

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 81/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00811048.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1142966C

[22] 申请日 2000.7.27 [21] 申请号 00811048.4

[30] 优先权

[32] 1999.7.29 [33] CA [31] 2279085

[86] 国际申请 PCT/CA00/00866 2000.7.27

[87] 国际公布 WO01/09225 英 2001.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.29

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 W·霍普金斯

审查员 李 娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称 橡胶组合物

[57] 摘要

溴化丁基橡胶和基于共轭二烯单体的聚合物通过在高于 50℃ 的温度下混合固体聚合物达到足以引起接枝的时间来接枝。该接枝共聚物尤其可用于轮胎胎面组合物。

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

- 1、用于制备溴化丁基橡胶和基于共轭二烯单体的聚合物的接枝共聚物的方法，该方法包括使固体溴化丁基橡胶与基于共轭二烯单体和包括 C-S-(S)_n-C 键的固体聚合物混合，其中 n 是 1-7 的整数，混合
5 在 50℃-180℃ 的温度范围进行足以引起接枝的时间。
- 2、根据权利要求 1 的方法，其中混合是在 60-180℃ 范围内的温度下进行。
- 3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中基于共轭二烯单体的聚合物是聚丁二烯。
- 10 4、根据权利要求 1 的方法，其中基于共轭二烯单体的聚合物是苯乙烯-丁二烯共聚物。
- 5、根据权利要求 1 的方法，其中 90-10 重量份的溴化丁基橡胶与 10-90 重量份的基于共轭二烯单体的聚合物混合。
- 6、根据权利要求 1 的方法，其中 70-30 重量份的溴化丁基橡胶
15 与 30-70 重量份的基于共轭二烯单体的聚合物混合。
- 7、根据权利要求 1 的方法，其中混合在密炼机中进行。
- 8、根据权利要求 1 的方法，其中混合在挤出机中进行。
- 9、根据权利要求 1 的方法，其中混合部分在密炼机中进行和部分在挤出机中进行。
- 20 10、根据权利要求 1 的方法，它还包括将所获得的接枝共聚物与选自丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯无规和嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶的橡胶状聚合物以及与炭黑和硫化剂混合，和固化以形成轮胎胎面组合物的步骤。
- 11、在根据权利要求 1 的方法中可获得的接枝聚合物。
- 25 12、含有根据权利要求 11 的接枝聚合物和一种或多种硫化剂的橡胶组合物。
- 13、含有根据权利要求 11 的接枝聚合物和一种或多种硫化剂的轮胎胎面组合物。
- 14、含有根据权利要求 11 的接枝聚合物的硫化橡胶组合物。
- 30 15、由含有根据权利要求 12 或 14 的橡胶组合物的一种橡胶组合物所形成的橡胶制品。
- 16、由含有根据权利要求 12 或 14 的橡胶组合物的一种橡胶组合

物所形成的带或辊。

17、由含有根据权利要求 12 或 14 的橡胶组合物的一种橡胶组合物所形成的阻尼器件。

橡胶组合物

技术领域

- 5 本发明涉及用于将基于共轭二烯单体的聚合物接枝到溴化丁基橡胶上的方法和这些接枝共聚物在当硫化时表现改进的物理性能的橡胶组合物中的用途。该接枝共聚物特别、但不排他地适合用于轮胎胎面组合物。

背景技术

- 10 在对汽车安全性和低燃料消耗的越来越高的要求下,对用于轮胎胎面的胶料的技术要求越来越高。轮胎胎面要求非常坚韧和非常耐磨,对湿和干表面均具有高度的牵引力,提供低滚动阻力和生热以及保持它们在宽温度范围内的橡胶状特性。然而,这些要求中的一些基本上与
15 与其它要求不相容。

- 将丁基橡胶添加到轮胎的胎面配方中导致轮胎胎面的抗湿滑性改进,但伴随有轮胎胎面的耐磨性的下降。因此,如果丁基橡胶当用于轮胎胎面配方中时能够以保持改进的抗湿滑性和另外具有改进的耐磨性而同时保持其它物理性能的理想平衡的这样一种方式被改性,那将
20 是理想的。

因为丁基橡胶具有非常低水平的不饱和度,它们不具有与高不饱和橡胶如聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯共聚物的良好相容性。因此,已经开发了几种不同的接枝方法,利用它们,可以引入其它不饱和度。

- 美国专利 No. 5, 264, 494 公开了一种用于制备卤化丁基橡胶和基于
25 共轭二烯单体的聚合物的接枝共聚物的方法,该方法包括使用氯化丁基橡胶或溴化丁基橡胶在惰性溶剂中的溶液,以及基于共轭二烯单体的活性、碱金属终端的聚合物的溶液。该方法是费用昂贵的和不理想的,因为活性聚合物对湿气和杂质极度敏感,所以要采取严格措施保护它,含有它和卤化丁基橡胶的反应混合物不受湿气和杂质的破坏。
30 这里,惰性有机溶剂或溶剂必须是无湿气的,以及反应必须在惰性气氛下,例如在氮气下进行。此外,要确保所要接枝的聚合物不被在几个洗涤步骤中能够涉及的杂质污染,以及一种或多种溶剂必须从洗涤

步骤中和从在反应之后的产+物中除去。因为环境的原因，希望在可能的情况下避免使用大量的有机溶剂。

美国专利 No. 5, 342, 896 也涉及包括卤代丁基橡胶和基于二烯单体的聚合物的接枝共聚物的制备方法。该方法使用与卤代丁基橡胶反应的
5 的锂终端的二烯封端的乙烯基芳族聚合物。锂终端的二烯封端的乙烯基芳族聚合物能够通过将少量的二烯单体加入到活性的锂终端的聚苯乙烯的溶液中来制备。该反应在惰性有机溶剂如环己烷中和在惰性气氛下进行。仍然，必须要采取预防湿气和杂质的措施，鉴于活性聚合物的湿气敏感性和杂质敏感性，以及仍然要使用有机溶剂。

10 本发明提供了用于制备溴化丁基橡胶和基于共轭二烯单体的聚合物的接枝共聚物的方法，它不涉及活性聚合物的使用，因此，避免了伴随活性聚合物使用的各种缺点。在接枝共聚物的形成中也不用使用有机溶剂。

15 发明内容

本发明提供了用于制备溴化丁基橡胶和基于共轭二烯单体的聚合物的接枝共聚物的方法，该方法包括将固体溴化丁基橡胶与固体聚合物混合，该固体聚合物是以共轭二烯单体为基础和还包括一些 C-S-
20 (S)_n-C 键，其中 n 是 1-7 的整数，混合在高于 50℃ 的温度进行达足以引起接枝的时间。

具体实施方式

必要的是，两种聚合物，即溴化橡胶和二烯型聚合物应该以确保在彼此之内的良好分散的方式混合来确保在两种聚合物的反应性基团之间的反应。确保所需分散的条件存在于密炼机，如 Banbury 密炼机以及
25 及 Haake 和 Brabender 微型密炼机中。双辊混炼机也提供一种聚合物在另一种之内的良好分散。挤出机提供了良好的混合和使较短的反应时间成为可能。在两个或多个阶段进行混合是可行的，以及混合能够在不同的装置中，例如一个阶段在密炼机中和一个阶段在挤出机中进行。

