



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482186 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201080038722. 6

C07C 1/207(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 28

C07F 1/02(2006. 01)

C08F 36/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/221, 622 2009. 06. 30 US

(56) 对比文件

US 4006187 A, 1977. 02. 01,

CN 1120341 A, 1996. 04. 10,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 29

审查员 吴昊

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/040242 2010. 06. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/008501 EN 2011. 01. 20

(73) 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 燕远勇 秦增全 潘晓东

大卫·M·罗格曼

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07C 43/235(2006. 01)

C07C 41/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书17页

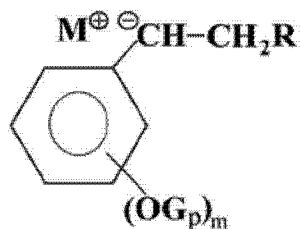
(54) 发明名称

阴离子聚合引发剂和工艺

(57) 摘要

一组由通式(I)定义的化合物,其能够用于阴离子引发不饱和单体的聚合。在该式中,M为碱金属原子,R¹为具有至少一个OR²取代基的芳基,其中各R²为对M不反应的基团,和R为烷基。所述主题引发剂能够用于半间歇和连续聚合工艺,甚至在升高的温度下进行的那些聚合工艺。

1. 一种在反应容器中制造官能化聚合物的方法,所述方法包括引发由一种或多种多烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物组成的不饱和单体的聚合,所述聚合在配位剂的存在下进行,并用具有以下通式的化合物引发:



其中

M 为碱金属原子,

R 为烃基,

各 G_p 独立地为保护基团, 和

m 为 1-5 的整数, 条件是, 当 $m=1$ 时, (OG_p) 取代基在含 M 取代基的对位,

所述官能化聚合物具有无规微结构, 具有侧芳基的链节单元构成聚合物链的 20% 至 40%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在引发所述聚合之后, 将所述一种或多种不饱和单体中的至少之一的一部分添加至所述反应容器。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中将所述引发化合物和所述一种或多种不饱和单体中的至少之一连续地添加至反应容器。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 m 是 2。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述 2 个 OG_p 取代基在相对于含 M 取代基的苯基环的 3 和 4 位。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述官能化聚合物包括 20-40% 苯乙烯链节。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述一种或多种乙烯基芳香族化合物具有 8-20 碳原子。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述一种或多种乙烯基芳香族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基萘。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其进一步包括使所述官能化聚合物与封端剂、偶联剂或连接剂反应。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 R 是 C_2 - C_{10} 烷基。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其进一步包括水解每一个所述 OG_p 取代基。

阴离子聚合引发剂和工艺

背景技术

[0001] 良好的牵引力和耐磨性为轮胎胎面的首要考虑事项；然而，机动车辆燃油效率涉及关于其滚动阻力最小化的争论，在轮胎运转期间所述滚动阻力与滞后和生热性的降低相关联。这些考虑在很大程度上竞争并且有些矛盾：由设计为提供良好的道路牵引力的组合物制成的胎面通常显示增大的滚动阻力，反之亦然。胎面组合物通常包含一种或多种弹性体和一种或多种补强材料例如粒状炭黑和二氧化硅；参见，例如，The Vanderbilt Rubber Handbook, 第 13 版 (1990)，第 603-04 页。

[0002] 通常地选择一种或多种填料、一种或多种聚合物和添加剂以提供期望的性质可接受的妥协或平衡。确保一种或多种补强填料很好地分散于整个（一种或多种）弹性材料中既提高加工性又起到改进物理性质的作用。填料颗粒的分散可以通过增强它们与一种或多种弹性体的相互作用和 / 或降低它们彼此的相互作用来改进。该类型努力的实例包括在选择性反应性促进剂存在下高温混合、配混材料的表面氧化、表面接枝和化学改性聚合物，通常地在其末端。

[0003] 末端化学改性通常通过活性（即，阴离子引发的）聚合物与官能化封端剂的反应而发生。该方法的无数实例中的一些包括美国专利 3,109,871、4,647,625、4,677,153、5,109,907、6,977,281 等，以及在此引用的参考文献和引用这些专利的在后公开。

[0004] 末端改性也可以通过官能引发剂单独或与官能化封端剂的组合来提供。官能引发剂典型地为额外地包括能够与一种或多种粒状填料材料相互作用的其它官能团、典型地包括氮原子的官能团的有机锂化合物。

[0005] 官能引发剂在一般用于阴离子聚合的烃类溶剂中通常具有相对不良的溶解性。此外，许多官能引发剂类似于更普通的烷基锂引发剂如丁基锂一样不会保持活性端的增长。全部这些特性均能负面影响聚合速度和效率。

[0006] WO 2009/086490 中记载的新一类官能引发剂中至少一些组分在烃类溶剂甚至脂肪族烃类溶剂中显示优异溶解性，和 / 或保持聚合物链活性端增长的能力。然而，这些化合物中的许多仅在相对中等的温度（例如，低于 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）下最有效，意思是它们的用途典型地限制于能够最好地进行传热的系统或工艺例如大的反应器，中等的聚合速度（即，较长聚合反应）等，这趋于为间歇工艺的特性。

发明内容

[0007] 此处提供一组甚至在除了间歇工艺以外例如半间歇和连续聚合中涉及的较高温度和较短时间也能够阴离子引发不饱和单体的聚合的化合物。

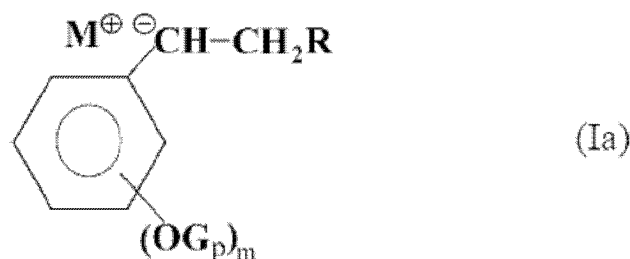
[0008] 在一个方面，提供一种能够阴离子引发烯键式不饱和单体的聚合的化合物。所述化合物能够通过下式表示：

[0009]



[0010] 其中 M 为碱金属原子, 优选 Li、Na 或 K; R^1 为包括至少一个 OR^2 取代基的芳基, R^2 为对 M 不反应并能水解的基团; 和 R 为烃基。在由式 I 定义的类别范围中的化合物的具体实例特别适合于用作具有以下通式的烯键式不饱和单体的聚合引发剂:

[0011]



[0012] 其中 M 和 R 如上所定义, 各 G_p 独立地为保护基团, 和 m 为 1-5 的整数。有利地, 此类化合物可溶于阴离子聚合中采用的烃类溶剂类型中, 并能够在连续和半间歇工艺期间经历的相对高的温度下使用。

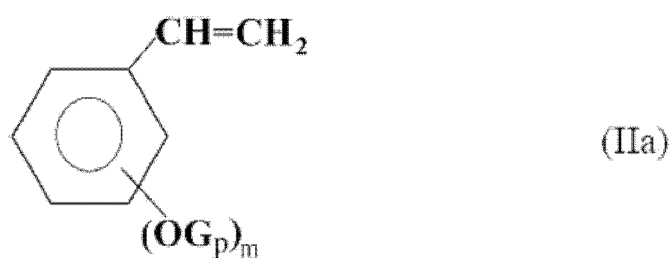
[0013] 在另一个方面, 提供在反应容器中制造官能化聚合物的方法, 所述方法涉及引发一种或多种具有式 I 或 Ia 化合物的不饱和单体的聚合。部分引发化合物和 / 或不饱和单体能够在引发聚合后添加, 即工艺能够为除了间歇以外的工艺。此外, 聚合能够在超过 $\sim 70^\circ\text{C}$ 、甚至高达 $\sim 120^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0014] 在又一个方面, 提供能够引发烯键式不饱和单体的聚合的离子性化合物的提供工艺。所述工艺涉及将烃基碱金属化合物与具有以下通式的苯乙烯系化合物的反应:



