

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800313.6

[51] Int. Cl.

C08C 19/22 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266165C

[22] 申请日 2002.2.14 [21] 申请号 02800313.6

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 15 [33] JP [31] 38386/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/001252 2002. 2. 14

[87] 国际公布 WO2002/064636 日 2002. 8. 22

[85] 进入国家阶段日期 2002. 10. 15

[71] 专利权人 日本弹性体股份有限公司

地址 日本东京

[72] 发明人 房前博 户田圭一

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

改性橡胶,生产它的方法和含有它的组合物

[57] 摘要

本发明涉及：用在分子中带有两个或多个环氧基的化合物改性的具有特殊结构的改性橡胶；生产改性橡胶的方法，该方法包括使用有机锂作为引发剂通过溶液聚合方法使乙烯基芳族烃和共轭二烯共聚，以及用在分子中具有两个或多个环氧基的化合物改性所得共聚物。 本发明进一步涉及通过将含有改性橡胶的生橡胶与二氧化硅配混获得的改性橡胶组合物，以及各自由改性橡胶组合物获得的橡胶振动隔离体和鞋制品。

1、一种改性橡胶，包括通过改性具有 R-B 结构的共聚物获得的用通式 $(R-B)_n-X$ 表示的改性共聚物，其中改性橡胶具有 5-60%重量的结合的乙烯基芳族烃总含量，3-40%重量的结合的乙烯基芳族烃聚合物嵌段总含量，和 80mol%或 80mol%以下的在共轭二烯结构部分中的乙烯基含量，和已用改性剂偶联的分子的主峰分子量是 100,000 - 1,500,000，该分子量是根据 GPC 测定的，

其中，在所述式中，R 表示结合的乙烯基芳族烃含量为 50%重量或 50%重量以下的共轭二烯聚合物或乙烯基芳族烃/共轭二烯无规共聚物；B 表示具有乙烯基芳族烃聚合物嵌段的乙烯基芳族烃/共轭二烯共聚物或表示乙烯基芳族烃聚合物嵌段，R/B 重量比是在 30/70 - 97/3 的范围内；X 表示每分子具有两个或多个环氧基的化合物的改性残基；并且 n 是 1 至所述具有两个或多个环氧基的化合物的环氧基数目的整数，

并且，其中用每分子具有两个或多个环氧基的化合物的改性度是 20%重量或 20%重量以上。

2、根据权利要求 1 的改性橡胶，其中 X 是每分子具有两个或多个环氧基和一个或多个氮原子的化合物的改性残基。

3、权利要求 1 的改性橡胶，其中 X 是缩水甘油基氨基化合物的改性残基。

4、权利要求 1 的改性橡胶，其中在改性前具有 R-B 结构的共聚物具有 30,000 - 500,000 的分子量，乙烯基芳族烃聚合物嵌段具有 5,000 - 50,000 的分子量。

5、生产权利要求 1 的改性橡胶的方法，它包括：使用有机锂化合物作为引发剂通过溶液聚合方法生产包括乙烯基芳族烃和共轭二烯的具有 R-B 结构的嵌段共聚物；和通过使共聚物的活性端部与每分子具有两个或多个环氧基的化合物反应来改性该共聚物，其中每分子具有两个或多个环氧基的化合物以 0.05 - 2mol/mol 的在未改性共聚物的

端部的活性锂的量添加。

6、一种改性橡胶组合物，它包括 100 重量份的生橡胶和 5-150 重量份的二氧化硅，其中所述生橡胶是权利要求 1 所述的改性橡胶，或包括 99-20%重量的权利要求 1 所述的改性橡胶和 1-80%重量的选自天然橡胶、聚丁二烯橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶和聚异戊二烯橡胶中的至少一种橡胶。

7、权利要求 6 的改性橡胶组合物，其中在改性前具有 R-B 结构的共聚物具有 30,000-500,000 的分子量，乙烯基芳族烃聚合物嵌段具有 5,000-50,000 的分子量，并且用每分子具有两个或多个环氧基的化合物的改性度是 20%重量或 20%重量以上。

8、一种橡胶振动隔离体，它包括权利要求 6 或 7 的改性橡胶组合物。

9、一种包括权利要求 6 或 7 的改性橡胶组合物的鞋制品。

改性橡胶，生产它的方法 和含有它的组合物

<技术领域>

本发明涉及改性橡胶，该橡胶给出了抗压缩变形性(c-set)和粘弹性温度依赖性优异的硫化橡胶组合物，生产该改性橡胶的方法，和含有改性橡胶的改性橡胶组合物。更具体地，本发明涉及：包括具有用含环氧基的特定化合物改性的端部的特殊结构的乙烯基芳族烃/共轭二烯嵌段共聚物的改性橡胶；生产改性橡胶的方法，其中通过阴离子聚合生产和含有活性锂的特定结构的乙烯基芳族烃/共轭二烯嵌段共聚物通过与具有两个或多个环氧基/分子的化合物反应来改性；和通过将改性橡胶主要与二氧化硅复合获得的改性橡胶组合物。此外，本发明还涉及各由改性橡胶组合物获得及抗压缩变形性和粘弹性温度依赖性优异的橡胶振动隔离体和鞋类制品。

<背景技术>

日本专利公报 No. 287617/1991 提出了具有由通式 $(A-B)_n-X$ (其中 A 表示乙烯基芳族聚合物嵌段和 B 表示二烯化合物聚合物嵌段) 表示的结构的热塑性弹性体作为嵌段聚合物。然而，这类热塑性弹性体在分子中具有两个或多个独立乙烯基芳族聚合物嵌段和由于乙烯基芳族聚合物嵌段的内聚力而必需过高的加工温度。因此难以将这种弹性体与二氧化硅、炭黑、或类似物配混和用硫来硫化组合物。

最近，人们提出了许多技术用于将二氧化硅引入到生橡胶中，以生产设计用于获得资源节约和能量节约的轮胎用橡胶组合物。

也就是说，在那些技术中，在迄今使用的轮胎胎面橡胶的制备中，将二氧化硅或二氧化硅和炭黑的混合物引入到橡胶中，而不是引入炭黑，从而获得更高的冲击回弹性，增高粘弹性的低温 (0°C) $\tan \delta$,

以便改进抗湿滑性，和同时降低高温（50 - 70℃） $\tan \delta$ ，以便降低轮胎滚动阻力，使能量损失减少。

例如在 U. S. 专利 5, 227, 425 中提出了典型技术。在该技术中，二氧化硅作为增强填料用于具有特定结构的 SBR，以及橡胶组合物在特定条件下捏合，从而获得具有在燃料节约性能和抗湿滑性之间具有改进平衡的胎面橡胶组合物。

为了改进二氧化硅在这种橡胶组合物中的分散性能，使用硅烷偶联剂如双(三乙氧基丙基)四硫化物。

此外，在日本专利公报 Nos. 227908/1987, 53513/1996, 53576/1996, 225324/1997 等中提出了橡胶用各种烷氧基甲硅烷基的端部改性的技术和用这些技术生产的含二氧化硅的橡胶组合物。这些技术用来改进二氧化硅在橡胶中的分散性能和减少硅烷偶联剂的用量。

这些烷氧基甲硅烷基改性聚合物通过使用由阴离子聚合得到的端部活性聚合物与特定烷氧基硅烷化合物反应来获得。

根据上述各种技术的橡胶组合物主要用来改进轮胎的抗湿滑性和滚动阻力之间的平衡。也就是说，那些技术目的在于改良粘弹性，以便提高低温（0℃） $\tan \delta$ ，改进抗湿滑性，以及降低高温（50 - 70℃） $\tan \delta$ ，减少滚动阻力。

然而，这些橡胶组合物具有一些问题，例如，性能明显根据条件，例如随环境温度的变化而变化。例如，由于在低温范围内的 $\tan \delta$ 增高，橡胶在低温范围（例如 0℃）内具有增高的硬度和降低的橡胶弹性，例如冲击回弹性。另一方面，在高温范围内（50 - 70℃），橡胶具有降低的 $\tan \delta$ ，因此，具有降低的硬度。

<本发明的公开>

为了克服上述问题，本发明人对乙烯基芳族烃在乙烯基芳族烃/共轭二烯共聚物中的分布和对其中的改性基团进行了广泛研究。结果，已经发现，改性橡胶/二氧化硅组合物尤其在 c-set 和粘弹性的温度依

