



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103374101 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201210114260. 2

(22) 申请日 2012. 04. 18

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 吕万树 李传清 王世朝 胡保利
邵峰 卜少华 刘凤香 王丽丽

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王浩然 王凤桐

(51) Int. Cl.

C08F 236/10(2006. 01)

C08F 2/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1814630 A, 2006. 08. 09,

CN 1844169 A, 2006. 10. 11,

JP 昭 57-34104 A, 1982. 02. 24,

JP 昭 61-293212 A, 1986. 12. 24,

审查员 刘青

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种无规剂和丁苯橡胶的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种无规剂,所述无规剂含有乙二醇二甲醚、烷基磺酸盐和 / 或烷基芳基磺酸盐。本发明还提供了一种丁苯橡胶的制备方法,其中,该方法包括在惰性气氛中、在阴离子聚合条件下,在有机锂引发剂和无规剂的存在下,将苯乙烯和丁二烯在有机溶剂中进行聚合反应,得到共聚物溶液,并将共聚物溶液与终止剂接触,所述阴离子聚合条件以及无规剂的用量使得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量小于 2 重量%,所述嵌段苯乙烯链的含量为丁苯橡胶分子链上含有连续四个及四个以上苯乙烯链节的含量;所述无规剂含有四氢呋喃和本发明提供的无规剂。采用本发明的方法能够得到嵌段苯乙烯链的含量较低的丁苯橡胶。

1. 一种无规剂,其特征在于,所述无规剂含有乙二醇二甲醚、烷基磺酸盐和 / 或烷基芳基磺酸盐;以所述无规剂的总重量为基准,所述乙二醇二甲醚的含量为 10-30 重量%,所述烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总含量为 70-90 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的无规剂,其中,所述烷基磺酸盐选自 C_4-C_{20} 的烷基磺酸盐;所述烷基芳基磺酸盐的芳环数为 1-5,芳环上烷基取代基的碳原子数为 4-20。

3. 根据权利要求 2 所述的无规剂,其中,所述烷基磺酸盐选自十二烷基磺酸钠、十二烷基磺酸钾、十六烷基磺酸钠和十六烷基磺酸钾中的一种或多种;所述烷基芳基磺酸盐选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、十六烷基苯磺酸钠和十六烷基苯磺酸钾中的一种或多种。

4. 一种丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,该方法包括在惰性气氛中、在阴离子聚合条件下,在有机锂引发剂和无规剂的存在下,将苯乙烯和丁二烯在有机溶剂中进行聚合反应,得到共聚物溶液,并将共聚物溶液与终止剂接触,所述阴离子聚合条件以及无规剂的用量使得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量小于 2 重量%,所述嵌段苯乙烯链的含量为丁苯橡胶分子链上含有连续四个及四个以上苯乙烯链节的含量;所述无规剂含有四氢呋喃和权利要求 1-3 中任意一项所述的无规剂。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,以 100 克所述苯乙烯和丁二烯的总用量为基准,所述有机锂引发剂的用量为 0.3-2.5mmol;以所述苯乙烯和丁二烯的总含量为基准,所述苯乙烯的含量为 15-50 重量%,所述丁二烯的含量为 50-85 重量%。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述四氢呋喃的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比为 10-40 : 1;以烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总用量计,权利要求 1-3 中所述的无规剂的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比为 0.04-0.6 : 1。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,以烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总用量计,权利要求 1-3 中所述的无规剂的用量与四氢呋喃的用量的摩尔比为 1×10^{-3} - 40×10^{-3} :1。

8. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述终止剂的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比为 0.1-1 : 1;所述终止剂选自水、甲醇、乙醇和异丙醇中的一种或多种。

9. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述阴离子聚合条件包括聚合反应的温度为 0-130°C,聚合反应的压力为 0.1-1.5MPa,聚合反应的时间为 8-25 分钟。

10. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,该方法还包括将聚合反应产物与终止剂接触之前,先将聚合反应产物与偶联剂接触;所述偶联剂的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比为 0.1-2 : 1;所述偶联剂选自二乙烯苯基、四乙烯基硅烷、四氯甲烷、四氯化硅、四氯化锡和对苯二甲酸二甲酯中的一种或多种。

