



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108323168 B

(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201780003458.4

(22)申请日 2017.10.18

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108323168 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(30)优先权数据  
10-2016-0151390 2016.11.14 KR  
10-2017-0097141 2017.07.31 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.04.04

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2017/011550 2017.10.18

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02018/088710 KO 2018.05.17

(73)专利权人 株式会社LG化学  
地址 韩国首尔

(72)发明人 李鲁美

(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 236/14(2006.01)  
C08F 236/10(2006.01)  
C08F 8/30(2006.01)  
C08F 8/42(2006.01)  
C08K 5/544(2006.01)

(56)对比文件  
CN 105612184 A,2016.05.25  
US 2004044157 A1,2004.03.04  
US 4338428 A,1982.07.06  
JP 2011219701 A,2011.11.04  
JP 2015000922 A,2015.01.05  
CN 105482199 A,2016.04.13

审查员 马玉玲

权利要求书3页 说明书19页

(54)发明名称

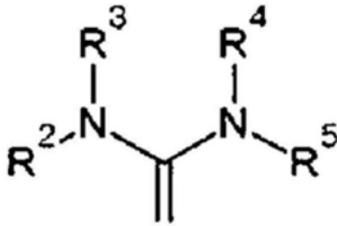
改性单体、含有该改性单体的改性共轭二烯类聚合物及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种改性单体以及包含该改性单体的改性共轭二烯类聚合物,更具体地,提供一种由式1表示的改性单体和包含由其衍生的重复单元的改性共轭二烯类聚合物。

1. 一种改性共轭二烯类聚合物, 包含衍生自共轭二烯类单体的重复单元和衍生自由下面的式1-1表示的改性单体的重复单元:

[式1-1]



在式1-1中,

R<sup>2</sup>至R<sup>5</sup>各自独立地是氢, 或者1至5个碳原子的一价烃基,

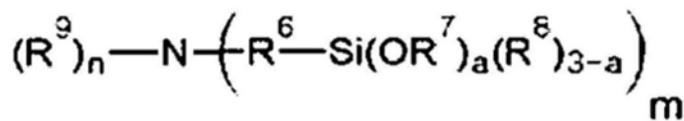
其中, 所述改性共轭二烯类聚合物在末端部分包含衍生自烷氧基硅烷类改性剂的官能团, 以及

其中, 衍生自所述改性单体的重复单元包含在所述改性共轭二烯类聚合物的末端部分。

2. 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还包含衍生自芳族乙烯基类单体的重复单元。

3. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 所述烷氧基硅烷类改性剂是由下面的式3表示的改性剂:

[式3]

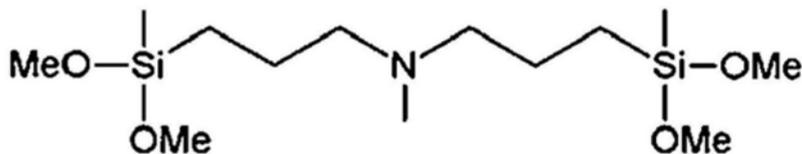


在式3中,

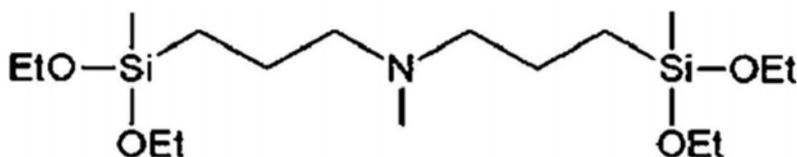
R<sup>6</sup>是1至10个碳原子的亚烷基, R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>各自独立地是1至10个碳原子的烷基, R<sup>9</sup>是氢、1至10个碳原子的烷基、或者未被取代的或被1至10个碳原子的烷基取代的烷基甲硅烷基, a和m各自独立地是选自1至3的整数, n是选自0至2的整数, 当n是2时, 多个R<sup>9</sup>基团可以相同或者不同。

4. 根据权利要求3所述的改性共轭二烯类聚合物, 其中, 所述由式3表示的改性剂是选自由下面的式3-1、式3-2、式3-10、式3-11、式3-22和式3-23表示的改性剂中的一种:

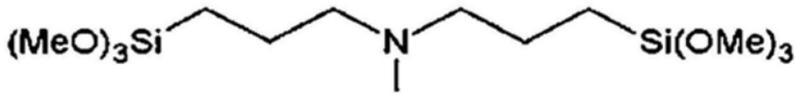
[式3-1]



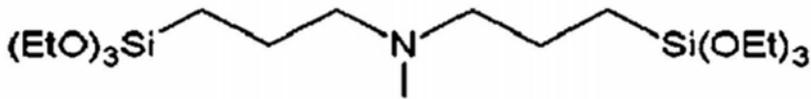
[式3-2]



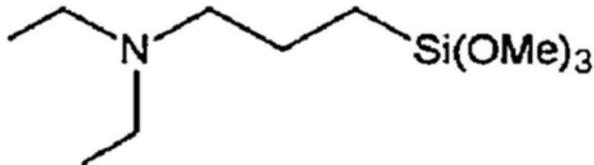
[式3-10]



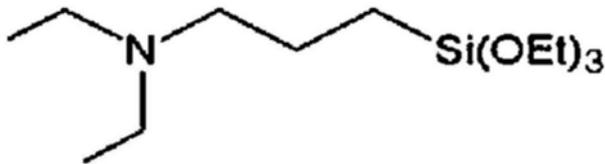
[式3-11]



[式3-22]



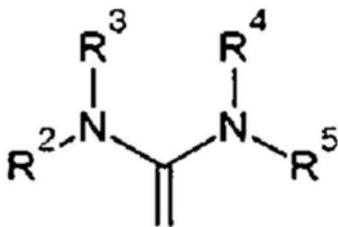
[式3-23]



在上述的式3-1、式3-2、式3-10、式3-11、式3-22和式3-23中,Me是甲基,Et是乙基。

5. 一种改性共轭二烯类聚合物,包含衍生自共轭二烯类单体的重复单元和衍生自由下面的式1-1表示的改性单体的重复单元,并且在一个末端包含衍生自由下面的式4或者式5表示的改性剂的官能团:

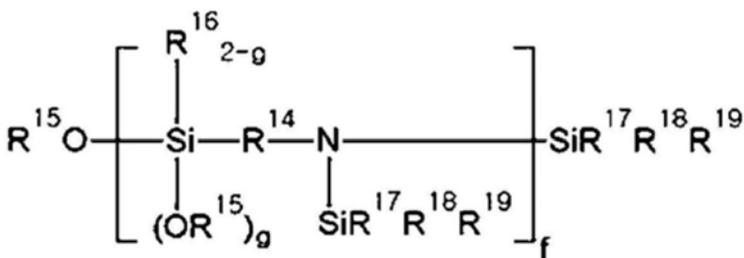
[式1-1]



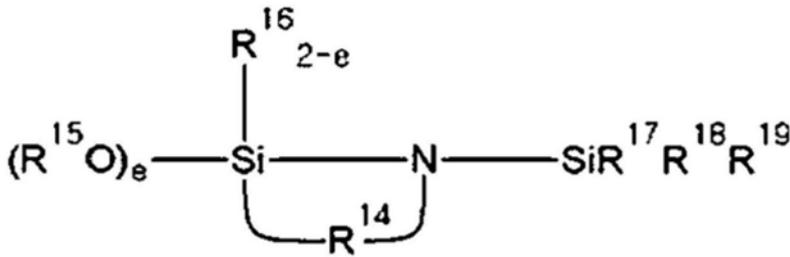
在式1-1中,

R<sup>2</sup>至R<sup>5</sup>各自独立地是氢,或者1至5个碳原子的一价烃基,

[式4]



[式5]



在式4和式5中，

$R^{14}$ 是1至12个碳原子的亚烷基，

$R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地是1至20个碳原子的烷基或者芳基，

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 各自独立地是1至20个碳原子的烷基或者芳基，或者它们中的两个相互结合，形成包含与其两个结合的硅原子的环，

