(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/239555 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 257/02 (2006.01) *C08F 236/06* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C08F 236/08* (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/130991

(22) 国际申请日: 2023 年 11 月 10 日 (10.11.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310589831.6 2023年5月23日 (23.05.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 **(PETROCHINA COMPANY LIMITED)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 史工昌 **(SHI, Gongchang)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 赵志超 **(ZHAO, Zhichao)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 邵卫 **(SHAO, Wei)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 王永峰 **(WANG, Yongfeng)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 钟启林 **(ZHONG, Qilin)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 杨海龙 **(YANG, Hailong)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 董静 **(DONG, Jing)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 桂强 **(GUI, Qiang)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 龚光碧 **(GONG, Guangbi)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。 梁滔 **(LIANG, Tao)**; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路1号, Gansu 730060 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 **(RUNPING & PARTNERS)**; 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) **Title:** STAR-SHAPED STYRENE-GRAFTED BUTADIENE-ISOPRENE MODIFIED RUBBER, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶及其制备方法和应用

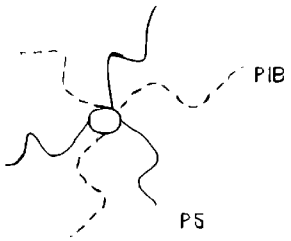


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the field of rubber preparation. Disclosed are a star-shaped styrene-grafted butadiene-isoprene modified rubber, a preparation method therefor, and the use thereof. The modified rubber comprises a polymerization chain segment from a coupling agent, and a plurality of styrene homopolymerized chain segments and butadiene-isoprene copolymerization chain segments, which are grafted on the polymerization chain segment, the coupling agent being selected from multi-vinyl aromatic hydrocarbon monomers. By means of the structural design during the polymerization process, the present invention forms mixed arms such that the polymer structure achieves homogeneous distribution on the microscopic phase and achieves a mutual cooperation effect. The present invention achieves high hardness, good strength, high degree of branching and the physical properties of natural rubbers, improves wet-slip resistance of the rubber, and lowers the rolling resistance. Therefore, when being used together with various synthetic rubbers or natural rubbers, the modified rubber of the present invention can improve the rigidity, hardness, wear resistance, tear resistance, dielectric property and the like of rubber products, and is thus widely applicable to various rubber processing fields, such as tires, adhesive tapes, rubber hoses and rubber shoes, and other industries.

WO 2024/239555 A1

[见续页]

CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及橡胶制备领域，公开了一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶及其制备方法和应用。所述改性橡胶包含来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。通过聚合过程中结构设计，形成混合臂，使聚合物结构在微观相上分布均匀，相互协调作用，具有高硬度，强度好，支化度好且又具有天然橡胶的物理性能，提高橡胶抗湿滑性，降低滚动阻力，在与多种合成橡胶或天然橡胶并用时，能够提高橡胶制品的刚性、硬度、耐磨性、抗撕裂性、介电性等性能，广泛用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋等众多橡胶加工领域及其它工业。

星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 05 月 23 日提交的中国专利申请 202310589831.6 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及橡胶制备领域，具体涉及一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶及其制备方法和应用。

背景技术

异戊二烯或丁二烯和苯乙烯组成的共聚物，结合苯乙烯一般为 23-30%，若结合苯乙烯含量高，得到的共聚物塑性较大；反之，则共聚物的弹性较大。通常把分子结构中苯乙烯结合量在 45-70％之间的共聚物称为高苯乙烯橡胶，结合苯乙烯量在 70%以上者称为高苯乙烯树脂。由于高苯乙烯橡胶的结合苯乙烯量较高，因此其物性不同于通用型丁苯橡胶。高苯乙烯橡胶一般很少单独使用，在与多种合成橡胶或天然橡胶并用时，能够提高橡胶制品的刚性、硬度、耐磨性、抗撕裂性、介电性等性能，可广泛应用于轮胎工业、制鞋工业、印刷工业及其它工业，也可用于合成塑料的改性，而倍受重视。

现有技术中大多采用胶乳共凝聚技术，虽然这种工艺过程能够得到性能较好的高苯乙烯橡胶，但该法存在的主要问题是：首先在工艺上，需要先分别合成 SBR-1500 或 SBR-1502 胶乳和高苯乙烯树脂乳液，将分析合格的两种乳液按一定比例再进行混合，然后经凝聚干燥得到高苯乙烯橡胶，其工艺流程相对较长需要两次水相、油相、引发剂的配制及脱气等合成工序；其次在生产成本上，由于合成 SBR-1500 或 SBR-1502 胶乳单体转化率仅 70%，未反应单体占 30%，且这部分单体在中小规模的生产装置中难以回收，导致生产成本较高且聚合反应过程所需的设备、辅助原料、人员、时间、能源相对较多；另外在生产周期上，由于高苯乙烯树脂乳液的合成温度为高温聚合，聚合釜内结构凝胶较多，所用的聚合釜通常生产 10 批次需要进行一次清釜作业，因此设备利用率较低。

虽然通过共混法、共聚法可以生产出高苯乙烯橡胶，但是聚合物都存在产品拉伸强度及硬度不够高的缺点，与天然橡胶、丁苯橡胶混溶性不好的问题，所生产的高苯乙烯橡胶无法兼顾橡胶的综合性能以及提高橡胶的动态力学性能。并且还存在工艺复杂，实际操作困难，反应

