



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108350118 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201780003390.X

李相美

(22)申请日 2017.04.17

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108350118 A

代理人 李静 张云志

(43)申请公布日 2018.07.31

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

*C08F 36/04*(2006.01)

10-2016-0049962 2016.04.25 KR

*C08L 9/00*(2006.01)

10-2017-0048685 2017.04.14 KR

*C08L 23/26*(2006.01)

*C08L 51/04*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.04.02

*C08K 3/36*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2017/004114 2017.04.17

(56)对比文件

CN 102549020 A,2012.07.04,

CN 102482186 A,2012.05.30,

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02017/188641 KO 2017.11.02

US 2004106744 A1,2004.06.03,

US 2005153138 A1,2005.07.14,

WO 2015056994 A1,2015.04.23,

(73)专利权人 株式会社LG化学  
地址 韩国首尔

审查员 马玉玲

(72)发明人 孙海星 金鲁马 金镇英 徐庆昌

权利要求书4页 说明书18页

(54)发明名称

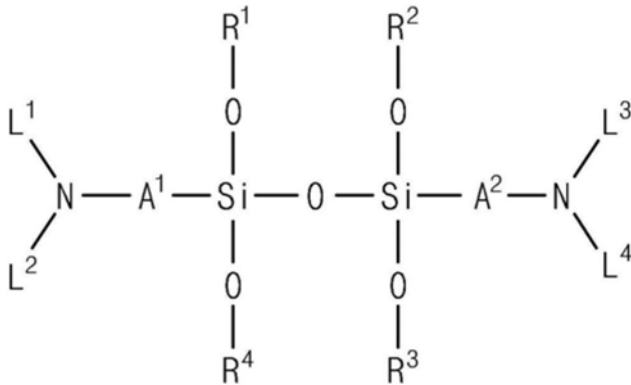
改性共轭二烯类聚合物及其制备方法

(57)摘要

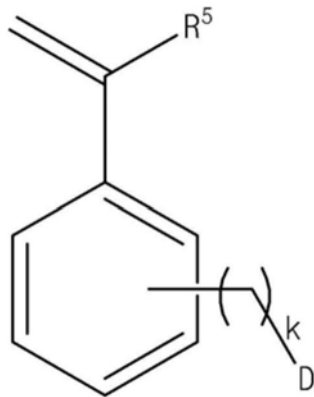
本发明提供一种包含由取代苯乙烯类化合物衍生的官能团和由氨基硅烷类化合物衍生的官能团的改性共轭二烯类聚合物、其制备方法和包含所述改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物。所述改性共轭二烯类聚合物在主链的两个末端包含由式1的氨基硅烷类化合物衍生的官能团和由式2的取代苯乙烯类化合物衍生的官能团,由此,表现出高改性率。当将所述聚合物应用于橡胶组合物中时,可以表现出与填料的优异的亲和力,结果,可以防止橡胶组合物中填料的聚集,并且可以提高填料的分散性,从而改善橡胶组合物的加工性能。

1. 一种改性共轭二烯类聚合物, 包含: 由下面的式1的氨基硅烷类化合物衍生的官能团和由下面的式2的取代苯乙烯类化合物衍生的官能团:

[式1]



[式2]



在式1或式2中,

$A^1$ 和 $A^2$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的二价烃基,

$R^1$ 至 $R^4$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一价烃基,

$L^1$ 至 $L^4$ 各自独立地是被取代或被未取代的1至20个碳原子的一价烃基,

$R^5$ 是氢原子或1至3个碳原子的一价烃基,

D是包含N的1至5个碳原子的杂烷基或包含N的3至5个碳原子的杂环烷基,

k是0至5的整数。

2. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 在式1中,  $A^1$ 和 $A^2$ 各自独立地选自被取代或未被取代的1至20个碳原子的亚烷基、6至20个碳原子的亚芳基、以及 $-(X)_m-(Y)_n-$ , 其中, X和Y各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的亚烷基、或6至20个碳原子的亚芳基, X和Y不相同, 并且m和n各自独立地是1至3的整数。

3. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 在式1中,  $R^1$ 至 $R^4$ 各自独立地选自被取代或未被取代的1至20个碳原子的烷基、2至20个碳原子的烯基、2至20个碳原子的炔基、3至20个碳原子的环烷基、6至20个碳原子的芳基、7至20个碳原子的芳基烷基和7至20个碳原子的烷基芳基。

4. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 在式1中,  $L^1$ 至 $L^4$ 各自独立地选自被取代或未被取代的1至20个碳原子的烷基、2至20个碳原子的烯基、2至20个碳原子的炔

基、3至20个碳原子的环烷基、6至20个碳原子的芳基、7至20个碳原子的芳基烷基和7至20个碳原子的烷基芳基。

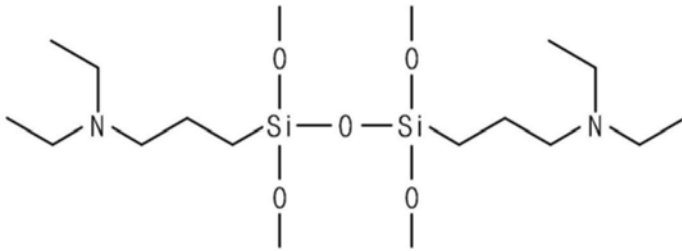
5. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 在式1中,

A<sup>1</sup>和A<sup>2</sup>各自独立地是1至3个碳原子的亚烷基,

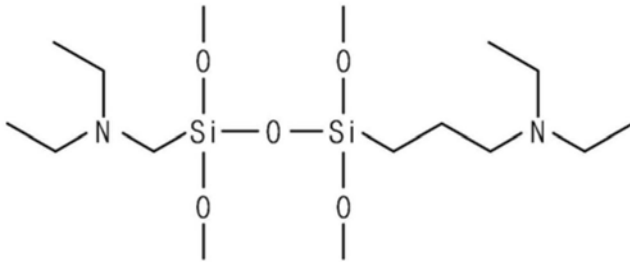
R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>各自独立地是1至6个碳原子的烷基,

L<sup>1</sup>至L<sup>4</sup>各自独立地是1至6个碳原子的烷基。

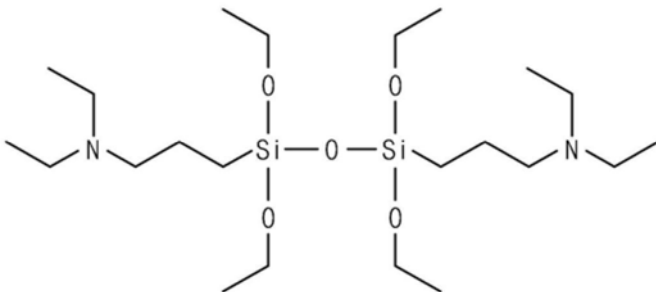
6. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 所述氨基硅烷类化合物是选自下面的式1a至式1c中的一种, 或它们中的两种以上的混合物, [式1a]



[式1b]

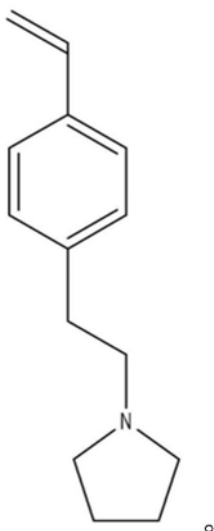


[式1c]



7. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 式2的取代苯乙烯类化合物是下面的式2a的化合物:

[式2a]



8. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物,其中,所述改性共轭二烯类聚合物是选自共轭二烯类单体的均聚物和共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体的共聚物的共轭二烯类聚合物的改性聚合物。

9. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物,其中,所述改性共轭二烯类聚合物的数均分子量为50,000g/mol至2,000,000g/mol,重均分子量为100,000g/mol至4,000,000g/mol,分子量分布为1.1至3.0。

10. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物,其中,所述改性共轭二烯类聚合物在100℃下的门尼粘度为40至140。

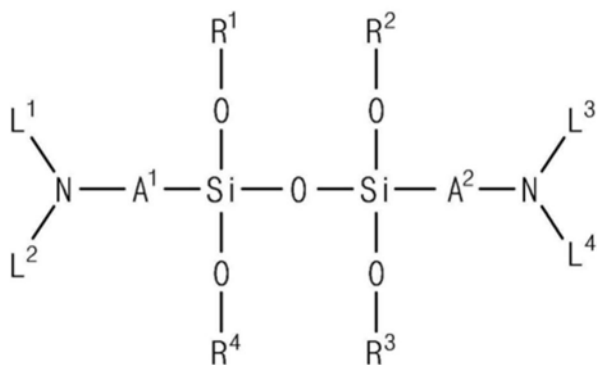
11. 一种权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,该制备方法包括:

1) 使下面的式2的取代苯乙烯类化合物与有机-碱金属化合物在烃溶剂中反应,以制备改性引发剂组合物;