所混合的聚合物的温度是重要的，应该高于 50℃，优选高于 60
30 ℃，以确保接枝反应进行至显著的程度。在高温下，可以发生交联形式的聚合物的显著劣化(deterioration)，引起凝胶化，或断链，因此混合应该在不引起该劣化发生的温度下进行。为此，温度正常不超

过 180℃。在 60℃ - 160℃ 范围内的温度是优选的和在 80 - 140℃ 范围内的温度是特别优选的。劣化被加剧，如果长时间保持高温；温度越低，能够混合聚合物更久。

当使用开炼机混合聚合物以形成接枝时，能够设置开炼机的温度，再开始混合。当进行混合时，测量聚合物混合物的温度，它可以明显不同于开炼机的温度。当提到混合进行的温度时，它是所涉及的聚合物混合物的温度。

混合所进行的时间能够在宽限内变化。混合所要求的时间根据混合的程度改变。如果混合是在挤出机中进行，混合作用比如果在混合机中进行更有效，因此需要更少的时间。该时间可以是少至 1 分钟或者可以是两小时或两小时以上。它更通常是在 1 至 20 分钟之间。接枝发生的事实能够通过简单的试验来证实。能够将溴化丁基橡胶和基于共轭二烯单体的聚合物溶解在己烷中以获得 5g 橡胶或者 5g 聚合物在 100g 己烷中的溶液。如果将溴化丁基橡胶和共轭二烯的聚合物的未接枝混合物溶解在己烷中和在室温下放置，会在 2 小时或 3 小时内分离成两相，因为溴化丁基橡胶保留在溶液中，而共轭二烯的聚合物沉淀出来。相反，如果溴化丁基橡胶和共轭二烯的聚合物已经在 50℃ 以上的温度进行混合，以引起接枝，再将混合的产物溶解在己烷中，在几天内很少或没有沉降发生，表示大部分或全部的溴化丁基橡胶和共轭二烯的聚合物已经接枝。接枝已经发生的另一个指示是接枝共聚物的玻璃化转变温度 T_g 被改变，与未接枝的溴化丁基橡胶的 T_g 和基于共轭二烯的聚合物的 T_g 相比。

可能的是，在聚合物混合物在 50℃ 以上的温度下进行混合以引起交联之前，在低于 50℃ 的温度下进行预混步骤。

适合用于本发明的溴化丁基橡胶通过丁基橡胶的溴化获得，该丁基橡胶是异丁烯和通常为 $C_4 - C_6$ 共轭二烯的共聚单体的共聚物，共轭二烯优选异戊二烯。然而，能够使用非共轭二烯的共聚单体，以及可以提及烷基取代的乙烯基芳族共聚单体如 $C_1 - C_4$ 烷基取代的苯乙烯。可以商购的一个实例是溴化异丁烯甲基苯乙烯共聚物 (BIMS)，其中共聚单体是对甲基苯乙烯。

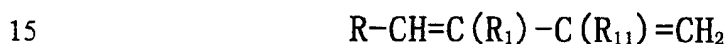
溴化丁基橡胶一般含有在 1 - 3wt% 范围内的异戊二烯和在 97 - 99wt% 的异丁烯，基于聚合物的烃含量，以及在 1 - 4wt% 范围内的溴，

基于溴化丁基聚合物。典型的溴丁基聚合物具有在 28-55 范围内的分子量，以根据 DIN 53 523 的 Mooney 粘度 (ML1+8, 125℃) 表示。

在本发明的方法中，溴化丁基橡胶优选含有在 1-2wt% 范围内的异戊二烯和在 98-99wt% 范围内的异丁烯，基于聚合物的烃含量，以及
5 以及在 0.5-2.5wt% 范围内，优选在 0.75-2.3wt% 范围内的溴，基于溴化丁基橡胶聚合物。

可以将稳定剂加入到溴化丁基橡胶中。适合的稳定剂包括硬脂酸钙和环氧化豆油，优选以 0.5-5 重量份/100 重量份的溴化丁基橡胶范围内的量使用。

10 例如通过与 S_2Cl_2 反应，和然后用溴化丁基橡胶接枝，含有碳-碳双键的任何聚合物潜在地能够被硫化，并可以提及共轭二烯的聚合物和共聚物。这种共轭二烯聚合物和共聚物能够使用许多不同的催化体系来制备。可以提及阴离子体系，基于过渡金属的体系，基于镧系金属的体系，例如钕，和自由基体系。共轭二烯一般具有以下结构式：



其中 R 是氢原子或含有 1-8 个碳原子的烷基，以及其中 R_1 和 R_{11} 能够是相同或不同的和选自氢原子和含有 1-4 个碳原子的烷基。适合的共轭二烯的一些代表性非限制实例包括 1,3-丁二烯，异戊二烯，
20 2-甲基-1,3-戊二烯，4-丁基-1,3-戊二烯，2,3-二甲基-1,3-戊二烯，1,3-己二烯，1,3-辛二烯，2,3-二丁基-1,3-戊二烯，2-乙基-1,3-戊二烯，2-乙基-1,3-丁二烯等。含有 4-8 个碳原子的共轭二烯单体是优选的，1,3-丁二烯和异戊二烯是尤其优选的。

基于共轭二烯单体的聚合物能够是均聚物，或者两种或多种共轭二烯单体的共聚物，或者与乙烯基芳族单体的共聚物。

25 选择能够任选使用的乙烯基芳族单体以使得与所使用的共轭二烯单体可共聚合。一般，能够使用已知用有机碱金属引发剂聚合的任何乙烯基芳族单体。这种乙烯基芳族单体通常含有 8-20 个碳原子，优选 8-14 个碳原子。能够被共聚的乙烯基芳族单体的一些实例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、各种烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘，
30 2-乙烯基萘，4-乙烯基甲苯等。苯乙烯优选用于与单独的 1,3-丁二烯共聚或与 1,3-丁二烯和异戊二烯两者进行三元共聚。

用于接枝到溴化丁基橡胶上的基于共轭二烯单体的优选的聚合

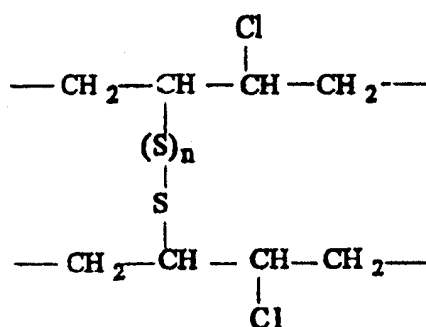
物选自丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯无规和嵌段橡胶状共聚物和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶和它们的混合物，优选选自丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯无规共聚物和它们的混合物，和更优选丁二烯橡胶。

所使用的共轭二烯单体和乙烯基芳族单体的相对量能够在宽范围内变化。然而，一般，需要至少 50mol% 的共轭二烯单体以便产生橡胶状共聚物。如此，共轭二烯单体与乙烯基芳族单体的摩尔比将是在 50:50 - 99:1 的范围内。更普遍的是，共轭二烯单体与乙烯基芳族单体的摩尔比将是在 65:35 - 95:5 的范围内。