周期长，成本高，容易生成凝胶，造成环境污染等问题。

现有技术中，国内外生产高苯乙烯橡胶主要采用丁二烯和苯乙烯单体进行乳液聚合反应制得，制备的高苯乙烯橡胶的滚动阻力、抗湿滑性和耐磨性较差，兼顾橡胶的综合性能以及提高了橡胶的动态力学性能是本领域需要解决的问题。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的高苯乙烯橡胶的滚动阻力、抗湿滑性和耐磨性较差的问题，提供一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶及其制备方法和应用。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶，其中，所述改性橡胶包含来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。

本发明第二方面提供一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的制备方法，其中，所述制备方法包括：

（1）在引发剂存在下，苯乙烯进行均聚反应，得到活性苯乙烯均聚段；

（2）将所述活性苯乙烯均聚段与偶联剂进行偶联反应，得到活性链；

（3）在极性活化剂存在下，将所述活性链、丁二烯和异戊二烯进行共聚反应，得到所述星型混合臂高苯乙烯橡胶。

本发明第三方面提供一种所述的制备方法得到的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶。

本发明第四方面提供一种所述的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶在橡胶加工领域中的应用。

通过上述技术方案，本发明提供了一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶从高分子链的构造上看，为支化高聚物，具有星型结构，即在所述聚合链段上接枝有多条分子链组成不同的链段作为支链，类似连接的分子臂（如聚丁二烯异戊二烯臂，苯乙烯臂），称为混合臂。所述改性橡胶中，相当于将聚丁二烯-异戊二烯橡胶和聚苯乙烯橡胶通过所述偶联剂形成的聚合链段当作的核心而链合在一起，实现了不同聚合物分子链在高分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性，使聚合物结构在微观相上分布均匀，相互协调作用，具有高硬度，强度好，支化度好且又具有天然橡胶的物理性能，提高橡胶抗湿滑性，降低滚动阻力。在与多种合成橡胶或天然橡胶并用时，能够提高橡胶制品的刚性、硬度、耐磨性、

抗撕裂性、介电性等性能，广泛用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋等众多橡胶加工领域及其它工业。本发明所提供的制备该星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的方法具有工艺简单，聚合条件温和，产品性能稳定，综合性能良好的特点。

附图说明

图 1 是星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶分子链结构示意图。

附图标记说明

PS-代表苯乙烯均聚链段，PIB-代表丁二烯-异戊二烯共聚链段。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶，其中，所述改性橡胶包含来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。

在本发明中，提供的所述星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶从高分子链的构造上看为支化高聚物，具有星型结构，其中，所述偶联剂形成的聚合链段当作核心，所述偶联剂具有的多个乙烯基官能团为所述聚合链段提供多个能够进一步接枝其他支链的乙烯基；丁二烯-异戊二烯共聚物链和苯乙烯均聚链可以通过各自含有的碳碳双键与所述聚合链段上的乙烯基进行键合，形成接枝在所述聚合链段上的丁二烯-异戊二烯共聚链段和苯乙烯均聚链段，即在所述聚合链段上接枝有多条分子链组成不同的链段作为支链，类似连接的分子臂（如聚丁二烯异戊二烯臂，苯乙烯臂），称为混合臂。所述改性橡胶中，相当于将聚丁二烯-异戊二烯橡胶和聚苯乙烯橡胶通过所述偶联剂形成的聚合链段当作的核心而链合在一起，实现了不同聚合物分子链在高分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性，使聚合物结构在微观相上分布均匀，相互协调作用，具有高硬度，强度好，支化度好且又具有天然橡胶的物理性能，提高橡胶抗湿滑性，降低滚动阻力。

在本发明中，所述聚合物的分子臂通过来自偶联剂的聚合链段连接，偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体，多乙烯基芳烃类单体通过自身聚合形成具有多端分子臂的聚合链段，如图 1 所示，使多个线型支链通过化学键连接到同一个中心核上，实现了聚合物在分子结构上的共混，使聚合物结构在微观相上分布更均匀，橡胶的物理机械性能更佳。其中 PS 代表苯乙烯均聚链段，PIB 代表丁二烯-异戊二烯共聚链段。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，所述苯乙烯均聚链段的含量为 30-70wt%，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 30-70wt%。通过限定上述含量的改性橡胶，实现了不同聚合物分子链在高分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性，使聚合物结构在微观相上分布均匀，相互协调作用，具有高硬度，强度好。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，所述苯乙烯均聚链段的含量可选择 30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量可选择 30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。

在本发明一些具体实施方式中，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50-90wt%，丁二烯结构单元的含量为 10-50wt%。

在本发明一些具体实施方式中，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，异戊二烯结构单元的含量可选择 50wt%、60wt%、70wt%、80wt%、90wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。丁二烯结构单元的含量可选择 10 wt%、20wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。

在本发明一些具体实施方式中，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯的 1,4-结构单元和丁二烯的 1,4-结构单元的总含量为 40-80wt%，异戊二烯的 3,4-结构单元和丁二烯的 1,2-结构单元的总含量为 20-60wt%。

在本发明一些具体实施方式中，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，异戊二烯的 1,4-结构单元和丁二烯的 1,4-结构单元的总含量可选择 40wt%、50wt%、60wt%、70wt%、80wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。异戊二烯的 3,4-结构单元和丁二烯的 1,2-结构单元的总含量可选择 20wt%、30wt%、40wt%、50wt%、60wt%，以及上述任意两个数值组成的

