



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107849195 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201680043640.8

(22) 申请日 2016.12.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107849195 A

(43) 申请公布日 2018.03.27

(30) 优先权数据  
10-2015-0187671 2015.12.28 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2016/015423 2016.12.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/116145 KO 2017.07.06

(73) 专利权人 株式会社LG化学  
地址 韩国首尔

(72) 发明人 李宰愆 李世恩 金炳伦 赵仁晟  
崔祐硕

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327  
代理人 李静 张云志

(51) Int.Cl.  
C08F 236/10 (2006.01)  
C08F 2/38 (2006.01)  
C08F 2/22 (2006.01)  
C08L 9/06 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1922258 A, 2007.02.28  
CN 103450396 A, 2013.12.18  
CN 103059222 A, 2013.04.24  
US 3927142 A, 1975.12.16

审查员 赵祥森

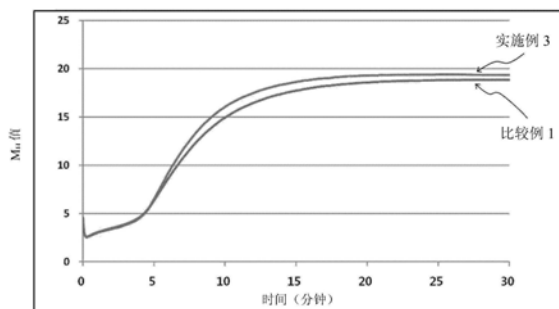
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

丁苯橡胶的制备方法和丁苯橡胶

(57) 摘要

本发明涉及一种丁苯橡胶的制备方法以及由此制备的丁苯橡胶,其中在聚合反应中使用包含两种以上组分的分子量调节剂,并且两种以上组分中的每一种均在最佳时间添加,该方法能够改善由此制备的丁苯橡胶的物理性能。根据本发明的制备方法制备的丁苯橡胶在例如拉伸强度、伸长率等特性方面得到改善,因此,可有利地用于具有环境友好性、耐磨性等轮胎的生产中。



1. 一种丁苯橡胶 (SBR) 的制备方法, 该制备方法包括: 使用包含1) 苯乙烯类单体; 2) 丁二烯类单体; 和3) 包含叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 的分子量调节剂的组合物在乳液状态下聚合,

其中, 所述叔十二烷基硫醇和所述五甲基庚烷硫醇以70:30至95:5的重量比被包含, 并且

所述叔十二烷基硫醇由丙烯制备, 所述五甲基庚烷硫醇由异丁烯制备, 并且

所述五甲基庚烷硫醇在聚合转化率为10%至55%时加入,

其中, 所述五甲基庚烷硫醇包括选自2,2,4,6,6-五甲基庚烷-4-硫醇、2,4,4,6,6-五甲基庚烷-2-硫醇、2,3,4,6,6-五甲基庚烷-2-硫醇和2,3,4,6,6-五甲基庚烷-3-硫醇中的至少一种,

其中, 基于所述五甲基庚烷硫醇的总摩尔数, 所述五甲基庚烷硫醇以65摩尔%以上的量包含2,2,4,6,6-五甲基庚烷-4-硫醇。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 所述叔十二烷基硫醇和所述五甲基庚烷硫醇以80:20至95:5的重量比被包含。

3. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 基于所述分子量调节剂的总摩尔数, 所述分子量调节剂以5摩尔%以上的量包含2,2,4,6,6-五甲基庚烷-4-硫醇。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 基于100重量份的所述组合物, 所述组合物以0.05重量份至2重量份的量包含所述分子量调节剂。

5. 一种丁苯橡胶, 其根据权利要求1所述的制备方法制备, 并且具有 $250\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 至 $300\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 的拉伸强度 (TS) 和370%至400%的拉伸伸长率 ( $\epsilon$ )。

