

丁基橡胶及制备方法以及橡胶制品和组合物及应用以及车用轮胎气密层、内胎和硫化胶囊

技术领域

本发明涉及一种丁基橡胶及其制备方法和应用以及一种卤代丁基橡胶及其应用,本发明还涉及基于
5 所述丁基橡胶和/或卤代丁基橡胶的组合物和橡胶制品,本发明进一步涉及由所述丁基橡胶和/或卤代丁基橡胶形成的车用轮胎气密层、轮胎内胎和硫化胶囊。

背景技术

丁基橡胶作为商品问世距今已有六十多年的历史,由于其具有优异的气密性、阻尼性、耐热老化性、
10 耐臭氧和耐气候性等特性,因而成为最重要的合成橡胶品种之一。由于各生产厂商生产丁基橡胶所采用的工艺条件不同,因此商品化的丁基橡胶产品的质量也各有差异,尤其是加工应用性能,不同生产厂商的产品差异比较明显。

长期以来,研究人员一直致力于改善丁基橡胶的加工应用性能。研究结果表明,丁基橡胶的加工应用性能实际上与分子量和分子量分布有很重要的关系。在生产丁基橡胶时,除了要保证足够的重均分子
15 量,还需要保持一个合适的高低分子量部分的平衡,高分子量部分用以获得足够的生胶强度,而低分子量部分则可以保证一定的应力松弛速率。

关于改善丁基橡胶加工性能的方法,主要体现在改善丁基橡胶的分子量和分子量分布上。

US3780002 提出采用元素周期表中第 II 族或第 III 族的金属卤化物与元素周期表中第 IV 族金属的四卤化物组成复合引发剂,如将 AlCl_3 与 TiCl_4 复合使用,或将 AlCl_3 与 SnCl_4 复合使用,使其中每一种
20 引发剂都可以独立地引发阳离子聚合,在常规的丁基橡胶聚合条件下合成得到分子量分布指数 M_w/M_n 在 5.0 以上的丁基橡胶。

US5194538 公开了采用官能团数不同的引发剂进行复合使用,即在传统丁基橡胶 $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 引发体系中再另外加入一种含有 2-4 个羟基的化合物,结果得到呈现双峰分子量分布的丁基聚合物。

US20030166809 提出在二烷基氯化铝与单烷基二氯化铝的混合体系中加入少量活化剂铝氧烷对引发体系进行活化改性,通过改变铝氧烷的用量可以得到具有不同分子量分布的丁基橡胶。
25

CN1966537A 公开了在以 $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 为引发体系的淤浆聚合体系中加入一些添加剂,如醇类、酚类、胺类或吡啶类、酰胺类、羧酸酯类或酮类等化合物,与 AlCl_3 进行陈化反应后形成复合引发剂体系,通过调节该添加剂与 AlCl_3 的用量比例,可以在一定范围内调节丁基橡胶的分子量及分子量分布。

丁基橡胶广泛应用于制造车用轮胎的内胎、气密层和硫化胶囊等。不同的应用场合对丁基橡胶的性能要求也不同。对于内胎用丁基橡胶,在具有良好的气密性的同时,还应当具有良好的耐热性、弹性和较小的永久变形。气密层的主要功能是防止气体泄漏,因此气密层胶料需要具有良好的气密性,较低的气体透过系数。硫化胶囊用于车用轮胎外胎硫化时将硫化介质与胎胚内表面隔离开,同时传递热量和压力于胎胚内表面上,硫化胶囊质量的优劣关系到外胎质量和轮胎的生产成本,其中,评价硫化胶囊质量
30 优劣的主要指标是硫化胶囊的使用寿命,即安全地保证外胎质量的使用次数,每硫化一个周期(即,每

硫化一条轮胎)为使用一次。目前,针对内胎、气密层和硫化胶囊有不同商品牌号的丁基橡胶。

尽管在改善丁基橡胶的加工性能方面取得了一定的进展,针对丁基橡胶的不同应用场合也开发了相应商品牌号的丁基橡胶,但是仍然需要开发新型丁基橡胶,以获得更为优异的加工性能和更全面的应用性能。

5

发明内容

本发明的目的在于提供一种丁基橡胶,该丁基橡胶不仅具有改进的加工性能,而且制品具有更为优异的尺寸稳定性和更全面的应用性能。

根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种丁基橡胶,该丁基橡胶含有衍生自异丁烯的结构单元、
10 衍生自共轭二烯烃的结构单元、以及可选的衍生自芳基烯烃的结构单元,至少部分共轭二烯烃为异戊二烯,所述芳基烯烃选自式 I 所示的化合物,



式 I 中, R_1 为 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基;

该丁基橡胶中,部分衍生自共轭二烯烃的结构单元作为接枝位点使得该丁基橡胶的部分分子链为接
15 枝链,该丁基橡胶的剩余部分分子链为线形链;

该丁基橡胶的峰位分子量为 90 万至 260 万, $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的丁基橡胶含量为 30-80 重量%。

根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种丁基橡胶的制备方法,该方法包括在阳离子聚合条件下,在至少一种路易斯酸和至少一种能够提供质子的化合物的存在下,将异丁烯和异戊二烯在至少一种
稀释剂中与至少一种接枝剂接触,所述接枝剂的量为异丁烯的 0.01-3 重量%,

20 所述路易斯酸选自式 II 所示的化合物,



式 II 中, n 个 R^2 相同或不同,各自为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的烷基; $3-n$ 个 X^1 相同或不同,各自为卤素基团中的一种; n 为 1、2 或 3;