范围中的任意值。

在本发明一些具体实施方式中，优选地，所述偶联剂选自二乙烯基苯。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述偶联剂的用量较少，所述偶联剂形成的聚合链段当作核心，所述偶联剂形成的核心为大分子活性种，大分子活性种为聚合物提供多个能够进一步引发反应单体聚合的反应活性点，从而引发单体聚合形成聚合物链段，偶联剂自身形成的聚合链段的占比相对于大分子聚合物的量很少，含量可以不计入聚合物占比中，偶联剂用量已在文中进行说明。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性橡胶的数均分子量为 10 万-60 万 g/mol，重均分子量为 20 万-100 万 g/mol；分子量分布指数为 1.2-5，分子量分布指数越大，橡胶加工性能更好，改性橡胶的分子量分布指数为 1.2-5，加工性能较好，tan δ（0℃）为 0.22-0.27，tan δ（60℃）为 0.009-0.119，偶联效率为 60-75%。

本发明第二方面提供一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的制备方法，其中，所述制备方法包括：

（1）在引发剂存在下，苯乙烯进行均聚反应，得到活性苯乙烯均聚段；

（2）将所述活性苯乙烯均聚段与偶联剂进行偶联反应，得到活性链；

（3）在极性活化剂存在下，将所述活性链、丁二烯和异戊二烯进行共聚反应，得到所述星型混合臂高苯乙烯橡胶。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联反应为所述偶联剂形成的聚合链段与苯乙烯均聚段通过含有的碳碳双键与所述聚合链段上的乙烯基进行键合，得到所述活性链。

在本发明一些具体实施方式中，所述引发剂选自正丁基锂、仲丁基锂、甲基丁基锂、苯基丁基锂、萘锂、环已基锂和十二烷基锂中的一种或几种，优选选自正丁基锂和/或仲丁基锂。引发剂的加入量由设计的聚合物的分子量决定。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类，优选选自二乙烯基苯。偶联反应过程中，偶联剂可以一次加入，也可以多次加入。通过多次加入偶联剂，可以提高偶联剂的偶联效率。

在本发明一些具体实施方式中，所述极性活化剂选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙醚、乙基甲醚、苯甲醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、三乙胺、四甲基乙烯基二胺和六甲基膦酰三胺中的一种或几种，优选选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和四甲基乙烯基二胺中的一种或几种。本发明所述聚合系统中需加入极性有机化合物作为活性剂，使引发剂产生极化或溶剂化效应，降

低其缔合度，提高引发剂如正丁基锂的引发反应速度，活化剂还能调节丁二烯与异戊二烯的竞聚率，使二者无规共聚，同时活化剂能提高丁二烯单元中 1,2-结构和异戊二烯单元中 3,4-结构含量。

在本发明一些具体实施方式中，星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡的力学性能与苯乙烯、异戊二烯以及丁二烯的单体配比及产品分子量相关。一般来说，苯乙烯含量高，其硬度高，扯断伸长率小；异戊二烯和丁二烯含量高，其硬度低，扯断伸长率高。同时，高苯乙烯橡胶的单臂分子量在一定程度上决定产品分子量，从而影响产品性能。本发明苯乙烯均聚链段的单臂数均分子量为 50000-150000g/mol。

在本发明一些具体实施方式中，所述均聚反应的温度为 50-80℃，均聚反应的压力为 0.1-0.25MPa，均聚反应的时间为 20-80min。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联反应的温度为 50-80℃，偶联反应的压力为 0.1-0.25MPa，偶联反应的时间为 60-90min。

在本发明一些具体实施方式中，所述共聚反应的温度为 50-80℃，共聚反应的压力为 0.1-0.25MPa，共聚反应的时间为 60-100min。

在本发明一些具体实施方式中，所述星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶聚合物的偶联效率为 61-74%。偶联效率通过将偶联得到的混合物进行 GPC 分析，对应于偶联形成的聚合物的峰面积与偶联形成的聚合物的峰面积以及偶联后剩余的共聚物的峰面积之和的比值即为偶联效率（CE）。偶联效率越高，说明二乙烯基苯的偶联性能越好，形成的大分子活性种的活性也越大，通过化学键连接到二乙烯基苯形成的中心核上的线型支链数也越多。

在本发明一些具体实施方式中，反应完全后，将得到的聚合物溶液用水处理，水的用量一般为引发剂用量的 100-300 倍，优选为 150-250 倍。

在本发明一些具体实施方式中，在得到的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶中可以加入聚合物重量 0.5%-1%的防老剂，然后经洗涤、脱水、干燥得到高性能星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶。

在本发明一些具体实施方式中，苯乙烯为 30-70 重量份，所述丁二烯和异戊二烯混合单体为 30-70 重量份，其中，丁二烯占所述混合单体用量的 10-50wt%，异戊二烯占所述混合单体用量的 50-90wt%。

在本发明一些具体实施方式中，所述引发剂为 0.0005-0.002 重量份，

在本发明一些具体实施方式中，所述极性活化剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-30：1。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联剂与所述引发剂的摩尔比为0.1-1.5：1。

在本发明一些具体实施方式中，优选地，苯乙烯单体为 30-70 重量份，丁二烯和异戊二烯混合单体为 30-70 重量份，其中，丁二烯占所述混合单体用量的 10-50wt%，异戊二烯占所述混合单体用量的 50-90wt%。