6. 根据权利要求5所述的丁苯橡胶, 其中, 所述丁苯橡胶的300%模量值为190至200。

## 丁苯橡胶的制备方法和丁苯橡胶

### 技术领域

[0001] [相关申请的交叉引用]

[0002] 本申请要求基于2015年12月28日提交的韩国专利申请No.10-2015-0187671和2016年12月28日提交的韩国专利申请No.10-2016-0181187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。

[0003] [技术领域]

[0004] 本发明涉及一种丁苯橡胶的制备方法以及由此制备的丁苯橡胶,更具体地,涉及一种在聚合反应中使用包含两种以上组分的分子量调节剂并且两种以上组分中的每一种均在最佳时间添加的丁苯橡胶的制备方法以及由此制备的丁苯橡胶,该制备方法能够改善由此制备的丁苯橡胶的物理性能。

### 背景技术

[0005] 通过乳液聚合得到的丁苯橡胶是在轮胎生产中最广泛使用的合成橡胶,并且具有诸如平坦的硫化性、稳定的焦烧性、高的可加工性等性能。

[0006] 近来,关于能源效率,汽车燃料法规如欧盟标识体系得到了加强,因此对于作为轮胎的材料能够展现环境友好性、耐磨性等的丁苯橡胶材料的研究受到了越来越多的关注。

[0007] 作为乳液共聚物的技术,已经公开了各种关于苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丁二烯-极性单体共聚物的制备方法的专利。

[0008] 例如,美国专利No.3,575,913和No.3,563,946公开了在乳液状态下用过硫酸钾或偶氮二异丁腈制备苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯共聚物。并且,专利公开No.1999-0077755公开了可用于生产具有改善的滚动阻力和胎面磨损特性以及改善的牵引特性的轮胎胎面的乳液丁苯橡胶及其生产方法。

[0009] 在这种相关技术的丁苯橡胶聚合中,使用叔十二烷基硫醇(t-DDM)作为分子量调节剂,由于生产机理的特性,其由35种异构体的混合物组成,因此,当用叔十二烷基硫醇进行丁苯橡胶的聚合时,相关技术聚合的缺点是对所制备的丁苯橡胶的最终物理性能具有不利的影响。

[0010] 因此,需要一种可以解决叔十二烷基硫醇的缺点的丁苯橡胶的新制备方法,并且需要开发由此具有改善的物理性能的丁苯橡胶。

### 发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明提供一种丁苯橡胶的制备方法,该制备方法使用包含两种以上组分的分子量调节剂,通过在最佳时间添加分子量调节剂的每一种组分,可以改善制备的丁苯橡胶的物理性能。

[0013] 本发明还提供一种丁苯橡胶,其通过上述方法制备并且具有改善的物理性能。

[0014] 技术方案

[0015] 根据本发明的一个方面,提供一种使用包含1) 苯乙烯类单体;2) 丁二烯类单体;和3) 包含叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇(PMHT)的分子量调节剂的组合物通过在乳液状态下聚合制备丁苯橡胶(SBR)的方法,其中,所述叔十二烷基硫醇和所述五甲基庚烷硫醇以70:30至95:5的重量比被包含,并且所述五甲基庚烷硫醇在聚合转化率为10%至55%时加入。

[0016] 根据本发明的另一个方面,提供一种丁苯橡胶,其通过上述方法制备并且具有 $250\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 至 $300\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 的拉伸强度(TS)和370%至400%的拉伸伸长率( $\epsilon$ )。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本发明的丁苯橡胶的制备方法通过使用包含两种以上组分的分子量调节剂且在最佳时间添加每一种组分,能够改善所制备的丁苯橡胶的物理性能。因此,通过上述方法制备的丁苯橡胶显示出在诸如拉伸强度、拉伸伸长率等性能的改善,从而可以有利地用于具有环境友好性、耐磨性等的轮胎的生产中。