$e$ 是1至2的整数， $g$ 是1至2的整数， $f$ 是1至10的整数，

其中，衍生自所述改性单体的重复单元包含在所述改性共轭二烯类聚合物的末端部分。

6. 根据权利要求5所述的改性共轭二烯类聚合物，其中，所述由式4或者式5表示的改性剂是选自N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷和N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷中的一种。

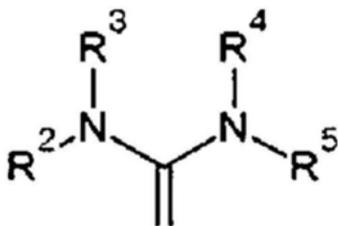
7. 一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法，该制备方法包括：

在含有有机金属化合物的烃类溶剂中使共轭二烯类单体、或者芳族乙烯基类单体和共轭二烯类单体聚合，以制备结合有碱金属的活性聚合物(S1)；

使所述活性聚合物与由下面的式1-1表示的改性单体反应以使所述活性聚合物的末端被所述改性单体封端(S2)，和

使步骤(S2)中被封端的活性聚合物与烷氧基硅烷类改性剂反应(S3)：

[式1-1]



在式1-1中，

$R^2$ 至 $R^5$ 各自独立地是氢，或者1至5个碳原子的一价烃基。

8. 根据权利要求7所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法，其中，基于共轭二烯类单体和改性单体，或者共轭二烯类单体、芳族乙烯基类单体和改性单体的单体总量，步骤(S2)中的改性单体的加入量为0.01重量%至10重量%。

## 改性单体、含有该改性单体的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11月14日提交的韩国专利申请No.10-2016-0151390和2017年7月31日提交的韩国专利申请No.10-2017-0097141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] 本发明涉及一种改性单体,更具体地,涉及一种空间位阻小且含有两个以上的胺基的改性单体,一种包含衍生自该改性单体的重复单元的改性共轭二烯类聚合物,以及该聚合物的制备方法。

### 背景技术

[0005] 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行驶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改性共轭二烯类聚合物作为轮胎用橡胶材料。

[0006] 为了降低轮胎的行驶阻力,有降低硫化橡胶的滞后损失的方法,并且使用在50℃至80℃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。

[0007] 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”)的改性共轭二烯类聚合物或共聚物用作轮胎用橡胶。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,并且通过偶联或改性可以控制其分子量和物理性能。因为容易改变最终制备的SBR或BR的结构,链末端通过偶联或改性可以降低链末端的移动,并提高与诸如二氧化硅和炭黑的填料的结合力,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。

[0008] 如果使用溶液聚合的SBR作为轮胎用橡胶材料,由于橡胶的玻璃化转变温度随着SBR中乙烯基含量的升高而升高,因此,轮胎所需的物理性能如行驶阻力和制动力可以得到控制,并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。溶液聚合的SBR通过使用阴离子聚合引发剂被制备,并通过使用各种改性剂使由此形成的聚合物的链末端偶联或改性而被使用。例如,美国专利No.4,397,994公开了使用如锡化合物的结合剂使通过使用烷基锂作为单官能引发剂在非极性溶剂中聚合苯乙烯-丁二烯而获得的聚合物的链末端结合活性阴离子的方法。

[0009] 同时,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,滞后损失低并且抗湿滑性可以得到改善。然而,与具有疏水表面的炭黑相比,

由于具有亲水表面的二氧化硅具有与橡胶的较低的亲和力,因而分散性较差,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联。因此,正在进行将与二氧化硅具有亲和力的单体引入,或者将与二氧化硅具有亲和力或反应性的官能团引入到橡胶分子的末端的尝试,但是其效果不足。例如,美国专利No.6,933,358及No.6,936,669公开了引入含环状胺基的苯乙烯衍生物功能单体的技术。然而,当另外引入与二氧化硅具有亲合力或反应性的官能团至已引入所述单体的橡胶分子的末端时,由于空间位阻,出现反应或偶合效率降低的缺陷。

## 发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 为解决传统技术中的上述问题而设计本发明,本发明的目的是提供一种具有较小空间位阻且含有两个以上胺基的改性单体。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种具有高粘度的改性共轭二烯类聚合物,该改性共轭二烯类聚合物通过包含衍生自改性单体的重复单元具有优异的滚动阻力,和与改性剂提高的反应效率或偶联效率。

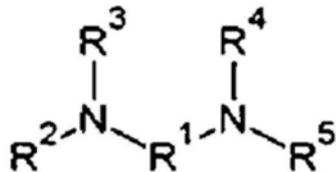
[0013] 本发明的又一目的是提供一种所述改性共轭二烯类聚合物的制备方法。

[0014] 技术方案

[0015] 为了解决上述任务,根据本发明的一个实施方案,提供一种由下面的式1表示的改性单体:

[0016] [式1]

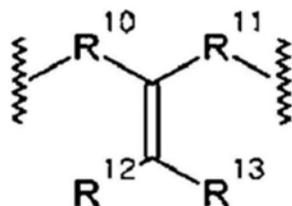
[0017]



[0018] 在式1中, $\text{R}^1$ 可以是1至10个碳原子的二价烃基、含有杂原子的1至10个碳原子的二价烃基、或者由下面式2表示的连接基, $\text{R}^2$ 至 $\text{R}^5$ 可以各自独立地是氢、1至10个碳原子的一价烃基、或者含有杂原子的1至10个碳原子的一价烃基,且 $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^5$ 中的一个或多个须是包含不饱和键的烃基,当 $\text{R}^2$ 至 $\text{R}^5$ 不包含不饱和键时, $\text{R}^1$ 须是由下面的式2表示的连接基:

[0019] [式2]

[0020]



[0021] 在式2中,

[0022]  $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 可以各自独立地是单键、1至5个碳原子的二价烃基、或者含有杂原子的1至5个碳原子的二价烃基, $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{13}$ 可以各自独立地是氢、1至5个碳原子的一价烃基、或者含有杂原子的1至5个碳原子的一价烃基。

[0023] 此外,本发明提供一种含有衍生自所述改性单体的重复单元的改性共轭二烯类聚

合物,以及该聚合物的制备方法。

[0024] 有益效果

[0025] 在含有本发明的改性单体进行聚合以制备含有衍生自所述改性单体的重复单元的改性共轭二烯类聚合物的情况下,所述改性共轭二烯类聚合物具有优异的滚动阻力,特别是,在与改性剂进行附加改性反应或偶联反应的过程中,具有提高的改性率或偶联效率,并且具有表现出高粘度的效果。

### 具体实施方式

[0026] 下文中,将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

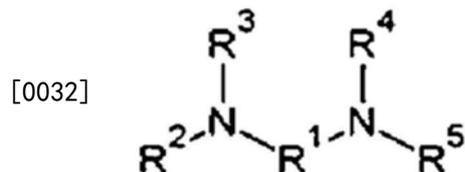
[0027] 应当理解的是,本发明的说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应解释为常用字典中所定义的含义。还应当理解的是,这些词语或术语应当基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地说明本发明的原则,理解为具有与本发明的技术构思的含义相一致的含义。

[0028] 在本发明中,术语“改性单体”是指在聚合生成共轭二烯类聚合物的过程中,可以与共轭二烯类单体共聚合的共聚单体,也可以指该共聚单体含有用来改性共轭二烯类聚合物性质的改性官能团。所述的改性单体可以是,例如,构成改性共轭二烯类聚合物的重复单元的改性单体,在这种情况下,可以获得如滚动阻力优异、空间阻力不明显、因此,与附加引入的改性剂的改性反应或偶合反应的效率非常优异的效果。

[0029] 在本发明中,术语“衍生单元”和“衍生官能团”可以表示来自某特定物质的组分或结构,或者物质本身。

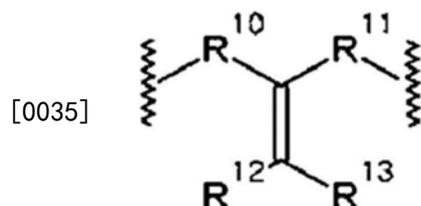
[0030] 根据本发明的改性单体可以由下面的式1表示的改性单体:

[0031] [式1]



[0033] 在式1中, $R^1$ 可以是1至10个碳原子的二价烃基、含有杂原子的1至10个碳原子的二价烃基、或者由式下面2表示的连接基, $R^2$ 至 $R^5$ 可以各自独立地是氢、1至10个碳原子的一价烃基、或者含有杂原子的1至10个碳原子的一价烃基,并且 $R^1$ 至 $R^5$ 中的一个或多个须是包含不饱和键的烃基,当 $R^2$ 至 $R^5$ 不包含不饱和键时, $R^1$ 须是由下面的式2表示的连接基:

[0034] [式2]



[0036] 在式2中, $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以各自独立地是单键、1至5个碳原子的二价烃基、或者含有杂原子的1至5个碳原子的二价烃基, $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 可以各自独立地是氢、1至5个碳原子的一价烃基、或者含有杂原子的1至5个碳原子的一价烃基。

[0037] 在一个具体的实施方案中,在式1中, $R^1$ 可以是1至5个碳原子的二价烃基、含有杂原子的1至5个碳原子的二价烃基、或者由上述式2表示的连接基, $R^2$ 至 $R^5$ 可以各自独立地是氢、1至5个碳原子的一价烃基、或者含有杂原子的1至5个碳原子的一价烃基,且 $R^1$ 至 $R^5$ 中的一个或多个须是包含不饱和键的烃基,当 $R^2$ 至 $R^5$ 不包含不饱和键时, $R^1$ 须是由式2表示的连接基,并且在式2中, $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以各自独立地是单键、或者1至3个碳原子的二价烃基, $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 可以各自独立地是氢、或者1至5个碳原子的一价烃基。

[0038] 在一个更具体的实施方案中,在式1中, $R^1$ 可以是由上述式2表示的连接基, $R^2$ 至 $R^5$ 可以各自独立地是氢、1至5个碳原子的一价烃基,在式2中, $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 可以各自独立地是单键、或者1至3个碳原子的二价烃基, $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 可以各自独立地是氢、或者1至3个碳原子的一价烃基。

[0039] 在这种情况下,改性单体中含有两个以上的胺基,并获得如与填料的亲和力优异,在与改性剂的附加改性反应或偶联反应中偶联效率由于空间位阻微小而优异的效果。

[0040] 此外,所述改性单体包含一个或多个不饱和键,并且该不饱和键可以是共轭二烯类单体进行阴离子聚合过程中作为单体参与聚合的聚合活性官能团,不饱和键可以是,例如,双键或三键,特别是双键。在另一个实施方案中,不饱和键可以是碳-碳之间的不饱和键和碳-氮之间的不饱和键,特别是碳-碳之间的不饱和键。

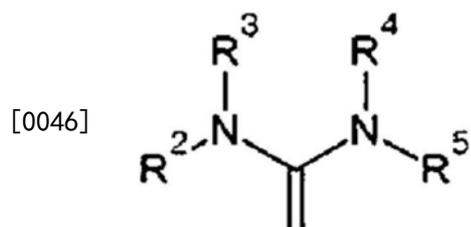
[0041] 所述杂原子可以是,例如,选自氮原子、氧原子和硫原子中的一种杂原子,并且含有杂原子的二价烃基或一价烃基可以含有1至3个、1至2个或者1个所述的杂原子。

[0042] 在本发明中,术语“一价烃基”可以指碳和氢键合的一价原子基团,如一价的烷基、烯基、炔基、环烷基、含有一个或多个不饱和键的环烷基以及芳基。

[0043] 在本发明中,术语“二价烃基”可以指碳和氢键合的二价原子基团,如二价的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚环烷基、含有一个或多个不饱和键的亚环烷基以及亚芳基。

[0044] 根据本发明的一个实施方案,由式1表示的改性单体可以由下面的式1-1表示:

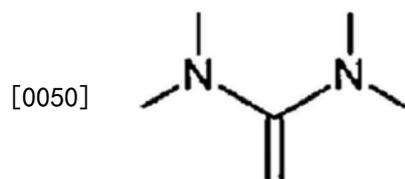
[0045] [式1-1]



[0047] 在式1-1中,每个取代基的定义与上述定义的相同。

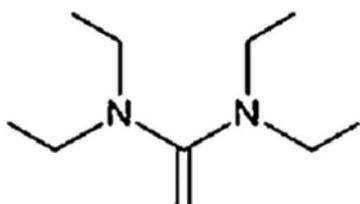
[0048] 在一个具体的实施方案中,由式1-1表示的改性单体可以是选自下面式1a至1e中的一个或多个。

[0049] [式1a]



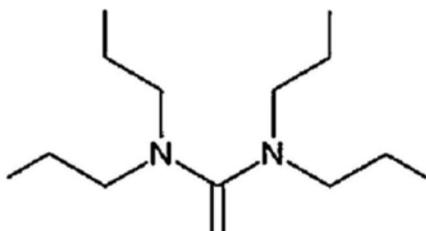
[0051] [式1b]

[0052]



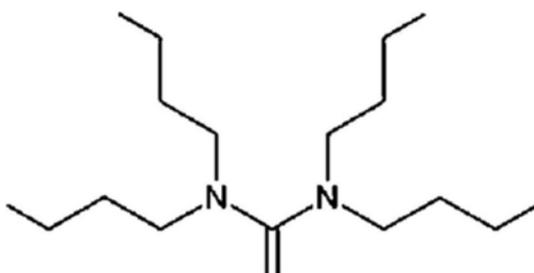
[0053] [式1c]

[0054]



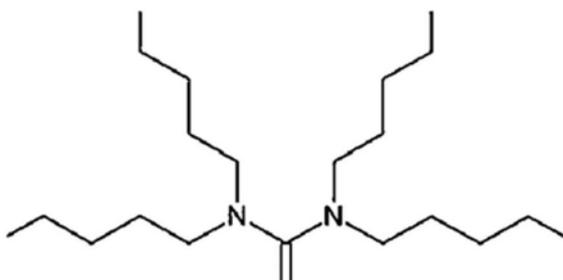
[0055] [式1d]

[0056]



[0057] [式1e]

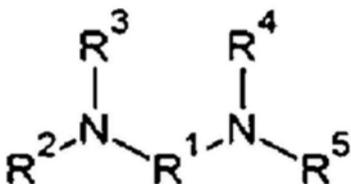
[0058]



[0059] 根据本发明的改性共轭二烯类聚合物包含由共轭二烯类单体衍生的重复单元和由下面的式1表示的改性单体衍生的重复单元：

[0060] [式1]

[0061]



[0062] 式1中的每个取代基的定义与上述定义的相同。

[0063] 所述共轭二烯类单体的重复单元可以指聚合过程中由共轭二烯类单体形成的重复单元,该共轭二烯类单体可以是,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、2-苯基-1,3-丁二烯、和2-卤代-丁二烯(卤是指卤素原子)中的一种或多种。

[0064] 同时,改性共轭二烯类共聚物可以是,例如,还包含衍生自芳族乙烯基类单体的重

复单元以及衍生自共轭二烯类单体的重复单元和衍生自所述改性单体的重复单元的共聚物。

[0065] 衍生自芳族乙烯基类单体的重复单元可以指聚合过程中由芳族乙烯基类单体形成的重复单元,芳族乙烯基类单体可以包括,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-乙炔基萘、4-环己基苯乙烯、4-(对甲基苯基)苯乙烯和1-乙炔基-5-己基萘中的一种或多种。

[0066] 含有衍生自共轭二烯类单体的重复单元、衍生自改性单体的重复单元和衍生自芳族乙烯基类单体的重复单元的改性共轭二烯类聚合物可以是,例如,在聚合物中形成每个嵌段的嵌段共聚物,或者是每个重复单元无序排列的无规共聚物。

