(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115348982 B
(45)授权公告日 2025.05.30

(21)申请号 202180024550.5
(22)申请日 2021.03.22
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115348982 A
(43)申请公布日 2022.11.15
(30)优先权数据
2020-056389 2020.03.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/011780 2021.03.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/193563 JA 2021.09.30
(73)专利权人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 森秀晴 西野涉 熊谷雄志 斋藤丰 小林直纪
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C08F 293/00(2006.01)
C08L 53/02(2006.01)
(56)对比文件
CN 110167982 A,2019.08.23
US 4234704 A,1980.11.18
US 4443582 A,1984.04.17
审查员 陈琳

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

氯丁二烯系嵌段共聚物、乳胶、乳胶组合物和橡胶组合物

(57)摘要

本发明提供即使不使用硫化剂和硫化促进剂也可获得拉伸特性优异且柔软性良好也良好的产品的氯丁二烯系嵌段共聚物、乳胶、乳胶组合物以及橡胶组合物。一种氯丁二烯系嵌段共聚物,其含有来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A)5～30质量%;以及具有氯丁二烯单体单元和多官能性单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)70～95质量%。

CN 115348982 B

1.一种氯丁二烯系嵌段共聚物,其含有:

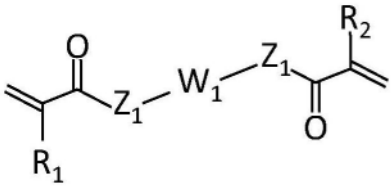
来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A)5～10质量%;以及具有氯丁二烯单体单元和多官能性单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)85～95质量%,

所述聚合物嵌段(A)的数均分子量为10,000以上,

所述聚合物嵌段(A)的分子量分布为2.0以下,

所述氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中的多官能性单体单元的含量为0.05～10.00质量%,

所述多官能性单体为化学式(1)表示的单体或芳香族多烯单体,



(1)

化学式(1)中,R_1和R_2各自独立地表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者,W_1表示饱和或不饱和的烃基、含杂原子的饱和或不饱和的烃基中的任一者,Z_1表示氧、硫或-NR_0-表示的结构,R_0表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。

2.根据权利要求1所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,

将含有所述氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物的成型体在130℃热处理30分钟后,依据JIS K 6251测得的断裂拉伸强度为17MPa以上。

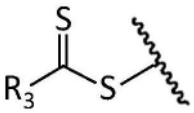
3.根据权利要求1或2所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,

所述聚合物嵌段(A)为由芳香族乙烯基单体单元构成的聚合物嵌段。

4.根据权利要求1或2所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,所述W_1表示饱和或不饱和的环状烃基、含杂原子的饱和或不饱和的环状烃基中的任一者。

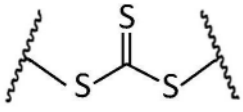
5.根据权利要求1或2所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其具有化学式(2)或化学式(3)表示的结构的官能团,

【化2】



(2)

【化3】



(3)

化学式(2)中,R_3表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。

6.一种乳胶,其含有权利要求1至5中任一项所述的氯丁二烯系嵌段共聚物。

7.一种乳胶组合物,其含有权利要求6所述的乳胶100质量份和抗老化剂0.5～5.0质量份。

8.一种橡胶组合物,其含有权利要求1至5中任一项所述的氯丁二烯系嵌段共聚物。

9.一种橡胶组合物,其由权利要求6所述的乳胶构成。

10.一种橡胶组合物,其由权利要求7所述的乳胶组合物构成。

氯丁二烯系嵌段共聚物、乳胶、乳胶组合物和橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及氯丁二烯系嵌段共聚物、乳胶、乳胶组合物和橡胶组合物。

背景技术

[0002] 目前已提出多种与氯丁二烯系嵌段共聚物相关的技术,例如已知有使用含偶氮基的聚苯乙烯作为引发剂将氯丁二烯聚合得到的共聚物(例如参照专利文献1);将经二硫代氨基甲酸酯化的聚氯丁二烯与芳香族乙烯基单体聚合得到的共聚物(例如参照专利文献2);将氯丁二烯系聚合物与亲水性寡聚物或亲水性聚合物连接而成的共聚物(例如参照专利文献3);具有芳香族乙烯基化合物聚合物的嵌段和氯丁二烯聚合物的嵌段且确定了整体数均分子量和氯丁二烯聚合物的嵌段的数均分子量的共聚物(例如参照专利文献4);具有丙烯酸酯聚合物的嵌段和氯丁二烯聚合物的嵌段的共聚物(例如参照专利文献5)。

[0003] 另外作为不进行硫化而使分子间发生化学键合的方法,已知有专利文献6中记载的技术。

[0004] 【现有技术文献】

[0005] 【专利文献】

[0006] 专利文献1:日本特开平3-207710号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平3-212414号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2007-297502号公报

[0009] 专利文献4:国际公开第2018/181801号

[0010] 专利文献5:国际公开第2019/026914号

[0011] 专利文献6:日本特开2014-221901号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 以往,为了获得所需机械强度,聚氯丁二烯系橡胶组合物中不可避免地要使用到硫、氧化锌、氧化镁等硫化剂;以及秋兰姆系、二硫代氨基甲酸酯系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等硫化促进剂。硫化促进剂是引发皮肤炎等皮肤疾病的IV型过敏原物质,因此减少或不使用硫化促进剂成为了重要课题。另外,不使用硫化促进剂不仅能够减少过敏,还能够降低成本,因此期望能开发出在不使用硫化促进剂的情况下表现出足够机械强度的橡胶组合物。

[0014] 因此,本发明的课题在于提供即使不使用硫化剂和硫化促进剂,也可得到拉伸特性优异且柔软性也良好的产品的氯丁二烯系嵌段共聚物、乳胶、乳胶组合物以及橡胶组合物。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明要旨如下。