所述能够提供质子的化合物选自质子酸。

25 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的丁基橡胶。

根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种卤代丁基橡胶,该卤代丁基橡胶含有橡胶基体以及与橡胶基体键合的卤素元素,其中,所述橡胶基体为本发明第一个方面或者第三个方面所述的丁基橡胶。

根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种组合物,该组合物含有丁基橡胶和/或卤代丁基橡胶、硫化剂以及可选的至少一种添加剂,所述添加剂选自硫化促进剂和炭黑,所述丁基橡胶为本发明第一个
30 方面或者第三个方面所述的丁基橡胶,所述卤代丁基橡胶为本发明第四个方面所述的卤代丁基橡胶。

根据本发明的第六个方面,本发明提供了一种橡胶制品,该橡胶制品是将本发明第五个方面所述的组合物进行硫化而形成的。

根据本发明的第七个方面,本发明提供了本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、第四个

方面所述的卤代丁基橡胶、第五个方面所述的组合物、或者第六个方面所述的橡胶制品在制备车用轮胎气密层、车用轮胎内胎以及硫化胶囊中的应用。

根据本发明的第八个方面，本发明提供了一种车用轮胎气密层，该车用轮胎气密层由本发明第四个方面所述的卤代丁基橡胶、第五个方面所述的组合物、或者第六个方面所述的橡胶制品形成。

5 根据本发明的第九个方面，本发明提供了一种车用轮胎内胎，该车用轮胎内胎由本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、第四个方面所述的卤代丁基橡胶、第五个方面所述的组合物、或者第六个方面所述的橡胶制品形成。

根据本发明的第十个方面，本发明提供了一种硫化胶囊，该硫化胶囊由本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、第五个方面所述的组合物、或者第六个方面所述的橡胶制品形成。

10 与现有的丁基橡胶相比，根据本发明的丁基橡胶具有如下优点：

(1) 与商品化的丁基橡胶相比，根据本发明的丁基橡胶具有更好的加工混炼性能，能有效地降低加工混炼过程中的能耗，使填充剂分散更均匀；

(2) 根据本发明的丁基橡胶具有更低的剪切粘度和挤出胀大比，能获得更好的加工流动性和更高的制品尺寸稳定性，更适用于注射成型工艺，制备的制品具有更为优异的尺寸稳定性；

15 (3) 根据本发明的丁基橡胶具有更良好的综合力学性能，特别是具有更高的撕裂强度。

(4) 根据本发明的丁基橡胶具有良好的气密性。

根据本发明的丁基橡胶具有全面的应用性能，适于制作车用轮胎气密层、车用轮胎内胎和硫化胶囊，特别是适于制作硫化胶囊。

20 附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。

图 1 是实施例 2 制备的丁基橡胶的凝胶渗透色谱图。

图 2 是实施例 4 制备的丁基橡胶的凝胶渗透色谱图。

25 图 3 是实施例 6 制备的丁基橡胶的凝胶渗透色谱图。

图 4 是由实施例 2 和 6 以及对比例 1-2 的丁基橡胶制备的混炼胶在 100℃时的挤出胀大比与剪切速率的关系图。

图 5 是实施例 15 和 16 以及对比例 5 制备的丁基橡胶在 100℃时的挤出胀大比与剪切速率的关系图。

30 具体实施方式

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。

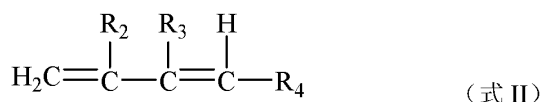
在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值

之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。本发明中，“至少一种”是指一种或两种以上。本发明中，“可选的”表示“含或不含”、“包括或不包括”。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种丁基橡胶，该丁基橡胶含有衍生自异丁烯的结构单元、
5 衍生自共轭二烯烃的结构单元、以及可选的衍生自芳基烯烃的结构单元，至少部分共轭二烯烃为异戊二烯。

本发明中，“衍生自异丁烯的结构单元”是指该结构单元由异丁烯形成，且该结构单元与异丁烯相比，除电子结构有所改变外，原子种类以及各原子的个数均相同；“衍生自共轭二烯烃的结构单元”是指该结构单元由共轭二烯烃形成，且该结构单元与共轭二烯烃相比，除电子结构有所改变外，原子种类以及
10 及各原子的个数均相同；“衍生自芳基烯烃的结构单元”是指该结构单元由芳基烯烃形成，且该结构单元与芳基烯烃相比，除电子结构有所改变外，原子种类以及各原子的个数均相同。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，所述共轭二烯烃是指分子结构中含有共轭双键的化合物。优选地，所述共轭二烯烃选自式 II 所示的化合物，



15 式 II 中， R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，各自选自氢和 C_1 - C_5 的直链或支链烷基。

所述共轭二烯烃的具体实例可以包括但不限于丁二烯和/或异戊二烯。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，所述芳基烯烃是指烯烃中的至少一个氢原子被芳基取代形成的物质。具体地，所述芳基烯烃可以为式 I 所示的化合物：



20 式 I 中， R_1 为 C_6 - C_{20} 的芳基，具体可以选自苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基、邻叔丁基苯基、间叔丁基苯基、对叔丁基苯基、对十二烷基苯基、2,4-二正丁基苯基、对正丙基苯基和 2,4-二乙基苯基。

所述芳基烯烃的具体实例可以包括但不限于苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、3,5-二正丁基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯和 4-十二烷基苯乙烯中的
25 一种或两种以上。