一种无规剂和丁苯橡胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无规剂和丁苯橡胶的制备方法。

背景技术

[0002] 自从发现活性阴离子聚合反应后,各种类型的结构调节剂应运而生,但四氢呋喃(THF)至今仍是工业上较为常用的结构调节剂。采用 THF 制备乙烯基结构含量为 15-50 重量%的溶聚丁苯,产品的乙烯基结构可以达到控制要求,但由于 THF 的调节能力不强,对苯乙烯序列分布的调节能力有限,产品苯乙烯嵌段含量较高。

[0003] 作为通用橡胶的丁苯共聚物,其丁二烯单元与苯乙烯单元在大分子链中的分布必须是无规的。当溶聚丁苯橡胶分子链中含有少量嵌段苯乙烯时,可使柔性丁二烯分子链末端与嵌段苯乙烯链之间产生范德华力,从而提高拉伸强度。而大量嵌段苯乙烯链的存在将严重损害橡胶的弹性、强度和耐磨性,且生热会增加、滚动阻力会增大。工业上溶聚丁苯中嵌段苯乙烯链的含量一般控制在 2 重量%以下。

[0004] 为了得到无规溶聚丁苯,在制备过程中通常需要添加无规剂,使苯乙烯单体在丁苯共聚中的相对活性增加,从而改变苯乙烯单体的竞聚率,使其在反应初期即能与丁二烯进行共聚反应。

[0005] US3294768A 公开了一种采用烷氧基碱金属化合物为无规剂,对丁苯共聚进行微观结构的调节,使丁苯橡胶中的无规结构大大提高的方法;所述烷氧基碱金属化合物选自叔丁氧锂、叔丁氧钠、叔丁氧钾、叔丁氧基钾(t-BuOK)、叔丁氧铷和叔丁氧铯中的一种或几种。其中,以叔丁氧基钾(t-BuOK)的调节效果最佳,但 t-BuOK 不溶于脂肪烃溶剂,因此,必须以固体形式加入到反应体系中,不利于实现大规模的工业生产。

[0006] US6372863B2 公开了一种无规丁苯共聚物的制备方法,该方法采取补加单体的方式,实现对苯乙烯微嵌段的控制。但对于间歇聚合过程而言,由于聚合速率较快,各釜聚合过程存在差异,单体补加时间不易准确把握、实施难度较大。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服采用现有的方法得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链含量过高的缺陷,而提供一种能够得到嵌段苯乙烯链含量较低的丁苯橡胶的无规剂,以及一种丁苯橡胶的制备方法。

[0008] 本发明提供了一种无规剂,其中,所述无规剂含有乙二醇二甲醚、烷基磺酸盐和/或烷基芳基磺酸盐。

[0009] 本发明还提供了一种丁苯橡胶的制备方法,其中,该方法包括在惰性气氛中、在阴离子聚合条件下,在有机锂引发剂和无规剂的存在下,将苯乙烯和丁二烯在有机溶剂中进行聚合反应,得到共聚物溶液,并将共聚物溶液与终止剂接触,所述阴离子聚合条件以及无规剂的用量使得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量小于 2 重量%,所述嵌段苯乙烯链的含量为丁苯橡胶分子链上含有连续四个及四个以上苯乙烯链节的含量;所述无规剂含有四

氢呋喃和本发明提供的无规剂。

[0010] 本发明的发明人意外发现,当结合使用所述乙二醇二甲醚、烷基磺酸盐和 / 或烷基芳基磺酸盐时,在保证由上述组分得到的无规剂具有较好溶解性能的同时,还能够有效控制得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量,从而得到无规丁苯橡胶,实现了本发明的目的。

[0011] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0012] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0013] 根据本发明,所述无规剂含有乙二醇二甲醚、烷基磺酸盐和 / 或烷基芳基磺酸盐。

[0014] 根据本发明,尽管只要含有上述组分的无规剂便能够有效控制丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量,但是,为了使这三种组分协同配合得更好,优选情况下,以所述无规剂的总重量为基准,所述乙二醇二甲醚的含量为 10-30 重量%,所述烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总含量为 70-90 重量%。需要说明的是,当所述无规剂中同时含有烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐,所述烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总含量指的是烷基磺酸盐的含量和烷基芳基磺酸盐的含量之和;当所述无规剂中仅含有烷基磺酸盐或烷基芳基磺酸盐,所述烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总含量指的是烷基磺酸盐的含量或烷基芳基磺酸盐的含量。