在本发明一些具体实施方式中，优选地，所述引发剂为0.0007-0.002 重量份。

在本发明一些具体实施方式中，优选地，所述极性活化剂与所述引发剂的摩尔比为0.2-20：1。

在本发明一些具体实施方式中，优选地，所述偶联剂与所述引发剂的摩尔比为0.15-1：1。

本发明中，所述改性橡胶的组成和结构可以通过核磁、红外、GPC、元素分析等测定确定，或者通过制备投料确定，所述异戊二烯的1,4-结构单元和丁二烯的1,4-结构单元的总含量以及异戊二烯的3,4-结构单元和丁二烯的1,2-结构单元的总含量通过红外光谱测得。

本发明第三方面提供一种所述的制备方法得到的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶。可以具有前述的组成和结构特征，不再赘述。

本发明第四方面提供一种所述的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶在橡胶加工领域中的应用。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

1,3-丁二烯 聚合级 中国石油兰州石化公司生产

异戊二烯 聚合级 中国石化上海石化公司生产

苯乙烯 聚合级 中国石油兰州石化公司生产

环已烷 工业级 中国石油抚顺石化公司提供

正丁基锂 纯度为98% 南京通联化工有限公司提供

四氢呋喃（THF） 分析纯 天津科密欧公司生产

二乙二醇二甲醚（2G） 分析纯 国药集团化学试剂有限公司

四甲基乙烯基二胺(TMEDA) 分析纯 北京大兴兴福化学研究所生产

二乙烯基苯(DVB) 分析纯 上海欧乐化工有限公司生产

抗氧剂1010（四-(4-羟基-3,5-特丁基苯基丙酸)季戊四醇酯） 巴斯夫化工有限公司生产

抗氧剂1076（3,5-二特丁基-4-羟基苯丙酸十八酯） 巴斯夫化工有限公司生产

分子量和偶联效率的测定：采用美国 Agilent 技术公司生产的 Viscoteck TDA302 型凝胶渗透色谱（GPC）分析试样的分子量及其分布，以 THF 为流动相，测试温度为 30℃。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析：采用美国 Nicolet560 型 FTIR 仪进行分析，不需纯化，用溴化钾压片涂膜。用于测定改性橡胶中的苯乙烯结构含量、丁二烯结构含量以及异戊二烯结构含量。

动态力学分析(DMA)：用法国 01db-Metravib 公司生产的 Va3000 型动态热机械分析（DMA）仪测试试样的动态力学性能，条件为剪切型、形变幅度 5%。

力学机械性能分析：用美国 Instron 公司生产的 5567 型万能材料试验机测试试样的力学性能。

门尼粘度测定：用美国阿尔法公司的 MV2000 型门尼粘度计，门尼粘度测试按照 GB/T 1232.1－2000。

以下实施例和对比例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购途径获得的常规产品。以下实施例和对比例所述改性橡胶的组成和结构可以通过核磁、红外、GPC、元素分析等测定确定，或者通过制备投料确定。

实施例 1

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，468g 苯乙烯，加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 2.34mmol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将 2.11g 的四氢呋喃，4212g 环己烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 2

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，468g 苯乙烯（占单体总量的 50wt%），加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚

合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 2.34mmol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将 0.339g 四甲基乙烯基二胺，4212g 环己烷和 234g 丁二烯（占混合单体用量的 50wt%）、234g 异戊二烯（占混合单体用量的 50wt%）的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 3

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，468g 苯乙烯，加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 2.34mmol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将 0.392g 二乙二醇二甲醚（2G），4212g 环己烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 10g 抗氧剂 1076，5g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 4

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，468g 苯乙烯，加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，分二次加入 2.34 mmol 二乙烯基苯(第一次加入二乙烯基苯总量的 70wt%，反应 30min 后加入剩余的 30wt%)进行偶联反应，反应 80min 后，再将 2.11g 的四氢呋喃，4212g 环己烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量

之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 5

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，468g 苯乙烯，加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，分二次加入 4.68 mmol 二乙烯基苯(第一次加入二乙烯基苯总量的 70wt%，反应 30min 后加入剩余的 30wt%)进行偶联反应，反应 80min 后，再将 2.11g 的四氢呋喃，4212g 环己烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 10g 抗氧剂 1076，5g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 6

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，468g 苯乙烯，加入 11.70mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，分二次加入 2.34 mmol 二乙烯基苯(第一次加入二乙烯基苯总量的 70wt%，反应 30min 后加入剩余的 30wt%)进行偶联反应，反应 80min 后，再将 4.22g 的四氢呋喃，4212g 环己烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 10g 抗氧剂 1076，5g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 7

在带有夹套的15L不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换3次。向聚合釜中加入环已烷5054g，苯乙烯 562g，加入 7.03mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，分二次加入 2.81 mmol 二乙烯基苯(第一次加入二乙烯基苯总量的 70wt%，反应 30min 后加入剩余的 30wt%)进行偶联反应，反应 80min 后，再将 2.54g 的四氢呋喃，3370g 环已烷和 187g 丁二烯、187g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 10g 抗氧剂 1076，5g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 60wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 40wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 8