[0016] 其中 R^1 与式 I 有关如上所定义。在由式 II 定义的类别范围中的化合物的具体实例包括具有以下通式的那些:

[0017]



[0018] 其中 G_p 和 m 如同与式 Ia 有关的上述内容所定义。式 II- 和 IIa- 型化合物能够通过相应醛的羰基亚甲基化制备。

[0019] 在一些或所有前述方面, 聚合物可以包括多烯链节单元, 任选地, 乙烯基芳香族链节。在特定实施方案中, 多烯能够为一种或多种共轭二烯。在这些或其它实施方案中, 聚合物能够为基本上无规的 (即, 构成单体沿着链基本上无规地引入) 和 / 或能够为基本上线性的。还构想的是嵌段共聚体、支化聚合物和星状聚合物等。

[0020] 聚合物能够与粒状填料如炭黑相互作用。提供包括硫化橡胶的组合物, 所述组合物包含粒状填料和此类聚合物, 以及提供和使用此类组合物的方法。

[0021] 本发明的其它方面对于本领域的普通熟练技术人员从以下描述中将显而易见。为了有助于理解该描述,以下紧接着提供某些定义,这些定义意欲应用于全文,除非上下文明确表明相反的含义:

[0022] “聚合物”意指一个或多个单体的聚合产物,包括均聚物、共聚物、三聚物、四聚物等;

[0023] “链节”或“链节单元”意指来源于单一反应物分子的聚合物的部分(例如,乙烯链节具有通式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

[0024] “共聚物”意指包含来源于两种反应物(典型地单体)的链节单元的聚合物,并且包含无规、嵌段、链段、接枝等共聚物;

[0025] “共聚体”意指包括来源于至少两种反应物(典型地单体)的链节单元的聚合物,并且包括共聚物、三聚物和四聚物等;

[0026] “取代的”指含有不干扰所讨论基团的预期目的的杂原子或官能团(例如,烃基)的一类;

[0027] “直接键合的”意指在没有插入原子或基团情况下的共价连接;

[0028] “多烯”意指具有位于其最长部分或链中的至少两个双键的分子(通常地单体),并且特别包括二烯和三烯等;

[0029] “聚二烯”指包括来自一个以上二烯的链节单元的聚合物;

[0030] “phr”指基于每 100pbw 橡胶的重量份 (pbw);

[0031] “残基”指在与另一分子反应后,作为反应结果无论是否得到或失去任何原子仍存在的分子的部分;

[0032] “芳基”指苯基或多环芳烃残基(radical);

[0033] “树胶门尼粘度”是在添加任何填料之前未固化聚合物的门尼粘度;

[0034] “配混物门尼粘度”是其中包括未固化或部分固化聚合物和一种或多种粒状填料的组合物的门尼粘度;

[0035] “末端”指聚合物链的末端;以及

[0036] “末端部分”指位于末端的基团或官能团。

[0037] 在整个文件中,所有以百分比形式给出的值为重量百分比,除非上下文明确表明相反的含义。

具体实施方式

[0038] 如从前述概要描述中显而易见的,通常由通式 I 定义的化合物包括由更具体的式 Ia 定义的那些,能够用于阴离子引发一种或多种不饱和单体的聚合。特别地在所得聚合物意欲用于轮胎组分中的情况下,所述聚合物能够包括多烯链节单元,特别地共轭二烯链节,和任选地乙烯基芳香族链节单元。

[0039] 所述聚合物能够为弹性的,并可包括包含不饱和度如衍生自多烯特别地二烯和三烯(例如,月桂烯)的那些的链节。说明性的多烯包括 C_4 - C_{12} 二烯,特别地共轭二烯例如,但不限于,1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯和 1,3-己二烯。

[0040] 可以以多于一种的方式将多烯引入聚合物链中。尤其对于轮胎胎面的应用,控制该引入的方式是期望的;实现该控制的技术讨论如下。具有以基于总的多烯含量的数字百

分比给出的为 ~ 8 至 $\sim 80\%$,任选 ~ 25 至 $\sim 65\%$ 的总 1,2-微结构的聚合物链对某些最终用途的应用是期望的。认为具有基于全部多烯含量为不大于 $\sim 50\%$,优选不大于 $\sim 45\%$,更优选不大于 $\sim 40\%$,甚至更优选不大于 $\sim 35\%$,最优选不大于 $\sim 30\%$ 的总 1,2-微结构的聚合物为“基本上线性的”。

[0041] 直接键合的侧芳基可通过引入衍生自乙烯基芳烃,尤其是 C_8 - C_{20} 乙烯基芳烃如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基萘的链节单元来提供。当与一种或多种多烯在无规共聚体(具有衍生自以非重复地、本质上同时的方式引入的各类型构成单体的链节单元)中结合使用时,具有侧芳基(pendent aromaticity)的链节单元可构成聚合物链的 ~ 1 至 $\sim 50\%$ 、 ~ 10 至 $\sim 45\%$ 或 ~ 20 至 $\sim 40\%$ 。无规微结构在一些最终用途的应用如用于轮胎胎面的制造中的橡胶组合物中可提供特殊的优点。在期望嵌段共聚体或嵌段共聚物的情况下,具有侧芳基的链节单元可构成聚合物链的 ~ 1 至 $\sim 90\%$ 、通常 ~ 2 至 $\sim 80\%$ 、一般 ~ 3 至 $\sim 75\%$ 和典型地 ~ 5 至 $\sim 70\%$ 。

[0042] 聚合物产品的无规化和乙烯基含量(即,1,2-微结构)二者可通过在聚合成分中包括配位剂(coordinator)、通常地极性化合物来增加;在一种或多种单体或在引发剂(如果在聚合容器之外制成)的情况下,此类配位剂可单独添加。可用作配位剂的化合物包括其包括具有非成键电子对的杂原子(例如, O 或 N)的有机化合物,其实例包括单-或低聚-亚烷基二醇的二烷基醚;冠醚;叔胺如四甲基乙二胺;THF;THF 低聚物;直链和环状低聚氧杂环戊基(oxolanyl)烷烃(参见,例如美国专利 4,429,091)如 2,2-二(2'-四氢呋喃基)丙烷、二-哌啶基乙烷、六甲基磷酰胺、N,N'-二甲基哌嗪、二氮杂-双环辛烷、二乙醚和三丁胺等。每当量引发剂可使用多达 90 当量以上的配位剂,该量依赖于例如所需的乙烯基含量的量、采用的非多烯单体的水平、反应温度和采用的特定配位剂的性质。

[0043] 示例性弹性体包括一种或多种多烯和苯乙烯的共聚体如聚(苯乙烯-co-丁二烯),即已知的 SBR。

[0044] 聚合物的数均分子量(M_n)典型地为使得猝灭的样品显示树胶(gum)门尼粘度($ML_4/100^\circ C$)为 ~ 2 至 ~ 150 ,更通常 ~ 2.5 至 ~ 125 ,甚至更通常 ~ 5 至 ~ 100 ,最通常 ~ 10 至 ~ 75 。

[0045] 通常采用乳液和溶液聚合二者制造弹性体如 SBR,但后者赋予关于诸如无规性、微结构等性质的更程度的控制。自从约 20 世纪中期就已进行溶液聚合,因此普通熟练技术人员熟知其常规方面,然而,为了便于参考,这里提供某些方面。

[0046] 在非极性溶剂更普遍地用于工业实践的情况中,极性溶剂如 THF 和非极性溶剂可用于阴离子聚合技术中。非极性溶剂的实例包括多种 C_5 至 C_{12} 的环状和非环状烷烃以及它们的烷基化衍生物、某些液态芳族化合物及其混合物。普通熟练技术人员知道其它可用的溶剂和混合物。