赖性和应变依赖性上是优异的，其中改性橡胶是通过用在分子中具有两个或多个环氧基的化合物改性共聚物的乙烯基芳族烃聚合物嵌段的端部而从具有就乙烯基芳族烃的分布而论的特殊结构的共聚物获得的一种改性橡胶。基于该发现，实现了本发明。

也就是说，本发明涉及改性橡胶，包括通过改性具有(R-B)结构的共聚物获得的用通式 $(R-B)_n-X$ 表示的改性共聚物，其中改性橡胶具有5-60%重量的总结合乙烯基芳族烃含量，3-40%重量的总结合乙烯基芳族烃聚合物嵌段含量，和80mol%或80mol%以下的在共轭二烯结构部分中的乙烯基含量和已用改性剂偶联的分子的主峰分子量是100,000-1,500,000，根据GPC测定（其中，在该式中，R表示结合的乙烯基芳族烃含量为50%重量或50%重量以下的共轭二烯聚合物或乙烯基芳族烃/共轭二烯无规共聚物；B表示具有乙烯基芳族烃聚合物嵌段的乙烯基芳族烃/共轭二烯共聚物或表示乙烯基芳族烃聚合物嵌段，R/B重量比是在30/70-97/3的范围内；n是1或1以上的整数；和X表示具有两个或多个环氧基/分子的化合物的改性残基）。

本发明进一步涉及生产改性橡胶的方法，包括：通过使用有机锂化合物作为引发剂的溶液聚合方法来生产包括乙烯基芳族烃和共轭二烯的具有(R-B)结构的嵌段共聚物；和通过使共聚物的活性端部与具有两个或多个环氧基/分子的化合物反应来改性共聚物。

本发明还进一步涉及改性橡胶组合物，它包括100重量份的含本发明的改性橡胶的一种或多种生橡胶（或99-20%重量的本发明的改性橡胶和1-80%重量选自天然橡胶、聚丁二烯橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶、和聚异戊二烯橡胶中的至少一种橡胶）和5-150重量份的二氧化硅。

此外，本发明还涉及各自由改性橡胶组合物获得的橡胶振动隔离体和鞋类制品。

<实施本发明的最佳方式>

以下将详细地解释本发明。

用通式 $(R-B)_n-X$ 表示的本发明的改性橡胶由一种或多种乙烯基芳族烃和一种或多种共轭二烯形成。乙烯基芳族烃的实例包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 对甲基苯乙烯等。共轭二烯的实例包括 1,3-丁二烯, 异戊二烯, 2,3-二甲基-1,3-丁二烯等。

在本发明的改性橡胶中, 结合的乙烯基芳族烃总含量是 5-60%重量, 优选 10-50%重量。低于 5%重量的结合的乙烯基芳族烃总含量是不希望的, 因为组合物具有太低的机械强度。结合的乙烯基芳族烃总含量超过 60%是不希望的, 因为结果是 c-set 降低, 粘弹性的低温 $\tan \delta$ 值太高, 因此橡胶的弹性受损。

此外, 结合的乙烯基芳族烃聚合物嵌段总含量是 3-40%重量, 优选 5-30%重量。结合的乙烯基芳族烃聚合物嵌段总含量低于 3%重量是不希望的, 因为粘弹性的温度依赖性和应变依赖性增高。在其中乙烯基芳族烃嵌段含量超过 40%重量的情况下, 改性橡胶具有增高的硬度和太高的 $\tan \delta$ 值, 导致了橡胶弹性减小和 c-set 降低。

在本发明的改性橡胶中, 在共轭二烯结构部分中的乙烯基含量是 80mol%或 80mol%以下, 优选 10-70mol%, 更优选 10-65mol%。乙烯基含量超过 80mol%是不理想的, 因为硫化橡胶在低温性能、耐磨性等上受损。

用通式 $(R-B)_n-X$ 表示的本发明的改性橡胶的分子量(通过 GPC 测定和基于标准聚苯乙烯样品计算)是 100,000-1,500,000, 优选 150,000-1,200,000, 更优选 200,000-1,000,000, 按用改性剂偶联的部分的主峰分子量计算。改性部分基本具有支化结构, 因为它们已用具有两个或多个环氧基的化合物改性。对于用改性剂偶联的分子, 主峰分子量低于 100,000 是不理想的, 因为该改性橡胶在机械强度、动态性能、c-set 等上受损。它的主峰分子量超过 1,500,000 是不希望的, 因为该改性橡胶具有明显降低的改性度和当用作组合物时表现了受损的加工性能。

适当的是, 在本发明的改性橡胶中, 改性前的乙烯基芳族聚合物嵌段的分子量应该是 5,000-50,000, 优选 7,000-40,000, 更优选

10,000 - 30,000。乙烯基芳族烃聚合物嵌段的该分子量是指用凝胶渗透色谱法 (GPC) 并基于标准聚苯乙烯样品计算测量的主峰分子量。在其中乙烯基芳族烃聚合物嵌段的分子量太低的情况下, 改性橡胶具有粘弹性的温度依赖性和应变依赖性增强的不希望有的趋势。在其中乙烯基芳族烃聚合物嵌段分子量太高的情况下, 改性橡胶具有硬度增高、橡胶弹性降低和门尼粘度或类似粘度太高的不希望有的趋势, 导致加工性能或类似性能受损。

在由共轭二烯化合物和乙烯基芳族烃化合物形成的嵌段共聚物的硫化橡胶组合物的相关领域中, 诸如动态性能和 c-set 之类的性能已经被橡胶中的乙烯基芳族烃聚合物嵌段降低。相反, 本发明的改性橡胶由于其结构特征而对二氧化硅具有高亲和力, 即, 因为在橡胶中的乙烯基芳族烃聚合物嵌段链段已用在分子中具有两个或多个环氧基的化合物改性。改性橡胶因此给出了具有优异动态性能的组合物。

本发明的改性橡胶的部分聚合物结构 R 是共轭二烯聚合物或乙烯基芳族烃和共轭二烯的无规共聚物。在无规共聚物的情况下, 它的结合的乙烯基芳族烃含量是 50%重量或 50%重量以下, 更优选 40%重量或 40%重量以下。结合的乙烯基芳族烃含量超过 50%重量是不希望有的, 因为改性橡胶具有增高的硬度和在低温下的 $\tan \delta$ 值太高, 导致橡胶弹性和 c-set 受损。

本发明的改性橡胶的部分聚合物结构 B 是乙烯基芳族烃聚合物嵌段或在端部具有乙烯基芳族烃聚合物嵌段的乙烯基芳族烃/共轭二烯嵌段共聚物。

在本发明中, 在改性橡胶中的部分聚合物结构 R 和部分聚合物结构 B 按完全嵌段分布或按所谓的递变嵌段分布来排列, 其中结合的乙烯基芳族烃含量从 R 到 B 连续增加。

虽然本发明的改性橡胶基本由通式 $(R-B)_n-X$ 表示, 但其中部分结构 B 具有键接于部分结构 B 的乙烯基芳族烃聚合物嵌段连接改性基团 X 的一端的低分子共轭二烯聚合物或低分子共轭二烯/乙烯基芳族烃无规共聚物的改性橡胶也具有令人满意的性能。然而, 键接于部分结

构B的低分子量聚合物链段的分子量低于5,000,优选低于3,000,更优选低于2,500。在其中低分子量聚合物链段具有5,000或5,000以上的分子量的情况下,用改性剂偶联对乙烯基芳族烃聚合物嵌段的改性效果降低,导致粘弹性受损。在本发明的改性橡胶中,改性前的具有(R-B)结构的共聚物具有30,000-500,000,优选80,000-350,000,更优选100,000-350,000的分子量。改性前的共聚物的该分子量是指通过GPC并基于标准聚苯乙烯样品计算测定的主峰分子量。在其中改性前的共聚物的分子量低于30,000的情况下,改性橡胶组合物具有低劣的机械强度。在其中它的分子量超过500,000的情况下,组合物具有加工性能等降低的不希望有的趋势。

本发明的改性橡胶包括各自在端部用具有两个或多个环氧基/分子的化合物改性的共聚物链。当改性剂中的环氧基数目是 m 时,那么改性橡胶具有包括改性剂和键接于其上的(R-B)结构的 $1-m$ 个共聚物分子的结构。事实上,本发明的改性橡胶是各自由改性剂和键接于其上的具有(R-B)结构的 $1-m$ 个共聚物分子组成的分子的混合物。适宜的是,键接于改性剂的共聚物分子数 n 是平均2-10,优选2-8,更优选2-6。