优选地，所述芳基烯烃为苯乙烯。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，含有衍生自共轭二烯烃的结构单元，且至少部分共轭二烯烃为异戊二烯。该结构单元为含有碳碳双键的结构单元，可以通过该结构单元中的碳碳双键对丁基橡胶进行改性，从而改善该丁基橡胶的性能和/或赋予该丁基橡胶以新的性能。例如，可以利用该碳碳双键在
30 丁基橡胶中引入卤素原子，形成卤代丁基橡胶。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量可以根据该丁基橡胶

的具体使用场合进行选择。在一种实施方式中，该丁基橡胶中，衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量可以为 0.5-2.5 摩尔%，例如：0.5 摩尔%、0.6 摩尔%、0.7 摩尔%、0.8 摩尔%、0.9 摩尔%、1.0 摩尔%、1.1 摩尔%、1.2 摩尔%、1.3 摩尔%、1.4 摩尔%、1.5 摩尔%、1.6 摩尔%、1.7 摩尔%、1.8 摩尔%、1.9 摩尔%、2.0 摩尔%、2.1 摩尔%、2.2 摩尔%、2.3 摩尔%、2.4 摩尔%、或者 2.5 摩尔%。优选地，该丁基橡胶中，
5 衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量为 0.8-2 摩尔%。更优选地，该丁基橡胶中，衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量为 1-1.8 摩尔%。在该实施方式中，衍生自共轭二烯烃的结构单元可以为衍生自异戊二烯烃的结构单元，也可以为衍生自异戊二烯的结构单元与衍生自除异戊二烯之外的其它共轭二烯烃（如丁二烯）的结构单元的组合。一般地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶中，衍生自异戊二烯的结构单元的含量可以为 0.5-2.5 摩尔%，例如：0.5 摩尔%、0.6 摩尔%、0.7 摩尔%、0.8 摩尔%、0.9 摩尔%、1
10 摩尔%、1.1 摩尔%、1.2 摩尔%、1.3 摩尔%、1.4 摩尔%、1.5 摩尔%、1.6 摩尔%、1.7 摩尔%、1.8 摩尔%、1.9 摩尔%、2 摩尔%、2.1 摩尔%、2.2 摩尔%、2.3 摩尔%、2.4 摩尔%、或者 2.5 摩尔%。优选地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶中，衍生自异戊二烯的结构单元的含量为 0.8-2 摩尔%。更优选地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶中，衍生自异戊二烯的结构单元的含量为 1-1.8 摩尔%。根据该实施方式的丁基橡胶特别适用于制备车用轮胎内胎和/或硫化胶囊。本发明中，丁基橡胶中衍生自共轭二烯烃
15 的结构单元的含量以及衍生自异戊二烯的结构单元的含量采用核磁共振氢谱测定。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，可以含有衍生自芳基烯烃的结构单元，也可以不含有衍生自芳基烯烃的结构单元。在一种优选的实施方式中，所述丁基橡胶含有衍生自芳基烯烃的结构单元。在该优选的实施方式中，以丁基橡胶的总量为基准，衍生自芳基烯烃的结构单元的含量可以为 0.01-3 摩尔%，例如：0.01 摩尔%、0.02 摩尔%、0.03 摩尔%、0.04 摩尔%、0.05 摩尔%、0.06 摩尔%、0.07 摩尔%、
20 0.08 摩尔%、0.09 摩尔%、0.1 摩尔%、0.2 摩尔%、0.3 摩尔%、0.4 摩尔%、0.5 摩尔%、0.6 摩尔%、0.7 摩尔%、0.8 摩尔%、0.9 摩尔%、1 摩尔%、1.1 摩尔%、1.2 摩尔%、1.3 摩尔%、1.4 摩尔%、1.5 摩尔%、1.6 摩尔%、1.7 摩尔%、1.8 摩尔%、1.9 摩尔%、2 摩尔%、2.1 摩尔%、2.2 摩尔%、2.3 摩尔%、2.4 摩尔%、2.5 摩尔%、2.6 摩尔%、2.7 摩尔%、2.8 摩尔%、2.9 摩尔%、或者 3 摩尔%。优选地，以丁基橡胶的总量为基准，衍生自芳基烯烃的结构单元的含量为 0.05-2.8 摩尔%。在一种更为优选的实施方式中，以
25 丁基橡胶的总量为基准，衍生自芳基烯烃的结构单元的含量为 0.01-1 摩尔%，优选为 0.05-0.6 摩尔%，更优选为 0.1-0.5 摩尔%。本发明中，丁基橡胶中衍生自芳基烯烃的结构单元的含量采用核磁共振氢谱测定。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，部分衍生自共轭二烯烃的结构单元作为接枝位点使得该丁基橡胶的部分分子链为接枝链。所述接枝链含有主链以及与主链上的接枝位点相键合的支链。

所述接枝链的主链含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及可选的衍生自芳基烯烃的结构单元。所述
30 接枝链中的用于将主链与支链键合的接枝位点通常为衍生自共轭二烯烃的结构单元中的碳碳双键，如共轭二烯烃以 1,2-聚合方式和/或 3,4-聚合方式形成的结构单元中的碳碳双键。所述接枝链的主链中，共轭二烯烃可以为前文所述的共轭二烯烃。优选地，所述接枝链的主链中，共轭二烯烃优选为丁二烯和/或异戊二烯。

在一种优选的实施方式中，所述接枝链的主链含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自芳基烯

烃的结构单元。在一种更为优选的实施方式中，所述接枝链的主链含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自苯乙烯的结构单元。

在所述接枝链的主链含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自芳基烯烃的结构单元时，衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自芳基烯烃的结构单元可以为无规分布，也可以以嵌段的形式存在，没有特别限定。