[0047] 大多数溶液型阴离子聚合采用烷基锂引发剂,例如正丁基锂;能够形成具有不止一个活性端的聚合物的所谓多官能引发剂;或背景技术部分中描述的官能化引发剂类型。许多官能化引发剂不良地溶于如上所述许多溶剂中,特别地相对非极性的那些溶剂;相反,由式 I 定义的许多化合物显示在溶液聚合中通常采用作溶剂的一类有机液体中的可接受的溶解性。下文包括在该式范围内的化合物称作含 R^1 的引发剂。在此类引发剂的情况下,抗衡阳离子(M)为碱金属,优选 K、Na 或 Li 原子,最优选 Li 原子。

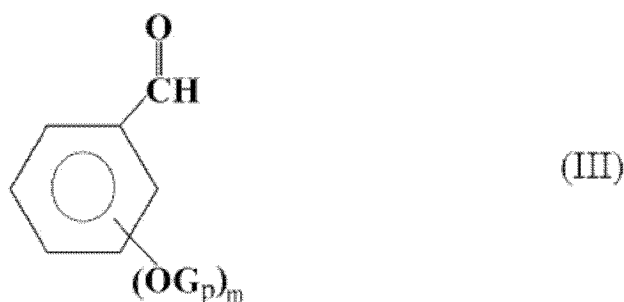
[0048] 含 R^1 的引发剂的芳基能够为苯基或两个以上稠和的芳香环。在 R^1 芳基包括多于一个 OR^2 基团（其中各 R^2 是对 M 不反应的基团）的情况下， OR^2 基团能够为在芳基内的相同环的取代基，或能够为在芳基内的不同环的取代基；在芳基包含三个以上 OR^2 基团的情况下，它们中的两个能够为一个环的取代基而其它的为另外环的取代基。在一个实施方案中，两个 OR^2 基团能够在芳基优选苯基内的相同环的 3 和 4 位。在 R^1 是苯基之外的基团并包括多于一个 OR^2 基团的情况下和在 OR^2 基团在多于一个环上的情况下，至少两个 OR^2 基团优选至少有些接近，即直接键合至通过不大于 4、优选 3 和甚至更优选 2 个其它环原子分开的环 C 原子。在单个 OR^2 基团存在于苯基的情况下，尽管对于某些用途会优选乙烯基的对位，但其能够位于任何环位置。

[0049] 含 R^1 的引发剂的 R^2 部分不需要相同，尽管容易性和简单性典型地来自于对于给定的含 R^1 的引发剂单一类型的 R^2 ，含 R^1 的引发剂的 R^2 部分确保含 R^1 的引发剂不包含活性氢原子，这会干扰含 R^1 的引发剂对阴离子引发的聚合的能力。除非特殊的 R^2 构成能够提供与粒状填料（其中一些用于以下实施例）的相互作用的部分，还优选其能够水解以在含 R^1 的引发剂用于聚合之后提供酚羟基，在此期间其形成聚合物链的一端。发现该类型末端单元提供与包括炭黑和二氧化硅以及非常规填料如无机氧化物和氢氧化物以及粘土等的宽范围的粒状填料的优异的相互作用。

[0050] 由式 I 定义的化合物能够通过将由通式 II 定义的苯乙烯系化合物与通式 R^3M 的烃基碱金属化合物反应来提供，其中 R^3 为烷基（典型地 C_2-C_{10} 烷基）、环烷基（典型地 C_2-C_{10} 环烷基）和芳基。示例性 R^3M 化合物包括，但不限于，正丁基锂、苯基锂、仲丁基锂、叔丁基锂和碱金属萘二甲酸盐等。

[0051] 式 II- 类化合物能够通过适当的醛的羰基亚甲基化来提供。例如，其中芳基为苯基的由式 IIa 定义的物种组能够使用维蒂希 (Wittig) 试剂或 Tebbe 试剂等由以下通式的化合物提供：

[0052]



[0053] 其中 G_p 和 m 如上所定义。具体的维蒂希类型的亚甲基化反应在以下实施例中提供如下。

[0054] 能够将含 R^1 的引发剂在其作为引发剂的情况下在聚合容器外制造；在该情况下，将一种或多种单体和溶剂的共混物装入反应容器，接着添加引发剂，而引发剂经常作为溶液或共混物的一部分（即，在溶剂载体中）添加。可选择地，含 R^1 的引发剂能够原位合成。

[0055] 在间歇工艺中，一种或多种聚合溶剂和一种或多种单体的溶液在约 -80° 至 100°C 、更通常约 -40° 至 50°C 和典型地 -0° 至 30°C 的温度下提供；向该溶液中，添加含 R^1 的引发剂（或前体和烃基锂，典型地烷基锂）。该溶液可具有约 -70° 至 150°C 、更通常约 -20° 至 120°C 和典型地 -10° 至 100°C 的温度。使得聚合进行足以导致形成预

期聚合物的一段时间,通常 ~ 0.01 至 ~ 100 小时、更通常 ~ 0.08 至 ~ 48 小时和典型地 ~ 0.15 至 ~ 2 小时。阴离子聚合典型地在无水无氧条件下通常在搅拌下进行。

[0056] 对于半间歇工艺,通过不连续或连续地计量加入至反应容器中的一种或多种烯键式不饱和单体和/或一种或多种极性改性剂来改造前述间歇描述。虽然半间歇工艺典型运行的温度范围类似于间歇工艺的那些,更少量的在任何给定时间转化的单体简化传热考虑事项,因此,通常在各种范围的较高端下运行。额外地,计量加入一种或多种单体和/或极性改性剂能够允许聚合物微结构的更高控制。示例性半间歇工艺以下在实施例中提供。

[0057] 对于连续工艺,通过不连续或连续地计量加入至反应容器中的所有反应物和添加剂,即烯键式不饱和单体、一种或多种配位剂和含 R^1 的引发剂等来改造间歇工艺。连续工艺典型运行的温度范围趋于类似于间歇工艺的那些。典型地认为连续工艺比间歇或半间歇工艺更有效(产量)。示例性连续工艺以下在实施例中提供。对于在此类工艺中的另外信息,参见美国专利 7,442,748、6,897,270 和 5,489,660,以及这些专利引用以及引用这些专利的专利和公布。

[0058] 在达到所需转化程度后,可将热源(如果使用)移去,并且,如果该反应容器仅为聚合而准备,则将反应混合物移到用于官能化和/或猝灭的后聚合(post-polymerization)容器中。关于这一点,反应混合物通常称为“聚合物胶浆”,这是由于其相对高的聚合物浓度。此外,各活性聚合物链具有直接键合的含 R^1 的引发剂自由基,这是指被视为官能化的那些聚合物链。

[0059] 认为聚合物包含来自含 R^1 的引发剂的末端官能团。然而,在期望额外或其它官能团以加强与粒状填料的相互作用的情况下,聚合物能够进一步通过与适当的封端剂、偶联剂和/或连接剂反应而官能化。普通技术人员熟悉可通过该类型后聚合官能化提供的末端官能团的众多实例。对于另外的细节,感兴趣的读者可直接参考任何美国专利 4,015,061、4,616,069、4,935,471、5,153,159、5,149,457、5,196,138、5,329,005、5,496,940、5,502,131、5,567,815、5,610,227、5,663,398、5,786,441、6,812,295、7,153,919,以及这些专利中引用的参考文献和引用这些专利的在后公布;还参见美国专利公布 2007/0149744、2007/0037956、2007/0078232 和 2008/0027171 等。具体示例性官能化化合物包括 SnCl_4 、 R^2_3SnCl 、 $\text{R}^2_2\text{SnCl}_2$ 、 R^2SnCl_3 、碳二亚胺、N-环酰胺、N,N'-二取代环脲、环酰胺、环脲、异氰酸酯、席夫碱、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、烷基硫代噻唑啉、烷氧基硅烷(例如, $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ 、 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ 、 $\text{R}^2_2\text{Si}(\text{OR}^2)_2$ 等)、环状硅氧烷及其混合物。(在上文中,各 R^2 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基。)优选的官能化化合物的具体实例包括 SnCl_4 、三丁基氯化锡、二丁基二氯化锡和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMI)。