在带有夹套的15L不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换3次。向聚合釜中加入环已烷5475g，苯乙烯 608g，加入 7.60mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，分二次加入 3.04 mmol 二乙烯基苯(第一次加入二乙烯基苯总量的 70wt%，反应 30min 后加入剩余的 30wt%)进行偶联反应，反应 80min 后，再将 2.74g 的四氢呋喃，2949g 环已烷和 131g 丁二烯、196g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 10g 抗氧剂 1076，5g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 65wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 35wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 40wt%，丁二烯结构单元的含量为 60wt%）。

实施例 9

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环已烷，468g 苯乙烯，加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，分三次加入 2.34 mmol 二乙烯基苯（第一次加入二乙烯基苯总量的 50wt%，15min 后加入 30wt%，30min 后加入剩余的 20wt%）进行偶联反应，反应 80min 后，再将 0.39g 二乙二醇二甲醚（2G），4212g 环已烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续

反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 10g 抗氧剂 1076，5g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

实施例 10

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 戊烷，468g 苯乙烯，加入 5.85mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 60min，单体完全转化后，分二次加入 2.34mmol 二乙烯基苯 (第一次加入二乙烯基苯总量的 50wt%，反应 30min 后加入剩余的 50wt%)进行偶联反应，反应 80min 后，再将 2.11g 的四氢呋喃，4212g 戊烷和 234g 丁二烯、234g 异戊二烯的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，加入 15g 抗氧剂 1010，搅拌均匀，胶液经湿法凝聚、烘干得到改性橡胶（所得改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，苯乙烯均聚链段的含量为 50wt%，丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 50wt%；所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50wt%，丁二烯结构单元的含量为 50wt%）。

对比例 1

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 8424g 环己烷，468g 苯乙烯（占单体总量的 50wt%）、234g 丁二烯（占单体总量的 25wt%）、234g 异戊二烯（占单体总量的 25wt%），4.21g 的四氢呋喃，加入 11.70mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，反应至聚合反应中无游离单体存在，加入 2.93mmol 的 $SnCl_4$ 偶联剂进行偶联反应，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干。

对比例 2

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环

己烷，苯乙烯 234g(占单体总量的 25wt%)，丁二烯 234g(占单体总量的 25wt%)，加入 11.70mmol 的正丁基锂，聚合 80min，再将 0.679g 四甲基乙烯基二胺，4212g 环己烷和 234g 苯乙烯(占单体总量的 25wt%)，234g 丁二烯(占单体总量的 25wt%)的混合物压入聚合釜继续反应 60min，单体完全转化后，加入 2.93mmol 的 $SnCl_4$ 偶联剂进行偶联反应，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干。

对比例 3

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环己烷，苯乙烯 234g(占单体总量的 25wt%)，异戊二烯 234g(占单体总量的 25wt%)，加入 11.70mmol 的正丁基锂，聚合 80min，再将 0.784g 二乙二醇二甲醚，4212g 环己烷和 234g 苯乙烯(占单体总量的 25wt%)，234g 异戊二烯(占单体总量的 25wt%)的混合物压入聚合釜继续反应 60min，单体完全转化后，加入 2.93mmol 的 $SnCl_4$ 偶联剂进行偶联反应，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干。

对比例 4

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 8424g 环己烷，468g 苯乙烯（占单体总量的 50wt%）、234g 丁二烯（占单体总量的 25wt%）、234g 异戊二烯（占单体总量的 25wt%），4.21g 的四氢呋喃，加入 11.70mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，反应至聚合反应中无游离单体存在，分二次加入 2.93mmol 的 $SnCl_4$(第一次加入 $SnCl_4$ 总量的 80wt%，反应 30min 后加入剩余的 20wt%)进行偶联反应，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干。

对比例 5

市场上已商品化的高苯乙烯橡胶 HS860，聚合反应原料采用苯乙烯、丁二烯，不同之处在于：聚合方法不同，首先乳液聚合制备高苯乙烯树脂（苯乙烯/丁二烯=80/20），然后与乳聚丁苯橡胶（苯乙烯/丁二烯=23/77）掺混，最后制得高苯乙烯橡胶。

对比例 6

在带有夹套的15L不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换3次。向聚合釜中加入环已烷5054g，苯乙烯 562g（占单体总量的 60wt%），加入 11.70mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，再将 4.21g 的四氢呋喃，1685g 环已烷和 187g 异戊二烯（占单体总量的 20wt%）的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，单体完全转化后向聚合釜中加入 1685g 环已烷和 187g 丁二烯（占单体总量的 20wt%），反应完全后加入 2.93mmol 的 $SnCl_4$ 偶联剂进行偶联反应，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入100g水，12g抗氧剂1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干。

对比例 7

在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 4212g 环已烷，468g 苯乙烯（占单体总量的 50wt%）、234g 丁二烯（占单体总量的 25wt%）、234g 异戊二烯（占单体总量的 25wt%），4.21g 的四氢呋喃，加入 11.70mmol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，反应至聚合反应中无游离单体存在，加入 2.93mmol 的二乙烯基苯进行偶联反应，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入 100g 水，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、烘干。

按照实施例 1-10 以及对比例 1-7 的方法得到的高苯乙烯橡胶，橡胶分子量及微观结构含量如表 1 所示。（Ip-1,4 和 Ip-3,4 分别代表异戊二烯的 1,4-结构和 3,4-结构，Bd-1,4 和 Bd-1,2 分别代表丁二烯的 1,4-结构和 1,2-结构）