在一个优选的实例中，所述接枝链的主链衍生自丁苯共聚物和戊苯共聚物。所述丁苯共聚物和所述戊苯共聚物各自可以为无规共聚物，也可为嵌段共聚物，还可以为无规共聚物和嵌段共聚物的混合物，没有特别限定。

所述接枝链的支链一般含有衍生自异丁烯的结构单元以及衍生自异戊二烯的结构单元。

10 根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，剩余分子链一般为线形链。所述线形链含有衍生自异丁烯的结构单元以及衍生自异戊二烯的结构单元。

与商品化的丁基橡胶相比，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶具有更高的高分子量组分含量。一般地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶中， $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的聚合物含量为 30-80 重量%，例如：30 重量%、31 重量%、32 重量%、33 重量%、34 重量%、35 重量%、36 重量%、37 重量%、38 重量%、39 重量%、40 重量%、41 重量%、42 重量%、43 重量%、44 重量%、45 重量%、46 重量%、47 重量%、48 重量%、49 重量%、50 重量%、51 重量%、52 重量%、53 重量%、54 重量%、55 重量%、56 重量%、57 重量%、58 重量%、59 重量%、60 重量%、61 重量%、62 重量%、63 重量%、64 重量%、65 重量%、66 重量%、67 重量%、68 重量%、69 重量%、70 重量%、71 重量%、72 重量%、73 重量%、74 重量%、75 重量%、76 重量%、77 重量%、78 重量%、79 重量%、或者 80 重量%。优选地，该丁基橡胶中， $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的聚合物含量为 35-75 重量%。更优选地，该丁基橡胶中， $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的聚合物含量为 40-70 重量%。

与商品化的丁基橡胶相比，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶具有明显提高的分子量。一般地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶的峰位分子量为 90 万至 260 万，例如：90 万、95 万、100 万、105 万、110 万、115 万、120 万、125 万、130 万、135 万、140 万、145 万、150 万、155 万、160 万、165 万、170 万、175 万、180 万、185 万、190 万、195 万、200 万、205 万、210 万、215 万、220 万、225 万、230 万、235 万、240 万、245 万、250 万、255 万、或者 260 万。优选地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶的峰位分子量为 95 万至 230 万。更优选地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶的峰位分子量为 100 万至 210 万。进一步优选地，根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶的峰位分子量为 110 万至 190 万。

30 根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，该丁基橡胶的 Z 均分子量 (M_z) 为 300 万至 700 万，例如 300 万、350 万、400 万、450 万、500 万、550 万、600 万、650 万、或者 700 万。优选地，该丁基橡胶的 Z 均分子量为 350 万至 650 万。更优选地，该丁基橡胶的 Z 均分子量为 390 万至 600 万。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，该丁基橡胶的 M_z/M_w (M_w 为重均分子量) 为 1.8-5，例如：1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、

3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、或者 5。优选地，该丁基橡胶的 M_z/M_w 为 2-4.5。更优选地，该丁基橡胶的 M_z/M_w 为 2.2-4。进一步优选地，该丁基橡胶的 M_z/M_w 为 2.2-3.5。该丁基橡胶的 M_w/M_n 为 3-8，例如：3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、或者 8。优选地，该丁基橡胶的 M_w/M_n 为 3.3-7.5。更优选地，该丁基橡胶的 M_w/M_n 为 3.5-7。进一步优选地，该丁基橡胶的 M_w/M_n 为 3.5-6。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，该丁基橡胶的分子量呈双峰分布，在凝胶渗透色谱谱图中，淋洗峰在分子量一侧存在肩峰，本发明中将该肩峰称为“高分子量肩峰”。根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，高分子量肩峰的 $\log(MW)$ 值位于 6-7.5 之间，例如：高分子量肩峰的 $\log(MW)$ 位于 6、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7、7.1、7.2、7.3、7.4、或者 7.5 之间。根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，高分子量组分主要来自于前文所述的接枝链。

本发明中，丁基橡胶的分子量及其分布采用多检测联用凝胶渗透色谱分析方法测定，具体方法为：采用美国 Viscotek 公司生产的 TDA302 型液相凝胶渗透色谱仪测定，该凝胶渗透色谱仪配备示差检测器、光散射检测器以及粘度检测器，色谱柱为 TOSOH 公司的 TSKgel GMH_{HR}-L 和 TSKgel GMH_{HR}-H 两柱联用。流动相为四氢呋喃，流速为 1.0mL/min；样品溶液浓度为 0.8mg/mL；测试温度为 30℃。高分子量肩峰的 $\log(MW)$ 值以及 $\log(MW) \geq 6$ 的聚合物含量由示差检测器得到的以 $\log(MW)$ 为横坐标，以 $dW/d\log(MW)$ 为纵坐标的曲线图中的微分布曲线确定，MW 是指分子质量，以 Dalton (Da) 计。本发明中，峰位分子量 (M_p) 是指由凝胶渗透色谱法测定的聚合物浓度对淋出时间的谱图中，与聚合物最大浓度相对应的分子量值。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，该丁基橡胶(即，丁基橡胶的生胶)的门尼粘度 $ML(1+8)_{125^\circ C}$ 为 30-70，例如：30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、或者 70。优选地，该丁基橡胶(即，丁基橡胶的生胶)的门尼粘度 $ML(1+8)_{125^\circ C}$ 为 40-60。

本发明中，丁基橡胶的门尼粘度采用商购自台湾高铁公司生产的 GT-7080-S2 型门尼粘度仪，参照 GB/T1232.1-2000 中的规定的方法，在 125℃(1+8)条件下测定。