在本发明的改性橡胶中,至少20%重量的具有(R-B)结构的共聚物分子已用具有两个或多个环氧基/分子的化合物改性。该改性度优选是40%重量或40%重量以上,更优选50%重量或50%重量以上。

在其中改性度低于20%重量的情况下,本发明的含二氧化硅的组合物具有c-set受损,粘弹性的 $\tan \delta$ 的温度依赖性和应变依赖性增强等不希望有的趋势。

以下将解释本发明的改性橡胶的生产方法。

本发明的改性橡胶能够通过以下步骤来生产:使用有机锂化合物作为引发剂将乙烯基芳族烃和共轭二烯在惰性有机溶剂中共聚以生产具有(R-B)结构的共聚物,以及通过使其活性锂端部与具有两个或多个环氧基/分子的化合物反应来改性。

聚合溶剂的优选实例包括惰性有机溶剂如脂族烃类,例如丁烷,

戊烷，己烷和庚烷，脂环族烃类，例如环戊烷，环己烷，和甲基环戊烷，芳族烃类，例如苯，甲苯，和二甲苯，它们的混合物，以及其它等等。

聚合溶剂的用量不是特别限制的。然而，在决定其量时要考虑所获聚合物的粘度和加工性能，收益性等。溶剂的用量优选是总单体量的大约1到25倍。溶剂可以在聚合引发之前全部使用，或者溶剂可以在聚合过程中另外添加。

极性化合物能够作为乙烯化剂或无规化剂以少量添加。它们的实例包括醚类如二乙醚，乙二醇二甲醚，二甘醇二甲醚，四氢呋喃，和2,2-双(2-氧杂环戊烷基)丙烷，胺类如三乙胺和N,N,N',N'-四甲基乙二胺，碱金属醇盐如戊醇钾等。

这种乙烯化剂能够以根据所需的乙烯基含量值的适宜量作为聚合物的二烯结构部分的微结构调节剂使用。

许多乙烯化剂在乙烯基芳族烃和共轭二烯的共聚中进一步具有有效的无规化作用。它们能够用作调节芳族乙烯基化合物的分布或调节芳族乙烯基化合物聚合物嵌段的量的试剂。至于无规化，可以使用其中部分共轭二烯在共聚过程中间断添加的方法，如在日本专利公报No. 140211/1984中所述。

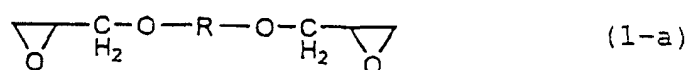
极性化合物可以定时整体或按份添加，如在聚合引发之前，在引发时，在引发之后和在聚合过程中等等添加。通过在聚合过程中添加或通过按份添加，能够调节在具有不同乙烯基嵌段结构的聚合物中的乙烯基分布。

在本发明的生产改性橡胶的方法中用作聚合乙烯基芳族烃和共轭二烯的引发剂的有机锂化合物的实例包括单锂化合物如乙基锂，丙基锂，正丁基锂，仲丁基锂，叔丁基锂，和苯基锂，二锂化合物如1,4-二锂-正丁烷和1,3-(2-二锂-2-己基)苯，通过用多乙烯基化合物如二乙烯基苯或二异丙烯基苯等改性单锂化合物获得的多锂化合物。

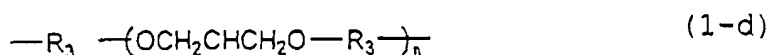
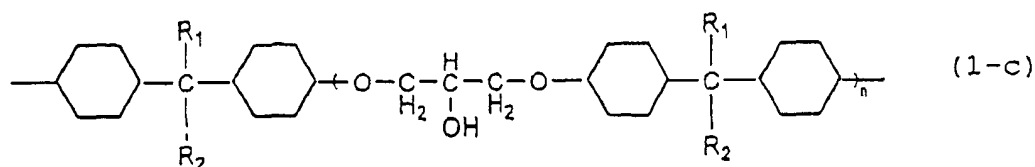
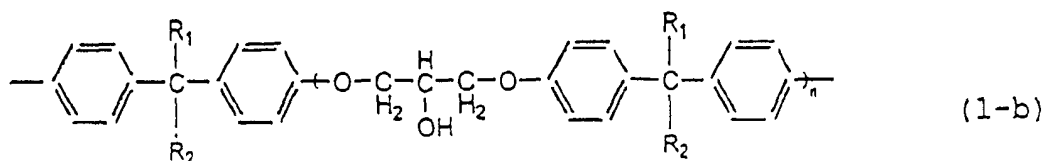
有机锂化合物的用量可以根据所获得的共聚物的聚合度来测定。然而，该量是大约2mg - 50mg/100g的单体，按锂量计算。

有机锂化合物可以通过其中它作为聚合物引发剂整个添加的方法或通过其中将它按份添加以生产具有不同分子链长的聚合物的方法来使用。此外，有机锂化合物能够以少量用于聚合之前的聚合溶剂、单体等的所需处理。

在本发明中作为改性剂使用的具有两个或多个环氧基/分子的化合物的实例包括用通式(1-a)表示的二环氧基化合物：

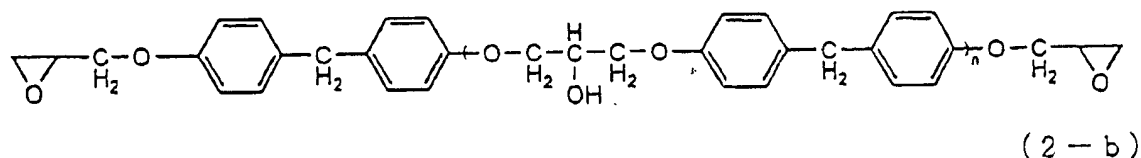
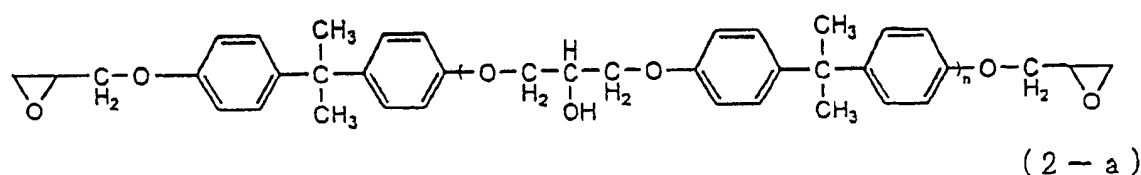


在该式中，R表示以下通式(1-b)，(1-c)或(1-d)：



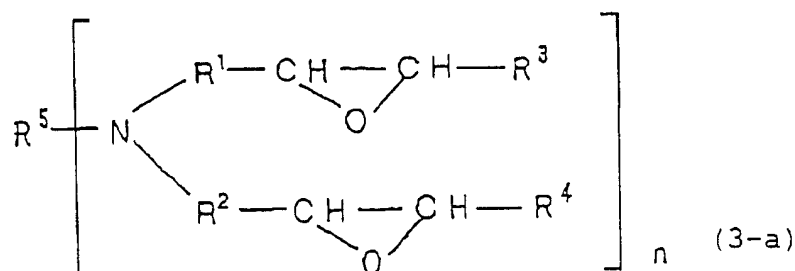
其中 R_1 和 R_2 是氢，具有 1-20 个碳原子的烷基，或苯基； R_3 是具有 2-20 个碳原子的亚烷基；和 n 表示 0-10 的整数。

它们的具体实例包括用下式(2-a)表示的双酚 A 二缩水甘油醚，用下式(2-b)表示的双酚 F 二缩水甘油醚等（在式中， n 表示 0-10 的整数）。



此外,它们的实例还包括含烯化氧的环氧化合物,脂环族环氧化合物,含碳环化合物的环氧化合物等。还能够使用用通式(1-a)表示的这些化合物的两种或多种的混合物。

此外,具有二缩水甘油基氨基的用下式(3-a)表示的多官能化合物也可以作为优选的改性剂使用。



在该式中, R^1 和 R^2 是具有 1-10 个碳原子的烃基或具有 1-10 个碳原子和具有醚或叔胺的烃基; R^3 和 R^4 是氢, 具有 1-20 个碳原子的烃基, 或具有 1-20 个碳原子和具有醚或叔胺的烃基; R^5 是具有 1-20 个碳原子的烃基或具有 1-20 个碳原子和具有选自醚、硫醚、叔胺、环氧基、羰基、卤素和硅中的至少一种基团的烃基; 和 n 是 1-6。