[0015] 根据本发明,所述烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐可以为现有的各种烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐,优选情况下,所述烷基磺酸盐选自 C_4-C_{20} 的烷基磺酸盐;所述烷基芳基磺酸盐选自芳环数为 1-5,芳环上烷基取代基的碳原子数为 4-20 的烷基芳基磺酸盐。具体地,所述烷基磺酸盐优选选自十二烷基磺酸钠、十二烷基磺酸钾、十六烷基磺酸钠和十六烷基磺酸钾中的一种或多种;所述烷基芳基磺酸盐优选选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、十六烷基苯磺酸钠和十六烷基苯磺酸钾中的一种或多种。

[0016] 根据本发明,所述丁苯橡胶的制备方法包括在惰性气氛中、在阴离子聚合条件下,在有机锂引发剂和无规剂的存在下,将苯乙烯和丁二烯在有机溶剂中进行聚合反应,得到共聚物溶液,并将共聚物溶液与终止剂接触,所述阴离子聚合条件以及无规剂的用量使得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量小于 2 重量%,所述嵌段苯乙烯链的含量为丁苯橡胶分子链上含有连续四个及四个以上苯乙烯链节的含量;所述无规剂含有四氢呋喃和本发明提供的上述无规剂。

[0017] 本发明提供的所述无规剂的使用方式为本领域技术人员公知,例如,可以直接将所述无规剂加入到聚合反应体系中,但为了使本发明提供的上述无规剂在聚合体系中分散得更为均匀、从而对嵌段苯乙烯链的含量进行更为有效地控制,优选情况下,所述无规剂是以其溶液的形式使用的,即,先将本发明提供的无规剂溶解在有机溶剂中,再将含有该无规剂的溶液与上述各反应物质进行混合并聚合。

[0018] 本发明对所述无规剂的用量没有特别限制,只要能够使得到的聚合反应产物中丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量小于 2 重量%即可,例如,所述四氢呋喃的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比可以为 10-40 : 1;以烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总用量计,本发明提供的无规剂的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比可以为 0.04-0.6 : 1。本发明的发

明人发现,当以烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的总用量计,本发明提供的无规剂的用量与四氢呋喃的用量的摩尔比优选为 1×10^{-3} - 40×10^{-3} :1时,能够更为有效地控制嵌段苯乙烯链的含量,得到性能非常优异的无规丁苯橡胶。

[0019] 根据本发明,所述有机锂引发剂可以为本领域技术人员公知的各种能够引发阴离子聚合的有机锂引发剂,例如,所述有机锂引发剂可以是分子式为RLi的有机锂引发剂,其中,R为直链或支链的烷基、环烷基或芳基;具体地,所述有机锂引发剂可以选自乙基锂、丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、戊基锂、己基锂、环己基锂、苯基锂、甲基苯基锂和萘基锂中的一种或多种,优选为正丁基锂和/或仲丁基锂。

[0020] 本发明对所述有机锂引发剂的含量没有特别限制,可以根据实际需要选择适当的加入量。本领域技术人员应该容易理解的是,当需要制备分子量较大的丁苯橡胶时,可以减少有机锂引发剂的用量,此时聚合速率也会相应减小;当需要制备分子量较小的丁苯橡胶时,可以增大有机锂引发剂的用量,此时聚合速率也会相应增大。因此,综合考虑聚合速率以及得到的丁苯橡胶的分子量大小,优选情况下,以100克所述苯乙烯和丁二烯的总用量为基准,所述有机锂引发剂的用量为0.3-2.5mmol。

[0021] 根据本发明,所述苯乙烯和丁二烯的含量可以在较大的范围内进行选择 and 变动,例如,以所述苯乙烯和丁二烯的总含量为基准,所述苯乙烯的用量可以为15-50重量%,所述丁二烯的用量可以为50-85重量%;优选地,以所述苯乙烯和丁二烯的总含量为基准,所述苯乙烯的用量为25-45重量%,所述丁二烯的用量为55-75重量%。

[0022] 通常来说,阴离子聚合反应体系没有明显的终止反应和转移反应,当消耗完全部单体后,活性中心依然存在。因此,在聚合反应完成后,应将得到的共聚物溶液与终止剂接触以使活性中心失活。所述终止剂的用量可以根据所加入的有机锂引发剂来进行选择,通常来说,所述终止剂的用量与有机锂引发剂的用量的摩尔比可以为0.1-1:1。所述终止剂可以为现有的各种能够使阴离子活性中心失活的终止剂,例如可以选自水、甲醇、乙醇和异丙醇中的一种或多种,优选为异丙醇。