根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，与现有的丁基橡胶相比，具有更为优异的混炼性能，在门尼粘度基本相同的条件下，能有效地降低混炼的能耗，且添加剂分散更均匀。根据本发明第一个方面所述的丁基橡胶，与现有的丁基橡胶相比，显示出更低的剪切粘度和挤出胀大比，因而能获得更好的加工流动性，更适合注射工艺，制备的制品也具有更好的尺寸稳定性。

根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种丁基橡胶的制备方法，该方法包括在阳离子聚合条件下，在至少一种路易斯酸和至少一种能够提供质子的化合物的存在下，将异丁烯和异戊二烯在至少一种稀释剂中与至少一种接枝剂接触。

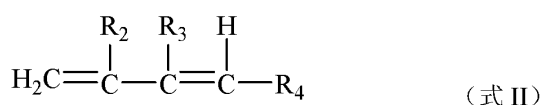
根据本发明第二个方面所述的方法，异丁烯和异戊二烯的用量可以根据预期的丁基橡胶的组成进行选择。一般地，以异丁烯和异戊二烯的总量为基准，异丁烯的含量可以为 85-99 重量%，优选为 90-98

重量%，更优选为 93-97.5 重量%；异戊二烯的含量可以为 1-15 重量%，优选为 2-10 重量%，更优选为 2.5-7 重量%。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述接枝剂含有衍生自具有阳离子可聚合基团的可聚合结构单元以及可选的芳基烯烃结构单元。本发明中，“阳离子可聚合基团”是指具有阳离子聚合活性的基团，即在阳离子聚合反应条件下能通过阳离子聚合反应机理与异丁烯和/或共轭二烯烃发生反应的基团，例如：所述可聚合结构单元可以为共轭二烯烃以 1,2-聚合方式和/或 3,4-聚合方式形成的结构单元，其中的碳碳双键为阳离子可聚合基团。在一种优选的实施方式中，所述接枝剂含有衍生自具有阳离子可聚合基团的可聚合结构单元以及芳基烯烃结构单元。在该优选的实施方式中，以接枝剂的总量为基准，可聚合结构单元的含量可以为 1-15 摩尔%，优选为 2-14 摩尔%，更优选为 2.5-12 摩尔%。在该优选的实施方式中，以所述接枝剂的总量为基准，所述芳基烯烃结构单元的含量可以为 20-98 摩尔%，优选为 30-97 摩尔%，更优选为 40-97 摩尔%，进一步优选为 50-97 摩尔%，更进一步优选为 55-97 摩尔%。本发明中，接枝剂中芳基烯烃结构单元的含量采用核磁共振氢谱法测定。

本发明中，共轭二烯烃以 1,2-聚合方式和 3,4-聚合方式形成的结构单元的含量采用核磁共振氢谱测定。

所述具有阳离子可聚合基团的可聚合结构单元可以衍生自共轭二烯烃。所述共轭二烯烃具体可以为式 II 所示的化合物，



式 II 中， R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，各自选自氢和 C_1 - C_5 的直链或支链烷基。

优选地，所述具有阳离子可聚合基团的可聚合结构单元衍生自丁二烯和/或异戊二烯。

所述芳基烯烃结构单元是指衍生自芳基烯烃的结构单元。所述芳基烯烃是指烯烃中的至少一个氢原子被芳基取代形成的物质。具体地，所述芳基烯烃可以为式 I 所示的化合物：



式 I 中， R_1 为 C_6 - C_{20} 的芳基，具体可以选自苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基、邻叔丁基苯基、间叔丁基苯基、对叔丁基苯基、对十二烷基苯基、2,4-二正丁基苯基、对正丙基苯基和 2,4-二乙基苯基。

所述芳基烯烃的具体实例可以包括但不限于苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、3,5-二正丁基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯和 4-十二烷基苯乙烯中的一种或两种以上。

所述接枝剂中，所述芳基烯烃结构单元优选为衍生自苯乙烯的苯乙烯结构单元。

在一种优选的实施方式中，所述接枝剂含有衍生自共轭二烯烃的可聚合结构单元以及衍生自苯乙烯的苯乙烯结构单元，所述共轭二烯烃优选为丁二烯和/或异戊二烯。

所述接枝剂的重均分子量可以为 1 万至 30 万，优选为 2 万至 20 万，更优选为 5 万至 18 万；分子量分布指数 M_w/M_n 可以为 1-2.5，优选为 1.1-2，更优选为 1.1-1.8。本发明中，接枝剂的重均分子量采用凝胶渗透色谱法测定，具体采用日本岛津公司生产的 LC-20A 型液相凝胶渗透色谱仪测定，色谱柱采用 TSKgel G2000H_{XL}、TSKgel G3000H_{XL} 和 TSKgel G4000H_{XL} 三柱联用，配备示差检测器。流动相为四氢呋喃，流速为 1mL/min；样品溶液浓度为 1mg/mL，进样量为 200 μ L；测试温度为 40℃；以单分布聚苯乙烯作为标准样品。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述接枝剂具体可以为选自丁苯共聚物和戊苯共聚物中的一种或两种以上的组合，优选为丁苯共聚物。所述丁苯共聚物和戊苯共聚物各自可以为无规共聚物，也可以为嵌段共聚物，还可以为无规共聚物和嵌段共聚物的混合物，没有特别限定。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述接枝剂的添加量可以为异丁烯的 0.01-3 重量%，优选为异丁烯的 0.1-2 重量%，更优选为异丁烯的 0.15-1 重量%，进一步优选为异丁烯的 0.2-0.8 重量%。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述接枝剂与聚合单体异丁烯和异戊二烯一同加入聚合反应体系中。可以将接枝剂溶解于异戊二烯后，与异丁烯和稀释剂混合，将得到的混合物加入聚合反应体系中；也可以将接枝剂与稀释剂混合，然后与异丁烯和异戊二烯混合，将得到的混合物加入聚合反应体系中。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述路易斯酸选自式 III 所示的化合物，