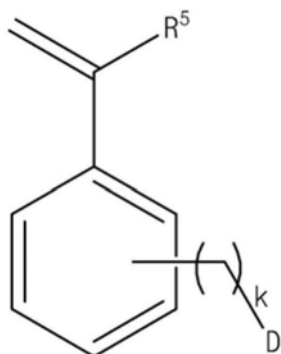
2) 在上述改性引发剂组合物的存在下使共轭二烯类单体,或共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体进行聚合反应,以制备活性聚合物;以及

3) 使上述活性聚合物与下面的式1的氨基硅烷类化合物反应:

[式1]



[式2]



在式1或式2中,

$A^1$ 和 $A^2$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的二价烃基,

$R^1$ 至 $R^4$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一价烃基,

$L^1$ 至 $L^4$ 各自独立地是被取代或被未取代的1至20个碳原子的一价烃基,

$R^5$ 是氢原子或1至3个碳原子的一价烃基,

$D$ 是包含 $N$ 的1至5个碳原子的杂烷基或包含 $N$ 的3至5个碳原子的杂环烷基,

$k$ 是0至5的整数。

12. 根据权利要求11所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法, 其中, 基于1摩尔的所述有机-碱金属化合物, 所述取代苯乙烯类化合物的用量为0.1摩尔至3.0摩尔。

13. 根据权利要求11所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法, 其中, 基于1摩尔的所述有机-碱金属化合物, 所述氨基硅烷类化合物的用量为0.1摩尔至2.0摩尔。

14. 一种包含权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物。

15. 根据权利要求14所述的橡胶组合物, 其中, 基于100重量份的所述改性共轭二烯类聚合物, 所述橡胶组合物还包含0.1重量份至150重量份的填料。

## 改性共轭二烯类聚合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] [相关申请的交叉引用]

[0002] 本申请要求基于2016年04月25日提交的韩国专利申请No.10-2016-0049962和于2017年04月14日提交的韩国专利申请No.10-2017-0048685的优先权的权益,这两项申请的全部内容通过引用并入本说明书中。

[技术领域]

[0003] 本发明涉及一种改性共轭二烯类聚合物、其制备方法和包含所述改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物。

### 背景技术

[0004] 根据近来对具有低燃料消耗率的汽车的需求,需要具有由抗湿滑性和低滚动阻力为代表的调制稳定性以及优异的耐磨性和拉伸性能的共轭二烯类聚合物作为轮胎用橡胶材料。

[0005] 为了降低轮胎的滚动阻力,有降低硫化橡胶的滞后损失的方法,并且使用50°C至80°C下的回弹性、 $\tan\delta$ 、Goodrich加热(Goodrich heating)等作为硫化橡胶的评价指标。换言之,理想的是使用在上述温度下具有高回弹性或者低 $\tan\delta$ 值或Goodrich加热的橡胶材料。

[0006] 已知天然橡胶、聚异戊二烯橡胶或聚丁二烯橡胶是具有低滞后损失的橡胶材料,但是这些橡胶具有抗湿滑性低的限制。因此,近来,通过乳液聚合或溶液聚合制备共轭二烯类(共)聚合物如苯乙烯-丁二烯橡胶(以下称为“SBR”)和丁二烯橡胶(以下称为“BR”)来用作轮胎用橡胶。在这些聚合方法中,与乳液聚合相比,溶液聚合的最大优点是可以任意地调节决定橡胶的物理性能的乙烯基结构含量和苯乙烯含量,并且其分子量和物理性能可以通过偶联或改性来控制。因此,通过溶液聚合制备的SBR被广泛地用作轮胎用橡胶材料,因为它容易改变最终制备的SBR或BR的结构,并且通过链末端的偶联或改性,可以减少链末端的移动并且可以增加与填料如二氧化硅和炭黑的偶合力。

[0007] 如果将溶液聚合的SBR用作轮胎用橡胶材料,由于橡胶的玻璃化转变温度随着SBR中乙烯基含量的增加而升高,因此,轮胎所需的诸如行驶阻力和制动力的物理性能可以得到控制,而且还可以通过适当地调节玻璃化转变温度来降低燃料消耗。

[0008] 溶液聚合的SBR通过使用阴离子聚合引发剂来制备,并且通过使用多种改性剂使由此形成的聚合物的链末端偶联或改性来使用。例如,美国专利No.4,397,994公开了一种使用诸如锡化合物的结合剂使聚合物的链末端偶联活性阴离子的方法,该聚合物是通过在非极性溶剂中使用单官能引发剂烷基锂使苯乙烯-丁二烯聚合得到的。

[0009] 同时,作为与地面接触的轮胎胎面用材料,需要具有低滚动阻力以及足够实用的优异的湿路附着力和耐磨性的材料。

[0010] 通常,使用炭黑和二氧化硅作为轮胎胎面的增强填料,其中,如果使用二氧化硅作为增强填料,可以得到滞后损失低且抗湿滑性改善的优点。然而,由于与具有疏水表面的炭

黑相比,具有亲水表面的二氧化硅与共轭二烯类橡胶具有低的亲和力,因而分散性会差,因此,需要使用单独的硅烷偶联剂来改善分散性或者提供二氧化硅与橡胶之间的偶合。

[0011] 因此,正在进行将与二氧化硅具有亲和力或反应性的官能团引入橡胶分子的末端,通过与二氧化硅粒子偶合来减少橡胶分子的末端的移动,从而改善橡胶组合物中二氧化硅的分散性并且降低滞后损失的尝试,但是其效果不足。

[0012] 因此,需要开发与诸如二氧化硅的填料具有高亲和力的橡胶。

## 发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 设计本发明以解决常规技术的上述缺陷,本发明的一个目的是提供一种改性共轭二烯类聚合物,其通过在聚合物中包含由取代苯乙烯类化合物衍生的官能团和由氨基硅烷类化合物衍生的官能团而表现出与橡胶组合物中的填料的优异的亲和力。

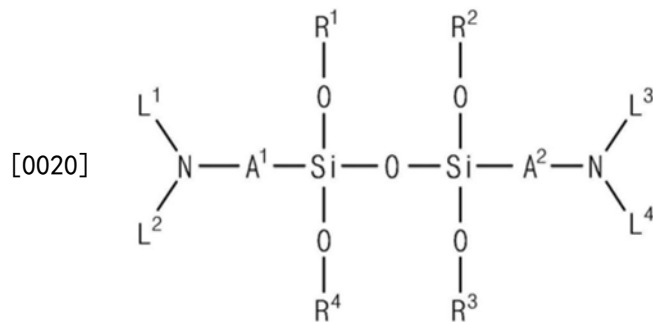
[0015] 本发明的另一目的是提供一种使用取代苯乙烯类化合物和氨基硅烷类化合物制备改性共轭二烯类聚合物的方法。

[0016] 本发明的又一目的是提供一种包含所述改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物。

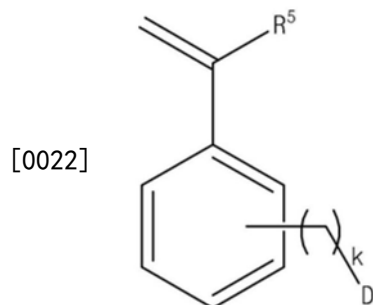
[0017] 技术方案

[0018] 为了解决上述任务,根据本发明的一个实施方案,提供一种改性共轭二烯类聚合物,包含:由下面的式1的氨基硅烷类化合物衍生的官能团和由下面的式2的取代苯乙烯类化合物衍生的官能团:

[0019] [式1]



[0021] [式2]



[0023] 在式1或式2中,

[0024] A<sup>1</sup>和A<sup>2</sup>各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的二价烃基,