[0067] 根据本发明的一个实施方案,衍生自改性单体的重复单元可以包含在改性共轭二烯类聚合物的末端部分,在这种情况下,该改性共轭二烯类聚合物的末端部分由衍生自改性单体的重复单元封端,由于空间位阻微小,从而获得与填料的优异的亲和力并且在与改性剂的附加改性反应或者偶联反应过程中获得优异的偶联效率。

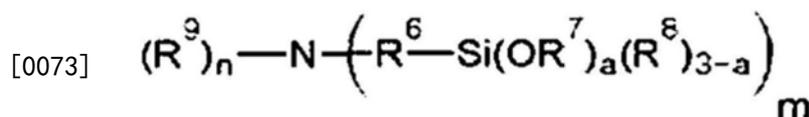
[0068] 在另一个实施方案中,改性共轭二烯类聚合物可以含有衍生自改性单体的重复单元,该重复单元在衍生自共轭二烯类单体的重复单元和衍生自芳族乙烯基类单体的重复单元无序排列的无规共聚物的末端部分。

[0069] 同时,基于构成改性共轭二烯类聚合物的每个单体所衍生的重复单元的总重量,衍生自改性单体的重复单元的含量可以是0.01重量%至10重量%,0.05%重量至8重量%,或者0.1重量%至5重量%,在此范围内,可以获得优异的滚动阻力、抗湿滑性和耐磨损性的效果。

[0070] 根据本发明的一个实施方案,改性共轭二烯类聚合物的末端可以包含衍生自改性剂的官能团。衍生自改性剂的官能团可以指通过共轭二烯类聚合物的活性部分与改性剂反应产生的聚合物中的官能团,由于该官能团,可以获得改善共轭二烯类聚合物的分散性和可加工性并且提高诸如滚动阻力和抗湿滑性等物理性能的效果。

[0071] 根据本发明的一个实施方案的改性剂可以是烷氧基硅烷类改性剂,在一个具体的实施方案中,所述烷氧基硅烷类改性剂可以由下面式3表示的改性剂:

[0072] [式3]



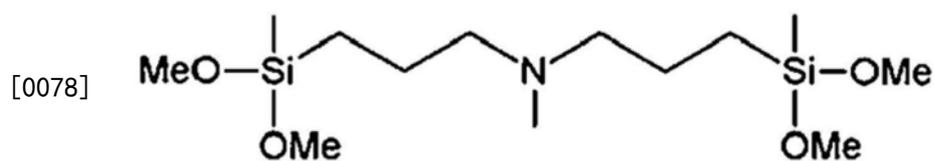
[0074] 在式3中, $R^6$ 可以是1至10个碳原子的亚烷基, $R^7$ 和 $R^8$ 可以各自独立地是1至10个碳原子的烷基, $R^9$ 可以是氢,1至10个碳原子的烷基,或者未被取代的或被1至10个碳原子的烷基取代的二价、三价、或四价的烷基甲硅烷基, $a$ 和 $m$ 可以各自独立地是选自1至3的整数, $n$ 可以是选自0至2的整数,当 $n$ 是2时,多个 $R^9$ 基可以相同或不同。

[0075] 在一个具体实施方案中,在式3中, $R^7$ 和 $R^8$ 可以各自独立地是氢,或者1至5个碳原子的烷基, $R^9$ 基可以是氢、或者1至5个碳原子的烷基, $R^6$ 可以是1至5个碳原子的亚烷基, $a$ 可以是2或3的整数, $m$ 和 $n$ 可以各自独立地是1或2的整数,其中, $m+n=3$ 是理想的,并且当 $n$ 是2时,多个 $R^9$ 基可以相同或不同。

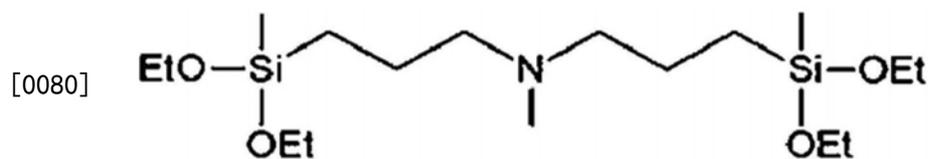
[0076] 根据本发明的一个实施方案,由式3表示的改性剂可以是选自下面的式3-1至式3-

27表示的改性剂中的一种：

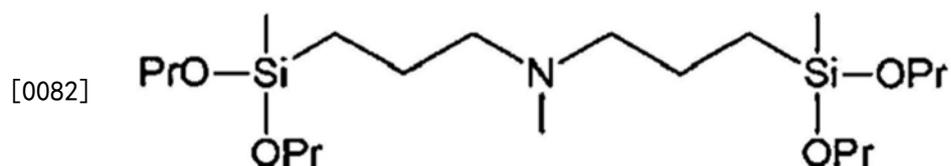
[0077] [式3-1]



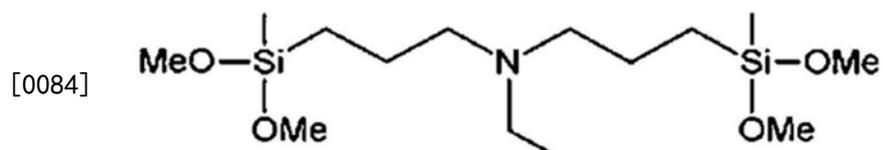
[0079] [式3-2]



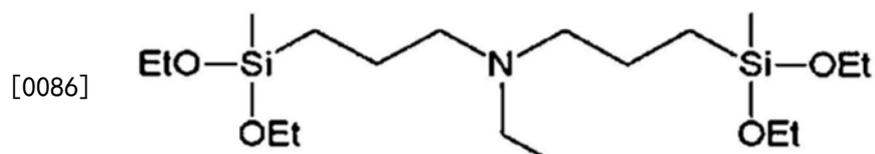
[0081] [式3-3]



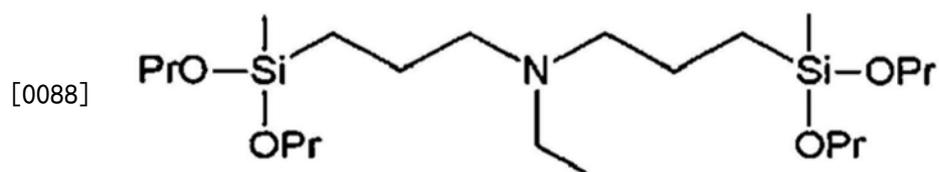
[0083] [式3-4]



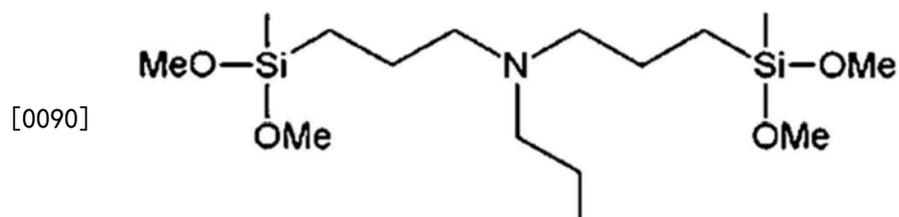
[0085] [式3-5]



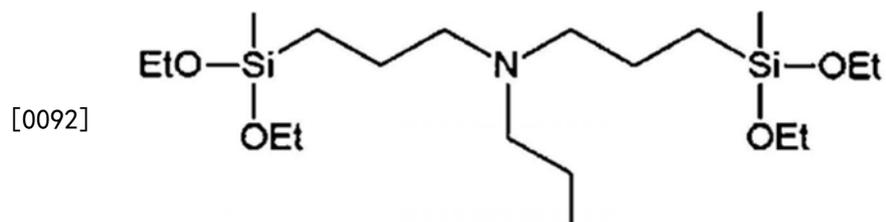
[0087] [式3-6]



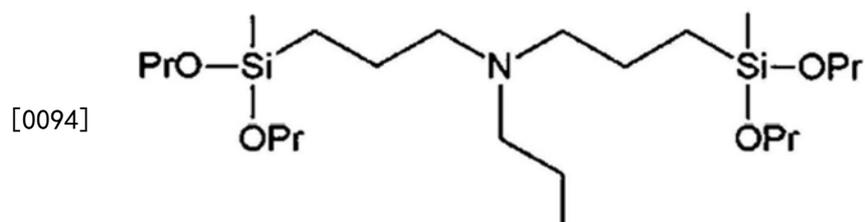
[0089] [式3-7]