[0060] 大多数类型的官能化化合物与活性聚合物的反应在中等温度(例如, 0° 至 75°C)下能够相对快(几分钟至几小时)地进行。尽管不总是必要,但可通过在 $\sim 25^\circ$ 至 $\sim 150^\circ\text{C}$ 温度下将聚合物和含活性氢的化合物如醇或酸搅拌高达 ~ 120 分钟来进行猝灭。

[0061] 在聚合和任何任选的后聚合官能化期间,大多数 R^2 基团很可能残留在可水解的基团类别中,换句话说,典型地存在于聚合容器中的无水无氧条件为使得基本上所有来自含 R^1 的引发剂的 R^2 部分残留的条件。如果不是全部,则通常期望确保大多数 R^2 基团转化为氢原子,从而加强官能化聚合物和粒状填料之间的相互作用(当聚合物用于填充组合物时)。虽然官能化反应条件(或关于以下描述的猝灭和加工的条件)可以足以水解一些 R^2 基团,

但能够利用为确保完全转化为H原子而设计的单独的水解反应。尽管在实施例中提到一个示例性途径,但普通的技术人员知晓各种潜在的可用的水解反应。

[0062] 可通过常规技术如转鼓干燥、挤出机干燥或真空干燥等从猝灭的聚合物胶浆中除去溶剂,这些技术可以与用水、醇的凝固或蒸汽、加热除溶剂等组合;如果进行凝固,烘箱干燥是理想的。

[0063] 所得聚合物可用于胎面胶料配混物或可与任何常规采用的包括天然橡胶和/或非官能化合成橡胶如以下橡胶的胎面胶料橡胶共混:仅包括多烯衍生的链节单元的均聚物和共聚体(例如,聚(丁二烯)、聚(异戊二烯),以及引入丁二烯、异戊二烯等的共聚物)中的一种或多种、SBR、丁基橡胶、氯丁橡胶、EPR、EPDM、丙烯腈/丁二烯橡胶(NBR)、硅橡胶、氟弹性体、乙烯/丙烯酸类橡胶、EVA、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶、四氟乙烯/丙烯橡胶等。当一种或多种官能化聚合物与一种或多种常规橡胶共混时,其量可基于全部橡胶的约5至约99%变化,一种或多种常规橡胶构成全部橡胶的余量。其最小量在显著程度上依赖于所需的滞后降低程度。

[0064] 无定形二氧化硅(SiO_2)也可用作填料。二氧化硅通常分类为湿法、水合二氧化硅,这是因为它们通过在水中的化学反应生产,从水中作为超细的球状颗粒沉淀。这些一次颗粒强烈地缔合为聚集体,转而较不强烈地组合为附聚物。“高度可分散二氧化硅”是具有非常显著地去附聚并分散于弹性基质的能力的任意二氧化硅,这可通过薄片显微镜观察。

[0065] 表面积给出了不同二氧化硅补强特性的可靠测量;Brunauer、Emmet 和 Teller(“BET”)法(描述于 J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 等)是公认的用于测定表面积的方法。二氧化硅的 BET 表面积一般小于 $450\text{m}^2/\text{g}$, 表面积的可用范围包括 ~ 32 至 $\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、 ~ 100 至 $\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 和 ~ 150 至 $\sim 220\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0066] 二氧化硅填料的 pH 一般为 ~ 5 至 ~ 7 或稍大,优选 ~ 5.5 至 ~ 6.8 。

[0067] 可以使用的一些商购可得的二氧化硅包括 Hi-Sil™ 215、Hi-Sil™ 233 和 Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; 匹兹堡, 宾夕法尼亚)。其它商购可得的二氧化硅的提供商包括 Grace Davison(巴尔的摩, 马里兰)、Degussa Corp. (Parsippany, 新泽西)、Rhodia Silica Systems (Cranbury, 新泽西) 和 J. M. Huber Corp. (Edison, 新泽西)。

[0068] 二氧化硅可以以 ~ 1 至 $\sim 100\text{phr}$ 的量,优选以 ~ 5 至 $\sim 80\text{phr}$ 的量使用。可用的上限受到此类填料能赋予的高粘度的限制。

[0069] 其它可用的填料包括所有形式的炭黑,其包括但不限于炉黑、槽黑和灯黑。更具体地,炭黑的实例包括超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、快压出炉黑、细炉黑、中超耐磨炉黑、半补强炉黑、可混槽黑、难混槽黑、导电性槽黑以及乙炔黑;可使用这些的两种或多种的混合物。优选具有表面积(EMSA)为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$, 优选至少 $\sim 35\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑;表面积值可通过 ASTM D-1765 使用 CTAB 的技术测定。炭黑可为呈粒状的形式或非粒状的絮凝块,尽管非粒状的炭黑可优选用于某些混合机。

[0070] 炭黑量可高达 $\sim 50\text{phr}$,典型的为 ~ 5 至 $\sim 40\text{phr}$ 。当炭黑与二氧化硅一同使用时,二氧化硅的量可降低至 $\sim 1\text{phr}$;随着二氧化硅的量降低,可采用更少量的加工助剂以及即使有也很少的硅烷。

[0071] 典型地将弹性配混物填充至 $\sim 25\%$ 的体积分数,该体积分数为加入的一种或多种填料的总体积除以弹性胶料的总体积;因此,补强填料即二氧化硅和炭黑的典型(组合)量

的范围为 ~ 30 至 100phr 。

[0072] 当使用二氧化硅作为补强填料时,习惯性地加入偶联剂如硅烷以保证在一种或多种弹性体中良好的混合以及与一种或多种弹性体良好的相互作用。通常,加入的硅烷的量的范围为 ~ 4 至 20% ,基于存在于弹性配混物中的二氧化硅填料的重量。

[0073] 偶联剂可具有通式 A-T-Q,其中 A 表示能够与二氧化硅填料表面上的基团(例如,表面硅烷醇基)物理和/或化学键合的官能团;T 表示烷基键合;以及 Q 表示能够与弹性体键合的官能团(例如,通过含硫的键)。这种偶联剂包括有机硅烷,尤其是多硫化的烷氧基硅烷(参见,例如美国专利 3,873,489、3,978,103、3,997,581、4,002,594、5,580,919、5,583,245、5,663,396、5,684,171、5,684,172、5,696,197 等)或具有上述 Q 和 A 官能团的聚有机硅氧烷。示例性偶联剂为双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物。

[0074] 加工助剂的加入可用于降低采用的硅烷的量。参见例如美国专利 No. 6,525,118 对于糖的脂肪酸酯用作加工助剂的描述。其它可用作加工助剂的填料包括但不限于矿物填料如粘土(水合硅酸铝)、滑石(水合硅酸镁)和云母以及非矿物填料如尿素和硫酸钠。其它填料可以高达约 40phr ,典型地高达 $\sim 20\text{phr}$ 的量使用。

[0075] 还可加入其它常规橡胶添加剂。这些包括例如加工油、增塑剂、抗降解剂如抗氧化剂和抗臭氧剂、固化剂等。

[0076] 所有的成分可用标准设备如班伯里或布拉本德混合机混合。典型地,混合发生在两个或多个阶段。在第一阶段(通常称为母炼胶阶段)期间,混合典型地在温度 $\sim 120^\circ$ 至 $\sim 130^\circ\text{C}$ 下开始,并升高直至达到所谓的排胶温度(drop temperature),典型地 $\sim 165^\circ\text{C}$ 。