[0025] R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一价烃基,

[0026] L<sup>1</sup>至L<sup>4</sup>各自独立地是被取代或被未取代的1至20个碳原子的一价烃基,

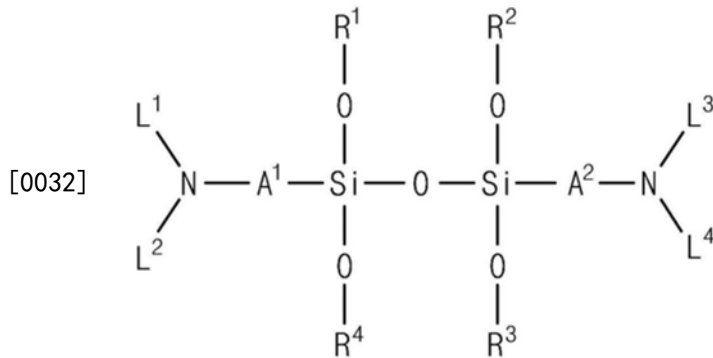
[0027] R<sup>5</sup>是氢原子或1至3个碳原子的一价烃基，

[0028] D是包含N或O的1至5个碳原子的一价烃基，

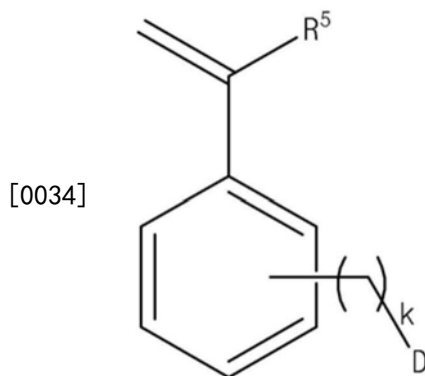
[0029] k是0至5的整数。

[0030] 另外，根据本发明的另一实施方案，提供一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法，包括：使下面的式2的取代苯乙烯类化合物与有机-碱金属化合物在烃溶剂中反应，以制备改性引发剂组合物（步骤1）；在所述改性引发剂组合物的存在下使共轭二烯类单体，或共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体进行聚合反应，以制备活性聚合物（步骤2）；以及使所述活性聚合物与下面的式1的氨基硅烷类化合物反应（步骤3）：

[0031] [式1]



[0033] [式2]



[0035] 在式1或式2中，

[0036] A<sup>1</sup>和A<sup>2</sup>各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的二价烃基，

[0037] R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一价烃基，

[0038] L<sup>1</sup>至L<sup>4</sup>各自独立地是被取代或被未取代的1至20个碳原子的一价烃基，

[0039] R<sup>5</sup>是氢原子或1至3个碳原子的一价烃基，

[0040] D是包含N或O的1至5个碳原子的一价烃基，

[0041] k是0至5的整数。

[0042] 根据本发明的又一实施方案，提供一种包含所述改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物。

[0043] 有益效果

[0044] 根据本发明的改性共轭二烯类聚合物在主链的两个末端包含由式1的氨基硅烷类化合物衍生的官能团和由式2的取代苯乙烯类化合物衍生的官能团，并且可以表现出高改性率。特别是，所述聚合物包含由式1的氨基硅烷类化合物衍生的叔氨基，当应用于橡胶组

合物中时可以表现出与填料的优异的亲和力。因此,可以防止橡胶组合物中填料的聚集,可以提高填料的分散性,并且可以改善橡胶组合物的加工性能。

[0045] 另外,根据本发明的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,在聚合反应之前通过使用式2的取代苯乙烯类化合物与有机-金属化合物反应得到改性引发剂组合物,通过使用该改性引发剂组合物进行聚合反应来形成在一个末端具有由取代苯乙烯类化合物衍生的官能团的活性聚合物,并且与式1的氨基硅烷类化合物进行反应以将由氨基硅烷类化合物衍生的官能团偶联在另一末端上,从而制备在主链的两个末端具有官能团的具有高改性率的改性共轭二烯类聚合物。

[0046] 另外,根据本发明的橡胶组合物包含所述改性共轭二烯类聚合物并且可以改善制备的模制品的物理性能,特别地,可以良好平衡地改善轮胎中的燃料消耗性能、磨损性能和制动性能。

[0047] 因此,根据本发明的改性共轭二烯类聚合物、其制备方法和包括所述改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物可以容易地应用于需要改性共轭二烯类聚合物的工业,例如,轮胎工业中。

### 具体实施方式

[0048] 下文中,将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

[0049] 应当理解的是,本说明书和权利要求书中所使用的词语或术语不应理解为在常用的字典中所定义的含义。还应当理解的是,这些词语或术语应当基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地说明本发明的原则,解释为具有与它们在本发明的技术思想中的含义一致的含义。

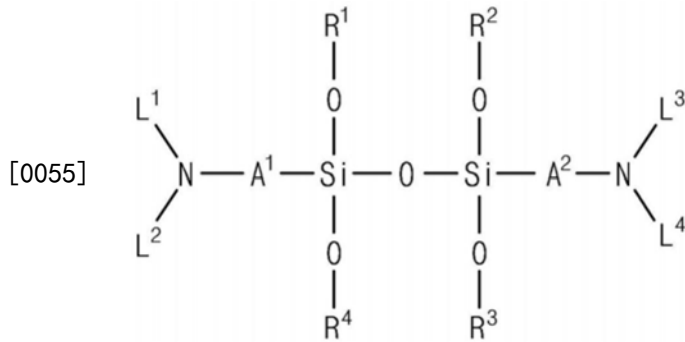
[0050] 本发明中使用的术语“一价烃基”指由烃基衍生的一价取代基,并且可以表示碳与氢键合的一价原子团,例如,烷基、烯基、炔基、环烷基、包含至少一个不饱和键的环烷基、以及芳基。根据其键合结构,一价原子团可以具有直链或支链结构。

[0051] 本发明中使用的术语“二价烃基”指由烃基衍生的二价取代基,并且可以表示碳与氢键合的二价原子团,例如,亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚环烷基、包含至少一个不饱和键的亚环烷基、以及亚芳基。根据其键合结构,二价原子团可以具有直链或支链结构。

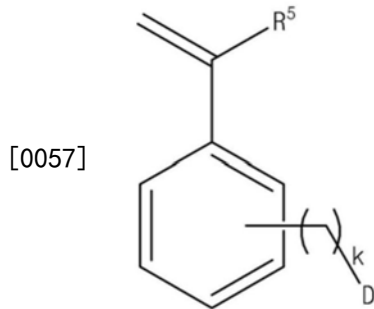
[0052] 本发明提供一种与填料具有高亲和力并且表现出优异的加工性能的改性共轭二烯类聚合物。

[0053] 根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物的特征在于,包含:由下面的式1的氨基硅烷类化合物衍生的官能团和由下面的式2的取代苯乙烯类化合物衍生的官能团:

[0054] [式1]



[0056] [式2]



[0058] 在式1或式2中，

[0059]  $A^1$ 和 $A^2$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的二价烃基，

[0060]  $R^1$ 至 $R^4$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一价烃基，

[0061]  $L^1$ 至 $L^4$ 各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一价烃基，

[0062]  $R^5$ 是氢原子或1至3个碳原子的一价烃基，

[0063]  $D$ 是包含N或O的1至5个碳原子的一价烃基，

[0064]  $k$ 是0至5的整数。

[0065] 根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物可以通过随后描述的制备方法制备，其中，由式2的取代苯乙烯类化合物衍生的官能团可以与主链一个末端偶联，由式1的氨基硅烷类化合物衍生的官能团可以与另一末端偶联。换言之，根据本发明的改性共轭二烯类聚合物可以在两个末端包含官能团，由此，可以表现出高改性率和大大改善的物理性能。

[0066] 特别地，在根据本发明的一个实施方案的式1的氨基硅烷类化合物中，烷氧基硅烷结构与共轭二烯类聚合物的活性末端偶联，并且与末端偶联的Si-O-Si结构和两个氨基表现出与诸如二氧化硅的填料的亲和力，因此，当与分子中包含一个氨基的常规改性剂相比时，可以促进填料与改性共轭二烯类聚合物的偶联。此外，由于四个烷氧基与相邻的Si-O-Si基团偶联，因此，当与六个烷氧基与Si-O-Si-O-Si基团偶联的常规改性剂相比时，可以容易控制分子量，由此制备的共轭二烯类聚合物的分子量分布窄，并且共轭二烯类聚合物的活性末端的偶联度均匀。因此，当观察偶联之前和偶联之后的分子量分布的变化时，与偶联之前相比，偶联之后分子量分布不增加而是恒定。因此，改性共轭二烯类聚合物本身的物理性能没有表现出劣化，防止橡胶组合物中填料的聚集，并且提高填料的分散性，从而改善橡胶组合物的加工性能，特别是，良好平衡地改善轮胎中的燃料消耗性能、磨损性能和制动性能。

[0067] 另外，式1的氨基硅烷类化合物可以包含氨基，即，叔氨基，其可以防止橡胶组合物

中填料的聚集并且可以改善填料的分散性。例如,如果使用二氧化硅作为填料,由于存在于其表面上的羟基之间的氢键,容易发生聚集。相反,氨基硅烷类化合物中的叔氨基抑制羟基之间的氢键,并且可以改善二氧化硅的分散性。此外,氨基硅烷类化合物可以包含:与填料具有亲和力的官能团,该官能团由于与氨基一起与填料相互作用,能够改善橡胶组合物的耐磨性和加工性能;以及与溶剂具有亲和力的官能团,该官能团表现出与用于聚合物的改性反应的溶剂的优异的亲和力。与填料具有亲和力的官能团可以特别地是烷氧基硅烷基团,并且在引入聚合物中之后,与填料表面上的官能团,例如,如果填料是二氧化硅,则与二氧化硅表面上的硅烷醇基发生缩合反应,以改善聚合物的耐磨性和加工性能。这种改善效果可以随着烷氧基硅烷基团的数量增加而提高。此外,与溶剂具有亲和力的官能团可以特别地是诸如烷基的烃基,并且在聚合物的改性反应过程中,可以提高氨基硅烷类化合物相对于溶剂的溶解度,结果,可以提高聚合物的改性率。