表 1

编号	实施例				
	1	2	3	4	5
数均分子量/万 g/mol	21	21	22	25	27
重均分子量/万 g/mol	52.5	52.5	55	75	94.5
分子量分布指数/I	2.5	2.5	2.5	3	3.5
Ip-1,4 和 Bd-1,4 结构含量/wt%	70	40	50	70	70
Ip-3,4 和 Bd-1,2 结构含量/wt%	30	60	50	30	30

表 1（续表）

编号	实施例					对比例 1
	6	7	8	9	10	
数均分子量/万 g/mol	16	26	27	23	22	15
重均分子量/万 g/mol	48	78	83.7	62.1	55	19.5
分子量分布指数/I	3	3	3.1	2.7	2.5	1.3

Ip-1,4 和 Bd-1,4 结构含量/%	70	70	70	50	50	70
Ip-3,4 和 Bd-1,2 结构含量/%	30	30	30	50	50	30

表 1（续表）

编号	对比例					
	2	3	4	5	6	7
数均分子量/万 g/mol	16	16	17	12	15	15
重均分子量/万 g/mol	20.8	20.8	23.8	13.2	19.5	19.5
分子量分布指数/I	1.3	1.3	1.4	1.1	1.3	1.3
Ip-1,4 和 Bd-1,4 结构含量/%	40	50	70	90	70	70
Ip-3,4 和 Bd-1,2 结构含量/%	60	50	30	10	30	30

从表 1 可以看出，极性活化剂四氢呋喃、二乙二醇二甲醚和四甲基乙烯基二胺能够提高丁二烯单元中 1,2-结构和异戊二烯单元中 3,4-结构的含量。从实施例中可以看出极性活化剂调节丁二烯单元中 1,2-结构和异戊二烯单元中 3,4-结构的能力是四甲基乙烯基二胺大于二乙二醇二甲醚大于四氢呋喃的能力。

按照实施例 1-10 以及对比例 1-7 的方法得到的液体橡胶，测试性能结果如表 2 所示。

表 2

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
苯乙烯含量/%	50	50	50	50
拉伸强度/MPa	21.54	20.73	20.92	23.27
断裂伸长率/%	345	368	379	371
硬度（邵 A）	91	93	91	92
门尼黏度	84	82	81	86
永久变形/%	11	10	11	10
tan δ （0℃）	0.251	0.234	0.261	0.248
tan δ （60℃）	0.009	0.101	0.102	0.111
偶联效率 CE（%）	63	63	64	72

表 2（续表）

编号	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
苯乙烯含量/%	50	50	60	65
拉伸强度/MPa	21.97	20.69	20.15	23.32
断裂伸长率/%	385	339	383	385
硬度（邵 A）	94	87	92	93
门尼黏度	89	72	82	85
永久变形/%	9	12	9	12
tan δ （0℃）	0.265	0.227	0.233	0.235
tan δ （60℃）	0.113	0.115	0.113	0.112
偶联效率 CE（%）	74	70	70	71

表 2（续表）

编号	实施例 9	实施例 10	对比例 1	对比例 2
苯乙烯含量/%	50	50	50	50
拉伸强度/MPa	20.91	19.92	18.3	21.1
断裂伸长率/%	361	354	335	313
硬度（邵 A）	84	79	75	78
门尼黏度	79	77	63	70
永久变形/%	10	13	13	14
tan δ （0℃）	0.241	0.227	0.181	0.192
tan δ （60℃）	0.108	0.119	0.121	0.124
偶联效率 CE（%）	66	64	52	53

表 2（续表）

编号	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
苯乙烯含量/%	25	50	60	60	50
拉伸强度/MPa	20.5	17.2	20.5	19.3	18.9
断裂伸长率/%	292	367	190	192	336
硬度（邵 A）	81	76	81	73	76
门尼黏度	78	67	68	70	64
永久变形/%	12	13	—	—	13
tan δ （0℃）	0.201	0.193	—	—	0.186
tan δ （60℃）	0.129	0.125	—	—	0.123
偶联效率 CE（%）	53	54	—	48	55

通过表 2 的结果可以看出，在星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的合成过程中，采用二次加料（苯乙烯均聚链段单体加料和丁二烯-异戊二烯共聚链段单体加料）的方法合成具有混合臂（如聚苯乙烯臂，丁二烯异戊二烯共聚物臂），以及不同丁二烯单元中 1,2-结构和异戊二烯单元中 3,4-结构含量的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶，由于混合臂的存在，使其相当于将苯乙烯均聚链段和不同微观结构的丁二烯-异戊二烯共聚链段链合到同一分子链上，实现了聚合物在分子结构上的共混，改善橡胶及其硫化的性能，能促进产品各种性能的协同优化，提高产品的硬度以及动态力学性能。聚合物中异戊二烯结构单元与天然橡胶的结构单元很相似，使产品具有性能及用途与天然橡胶更接近的特点，在应用中可以更好的和天然橡胶和丁苯橡胶混合，充分提高相容性，降低共混橡胶的相分离。并且通过聚合过程中结构设计，形成混合臂，将苯乙烯均聚链段和不同微观结构的丁二烯-异戊二烯共聚链段链合到同一分子链上，实现了聚合物在分子结构上的共混，使聚合物结构在微观相上分布均匀，相互协调作用，避免了星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶与天然橡胶机械混炼时，分布不均匀，产品质量和性能较差，能耗大等缺点。本发明的星型高苯乙烯橡胶具有高硬度，强度好，形成的聚合物支化度高且又具有天然橡胶的物理性能，实现了聚合物在分子结构上的共混，在与多