## 附图说明

[0019] 图1是显示实施例3和比较例1的制备方法中根据时间的 $M_w$ 值的图。

## 具体实施方案

[0020] 下文中,为了帮助理解本发明,将更详细地描述本发明。

[0021] 应当理解,说明书和权利要求中使用的词语或术语不应当解释为在通常使用的字典中定义的含义。进一步应当理解的是,所述词语或术语应当基于发明人可以适当定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原则,解释为与本发明的技术思想的含义相一致的含义。

[0022] 根据本发明,公开了一种通过在乳液状态下聚合包含1) 苯乙烯类单体;2) 丁二烯类单体;和3) 包含叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇(PMHT)的分子量调节剂的组合物制备丁苯橡胶(SBR)的方法,其中,所述叔十二烷基硫醇和所述五甲基庚烷硫醇以70:30至95:5的重量比被包含,并且所述五甲基庚烷硫醇在聚合转化率为10%至55%时加入。

[0023] 1) 苯乙烯类单体

[0024] 苯乙烯类单体可以是选自苯乙烯、一氯苯乙烯、甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、对叔苯乙烯和二甲基苯乙烯中的至少一种。

[0025] 基于所有单体的总重量,苯乙烯类单体可以是10重量%至60重量%,具体地是15重量%至50重量%。当苯乙烯类单体小于10重量%时,所制备的丁苯橡胶的包括拉伸性能的机械性能可能劣化,且当苯乙烯类单体大于60重量%时,所制备的丁苯橡胶的弹性和耐磨性可能劣化。

[0026] 2) 丁二烯类单体

[0027] 丁二烯类单体可以是选自1,3-丁二烯、1,4-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和异戊二烯中的至少一种。

[0028] 基于所有单体的总重量,丁二烯类单体可以是40重量%至90重量%,具体地是50重量%至85重量%。当丁二烯类单体小于40重量%时,可能产生所制备的丁苯橡胶的弹性和耐磨性劣化的问题,且当丁二烯类单体大于90重量%时,所制备的丁苯橡胶的包括拉伸

性能的机械性能可能劣化。

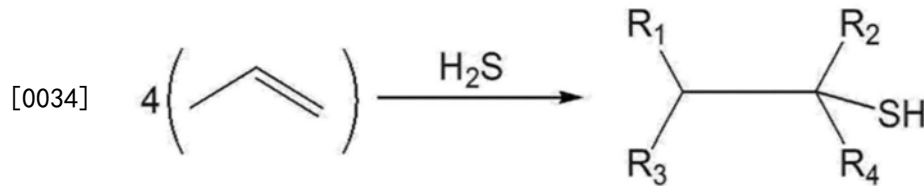
[0029] 在构成所制备的丁苯橡胶的共聚物中,丁二烯单元可以具有选自反式、顺式和乙烯基中的至少一种结构。

[0030] 3) 包含叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇(PMHT)的分子量调节剂

[0031] 分子量调节剂包含叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇(PMHT),且叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇(PMHT)以70:30至95:5的重量比被包含。

[0032] 所述叔十二烷基硫醇可以由下面的式1制备,并且在其制备方法中包括至少35个异构体:

[0033] [式1]



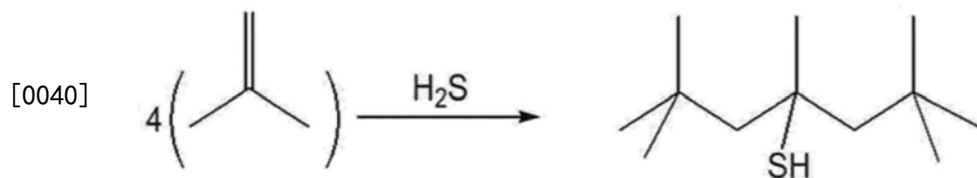
[0035] 式1中,R<sub>1</sub>至R<sub>4</sub>各自独立地为烷基,且R<sub>1</sub>至R<sub>4</sub>中碳的总和为10。