[0077] 在配方包括二氧化硅的情况下,经常采用单独的再炼阶段用于单独加入一种或多种硅烷组分。该阶段经常在温度类似于母炼胶阶段采用的温度,即 $\sim 90^\circ\text{C}$ 至排胶温度 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下进行,尽管该温度经常略低于母炼胶阶段采用的温度。

[0078] 补强橡胶配混物通常用约 0.2 至约 5phr 的一种或多种已知硫化剂如硫磺或过氧化物类固化体系固化。对于适当硫化剂的一般公开,感兴趣的读者可直接参看综述如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468. 中提供。硫化剂、促进剂等最终混合阶段加入。为了确保不过早发生硫化开始的机会,该混合步骤通常在较低的温度,例如在 $\sim 60^\circ$ 至 $\sim 65^\circ\text{C}$ 下开始且不升高至 $\sim 105^\circ$ 至 $\sim 110^\circ\text{C}$ 下进行。

[0079] 以下非限制性、说明性实施例意欲提供可用于实施本发明的示例性条件和材料。

[0080] 实施例

[0081] 丁二烯溶液(22.5% ,在己烷中)、苯乙烯溶液(33.5% ,在己烷中)、己烷、正丁基锂(1.70M ,在己烷中)、2,2-二(2'-四氢呋喃基)丙烷(1.6M 在己烷中的溶液,通过 CaH_2 贮存)、丁基化羟甲苯(BHT)的己烷溶液和 3-双(三甲基甲硅烷基)氨丙基-甲基二乙氧基硅烷(1.0M ,在己烷中)用于这些实施例。

[0082] 商购可得的试剂和起始材料包括以下材料,所有这些不经进一步纯化就使用,除非在具体实施例中另有说明:

[0083] 得自 Sigma-Aldrich Co.-3,4-二羟基苯甲醛(97%)、4-羟基苯甲醛(98%)、2,3-二羟基苯甲醛(97%)、3,5-二羟基苯甲醛(98%)、2,5-二羟基苯甲醛(98%)、3,4,

5-三羟基苯甲醛一水合物 (98%)、甲基三苯基溴化磷 (MTP-Br, 98%)、对甲苯磺酸一水合物 (98.5%)、乙酸乙酯 (99.5%) 和 4-二(甲氨基)吡啶 (DMAP, 99%), 和

[0084] 得自 ACROS Organics-叔丁基二甲基氯硅烷 (98%) 和四丁基氟化铵 (TBAF, 1M, 在 THF 中, 含 ~5% 水)。

[0085] 实施例中的测试数据基于根据示于表 1a (仅炭黑用作粒状填料的配方) 和 1b (仅二氧化硅用作粒状填料的配方) 中的配方制备的填充组合物进行。在这些表中, N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺用作抗氧化剂, 而 2,2'-二硫代二苯并噻唑、N-叔丁基苯并噻唑-2-次磺酰胺和 N,N'-二苯基胍用作促进剂。

[0086] 表 1a: 硫化橡胶的组成, 炭黑填料

母炼胶	量 (phr)
聚合物	100
炭黑 (N343 型)	50
蜡	2
N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺	0.95
硬脂酸	2
加工油 (低 PCA 含量)	10
<u>终炼胶</u>	
硫磺	1.5
N-环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺	0.5
N,N'-二苯基胍	0.3
2,2'-二硫代二苯并噻唑	0.5
ZnO	2.5
总计	170.25

[0088] 表 1b: 硫化橡胶的组成, 二氧化硅填料

[0089]

母炼胶	量 (phr)
合成聚合物	80
聚异戊二烯 (天然橡胶)	20
二氧化硅	52.5
蜡	2
N- 苯基 -N' - (1, 3- 二甲基丁基) - 对苯二胺	0.95
硬脂酸	2
加工油 (低 PCA 含量)	10
再炼	
二氧化硅	2.5
硅烷	5
终炼胶	
硫磺	1.5
ZnO	2.5
2, 2' - 二硫代二苯并噻唑	2.0
N- 叔丁基苯并噻唑 -2- 次磺酰胺	0.7
N, N' - 二苯基胍	1.4
总计	183.05

[0090] 对应“动态 $\tan \delta$ ”的数据从通过 Dynastat™机械分光计 (Dynastatics Instruments Corp; Albany, NY) 进行的试验获得, 试验使用以下条件: 1Hz、2kg 静态质量和 1.25kg 动态载荷、圆柱状 (9.5mm 直径 $\times$ 16mm 高) 硫化橡胶样品、以及 60°C。

[0091] 对应“结合橡胶”的数据使用 J. J. Brennan 等在 Rubber Chem. and Tech., 40, 817 (1967) 中描述的步骤测定。

[0092] 门尼粘度 (ML_{1+4}) 值用 Alpha Technologies™门尼粘度计 (大的转子) 使用 1 分钟升温时间和 4 分钟的运行时间测定; 拉伸机械性质使用 AS TM-D412 中描述的标准步骤测定; 潘恩效应 ($\Delta G'$, 即 0.25% 应变下和 14% 应变下的 G' 之差) 和滞后 ($\tan \delta$) 数据由在 60°C 和 10Hz (应变扫描) 以及 2% 应变和 10Hz (温度扫描) 下进行的动态实验获得。关于拉伸性质, M_x 为在 X% 伸长率下的模量, T_b 为在断裂时的拉伸强度, 和 E_b 为在断裂时的伸长百分比。

[0093] 实施例 1: 3,4-二(叔丁基二甲基硅氧基)苯甲醛

[0094] 向安装有磁力搅拌棒的干燥烧瓶中引入 ~ 8.3g 3,4-二羟基苯甲醛、~ 0.5g DMAP、30mL 三乙胺和 100mL THF。~ 19.0g 叔丁基二甲基氯硅烷在 50mL THF 中的溶液经由注射器缓慢加入。反应混合物在室温下搅拌 ~ 1 小时。过滤固体并将滤出液蒸发。将残余物通过硅胶柱层析 (200-425 目, 得自 Fisher Scientific) 利用作为洗提液的己烷/乙酸乙酯 (90 : 10, v/v) 纯化。获得约 21.3g (96.8% 产率) 无色油状蜡状产物。质子和 ^{13}C NMR 光谱分析证实产物为 3,4-双(叔丁基二甲基硅氧基)苯甲醛 [3,4-(TBDMSO)BA]。

[0095] 实施例 2-5: 官能化苯乙烯的合成

[0096] 向在氮气氛下在 100mL 干燥的 THF 中的 23.2g MTP-Br 经搅拌的 0°C 溶液中逐滴加入 40.6mL n-BuLi 溶液。在 ~ 15 分钟之后, 经由注射器逐滴加入 ~ 22.3g 3,4-(TBDMSO)

BA(来自实施例 1) 在 30mL THF 中的溶液。将所得黄色悬浮液在用 NH_4Cl 处理之前搅拌~4 小时。将该溶液在真空下过滤并浓缩。将残余物通过硅胶柱层析利用己烷/乙酸乙酯(95 : 5, v/v) 作为洗提液纯化, 结果收集到~20.6g(94%产率) 无色油。质子和 ^{13}C NMR 证实该化合物为 3,4-二(叔丁基二甲基硅氧基) 苯乙烯 [3,4-TBDMSOS, 实施例 2]。