种合成橡胶或天然橡胶并用时，能够提高橡胶制品的刚性、硬度、耐磨性、抗撕裂性、介电性等性能，广泛用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋等众多橡胶加工领域及其它工业。

本发明所提供的制备该星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的方法具有工艺简单，聚合条件温和，偶联效率高，产品性能稳定，综合性能良好的特点，同时 tanδ/0℃值越大，表明橡胶的抗湿滑性越好，tanδ/60℃值越小，表明橡胶的滚动阻力越小，由表 2 可以看出，本申请实施例的橡胶的 tanδ/0℃值均好于对比例，说明实施例的橡胶抗湿滑性能更好，实施例橡胶的 tanδ/60℃值均小于对比例，说明实施例的橡胶滚动阻力更小。其中，实施例 1、3、5 的抗湿滑性能和滚动阻力更好一些。

由表 2 可以看出，实施例相比于对比例的偶联效率高，说明二乙烯基苯的偶联性能越好，形成的大分子活性种的活性也越大，通过化学键连接到二乙烯基苯形成的中心核上的线型支链数也越多，形成的星型聚合物支化度高。由表 2 可以看出，实施例的性能在多个方面均优于对比例，实施例的拉伸强度、断裂伸长率相比于对比例要高，实施例的硬度相对较高，实施例的门尼黏度也较略好，实施例的永久变形比对比例略低。因此可以看出合成的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶具有优良的动态力学性能。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶，其特征在于，所述改性橡胶包含来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。

2、根据权利要求 1 所述的改性橡胶，其特征在于，所述改性橡胶中，基于所述苯乙烯均聚链段和丁二烯-异戊二烯共聚链段的重量之和，所述苯乙烯均聚链段的含量为 30-70wt%，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的含量为 30-70wt%；

优选地，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯结构单元的含量为 50-90wt%，丁二烯结构单元的含量为 10-50wt%；

优选地，所述丁二烯-异戊二烯共聚链段中，基于所述丁二烯-异戊二烯共聚链段的总重量，异戊二烯的 1,4-结构单元和丁二烯的 1,4-结构单元的总含量为 40-80wt%，异戊二烯的 3,4-结构单元和丁二烯的 1,2-结构单元的总含量为 20-60wt%；

优选地，所述偶联剂选自二乙烯基苯。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的改性橡胶，其特征在于，所述改性橡胶的数均分子量为 10 万-60 万 g/mol，重均分子量为 20 万-100 万 g/mol；分子量分布指数为 1.2-5，tan δ （0℃）为 0.22-0.27，tan δ （60℃）为 0.009-0.119，偶联效率为 60-75%。

4、一种星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

（1）在引发剂存在下，苯乙烯进行均聚反应，得到活性苯乙烯均聚段；

（2）将所述活性苯乙烯均聚段与偶联剂进行偶联反应，得到活性链；

（3）在极性活化剂存在下，将所述活性链、丁二烯和异戊二烯进行共聚反应，得到所述星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述引发剂选自正丁基锂、仲丁基锂、甲基丁基锂、苯基丁基锂、萘锂、环已基锂和十二烷基锂中的一种或几种，优选选自正丁基锂和/或仲丁基锂；

优选地，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类，优选选自二乙烯基苯；

优选地，偶联反应过程中，偶联剂可以一次加入，也可以多次加入；

优选地，所述极性活化剂选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙醚、乙基甲醚、苯甲醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、三乙胺、四甲基乙烯基二胺和六甲基膦酰三胺中的一种或几种，优选选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和四甲基乙烯基二胺中的一种或几种。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法，其特征在于，所述均聚反应的温度为 50-80℃，均聚反应的压力为 0.1-0.25MPa，均聚反应的时间为 20-80min；

优选地，所述偶联反应的温度为 50-80℃，偶联反应的压力为 0.1-0.25MPa，偶联反应的时间为 60-90min；

优选地，所述共聚反应的温度为 50-80℃，共聚反应的压力为 0.1-0.25MPa，共聚反应的时间为 60-100min；

优选地，所述星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶的偶联效率为 61-74%。

7、根据权利要求 4-6 中任意一项所述的制备方法，其特征在于，苯乙烯为 30-70 重量份，所述丁二烯和异戊二烯混合单体为 30-70 重量份，其中，丁二烯占所述混合单体用量的 10-50wt%，异戊二烯占所述混合单体用量的 50-90wt%；

优选地，所述引发剂为 0.0005-0.002 重量份；

优选地，所述极性活化剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-30：1；

优选地，所述偶联剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-1.5:1。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，苯乙烯单体为 30-70 重量份，丁二烯和异戊二烯混合单体为 30-70 重量份，其中，丁二烯占所述混合单体用量的 10-50wt%，异戊二烯占所述混合单体用量的 50-90wt%；

优选地，所述引发剂为 0.0007-0.002 重量份；

优选地，所述极性活化剂与所述引发剂的摩尔比为 0.2-20：1；

优选地，所述偶联剂与所述引发剂的摩尔比为 0.15-1:1。

9、由权利要求 4-8 中任意一项所述的制备方法得到的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改