[0036] 所述五甲基庚烷硫醇(PMHT)可以包括选自2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇、2,4,4,6,6-五甲基庚烷-2-硫醇、2,3,4,6,6-五甲基庚烷-2-硫醇和2,3,4,6,6-五甲基庚烷-3-硫醇中的至少一种。

[0037] 另外,基于所述五甲基庚烷硫醇的总摩尔数,所述五甲基庚烷硫醇可以以65摩尔%以上的量包含2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇。

[0038] 所述五甲基庚烷硫醇可以由下式2制备,并且在其制备方法中,基于所述五甲基庚烷硫醇的总摩尔数,可以以65摩尔%以上的量包含2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇:

[0039] [式2]



[0041] 在根据本发明的丁苯橡胶的制备方法中使用的分子量调节剂中,由于叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇以满足70:30至95:5的重量比被包含,且基于五甲基庚烷硫醇的总摩尔数,五甲基庚烷硫醇以65摩尔%以上的量包含2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇,2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇的单一异构体占分子量调节剂的最大部分,因此使所制备的丁苯橡胶具有均一的物理性能,由此能够提高丁苯橡胶的诸如拉伸强度、拉伸伸长率等物理性能。

[0042] 另外,叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇可以具体地以大于70:小于30至小于95:大于5的重量比、更具体地以80:20至小于95:大于5的重量比、再具体地以80:20至90:10的重量比被包含。

[0043] 同时,基于所述分子量调节剂的总摩尔数,所述分子量调节剂可以以5摩尔%以上的量、具体地5摩尔%至50摩尔%的量包含2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇。

[0044] 基于100重量份的所述组合物,所述组合物可以以0.01重量份至2重量份的量、具体地0.05重量份至2重量份的量、更具体地0.1重量份至1重量份的量包含所述分子量调节

剂。

[0045] 丁苯橡胶的平均分子量可以根据分子量调节剂的量来控制,基于100重量份的所述组合物,分子量调节剂以接近0.01重量份的少量使用的情况下,制备的丁苯橡胶可以具有高的分子量,而在分子量调节剂以接近2重量份的大量使用的情况下,制备的丁苯橡胶可以具有低的分子量。当分子量调节剂的含量小于0.01重量份时,可能发生凝胶化,当分子量调节剂的含量超过2重量份时,制备的丁苯橡胶的物理性能可能劣化。

[0046] 在根据本发明的丁苯橡胶的制备方法中,包含1) 苯乙烯类单体;2) 丁二烯类单体;和3) 包含叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 的分子量调节剂的组合物可以在乳液状态下自由基聚合。

[0047] 自由基聚合可以在5°C至90°C的温度下,具体地在10°C至50°C的温度下进行2小时至72小时,具体地进行4小时至48小时。

[0048] 当自由基聚合的温度低于5°C时,反应难以达到活化,当温度超过90°C时,可能形成凝胶。

[0049] 在根据本发明的丁苯橡胶的制备方法中,分子量调节剂中所含的叔十二烷基硫醇和五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 可以根据聚合反应的进程分别加入,具体地,可以在反应的早期加入叔十二烷基硫醇,并且可以在聚合反应开始后加入五甲基庚烷硫醇 (PMHT)。

[0050] 五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 可以在聚合反应的转化率为10%至55%时,具体地15%至50%时,更具体地15%至45%时加入。

[0051] 当在聚合反应开始后适当的时间加入五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 时,即在转化率为10%至55%的时间,仅使用少量的五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 即使得根据使用单一异构体制备的丁苯橡胶具有均一的物理性能,与加入大量单一异构体2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇获得的物理性能相似,因此可以表现出在诸如拉伸强度和拉伸伸长率的物理性能的高的改善效果。

[0052] 当五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 在小于10%的转化率的时间加入时,硫化速率和拉伸强度的改善可能不充分,当五甲基庚烷硫醇 (PMHT) 在超过55%的转化率的时间加入时,由于形成凝胶,分子量控制的效果可能不明显。