用通式(3-a)表示的二缩水甘油基氨基化合物的具体实例包括二缩水甘油基苯胺, 二缩水甘油基-邻-甲苯胺, 四缩水甘油基-间-二甲苯二胺, 四缩水甘油基-对-亚苯基二胺, 四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷, 四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷等。

除了那些以外还可使用的是环氧化大豆油, 环氧化亚麻子油, 环氧化聚丁二烯等。

添加作为改性剂的这种在分子中具有两个或多个环氧基的化合物的方法不是特别限制的,以及包括其中在生产具有端部活性锂的(R-B)结构的共聚物的聚合终止之后,总体添加给定量的改性剂以改性共聚物的方法,其中部分改性剂在聚合过程中单独添加以进行改性的方法,以及其它方法。然而,当在聚合终止后添加改性剂时的时间优选是在终止后的30分钟内。通过在聚合后尽可能早地添加改性剂,获得了高改性度。

改性剂化合物的添加量是0.05-2.0mol,优选0.10-2.0mol,更优选0.20-2.0mol/mol的引发剂锂。在其中添加量多于锂的1当量的情况下,偶联改性轻度降低,而没有偶联的改性聚合物的量增加。结果,改性橡胶具有对二氧化硅的改进亲和力和获得了更优选的含二氧化硅的组合物。

如上所述,用以多于锂的1当量的量添加的改性剂化合物改性给出了具有大量残留环氧基的改性橡胶。有可能在改性之后添加例如锂化合物以打开环氧基和通过后来处理将它们转化为-OH或类似物。

本发明的方法是这样一种方法,其中通过例如一段或多段间歇聚合或连续聚合来生产(R-B)结构的共聚物和通过使其活性端部与作为改性剂的在分子中具有两个或多个环氧基的化合物反应来改性该共聚物。

例如,通过一段聚合生产用通式(R-B)_n-X表示的本发明的改性橡胶的方法如下所示。向已进行氮气置换和装有搅拌器的聚合器中加入聚合溶剂和全部共轭二烯和乙烯基芳族烃。根据需要进一步引入少量的乙烯化剂。添加有机锂化合物以引发聚合。在一段聚合的情况下,通过结合的乙烯基芳族烃总含量,乙烯化剂的量,聚合温度等来确定端部乙烯基芳族烃聚合物嵌段的量。因此,由无规键接的乙烯基芳族烃组成的部分共聚物结构R在聚合的较前阶段获得。此后,在接下来的聚合的后段中,获得了在端部具有乙烯基芳族烃聚合物嵌段的共聚物B。这样,获得了递变嵌段类的具有(R-B)结构的共聚物。此后,添加改性剂。

在两段聚合的情况下，例如，该方法如下所示。在第一段中，共轭二烯聚合物或共轭二烯和乙烯基芳族烃的无规共聚物作为部分聚合物结构 R 获得。在后来的第二段中，加入乙烯基芳族烃或共轭二烯和乙烯基芳族烃单体，以获得作为部分聚合物结构 B 的乙烯基芳族烃聚合物或在端部具有乙烯基芳族烃聚合物嵌段的共聚物。这样，生产出具有 (R-B) 结构的共聚物。此后，添加改性剂。

此外，在连续聚合的情况下，该方法包括：连续将一种或多种第一段单体和有机锂引发剂引入到第一聚合器中，以获得部分聚合物结构 R；连续将聚合物溶液和一种或多种第二段单体引入到第二聚合器中，以获得部分聚合物结构 B，从而获得 (R-B) 结构的共聚物；和然后添加改性剂。

改性反应通常即刻终止。然而，取决于改性剂的扩散性和聚合产物的粘度，一般需要大约 1 分钟到 120 分钟的改性反应期。

至于改性度，在改性之前的较大的活性锂量获得了令人满意的高改性度。从防止活性锂的量减少的观点来看，优选使用不这样高的聚合温度。还必需减少起始原料中的杂质如链烯烃，炔属化合物，水，溶解氧等，从而使失活减至最少。

聚合是在大约 0℃ 和 130℃ 之间的温度进行。然而，聚合温度优选是 20℃ - 120℃。聚合可以是升温聚合或等温聚合。

这样获得的改性橡胶聚合物溶液中的活性锂根据需要用醇、水或类似物分解。将已知的橡胶稳定剂，如 2,6-二叔丁基-4-甲基酚 (BHT)，3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基酚)丙酸正十八烷基酯，或 2-甲基-4,6-双[(辛基硫基)甲基]酚加入到该溶液中，通过已知技术，例如用热压机或鼓式干燥机的技术，汽提等进行溶剂脱除和干燥，以制成改性橡胶。

以下将解释包括含这样获得的改性橡胶的生橡胶和二氧化硅的改性橡胶组合物。

生橡胶包括其量为至少 20%重量，优选 40%重量或 40%重量以上的本发明的改性橡胶。作为其它橡胶，可以引入一种或多种天然橡胶，聚丁二烯橡胶，苯乙烯/丁二烯橡胶，聚异戊二烯橡胶等。

本发明的改性橡胶的比例低于 20%重量是不理想的，因为组合物具有增强的粘弹性的 $\tan \delta$ 的温度依赖性和应变依赖性。

在本发明的改性橡胶组合物中引入的二氧化硅量是 5 - 150 重量份，优选 10 - 100 重量份，更优选 20 - 80 重量份/100 重量份的生橡胶。

在其中二氧化硅的引入量低于 5 重量份的情况下，不能获得充分的增强效果。在其中二氧化硅的引入量超过 150 重量份的情况下，不仅橡胶弹性降低，而且不能获得粘弹性的温度依赖性和应变依赖性的改进（该效果是本发明的一个优点）。

在本发明的改性橡胶组合物中使用的二氧化硅可以是湿法二氧化硅、干法二氧化硅和合成硅酸盐类二氧化硅中的任何一种。颗粒直径小的二氧化硅具有高增强效果。优选使用具有小颗粒直径的高聚集类中的一种。

在本发明的改性橡胶组合物中，能够优选使用炭黑和橡胶的填充油作为其它配混成分，只要不因此损害二氧化硅的性能。

作为炭黑，能够使用各种炭黑，如 FT, SRF, FEF, HAF, ISAF, SAF 等。然而，具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的氮吸收比表面积和 $80\text{mL}/100\text{g}$ 或 $80\text{mL}/100\text{g}$ 以上的 DBP 吸收率的炭黑是优选的。

炭黑的引入量是 0 - 50 重量份/100 重量份的生橡胶，以及炭黑和二氧化硅的总和是至多 150 重量份。

向本发明的改性橡胶组合物中可以添加作为生橡胶和二氧化硅的偶联剂的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的添加量是 0 - 25 重量份，优选 0 - 15 重量份，更优选 0 - 10 重量份/100 重量份的生橡胶。

硅烷偶联剂的添加量超过 25 重量份/100 重量份的生橡胶是不希望的，因为结果是增强性能受损和成本增加。

在本发明的改性橡胶组合物中使用的硅烷偶联剂的实例包括双[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]二硫化物，双[2-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]四硫化物，3-巯基丙基三甲氧基硅烷，3-乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫基氨基甲酰基

四硫化物, 3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物等。

在本发明的改性橡胶组合物中的改性橡胶具有极高的二氧化硅亲和性。因此有可能将硅烷偶联剂的量降低至它在未改性橡胶的含二氧化硅的组合物中的普通量的 20%重量或 20%重量以下。

在本发明的改性橡胶组合物的制备中, 将生橡胶、二氧化硅和其它配混成分捏合的温度是在 130 - 180℃, 优选 135 - 170℃的范围内。优选进行捏合, 使得二氧化硅与生橡胶间形成足够的键合。