[0068] 在式1中, $A^1$ 和 $A^2$ 可以各自独立地选自被取代或未被取代的1至20个碳原子的亚烷基、6至20个碳原子的亚芳基和它们的组合基团。如果 $A^1$ 或 $A^2$ 是组合基团,特别地,可以包括 $-(X)_m-(Y)_n-$ (其中,X和Y各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的亚烷基,或6至20个碳原子的亚芳基,X和Y不相同,并且m和n各自独立地是1至3的整数)。更特别地, $A^1$ 和 $A^2$ 可以各自独立地是1至10个碳原子的亚烷基,更特别地,可以是1至6个碳原子的亚烷基,如亚甲基、亚乙基和亚丙基。分子中Si原子与N原子之间的距离越近,效果越好,但是,如果Si与N形成直接键,则该键会容易断裂。结果,Si与N之间的键在后处理过程中断裂,并且在后处理过程中很有可能失去由此产生的仲氨基。此外,由于不存在促进与二氧化硅填料的偶合的氨基,因此,在最终制备的改性共轭二烯类聚合物中难以与二氧化硅填料偶合,结果,分散剂的分散效果会劣化。如上所述,考虑到根据Si与N之间的键长的优异的改善效果, $A^1$ 和 $A^2$ 可以各自独立地是1至3个碳原子的亚烷基,如亚甲基、亚乙基和亚丙基,更特别地,是亚甲基和亚乙基,还更特别地,是亚甲基。

[0069] 另外, $A^1$ 和 $A^2$ 可以各自独立地被选自以下取代基中的一个或两个以上的取代基取代:1至10个碳原子的烷基、3至10个碳原子的环烷基、1至10个碳原子的烷氧基、4至10个碳原子的环烷氧基、6至12个碳原子的芳基、6至12个碳原子的芳氧基、2至12个碳原子的烷酰氧基( $R_aCOO-$ ,其中, $R_a$ 是1至9个碳原子的烷基)、7至13个碳原子的芳基烷氧基、7至13个碳原子的芳基烷基和7至13个碳原子的烷基芳基,更特别地,可以被选自以下取代基中的一个或两个以上的取代基取代:1至4个碳原子的烷基、3至6个碳原子的环烷基、6至8个碳原子的芳基、7至10个碳原子的芳基烷基和7至10个碳原子的烷基芳基,还更特别地,可以被1至4个碳原子的烷基取代。

[0070] 另外,在式1中, $R^1$ 至 $R^4$ 可以各自独立地选自被取代或未被取代的1至20个碳原子的烷基、2至20个碳原子的烯基、2至20个碳原子的炔基、3至20个碳原子的环烷基、6至20个碳原子的芳基、7至20个碳原子的芳基烷基和7至20个碳原子的烷基芳基,更特别地,可以选自被取代或未被取代的1至10个碳原子的烷基、3至10个碳原子的环烷基、6至12个碳原子的芳基、7至12个碳原子的烷基芳基和7至12个碳原子的芳基烷基。更特别地, $R^1$ 至 $R^4$ 可以各自独立地是被取代或未被取代的1至6个碳原子的烷基。此外, $R^1$ 至 $R^4$ 可以被关于 $A^1$ 和 $A^2$ 所描述的取代基取代。

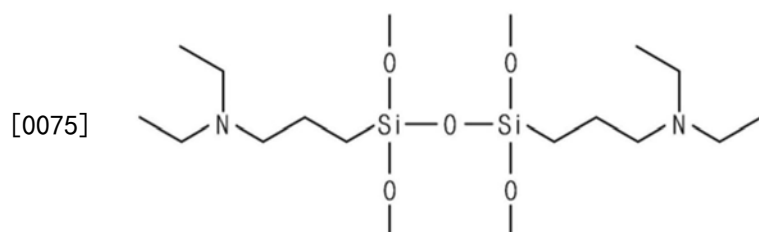
[0071] 另外,在式1中, $L^1$ 至 $L^4$ 可以各自独立地是被取代或未被取代的1至20个碳原子的一

价烃基,特别地,可以选自被取代或未被取代的1至20个碳原子的烷基、2至20个碳原子的烯基、2至20个碳原子的炔基、3至20个碳原子的环烷基、6至20个碳原子的芳基、7至20个碳原子的芳基烷基和7至20个碳原子的烷基芳基,更特别地,可以选自被取代或未被取代的1至10个碳原子的烷基、3至10个碳原子的环烷基、6至12个碳原子的芳基、7至12个碳原子的烷基芳基和7至12个碳原子的芳基烷基。更特别地, $L^1$ 至 $L^4$ 可以各自独立地是被取代或未被取代的1至6个碳原子的烷基。此外, $L^1$ 至 $L^4$ 可以被关于 $A^1$ 和 $A^2$ 所描述的取代基取代。

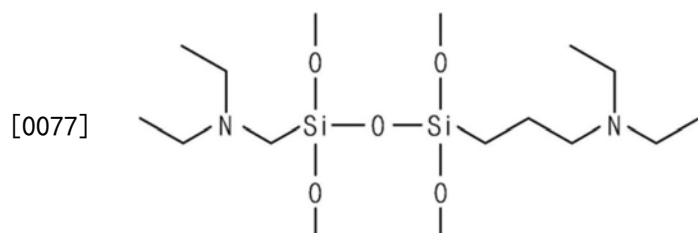
[0072] 更特别地,式1的氨基硅烷类化合物可以是 $A^1$ 和 $A^2$ 各自独立地是1至3个碳原子的亚烷基, $R^1$ 至 $R^4$ 各自独立地是1至6个碳原子的烷基, $L^1$ 至 $L^4$ 各自独立地是1至6个碳原子的烷基的式1。

[0073] 还更特别地,式1的氨基硅烷类化合物可以是下面的式1a至式1c的化合物,并且可以使用它们中的一种或两种的混合物。

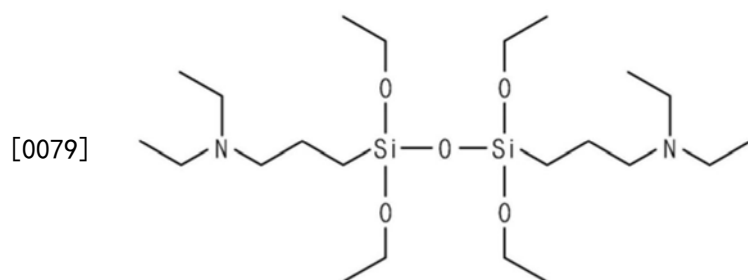
[0074] [式1a]



[0076] [式1b]



[0078] [式1c]



[0080] 具有上述结构的式1的氨基硅烷类化合物可以采用已知的化学反应直接制备,或者可以商购。

[0081] 另外,式2的苯乙烯类化合物可以包含与填料具有亲和力的官能团,该官能团能够通过与其相互作用来改善橡胶组合物的耐磨性和加工性能。

[0082] 在式2中, $R^5$ 可以是氢原子或1至3个碳原子的烷基。

[0083] 另外,式2中的D可以是包含N或O替代一个或多个碳原子的烃基,或者是与碳原子键合的一个或多个氢原子被N或O取代的烃基。

[0084] 特别地,式2中的D可以是包含N或O的1至5个碳原子的烷基或3至5个碳原子的环烷

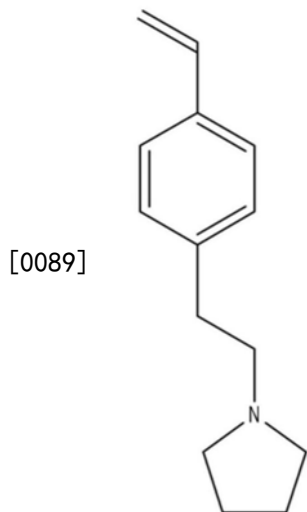
基。

[0085] 另外,在式2中,k可以是0至5的整数,特别地,是2至3的整数。

[0086] 更特别地,式2的取代苯乙烯类化合物可以是R<sup>5</sup>为氢原子,D为包含N或O的1至3个碳原子的烷基或3至5个碳原子的环烷基,k为2至3的整数的式2。

[0087] 还更特别地,式2的取代苯乙烯类化合物可以是下面的式2a的化合物。

[0088] [式2a]



[0090] 另外,所述共轭二烯类聚合物可以是共轭二烯类单体的均聚物,或共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体的共聚物。