[0017] (1)一种氯丁二烯系嵌段共聚物,其含有来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80

℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A)5～30质量%;以及具有氯丁二烯单体单元和多官能性单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)70～95质量%。

[0018] (2)如(1)所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,将含有所述氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物的成型体在130℃热处理30分钟后,依据JIS K6251测得的断裂拉伸强度为17MPa以上。

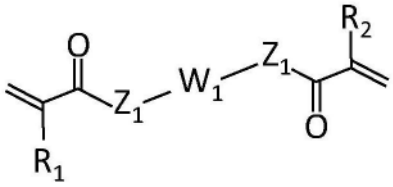
[0019] (3)如(1)或(2)所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,所述聚合物嵌段(A)的数均分子量为10,000以上。

[0020] (4)如(1)至(3)中任一者所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,所述聚合物嵌段(A)的分子量分布为2.0以下。

[0021] (5)如(1)至(4)中任一者所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,所述聚合物嵌段(A)为由芳香族乙烯基单体单元构成的聚合物嵌段。

[0022] (6)如(1)至(5)中任一者所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其中,所述多官能性单体为化学式(1)表示的单体或芳香族多烯单体。

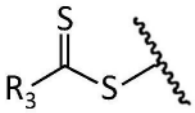
[0023] 【化1】

[0024]  (1)

[0025] (化学式(1)中,R_1和R_2各自独立地表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。W_1表示饱和或不饱和的烃基、饱和或不饱和的环状烃基、含杂原子的饱和或不饱和的烃基、含杂原子的饱和或不饱和的环状烃基中的任一者。Z_1表示氧、硫或-NR_0-表示的结构。R_0表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。)

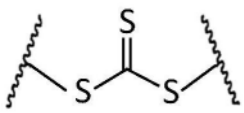
[0026] (7)如(1)至(6)中任一者所述的氯丁二烯系嵌段共聚物,其具有化学式(2)或化学式(3)表示的结构的官能团。

[0027] 【化2】

[0028]  (2)

[0029] (化学式(2)中,R_3表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。)

[0030] 【化3】

[0031]  (3)

[0032] (8)一种乳胶,其含有如(1)至(7)中任一者所述的氯丁二烯系嵌段共聚物。

[0033] (9)一种乳胶组合物,其含有如(8)所述的乳胶100质量份和抗老化剂0.5～5.0质量份。

[0034] (10)一种橡胶组合物,其含有如(1)～(7)中任一者所述的氯丁二烯系嵌段共聚物。

[0035] (11)一种橡胶组合物,其由如(8)所述的乳胶构成。

[0036] (12)一种橡胶组合物,其由如(9)所述的乳胶组合物构成。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明,提供即使不使用硫化剂和硫化促进剂也可得到拉伸特性优异且柔软性也良好的产品的氯丁二烯系嵌段共聚物、乳胶、乳胶组合物以及橡胶组合物。

具体实施方式

[0039] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。应予说明,本说明书和权利要求书中,“A～B”是指A以上且B以下。

[0040] <氯丁二烯系嵌段共聚物>

[0041] 氯丁二烯系嵌段共聚物是含有来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A)以及具有氯丁二烯单体和多官能性单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物。氯丁二烯系嵌段共聚物还包括具有通过氯丁二烯系聚合物嵌段(B)所含有的多官能性单体单元而嵌段共聚物彼此发生化学键合的结构的共聚物。

[0042] [聚合物嵌段(A)]

[0043] 聚合物嵌段(A)是来源于均聚时可获得玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段。通过使用这样的单体,可提高所得氯丁二烯系嵌段共聚物的断裂拉伸强度。优选使用可得到玻璃化转变温度为85℃以上的聚合物的单体。从成型性的观点考虑,优选可得到玻璃化转变温度为150℃以下的聚合物的单体,特别优选为可获得120℃以下的聚合物的单体。玻璃化转变温度例如为80、85、90、95、100、105、110、120、130、140、150℃,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。应予说明,本说明书中,玻璃化转变温度是根据JIS K 7121测定的外推玻璃化转变结束温度(Teg)。在聚合物嵌段(A)是将单体(A)聚合得到的聚合物嵌段的情况下,将单体A均聚而形成数均分子量10000～30000的均聚物(A)时,该均聚物(A)优选具有上述玻璃化转变温度。

[0044] 作为构成聚合物嵌段(A)的单体单元,可举出芳香族乙烯基单体单元、甲基丙烯酸甲酯单体单元、丙烯腈单体单元。优选使用来自于芳香族乙烯基单体的单元,适宜使用苯乙烯单元。在不损害本发明目的的范围内,聚合物嵌段(A)也可以是这些单体彼此共聚得到的聚合物嵌段或者由这些单体与可共聚的单体单元构成的聚合物嵌段。

[0045] 从所得氯丁二烯系嵌段共聚物的拉伸特性、成型性的观点考虑,聚合物嵌段(A)的数均分子量优选为10,000以上。聚合物嵌段(A)的数均分子量例如可以为10000、15000、20000、25000、30000,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。另外,聚合物嵌段(A)的分子量分布从成型性的观点考虑优选为2.0以下。聚合物嵌段(A)的分子量分布例如可以为1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0046] 应予说明,本说明书中,数均分子量和重均分子量是采用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值,是在下述测定条件下的测定值。

[0047] 装置名:HLC-8320(东曹株式会社制)

[0048] 柱:3根TSKgel GMHHR-H串联

[0049] 温度:40℃

[0050] 检测:示差折射率

[0051] 溶剂:四氢呋喃

[0052] 标准曲线:使用标准聚苯乙烯(PS)绘制。

[0053] [氯丁二烯系聚合物嵌段(B)]