式 III 中，n 个 R⁵ 相同或不同，各自为 C₁-C₈ 的烷基（包括 C₁-C₈ 的直链烷基和 C₃-C₈ 的支链烷基）。具体地，n 个 R⁵ 各自可以选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、正庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、2,2-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、3,4-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、正辛基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、2,2-二甲基己基、2,3-二甲基己基、2,4-二甲基己基、2,5-二甲基己基、3,3-二甲基己基、3,4-二甲基己基、3,5-二甲基己基、4,4-二甲基己基、4,5-二甲基己基、5,5-二甲基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、2-正丙基戊基和 2-异丙基戊基。

式 III 中，3-n 个 X¹ 相同或不同，各自为卤素基团中的一种（如-F、-Cl、-Br 或-I），优选为-Cl。

式 III 中，n 为 1、2 或 3。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述路易斯酸的具体实例可以包括但不限于二氯甲基铝、二氯乙基铝、二氯正丙基铝、二氯异丙基铝、二氯正丁基铝、二氯异丁基铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二正丙基氯化铝、二异丙基氯化铝、二正丁基氯化铝、二异丁基氯化铝、三甲基铝和三乙基铝。

优选地，所述路易斯酸为二氯乙基铝和/或二乙基氯化铝。优选地，所述路易斯酸为二氯乙基铝。

所述路易斯酸的用量可以根据预期的丁基橡胶的分子量进行选择。一般地，所述路易斯酸与异丁烯的摩尔比可以为 1: 500-5000，优选为 1: 1000-4000，更优选为 1: 1500-3500。

所述能够提供质子的化合物优选为质子酸，质子酸的具体实例可以包括但不限于：HCl、HF、HBr、

H₂SO₄、H₂CO₃、H₃PO₄和HNO₃。优选地，所述能够提供质子的化合物为HCl。

能够提供质子的化合物与路易斯酸的摩尔比可以为0.01-1:1，优选为0.04-0.8:1，更优选为0.08-0.2:1，进一步优选为0.08-0.15:1。

根据本发明第二个方面所述的方法，引发剂体系含有式III所示的路易斯酸以及作为能够提供质子的化合物的质子酸，与直接采用AlCl₃作为引发剂相比，由本发明第二个方面所述的方法制备的丁基橡胶具有更高的分子量以及更高的高分子量组分含量，也不会生成明显的凝胶，并且制备的丁基橡胶具有更为全面的应用性能。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述稀释剂可以选自卤代烷烃。所述卤代烷烃中的卤素原子可以为氯、溴或氟，优选为氯或氟。所述卤代烷烃优选为C₁-C₁₀的卤代烷烃，更优选为C₁-C₄的卤代烷烃。

所述稀释剂的具体实例可以包括但不限于一氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、四氟化碳、一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、一氟乙烷、二氟乙烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、六氟化碳、一氯乙烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、五氯乙烷、六氯化碳、一氟丙烷、二氟丙烷、三氟丙烷、四氯丙烷、五氟丙烷、六氟丙烷、七氟丙烷、八氟丙烷、一氯丙烷、二氯丙烷、三氯丙烷、四氯丙烷、五氯丙烷、六氯丙烷、七氯丙烷、八氯丙烷、一氟丁烷、二氟丁烷、三氟丁烷、四氯丁烷、五氟丁烷、六氟丁烷、七氟丁烷、八氟丁烷、九氟丁烷、十氟丁烷、一氯丁烷、二氯丁烷、三氯丁烷、四氯丁烷、五氯丁烷、六氯丁烷、七氯丁烷、八氯丁烷、九氯丁烷和十氯丁烷。

所述稀释剂的用量可以为常规选择。一般地，所述稀释剂的用量使得总单体（即，单烯烃和共轭二烯烃）浓度为1-50重量%，优选为5-45重量%，更优选为10-40重量%，进一步优选为20-35重量%。

根据本发明第二个方面所述的方法，所述阳离子聚合条件可以为本领域的常规选择。一般地，聚合反应可以在-120℃至-50℃的温度范围内进行，优选在-110℃至-80℃的温度范围内进行，更优选在-100℃至-90℃的温度范围内进行。

由本发明第二个方面所述的方法制备的丁基橡胶，在相同的门尼粘度下，与现有的丁基橡胶相比，具有更为优异的混炼性能，能有效地降低混炼能耗；并且具有较低的剪切粘度和挤出胀大比，因而由根据本发明的丁基橡胶的混炼胶易于流动，更适合注射成型工艺，制备的制品也具有更好的尺寸稳定性。

由此，根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的丁基橡胶。

根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种卤代丁基橡胶，该卤代丁基橡胶含有橡胶基体以及与橡胶基体键合的卤素元素，其中，所述橡胶基体为本发明第一个方面或者第三个方面所述的丁基橡胶。

所述卤素元素可以根据该卤代丁基橡胶的具体使用场合进行选择。在一种实施方式中，所述卤素元素为氯元素和/或溴元素。根据该实施方式的卤代丁基橡胶特别适用于制备车用轮胎内胎和/或车用轮胎气密层。

所述卤素元素的含量可以为常规选择。一般地，所述卤代丁基橡胶中卤素原子的含量可以在0.2-2摩尔%的范围内，例如：0.2摩尔%、0.3摩尔%、0.4摩尔%、0.5摩尔%、0.6摩尔%、0.7摩尔%、0.8摩尔%、0.9摩尔%、1摩尔%、1.1摩尔%、1.2摩尔%、1.3摩尔%、1.4摩尔%、1.5摩尔%、1.6摩尔%、