[0053] 同时,在根据本发明的丁苯橡胶的制备方法中,除了1) 苯乙烯类单体和2) 丁二烯类单体以外,所述组合物还可以包含丙烯腈类单体。

[0054] 所述丙烯腈类单体可以是选自甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、 $\alpha$ -氯腈、 $\alpha$ -氰基乙基丙烯腈和巴豆腈中的至少一种。基于100重量份的所有单体的总量,丙烯腈类单体的用量可以为0.01重量份至10重量份。当用量为0.01重量份以上时,苯乙烯-丁二烯共聚物可显示出亲水性,而当用量为10重量份以下时,可以防止弹性降低或强度增加足以引起加工性问题的问题。

[0055] 此外,根据需要,所述组合物还可以包含自由基引发剂、乳化剂、聚合终止剂等。

[0056] 所述自由基引发剂可以是无机过氧化物,例如过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾或过氧化氢;有机过氧化物,例如叔丁基过氧化物、氢过氧化枯烯、萘烷过氧化氢、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、过氧化乙酰、异丁基过氧化物、辛酰基过氧化物、过氧化二苯甲酰、3,5,5-三甲基己醇过氧化物或过氧化异丁酸叔丁酯;或者氮化合物,例如偶氮二异丁腈、偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双环己腈或偶氮二异丁酸(丁基酸)甲酯。上述

聚合引发剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0057] 基于100重量份的组合物总重量,所述自由基引发剂的用量可以为0.01重量份至3重量份,具体地为0.02重量份至1重量份,更具体地为0.05重量份至0.5重量份。

[0058] 基于100重量份的组合物总重量,当自由基引发剂的用量为0.01重量份以上时,可以进行充分的聚合反应,当自由基引发剂的用量为3重量份以下时,可以更合适地生产具有所需分子量的聚合物。

[0059] 所述乳化剂可以是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂等,具体地可以为选自金属盐和铵盐中的至少一种。乳化剂的具体实例为选自烷基硫酸盐金属盐、烷基烯丙基磺酸盐金属盐、烷基磷酸盐金属盐、烷基硫酸盐铵盐、烷基烯丙基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烯丙基磺酸盐和烷基磷酸盐铵盐中的至少一种,更具体地可以为选自十二烷基苯磺酸、松香酸、脂肪酸、月桂基磺酸和十六烷基磺酸中的至少一种。

[0060] 在这种情况下,烷基、烯丙基和芳基可以各自独立地具有5至20个碳原子,并且当碳原子数小于5时,可能产生作为分散剂的作用问题,而当碳原子数超过20时,苯乙烯-丁二烯共聚物的亲水性可能劣化。

[0061] 基于100重量份的组合物总重量,乳化剂可以以0.1重量份至10重量份的用量使用,具体地以0.5重量份至10重量份的用量使用。

[0062] 当乳化剂的用量小于0.1重量份时,可能不会形成胶束,而当乳化剂的用量超过10重量份时,可能形成微乳液,因此可能产生生成具有低分子量的分子的问题。

[0063] 所述聚合终止剂的实例包括二乙基羟胺、N-异丙基羟胺、单乙基羟胺、二甲基二硫代氨基甲酸钠等。

[0064] 基于100重量份的组合物总重量,聚合终止剂的用量可以为0.01重量份至2重量份,当聚合终止剂的用量小于0.01重量份时,停止反应的效果可能不充分,并且可能形成凝胶。而且,聚合终止剂对人体有害,优选以2重量份以下使用,如果过量使用,可能会产生由于未反应的聚合终止剂而生成气味的问题。

[0065] 在根据本发明的一个实施例的丁苯橡胶的制备方法中,除了加入分子量调节剂的流程外的工艺流程可以通过本领域通常使用的乳液聚合流程来进行,且对1) 苯乙烯类单体;2) 丁二烯类单体;和分子量调节剂中的叔十二烷基硫醇的混合没有特别地限制,这些组分可以同时或依次加入聚合反应器中。