在聚合物链的共轭二烯部分中的乙烯基含量可以通过使用微结构控制剂如醚或叔胺来进行控制。可以用作微结构控制剂的醚的代表性、非限制实例包括二噁烷，四氢呋喃和它们的衍生物，乙二醇二乙基醚，乙二醇二甲基醚，二甘醇二甲基醚，二甘醇二乙基醚，三甘醇二甲基醚和它们的衍生物或类似物等。叔胺的代表性、非限制实例包括三乙胺，N,N,N',N'-四甲基乙二胺等。微结构控制剂的量根据所需含共轭二烯的聚合物或者共轭二烯-乙烯基取代的芳族单体共聚物的微结构来变化，它是在每摩尔的有机金属催化剂 0.05 - 2,000 摩尔、优选 0.2 - 1,000 摩尔范围内。

聚合方法能够在 -80℃ - 150℃ 范围内的任意温度下进行，但优选聚合方法是在 -20℃ - 80℃ 范围内的温度下进行。

基于共轭二烯单体的聚合物含有 C-S-(S)_n-C 键，其中 n 是 1 - 7 的整数和自由价键可以通过包括碳、氢或氮的任意的几个原子来满足。例如通过使基于共轭二烯单体的聚合物与硫化剂例如二溴化硫或优选二氯化硫，S₂Cl₂ 反应，导致在聚合物链之间的 C-S-(S)_n-C 键的形成，来引入这些键。据信，当二烯烃是丁二烯和硫化剂是二氯化硫时，连接链的结构如下所示：



如果硫化剂是二氯化硫或二溴化硫，那么 n 通常取 1 的值。其它硫化剂，例如硫， S_8 导致 n 高达 7 的高值。例如参阅由 M. Kharasch 编写的《有机硫化合物》，Pergamon Press，210 和 211 页，这里引入作参考。

基于共轭二烯的聚合物一般含有 0.001 - 5wt%、优选 0.01 - 1wt% 的硫，基于聚合物的重量。

通过将硫化剂，优选二氯化硫加入到形成聚合物的聚合反应的最终阶段，硫化剂能够与聚合物反应，或者通过在聚合反应已经完成之后使聚合物与二氯化硫进行反应。两种含硫聚丁二烯以商标 BUNA CB24 和 BUNA CB25 从 Bayer 商购。

溴化丁基橡胶与基于共轭二烯单体的聚合物的重量比能够在宽限内变化，并适宜在 90:10 - 10:90、优选 70:30 - 30:70 的范围内。对于许多目的来说，50:50 的比率是适合的。

在反应结束时，可以将合适的抗氧化剂加入到接枝共聚物。合适的抗氧化剂包括位阻酚，优选以在 0.005 - 2 重量份/100 重量份的接枝共聚物范围内的量使用。

接枝聚合物本身，含有所述接枝聚合物的橡胶组合物，含有所述接枝聚合物的硫化橡胶组合物和由含有所述接枝聚合物的所述橡胶组合物制成的橡胶制品是本发明的其它主题。

公开的接枝聚合物能够与选自丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯无规和嵌段共聚物及苯乙烯-异戊二烯-丁二烯无规和嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶的至少一种橡胶状聚合物以及与炭黑和硫化剂进行配合。优选 10 - 90 重量份的接枝共聚物与 90 - 10 重量份的至少一种橡胶状聚合物配合，其中接枝共聚物和橡胶状聚合物的总量为总共 100 重量份。更优选的是，10 - 50 重量份的接枝共聚物与 90

- 50 重量份的橡胶状聚合物进行配合。

橡胶组合物进一步包括天然橡胶和/或基于共轭二烯单体的合成橡胶状聚合物，它们与前述接枝共聚物相容和可共硫化。优选的是，10-90 重量份的选自丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯无规和嵌段橡胶状共聚物、异戊二烯橡胶和天然橡胶中的至少一种橡胶状聚合物与 90-10 重量份的接枝共聚物混合，其中聚合物的总量为 100 重量份。更优选的是，50-90 份的橡胶状聚合物与 50-10 份的接枝共聚物混合。

在本领域中，炭黑用于增强硫化橡胶是众所周知的，并导致了最终硫化橡胶的改进强度性能。用于实施本发明的适合炭黑包括众所周知的炉法炭黑和槽法炭黑，优选炉法炭黑，并以 30-150 重量份/100 份橡胶的量使用。其它适合的填料包括硅石、粘土、以及硅石和炭黑的混合物。

适合用于本发明的固化体系不是特别限制的。典型的固化体系包括：(i)金属氧化物；(ii)任选的元素硫和(iii)至少一种硫型促进剂。金属氧化物作为固化组分的使用在本领域中是众所周知的。适合的金属氧化物是氧化锌，它可以以 1-10，优选 2-5 重量份的量使用。当存在时，属于所述硫化体系的组分(ii)的元素硫可以 0.2-2 重量份的量使用。适合的硫促进剂(所述固化体系的组分(iii))可以在 0.5-3 重量份范围内的量使用，并包括秋兰姆硫化物，如二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)，硫代氨基甲酸盐如二甲基二硫代氨基甲酸盐(ZDC)和次磺酰胺如 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。优选的是，硫型促进剂是 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

还可以添加稳定剂、抗氧化剂、烃增量油和增粘剂，如在配合技术领域众所周知的那样。

含有根据本发明的接枝共聚物以及其它天然橡胶或合成橡胶状聚合物的组合物能够通过用于混合橡胶状聚合物的众所周知的方法制备，包括在开炼机或在 Banbury 或 Brabender 类型的密炼机中进行混合。一般，优选在两个阶段进行配混工序。在第一个阶段中，聚合物可以与常规配混成分进行混合；这些可以包括炭黑，烃增量油，增粘剂，稳定剂，操作助剂和抗氧化剂。在配混工序的第二个阶段中，优选将硫化活性剂加入到开炼机或者在正常不超过 60℃ 的温度下运

行的密炼机中的上述混炼胶中。按照通常方式，通过在 150 - 200℃ 范围内的温度下加热 5 - 60 分钟硫化混炼物以形成弹性体硫化产物。

在硫化后，上述的橡胶组合物表现了改进的物理性能平衡。所谓物理性能是指硬度和伸长率和强度性能，包括在 100% 伸长率下的模量，在 300% 伸长率下的模量和破裂拉伸强度。

如上所述，接枝聚合物本身或者含有所述接枝聚合物的组合物或含有所述接枝聚合物的硫化组合物部分地适合用于轮胎胎面组合物。然而，它们也可用于生产各种制品，尤其是带，如输送带，和辊。它们显示了良好的阻尼性能，并因此也可用于抵抗振动的隔离片以及固定件(mount)和衬套。

以下实施例解释本发明，但不是用来限制它的范围。所有份均为重量份，除非另有规定。附图是显示本发明接枝体的性能的图形。

在实施例中，使用下述聚合物：

Polysar BB2040®是购自 Bayer 的溴化丁基橡胶。它具有 39 ± 4 的门尼粘度 (RPML 1+8 @125℃)， $2.0 \pm 0.3\text{wt}\%$ 的溴含量和 500,000g/mol 的大约分子量。

BUNA® CB24 和 BUNA® CB25 是使用铜系金属（钨）作为催化剂制备的聚丁二烯。顺式 1,4-微结构是 $\geq 96\%$ 。二者的门尼粘度 (RPML 1+4 @100℃) 是 38 - 48。