作为橡胶的填充油, 能够使用迄今已经使用的芳族、环烷族和链烷族填充油。除了这些以外还可使用的是多核芳族成分含量减少和对环境无害的橡胶填充油, 如 MES, T-DAE, T-RAE 等。橡胶的填充油的用量根据所要引入的二氧化硅量或所要引入的炭黑和二氧化硅量来增加或降低。使用填充油, 以便调节硫化组合物的弹性模量和其它性能。这种橡胶的填充油可以加入到从改性橡胶的生产中获得的橡胶溶液中, 以制成作为填充油改性橡胶的橡胶。

橡胶的填充油的引入量是 0 - 100 重量份, 优选 5 - 60 重量份/100 重量份的生橡胶。在其中它的量超过 100 重量份的情况下, 结果是硬度太低和 c-set、耐磨性等下降。

除了那些以外, 硫化剂和硫化促进剂作为填料以 1 - 20 重量份/100 重量份的生橡胶的量使用。硫用作典型硫化剂。其它可用的硫化剂是含硫化合物, 过氧化物等。

作为硫化促进剂, 以必要量使用亚磺酰胺化合物、胍化合物、秋兰姆化合物或类似物。

除了那些以外, 橡胶用化学品如锌白、硬脂酸、硫化助剂、抗氧化剂、加工助剂等根据适合于目的的量的需要来添加, 例如 0.1 - 20 重量份/100 重量份的生橡胶。

本发明的改性橡胶组合物能够通过将生橡胶与二氧化硅和其它成分如炭黑、硅烷偶联剂、橡胶的填充油和橡胶用化学品用密炼机一起捏合和用密炼机或混炼机进一步引入硫化剂, 例如硫, 硫化促进剂等来制备。将该组合物模塑成型, 然后用在 140 - 170℃的温度下在压力

下用硫化器来硫化，从而表现了优异的性能。

如上所述，本发明的改性橡胶与二氧化硅和硅烷偶联剂配混，进一步与炭黑、橡胶的填充油和其它填料配混，并且以硫化橡胶组合物的形式提供。该改性橡胶组合物适合用于各种轮胎应用，橡胶振动隔离体，鞋类制品，皮带和其它工业制品。由于它的键合官能团的性能，本发明的改性橡胶能够作为烯烃树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸酯树脂、氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚（苯醚）树脂、聚（苯硫醚）树脂、聚缩醛树脂、聚氨酯树脂等的改性剂利用。当以适当选择的比例与沥青结合使用时，该改性橡胶还能够用于铺路、防水、防锈、汽车底漆、盖屋顶、管道涂料、接缝应用等。

<实施例>

以下通过参照实施例来更具体地解释本发明，但不应该认为本发明的范围受这些实施例的限制。

本发明的改性橡胶的实施例样品和比较例样品的分析和组合物的性能测量通过以下方法来进行。

（1）结合的苯乙烯含量

将橡胶样品溶解在氯仿中，检测该溶液在 UV250nm 下的归属于苯乙烯的苯基的吸收。该吸收与标准聚苯乙烯的吸收比较，以测定结合的苯乙烯含量（按%重量计）。

（2）丁二烯结构部分的微观结构

将橡胶样品溶解在二硫化碳中，再使用溶液池通过 FT-IR 在 600 - 1,000 cm^{-1} 范围内分析该溶液。使用 Hampton 计算式从在给定波长下的吸光率测定在丁二烯结构部分中的乙烯基含量，顺式含量和反式含量。

（3）苯乙烯嵌段含量

将橡胶样品溶解在氯仿中，再用氧化钬分解。在甲醇中形成沉淀物，再从沉淀物的重量测定苯乙烯嵌段含量（按%重量计）。

（4）按标准聚苯乙烯计的改性橡胶和未改性共聚物橡胶的 GPC 峰

分子量

将改性橡胶或未改性橡胶样品溶解在四氢呋喃（THF）中。通过凝胶渗透色谱法（GPC）分析该溶液，其中使用聚苯乙烯基非极性柱和进行 RI 测量。通过与标准聚苯乙烯样品对比来测定分子量。

（5）苯乙烯嵌段的 GPC 峰分子量

在（4）中使用的 GPC 条件下检验在（3）中通过用氧化钬分解获得的苯乙烯嵌段样品，以测定苯乙烯嵌段的 GPC 峰分子量。

（6）改性橡胶的改性度

将改性橡胶样品溶解在 THF 中，再添加内标物质。通过使用在（4）中应用的非极性柱的 GPC 和通过使用二氧化硅基极性柱的 GPC 分析所得到的溶液，从在样品洗脱量之间的差测定橡胶的改性度。

（7）单体的转化率

将在聚合过程中从高压釜中取样获得的聚合溶液真空干燥，以测定聚合溶液的固体含量。在聚合终止时测得的固体含量看作为 100%重量。

（8）苯乙烯的转化率

通过气相色谱法测定在聚合过程中从高压釜取样获得的聚合溶液中的未反应的苯乙烯单体的量。

[实施例的改性橡胶和比较例的橡胶的生产]

改性橡胶 1

将在装有温水夹套和搅拌器的容积为 10L 的高压釜中的气氛用氮气充分替换。向其中添加 4.5kg 的环己烷，0.25kg 的苯乙烯和 0.75kg 的 1,3-丁二烯，它们各自已用活性氧化铝脱水。在搅拌下将内容物加热到 52℃，再加入 0.76g 的正丁基锂（20%重量环己烷溶液；同一情况适用于以下）以引发聚合。聚合温度达到 91℃。在最高聚合温度之后两分钟，添加 4.4g 的四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷（90%重量环己烷溶液；同一情况适用于以下），使改性反应进行 10 分钟。将作为活性锂分解剂的 10ml 水/甲醇（1/5, 体积）加入到这样获得的改性橡胶聚合溶液中，并与之混合。此后，将作为稳定剂的 2g 的 BHT

加入到其中，并混合。脱除该混合物中的溶剂，用鼓式干燥机干燥，获得了固体改性橡胶。

在聚合过程中对在高压釜中的反应混合物取样，以获得供单体转化率测定用的几个样品，再分析样品以测定在各单体转化率下的结合的苯乙烯含量和苯乙烯嵌段含量。已经确定，在至多大约 80%重量的转化率下获得的聚合物是具有 9.5%重量的结合的苯乙烯含量和 0.0%重量苯乙烯嵌段的无规共聚物 R。

随后，分析改性橡胶。该橡胶具有 24.9%重量的结合的苯乙烯含量，15.4%重量的苯乙烯嵌段含量，和 14mol%的乙烯基含量。

已经确定，除部分聚合物结构 R 外的后一部分中的 20%重量，是其中结合的苯乙烯含量逐渐增加以形成端部苯乙烯嵌段的递变嵌段共聚物 B。

通过 GPC 检测未改性的共聚物，发现具有 191,000 的分子量。未改性共聚物的苯乙烯嵌段通过 GPC 分析，以及苯乙烯嵌段的分子量测得为 22,100。

用改性剂改性的改性橡胶的偶联度和改性度分别是 61%重量和 74%重量。

此外，该改性橡胶具有 72 的门尼粘度 (ML1+4, 100℃)。

改性橡胶 2

进行与改性橡胶 1 相同的一段聚合操作，只是在聚合引发之前添加 16g 的四氢呋喃。从在表 2 中所示的在聚合过程中的单体转化率测量和结合的苯乙烯分析以及从苯乙烯嵌段分析来看，已经确定前一聚合物部分（占 70%重量）为具有 30.9%重量结合的苯乙烯和 0.0%重量苯乙烯嵌段的无规共聚物 R。

从聚合反应终止后的结合的苯乙烯含量和苯乙烯嵌段的分析来看，已经查明后一聚合物部分（占 30%重量）是递变末端苯乙烯嵌段共聚物。

聚合的细节和分析的结果分别在表 1a 和表 3a 中给出。

改性橡胶 3

将在装有温水夹套和搅拌器的容积为 10L 的高压釜中的气氛用氮气充分替换。向其中添加作为第一段单体的 4.5kg 的环己烷和 0.90kg 的 1,3-丁二烯，它们各自已用活性氧化铝脱水。在搅拌下将内容物加热到 56℃，再加入 0.95g 的正丁基锂（20%重量环己烷溶液）以引发聚合。聚合温度达到 82℃。这样，终止用于获得聚合物 R 的 1,3-丁二烯的聚合。随后，添加作为第二段单体的 0.10kg 苯乙烯，以便进行用于获得聚合物 B 的聚合。最高聚合温度达到 89℃。此后两分钟，添加 1.6g 的四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷，再使改性反应进行 8 分钟。在添加改性剂的时候，苯乙烯的转化率是 100.0%重量。将作为活性锂分解剂的 10ml 水/甲醇加入到这样获得的改性橡胶聚合溶液中，并与之混合。此后，将作为稳定剂的 2g 的 BHT 加入到其中，并混合。该混合物进行溶剂脱除，用鼓式干燥机干燥，获得了固体改性橡胶。