[0091] 另外,如果所述改性共轭二烯类聚合物是共聚物,则该共聚物可以是无规共聚物,其中,包括衍生自共轭二烯类单体的结构单元和衍生自芳香族乙烯基类单体的结构单元的构成共聚物的结构单元无规地排列和组合。

[0092] 特别地,所述改性共轭二烯类聚合物可以具有1.1至3.0的窄的分子量分布( $M_w/M_n$ ) (或被称为多分散指数(PDI))。当改性共轭二烯类聚合物的分子量分布大于3.0或小于1.1时,如果聚合物应用于橡胶组合物中,则担心拉伸性能和粘弹性劣化。考虑到根据控制分子量分布的聚合物的拉伸性能和粘弹性的显著改善效果,所述改性共轭二烯类聚合物的分子量分布可以特别地为1.3至2.0。此外,由于改性共轭二烯类聚合物使用改性剂,因此,分子量分布可以与改性之前的共轭二烯类聚合物的分子量分布相似。

[0093] 在本发明中,改性丁二烯类聚合物的分子量分布可以由重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ )的比率( $M_w/M_n$ )计算。在这种情况下,数均分子量( $M_n$ )是通过测量n个聚合物分子的分子量,得到分子量的总和并将总和除以n而得到的单个聚合物的分子量的一般平均值。重均分子量( $M_w$ )示出了聚合物组合物的分子量分布。所有分子量的平均值可以用克/摩尔(g/mol)表示。

[0094] 另外,在本发明中,重均分子量和数均分子量分别是通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析的由聚苯乙烯换算的分子量。

[0095] 另外,改性共轭二烯类聚合物可以满足分子量分布条件,并且数均分子量( $M_n$ )为50,000g/mol至2,000,000g/mol,更特别地,为200,000g/mol至800,000g/mol。此外,改性共轭二烯类聚合物的重均分子量( $M_w$ )可以为100,000g/mol至4,000,000g/mol,更特别地,为300,000g/mol至1,500,000g/mol。

[0096] 如果改性共轭二烯类聚合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 小于 100,000g/mol 或数均分子量 ( $M_n$ ) 小于 50,000g/mol, 当聚合物应用于橡胶组合物中时, 担心拉伸性能会劣化。此外, 如果重均分子量 ( $M_w$ ) 大于 4,000,000g/mol 或数均分子量 ( $M_n$ ) 大于 2,000,000g/mol, 则改性共轭二烯类聚合物的加工性能会劣化, 橡胶组合物的可使用性会劣化, 并且混合和混炼会变得困难, 由此, 橡胶组合物的物理性能的充分改善会变得困难。

[0097] 更特别地, 如果根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物同时满足分子量分布以及重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量条件, 当将聚合物引入橡胶组合物中时, 橡胶组合物的拉伸性能、粘弹性和加工性能可以良好平衡地改善而不偏向它们中的一方。

[0098] 另外, 基于聚合物的总量, 改性共轭二烯类聚合物的乙烯基含量可以为 5 重量% 以上, 特别地, 为 10 重量% 以上, 更特别地, 为 10 重量% 至 60 重量%。如果乙烯基含量在所述范围内, 则玻璃化转变温度可以控制在适当的范围内, 因此, 当改性共轭二烯类聚合物应用于轮胎中, 可以改善轮胎所需的物理性能, 如行驶阻力和制动力。

[0099] 在这种情况下, 乙烯基含量表示, 基于由含有乙烯基的单体或共轭二烯类单体组成的共轭二烯类聚合物的总量, 不是由 1,4 加成而是由 1,2-加成的共轭二烯类单体衍生的结构的重复单元的量的百分比。

[0100] 另外, 根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物在 100°C 下的门尼粘度 (MV) 为 40 至 140, 特别地, 为 60 至 100。门尼粘度在上述范围内, 可以得到优异的加工性能。

[0101] 在本发明中, 门尼粘度可以利用门尼粘度计, 例如, Monsanto Co., Ltd. 的 MV2000E, 在 100°C 下使用大转子以  $2 \pm 0.02$  rpm 的转子速度来测量。在这种情况下, 将所使用的试样在室温 ( $23 \pm 3^\circ\text{C}$ ) 下放置 30 分钟以上, 收集  $27 \pm 3$ g 的试样并放入模腔中, 然后操作压板 (Platen) 来测量。

[0102] 根据本发明的另一实施方案, 提供一种使用式 1 的氨基硅烷类化合物和包含式 2 的取代苯乙烯类化合物的改性引发剂组合物制备改性共轭二烯类聚合物的方法。

[0103] 根据本发明的一个实施方案的制备方法的特征在于, 包括: 使式 2 的取代苯乙烯类化合物与有机-碱金属化合物在烃溶剂中反应, 以制备改性引发剂组合物 (步骤 1); 在所述改性引发剂组合物的存在下使共轭二烯类单体, 或共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体进行聚合反应, 以制备活性聚合物 (步骤 2); 以及使所述活性聚合物与式 1 的氨基硅烷类化合物反应 (步骤 3)。

[0104] 步骤 1 是制备改性引发剂组合物的步骤, 并且可以通过使取代苯乙烯类化合物与有机-碱金属化合物在烃溶剂中反应来进行。在这种情况下, 改性引发剂组合物可以包含改性引发剂化合物, 该改性引发剂化合物具有由有机-碱金属化合物衍生的碱金属引入到取代苯乙烯类化合物的低聚物中的结构。

[0105] 对烃溶剂没有具体地限制, 可以是, 例如, 选自正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷、甲苯、苯和二甲苯中的至少一种。

[0106] 基于总计 100g 的单体, 有机-碱金属化合物的用量可以为 0.01mmol 至 10mmol。特别地, 基于 100g 的单体, 有机-碱金属化合物的用量可以为 0.05mmol 至 5mmol, 更特别地, 为 0.1mmol 至 3mmol, 还更特别地, 为 0.1mmol 至 2mmol。

[0107] 对有机-碱金属化合物没有具体地限制, 但是可以是, 例如, 选自甲基锂、乙基锂、丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、正癸基锂、叔辛基锂、苯基锂、1-萘基锂、正

二十烷基锂、4-丁基苯基锂、4-甲基苯基锂、环己基锂、3,5-二正庚基环己基锂、4-环戊基锂、萘基钠、萘基钾、醇锂、醇钠、醇钾、磺酸锂、磺酸钠、磺酸钾、氨基锂、氨基钠、氨基钾和异丙基氨基锂中的至少一种。

[0108] 基于1摩尔的有机-碱金属化合物,取代苯乙烯类化合物的用量可以为0.1摩尔至3.0摩尔。

[0109] 步骤2是制备由取代苯乙烯类化合物衍生的官能团与碱金属偶联的活性聚合物的步骤,并且可以通过在改性引发剂组合物的存在下使共轭二烯类单体,或芳香族乙烯基类单体与共轭二烯类单体聚合来进行。

[0110] 换言之,在根据本发明的一个实施方案的制备方法中,通过使用改性引发剂组合物使单体聚合,可以形成聚合物主链,同时可以来将由取代苯乙烯类化合物衍生的官能团引入一个末端。因此,步骤2的聚合可以是第一改性步骤。

[0111] 步骤2的聚合可以仅使用共轭二烯类单体,或者一起使用共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体作为单体。换言之,通过根据本发明的一个实施方案的制备方法制备的聚合物可以是共轭二烯类单体的均聚物,或者是衍生自共轭二烯类单体和芳香族乙烯基类单体的共聚物。

[0112] 对共轭二烯类单体没有具体地限制,但是可以是,例如,选自1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、戊间二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、异戊二烯和2-苯基-1,3-丁二烯中的至少一种。

[0113] 如果一起使用共轭二烯类单体和芳香族乙烯基类单体作为单体,则共轭二烯类单体的用量可以为使得在最终制备的改性共轭二烯类聚合物中,共轭二烯类单体的衍生单元的量60重量%以上,特别地为60重量%至90重量%,更特别地,为60重量%至85重量%。

[0114] 对芳香族乙烯基类单体没有具体地限制,但是可以是,例如,选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、1-乙烯基萘、4-环己基苯乙烯、4-(对甲基苯基)苯乙烯和1-乙烯基-5-己基萘中的至少一种。

[0115] 如果一起使用共轭二烯类单体和芳香族乙烯基类单体作为单体,则芳香族乙烯基类单体的用量可以为使得在最终制备的改性共轭二烯类聚合物中,芳香族乙烯基类单体的衍生单元的量40重量%以下,特别地,为10重量%至40重量%,更特别地,为15重量%至40重量%。

[0116] 根据需要,步骤1的反应和步骤2的聚合可以分别通过进一步添加极性添加剂进行,并且基于100重量份的全部单体,极性添加剂的添加量可以为0.001重量份至1.0重量份。特别地,基于100重量份的单体,所述添加量可以为0.005重量份至0.5重量份,更特别地,为0.01重量份至0.3重量份。