Polysar PB301®是具有 51 ± 5 的门尼粘度 (RPML 1+8 @125℃) 和 $1.75 \pm 0.2\text{mol}\%$ 的异戊二烯含量的丁基橡胶，和

Polysar CB 1240®是具有 38 ± 4 的门尼粘度 (RPML 1+8 @125℃) 和 $1.25 \pm 0.1\text{wt}\%$ 氯含量的氯化丁基橡胶。

这些聚合物全部从 Bayer, Inc., Sarnia, Ontario, Canada 商购。

实施例 1

含有 C-S-S-C 键的聚丁二烯（购自 Bayer 的 BUNA CB24）和溴化丁基橡胶（购自 Bayer 的 Polysar BB2040）的共混物在冷炼机中在 50℃ 进行混合。BUNA CB24 和氯化丁基橡胶（购自 Bayer 的 Polysar CB1240）共混物及 BUNA CB24 和非卤化丁基橡胶（购自 Bayer 的

Polysar PB301) 的共混物也以类似方式混合。

从这些共混物的样品制备各共混物在己烷中的 5% 溶液。让这些溶液在室温下放置, 在 2 小时之后, 分离成两相, 其中聚丁二烯沉淀出来。

- 5 共混物的其它样品在装有 75ml 容量压头 (capacity head) 的微型密炼机 (Haake) 中混合和加热达 25 分钟。起始温度是 130℃ 和速度是 60rpm。橡胶温度在反应过程中升至 145℃。

- 在 Haake 密炼机中混合 5-15 分钟之后, 将 BUNA CB24 和 Polysar BB2040 的共混物溶解在己烷中。在几天内在溶液中没有发生显著的
10 分离, 表明在聚丁二烯和溴化丁基橡胶之间的充分接枝。相反, BUNA CB24 和 Polysar CB1240 的共混物在己烷中的溶液, 以及 BUNA CB24 和 Polysar PB301 在己烷中的溶液发生分离, 表明在 Haake 密炼机中的混合没有引起聚丁二烯和氯化丁基橡胶或非卤化丁基橡胶之间的接枝。

15

实施例 2

- 按照 30:70、50:50 和 70:30 的比例制备聚丁二烯 (BUNA CB24 或 BUNA CB25; 见下表 1) 与溴化丁基橡胶 (Polysar BB2040) 的共混物。各共混物在 B 型 Banbury 密炼机中进行混合。起始温度是 35
20 ℃。各共混物混合达到在下表 1 中规定的时间, 在这期间, 橡胶温度上升到 140-150℃。当从 Banbury 密炼机中卸料时, 接枝共聚物的温度在表 1 中给出。

- 25 聚合物在己烷中的 5% 溶液在室温下保持 24 小时以上显示没有显著分离, 指示已经发生接枝。接枝聚合物然后与如下所示的正常用于固化或硫化的油和各成分混合:

	接枝聚合物	100
	Sundex 790(操作油)	10
	硬脂酸	1.5
	氧化锌	3
30	硫	1.4
	CBS (N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)	0.8

这些样品然后在活模流化流变仪 (MDR) 中在 170℃ 下硫化。测定

在 170℃ 的最佳硫化时间, 定义为 t_{90+5} 分钟。其它样品然后在 170℃ 硫化 t_{90+5} 分钟, 再测定应力/应变性能。BUNA CB24 或 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的未接枝共混物也与相同的组分混合, 以相同的方式硫化和测定它们的应力/应变性能, 以用作对照。结果在表 1 中给出, 并在图 1 中以图表示。显然的是, 含有该接枝共聚物的所有组合物显示了优于含有聚合物的未接枝共混物的组合物的拉伸强度。在表 1 中:

栏 A 给出了当 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 按相等的比例共混和混合 16 分钟以引起接枝时获得的结果。也给出了 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的未接枝共混物的结果。还给出了用接枝共聚物获得的值除以用未接枝的共混物获得的值, 并表示为百分数;

栏 B 给出了当 BUNA CB24 和 Polysar BB2040 以相等比例共混和混合 16 分钟以引起接枝所获得的结果;

栏 C 给出了当 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 以相等比例共混和混合 7 分钟以引起接枝获得的结果;

栏 D 给出了当 70 份的 BUNA CB25 和 30 份的 Polysar BB2040 共混和混合 16 分钟以引起接枝时获得的结果; 也给出了未接枝的 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 70/30 共混物的结果; 和

栏 E 给出了当 30 份的 BUNA CB25 和 70 份的 Polysar BB2040 共混和混合 17 分钟以引起接枝时获得的结果。还给出了未接枝的 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 30/70 共混物的结果。

表 1

	栏A			栏B		栏C	
接枝时间(min)	0 (共混物)	16		16		7	
卸料温度(℃)		147		147		147	
BUNA CB24	-	-		50		-	
BUNA CB25	50	50		-		50	
Polysar BB2040	50	50		50		50	
SUNDEX 790	10	10		10		10	
硬脂酸	1.5	1.5		1.5		1.5	
ZnO	3	3		3		3	
S	1.4	1.4		1.4		1.4	
CBS	0.8	0.8		0.8		0.8	
强度 应力 应变 (t'90+5@170℃, 模头c. 哑铃@RT)	(G/B)% *			(G/B)% *		(G/B)% *	
硬度肖氏A2 Inst. (pts)	31	34	110	32	103	31	100
极限拉伸强度(MPa)	1.22	2.17	178	1.72	148	1.93	158
极限伸长率(%)	335	330	99	280	84	365	109
应力@25(MPa)	0.31	0.32	103	0.35	113	0.32	103
应力@50(MPa)	0.47	0.51	109	0.52	111	0.51	109
应力@100(MPa)	0.65	0.8	123	0.77	118	0.72	111
应力@200(MPa)	0.91	1.38	152	1.18	130	1.09	120
应力@300(MPa)	1.27	1.8	142			1.51	119
MDR硫化特性(1.7Hz, 3° 弧度, 30mins.@170℃)							
MH (dN.m)	29.48	28.11	95	28.05	95	29.1	99
ML (dN.m)	4.89	4.09	84	4.61	94	4.55	93
t' 90 (min)	15.41	16.48	107	16.47	107	16.09	104

*(用接枝体测量的性能/用共混物测量的性能) × 100

表I (续)

	栏D			栏E		
接枝时间(min)	0 (共混物)	16		0 (共混物)	17	
卸料温度(℃)		150			143	
BUNA CB24	-	-		-	-	
BUNA CB25	70	70		30	30	
Polysar BB2040	30	30		70	70	
SUNDEX 790	10	10		10	10	
硬脂酸	1.5	1.5		1.5	1.5	
ZnO	3	3		3	3	
S	1.4	1.4		1.4	1.4	
CBS	0.8	0.8		0.8	0.8	
强度 应力 应变 (t'90+5@170℃, 模头c. 哑铃@RT)	(G/B) % *			(G/B) % *		
硬度肖氏A2 Inst. (pts)	34	32	94	29	30	103
极限拉伸强度(MPa)	1.49	2.09	140	2.51	2.76	110
极限伸长率(%)	3.85	260	68	565	445	79
应力@25(MPa)	0.33	0.34	103	0.27	0.30	111
应力@50(MPa)	0.51	0.56	110	0.41	0.45	110
应力@100(MPa)	0.73	0.85	116	0.59	0.66	112
应力@200(MPa)	1.02	1.44	141	0.87	1.10	126
应力@300(MPa)	1.32	2.09	158	1.17	1.64	140
MDR硫化特性(1.7Hz, 3° 弧度, 30mins.@170℃)						
MH (dN.m)	36	34.23	95	21.98	21.49	98
ML (dN.m)	5.04	4.83	96	4.75	4.15	87
t' 90 (min)	19.16	19.24	100	12.23	13.11	107

*(用接枝体测量的性能/用共混物测量的性能) × 100

制备与其性能在表1中给出的那些组合物类似的但已经加入作为填料的炭黑的组合物, 并在与表1的组合物相同的条件下进行测试。

5 结果在表2中给出和用图表示在图2.