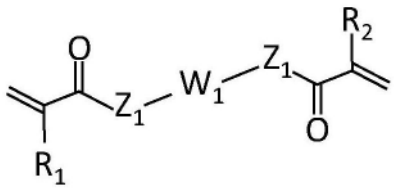
[0054] 氯丁二烯系聚合物嵌段(B)是具有氯丁二烯单体(2-氯-1,3-丁二烯)单元和多官能性单体单元的聚合物嵌段。应予说明,在不损害本发明目的的范围内,氯丁二烯系聚合物嵌段(B)也可以是由氯丁二烯单体单元、多官能性单体单元、以及能与这些单体共聚的单体单元构成的聚合物嵌段。

[0055] 氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中各构成单元的含量没有特别限定,优选氯丁二烯单体单元为90~99.95质量%,多官能性单体单元为0.05~10质量%。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中多官能性单体单元的含量例如为0.05、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00质量%,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0056] [多官能性单体]

[0057] 多官能性单体是分子中具有2个以上自由基性聚合基的化合物。从所得氯丁二烯系嵌段共聚物的柔软性、断裂拉伸强度以及成型性的观点考虑,,适宜使用化学式(1)表示的单体、芳香族多烯单体。作为化学式(1)表示的单体,特别适宜使用1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、N,N'-二丙烯酰基-4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺。作为芳香族多烯单体,为具有10以上且30以下的碳原子数且具有多个双键(乙烯基)和单个或多个芳香族基团的芳香族多烯,例如可举出源自邻二乙烯基苯、对二乙烯基苯、间二乙烯基苯、1,4-二乙烯基萘、3,4-二乙烯基萘、2,6-二乙烯基萘、1,2-二乙烯-3,4-二甲基苯、1,3-二乙烯-4,5,8-三丁基萘等芳香族多烯单体的单元,优选使用邻二乙烯基苯单元、对二乙烯基苯单元和间乙烯基苯单元中的任1种或2种以上的混合物。

[0058] 【化4】

[0059] 

(1)

[0060] (化学式(1)中,R_1和R_2各自独立地表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。W_1表示饱和或不饱和的烃基、饱和或不饱和的环状烃基、含杂原子的饱和或不饱和的烃基、含杂原子的饱和或不饱和的环状烃基中的任一者。Z_1表示氧、硫或-NR_0-表示的结构。R_0表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。)

[0061] 氯丁二烯系嵌段共聚物的各构成单元的含量为聚合物嵌段(A)5~30质量%、氯丁

二烯系聚合物嵌段(B)70～95质量%,优选为聚合物嵌段(A)5～15质量%、氯丁二烯系聚合物嵌段(B)85～95质量%。聚合物嵌段(A)为5质量%以上时,所得氯丁二烯系嵌段共聚物的断裂拉伸强度提高。聚合物嵌段(A)为30质量%以下时,所得氯丁二烯系嵌段共聚物的柔软性提高。聚合物嵌段(A)优选为15质量%以下。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)为70质量%以上时,所得氯丁二烯系嵌段共聚物的柔软性提高。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)优选为85质量%以上。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)为95质量%以下时,所得氯丁二烯系嵌段共聚物的断裂拉伸强度提高。将氯丁二烯系嵌段共聚物设为100质量%时,氯丁二烯系嵌段共聚物中含有的聚合物嵌段(A)的含有率例如为5、10、15、20、25、30质量%,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0062] 本发明的一个实施方式所涉及的氯丁二烯系嵌段共聚物可以由聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)构成,可以不含有其它聚合物嵌段。氯丁二烯系嵌段共聚物可以是聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)的二嵌段共聚物。

[0063] 氯丁二烯系嵌段共聚物的重均分子量没有特别限制,从成型加工性的观点考虑优选为5～60万,特别优选为10～50万。

[0064] 对于本实施方式的氯丁二烯系嵌段共聚物,优选将含有该氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物的成型体在130℃热处理30分钟后根据JIS K 6251测定的断裂拉伸强度为17MPa以上。断裂拉伸强度更优选为18MPa以上,更优选为19MPa以上,进一步优选为20MPa以上。上限没有特别限制,例如为30MPa以下。

[0065] 另外,对于本实施方式的氯丁二烯系嵌段共聚物,优选将含有该氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物的成型体在130℃热处理30分钟后根据JIS K6251测定的断裂伸长率为900%以上,更优选为905%以上,进一步优选为910%以上。上限没有特别限制,例如为1300%以下。

[0066] 对于本实施方式的氯丁二烯系嵌段共聚物,优选将含有该氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物的成型体在130℃热处理30分钟后根据JIS K 6251测定的500%伸长模量为3.0MPa以下,更优选为2.9MPa以下,进一步优选为2.8MPa以下。下限没有特别限制,例如为1.0MPa以上。

[0067] 对于本实施方式的氯丁二烯系嵌段共聚物,优选由含有含该氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶的乳胶组合物和橡胶组合物构成的成型体在130℃热处理30分钟后具有上述拉伸强度、断裂伸长率、500%伸长模量。成型体在成型时可以不使用硫化剂和硫化促进剂。为测定拉伸强度,成型体可采用实施例中记载的方法获得。

[0068] 为了调整含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物的成型体的断裂拉伸强度、断裂伸长率、500%伸长模量,只要调整氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中含有的多官能性单体单元的含量或者调整氯丁二烯系嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A)的含量即可。

[0069] [氯丁二烯系嵌段共聚物的制造方法]

[0070] 对本发明所涉及的氯丁二烯系嵌段共聚物的制造方法进行说明。聚合方式没有特别限制,可采用溶液聚合、乳液聚合、本体聚合等公知方法制造,但在获得所需氯丁二烯系嵌段共聚物的方面优选乳液聚合。