[0066] 根据丁苯橡胶的制备方法制备的丁苯橡胶可以进一步进行洗涤和干燥步骤,以从制得的苯乙烯-丁二烯共聚物的凝结物中除去杂质(残余的乳化剂、凝结剂等),从而得到丁苯橡胶。

[0067] 根据本发明的丁苯橡胶的聚合方法制备的丁苯橡胶可以具有 $250\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 至 $300\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 的拉伸强度(TS)和370%至400%的拉伸伸长率( $\epsilon$ )。

[0068] 此外,丁苯橡胶可以具有190至200的300%模量值。

[0069] 苯乙烯-丁二烯共聚物可以具有200,000g/mol至3,000,000g/mol的重均分子量,具体地具有500,000g/mol至2,000,000g/mol的重均分子量。

[0070] 当重均分子量小于200,000g/mol时,物理性能可能劣化,而当重均分子量大于3,000,000g/mol时,可能存在由于产生凝胶和高硬度而使苯乙烯-丁二烯共聚物难以加工的问题。

[0071] 实施例

[0072] 在下文中,将通过以下实施例和实验例更详细地描述本发明。然而,提供实施例和实验例仅用于说明本发明,本发明的范围不限于此。

[0073] 实施例1

[0074] 将29重量份的苯乙烯、71重量份的1,3-丁二烯、178重量份的水、0.05重量份的引发剂(萘烷过氧化氢)、5重量份的木松香酸-脂肪酸乳化剂(木松香酸与C<sub>12-18</sub>的氢化混合脂肪酸的重量比为50:50)、0.45重量份(对应于0.5重量份的90重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量)作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇(ISU chemical)在10℃下加入6L的压力反应器中,开始聚合反应。

[0075] 当转化率达到15%时,进一步加入0.05重量份(对应于0.5重量份的10重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量)作为分子量调节剂的含有至少65摩尔%的2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇的五甲基庚烷硫醇(TIB-TDM,Chevron Phillips,含有至少65摩尔%的2,2,4,4,6-五甲基庚烷-4-硫醇和35摩尔%的其它异构体)。当转化率达到63%时,终止聚合反应,反应时间为7小时。

[0076] 实施例2

[0077] 除了在显示30%转化率的时间加入五甲基庚烷硫醇,以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0078] 实施例3

[0079] 除了在显示45%转化率的时间加入五甲基庚烷硫醇,以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0080] 实施例4

[0081] 除了在显示50%转化率的时间加入五甲基庚烷硫醇,以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0082] 实施例5

[0083] 除了将作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇(ISU chemical)的用量变为0.475重量份(对应于0.5重量份的95重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量)和将作为分子量调节剂的五甲基庚烷硫醇的用量变为0.025重量份(对应于0.5重量份的5重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量),以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0084] 实施例6

[0085] 除了将作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇(ISU chemical)的用量变为0.35重量份(对应于0.5重量份的70重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量)和将作为分子量调节剂的五甲基庚烷硫醇的用量变为0.15重量份(对应于0.5重量份的30重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量),以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0086] 比较例1

[0087] 除了作为分子量调节剂,仅加入0.5重量份的叔十二烷基硫醇而不加入五甲基庚烷硫醇,以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0088] 比较例2

[0089] 除了将作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇(ISU chemical)的用量变为0.3重量份(对应于0.5重量份的60重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量)和将作为分子



量调节剂的五甲基庚烷硫醇的用量变为0.2重量份(对应于0.5重量份的40重量%,0.5重量份为加入的分子量调节剂的总量),以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0090] 比较例3

[0091] 除了在显示60%转化率的时间加入五甲基庚烷硫醇,以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0092] 比较例4