在表2中:

栏A给出了当BUNA CB25和Polysar BB2040以相等比例共混和混合18分钟以引起接枝时所获得的结果。也给出了BUNA CB25和Polysar BB2040的未接枝共混物的结果。还给出了用接枝共聚物获

得的值除以用未接枝的共混物获得的值，并以百分数表示；

栏 B 给出了当 BUNA CB24 和 Polysar BB2040 以相等的比例共混和混合 16 分钟以引起接枝时所获得的结果。

5 栏 C 给出了当 BUNA CB24 和 Polysar BB2040 以相等的比例共混和混合 7 分钟以引起接枝时获得的结果；

栏 D 给出了当 70 份 BUNA CB25 和 30 份 Polysar BB2040 共混和混合 16 分钟以引起接枝时获得的结果。也给出了未接枝的 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 70/30 共混物的结果；和

10 栏 E 给出了当 30 份 BUNA CB25 和 70 份 Polysar BB2040 共混和混合 17 分钟以引起接枝时获得的结果。也给出了未接枝的 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 30/70 共混物的结果。

表 2

	栏A			栏B		栏C	
接枝时间(min)	0	18		18		7	
	(共混)						
BUNA CB24	-	-		50		-	
BUNA CB25	50	50		-		50	
Polysar BB2040	50	50		50		50	
N-339	50	50		50		50	
SUNDEX 790	10	10		10		10	
硬脂酸	1.5	1.5		1.5		1.5	
ZnO	3	3		3		3	
S	1.4	1.4		1.4		1.4	
CBS	0.8	0.8		0.8		0.8	
强度 应力 应变	(G/B) % *			(G/B) % *		(G/B) % *	
t'90+5@170℃, 模头c. 哑铃@RT)							
硫化时间(min)	21	21		21		20	
硬度肖氏A2 Inst. (pts)	60	60	100	58	97	60	100
极限拉伸强度(MPa)	14.64	15.64	107	18.89	115	15.8	108
极限伸长率(%)	400	380	95	430	108	415	104
应力@25(MPa)	1.03	1.02	99	1.01	98	1.07	104
应力@50(MPa)	1.43	1.49	104	1.41	99	1.48	103
应力@100(MPa)	2.31	2.59	112	2.45	106	2.39	103
应力@200(MPa)	5.45	6.51	119	6.01	110	5.73	105
应力@300(MPa)	9.86	11.8	120	10.82	110	10.32	105
MDR硫化特性(1.7hz, 3° 弧度, 30mins.@170℃)							
MH (dN.m)	37.78	39.68	105	40.27	107	38.4	102
ML (dN.m)	7.33	7.34	100	7.41	101	7.49	102
t' 90 (min)	16.39	15.58	95	16.39	100	15.23	93

*(用接枝体测量的性能/用共混物测量的性能) × 100

表2 (续)

	栏D			栏E		
接枝时间(min)	0	16		0	17	
	(共混物)			(共混物)		
BUNA CB24	-	-		-	-	
BUNA CB25	70	70		30	30	
Polysar BB2040	30	30		70	70	
N-339	50	50		50	50	
SUNDEX 790	10	10		10	10	
硬脂酸	1.5	1.5		1.5	1.5	
ZnO	3	3		3	3	
S	1.4	1.4		1.4	1.4	
CBS	0.8	0.8		0.8	0.8	
强度 应力 应变 (t'90+5@170℃, 模头c. 哑铃@RT)	(G/B)% *			(G/B)% *		
硫化时间(min)	23	23		19	19	
硬度肖氏A2 Inst. (pts)	58	58	100	60	63	105
极限拉伸强度(MPa)	16.76	15.21	81	15.17	14.43	95
极限伸长率(%)	525	420	80	430	370	86
应力@25(MPa)	0.94	0.89	95	1.08	1.12	104
应力@50(MPa)	1.27	1.26	99	1.54	1.66	108
应力@100(MPa)	1.88	2.01	107	2.62	3.05	116
应力@200(MPa)	3.88	5	130	6.03	7.32	121
应力@300(MPa)	7.32	9.27	127	10.11	11.91	118
MDR硫化特性(1.7Hz, 3° 弧度, 30mins.@170℃)						
MH (dN.m)	41.9	43.64	105	34.8	35.7	103
ML (dN.m)	7.5	7.6	101	7.13	7.09	99
t' 90 (min)	18.01	18.24	101	14.44	14.35	99

*(用接枝体测量的性能/用共混物测量的性能) × 100

图 3.4 和 5 显示了对于接枝共聚物的玻璃化转变温度 T_g 的变化, 其结果表示在表 1 中。图 3 是溴化丁基橡胶(Polysar BB2040)和基于共轭二烯单体(BUNA CB25)的硫化聚合物的 50/50 共混物以及 Polysar BB2040 与 BUNA CB24 和 BUNA CB25 的 50/50 接枝体的 $\tan(\delta)$ /温度曲线图。线 1 表示通过在 147℃ 的卸料温度下在 Banbury 混合机中混合 16 分钟来接枝的 Polysar BB2040 和 BUNA CB25 的 50/50 混合物获得的结果。线 2 表示了通过在 147℃ 的卸料温度下在 Banbury 混合机中混合 16 分钟来接枝的 Polysar BB2040 和 BUNA CB24

的 50/50 混合物获得的结果。线 3 表示了通过在 140℃ 的卸料温度下在 Banbury 混合机中混合 7 分钟来接枝的 Polysar BB2040 和 BUNA CB25 的 50/50 混合物获得的结果。线 4 表示了用未接枝的共混物获得的结果。峰值的改变明显显示了由接枝引起的玻璃化转变温度 T_g 的改变。

图 4 是 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 70/30 共混物的 $\tan(\delta)/$ 温度曲线图以及通过在 150℃ 的卸料温度下在 Banbury 混合机中混合 16 分钟所形成的 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 70/30 接枝体的 $\tan(\delta)/$ 温度曲线图。

图 5 是 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 30/70 共混物的 $\tan(\delta)/$ 温度曲线图以及通过在 143℃ 的卸料温度下在 Banbury 混合机中混合 17 分钟所形成的 BUNA CB25 和 Polysar BB2040 的 70/30 接枝体的 $\tan(\delta)/$ 温度曲线图。