[0023] 根据本发明,所述聚合反应可以以连续方式进行,也可以以间歇方式进行,并无特别地限制。所述聚合反应的条件包括聚合反应的温度、压力和时间,其中,所述聚合反应的条件只要能够使得到的丁苯橡胶中嵌段苯乙烯链的含量小于2重量%即可,例如,所述聚合反应的温度可以为0-130℃,聚合反应的压力可以为0.1-1.5MPa,聚合反应的时间可以为8-25分钟;优选地,所述聚合反应的温度为40-120℃,聚合反应的压力为0.1-1MPa,聚合反应的时间为8-20分钟。本发明所述的压力均为表压。

[0024] 通常来说,在进行阴离子聚合反应时,阴离子引发剂直接把电子转移给单体,所有活性中心是同步增长的,因此,得到的聚合产物的分子量分布较窄、加工性能较差。为了扩大所述聚合物的分子量分布,优选情况下,所述丁苯橡胶的制备方法还包括将聚合反应产物与终止剂接触之前,先将聚合反应产物与偶联剂接触。所述偶联剂与有机锂引发剂的摩尔比可以为0.1-2:1。所述偶联剂为本领域技术人员所公知,例如可以选自二乙烯苯基、四乙烯基硅烷、四氯甲烷、四氯化硅、四氯化锡和对苯二甲酸二甲酯中的一种或多种。

[0025] 根据本发明,所述有机溶剂可以为现有的各种不与反应物和生成物发生作用的有机溶剂,例如,所述有机溶剂可以选自有机烃溶剂,优选为 C_3 - C_{12} 的有机烃溶剂;具体地,所述有机溶剂可以选自丙烷、丁烷、戊烷、正己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己

烷、环庚烷、环辛烷和抽余油中的一种或多种。所述抽余油是指在石油炼制过程中,富含芳烃的催化重整汽油经萃取芳烃后剩余的馏分油,其主要成分为 C_6 - C_8 的烷烃及环烷烃。优选地,所述有机溶剂选自戊烷、正己烷、环己烷和抽余油中的一种或多种;更优选地,所述有机溶剂为正己烷和环己烷的混合溶剂,其中,以所述正己烷和环己烷的总重量为基准,所述正己烷的含量可以为5-30重量%。所述有机溶剂的用量为阴离子聚合反应的常规用量,一般地,所述有机溶剂的用量使苯乙烯和丁二烯的浓度为10-20重量%即可。

[0026] 根据本发明,空气中的水蒸气能够终止阴离子聚合反应,因此,为了更有利于聚合反应的进行,所述聚合反应应优选在惰性气氛中进行。所述惰性气氛指不与反应物和生产物发生化学反应的任意一种气体或气体混合物,如氮气和元素周期表零族气体中的一种或几种。保持惰性气氛的方法可以为向反应体系中通入上述不与反应物和生成物发生化学反应的任意一种气体或气体混合物。

[0027] 本发明所述的丁苯橡胶的制备方法还包括在将共聚物溶液与终止剂接触后,将有机溶剂脱除。脱除所述有机溶剂的方法为本领域技术人员公知,在此不再一一赘述。为了得到耐老化性能更为优异的丁苯橡胶,优选地,所述丁苯橡胶的制备方法还包括将共聚物溶液与终止剂接触后、脱除有机溶剂前,将所述共聚物溶液与防老剂接触。所述防老剂的用量通常可以为丁苯橡胶含量的0.1-2重量%。所述防老剂可以为现有的各种能够作为丁苯橡胶添加剂的防老剂,例如,所述防老剂可以为酚类和/或胺类防老剂,优选选自2,6-二叔丁基对甲酚(简称防老剂264)、叔丁基邻苯二酚和2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(简称防老剂2246)中的一种或多种。

[0028] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0029] 实施例和对比例中所述丁苯橡胶的分子量、分子量分布以及偶联效率采用购自日本岛津公司的型号为LC-10A的凝胶渗透色谱仪进行测定,测定温度为常温(25℃),流动相溶剂为THF;乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量采用购自瑞士Bruker公司的型号为AVANCE DRX 400MHz的核磁共振波谱仪进行测定,测定温度为常温(25℃),液池法,溶剂为二硫化碳(CS_2)。