[0093] 除了在显示5%转化率的时间加入五甲基庚烷硫醇,以与实施例1相同的方法制备丁苯橡胶。

[0094] 实验例

[0095] 为了比较和分析实施例和比较例中制备的各腈类共聚物橡胶的加工性能和机械性能,测量门尼粘度、硫化性能、伸长率(%)、300%模量(%)、拉伸强度( $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ )和污染程度,结果见表1。

[0096] (1) 门尼粘度(MV)和C-MV

[0097] 使用门尼粘度计(MV2000,Alpha Technologies)测量门尼粘度。在125°C预热1分钟后,使用大转子在转子启动4分钟后获得测量值。

[0098] (2) 硫化性能

[0099] 用MDR测量最小扭矩( $M_L$ )和最大扭矩( $M_H$ )的值,并记录 $M_H$ 和 $M_L$ 的差值,并且测量 $T_s'1$ (达到1%硫化所需的时间)、 $T_s'2$ (达到2%硫化所需的时间)、 $T_c'50$ (达到50%硫化所需的时间)和 $T_c'90$ (达到90%硫化所需的时间)。这里, $T_c'90$ 表示硫化速率。实施例3和比较例1中根据时间的 $M_H$ 值在图1的图形中示出。

[0100] (3) 机械性能

[0101] 伸长率( $\epsilon\%$ ):在145°C硫化各腈类共聚物橡胶45分钟,然后测量硫化样品的伸长率( $\epsilon\%$ )。

[0102] 强度( $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ ):在145°C硫化各腈类共聚物橡胶,然后测量300%硫化样品的拉伸强度( $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ )。

[0103] 300%模量:在145°C硫化各腈类共聚物橡胶45分钟,然后测量300%伸长率下的模量。

[0104] 表1

[0105] (用量:重量份)

[0106]

	加入的 PMHT		MV	C-M	硫化性能						次要物理性能			
	加入量 (重量%)	加入时间 (转化率, %)			V	使用 MDR (160°C, 30 分钟)						硫化 (160°C, 15 分钟)		
						M <sub>L</sub>	M <sub>H</sub>	Ts'1	Ts'2	Tc'50	Tc'90	TS	ε (%)	300% M
实施例 1	10	15	49.5	96.6	2.56	19.3	2.1	3.52	6.12	12.57	259.5	374.1	191.1	
实施例 2	10	30	51.1	97.1	2.55	19.6	2.04	3.55	6.13	12.44	262.3	377.4	192.9	
实施例 3	10	45	49.2	97	2.54	19.92	1.84	3.21	6.10	12.00	265.5	380.2	195.5	
实施例 4	10	50	50.2	98.9	2.56	18.92	2.41	3.95	6.99	13.34	255.1	360.4	192.4	
实施例 5	5	15	49.2	95.9	2.54	19.13	2.11	3.72	6.65	12.85	258.5	388.7	188.1	
实施例 6	30	15	51.2	97.2	2.64	20.51	1.91	3.54	6.23	12.55	262.1	378.2	194.4	
比较例 1	-	-	49.4	94	2.53	18.87	2.42	3.99	7.02	13.54	257.2	400.5	180.5	
比较例 2	40	15	45.7	90.3	2.24	19.08	1.92	3.48	6.14	12.34	254.1	392.4	191.2	
比较例 3	10	60	53.4	100.3	2.55	19.6	2.04	3.55	6.13	12.44	262.3	280.3	-	
比较例 4	10	5	50.2	97.0	2.55	19.01	2.15	3.74	6.7	12.94	257.8	384.5	189.1	

[0107] 在上面表1中,PMHT表示五甲基庚烷硫醇,MV表示门尼粘度,c-MV表示硫化后的门尼粘度,MDR表示动模流变仪,300%M表示300%模量,加入量表示基于分子量调节剂总的加入量的重量%。