该改性橡胶的分析值为：10.1%重量的结合苯乙烯含量，9.5%重量的苯乙烯嵌段含量，13.5mol%的乙烯基含量，79%重量的偶联度，和 86%重量的共聚物改性度。

未被改性的共聚物具有 122,000 的分子量，和苯乙烯嵌段的分子量是 9,500。

此外，该改性橡胶具有 43 的门尼粘度（ML1+4，100℃）。

对比橡胶 1

以与改性橡胶 1 相同的方式生产橡胶，只是在聚合过程中不添加改性剂。

对比橡胶 2

以与改性橡胶 2 相同的方式生产橡胶，只是作为聚合引发剂的正丁基锂以 2.1g 的量添加，以及在聚合后，加入 6.0g 的四缩水甘油基

-1,3-双氨基甲基环己烷以进行改性反应 10 分钟。随后, 所得橡胶以相同方式进行后处理。然而, 粘度是非常低的, 使得后处理尤其是困难的。该改性橡胶具有 13 的门尼粘度(ML1+4, 100℃)。

改性橡胶 4

进行与改性橡胶 3 相同的具有两段单体添加的聚合操作, 只是在聚合引发之前添加 1.2g 的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺。随后, 所得橡胶以相同方式后处理。

改性橡胶 5

将在装有温水夹套和搅拌器的容积为 10L 的高压釜中的气氛用氮气充分替换。向其中添加作为第一段单体的 4.5kg 的环己烷, 0.18kg 的苯乙烯和 0.27kg 的 1,3-丁二烯, 它们各自用活性氧化铝处理。在搅拌下将内容物加热到 57℃, 再加入 0.87g 的正丁基锂(20%重量环己烷溶液)以引发聚合。在当聚合温度达到 67℃的时候, 开始以 0.03kg/min 的速度将 1,3-丁二烯加入到聚合体系中, 持续 5 分钟, 总量为 0.15kg。在添加终止后, 聚合温度达到 81℃。这样, 终止用于获得作为部分聚合物结构 R 的无规共聚物的聚合。随后, 添加作为第二段单体的 0.22kg 的苯乙烯和 0.18kg 的 1,3-丁二烯, 以便进行用于获得聚合物 B 的聚合。最高聚合温度达到 86℃。三分钟后, 添加 4.0g 的四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷, 并使改性反应进行 10 分钟。将作为活性锂分解剂的 10ml 水/甲醇加入到这样获得的改性橡胶聚合溶液中, 并与之混合。此后, 将作为稳定剂的 2g 的 BHT 加入到其中并混合。该混合物进行溶剂脱除, 用鼓式干燥机干燥, 获得了固态改性橡胶。

该改性橡胶是具有 39.3%重量的结合苯乙烯含量和 10.5%重量的苯乙烯嵌段含量以及其中结合苯乙烯逐渐增加的组成递变的末端苯乙烯嵌段共聚物。它的门尼粘度 (ML1+4, 100℃) 是 62。

改性橡胶 6

将在装有温水夹套和搅拌器的容积为 10L 的高压釜中的气氛用氮气充分替换。向其中添加作为第一段单体的 4.5kg 的环己烷和 0.88kg 的 1,3-丁二烯，它们各自已用活性氧化铝处理。在搅拌下将内容物加热到 59℃，再加入 0.97g 的正丁基锂（20%重量环己烷溶液）以引发聚合。聚合温度到达 82℃。这样，终止用于获得聚合物 R 的 1,3-丁二烯的聚合。

随后，添加作为第二段单体的 0.12g 的苯乙烯以连续进行聚合。聚合温度达到 89℃。这样，获得了作为聚合物 B 的聚苯乙烯链段。在聚合终止后 1 分钟，加入 3.0g 的由 50%重量双酚 A 二缩水甘油醚和 50%重量双酚 F 二缩水甘油醚组成的混合物溶液，并使改性反应进行 8 分钟。将作为活性锂分解剂的 10ml 水/甲醇加入到这样获得的改性橡胶聚合溶液中，并与之混合。此后，添加作为稳定剂的 2g BHT 并混合。该混合物进行溶剂脱除，用鼓式干燥机干燥，获得了固态改性橡胶。

该改性橡胶的分析值为：12.0%重量的结合苯乙烯含量，11.6%重量的苯乙烯嵌段含量，和 13.0mol%的乙烯基含量。用 GPC 的分析显示，未改性的共聚物具有 122,000 的分子量和苯乙烯嵌段具有 10,100 的分子量。

改性橡胶具有 82%重量的偶联度和 88%重量的改性度。

此外，该改性橡胶具有 43 的门尼粘度（ML1 + 4，100℃）。

改性橡胶 7

进行与改性橡胶 2 相同的生产方法，只是加入 4.7g 的四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷以进行改性反应 10 分钟，然后进一步加入 0.22g 的正丁基锂作为处理未反应的改性剂环氧基的试剂，再反应 5 分钟，以及此后从高压釜中排出反应混合物和同时与 10mL 水/甲醇混合。随后，所得橡胶以与改性橡胶 1 相同的方式进行后处理。

从在表 2 中所示的在聚合过程中的单体转化率、结合的苯乙烯等的测定来看，确定了以下结果。在该改性橡胶中，前一聚合物部分（占

大约 70%重量) 具有无规部分共聚物结构 R, 它具有 30.8%重量的结合苯乙烯和 0.0%重量的苯乙烯嵌段, 如在改性橡胶 2 中的情况那样。

对比橡胶 3

进行与改性橡胶 5 相同的生产方法, 只是在聚合过程中不使用改性剂。

对比橡胶 4

进行与改性橡胶 1 相同的聚合过程, 只是将 24g 的四氢呋喃加入到改性橡胶 1 中并聚合, 和在聚合后, 加入 4.5g 的四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷以改性橡胶。随后, 所得到的橡胶以与改性橡胶 1 相同的方式后处理。

在所得改性橡胶中的苯乙烯嵌段量低至 1.4%重量。此外, 从表 2 中所示的单体转化率和结合苯乙烯含量可以看出, 该改性橡胶是其中大多数单体单元无规排列的共聚物。

其它分析值示于表 3b 中。

对比橡胶 5

将在装有温水夹套和搅拌器的容积为 10L 的高压釜中的气氛用氮气充分替换。向其中添加作为第一段单体的 4.5kg 的环己烷和 0.20kg 的苯乙烯, 它们各自用活性氧化铝处理。在搅拌下将内容物加热到 57℃, 再加入 0.92g 的正丁基锂 (20%重量环己烷溶液) 以引发聚合。聚合温度到达 68℃。这样, 终止第一段聚合。

随后, 添加作为第二段单体的 0.80kg 的 1,3-丁二烯以连续进行聚合。在聚合终止之前聚合温度达到 86℃。在聚合终止后 1 分钟, 加入 2.6g 的由 50%重量双酚 A 二缩水甘油醚和 50%重量双酚 F 二缩水甘油醚组成的混合物溶液, 再使改性反应进行 8 分钟。将作为活性锂分解剂的 10ml 水/甲醇加入到这样获得的改性橡胶聚合溶液中, 并与之混合。此后, 添加作为稳定剂的 2g BHT 并混合。脱除该混合物中的溶剂,

用鼓式干燥机干燥，获得了固态改性橡胶。

该改性橡胶的分析值为：20.0%重量的结合苯乙烯含量，19.5%重量的苯乙烯嵌段含量，和14.0mol%的乙烯基含量。用GPC的分析显示，改性橡胶具有224,000的分子量和改性前的苯乙烯嵌段具有17,100的分子量。

该改性橡胶具有81%重量的偶联度和88%重量的改性度。

此外，该改性橡胶的门尼粘度不能进行测量。

将这样生产的本发明的各种改性橡胶和各种对比橡胶与二氧化硅、硅烷偶联剂和其它配混成分以下列方式一起捏合，以获得本发明的改性橡胶组合物。

[捏合方法]