[0091] [式3-8]



[0093] [式3-9]



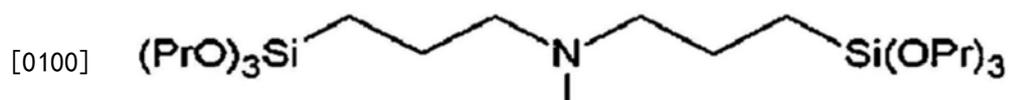
[0095] [式3-10]



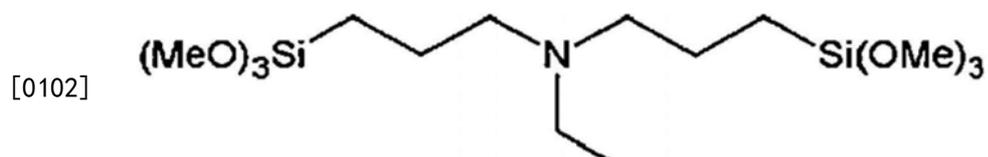
[0097] [式3-11]



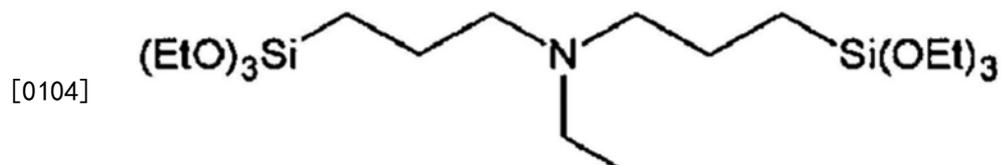
[0099] [式3-12]



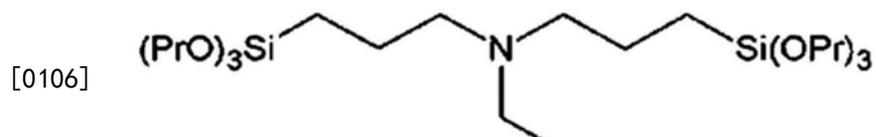
[0101] [式3-13]



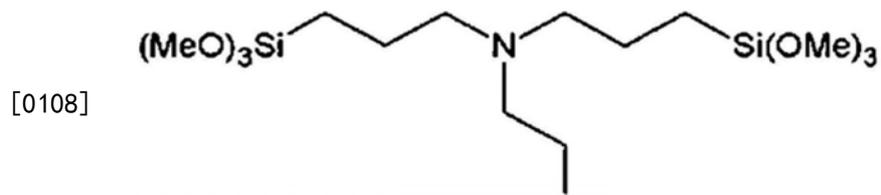
[0103] [式3-14]



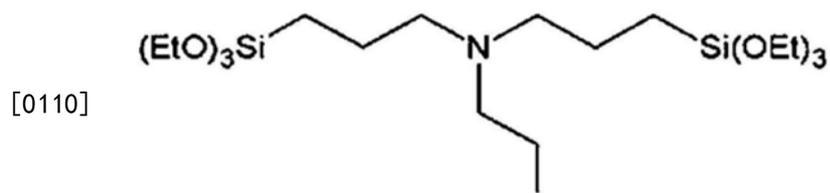
[0105] [式3-15]



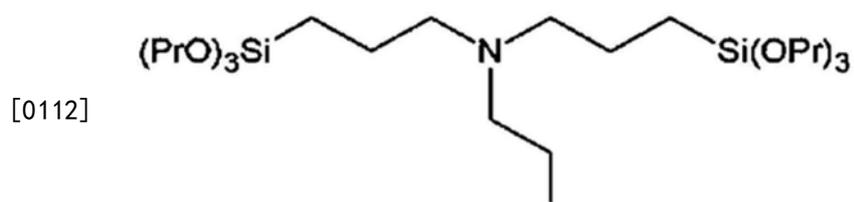
[0107] [式3-16]



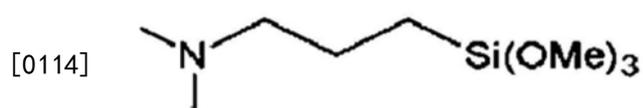
[0109] [式3-17]



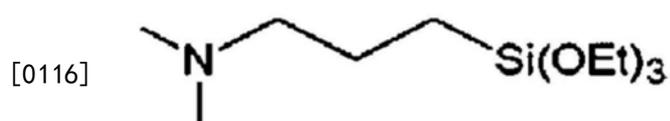
[0111] [式3-18]



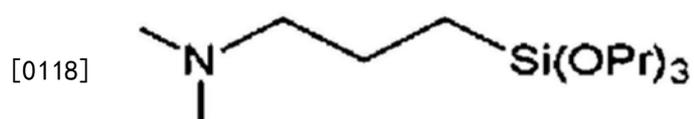
[0113] [式3-19]



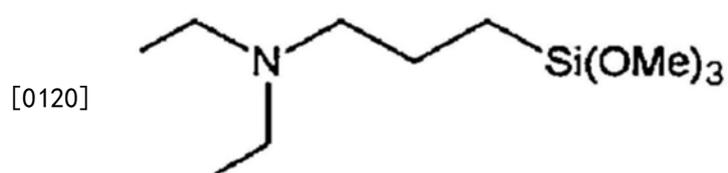
[0115] [式3-20]



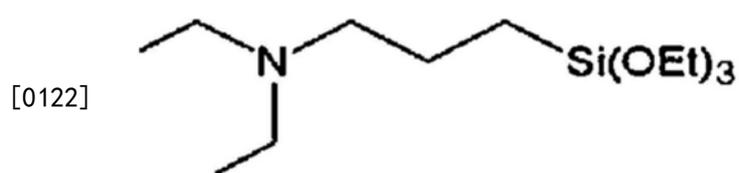
[0117] [式3-21]



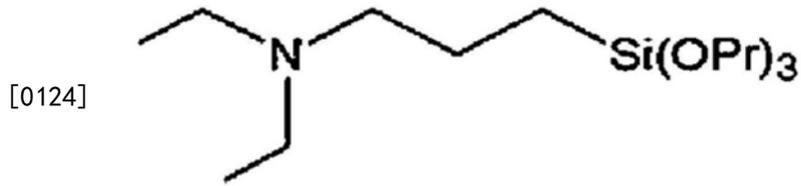
[0119] [式3-22]



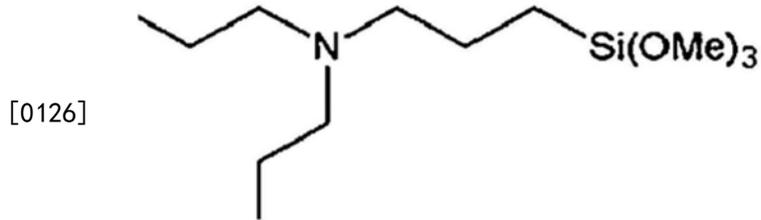
[0121] [式3-23]



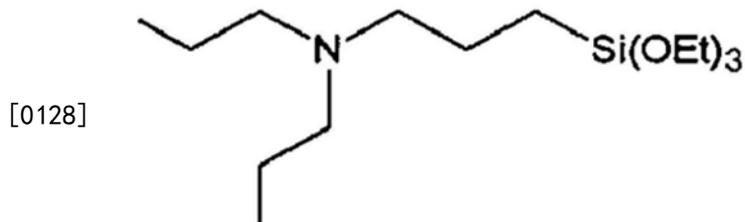
[0123] [式3-24]



