4中。

表 4

组合物	A1	D1	E1
终止剂	SBR—A	T0589	NS116
非硫化态的性质:			
ML ₁₊₄ (100°)	100	56	48
硫化态的性质:			
log 电阻率	8.38	7.84	7.48
shore	59.5	58.6	59.8
EM10	4.21	4.39	4.47
EM100	1.73	1.72	1.70
EM300	2.72	2.60	2.49
EM300/EM100	1.57	1.51	1.46
Scott 20℃Fr	20.6	23.3	20.8
20℃Ar%	485	535	515
pH 60℃	23.4	29.0	29.1
以形变为函数的动力学性质			
$\Delta G_{at23^\circ C}$	1.43	2.47	2.60
$G''_{max23^\circ C}$	0.45	0.0951	0.977
$\tan \delta_{max23^\circ C}$	0.25	0.341	0.364

根据硫化态的性质，要注意的是与两个组合物 D1 和 E1 相比，本发明基于 SBR-A 的组合物 A1 可获得非常低的滞后性能和非常高的补强特性。

因此可看出在应用于基于二氧化硅处理的炭黑（如 ECOBLACK

CRX2000) 的组合物中时, 仅采用任何适于炭黑的官能化聚合物不可能使滞后和物理性能得以改善, 同样仅采用经特殊官能化适用于二氧化硅的聚合物也不能使基于二氧化硅处理的炭黑作为补强填料的组合物的性能得以改善。