[0071] 只要可获得所需氯丁二烯系嵌段共聚物,聚合方法就没有特别限定,优选采用经由两步聚合工序的制造方法制造,即,在合成聚合物嵌段(A)的聚合工序1之后进行合成氯

丁二烯系聚合物嵌段(B)的聚合工序2。

[0072] (聚合工序1)

[0073] 聚合工序1中,将构成聚合物嵌段(A)的单体进行活性自由基聚合合成聚合物嵌段(A)。如上所述,这里得到的聚合物嵌段(A)优选具有上述玻璃化转变温度。作为聚合中使用的乳化剂,没有特别限定,从乳化安定性的观点考虑,优选阴离子系或非离子系的乳化剂。特别是出于使所得氯丁二烯系嵌段共聚物具有适当强度而防止过度收缩和破损的理由,优选使用松香酸碱金属盐。从有效进行聚合反应的观点考虑,乳化剂的浓度相对于构成聚合物嵌段(A)的单体100质量%优选为5~50质量%。作为自由基聚合引发剂,可使用公知的自由基聚合引发剂,例如有过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过氧化氢、偶氮系化合物等。聚合温度根据单体种类适当决定即可,优选为10~100℃,特别优选为20~80℃。

[0074] (聚合工序2)

[0075] 在聚合工序2中,对含有上述聚合工序1中得到的聚合物嵌段(A)的乳胶添加氯丁二烯单体和多官能性单体进行聚合,得到含有目标氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶。氯丁二烯单体和多官能性单体可以一次性添加也可以分批添加。从容易聚合的观点考虑,聚合工序2的聚合温度优选为10~50℃。聚合反应可通过添加聚合终止剂来终止。作为聚合终止剂,例如有硫代二苯胺、4-叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。聚合结束后未反应单体可通过常规减压蒸馏等方法去除。

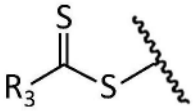
[0076] 在不损害本发明目的的范围内,聚合工序2中得到的含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶中可以在聚合后任意添加冷冻稳定剂、乳化稳定剂、粘度调整剂、抗氧化剂、防腐剂等。

[0077] (回收工序)

[0078] 从含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶回收氯丁二烯系嵌段共聚物的方法没有特别限定,可采用在凝固液中浸渍进行回收的方法、用甲醇等贫溶剂析出的方法等公知方法。

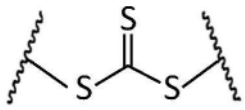
[0079] 氯丁二烯系嵌段共聚物优选具有下述化学式(2)或化学式(3)表示的结构的官能团。

[0080] 【化5】

[0081]  (2)

[0082] (化学式(2)中,R_3表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基、取代或非取代的杂环基中的任一者。)

[0083] 【化6】

[0084]  (3)

[0085] 上述化学式(2)或化学式(3)表示的末端结构通过在公知RAFT剂的存在下进行聚合而导入到氯丁二烯系嵌段共聚物中。导入上述化学式(2)表示的结构的化合物没有特别限定,可使用通常的化合物,例如可举出二硫代氨基甲酸酯类、二硫酯类。具体而言可使用苄基-1-吡咯二硫代甲酸酯(惯用名:苄基1-吡咯二硫代氨基甲酸酯)、苄基苯基二硫代甲酸酯、1-苄基-N,N二甲基-4-氨基二硫代苯甲酸酯、1-苄基-4-甲氧基二硫代苯甲酸酯、1-苯基

乙基咪唑二硫代甲酸酯(惯用名:1-苯基乙基咪唑二硫代氨基甲酸酯)、苄基-1-(2-吡咯烷酮)二硫代甲酸酯)(惯用名:苄基-1-(2-吡咯烷酮)二硫代氨基甲酸酯)、苄基邻苯二甲酰亚胺基二硫代甲酸酯(惯用名:苄基邻苯二甲酰亚胺基二硫代氨基甲酸酯)、2-氰基丙-2-基-1-吡咯二硫代甲酸酯(惯用名:2-氰基丙-2-基-1-吡咯二硫代氨基甲酸酯)、2-氰基丁-2-基-1-吡咯二硫代甲酸酯(惯用名:2-氰基丁-2-基-1-吡咯二硫代氨基甲酸酯)、苄基-1-咪唑二硫代甲酸酯(惯用名:苄基-1-咪唑二硫代氨基甲酸酯)、2-氰基丙-2-基-N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯、苄基-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯、氰基甲基-1-(2-吡咯烷酮)二硫代氨基甲酸酯、2-(乙氧基羰基苄基)丙-2-基-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯、1-苯基乙基二硫代苯甲酸酯、2-苯基丙-2-基二硫代苯甲酸酯、1-乙酸-1-基-乙基二硫代苯甲酸酯、1-(4-甲氧基苯基)乙基二硫代苯甲酸酯、苄基二硫代乙酸酯、乙氧基羰基甲基二硫代乙酸酯、2-(乙氧基羰基)丙-2-基二硫代苯甲酸酯、2-氰基丙-2-基二硫代苯甲酸酯、叔丁基二硫代苯甲酸酯、2,4,4-三甲基戊-2-基二硫代苯甲酸酯、2-(4-氯苯基)-丙-2-基二硫代苯甲酸酯、3-乙烯基苄基二硫代苯甲酸酯、4-乙烯基苄基二硫代苯甲酸酯、苄基二乙氧基氧膦基二硫代甲酸酯、叔丁基三硫代过苯甲酸酯、2-苯基丙-2-基-4-氯二硫代苯甲酸酯、萘-1-羧酸-1-甲基-1-苯基-乙基酯、4-氰基-4-甲基-4-硫代苄基巯基丁酸、二苄基四硫代对苯二甲酸酯、羧甲基二硫代苯甲酸酯、具有二硫代苯甲酸酯末端基的聚(环氧乙烷)、具有4-氰基-4-甲基-4-硫代苄基巯基丁酸末端基的聚(环氧乙烷)、2-[(2-苯基乙烷硫酰基)巯基]丙酸、2-[(2-苯基乙烷硫酰基)巯基]琥珀酸、3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸钾、氰基甲基-3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸酯、氰基甲基甲基-(苯基)二硫代氨基甲酸酯、苄基-4-氯二硫代苯甲酸酯、苯基甲基-4-氯二硫代苯甲酸酯、4-硝基苄基-4-氯二硫代苯甲酸酯、苯基丙-2-基-4-氯二硫代苯甲酸酯、1-氰基-1-甲基乙基-4-氯二硫代苯甲酸酯、3-氯-2-丁烯基-4-氯二硫代苯甲酸酯、2-氯-2-丁烯基二硫代苯甲酸酯、苄基二硫代乙酸酯、3-氯-2-丁烯基-1H-吡咯-1-二硫代羧酸、2-氰基丁烷-2-基-4-氯-3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸酯、氰基甲基甲基(苯基)氨基二硫代甲酸酯。其中特别优选使用苄基-1-吡咯二硫代甲酸酯、苄基苯基二硫代甲酸酯。