1.7 摩尔%、1.8 摩尔%、1.9 摩尔%、或者 2 摩尔%。优选地，所述卤代丁基橡胶中卤素原子的含量在 0.4-1.5 摩尔%的范围内。

所述卤代丁基橡胶可以采用常规方法制备。在一个实例中，可以将根据本发明的丁基橡胶与卤素或含卤素的化合物的接触，从而使得卤素或含卤素化合物与丁基橡胶中的不饱和基团发生反应，形成卤代丁基橡胶。丁基橡胶与卤素或含卤素的化合物的接触可以在常规条件下进行，只要能使丁基橡胶发生卤化反应即可。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种组合物，该组合物含有丁基橡胶和/或卤代丁基橡胶、硫化剂以及可选的至少一种添加剂，所述丁基橡胶为本发明第一个方面或者第三个方面所述的丁基橡胶，所述卤代丁基橡胶为本发明第四个方面所述的卤代丁基橡胶。

所述硫化剂可以为橡胶制备领域的常规选择，没有特别限定。具体地，所述硫化剂可以选自硫磺、硒、碲、过氧化苯甲酰、氨基甲酸乙酯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷和硫化树脂。

所述硫化剂的用量可以根据本领域的常规知识进行适当的选择。一般地，相对于 100 重量份丁基橡胶和卤代丁基橡胶，所述硫化剂的用量可以为 0.1-10 重量份，优选为 0.2-8 重量份。

根据本发明第五个方面所述的组合物，还可以含有至少一种添加剂，所述添加剂选自硫化促进剂和炭黑。

所述硫化促进剂可以选自氧化锌、氧化镁、硬脂酸、二苯胍、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化双(硫羰基二甲胺)、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、2-硫醇基苯并噻唑、亚乙基硫脲和 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。所述硫化促进剂可以为本领域的常规选择。一般地，相对于 100 重量份丁基橡胶和卤代丁基橡胶，所述硫化促进剂的用量可以为 2-10 重量份。

所述炭黑可以为常用的各种来源和型号的炭黑。相对于 100 重量份丁基橡胶和卤代丁基橡胶，所述炭黑的含量可以为 20-70 重量份，优选为 30-60 重量份，更优选为 40-60 重量份。

根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种橡胶制品，该橡胶制品是将本发明第五个方面所述的组合物进行硫化而形成的。

所述硫化可以在本领域的常规条件下进行，没有特别限定。

所述硫化可以在本领域常用的硫化设备中进行，没有特别限定。

根据本发明第六个方面所述的橡胶制品具有良好的综合性能，例如：具有较低的尺寸收缩率、较高的抗撕裂强度和耐疲劳性能，适合作为车用轮胎气密层、车用轮胎内胎和硫化胶囊，特别是适合作为硫化胶囊。

由此，根据本发明的第七个方面，本发明提供了本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、本发明第四个方面所述的卤代丁基橡胶、本发明第五个方面所述的组合物以及本发明第六个方面所述的橡胶制品在制备车用轮胎气密层、车用轮胎内胎和硫化胶囊中的应用。

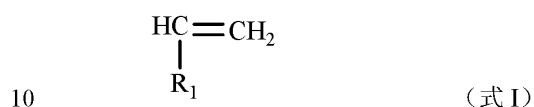
根据本发明的第八个方面，本发明提供了一种车用轮胎气密层，该车用轮胎气密层由本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、本发明第四个方面所述的卤代丁基橡胶、本发明第五个方面所述的组合物或者本发明第六个方面所述的橡胶制品形成。

根据本发明的第九个方面，本发明提供了一种车用轮胎内胎，该车用轮胎内胎由本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、本发明第四个方面所述的卤代丁基橡胶、本发明第五个方面所述的组合物或者本发明第六个方面所述的橡胶制品形成。

根据本发明的第十个方面，本发明提供了一种硫化胶囊，该硫化胶囊由本发明第一个方面或第三个方面所述的丁基橡胶、本发明第五个方面所述的组合物或者本发明第六个方面所述的橡胶制品形成。

根据本发明的硫化胶囊显示出较现有的硫化胶囊更优的使用性能和更长的使用寿命。

本发明还提供了一种丁基橡胶，该丁基橡胶含有衍生自异丁烯的结构单元、衍生自共轭二烯烃的结构单元、以及衍生自芳基烯烃的结构单元，至少部分共轭二烯烃为异戊二烯，所述芳基烯烃选自式 I 所示的化合物，



式 I 中， R_1 为 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基；

该丁基橡胶中，衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量为 0.5-2.5 摩尔%，以该丁基橡胶的总量为基准，衍生自芳基烯烃的结构单元的含量为 0.01-1 摩尔%，优选为 0.05-0.6 摩尔%，更优选为 0.1-0.5 摩尔%；

该丁基橡胶中，部分衍生自共轭二烯烃的结构单元作为接枝位点使得该丁基橡胶的部分分子链为接枝链，该丁基橡胶的剩余部分分子链为线形链；

该丁基橡胶的分子量呈双峰分布，高分子量肩峰的 $\text{Log}(\text{MW})$ 值位于 6-7.5 之间， $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的丁基橡胶含量为 30-80 重量%，优选为 30-70 重量%，更优选为 30-60 重量%；该丁基橡胶的 Z 均分子量为 200 万至 700 万，优选为 300 万至 650 万，更优选为 400 万至 600 万， M_z/M_w 为 1.8-5，2-4.5，优选为 2.2-4，更优选为 2.2-3.5， M_w/M_n 为 3-8，优选为 3.3-7.5，优选为 3.5-7，更优选为 3.5-6。该丁基橡胶的门尼粘度 $\text{ML}(1+8)125^\circ\text{C}$ 为 30-70，优选为 40-60。