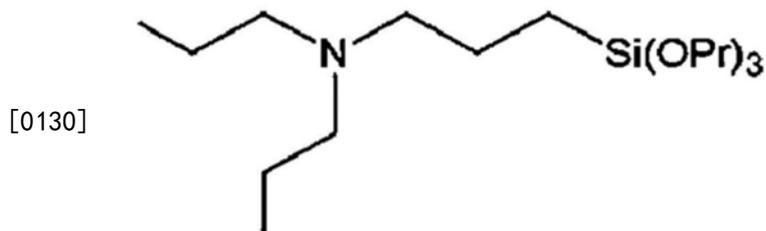
[0125] [式3-25]



[0127] [式3-26]



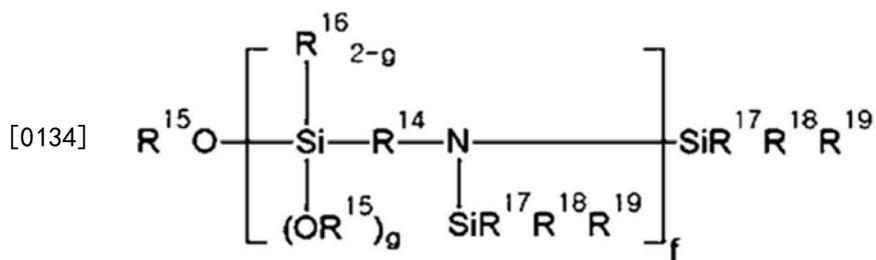
[0129] [式3-27]



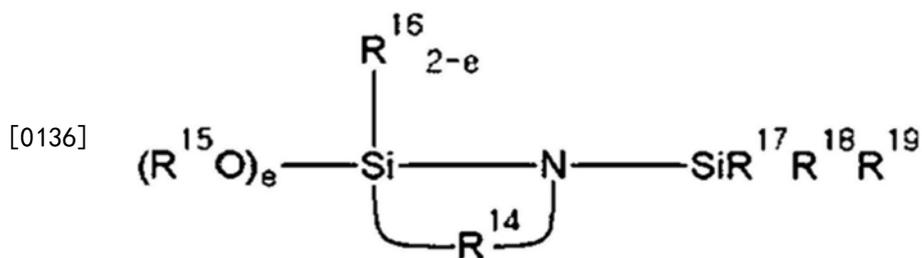
[0131] 在上述的式3-1至式3-27中, Me是甲基, Et是乙基, Pr是丙基。

[0132] 在另一个实施方案中, 所述改性剂可以是由下面的式4或式5表示的改性剂:

[0133] [式4]



[0135] [式5]



[0137] 在上述式4和式5中, R<sup>14</sup>可以是1至12个碳原子的亚烷基, R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>可以各自独立地

是1至20个碳原子的烷基或芳基,  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 可以各自独立地是1至20个碳原子的烷基或芳基、或者其中两个可以相互结合形成一个包含与其二者相结合的硅原子的环,  $e$ 可以是1至2的整数,  $g$ 可以是1至2的整数,  $f$ 可以是1至10的整数。

[0138] 在一个具体的实施方案中, 由式4或式5表示的改性剂可以是选自N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷和N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷中的一种。

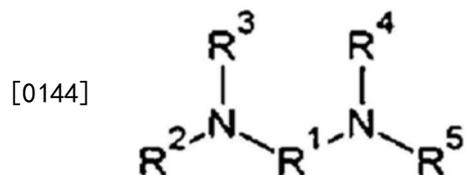
[0139] 同时, 根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物的数均分子量( $M_n$ )可以是10,000g/mol至2,000,000g/mol、100,000g/mol至1,000,000g/mol、或200,000g/mol至500,000g/mol, 在此范围内, 可以获得优异的滚动阻力和抗湿滑性。在另一个实施方案中, 所述改性共轭二烯类聚合物的分子量分布( $M_w/M_n$ )可以是1.0至5.0、1.2至3.0、或者1.5至2.5, 在此范围内, 可以获得物理性能之间优异平衡的效果。

[0140] 在另一个实施方案中, 改性共轭二烯类聚合物可以具有10至200、10至100或20至80的门尼粘度, 在此范围内, 可以获得优异的加工性能和生产率的效果。

[0141] 此外, 改性共轭二烯类聚合物的乙烯基含量可以是10重量%以上, 60重量%以下, 或20重量%至50重量%, 在此范围内, 可以将玻璃化转变温度调节在适当范围内, 可以获得优异的滚动阻力、抗湿滑性和低燃料消耗率的效果。此处, 乙烯基含量是指基于100重量%的由含有乙烯基的单体、芳族乙烯基类单体和改性单体组成的共轭二烯类共聚物, 非1,4-加成而是1,2-加成的共轭二烯类单体的量。

[0142] 根据本发明的改性共轭二烯类聚合物的制备方法可以包括: 在包含有机金属化合物的烃溶剂中使共轭二烯类单体, 或芳族乙烯基类单体和共轭二烯类单体聚合制备结合有碱金属的活性聚合物的步骤(S1); 使该活性聚合物与由下面的式1表示的改性单体反应以使用该改性单体对活性聚合物的末端进行封端的步骤(S2)。

[0143] [式1]



[0145] 式1中的各个取代基的定义与上述定义的相同。

[0146] 对烃类溶剂没有特别地限制, 例如, 可以是选自正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷、甲苯、苯和二甲苯中的一种或多种。

[0147] 根据本发明的一个实施方案, 基于总计100g的单体, 有机金属化合物的用量可以为0.01mmol至10mmol、0.05mmol至5mmol、0.1mmol至2mmol、或者0.1mmol至1mmol。

[0148] 所述有机金属化合物可以是, 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-甲苯基锂、环己基锂、3,5-二叔庚基环己基锂、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一种或多种。

[0149] 步骤(S1)的聚合可以通过包含极性添加剂来进行,基于总计100g的单体,极性添加剂的添加量可以为0.001g至50g、0.001g至10g、或0.005g至0.1g。此外,极性添加剂可以是选自四氢呋喃、二-四氢呋喃基丙烷、二乙醚、环戊醚、二丙醚、乙烯基二甲醚、二乙二醇、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)乙基醚、三甲胺、三乙胺、三丙胺、和四甲基乙二胺中的一种或多种,优选三乙胺或四甲基乙二胺,并可以与制备氨基硅烷类化合物时添加的极性添加剂相同或不同。如果包含极性添加剂,并且使共轭二烯基类单体、或共轭二烯基类单体与芳族乙烯基类单体共聚,则可以补偿其反应速率,并可以获得诱导无规共聚物容易形成的效果。

[0150] 步骤(S1)的聚合可以是,例如,阴离子聚合,具体而言,通过阴离子的增长反应在聚合末端形成阴离子活性部位的活性阴离子聚合。此外,步骤(S1)的聚合可以是加热聚合、等温聚合或恒温聚合(绝热聚合)。此处,恒温聚合是指包括如下步骤的聚合方法:在添加有机金属化合物后,在没有可选地施加热量的情况下利用反应自身产生的热进行聚合;而加热聚合是指包括注入有机金属化合物并随后通过可选地施加热量而提高温度的聚合方法。等温聚合是指加入有机金属化合物后通过施加热量以提高温度或从中移除热量以使聚合物的温度保持恒定的聚合方法。此外,步骤(S1)的聚合可以在-20℃至200℃、0℃至150℃、或10℃至120℃的温度范围内进行。

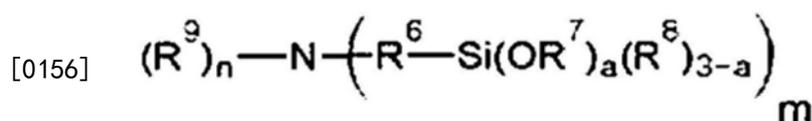
[0151] 步骤(S1)制备的活性聚合物可以指聚合物阴离子和有机金属阳离子结合的聚合物。

[0152] 根据本发明的一个实施方案,基于共轭二烯类单体和改性单体,或者共轭二烯类单体、芳族乙烯基类单体和改性单体的单体总量,步骤(S2)中改性单体的加入量可以为0.01重量%至10重量%、0.05重量%至8重量%、或者0.1重量%至5重量%。