[0086] 导出上述化学式(3)表示的结构的化合物没有特别限定,可使用一般的化合物,例如可举出2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯、二苄基三硫代碳酸酯、丁基苄基三硫代碳酸酯、2-[[(丁基硫代)硫氧甲基]硫代]丙酸、2-[[(十二烷基硫代)硫氧甲基]硫代]丙酸、2-[[(丁基硫代)硫氧甲基]硫代]琥珀酸、2-[[(十二烷基硫代)硫氧甲基]硫代]琥珀酸、2-[[(十二烷基硫代)硫氧甲基]硫代]-2-甲基丙酸、2,2′-[羰基硫酰基双(硫代)]双[2-甲基丙酸]、2-氨基-1-甲基-2-氧乙基丁基三硫代碳酸酯、苄基2-[(2-羟基乙基)氨基]-1-甲基-2-氧乙基三硫代碳酸酯、3-[[[(叔丁基)硫代]硫氧甲基]硫代]丙酸、氰基甲基十二烷基三硫代碳酸酯、二乙基氨基苄基三硫代碳酸酯、二丁基氨基苄基三硫代碳酸酯等三硫代碳酸酯类。其中特别优选使用二苄基三硫代碳酸酯、丁基苄基三硫代碳酸酯。

[0087] <乳胶>

[0088] 本实施方式所涉及的乳胶是含有上述氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶。通过将本乳胶浸渍于凝固液进行成型可得到浸渍成型体。该浸渍成型体可适用于手套、气球、导管和长靴等。

[0089] 本实施方式的乳胶可将采用上述氯丁二烯系嵌段共聚物的制造方法中叙述的聚

合方法得到的聚合结束时的液体直接用作乳胶的方法;或者可通过将回收的氯丁二烯系嵌段共聚物使用乳化剂强制乳化而得到乳胶的方法等来获得。其中,将聚合得到的聚合结束时的液体直接用作乳胶的方法能够简单地得到乳胶,因而优选。

[0090] 〈乳胶组合物·橡胶组合物〉

[0091] 本实施方式所涉及的乳胶组合物含有氯丁二烯系嵌段共聚物。另外,本实施方式所涉及的橡胶组合物是含有上述氯丁二烯系嵌段共聚物的橡胶组合物。氯丁二烯系嵌段共聚物以外的原料没有特别限定,可根据目的和用途适当选择。作为含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶组合物·橡胶组合物中可含有的原料,例如可举出硫化剂、硫化促进剂、填充剂或强化剂、增塑剂、加工助剂或润滑剂、抗老化剂、硅烷偶联剂等。

[0092] 本实施方式的乳胶组合物·橡胶组合物可含有硫化剂或硫化促进剂。本发明的一个实施方式所涉及的乳胶组合物·橡胶组合物含有硫化剂和/或硫化促进剂时,将该乳胶组合物·橡胶组合物设为100质量%时,可使硫化剂与硫化促进剂的合计含有率为5质量%以下,优选为1质量%以下,更优选为0.1质量%。但是,本实施方式的乳胶组合物·橡胶组合物即使不进行硫化也可表现出充分的机械强度。因此,从减小过敏和降低成本的观点考虑,优选不含有硫化剂和硫化促进剂。

[0093] 抗老化剂用于提高橡胶组合物的耐热性,有通过捕捉自由基来防止自氧化的一级抗老化剂和使氢过氧化物无害化的二级抗老化剂。这些抗老化剂相对于乳胶组合物·橡胶组合物中的乳胶成分100质量份可以分别以0.1质量份以上且10质量份以下的比例添加,优选为2质量份以上且5质量份以下的范围。这些抗老化剂课单独使用也可以将2种以上并用。应予说明,作为一级抗老化剂,可举出酚系抗老化剂、胺系抗老化剂、丙烯酸酯系抗老化剂、咪唑系抗老化剂、氨基甲酸金属盐、蜡。另外,作为二级抗老化剂,可举出磷系抗老化剂、硫系抗老化剂、咪唑系抗老化剂等。作为抗老化剂的例子,没有特别限定,可举出N-苯基-1-萘胺、烷基化二苯胺、辛基化二苯胺、4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、N,N'-二-2-萘基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺、N-苯基-N'-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-对苯二胺、1,1,3-三-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、4,4'-亚丁基双-(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、7-十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)丙酸酯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、季戊四醇-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双(n-辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯氨基)-1,3,5-三嗪、三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基)-氢化肉桂酰胺、2,4-双[(辛基硫代)甲基]-邻甲酚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-膦酸酯-二乙基酯、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯和3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三(壬基·苯基)亚磷酸酯、三(混合单-和二-壬基苯基)亚磷酸酯、二苯基·单(2-乙基己基)亚磷酸酯、二苯基·单十三烷基·亚磷酸酯、二苯基·异癸基·亚磷酸酯、二苯基·异辛基·亚磷酸酯、二苯基·壬基苯基·亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸

酯、三异癸基亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、四苯基二丙二醇·二亚磷酸酯、四苯基四(十三烷基)季戊四醇四亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-二-十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基苯基)丁烷、4,4'-亚丁基双-(3-甲基-6-叔丁基-二-十三烷基亚磷酸酯)、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚)氟亚磷酸酯、4,4'-异亚丙基-二苯酚烷基(C12～C15)亚磷酸酯、环状新戊烷四基双(2,4-二-叔丁基苯基亚磷酸酯)、环状新戊烷四基双(2,6-二-叔丁基-4-苯基亚磷酸酯)、环状新戊烷四基双(壬基苯基亚磷酸酯)、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二丁基氢亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇·二亚磷酸酯和氢化双酚A季戊四醇亚磷酸酯聚合物、2-巯基苯并咪唑、对甲酚与双环戊二烯的丁基化反应产物等。

[0094] 上述橡胶组合物可使用公知设备或装置按照常规方法来制造。

[0095] 【实施例】

[0096] 以下例举实施例和比较例说明本发明,但这些仅为示例,并不限定本发明的内容。

[0097] (实施例1)

[0098] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-1)的合成

[0099] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。

[0100] 将取样的乳胶混合于大量甲醇中析出树脂成分,经过滤、干燥得到聚合物嵌段(A-1)的样品。通过分析所得样品求出聚合物嵌段(A)的数均分子量、分子量分布和玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。应予说明,"数均分子量"、"分子量分布"、"玻璃化转变温度"的测定方法将在下文叙述。

[0101] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-1)的合成

[0102] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。

[0103] 将取样的乳胶混合于大量甲醇中析出树脂成分,经过滤、干燥得到氯丁二烯系嵌段共聚物的样品。通过分析所得样品求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-1)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-1)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。应予说明,测定方法将在下文叙述。

[0104] (实施例2)

[0105] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-2)的合成

[0106] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3333g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)160g、氢氧化钾26.0g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)13.3g、苯乙烯单体250g、丁基苄基三硫代碳酸酯4.33g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮

双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)2.73g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-2)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0107] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-2)的合成

[0108] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体5584g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯114.0g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-2)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-2)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0109] (实施例3)

[0110] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-3)的合成

[0111] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水5733g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)275g、氢氧化钾44.7g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)22.9g、苯乙烯单体430g、丁基苄基三硫代碳酸酯7.45g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)4.69g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-3)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0112] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-3)的合成

[0113] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体3094g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯63.1g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-3)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-3)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0114] (实施例4)

[0115] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-4)的合成

[0116] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-4)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0117] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-4)的合成

[0118] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和1,9-壬二醇二丙烯酸酯(LIGHT ACRYLATE1.9ND-A(共荣社化学公司制))91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-4)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-4)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0119] (实施例5)

[0120] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-5)的合成

[0121] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-5)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0122] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-5)的合成

[0123] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g以及作为乙二醇二甲基丙烯酸酯的Light Ester EG(共荣社化学株式会社制)91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-5)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-5)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0124] (实施例6)

[0125] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-6)的合成

[0126] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-6)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0127] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-6)的合成

[0128] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g以及二乙烯基苯93.3g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-6)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-6)的含量(质

量%)。将分析结果示于表1。

[0129] (实施例7)

[0130] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-7)的合成

[0131] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-7)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0132] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-7)的合成

[0133] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和三烯丙基异氰脲酸酯91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-7)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-7)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0134] (实施例8)

[0135] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-8)的合成

[0136] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-8)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0137] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-8)的合成

[0138] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添氯丁二烯单体4480g和羟基新戊酸新戊二醇丙烯酸酯加成物(Hydroxypyvalypivlate diacrylate)(共荣社化学株式会社制、商品名:LIGHT ACRYLATE HPP-A)91.4g加进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-8)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-8)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0139] (实施例9)

[0140] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-9)的合成

[0141] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、

歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-9)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0142] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-9)的合成

[0143] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制)91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-9)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-9)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0144] (实施例10)

[0145] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-10)的合成

[0146] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水6667g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)320g、氢氧化钾52.0g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)26.7g、苯乙烯单体500g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.50g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)4.09g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-10)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0147] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-10)的合成

[0148] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体1607g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯32.8g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-10)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-10)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0149] (实施例11)

[0150] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-11)的合成

[0151] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、甲基丙烯酸甲酯单体350g、丁基-2-氰基异丙基三硫代碳酸酯4.14g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)2.87g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序

2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-11)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0152] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-11)的合成

[0153] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4424g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯90.3g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-11)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-11)的含量(质量％)。将分析结果示于表1。

[0154] (实施例12)

[0155] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-12)的合成

[0156] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2’-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-12)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0157] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-12)的合成

[0158] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和N,N’-二丙烯酰基-4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-12)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-12)的含量(质量％)。将分析结果示于表1。

[0159] (比较例1)

[0160] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-13)的合成

[0161] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3067g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)147g、氢氧化钾23.9g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)12.3g、苯乙烯单体230g、丁基苄基三硫代碳酸酯3.99g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2’-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)2.51g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,与实施例1同样地通过分析求出剩余乳胶用于聚合工序2。聚合物嵌段(A-13)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0162] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-13)的合成

[0163] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体7278g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯148.5g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加

聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-13)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-13)的含量(质量％)。将分析结果示于表1。

[0164] (比较例2)