[0097] 类似的步骤用于由 3,4,5-三羟基苯甲醛一水合物制造 3,4,5-三(叔丁基二甲基硅氧基) 苯乙烯 [3,4,5-TBDMSOS, 实施例 3] (90%, 无色液体), 由 3,5-二羟基苯甲醛制造 3,5-二(叔丁基二甲基硅氧基) 苯乙烯 [3,5-TBDMSOS, 实施例 4] (88%, 无色液体), 和由 4-羟基苯甲醛制造 4-(叔丁基二甲基硅氧基) 苯乙烯 [4-TBDMSOS, 实施例 5] (91%, 无色液体)。

[0098] 实施例 6-11 : 使用官能化苯乙烯单体的半间歇聚合

[0099] 在室温下在吹扫的干燥的玻璃瓶中, 接着 1.10mL 2,2-二(2'-四氢呋喃基) 丙烷溶液之后将 3.34mL 正丁基锂溶液加入至 5.7mL 1.0M 3,4-TBDMSOS(来自实施例 2) 的己烷溶液。立即形成深红色溶液, 在~5 分钟之后, 将其装入预加热至 82°C 的安装有搅拌器的 N_2 -吹扫的反应器中。

[0100] 在~0.45g/sec 流速下经~2 小时开始从安装有流量计的混合罐中计量加入 1.73kg 己烷、0.66kg 苯乙烯溶液和 2.04kg 丁二烯溶液的预混合溶液。在计量加入至反应器~5 分钟之后, 批料温度在~85°C 达到峰值。

[0101] 在另一~15 分钟之后, 聚合物胶浆排出至干燥玻璃瓶并处理如下:

[0102] 实施例 6 用异丙醇终止

[0103] 实施例 7 用异丙醇终止, 在 50°C 下搅拌~30 分钟, 添加 TBAF 溶液(~6 : 5 相对于引发剂的摩尔比) 以水解保护基团, 在室温下搅拌~1 小时

[0104] 实施例 8 添加 1.0M 3,4-TBDMSOS(来自实施例 2) 在己烷中的溶液(~1 : 1 相对于引发剂的摩尔比), 在 50°C 下搅拌~30 分钟, 添加 TBAF 溶液(~6 : 5 相对于引发剂的摩尔比) 以水解保护基团, 在室温下搅拌~1 小时

[0105] 实施例 9 添加 1.0M 3,4-(TBDMSO)BA(来自实施例 1) 在己烷中的溶液(~1 : 1 相对于引发剂的摩尔比), 在 50°C 下搅拌~30 分钟, 添加 TBAF 溶液(~6 : 5 相对于引发剂的摩尔比) 以水解保护基团, 在室温下搅拌~1 小时

[0106] 实施例 10 添加 3-双(三甲基甲硅烷基) 氨丙基-甲基二乙氧基硅烷溶液(~1 : 1 相对于引发剂的摩尔比), 在 50°C 下搅拌~30 分钟, 添加 TBAF 溶液(~6 : 5 相对于引发剂的摩尔比) 以水解保护基团, 在室温下搅拌~1 小时

[0107] 实施例 11 添加 0.25M SnCl_4 的己烷溶液(~1 : 4 相对于引发剂的摩尔比), 在 50°C 下搅拌~30 分钟

[0108] 将各聚合物胶浆在转鼓干燥之前排出至含 BHT 的异丙醇中。这些官能化聚合物的性质在表 2 中提供如下, 其中 M_p 表示峰值分子量以及 1,2-微结构百分比基于所用丁二烯的总量。

[0109] 表 2 : 聚合物性质

[0110]

	6	7	8	9	10	11
M_n (kg/mol)	166	155	156	152	145	208
M_w/M_n	1.12	1.20	1.24	1.32	1.24	1.73
M_p (kg/mol)	192	191	191	192	191	190
偶联 (%)	3.63	7.14	11.05	10.73	5.93	48.05

[0111] 实施例 12-14 :使用官能化苯乙烯单体的连续聚合

[0112] 用 25 分钟残留时间用己烷填充~ 25L 反应器,和其夹套温度设定至 90.5℃。

[0113] 向反应器底部计量加入~ 1.98g/sec 苯乙烯溶液 (31.8 重量%,在己烷中)、~ 4.72g/sec 丁二烯溶液 (21.7 重量%,在己烷中)、~ 2.31g/sec 己烷、~ 0.23g/sec 2,2-二(2'-四氢呋喃基)丙烷 (0.027M,在己烷中)、~ 0.0012cm³/sec 1,2-丁二烯 (13.8%)、~ 0.97g/sec 0.08M 3,4-TBDMSOS 的己烷溶液和~ 0.97g/sec 正丁基锂 (0.08M,在己烷中)。在反应器的中点,加入~ 1.17g/sec 丁二烯溶液的额外蒸汽以最小化嵌段苯乙烯的形成。

[0114] 在这些条件下,~ 18%的总固体聚合物形成于反应器中。在反应器顶部将聚合物胶浆移除至贮存容器中。

[0115] 在聚合时间的 60-90 分钟之后,达到稳定状态 (顶部反应器温度 94.4℃,低温 82.8℃)。在聚合另外的~ 60 分钟之后,在反应器顶部采样,并转鼓干燥。NMR 测试显示~ 36% 苯乙烯含量和~ 41% 1,2-微结构;所述聚合物显示门尼 (ML_{1+4}) 粘度为 49.7 和 t_{80} 为 3.2sec。聚合物胶浆在贮存罐中收集并用异丙醇终止;所述聚合物显示最终门尼 (ML_{1+4}) 粘度为 56.4 和 t_{80} 为 3.1sec。这指定为以下实施例 12。

[0116] 使用类似的技术进行两个额外的聚合以提供聚合物胶浆浓度为 16%和 20%。这些分别指定为以下实施例 13 和 14。

[0117] 实施例 12-14 的聚合物的性质总结在下表中。苯乙烯含量和 1,2-微结构通过 NMR 测定。

[0118] 表 3 : 聚合物性质

[0119]

	12	13	14
M_n (kg/mol)	117	112	103
M_w/M_n	2.46	2.06	2.56
T_g (°C)	-33.7	-31.1	-34.6
ML_{1+4} @ 100°C	50	45	55
t_{80} (sec)	3.2	2.4	5.0
总的苯乙烯 (%)	36.2	35.9	36.3
1,2-微结构 (%)	40.9	43.8	41.8

[0120] 实施例 15-21 :引发剂的比较

[0121] 进行间歇聚合以提供三种苯乙烯 / 丁二烯共聚体。一种聚合采用正丁基锂作为引发剂 (使用类似于 W0 2009/086490 的实施例部分中采用的那些步骤),第二种采用六亚甲基亚胺 (HMI) 作为引发剂 (参见美国 5,329,005),和第三种采用 3,4-TBDMSOS (参见实施例

2) 作为引发剂。

[0122] 各聚合物胶浆部分排出至干燥玻璃瓶并处理如下：

[0123] 用正丁基锂引发

[0124] 实施例 15 :用异丙醇终止

[0125] 用 HMI 引发

[0126] 实施例 16 :用异丙醇终止

[0127] 实施例 17 :添加 3,4-(TBDMSO)BA (来自实施例 1) (~ 1 : 1 相对于引发剂的摩尔比), 在 50℃ 下搅拌 ~ 30 分钟, 添加 TBAF 溶液以水解保护基团, 在室温下搅拌 ~ 1 小时

[0128] 实施例 18 :添加 SnCl₄ 的己烷溶液 (~ 1 : 4 相对于引发剂的摩尔比), 搅拌

[0129] 用 3,4-TBDMSOS 引发

[0130] 实施例 19 :用异丙醇终止, 接着添加 TBAF 溶液以水解保护基团, 在室温下搅拌 ~ 1 小时

[0131] 实施例 20 :添加 3,4-(TBDMSO)BA (来自实施例 1) (~ 1 : 1 相对于引发剂的摩尔比), 在 50℃ 下搅拌 ~ 30 分钟, 添加 TBAF 溶液以水解保护基团, 在室温下搅拌 ~ 1 小时