[0153] 同时,本发明的改性共轭二烯类聚合物的制备方法包括使在步骤(S2)中被封端的活性聚合物与改性剂反应的步骤(S3)。

[0154] 所述改性剂可以是,例如,烷氧基硅烷类改性剂,具体而言,烷氧基硅烷类改性剂可以由下面的式3表示的改性剂:

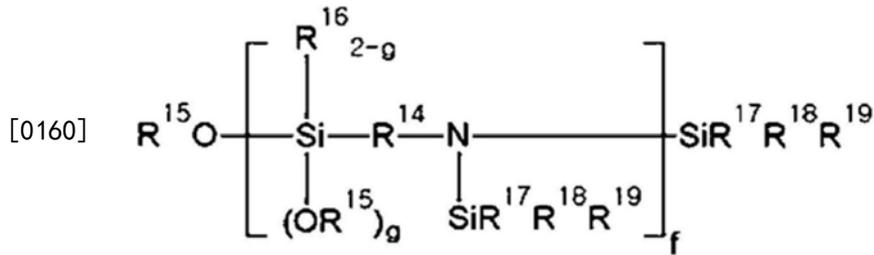
[0155] [式3]



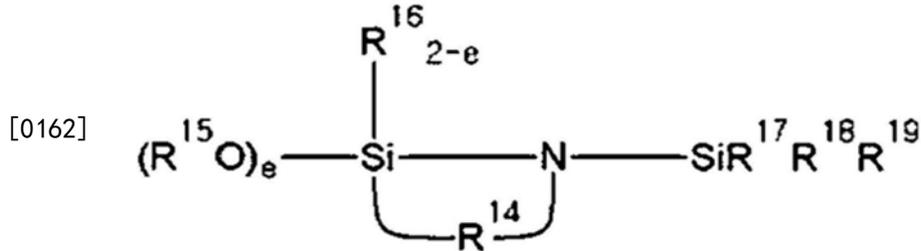
[0157] 式3的各取代基的定义与上述定义的相同。

[0158] 在另一个实施方案中,所述烷氧基硅烷类改性剂可以由下面的式4或式5表示的改性剂:

[0159] [式4]



[0161] [式5]



[0163] 式4和式5的各取代基的定义与上述定义的相同。

[0164] 根据本发明的一个实施方案,有机金属化合物与改性剂的摩尔比可以是1:0.1至1:10、或者1:0.3至1:3,在此范围内,可以以最佳性能进行改性反应,并且可以获得具有高改性率的共轭二烯类聚合物。

[0165] 步骤(S3)的反应是将衍生自改性剂的官能团引入活性聚合物的改性反应,该反应可以在0°C至90°C下进行1分钟至5小时。

[0166] 此外,根据本发明的一个实施方案,改性共轭二烯类聚合物的制备方法可以通过包括一个或多个反应器的间歇型聚合法或连续型聚合方法进行。

[0167] 根据需要,在本发明的步骤(S2)或步骤(S3)之后,改性共轭二烯类聚合物的制备方法还可以包括对溶剂和未反应的单体进行回收和干燥步骤中的一个或多个步骤。

[0168] 根据本发明,提供一种包含改性共轭二烯类聚合物的橡胶混合物。

[0169] 所述橡胶混合物可以包含10重量%以上、10重量%至100重量%、或者20重量%至90重量%的改性共轭二烯类聚合物。在此范围内,可以获得诸如拉伸强度和耐磨性的优异的机械性能以及各物理性能之间的优异平衡的效果。

[0170] 此外,除了改性共轭二烯类聚合物之外,如果必要,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重量,所述橡胶成分的含量可以为90重量%以下。具体而言,基于100重量份的改性共轭二烯类共聚物,所述其它橡胶成分的含量可以为1重量份至900重量份。

[0171] 所述橡胶成分可以是,例如,天然橡胶或合成橡胶,具体地,包括顺式-1,4-聚异戊二烯的天然橡胶(NR);通过改性或纯化常规天然橡胶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、丁基橡胶以及卤化丁基橡胶,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。

[0172] 基于100重量份的本发明的改性共轭二烯类聚合物,所述的橡胶组合物例如可以包含0.1重量份至200重量份,或者10重量份至120重量份的填料。所述填料具体地可以是例如硅类填料,特别是湿法二氧化硅(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。优选地,所述填料可以是对损坏特性的改善效果和湿地抓地特性具有最显著的兼容效果的湿法二氧化硅。另外,根据需要,所述橡胶组合物还可以包含炭黑类填料。

[0173] 在另一个实施方案中,如果使用二氧化硅作为填料,可以一起使用硅烷偶联剂来改善补强和低放热性能。硅烷偶联剂的具体实例可以包括: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-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、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-二甲基硫代氨基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两种以上的混合物。优选地,考虑到补强性能的改善效果,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。

[0174] 此外,在根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物中,使用在活性部位引入有与二氧化硅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,并且硅烷偶联剂的混合量可以比常规情况小。因此,基于100重量份的二氧化硅,硅烷偶联剂的用量可以为1重量份至20重量份,或者5重量份至15重量份,在此范围内,可以充展现出作为偶联剂的效果,并且可以防止橡胶成分的凝胶化。

[0175] 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。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。含量在上述范围内时,可以确保硫化橡胶组合物所需的弹性和强度,同时,低燃料消耗率可以是优异的。

[0176] 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各种添加剂,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。

[0177] 硫化促进剂可以使用,例如,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。

[0178] 加工油在橡胶组合物中充当软化剂,并且可以包括,例如石蜡类、环烷烃类或芳香族化合物。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,加工油的含量例如可

以为100重量份以下。在上述含量范围内,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。

[0179] 抗老化剂可以包括,例如,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。

[0180] 根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以利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进行混炼来得到。此外,在成型工艺之后,可以通过硫化工艺获得具有低放热性能和良好耐磨性的橡胶组合物。

[0181] 因此,所述橡胶组合物可以用于制造轮胎的各个构件,如轮胎胎面、胎面基部、胎壁、胎体涂层橡胶、带束涂层橡胶、胎圈填料、胎圈包布和胎圈涂层橡胶,或者用于制造多种行业中的橡胶制品,如防尘橡胶、传送带和软管。

[0182] 此外,本发明提供一种使用上述橡胶组合物制造的轮胎。

[0183] 轮胎可以包括轮胎或胎面。

[0184] 下文中,将参照实施方案更详细地说明本发明。然而,下面的实施方案仅用于说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0185] 实施例

[0186] 实施例1

[0187] 向10L的高压釜反应器中添加250g的苯乙烯,750g的1,3-丁二烯,7000g的正己烷以及0.8g的作为极性添加剂的二四氢呋喃基丙烷,将反应器内部温度升高至70°C。当反应器内部温度达到60°C时,向反应器中注入0.5g溶解了1.53重量%正丁基锂的正己烷溶液,进行伴随有加热的绝热反应。在伴随有加热的绝热反应完成大约40分钟后,注入10g的N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺(N,N,N',N'-tetramethylethene-1,1-diamine)以使聚合物的末端被N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺封端。20分钟后,注入1g的双(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺,并使反应进行30分钟。然后,使用异丙醇使聚合反应结束,并向其中加入45ml溶解了0.3重量%的丁基化羟基甲苯(BHT)的正己烷溶液作为抗氧化剂。将由此得到的聚合产物加入到用蒸气加热的热水中并搅拌以除去溶剂,随后辊压干燥以除去剩余的溶剂和水,以制备改性共轭二烯类聚合物。

[0188] 实施例2

[0189] 除了加入相同量的N,N,N',N'-四乙基乙烯-1,1-二胺代替实施例1中的N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类化合物。

[0190] 实施例3

[0191] 除了加入1.2g的双(甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺代替实施例1中的1g的双(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0192] 实施例4

[0193] 除了加入1.2g的1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷代替实施例1中的1g的双(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0194] 实施例5

[0195] 除了加入0.7g的N,N-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷代替实施例1中的1g的双(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0196] 对比实施例1

[0197] 除了加入10g的3-(2-吡咯烷酮乙基)苯乙烯和4-(2-吡咯烷酮乙基)苯乙烯的混合物代替实施例1中的N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺,且不加入双(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0198] 对比实施例2