[0108] 参考上面的表1,可以发现根据实施例1至6制备的丁苯橡胶表现出优异的拉伸性能和模量。

[0109] 另一方面,可以发现根据比较例1制备的丁苯橡胶由于不使用五甲基庚烷硫醇作为分子量调节剂而表现出低模量。

[0110] 同时,在其中加入了超过适量的五甲基庚烷硫醇作为分子量调节剂的比较例2的情况下,未观察到丁苯橡胶物理性能的进一步改善,因此可以发现优选适当地调整相对昂贵的五甲基庚烷硫醇的加入量。

[0111] 另外,在五甲基庚烷硫醇的加入时间过晚的比较例3的情况下,丁苯橡胶的门尼粘度升高,使得产生凝胶且伸长率降低,且由于降低的伸长率,橡胶的物理性能劣化到不能测量300%伸长率下的模量的程度。此外,在五甲基庚烷硫醇的加入时间过早的比较例4的情况下,可以发现拉伸强度和300%伸长率下的模量降低。

[0112] 另外,参考图1,由于实施例3的丁苯橡胶的制备方法包括五甲基庚烷硫醇作为分子量调节剂,可以发现所制备的丁苯橡胶的最大扭矩(M<sub>H</sub>)值高于根据比较例1制备的不包括五甲基庚烷硫醇作为分子量调节剂的丁苯橡胶的最大扭矩(M<sub>H</sub>)值。

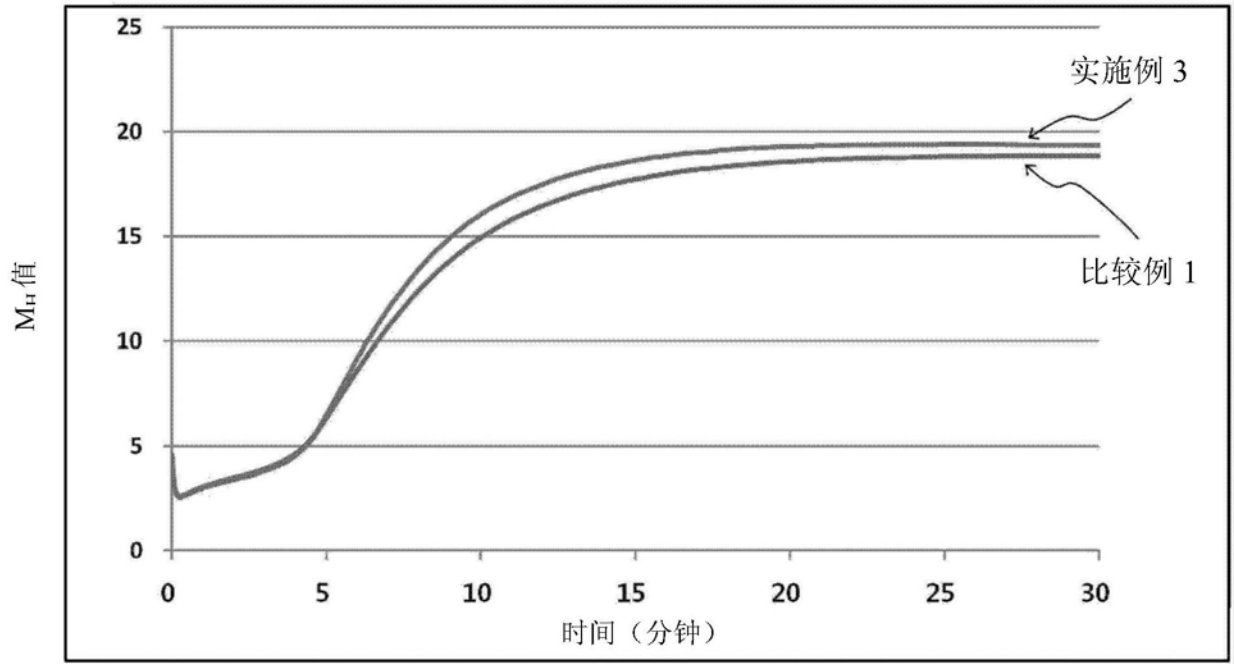


图1