[0030] 实施例1

[0031] 该实施例用于说明本发明提供的丁苯橡胶的制备方法。

[0032] (1) 含有本发明提供的无规剂的溶液的制备:

[0033] 在室温(25℃)下,将4.8g乙二醇二甲醚、11.2g十二烷基苯磺酸钠和380g抽余油(沸程为60-90℃的铂重整抽余油)混合均匀,得到含有本发明提供的无规剂的溶液。

[0034] (2) 丁苯橡胶的制备:

[0035] 在5升的聚合釜中进行,在高纯氮气保护下,依次向釜中加入2654g抽余油(沸程为60-90℃的铂重整抽余油)、162g苯乙烯、8.7g四氢呋喃和3.7g由步骤(1)得到的含有本发明提供的无规剂的溶液。所述聚合釜经高纯氮气置换除氧后,往聚合釜中加入200g丁二烯和0.19g(3mmol)正丁基锂,在温度为40℃、压力为0.3MPa下聚合20分钟,转化率达到100%。聚合反应完成后,将聚合产物与0.13g四氯化锡接触,继续进行偶联反应。偶联反应完成后,再将产物依次与0.02g终止剂异丙醇和2.5g防老剂2,6-二叔丁基对甲酚接触,并将所得胶液用蒸汽凝聚脱除有机溶剂。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表1。

[0036] 对比例 1

[0037] 该对比例用于说明丁苯橡胶的参比制备方法。

[0038] 按照实施例 1 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在制备过程中不加入含有本发明提供的无规剂的溶液。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0039] 实施例 2

[0040] 该实施例用于说明本发明提供的丁苯橡胶的制备方法。

[0041] (1) 含有本发明提供的无规剂的溶液的制备:

[0042] 在室温(25℃)下,将 0.7g 乙二醇二甲醚、6.3g 十二烷基磺酸钠以及 600g 环己烷和正己烷的混合物(环己烷和正己烷的重量比为 82 : 18)混合均匀,得到含有本发明提供的无规剂的溶液。

[0043] (2) 丁苯橡胶的制备:

[0044] 在 5 升的聚合釜中进行,在高纯氮气保护下,依次向釜中加入 2654g 环己烷和正己烷的混合物(环己烷和正己烷的重量比为 82 : 18)、90g 苯乙烯、2.2g 四氢呋喃和 30.3g 由步骤(1)得到的含有本发明提供的含有无规剂的溶液。所述聚合釜经高纯氮气置换除氧后,往聚合釜中加入 272g 丁二烯和 0.19g(3mmol) 正丁基锂,在温度为 120℃、压力为 1MPa 下聚合 8 分钟,转化率达到 100%。聚合反应完成后,将聚合产物与 0.5g 四氯化硅接触,继续进行偶联反应。偶联反应完成后,再将产物依次与 0.1g 终止剂甲醇和 2.5g 防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚接触,并将所得胶液用蒸汽凝聚脱除有机溶剂。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0045] 对比例 2

[0046] 该对比例用于说明丁苯橡胶的参比制备方法。

[0047] 按照实施例 2 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在制备过程中不加入含有本发明提供的无规剂的溶液。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0048] 实施例 3

[0049] 该实施例用于说明本发明提供的丁苯橡胶的制备方法。

[0050] (1) 含有本发明提供的无规剂的溶液的制备:

[0051] 在室温(25℃)下,将 2g 乙二醇二甲醚、12g 十二烷基苯磺酸钠以及 680g 环己烷和正己烷的混合物(环己烷和正己烷的重量比为 82 : 18)混合均匀,得到含有本发明提供的无规剂的溶液。

[0052] (2) 丁苯橡胶的制备:

[0053] 在 5 升的聚合釜中进行,在高纯氮气保护下,依次向釜中加入 2654g 环己烷和正己烷的混合物(环己烷和正己烷的重量比为 82 : 18)、130g 苯乙烯、5.5g 四氢呋喃和 35g 由步骤(1)得到的含有本发明提供的无规剂的溶液。所述聚合釜经高纯氮气置换除氧后,往聚合釜中加入 232g 丁二烯和 0.19g(3mmol) 正丁基锂,在温度为 80℃、压力为 0.5MPa 下聚合 15 分钟,转化率达到 100%。聚合反应完成后,将聚合产物与 0.9g 四氯甲烷接触,继续进行偶联反应。偶联反应完成后,再将产物依次与 0.07g 终止剂乙醇和 2.5g 防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚接触,并将所得胶液用蒸汽凝聚脱除有机溶剂。聚合产物的分子量和分子量