实施例 3

聚丁二烯 (BUNA CB24) 与 (a) 溴化丁基橡胶 (Polysar BB2040), (b) 氯化丁基橡胶 (Polysar CB1240) 和 (c) 非卤化橡胶 (Polysar PB301) 的共混物在冷开炼机中在 40-50℃ 下预混。共混物然后返回到开炼机中并在 80-120℃ 的较高橡胶温度下混合 15-60 分钟。然后将产物溶解在己烷中。具有 Polysar CB1240 和 Polysar PB301 的共混物在两小时内分离, 指示没有发生接枝, 然而具有 Polysar BB2040 的共混物缓慢分离, 指示已经发生接枝。

实施例 4

50 份聚丁二烯 (BUNA CB25) 加 50 份溴化丁基橡胶 (Polysar BB2040), 5 份机聚丁烯 (BP Chemicals; HYVIS 2000, Mol. Wt. 5900) 和 1 份 Irganox 3052FF (Ciba) 在室温下在混炼机中混合。该共混物随后通入 Berstorff 同向旋转啮合式双螺杆挤出机 ZE-25 中。该挤出机具有 1350mm 的螺杆长度, 和 25mm 的直径。每次通过一般花费 2-3 分钟。

使用如在表 3-5 中给出的许多反应条件。通过测量在反应共混物已经溶解在己烷中之后的分离的聚合物的量来获得接枝的定量测定。分离的聚合物越少, 分离越慢, 则接枝越多。

表 3

旋转速度(rpm)	机筒温度(℃)	挤出机中通过遍数	7天之后的分离
对照			67.6
50	80	1	65.7
50	95	1	65.7
50	110	1	63.9
50	125	1	57.4
50	140	1	43.5
50	80	2	64.8
50	95	2	63.9
50	110	2	62.0
50	125	2	53.7
50	140	2	26.9

表 4

旋转速度(rpm)	机筒温度(℃)	挤出机中通过遍数	7天之后的分离
对照			70.8
50	125	1	66.7
50	125	2	63.3
50	125	3	25
50	125	4	0
50	140	1	31.7
50	140	2	0
50	140	3	0
50	140	4	0
100	140	1	53
100	140	2	0

5 对挤出机的螺杆元件做一些改变, 具有在表 5 中显示的结果。

表 5

旋转速度(rpm)	机筒温度(℃)	挤出机中通过遍数	7天之后的分离
对照			70.8
50	140	1	66.7
50	140	2	0
50	140	3	0
50	140	4	0