[0132] 实施例 21 :添加 SnCl₄ 的己烷溶液 (~ 1 : 4 相对于引发剂的摩尔比), 搅拌

[0133] 将各这些聚合物胶浆在转鼓干燥之前排出至含 BHT 的异丙醇中。这些官能化聚合物的性质在表 4 中提供如下。

[0134] 表 4 :聚合物性质

	15	16	17	18	19	20	21
M _n (kg/mol)	128	108	113	201	133	144	224
M _w /M _n	1.03	1.05	1.10	1.43	1.07	1.19	1.39
M _p (kg/mol)	133	114	114	374	136	136	439
T _g (°C)	-37.7	-36.8	-36.3	-36.6	-36.7	-37.2	-36.7
偶联 (%)	0.6	1.0	7.7	72.1	6.4	20.3	64.2

[0136] 实施例 22-35 :硫化橡胶的制备和测试

[0137] 使用上述表 1a 和 1b 的配方, 含补强填料的橡胶配混物由实施例 15-21 的聚合物制备。这些配混物在 171℃ 下固化 15 分钟以分别提供硫化橡胶 22-28 (炭黑) 和 29-35 (二氧化硅)。

[0138] 对于由这些聚合物制造的硫化橡胶的物理测试的结果总结于下表 5 和 6 ;对于“温度扫描”线, 数据的顶行是在 0℃ 下的测量, 而底行是在 60℃ 下的测量。应变扫描测试结果列表于表 7 和 8。

[0139] 由这些表中的数据示出 :如从高温 tan δ 的降低、ΔG' 的减少和增加的低温 tan δ 等证实的, 使用官能引发剂制造的 SBR 共聚体显示与炭黑尤其是二氧化硅填料优异的相互作用。

[0140] 表 5 :配混物和硫化橡胶性质, 实施例 22-28 (炭黑)

[0141]

	22	23	24	25	26	27	28
合成聚合物 (实施例编号)	15	16	17	18	19	20	21
结合橡胶(%)	11.1	33.6	43.9	49.3	16.9	42.8	30.6
<u>MDR2000 @ 171°C (最终)</u>							
ML (kg·cm)	0.90	1.08	2.12	2.37	1.16	2.15	1.64
MH (kg·cm)	17.85	17.57	19.31	17.65	18.85	18.17	16.94
t ₉₀ (min)	6.29	7.10	9.58	6.79	8.70	9.70	6.87
配混物 ML ₁₊₄ @ 130°C (最终)	23.5	30.5	65.0	62.2	34.7	69.1	47.2
Dynatstat™ tan δ @ 60°C (最终)	0.2165	0.1230	0.0854	0.0931	0.1707	0.0973	0.1233
<u>拉伸 @ 23°C (最终, 未老化)</u>							
M ₅₀ (MPa)	1.33	1.23	1.31	1.12	1.35	1.23	1.18
M ₃₀₀ (MPa)	6.08	8.42	10.12	9.77	7.01	7.28	6.84
T _b (MPa)	17.9	20.7	20.4	20.5	17.4	20.9	17.2
E _b (%)	756	610	518	517	638	669	594
<u>拉伸 @ 100°C (最终, 未老化)</u>							
M ₅₀ (MPa)	1.00	1.00	1.19	0.95	1.08	1.08	0.95
M ₃₀₀ (MPa)	5.22	7.39	8.79	8.39	5.98	5.13	5.92
T _b (MPa)	8.1	8.7	9.9	9.9	9.0	7.0	9.1
E _b (%)	440	338	328	338	424	323	414
<u>应变扫描 (60°C, 10 Hz, 最终)</u>							
G' @ 5% 应变 (MPa)	3.027	2.184	2.222	2.102	2.808	2.359	2.193
G'' @ 5% 应变 (MPa)	0.689	0.321	0.204	0.202	0.516	0.235	0.276
tan δ @ 5% 应变	0.2277	0.1468	0.0920	0.0960	0.1837	0.0997	0.1260
ΔG' (MPa)	4.217	1.069	0.579	0.538	2.519	0.755	0.826
<u>温度扫描 (2%应变, 10 Hz, 最终)</u>							
G' (MPa)	13.482	11.511	9.074	8.247	13.062	8.701	9.080
	5.051	4.158	3.849	3.408	4.866	3.661	3.445
G'' (MPa)	4.884	4.874	3.829	3.549	5.436	3.710	4.024
	1.170	0.749	0.458	0.390	0.925	0.445	0.516
tan δ	0.3618	0.4224	0.4208	0.4295	0.4154	0.4255	0.4418
	0.2315	0.1801	0.1190	0.1143	0.1901	0.1215	0.1498

[0142] 表 6 :配混物和硫化橡胶性质, 实施例 29-35 (二氧化硅)

[0143]

	29	30	31	32	33	34	35
合成聚合物 (实施例编号)	15	16	17	18	19	20	21
结合橡胶 (%)	24.3	21.5	37.2	33.6	35.2	50.2	35.6
MDR2000 @ 171°C (最终)							
ML (kg·cm)	1.83	1.78	1.83	3.50	1.82	2.24	3.37
MH (kg·cm)	24.84	26.01	23.53	27.08	23.89	21.81	25.09
t ₉₀ (min)	6.73	7.75	6.51	6.75	6.09	4.55	6.40
配混物 ML ₁₊₄ @ 130°C (最终)	20.3	15.9	35.9	43.1	27.2	66.8	47.3
Dynatstat™ tan δ @ 60°C (最终)	0.1327	0.1125	0.0684	0.0933	0.1146	0.0614	0.1065
拉伸 @ 23°C (最终, 未老化)							
M ₅₀ (MPa)	1.91	2.00	1.91	2.19	1.89	1.75	2.00
M ₃₀₀ (MPa)	10.43	11.49	13.86	12.64	11.24	12.63	11.15
T _b (MPa)	15.0	13.1	15.4	14.5	15.0	15.3	14.3
E _b (%)	406	333	327	334	381	349	371
拉伸 @ 100°C (最终, 未老化)							
M ₅₀ (MPa)	1.68	1.78	1.95	1.99	1.74	1.74	1.88
M ₂₀₀ (MPa)	5.85	6.30	7.80	7.02	6.36	6.96	6.53
T _b (MPa)	7.2	8.4	8.1	8.8	7.7	7.4	6.9
E _b (%)	243	257	207	246	239	209	213
应变扫描 (60°C, 10 Hz, 最终)							
G' @ 5% 应变 (MPa)	4.008	3.921	2.659	4.212	3.439	2.366	3.515
G'' @ 5% 应变 (MPa)	0.621	0.568	0.236	0.502	0.481	0.172	0.430
tan δ @ 5% 应变	0.1548	0.1449	0.0887	0.1193	0.1399	0.0726	0.1222
ΔG' (MPa)	4.524	4.068	1.144	3.636	3.238	0.754	2.770
温度扫描 (2% 应变, 10 Hz, 最终)							
G' (MPa)	14.917 7.236	13.811 7.235	10.566 5.564	13.636 7.133	14.180 6.473	9.640 4.450	14.427 6.751
G'' (MPa)	4.815 0.938	4.389 0.915	3.751 0.562	4.192 0.751	5.346 0.788	4.250 0.360	5.256 0.785
tan δ	0.3224 0.1296	0.3171 0.1265	0.3545 0.1010	0.3069 0.1052	0.3767 0.1217	0.4412 0.0808	0.3643 0.1162

[0144] 表 7 : 应变扫描测试 @60°C 的结果 (tan δ), 实施例 22-28 (炭黑)

[0145]