[0117] 极性添加剂可以是选自四氢呋喃、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷、二乙醚、环戊醚、二丙醚、乙烯二甲醚、乙二醇、二甲醚、叔丁氧基乙氧基乙烷、双(3-二甲基氨基乙基)醚、(二甲基氨基乙基)乙醚、三甲胺、三乙胺、三丙胺和四甲基乙二胺中的至少一种。

[0118] 在根据本发明的一个实施方案的制备方法中,如果共轭二烯类单体与芳香族乙烯基类单体共聚合,则它们之间的反应速率的差异可以通过添加极性添加剂来补偿,从而诱导容易地形成无规共聚物。

[0119] 步骤2的聚合可以通过绝热聚合或恒温聚合来进行。

[0120] 此处,绝热聚合指如下聚合方法,包括在添加有机-碱金属化合物之后,在没有可选地供热的情況下利用反应自身产生的热进行聚合的步骤。恒温聚合指在添加有机-碱金属化合物之后,通过可选地供应或移除热量使聚合物的温度保持恒定的聚合方法。

[0121] 聚合可以在-20℃至200℃,特别地,在0℃至150℃,更特别地,在10℃至120℃的温度范围内进行。

[0122] 步骤3是使活性聚合物与式1的氨基硅烷类化合物反应以制备改性共轭二烯类聚合物的步骤。

[0123] 在这种情况下,相对于1摩尔的有机-碱金属化合物,式1的氨基硅烷类化合物可以以0.1摩尔至2.0摩尔的比例使用。

[0124] 步骤3的反应是将官能团引入到聚合物中的改性反应,并且各反应可以在0℃至90℃的温度范围内进行1分钟至5小时。

[0125] 根据需要,根据本发明的一个实施方案的制备方法还可以包括在步骤3之后回收和干燥溶剂和未反应的单体中的至少一个步骤。

[0126] 另外,根据本发明的另一实施方案,提供一种包含所述改性共轭二烯类聚合物的橡胶组合物。

[0127] 所述橡胶组合物包含所述改性共轭二烯类聚合物,并且可以改善模制品的物理性能,特别是,可以良好平衡地改善轮胎中的燃料消耗性能、磨损性能和制动性能。

[0128] 特别地,所述橡胶组合物可以包含0.1重量%至100重量%,特别地,10重量%至100重量%,更特别地,20重量%至90重量%的所述改性共轭二烯类聚合物。如果改性共轭二烯类聚合物的量小于0.1重量%,则通过使用所述橡胶组合物制备的模制品,例如,轮胎的燃料消耗性能、耐磨性和制动性能的改善效果会不显著。

[0129] 另外,根据需要,除了所述改性共轭二烯类聚合物之外,所述橡胶组合物还可以包含其它橡胶成分,在这种情况下,基于橡胶组合物的总量,橡胶成分的含量可以为90重量%以下。具体地,基于100重量份的改性共轭二烯类共聚物,橡胶成分的含量可以为1重量份至900重量份。

[0130] 所述橡胶成分可以是天然橡胶或合成橡胶,该橡胶成分可以是,例如,天然橡胶(NR),包括顺式-1,4-聚异戊二烯;通过使常规天然橡胶改性或纯化而得到的改性天然橡胶,如环氧化天然橡胶(ENR)、脱蛋白天然橡胶(DPNR)和氢化天然橡胶;以及合成橡胶,如苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、聚丁二烯(BR)、聚异戊二烯(IR)、丁基橡胶(IIR)、乙烯-丙烯共聚物、聚异丁烯-共-异戊二烯、氯丁橡胶、聚(乙烯-共-丙烯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚(苯乙烯-共-异戊二烯)、聚(苯乙烯-共-异戊二烯-共-丁二烯)、聚(异戊二烯-共-丁二烯)、聚(乙烯-共-丙烯-共-二烯)、聚硫橡胶、丙烯酸橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶,并且可以使用它们中的任意一种或至少两种的混合物。

[0131] 另外,基于100重量份的改性共轭二烯类聚合物,橡胶组合物可以包含0.1重量份至150重量份的填料。

[0132] 所述填料可以特别地是二氧化硅类填料或炭黑类填料,并且可以使用它们中的一种或两者的混合物。

[0133] 更特别地,填料可以是二氧化硅,还更特别地,是湿法二氧化硅(水合硅酸盐)、干法二氧化硅(无水硅酸盐)、硅酸钙、硅酸铝或胶体二氧化硅。更特别地,填料可以是具有破

坏特性的最显著的改善效果和湿路附着力的兼容效果的湿法二氧化硅。

[0134] 同时,如果使用二氧化硅类填料作为填料,则可以一起使用硅烷偶联剂来改善增强和低放热性能。

[0135] 所述硅烷偶联剂可以特别地包括:双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物或二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物,并且可以使用它们中的任意一种或至少两种的混合物。更特别地,考虑到增强性能的改善效果,所述硅烷偶联剂可以是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物或3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。

[0136] 另外,在根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物中,由于使用在活性部位引入有与二氧化硅类填料具有高亲和力的官能团的改性共轭二烯类聚合物作为橡胶成分,因此,硅烷偶联剂的混合量可以小于常规情况。特别地,基于100重量份的二氧化硅类填料,硅烷偶联剂的用量可以为1重量份至20重量份。用量在上述范围内,可以充分表现出作为偶联剂的效果,并且可以防止橡胶成分的凝胶化。更特别地,基于100重量份的二氧化硅,硅烷偶联剂的用量可以为5重量份至15重量份。

[0137] 另外,根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以是硫可交联的,因此,还可以包含硫化剂。

[0138] 所述硫化剂可以特别地是硫粉末,并且基于100重量份的橡胶成分,其含量可以为0.1重量份至10重量份。用量在上述范围内,可以确保硫化橡胶组合物所需要的弹性和强度,同时,可以实现低燃料消耗率。

[0139] 另外,除了上述成分之外,根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物还可以包含在常规橡胶工业中使用的多种添加剂,特别地,硫化促进剂、加工油、增塑剂、抗老化剂、防焦剂、锌白、硬脂酸、热固性树脂或热塑性树脂。

[0140] 对硫化促进剂没有具体地限制,并且可以特别地包括:噻唑类化合物,如2-巯基苯并噻唑(M)、二苯并噻唑基二硫化物(DM)和N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(CZ);或胍类化合物,如二苯胍(DPG)。基于100重量份的橡胶成分,硫化促进剂的含量可以为0.1重量份至5重量份。

[0141] 另外,加工油在橡胶组合物中充当软化剂,并且可以特别地包括石蜡类、环烷烃类或芳香族化合物。更特别地,考虑到拉伸强度和耐磨性,可以使用芳香族加工油,考虑到滞后损失和低温性能,可以使用环烷烃类或石蜡类加工油。基于100重量份的橡胶成分,可以包含100重量份以下的加工油。在上述量的范围内,可以防止硫化橡胶的拉伸强度和低放热

性能(低燃料消耗率)的劣化。

[0142] 另外,抗老化剂可以特别地包括N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉或者二苯胺与丙酮在高温下的缩合物。基于100重量份的橡胶成分,抗老化剂的用量可以为0.1重量份至6重量份。

[0143] 根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以使用混炼装置如班伯里密炼机、辊和密闭式混合机根据混合配方通过混炼来得到。此外,通过模塑工艺之后的硫化处理可以得到具有低的放热性能和良好的磨损性能的橡胶组合物。

[0144] 因此,所述橡胶组合物可以用于制备轮胎的各个构件,如轮胎胎面、胎面基部、胎壁、胎体涂覆橡胶、带束涂覆橡胶、胎边芯和胎圈涂覆橡胶,或者用于制备各种工业中的橡胶制品,如防尘橡胶、传送带和软管。

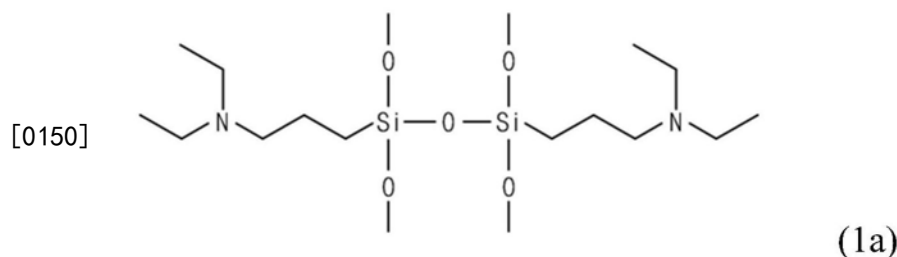
[0145] 另外,根据本发明的另一实施方案,提供一种使用所述橡胶组合物制备的模制品和轮胎。