在表 3-5 中表示的数据显示, 用双螺杆挤出机, 尤其使用 110℃ 以上的机筒温度获得了接枝, 以及停留时间增加 (增加的通过遍数), 接枝度也增加。

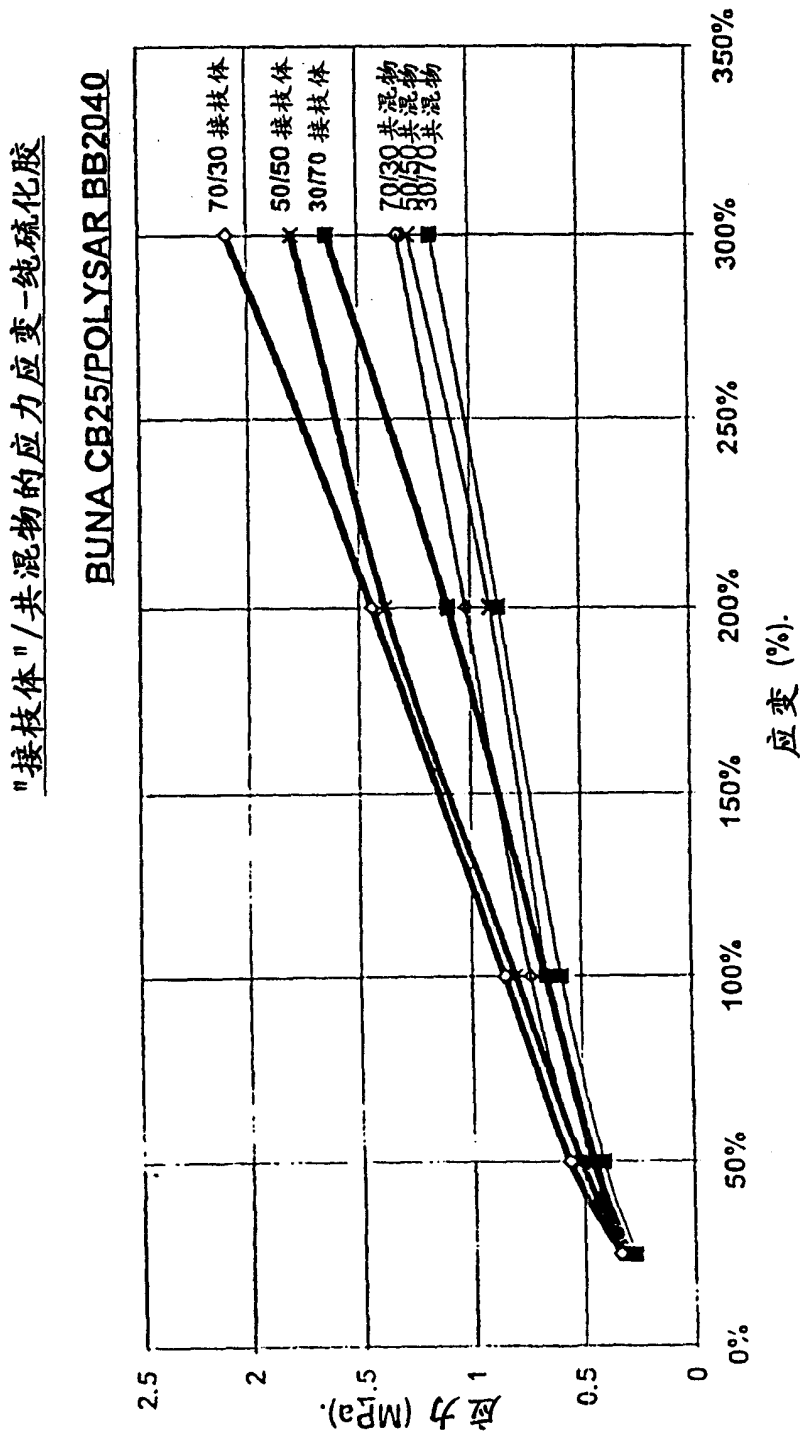


图 1

"接枝体"/"共混物"的应力应变-炭黑填充

BUNA CB25/POLYSAR BB2040

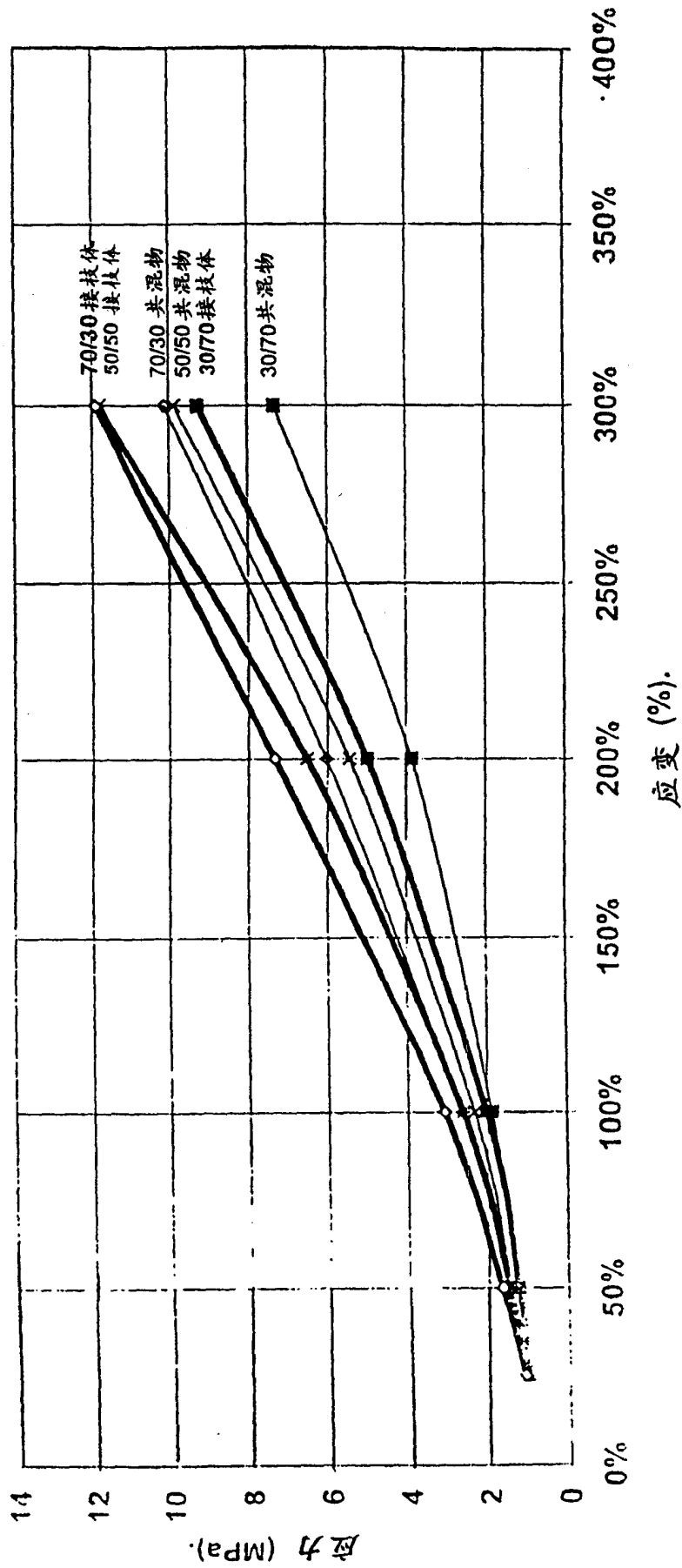


图 2

TAN δ 对比