应变 (%)	22	23	24	25	26	27	28
0.249	0.1045	0.0920	0.0612	0.0709	0.0972	0.0712	0.0889
0.498	0.1324	0.1010	0.0660	0.0745	0.1156	0.0745	0.0933
0.746	0.1576	0.1096	0.0704	0.0776	0.1326	0.0783	0.0982
0.994	0.1767	0.1176	0.0741	0.0811	0.1457	0.0821	0.1028
1.243	0.1908	0.1238	0.0776	0.0840	0.1559	0.0854	0.1068
1.491	0.2014	0.1290	0.0802	0.0864	0.1635	0.0883	0.1103
1.738	0.2091	0.1331	0.0827	0.0885	0.1696	0.0908	0.1132
1.990	0.2149	0.1365	0.0847	0.0903	0.1741	0.0929	0.1158
2.237	0.2193	0.1391	0.0865	0.0918	0.1775	0.0946	0.1179
2.485	0.2226	0.1412	0.0878	0.0929	0.1803	0.0961	0.1197
2.735	0.2251	0.1430	0.0890	0.0938	0.1823	0.0971	0.1213
2.983	0.2268	0.1442	0.0898	0.0945	0.1837	0.0980	0.1224
3.230	0.2282	0.1452	0.0905	0.0951	0.1847	0.0987	0.1234
3.482	0.2289	0.1460	0.0910	0.0955	0.1852	0.0992	0.1242
3.731	0.2299	0.1465	0.0915	0.0959	0.1855	0.0994	0.1247
3.983	0.2293	0.1468	0.0918	0.0960	0.1856	0.0997	0.1252
4.230	0.2291	0.1469	0.0919	0.0961	0.1854	0.0998	0.1256
4.478	0.2287	0.1471	0.0921	0.0960	0.1864	0.0999	0.1258
4.729	0.2283	0.1472	0.0921	0.0961	0.1843	0.0999	0.1260
4.976	0.2277	0.1469	0.0920	0.0960	0.1838	0.0998	0.1260
5.475	0.2264	0.1464	0.0918	0.0957	0.1826	0.0994	0.1261
5.974	0.2247	0.1459	0.0916	0.0955	0.1812	0.0990	0.1257
6.470	0.2229	0.1452	0.0913	0.0949	0.1797	0.0986	0.1254
6.968	0.2209	0.1443	0.0908	0.0945	0.1780	0.0980	0.1251
7.476	0.2188	0.1434	0.0905	0.0940	0.1762	0.0974	0.1246
7.975	0.2168	0.1425	0.0898	0.0934	0.1744	0.0969	0.1240
8.470	0.2148	0.1415	0.0893	0.0930	0.1728	0.0963	0.1235
8.970	0.2128	0.1406	0.0888	0.0925	0.1711	0.0956	0.1231
9.469	0.2109	0.1396	0.0884	0.0920	0.1694	0.0951	0.1225
9.968	0.2090	0.1387	0.0879	0.0917	0.1679	0.0946	0.1219
10.463	0.2072	0.1378	0.0874	0.0912	0.1663	0.0940	0.1214
10.956	0.2054	0.1370	0.0869	0.0907	0.1647	0.0934	0.1208
11.450	0.2036	0.1362	0.0864	0.0903	0.1631	0.0929	0.1202
11.943	0.2020	0.1353	0.0861	0.0898	0.1619	0.0924	0.1196
12.443	0.2005	0.1345	0.0857	0.0896	0.1605	0.0920	0.1192
12.941	0.1991	0.1339	0.0851	0.0892	0.1593	0.0916	0.1188
13.443	0.1976	0.1331	0.0848	0.0888	0.1580	0.0911	0.1184
13.931	0.1961	0.1323	0.0843	0.0886	0.1567	0.0907	0.1179
14.393	0.1941	0.1318	0.0840	0.0882	0.1550	0.0901	0.1172

[0146] 表 8 :应变扫描测试 @60℃的结果 ($\tan \delta$), 实施例 29-35 (二氧化硅)

[0147]

应变 (%)	29	30	31	32	33	34	35
0.243	0.0760	0.0554	0.0635	0.0744	0.0679	0.0457	0.0664
0.499	0.0902	0.0597	0.0719	0.0907	0.0799	0.0475	0.0765
0.750	0.1028	0.0645	0.0808	0.1053	0.0926	0.0495	0.0864
1.001	0.1114	0.0689	0.0885	0.1165	0.1031	0.0522	0.0946
1.251	0.1179	0.0728	0.0946	0.1245	0.1113	0.0549	0.1008
1.502	0.1231	0.0762	0.0991	0.1303	0.1180	0.0570	0.1057
1.751	0.1269	0.0783	0.1029	0.1348	0.1224	0.0592	0.1096
2.001	0.1303	0.0807	0.1060	0.1383	0.1269	0.0611	0.1121
2.251	0.1329	0.0820	0.1083	0.1412	0.1300	0.0629	0.1147
2.500	0.1349	0.0839	0.1103	0.1437	0.1326	0.0641	0.1163
2.751	0.1366	0.0847	0.1123	0.1456	0.1346	0.0657	0.1179
3.001	0.1379	0.0858	0.1134	0.1476	0.1362	0.0671	0.1189
3.250	0.1390	0.0865	0.1147	0.1491	0.1376	0.0682	0.1197
3.503	0.1403	0.0869	0.1158	0.1501	0.1384	0.0690	0.1207
3.753	0.1415	0.0874	0.1165	0.1515	0.1395	0.0698	0.1212
4.003	0.1426	0.0877	0.1171	0.1522	0.1395	0.0704	0.1215
4.253	0.1431	0.0882	0.1178	0.1530	0.1395	0.0710	0.1218
4.503	0.1436	0.0883	0.1184	0.1539	0.1399	0.0718	0.1220
4.752	0.1443	0.0887	0.1186	0.1544	0.1398	0.0723	0.1223
5.003	0.1447	0.0887	0.1192	0.1548	0.1399	0.0726	0.1222
5.502	0.1456	0.0889	0.1194	0.1558	0.1400	0.0733	0.1222
6.001	0.1463	0.0889	0.1199	0.1564	0.1394	0.0737	0.1220
6.502	0.1468	0.0889	0.1200	0.1569	0.1387	0.0745	0.1218
7.006	0.1470	0.0888	0.1198	0.1575	0.1378	0.0744	0.1211
7.507	0.1470	0.0889	0.1199	0.1572	0.1372	0.0747	0.1207
8.008	0.1472	0.0885	0.1199	0.1572	0.1362	0.0747	0.1202
8.509	0.1471	0.0883	0.1196	0.1573	0.1358	0.0749	0.1196
9.010	0.1473	0.0882	0.1194	0.1568	0.1343	0.0749	0.1190
9.510	0.1468	0.0879	0.1191	0.1565	0.1336	0.0748	0.1183
10.011	0.1467	0.0877	0.1188	0.1559	0.1326	0.0748	0.1179
10.514	0.1464	0.0875	0.1183	0.1556	0.1318	0.0747	0.1172
11.015	0.1459	0.0871	0.1180	0.1552	0.1309	0.0747	0.1166
11.517	0.1457	0.0868	0.1177	0.1548	0.1301	0.0744	0.1157
12.018	0.1454	0.0866	0.1174	0.1541	0.1289	0.0743	0.1150
12.519	0.1449	0.0860	0.1168	0.1537	0.1280	0.0741	0.1144
13.019	0.1444	0.0860	0.1164	0.1529	0.1272	0.0739	0.1142
13.520	0.1440	0.0857	0.1160	0.1524	0.1265	0.0739	0.1132
14.026	0.1435	0.0854	0.1155	0.1518	0.1257	0.0735	0.1127
14.526	0.1432	0.0851	0.1151	0.1511	0.1250	0.0733	0.1119