[0199] 除了加入10g的3-(2-吡咯烷酮乙基)苯乙烯和4-(2-吡咯烷酮乙基)苯乙烯的混合物代替实施例1中的N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0200] 对比实施例3

[0201] 除了不加入实施例1中的N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0202] 对比实施例4

[0203] 除了加入N,N,N',N'-四甲基乙烷-1,1-二胺(N,N,N',N'-tetramethylethane-1,1-diamine)代替实施例1中的N,N,N',N'-四甲基乙烯-1,1-二胺以外,通过进行与实施例1相同的方法制备改性共轭二烯类聚合物。

[0204] 试验实施例1

[0205] 针对在实施例1至5和对比实施例1至4中制备的各改性或未改性的共轭二烯类聚合物,测量了重均分子量( $M_w, \times 10^3 \text{g/mol}$ )、数均分子量( $M_n, \times 10^3 \text{g/mol}$ )、分子量分布(MWD)和门尼粘度(MV)、以及偶联效率。结果显示在下表1中。

[0206] 通过凝胶渗透色谱(GPC)分析测量重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ ),并由测得的各分子量计算获得分子量分布(MWD, $M_w/M_n$ )。特别地,组合使用两个PLgel Olexis色谱柱(由Polymer Laboratories制造)和一个PLgel mixed-C色谱柱(由Polymer Laboratories制造)进行GPC,新替代的色谱柱全部是混合床型色谱柱,并使用聚苯乙烯(PS)作为计算分子量的GPC标准物质。

[0207] 利用MV-2000(Alpha Technologies Co.,Ltd.),使用大转子以 $2 \pm 0.02 \text{rpm}$ 的转子速度,在 $100^\circ\text{C}$ 下测量门尼粘度(MV,(ML1+4@ $100^\circ\text{C}$ ))。在这种情况下,将使用的试样在室温( $23 \pm 3^\circ\text{C}$ )下放置30分钟以上,收集 $27 \pm 3 \text{g}$ 的试样并放入模腔中,然后操作压板(Platen)测量4分钟。

[0208] 通过识别改性前、后的根据GPC的最大峰的分子量( $M_p$ ),偶联效率使用根据下面数学方程1的值。

[0209] [数学方程1]

$$\text{偶联效率} = \frac{\text{改性后的 } M_p}{\text{改性前的 } M_p}$$

[0211] [表1]

类别	实施例					对比实施例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Mn	32	31	29	33	33	22	24	27	26
MWD	1.71	1.72	1.73	1.68	1.65	1.50	1.78	1.69	1.72
MV	50	52	48	55	54	30	42	53	52
偶联效率	2.0	1.9	1.7	2.3	1.7	-	1.2	1.8	1.5

[0213] 试验实施例2:

[0214] 为了比较分析包含实施例1至5和对比实施例1至4制备的各改性或未改性的共轭二烯类共聚物的橡胶组合物以及由其制备的模塑制品的物理性能,分别测量拉伸性能、耐磨性和抗湿滑性,结果显示在下表3中。

[0215] 1) 橡胶样品的制备

[0216] 应用实施例1至5和对比实施例1至4中制备的各改性或未改性的共轭二烯类共聚物作为原料橡胶,根据下表2中显示的混合条件进行混合。表2中的原料表示为基于100重量份的橡胶的重量份数。

[0217] [表2]

类别	原料	量(重量份)
第一级混炼	橡胶	100
	二氧化硅	70
	偶联剂	11.2
	加工油	33.75
	锌白	3.0
	硬脂酸	2.0
	抗氧化剂	2.0
	抗老化剂	2.0
	蜡	1.0
	橡胶促进剂	1.75
第二级混炼	硫	1.5
	硫化促进剂	1.5

[0219] 特别地,橡胶试样通过第一级混炼和二级混炼而混炼。在第一级混炼中,使用装备有温度控制器的班伯里混炼机将原料橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物)、填料、有机硅烷偶联剂、加工油、锌白、硬脂酸、抗氧化剂、抗老化剂、蜡和促进剂混合并混炼。在这种情况下,混炼装置的温度控制到140℃,在140℃至160℃的排出温度下获得第一混配混合物。在二级混炼中,将第一混配混合物冷却至室温,并将第一混配混合物、硫和硫化促进剂添加到混炼装置中,在50℃或更低的温度下混合得到第二混配混合物。然后,在160℃至180℃下进行固化过程20分钟至30分钟以制备橡胶试样。

[0220] 2) 拉伸性能

[0221] 通过制备测试用的各试样并根据ASTM 412拉伸试验方法测量以300% (300%模量) 拉伸各试样时的拉伸应力来测量拉伸性能。特别地,通过使用万能试验机4204拉伸试验机(Instron Co.,Ltd.),在室温下以50cm/分钟的速率进行拉伸性能的测量。

[0222] 3) 耐磨性

[0223] 利用Akron磨损测量仪,测量了1000转且载荷为6磅的磨损量,以对比实施例3的结果值为基准,根据数学方程式2进行指数化。磨损量为分母,随着指数值增加,耐磨性得到改善。

[0224] [数学方程2]

$$\text{[0225] 磨损指数} = \left( \frac{\text{标准磨损值-测量磨损值}}{\text{标准磨损值}} \times 100 \right) + 100$$

[0226] 4) 粘弹性能

[0227] 粘弹性能如下获得:利用动态机械分析仪(TA Co.,Ltd.),以扭转模式和10Hz的频率在各个测量温度(-60℃至60℃)下改变形变来测量Tanδ并基于对比实施例3得到的值根据数学方程3和4进行指数化。如果在0℃的低温下的Tanδ指数高,意味着抗湿滑性能良好,如果在60℃的高温下的Tanδ指数高,意味着滞后损失小,低滚动阻力(燃料消耗率)优异。

[0228] [数学方程3]

$$\text{[0229] } 0^\circ\text{Ctan } \delta \text{ 指数} = \left( \frac{\text{测量值-标准值}}{\text{标准值}} \times 100 \right) + 100$$

[0230] [数学方程4]

$$\text{[0231] } 60^\circ\text{Ctan } \delta \text{ 指数} = \left( \frac{\text{标准值-测量值}}{\text{标准值}} \times 100 \right) + 100$$

[0232] [表3]

类别		实施例					对比实施例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4		
[0233]	拉伸性能	300%模量 (kgf/cm <sup>2</sup> )		132	133	128	131	129	106	114	110	107
	耐磨性	磨损指数		101	100	102	101	103	85	95	100	99
	粘弹性	Tanδ @0°C指数		102	103	101	102	102	80	102	100	94
Tanδ @60°C指数		105	105	104	106	105	85	103	100	95		

[0234] 如表3中所示,当与对比实施例1至4的改性或未改性的共轭二烯类聚合物比较时,它们不包含衍生自本发明的改性单体的重复单元,发现包含衍生自本发明的改性单体的重复单元的实施例1至5的改性共轭二烯类聚合物具有改善的拉伸性能和耐磨性,以及显著提高的粘弹性性能。

[0235] 特别地,当与不包含衍生自本发明的改性单体的重复单元的对比实施例3比较时,发现尽管使用相同的改性剂进行改性,但是包含衍生自本发明的改性单体的重复单元的实施例1和实施例2的改性共轭二烯类聚合物具有改善的拉伸性能和耐磨性,特别地,显著提高的粘弹性性能。

[0236] 此外,当与除改性单体外使用相同的条件制备的对比实施例4的改性共轭二烯类聚合物比较时,发现包含衍生自本发明的改性单体的重复单元的实施例1具有显著改善的拉伸性能、耐磨性以及粘弹性性能。

[0237] 相反,代替本发明的改性单体而注入苯乙烯类改性单体且未进行改性剂的改性反应的对比实施例1发现具有非常差的拉伸性能、耐磨性和粘弹性性能。代替本发明的改性单体而注入苯乙烯类改性单体且进行了改性剂的改性反应的对比实施例2发现具有差的拉伸性能和耐磨性。