性橡胶。

10、一种权利要求 1-3 和 9 中任意一项所述的星型苯乙烯接枝丁二烯-异戊二烯改性橡胶在橡胶加工领域中的应用。

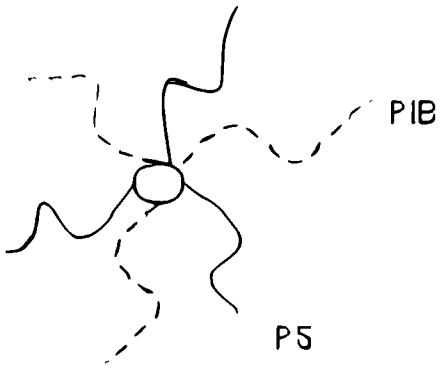


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/130991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F257/02(2006.01)i; C08F297/04(2006.01)i; C08F212/08(2006.01)i; C08F236/06(2006.01)i; C08F236/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; CNTXT; CNKI; ENTXTC; ISI Web of science: 中国石油天然气, 史工昌, 赵志超, 邵卫, 王永峰, 钟启林, 杨海龙, 董静, 桂强, 龚光碧, 梁滔, 星型, 星形, 支化, 苯乙烯, 异戊二烯, 丁二烯, 橡胶, 偶联, 二乙烯基苯, 丁基锂, star, +branch+, styrene, isoprene, butadiene, rubber, coupling, divinylbenzene, DVB, butyl lithium, BuLi

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	崔英 等 (CUI, Ying et al.). "二乙烯基苯(DVB)对集成橡胶SIBR性能的影响 (Effect of Divinylbenzene on Performance of Integral Rubber SIBR)" *应用化工 (Applied Chemical Industry)*, Vol. 41, No. 4, 28 April 2012 (2012-04-28), 668-671 ISSN: 1671-3026, abstract, section 1.2, and table 5	1-10
X	CN 101062964 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 31 October 2007 (2007-10-31) abstract and embodiment 1	1-10
A	CN 101817911 A (SINOPEC CORP.) 01 September 2010 (2010-09-01) entire document	1-10
A	US 3949020 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 06 April 1976 (1976-04-06) entire document	1-10
A	US 4180530 A (ARCO POLYMERS, INC.) 25 December 1979 (1979-12-25) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 2024	**04 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/130991

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101062964	A	31 October 2007	CN	100513446	C	15 July 2009
CN	101817911	A	01 September 2010	CN	101817911	B	25 September 2013
US	3949020	A	06 April 1976	CA	1050691	A	13 March 1979
				BR	7505534	A	03 August 1976
				FR	2283914	A1	02 April 1976
				FR	2283914	B1	05 January 1979
				NL	7510413	A	05 March 1976
				JPS	5154687	A	13 May 1976
				JPS	5749045	B2	20 October 1982
				IT	1041517	B	10 January 1980
				DE	2535801	A1	11 March 1976
				DE	2535801	C2	25 August 1983
				BE	832724	A	16 December 1975
				GB	1480443	A	20 July 1977
				BE	832724	A1	16 December 1975
				ZA	7505049	A	04 June 1976
US	4180530	A	25 December 1979		None		

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/130991

A. 主题的分类

C08F257/02(2006.01)i；C08F297/04(2006.01)i；C08F212/08(2006.01)i；C08F236/06(2006.01)i；C08F236/08(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

VEN;CNTXT;CNKI;ENTXTC;ISI Web of science：中国石油天然气，史工昌，赵志超，邵卫，王永峰，钟启林，杨海龙，董静，桂强，龚光碧，梁滔，星型，星形，支化，苯乙烯，异戊二烯，丁二烯，橡胶，偶联，二乙烯基苯，丁基锂，star，+branch+，styrene，isoprene，butadiene，rubber，coupling，divinylbenzene，DVB，butyl lithium，BuLi

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	崔英 等. "二乙烯基苯(DVB)对集成橡胶SIBR性能的影响" 应用化工, 第41卷，第4期，2012年4月28日 (2012 - 04 - 28)，668-671 ISSN：1671-3026, 摘要、第1.2节、表5	1-10
X	CN 101062964 A (北京化工大学) 2007年10月31日 (2007 - 10 - 31) 摘要、实施例1	1-10
A	CN 101817911 A (中国石油化工股份有限公司) 2010年9月1日 (2010 - 09 - 01) 全文	1-10
A	US 3949020 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 1976年4月6日 (1976 - 04 - 06) 全文	1-10
A	US 4180530 A (ARCO POLYMERS INC) 1979年12月25日 (1979 - 12 - 25) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年1月31日	2024年2月4日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 项睿 电话号码 (+86) 0512-88996911

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/130991

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101062964	A	2007年10月31日	CN	100513446	C	2009年7月15日
CN	101817911	A	2010年9月1日	CN	101817911	B	2013年9月25日
US	3949020	A	1976年4月6日	CA	1050691	A	1979年3月13日
				BR	7505534	A	1976年8月3日
				FR	2283914	A1	1976年4月2日
				FR	2283914	B1	1979年1月5日
				NL	7510413	A	1976年3月5日
				JPS	5154687	A	1976年5月13日
				JPS	5749045	B2	1982年10月20日
				IT	1041517	B	1980年1月10日
				DE	2535801	A1	1976年3月11日
				DE	2535801	C2	1983年8月25日
				BE	832724	A	1975年12月16日
				GB	1480443	A	1977年7月20日
				BE	832724	A1	1975年12月16日
				ZA	7505049	A	1976年6月4日
US	4180530	A	1979年12月25日		无		