使用装有温度控制器的容积为0.3L的压力捏合机，将生橡胶与二氧化硅、炭黑、硅烷偶联剂、环烷油、锌白、硬脂酸等一起捏合。

使用两段捏合方法，其中第一段捏合时间是5分钟和最高捏合温度被调节至161℃。

将通过第一段捏合获得的化合物冷却至室温并再次捏合3分钟，在此期间，将最高温度调节至158℃。将通过第二段捏合获得的化合物冷却至室温，然后用70℃开炼机与抗氧化剂、硫、和硫化促进剂一起混合。

实施例1-7和比较例1-4

根据以下配方1将本发明的改性橡胶1-7和对比橡胶1-4捏合和配混，以分别获得实施例1-7和比较例1-4的组合物。在以下配方中，“份”是指“重量份”。

<配方1>

橡胶	100.0 份
二氧化硅(Ultrasil VN3)	40 份
硅烷偶联剂(Si69)	2 份

环烷油 (Shellflex 371J)	5 份
锌白	5 份
硬脂酸	2 份
抗氧化剂 (SP)	1 份
硫	1.7 份
硫化促进剂 DM	1.5 份
硫化促进剂 D	1.5 份
总计	159.7 份

将这些组合物模塑，用硫化机在 160℃ 下硫化 20 分钟，再检测以下性能。

比较例 5

使用属于在分子中具有两个或多个苯乙烯嵌段的热塑性弹性体的对比橡胶 5。根据与实施例 1 相同的配方将该橡胶配混，以获得比较例 5 的组合物。然而，该组合物具有相当差的加工性能，并且难以用捏合机捏合和不能用辊筒加工。因此，省略了后续评价。

1) 拉伸强度

根据 JIS-K6251 通过拉伸试验方法来测量拉伸强度。

2) $\tan \delta$ 的应变依赖性和温度依赖性

使用由 Rheometric Scientific, Inc. 生产的 ARES 粘弹性试验仪在 10Hz 的频率下以扭转方式测量 0℃、50℃ 和 70℃ 的 $\tan \delta$ 。使用以下等式计算依赖性。

应变依赖性是使用以下等式从在 50℃ 下的实测值计算的值：

$$(10\% \tan \delta - 0.1\% \tan \delta) \times 100(\%) / 0.1\% \tan \delta$$

温度依赖性是使用下式计算的值。

$$(3\% \tan \delta(0^\circ\text{C}) - 3\% \tan \delta(50^\circ\text{C})) \times 100(\%) / 3\% \tan \delta(50^\circ\text{C})$$

3) 压缩永久变形(c-set)

根据 JIS-K6301 在 70℃ 和 22 小时的条件下通过压缩永久变形试验方法进行测量。

硫化组合物的性能表示在表 4a 和表 4b 中。

实施例 8-10 和比较例 6 和 7

此外, 根据以下配方 2 的组合物的硫化橡胶性能示于表 5 中。

<配方 2>

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 6	比较例 7
改性橡胶 1 (份)	70	40			
改性橡胶 5 (份)			60		
改性橡胶 7 (份)				70	
E-SBR 注 1) (份)	30		40		100
BR 注 2) (份)		60		30	
二氧化硅 注 3) (份)	30	40	40	3	40
Carbon N339 注 4) (份)	10	0	0	37	0
硅烷偶联剂 注 5) (份)	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0
环烷油 (份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
锌白 (份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸 (份)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
抗氧化剂 (SP) (份)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫 (份)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
硫化促进剂 DM (份)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化促进剂 D (份)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

注 1) 乳液 SBR 1502, 由 Nippon Zeon Co., Ltd. 生产

注 2) D-35, 由 Asahi Kasei Corporation 生产

注 3) 商品名, ULTRASIL VN3; 由 Degussa AG 生产

注 4) 商品名, Seast KH; 由 Tokai Carbon Co., Ltd. 生产

注 5) 硅烷偶联剂 Si69, 由 Degussa AG 生产

化合物名: 双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物

表 1a

		改性橡胶 1	改性橡胶 2	改性橡胶 3	对比橡胶 1	对比橡胶 2
正丁基锂(g)		0.76	0.80	0.95	0.76	2.10
四氢呋喃(g)		0	16	0	0	20
聚合温度 (℃)	初始温度	52	49	56	51	42
	最高温度	91	96	89	88	104
第一段单 体(kg)	苯乙烯	0.25	0.43	0.00	0.25	0.43
	1,3-丁二烯	0.75	0.57	0.90	0.75	0.57
第二段单 体(kg)	苯乙烯	0	0	0.10	0	0
	1,3-丁二烯	0	0	0.00	0	0
四缩水甘油基-1,3-双 氨基甲基环己烷(g)		4.4	2.3	1.6	0	6.0

表 1b

		改性橡 胶 4	改性橡 胶 5	改性橡 胶 6	改性橡 胶 7	对比橡 胶 3	对比橡 胶 4	对比橡 胶 5
正丁基锂(g)		0.68	0.87	0.97	0.82	0.87	0.77	0.92
四氢呋喃(g)		0	20	0	17	20	24	0
N,N,N',N'-四甲基乙二胺(g)		1.2						
聚合温度(℃)	初始温度	50	57	59	49	58	52	57
	最高温度	82	86	89	97	89	101	86
第一段单体 (kg)	苯乙烯	0.10	0.18	0	0.43	0.18	0.23	0.20
	1,3-丁二烯	0.78	0.27	0.88	0.57	0.27	0.77	0
	附加的 1,3- 丁二烯	0	0.15	0	0	0.15	0	0
第二段单体 (kg)	苯乙烯	0.12	0.22	0.12	0	0.22	0	0
	1,3-丁二烯	0	0.18	0	0	0.18	0	0.80
四缩水甘油基-1,3-双氨基甲 基-环己烷(g)		5.5	4.0	(*3.0)	4.7	0	4.5	(*2.6)
环氧基处理的正丁基锂(g)		0	0	0	0.22	0	0	0

由符号*表示的改性剂是 50%重量的用通式(2-a)表示的双酚 A 缩水甘油基醚和 50%重量的用通式(2-b)表示的双酚 F 缩水甘油基醚的混合物。

表 2

改性橡胶 1	单体转化率(%)	26	42	55	68	78	89	100
	结合苯乙烯(%)	7.6	8.1	8.4	8.5	9.5	15.7	24.9
改性橡胶 2	单体转化率(%)	31	46	53	61	72	90	100
	结合苯乙烯(%)	29.7	30.2	30.6	30.4	30.9	36.5	43.1
改性橡胶 7	单体转化率(%)	27	38	49	67	81	93	100
	结合苯乙烯(%)	29.4	29.7	30.3	30.8	32.5	38.8	42.9
对比橡胶 1	单体转化率(%)	35	49	56	70	86	91	100
	结合苯乙烯(%)	8.2	8.1	8.4	8.5	10.0	17.2	24.4
对比橡胶 2	单体转化率(%)	—	—	51	69	82	88	100
	结合苯乙烯(%)	—	—	27.3	28.0	30.9	35.3	43.1
对比橡胶 4	单体转化率(%)	41	53	59	68	79	94	100
	结合苯乙烯(%)	18.1	18.4	18.4	18.6	19.2	20.4	23.0

表 3a

	改性橡胶 1	改性橡胶 2	改性橡胶 3	对比橡胶 1	对比橡胶 2
[部分聚合物结构 R]					
份 (%)	80	70	90	80	70
结合苯乙烯 (%)	9.5	30.9	0	10	28
苯乙烯嵌段 (%)	0.0	0.0	—	0.0	0.0
[整个橡胶]					
结合苯乙烯 (%)	24.9	43.1	10.1	24.4	43.1
苯乙烯嵌段 (%)	15.4	13.7	9.5	14.2	18.0
乙烯基 (%)	14	25	13.5	14.5	22
[GPC]					
改性橡胶的分子量 (×10000)	58.2	55.2	36.7	18.8	8.1
改性前的分子量 (×10000)	19.1	17.8	12.2	18.8	2.8
未改性苯乙烯嵌段的分子量 (×10000)	2.21	0.94	0.95	2.10	0.53
改性度(%)	74	78	86	0	92
偶联度(%)	61	70	79	0	81
苯乙烯嵌段的形状	递变	递变	完全	递变	递变