50/50 BUNA CB25 (CB24) / POLYSAR BB2040

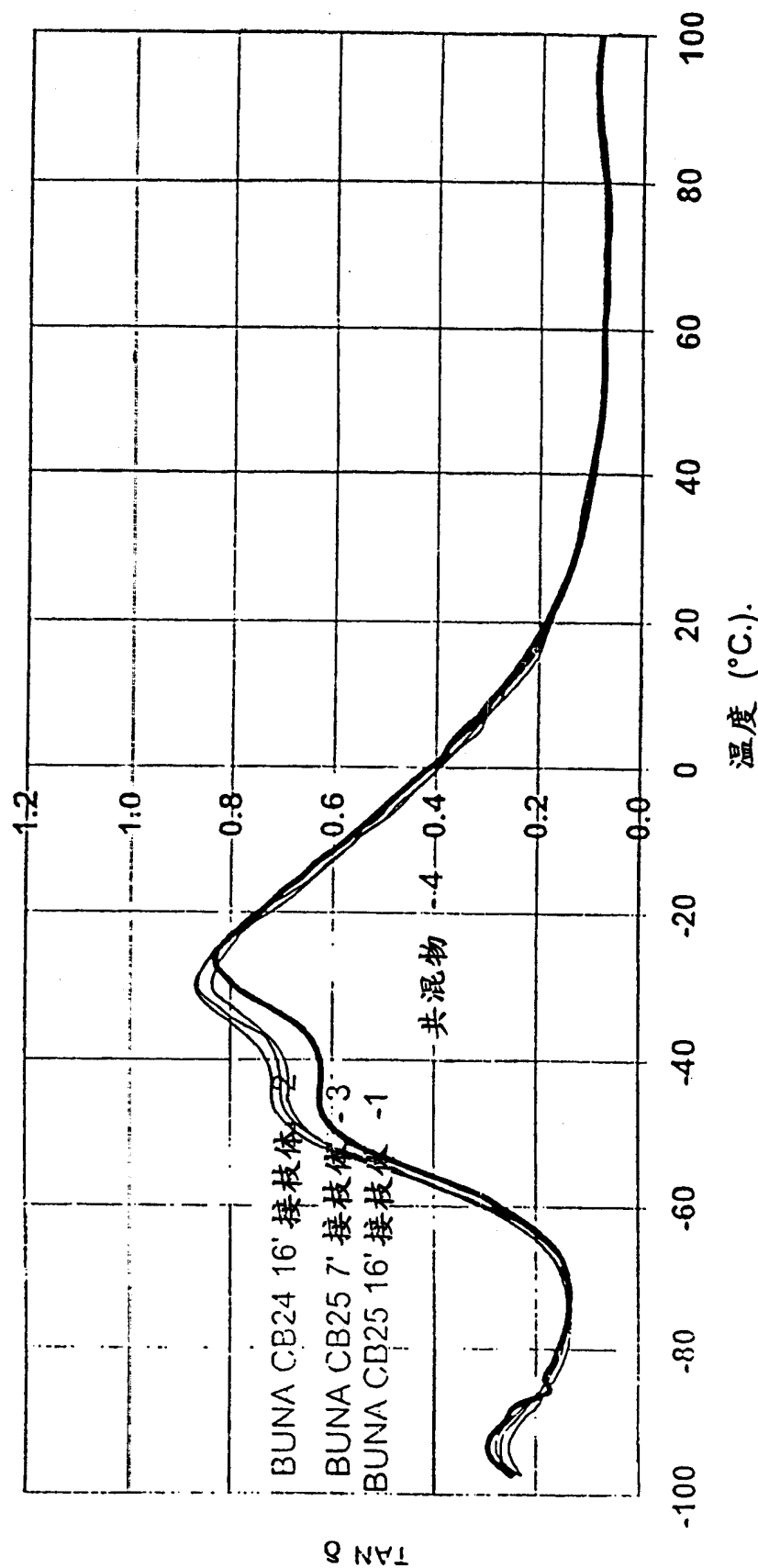


图 3

TAN δ 对比

70/30 BUNA CB25 / POLYSAR BB2040

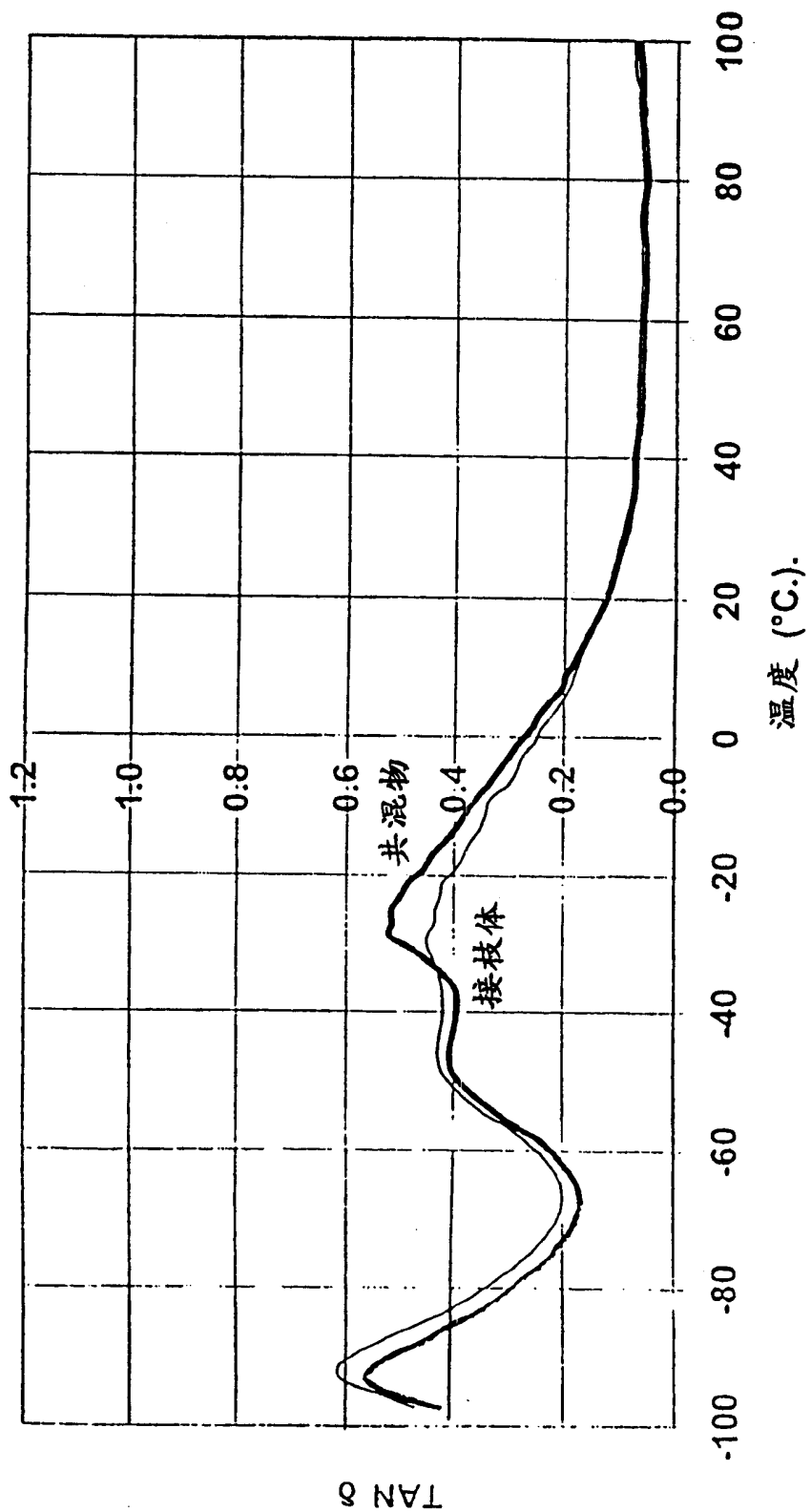


图 4

TAN δ 对比

70/30 BUNA CB25 / POLYSAR BB2040

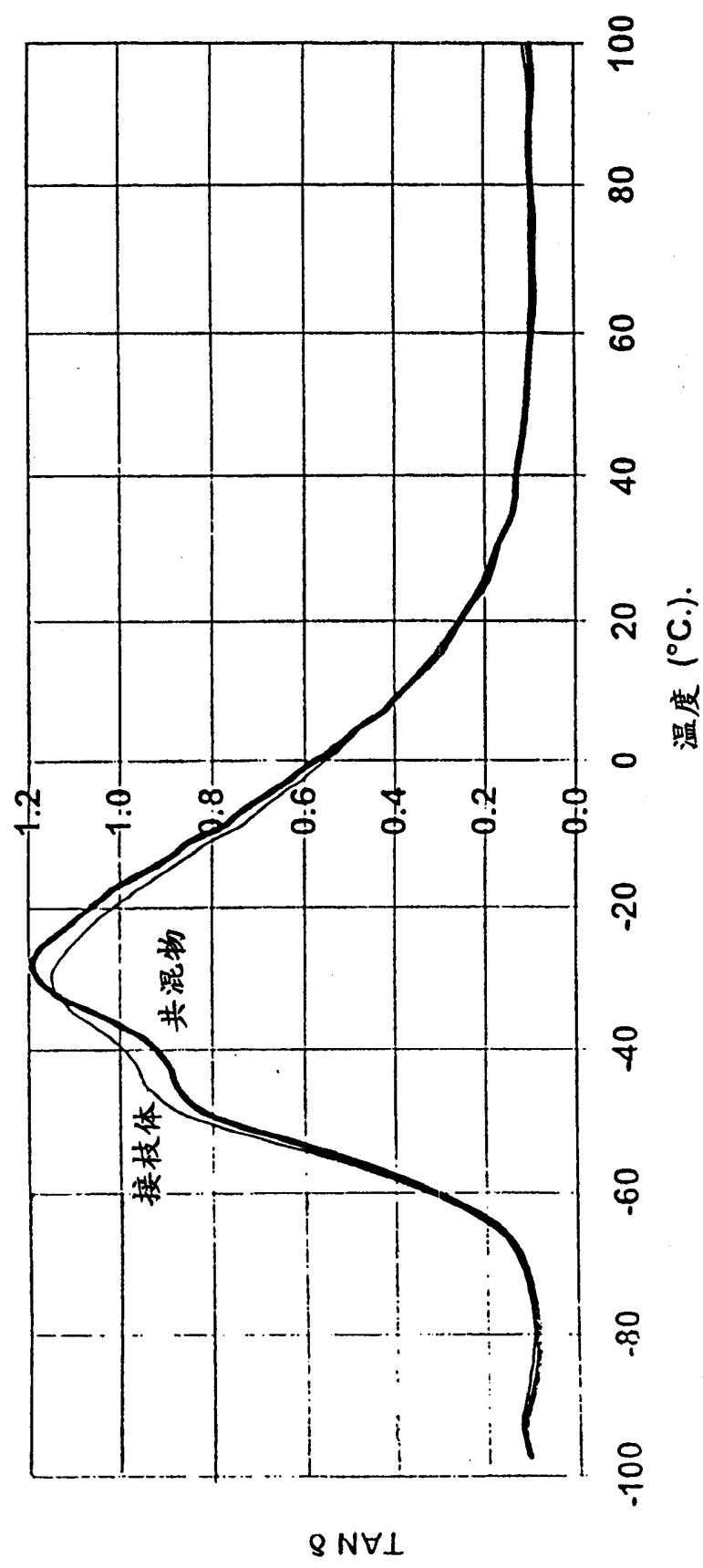


图 5