分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0054] 对比例 3

[0055] 该对比例用于说明丁苯橡胶的参比制备方法。

[0056] 按照实施例 3 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在制备过程中不加入含有本发明提供的无规剂的溶液。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0057] 实施例 4

[0058] 该实施例用于说明本发明提供的丁苯橡胶的制备方法。

[0059] (1) 含有本发明提供的无规剂的溶液的制备:

[0060] 在室温(25℃)下,将 2.8g 乙二醇二甲醚、11.2g 十二烷基苯磺酸钠和 380g 抽余油(沸程为 60-90℃的铂重整抽余油)混合均匀,得到含有本发明提供的无规剂的溶液。

[0061] (2) 丁苯橡胶的制备:

[0062] 在 5 升的聚合釜中进行,在高纯氮气保护下,依次向釜中加入 2654g 抽余油(沸程为 60-90℃的铂重整抽余油)、72g 苯乙烯、9.9g 四氢呋喃和 1.8g 由步骤(1)得到的含有本发明提供的无规剂的溶液。所述聚合釜经高纯氮气置换除氧后,往聚合釜中加入 290g 丁二烯和 0.19g(3mmol)正丁基锂,在温度为 30℃、压力为 1.5MPa 下聚合 25 分钟,转化率达到 100%。聚合反应完成后,将聚合产物与 0.13g 四氯化锡接触,继续进行偶联反应。偶联反应完成后,再将产物依次与 0.12g 终止剂异丙醇和 2.5g 防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚接触,并将所得胶液用蒸汽凝聚脱除有机溶剂。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0063] 对比例 4

[0064] 该对比例用于说明丁苯橡胶的参比制备方法。

[0065] 按照实施例 4 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在制备过程中不加入含有本发明提供的无规剂的溶液。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0066] 实施例 5

[0067] 该实施例用于说明本发明提供的丁苯橡胶的制备方法。

[0068] 按照实施例 1 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,所述含有本发明提供的无规剂的溶液的加入量为 0.57g。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0069] 对比例 5

[0070] 该对比例用于说明丁苯橡胶的参比制备方法。

[0071] 按照实施例 5 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在制备过程中不加入含有本发明提供的无规剂的溶液。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0072] 实施例 6

[0073] 该实施例用于说明本发明提供的丁苯橡胶的制备方法。

[0074] 按照实施例 1 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在聚合反应完成后不加入偶联剂进行偶联反应。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的

含量如表 1。

[0075] 对比例 6

[0076] 该对比例用于说明丁苯橡胶的参比制备方法。

[0077] 按照实施例 6 的方法制备丁苯橡胶,不同的是,在制备过程中不加入含有本发明提供的无规剂的溶液。聚合产物的分子量和分子量分布、偶联效率、乙烯基结构及嵌段苯乙烯链的含量如表 1。

[0078] 表 1 聚合产物的分子参数与结构

[0079]

序号	Mn(万)	CE%	Mw/Mn	Bv%	Macro-St-block(%)
实施例 1	12.0	74.7	1.465	32.4	1.3
对比例 1	12.1	74.5	1.428	33.3	4.3
实施例 2	11.9	76.1	1.423	15.2	1.1
对比例 2	12.0	76.2	1.478	15.7	5.3
实施例 3	12.5	74.3	1.416	27.5	1.2
对比例 3	12.6	75.4	1.469	27.5	3.8
实施例 4	12.7	75.7	1.428	36.3	0.8
对比例 4	12.0	77.3	1.446	36.1	4.1
实施例 5	12.5	75.7	1.428	31.3	1.9
对比例 5	12.3	77.3	1.446	32.4	5.1
实施例 6	12.1	0.0	1.04	30.4	1.9
对比例 6	12.6	0.0	1.04	31.2	4.5

[0080] 注:Mn 为数均分子量;Mw 为重均分子量;CE%为偶联效率;Mw/Mn 为分子量分布;Bv%为丁苯橡胶中 1,2-丁二烯结构单元的含量;Macro-St-block(%)为丁苯橡胶分子链上含有连续四个及四个以上苯乙烯链节的含量。

[0081] 从表 1 的结果可以看出,采用本发明提供的方法能够得到嵌段苯乙烯链含量较低的丁苯橡胶。