[0165] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-14)的合成

[0166] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水6667g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)320g、氢氧化钾52.0g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)26.7g、苯乙烯单体500g、丁基苄基三硫代碳酸酯4.27g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)2.69g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-14)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0167] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-14)的合成

[0168] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体1607g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯32.8g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-14)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-14)的含量(质量％)。将分析结果示于表1。

[0169] (比较例3)

[0170] 仅氯丁二烯系聚合物嵌段(B-15)的共聚物的合成

[0171] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3600g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)175g、氢氧化钾28.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)16.0g、氯丁二烯单体4000g、1.9-壬二醇二甲基丙烯酸酯81.6g、丁基苄基三硫代碳酸酯4.72g,使内温为45℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)2.96g引发聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。

[0172] (比较例4)

[0173] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-16)的合成

[0174] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4616g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)206g、氢氧化钾2.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)46.2g、苯乙烯单体462g、丁基苄基三硫代碳酸酯9.2g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通

过分析求出聚合物嵌段(A-16)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0175] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-16)的合成

[0176] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4154g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-16)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-16)的含量(质量％)。将分析结果示于表1。

[0177] (比较例5)

[0178] (聚合工序1)聚合物嵌段(A-17)的合成

[0179] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4616g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)206g、氢氧化钾2.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)46.2g、苯乙烯单体692g、丁基苄基三硫代碳酸酯9.2g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-17)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0180] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-17)的合成

[0181] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时氯丁二烯单体3924g历时2小时缓慢添加进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-17)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-17)的含量(质量％)。将分析结果示于表1。

[0182] (比较例6)

[0183] 三嵌段共聚物的合成

[0184] (第1嵌段的合成)

[0185] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4613g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)204.4g、氢氧化钾2.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)46.1g、苯乙烯单体230g、苄基-1-吡咯二硫代甲酸酯9.2g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于后续聚合工序。与实施例1同样地通过分析求出第1嵌段的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表2。

[0186] (第2嵌段的合成)

[0187] 第1嵌段的合成之后,当内温降至45℃时添加氯丁二烯单体4424g进行聚合。在氯

丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。所得乳胶用于后续聚合工序。

[0188] (第3嵌段的合成)

[0189] 第2嵌段的合成之后,将内温升温至80℃,投入苯乙烯单体230g,添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。进行聚合后,冷却至25℃终止聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出所合成的三嵌段共聚物中作为第1嵌段和第3嵌段的苯乙烯嵌段以及作为第2嵌段的氯丁二烯嵌段的含量(质量％)。将分析结果示于表2。

[0190] (比较例7)

[0191] 聚合物嵌段(A)的均聚物与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的混合物的制备

[0192] (聚合物嵌段(A)的均聚物的合成)

[0193] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。在苯乙烯单体的聚合率达到95％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A)的均聚物的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表3。

[0194] (氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的合成)

[0195] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3960g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals Group,Inc.制)193g、氢氧化钾31.2g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制、商品名:Demol N)17.6g、氯丁二烯单体4400g、1.9-壬二醇二甲基丙烯酸酯89.8g、丁基苄基三硫代碳酸酯5.19g,使内温为45℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药株式会社制、商品名:VA-044)3.26g引发聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80％的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量％水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。

[0196] (聚合物嵌段(A)的均聚物乳胶与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物乳胶的混合)

[0197] 将所得聚合物嵌段(A)的均聚物乳胶4000g与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物乳胶4000g投入容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜中,使内温至45℃,以200rpm搅拌。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出混合得到的聚合物中聚合物嵌段(A)的均聚物和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的含量(质量％)。将分析结果示于表3。

[0198] [分析]

[0199] (聚合物嵌段(A)的数均分子量和分子量分布测定)

[0200] 数均分子量的分子量分布是采用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值，是在下述测定条件下的测定值。

[0201] 装置名:HLC-8320(东曹株式会社制)

[0202] 柱:3根TSKgel GMHHR-H串联

[0203] 温度:40℃

[0204] 检测:示差折射率

[0205] 溶剂:四氢呋喃

[0206] 标准曲线:使用标准聚苯乙烯(PS)绘制。

[0207] (聚合物嵌段(A)的玻璃化转变温度)

[0208] 玻璃化转变温度根据JIS K 7121使用差示扫描量热仪采用以下方法测定。

[0209] 装置名:DSC1(Mettler Toledo公司制)

[0210] 步骤:50ml/min的氮气流下以升温速度10℃/min升温至120℃,保持10分钟120℃之后冷却至-60℃,再以升温速度10℃/min升温至120℃,根据得到的DSC曲线,将高温侧基线延长至低温侧的直线与从峰值高温侧的曲线上梯度最大的点引出的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度。

[0211] (氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量测定)

[0212] 使用热解气相色谱和1H-NMR按以下方法测定。

[0213] 热解气相色谱装置名:HP5890-II

[0214] 柱:DB-5 0.25mmφ×30m(膜厚1.0μm)

[0215] 柱温度:50℃(5min)→10℃/min→150℃→25℃/min→300℃

[0216] 注入口温度:250℃

[0217] 检测器温度:280℃

[0218] 检测器:FID

[0219] 1H-NMR装置名:JNM-ECX-400(日本电子株式会社制)

[0220] 步骤:采用热解气相色谱测定由聚合物嵌段(A)和不含多官能性单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)构成的氯丁二烯系嵌段共聚物,根据聚合物嵌段(A)来源的峰与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)来源的峰的面积比以及测定1H-NMR得到的氯丁二烯系嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量绘制标准曲线。将取样的乳胶混合于甲醇中用热解气相色谱测定析出的氯丁二烯系嵌段共聚物的样品,根据聚合物嵌段(A)来源的峰与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)来源的峰的面积比,使用上述绘制的标准曲线求出氯丁二烯系嵌段共聚物中聚合物嵌段(A)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量。

[0221] [拉伸试验用样品的制作]