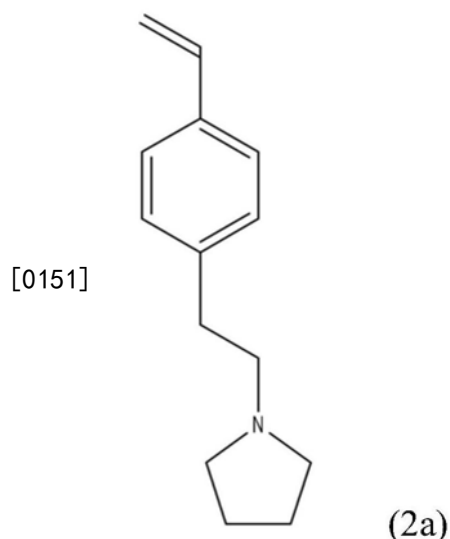
[0146] 下文中,将参照实施例和实验例更详细地说明本发明。然而,下面的实施例和实验例仅用于说明本发明,而本发明的范围不限于此。

[0147] 实施例1

[0148] 向在油浴中保持为20℃的500ml的安德鲁瓶中加入1.28g的下面的式2a的取代苯乙烯类化合物,并向其中添加64g的无水正己烷、0.41g的正丁基锂和1.28g的作为极性添加剂的N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA),然后摇动瓶10分钟以进行反应,制备改性引发剂组合物。

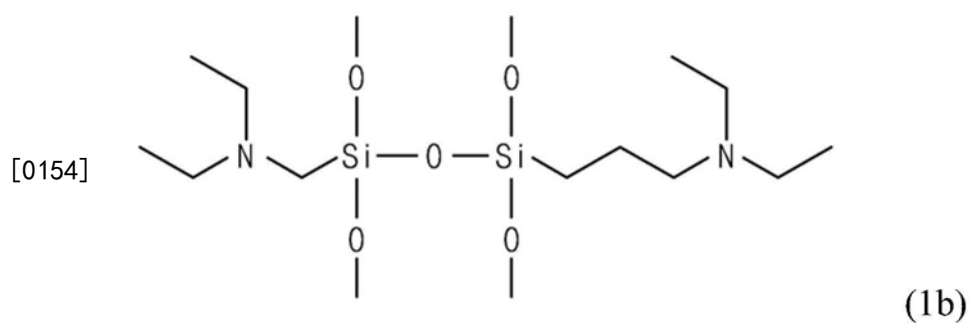
[0149] 向20L的高压釜反应器中加入212.5g的苯乙烯、605.63g的1,3-丁二烯和4,242g的无水正己烷,接着在保持为40℃的同时搅拌5分钟。将上面制备的改性引发剂组合物加入其中,并进行伴随有加热的绝热反应。30分钟之后,加入31.88g的1,3-丁二烯以用丁二烯对聚合物的末端进行封端。5分钟之后,加入5.24g的下面的式1a的氨基硅烷类化合物的30重量%的无水正己烷溶液,并进行反应15分钟([TMEDA]/[正丁基锂]=1.6摩尔比,[式2a]/[正丁基锂]=1.0摩尔比,[式1a]/[正丁基锂]=0.58摩尔比)。然后,使用乙醇淬灭反应,并向其中添加14g的30重量%的Wingstay K抗氧化剂溶解在己烷中的溶液。然后,将由此得到的聚合物加入到使用蒸汽加热的热水中并搅拌以除去溶剂,接着辊干燥以除去剩余的溶剂和水,制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物。





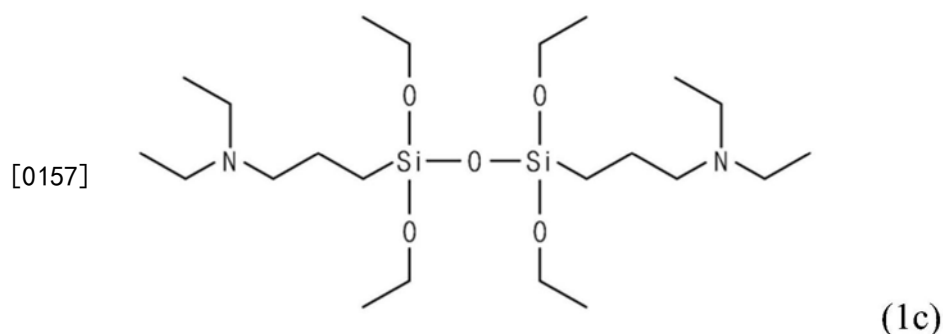
[0152] 实施例2

[0153] 除了使用4.93g的下面的式1b的化合物的30重量%的无水正己烷溶液代替式1a的化合物之外,通过进行与实施例1中相同的方法制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物([式1b]/[正丁基锂]=0.58摩尔比)。



[0155] 实施例3

[0156] 除了使用5.95g的下面的式1c的化合物的30重量%的无水正己烷溶液代替式1a的化合物之外,通过进行与实施例1中相同的方法制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物([式1c]/[正丁基锂]=0.58摩尔比)。



[0158] 实施例4

[0159] 除了使用7.88g的式1a的化合物的30重量%的无水正己烷溶液之外,通过进行与实施例1中相同的方法制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物([式1a]/[正丁基锂]=0.87摩尔比)。

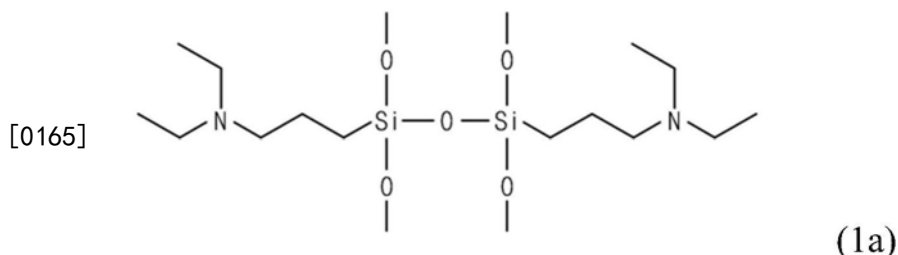
[0160] 比较例1

[0161] 向20L的高压釜反应器中添加212.5g的苯乙烯、605.63g的1,3-丁二烯、4,242g的无水正己烷和1.18g的作为极性添加剂的N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA), 并将反应器的内部温度升高至40℃。当反应器的内部温度达到40℃时, 向反应器中加入3.50mmol的正丁基锂, 并进行伴随有加热的绝热反应。30分钟之后, 加入31.88g的1,3-丁二烯。5分钟之后, 加入1.74mmol的四氯化硅 (SiCl<sub>4</sub>), 并再进行反应15分钟。使用乙醇淬灭反应, 并添加14g的30重量%的Wingstay K抗氧化剂溶解在己烷中的溶液。将由此得到的聚合物加入到用蒸汽加热的热水中, 搅拌以除去溶剂, 并且辊干燥以除去剩余的溶剂和水, 制备苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0162] 比较例2

[0163] 向在油浴中保持为20℃的500ml的安德鲁瓶中添加64g的无水正己烷、0.41g的正丁基锂和1.28g的作为极性添加剂的N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA), 然后摇动瓶10分钟以进行反应, 制备引发剂组合物。

[0164] 向20L的高压釜反应器中加入212.5g的苯乙烯、605.63g的1,3-丁二烯和4,242g的无水正己烷, 接着在保持为40℃的同时搅拌5分钟。将上面制备的引发剂组合物加入其中, 并进行伴随有加热的绝热反应。30分钟之后, 加入31.88g的1,3-丁二烯以用丁二烯对聚合物的末端进行封端。5分钟之后, 加入5.24g的下面的式1a的氨基硅烷类化合物的30重量%的无水正己烷溶液, 并进行反应15分钟 ([TMEDA]/[正丁基锂]=1.6摩尔比, [式1a]/[正丁基锂]=0.58摩尔比)。然后, 使用乙醇淬灭反应, 并向其中添加14g的30重量%的Wingstay K抗氧化剂溶解在己烷中的溶液。然后, 将由此得到的聚合物加入到使用蒸汽加热的热水中并搅拌以除去溶剂, 接着辊干燥以除去剩余的溶剂和水, 制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物。

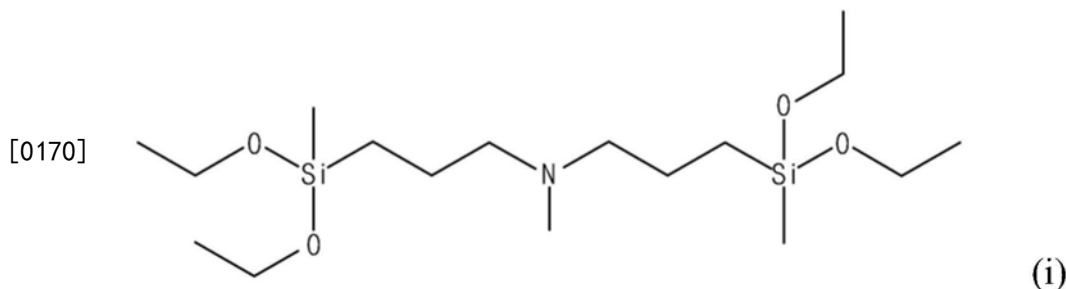


[0166] 比较例3

[0167] 除了使用7.88g的式1a的氨基硅烷类化合物的30重量%的无水正己烷溶液之外, 通过进行与比较例2中相同的方法制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物 ([式1a]/[正丁基锂]=0.87摩尔比)。