表 3b

	改性橡胶 4	改性橡胶 5	改性橡胶 6	改性橡胶 7	对比橡胶 3	对比橡胶 4	对比橡胶 5
[部分聚合物结构 R]							
份 (%)	88	60	88	70	60	94	20
结合苯乙烯 (%)	11.3	29.7	0.0	30.8	30.0	20.4	100
苯乙烯嵌段 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.5
[整个橡胶]							
结合苯乙烯 (%)	21.5	39.3	12.0	42.9	40.1	23.0	20
苯乙烯嵌段 (%)	11.2	10.5	11.6	14.4	11.5	1.4	19.5
乙烯基 (%)	62	34	13	26	32	35	14
[GPC]							
改性橡胶的分子量 ($\times 10000$)	83.3	49.6	37.0	50.6	15.3	47.3	22.4
改性前的分子量 ($\times 10000$)	32.7	15.3	12.2	17.5	15.2	14.8	6.7
未改性苯乙烯嵌段的分子量 ($\times 10000$)	2.40	1.47	1.01	1.89	1.38	0.21	1.71
改性度 (%)	71	80	88	81	0	83	88
偶联度 (%)	58	69	82	67	0	77	81
苯乙烯嵌段的形状	完全	递变	完全	递变	递变	轻度递变	热塑性弹性体

表 4a

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
		改性橡胶 1	改性橡胶 2	改性橡胶 3	对比橡胶 1	对比橡胶 2
硬度, 肖氏 A		71	82	59	80	89
[拉伸性能]						
300% 模量 (MPa)		10.3	11.1	5.7	8.9	5.1
拉伸强度 (MPa)		15.9	15.6	13.6	12.1	9.3
伸长率 (%)		460	430	480	420	490
Luepke 回弹性 (%)						
0℃		54	28.5	57	38	25.5
70℃		68.5	61	70.5	44.5	39
c-set (25%压缩) 70℃, 22 小时 (%)		21	26	18	41	57
tan δ	0℃ 应变 0.1%	0.129	0.216	0.101	0.133	0.231
	应变 3.0%	0.137	0.239	0.106	0.146	0.294
	应变 10%	0.140	0.246	0.115	0.171	0.358
	50℃ 应变 0.1%	0.097	0.189	0.083	0.114	0.138
	应变 3.0%	0.104	0.196	0.085	0.137	0.162
	应变 10%	0.109	0.202	0.091	0.156	0.194
	70℃ 应变 0.1%	0.113	0.192	0.084	0.211	0.252
	应变 3.0%	0.121	0.221	0.092	0.304	0.349
	应变 10%	0.125	0.224	0.093	0.316	0.360
50℃ tan δ 的应变依赖性 注 6)		12.3	6.9	9.6	36.8	40.6
3% tan δ 的温度依赖性 注 7)		24.1	18.0	19.8	54.9	53.6

注 6) $(10\% \tan \delta - 0.1\% \tan \delta) \times 100(\%) / 0.1\% \tan \delta (50^\circ\text{C})$

注 7) $(3\% \tan \delta (0^\circ\text{C}) - 3\% \tan \delta (50^\circ\text{C})) \times 100(\%) / 3\% \tan \delta (50^\circ\text{C})$

表 4b

		实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 3	比较例 4
		改性橡胶 4	改性橡胶 5	改性橡胶 6	改性橡胶 7	对比橡胶 3	对比橡胶 4
硬度, 肖氏 A		68	79	62	82	89	64
[拉伸性能]							
300% 模量 (MPa)		12.3	10.7	6.8	12.9	11.5	7.2
拉伸强度 (MPa)		17.9	15.5	14.2	17.2	15.7	13.6
伸长率 (%)		470	470	420	430	450	440
Luepke 回弹性 (%)							
0℃		56.5	39.5	55.5	29	4.8	33
70℃		73	63.5	70	61.5	41	75
c-set (25%压缩) 70℃, 22 小时 (%)		15	21	18	29	43	25
tan δ	0℃ 应变 0.1%	0.133	0.183	0.110	0.231	0.801	0.180
	应变 3.0%	0.146	0.198	0.113	0.256	0.822	0.206
	应变 10%	0.151	0.207	0.127	0.284	0.835	0.220
	50℃ 应变 0.1%	0.118	0.135	0.089	0.193	0.144	0.078
	应变 3.0%	0.132	0.149	0.093	0.206	0.205	0.102
	应变 10%	0.140	0.152	0.101	0.214	0.274	0.111
	70℃ 应变 0.1%	0.124	0.136	0.094	0.205	0.193	0.065
	应变 3.0%	0.139	0.154	0.102	0.217	0.298	0.094
	应变 10%	0.147	0.159	0.110	0.223	0.356	0.096
50℃ tan δ的应变依赖性 注 6)		18.6	12.6	13.5	5.7	90.3	42.3
3%tan δ的温度依赖性 注 7)		10.6	32.9	21.5	24.3	301.0	102.0

注 6) $(10\% \tan \delta - 0.1\% \tan \delta) \times 100(\%) / 0.1\% \tan \delta (50^\circ\text{C})$

注 7) $(3\% \tan \delta (0^\circ\text{C}) - 3\% \tan \delta (50^\circ\text{C})) \times 100(\%) / 3\% \tan \delta (50^\circ\text{C})$

表 5

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 6	比较例 72
硬度, 肖氏 A		67	58	71	84	64
[拉伸性能]						
300% 模量 (MPa)		8.9	7.9	9.4	8.5	6.6
拉伸强度 (MPa)		18.2	13.6	16.5	12.6	20.0
伸长率 (%)		490	410	460	390	540
Luepke 回弹性 (%)						
0℃		41	55	43.5	31	35
70℃		69.5	71.5	69	64	70.5
c-set (25%压缩)		20	18	19	26	21
70℃, 22 小时 (%)						
tan δ	0℃ 应变 0.1%	0.141	0.113	0.176	0.318	0.150
	应变 3.0%	0.159	0.129	0.202	0.398	0.209
	应变 10%	0.166	0.131	0.211	0.413	0.227
	50℃ 应变 0.1%	0.095	0.082	0.125	0.149	0.084
	应变 3.0%	0.108	0.107	0.139	0.163	0.115
	应变 10%	0.110	0.108	0.143	0.172	0.116
	70℃ 应变 0.1%	0.096	0.066	0.123	0.145	0.067
	应变 3.0%	0.112	0.084	0.138	0.153	0.092
	应变 10%	0.113	0.084	0.142	0.167	0.093
50℃ tan δ 的应变依赖性 注 6)		5.3	31.7	14.4	15.4	38.1
3% tan δ 的温度依赖性 注 7)		32.0	17.1	31.2	59.0	44.5

注 6) $(10\% \tan \delta - 0.1\% \tan \delta) \times 100(\%) / 0.1\% \tan \delta (50^\circ\text{C})$

注 7) $(3\% \tan \delta (0^\circ\text{C}) - 3\% \tan \delta (50^\circ\text{C})) \times 100(\%) / 3\% \tan \delta (50^\circ\text{C})$

<工业应用性>

本发明的改性橡胶具有尤其对二氧化硅的优异亲和力, 并且适合

用于各种含二氧化硅的组合物。

此外，含特定量的本发明的改性橡胶的改性橡胶组合物具有优异的抗压缩变形性(c-set)和优异的粘弹性和在 $\tan \delta$ 的应变依赖性和温度依赖性上降低，如在表 4a、表 4b 和表 5 中所示。

当用作橡胶振动隔离体时，具有这些优异性能的本发明的改性橡胶组合物的性能很少随环境条件的变化而变化，因为 $\tan \delta$ 的应变依赖性和温度依赖性较小。因此组合物是极度有用的。

而且，本发明的改性橡胶组合物具有适中的硬度，优异的 c-set 等。因此能够看出，该组合物在鞋类应用中也具有优异的性能。

具有这些优异性能的本发明的改性橡胶组合物还能够有利地用于其它工业制品等。

虽然已经详细和参照它的具体实施方案描述了本发明，对本领域的技术人员显而易见的是，在不偏离本发明的精神和范围的情况下能够在其中做出各种变化和修改。

本申请以 2001 年 2 月 15 日提出的日本专利申请为基础（日本专利申请 No. 2001-038386），它的内容在这里作为参照引用。