[0222] (含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶的制备)

[0223] 相对于聚合工序2中得到的乳胶中氯丁二烯系嵌段共聚物100质量份(固体成分换算),加入作为抗老化剂的对甲酚与双环戊二烯的丁基化反应产物(商品名“NOCRAC PBK”、大内新兴化学工业株式会社制)2质量份、月桂基硫酸钠(商品名“EMAR 10”、花王株式会社制)0.3质量份和水,制备成配合物固体成分浓度为30质量%,使用陶器制球磨机在20℃混合16小时进行制备。

[0224] (膜的制作)

[0225] 外径50mm的陶器制筒在混合有水62质量份、四水硝酸钾35质量份和碳酸钙3质量份的凝固液中浸渍1秒后取出。干燥4分钟后在上述制备的乳胶中浸渍2分钟。其后用45℃流水清洗1分钟,在130℃进行30分钟热处理去除水分,制作拉伸试验用膜(140×150mm、厚度:0.2mm)。

[0226] [拉伸特性的评价]

[0227] 将制作的膜在130℃热处理30分钟后,根据JIS K 6251测定500%伸长模量、断裂拉伸强度和断裂伸长率。将500%伸长模量为3.0MPa以下、断裂拉伸强度为17MPa以上、断裂伸长率为900%以上视为合格。

[0228] 【表1】

[0229]

表1-1

				实施例								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
聚合物嵌段(A)	单体单元	-		苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯
	数均分子量	g/mol		15,144	15,231	15,072	15,122	15,131	15,129	15,157	15,143	15,138
	分子量分布	-		1.18	1.20	1.17	1.21	1.18	1.17	1.21	1.18	1.18
	玻璃化转变温度	℃		90	92	90	92	90	91	90	89	91
氢丁二烯系聚合物嵌段(B)	多官能性单体单元	-		1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	1,9-壬二醇二丙烯酸酯	乙二醇二甲基丙烯酸酯	二乙烯基苯	三烯丙基异氰脲酸酯	烷基特戊酸新戊二醇酯丙烯酸加成物	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
氢丁二烯系嵌段共聚物中聚合物嵌段(A)与氢丁二烯系聚合物嵌段(B)的组成	聚合物嵌段(A)	种类		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
		质量%		8.9	5.3	14.8	9.1	8.8	8.9	9.0	9.2	8.8
	氢丁二烯系聚合物嵌段(B)	种类		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
		质量%		91.1	94.7	85.2	90.9	91.2	91.1	91.0	90.8	91.2
拉伸特性	500%伸长模量	MPa		2.0	1.6	2.4	2.0	1.9	2.2	2.8	2.5	2.7
	断裂拉伸强度	MPa		20	18	24	21	20	21	22	21	23
	断裂伸长率	%		1065	1230	1016	1074	1071	1026	931	976	918

[0230]

表1-2

			实施例			比较例				
			10	11	12	1	2	3	4	5
聚合物嵌段（A）	单体单元	-	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	-	苯乙烯	苯乙烯
	数均分子量	g/mol	19,852	20,315	15,124	15,011	29,876	-	14,104	19,003
	分子量分布	-	1.22	1.24	1.19	1.17	1.26	-	1.26	1.24
	玻璃化转变温度	℃	96	107	90	89	103	-	90	95
氯丁二烯系聚合物嵌段（B）	多官能性单体单元	-	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	N,N'-二丙烯酰基-4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯	无	无
氯丁二烯系嵌段共聚物中聚合物嵌段（A）与氯丁二烯系聚合物嵌段（B）的组成	聚合物嵌段（A）	种类	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	-	A-16	A-17
		质量%	28.2	8.9	9.0	3.8	32.3	-	12.2	18.0
	氯丁二烯系聚合物嵌段（B）	种类	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
		质量%	71.8	91.1	91.0	96.2	67.7	100.0	87.8	82.0
拉伸特性	500%伸长模量	MPa	3.0	2.8	2.3	1.4	3.3	0.5	1.4	2.0
	断裂拉伸强度	MPa	28	27	21	13	27	5	11	13
	断裂伸长率	%	908	923	942	1261	889	1254	1221	1152

[0231] 【表2】

表2

[0232]

			比较例6
第1嵌段	单体单元	-	苯乙烯
	数均分子量	g/mol	7,449
	分子量分布	-	1.17
	玻璃化转变温度	℃	88
三嵌段共聚物中第1、第3嵌段（苯乙烯嵌段）和第2嵌段（氯丁二烯嵌段）的组成	第1、第3嵌段（苯乙烯嵌段）	质量%	12.2
	第2嵌段（氯丁二烯嵌段）	质量%	87.8
拉伸特性	500%伸长模量	MPa	2.4
	断裂拉伸强度	MPa	15
	断裂伸长率	%	1024

[0233] 【表3】

表3

[0234]

			比较例7
聚合物嵌段（A）的均聚物	单体单元	-	苯乙烯
	数均分子量	g/mol	14,821
	分子量分布	-	1.18
	玻璃化转变温度	℃	89
混合得到的聚合物中聚合物嵌段（A）的均聚物与氯丁二烯系聚合物嵌段（B）的均聚物的组成	聚合物嵌段（A）的均聚物	质量%	9.1
	氯丁二烯系聚合物嵌段（B）的均聚物	质量%	90.9
拉伸特性	500%伸长模量	MPa	1.4
	断裂拉伸强度	MPa	14
	断裂伸长率	%	1145

[0235] 实施例1～12中均未使用硫化剂和硫化促进剂,但500％伸长模量为3.0MPa以下,柔软性优异,断裂拉伸强度为17MPa以上,断裂伸长率为900％以上,拉伸特性优异。另一方面,比较例1～7中,柔软性和拉伸特性中的任何物性均不佳。