[0168] 比较例4

[0169] 除了使用下面的式 (i) 的化合物代替式1a的氨基硅烷类化合物之外, 通过进行与实施例1中相同的方法制备改性苯乙烯-丁二烯共聚物 ([式 (i)]/[正丁基锂]=0.58摩尔比)。



## [0171] 实验例1

[0172] 对实施例1至实施例4以及比较例1至比较例4的各个共聚物测量重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn)、分子量分布 (或多分散指数 (PDI))、苯乙烯衍生单元含量和乙烯基含量、以及门尼粘度 (MV)。结果示于下面的表1中。

## [0173] 1) 苯乙烯衍生单元含量和乙烯基含量

[0174] 使用NMR测量各个共聚物中的苯乙烯衍生单元 (SM) 的含量和乙烯基含量。

## [0175] 2) 分子量的分析

[0176] 各个共聚物的重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 在40°C的条件下通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法分析来测定。在这种情况下,组合使用Polymer Laboratories Co.Ltd.的两个PLgel Olexis色谱柱和一个PLgel mixed-C色谱柱,并且新替代的色谱柱全部为混合床型色谱柱。此外,使用聚苯乙烯 (PS) 作为用于计算分子量的GPC标准物质。由通过上述方法测定的重均分子量与数均分子量的比率 (Mw/Mn) 计算多分散指数 (PDI)。

## [0177] 3) 门尼粘度的分析

[0178] 对重量分别为15g或更大的两个试样预热1分钟之后,在100°C下利用MV2000E (Alpha Technologies Co.,Ltd.) 对各个共聚物的门尼粘度测量4分钟。

## [0179] [表1]

类别		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4
取代苯乙烯类 化合物		2a	2a	2a	2a	-	-	-	2a
改性剂		1a	1b	1c	1a	-	-	-	i
门尼粘度(MV)		87	84	86	98	92	84	96	88
[0180]	NMR 苯乙烯含量 (重量%, 基 于全部聚合 物)	25	25	24	24	25	25	25	25
	NMR 乙烯基含量 (重量%, 基 于全部聚合 物)	51	50	51	50	52	50	51	48
[0181]	GPC Mw ( $\times 10^4$ g/mol)	55	52	53	64	59	53	66	57
	GPC Mn ( $\times 10^4$ g/mol)	36	36	36	42	38	37	43	38
	GPC PDI (Mw/Mn)	1.52	1.43	1.48	1.52	1.55	1.44	1.55	1.51

## [0182] 实验例2

[0183] 为了比较分析包含实施例1至实施例4以及比较例1至比较例4的各个共聚物的橡胶组合物和由所述橡胶组合物制备的模制品的物理性能,测量拉伸性能和粘弹性能。

## [0184] 1) 橡胶组合物的制备

[0185] 通过第一级混炼、第二级混炼和第三级混炼制备各个橡胶组合物。在这种情况下，基于100重量份的共聚物，示出了除了共聚物以外的材料的用量。在第一级混炼中，利用配备有温度控制装置的班伯里密炼机在80rpm的条件下将100重量份的各个共聚物、70重量份的二氧化硅、11.02重量份的作为硅烷偶联剂的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、33.75重量份的加工油(TDAE)、2.0重量份的抗老化剂(TMDQ)、2.0重量份的抗氧化剂、3.0重量份的氧化锌(ZnO)、2.0重量份的硬脂酸和1.0重量份的蜡混合并混炼。在这种情况下，控制混炼装置的温度，并且在140℃至150℃的排出温度下得到第一混配混合物。在第二级混炼中，将第一混配混合物冷却至室温，向混炼装置中添加1.75重量份的橡胶促进剂(CZ)、1.5重量份的硫粉和2.0重量份的硫化促进剂并在60℃以下的温度下混合，得到第二混配混合物。然后，在第三级混炼中，使第二混配混合物成型，并且使用硫化压机在180℃下硫化t90+10分钟，以制备各个硫化橡胶。

### [0186] 2) 拉伸性能

[0187] 制备各个试样(厚度为25mm,长度为80mm),并且根据ASTM 412拉伸试验方法测量各个试样断裂时的拉伸强度以及拉伸300%(300%模量)时的拉伸应力,由此测量拉伸性能。特别地,使用万能试验机4204拉伸试验机(Instron Co.,Ltd.),并在室温下以50cm/分钟的速率进行拉伸性能的测量,以得到拉伸强度和拉伸300%(300%模量)时的拉伸应力。基于比较例1的值为100,物理性能的各个值列于表2中,数值越高性能越好。

### [0188] 3) 粘弹性能

[0189] 利用动态机械分析仪(TA Co.,Ltd.)测量粘弹性能。通过以扭转模式和10Hz的频率在各个测量温度(0℃至60℃)下改变形变来测量Tan $\delta$ 。佩恩效应( $\Delta G'$ )表示为在0.07%至40%的形变下最小值与最大值之间的差异,如果佩恩效应减小,表示填料的分散性优异。此外,如果在0℃的低温下的tan $\delta$ 高,则表示对湿表面的制动性能优异,如果在60℃的高温下的tan $\delta$ 低,则表示滞后损失小,并且低滚动阻力(燃料消耗率)优异。基于比较例1的值为100,物理性能的各个值列于表2中,数值越高性能越好。

### [0190] [表2]

类别	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
$\Delta G'$ (MPa)	0.30	0.32	0.31	0.28	0.54	0.36	0.34	0.31
拉伸强度 (指标)	110	109	108	114	100	104	106	106
300%模量 (指标)	104	103	104	106	100	102	104	104
0℃下的 Tan $\delta$ (指标)	119	118	120	123	100	112	114	116
60℃下的 Tan $\delta$ (指标)	126	126	122	133	100	116	119	119

[0191] 在表2的结果中,可以发现,当与由包含比较例1的未改性苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物制备的模制品相比时,由包含实施例1至实施例4的改性苯乙烯-丁二烯共聚物(由使用根据本发明的取代苯乙烯制备的改性引发剂组合物和氨基硅烷类化合物作为改性

剂制备而成)的橡胶组合物制备的模制品(试样)表现出大大降低的佩恩效应( $\Delta G'$ )的值。

[0193] 结果表明,包含根据本发明的实施例1至实施例4的改性苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物中二氧化硅(填料)的分散性优于比较例1的橡胶组合物中二氧化硅的分散性。结果,可以发现,根据本发明的实施例1至实施例4的改性苯乙烯-丁二烯共聚物表现出与填料的优异的亲和力,并且在根据本发明的示例性实施方案的实施例1至实施例4的改性苯乙烯-丁二烯共聚物中存在与填料具有亲和力的官能团。

[0194] 换言之,从结果发现,通过式1的氨基硅烷类化合物和式2的改性苯乙烯类化合物的改性,根据本发明的一个实施方案的改性苯乙烯-丁二烯共聚物在共聚物中引入由式1的氨基硅烷类化合物和式2的取代苯乙烯类化合物衍生的与填料具有亲和力的官能团。此外,关于拉伸强度、300%模量、对湿表面的制动性能(0°C下的 $\tan\delta$ )和低滚动阻力(60°C下的 $\tan\delta$ ),与由包含比较例1的未改性苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物制备的模制品相比,由包含实施例1至实施例4的改性苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物制备的模制品表现出显著改善的性能。

[0195] 另外,由包含比较例2和比较例3的改性苯乙烯-丁二烯共聚物(其被改性,但是未使用利用根据本发明的取代苯乙烯类化合物制备的改性引发剂组合物)的橡胶组合物制备的模制品表现出降低的拉伸强度和300%模量,以及大大降低的对湿表面的制动性能(0°C下的 $\tan\delta$ )和低滚动阻力(60°C下的 $\tan\delta$ )。

[0196] 此外,当与包含实施例1的改性苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物和由其制备的模制品相比时,包含不使用根据本发明的氨基硅烷类化合物而是使用另一化合物作为改性剂制备的比较例4的改性苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物和由其制备的模制品表现出相似或稍微降低的拉伸强度和300%模量,以及大大降低的对湿表面的制动性能(0°C下的 $\tan\delta$ )和低滚动阻力(60°C下的 $\tan\delta$ ),特别是低滚动阻力(60°C下的 $\tan\delta$ )。