所述接枝链的主链含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自芳基烯烃的结构单元，所述接枝链的主链优选含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自苯乙烯的结构单元，所述接枝链的主链优选衍生自丁苯聚合物和戊苯聚合物；

所述接枝链的支链含有衍生自异丁烯的结构单元以及衍生自异戊二烯的结构单元。

所述线形链含有衍生自异丁烯的结构单元以及衍生自异戊二烯的结构单元。

以下结合实施例详细说明本发明，但并不因此限制本发明的范围。

以下实施例和对比例中，丁基橡胶的分子量及分子量分布信息采用美国 Viscotek 公司生产的 TDA302 型液相凝胶渗透色谱仪测定，该凝胶渗透色谱仪配备示差检测器、光散射检测器以及粘度检测器，色谱柱为 TOSOH 公司的 TSKgel GMH_{HR}-L 和 TSKgel GMH_{HR}-H 两柱联用。流动相为四氢呋喃，流速为 1.0mL/min；样品溶液浓度为 0.8mg/mL；测试温度为 30℃。

以下实施例和对比例中，接枝剂的重均分子量采用凝胶渗透色谱法测定，具体采用日本岛津公司生

产的 LC-20A 型液相凝胶渗透色谱仪测定, 色谱柱采用 TSKgel G2000H_{XL}、TSKgel G3000H_{XL} 和 TSKgel G4000H_{XL} 三柱联用, 配备示差检测器。流动相为四氢呋喃, 流速为 1mL/min; 样品溶液浓度为 1mg/mL, 进样量为 200 μ L; 测试温度为 40℃; 以单分布聚苯乙烯作为标准样品。

- 以下实施例和对比例中, 采用商购自瑞士 Bruker 公司的 AVANCE400 核磁共振仪, 磁场强度为 9.40 特斯拉, 以 CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标, 在室温 (25℃) 下测定接枝剂的微观结构参数、以及制备的丁基橡胶的微观结构参数, 制备的丁基橡胶的微观结构参数包括总不饱和度 (即, 制备的丁基橡胶中由共轭二烯烃形成的结构单元的含量)、衍生自异戊二烯的结构单元的含量、以及衍生自苯乙烯的结构单元的含量。

- 以下实施例和对比例中, 门尼粘度和应力松弛试验采用商购自台湾高铁公司生产的 GT-7080-S2 型门尼粘度仪, 参照 GB/T1232.1-2000 的方法在 125℃(1+8)条件下采用大转子测定, 门尼松弛时间为 120s。

以下实施例和对比例中, 混炼胶的挤出胀大比采用英国马尔文公司生产的 RH2000 型毛细管流变仪在温度为 100℃、长径比为 16: 1 且剪切速率为 10-1000s⁻¹ 的区间内测定。

以下实施例和对比例中, 混炼胶配方参照 SH/T1717-2008 标准配方: 丁基橡胶 100g, 8#炭黑 50g, 硬脂酸 1g, 氧化锌 3g, 硫磺 1.75g, 二硫代四甲基秋兰姆 TMTD 1.0g, 总计 156.75g。混炼工艺如下:

- (1) 一段 (BR1600 密炼机, 50℃, 77 转/min) 投料, 所有丁基橡胶, 塑炼 0.5min 升起上顶栓, 加入硬脂酸、氧化锌、8#炭黑, 混炼 0.5min 后放下上顶栓, 混炼 4.0min 排胶, 控制温度低于 150℃;
- (2) 二段 (BR1600 密炼机, 40±5℃, 77 转/min) 投料, 1/2 母胶+S+TMTD+1/2 母胶, 0.5min 放下上顶栓, 密炼 2.5min 排胶, 控制温度低于 110℃, 开炼机薄通 6 次, 辊距 0.8mm, 温度 40℃, 2min 下片, 薄通 4 次, 辊距 6mm, 常温, 1min。

- 混炼胶的硫化特性采用台湾高铁公司生产的 GT-M2000A 型无转子硫化仪, 按照 GB/T16584-1996 中规定的方法测定混炼胶的硫化特性。

混炼胶硫化后的物理机械性能采用台湾高铁生产的 GT-AT-3000 型万能拉力机, 按照 GB/T 528-2009 测试胶料拉伸应力应变性能, 按照 GB/T 529-2008 测试胶料撕裂强度, 按照 GB /T531.1-2008 测试邵尔 A 硬度。

- 混炼胶硫化后的气密性采用自动化气密性测试仪, 依据 ISO 2782:1995 测定硫化胶透气系数, 测试气体为 N₂, 测试温度为 23℃, 测试样片为 8cm 直径圆形薄片, 厚度为 1mm。

实施例 1-15 用于说明本发明的丁基橡胶及其制备方法。

实施例 1

- 在产能为 2t/h 的连续聚合釜上满釜操作, 其中, 采用 -110℃ 液态乙烯通过聚合釜内管束制冷, 控制釜内聚合反应温度为 -95℃ 至 -100℃, 聚合釜底部有两股进料, 两股进料同时进入釜内, 进料温度为 -95℃。其中, 进料 1 为单体溶液进料, 是将溶解有丁苯树脂的异戊二烯与一氯甲烷和异丁烯混合而得到的; 进料 2 为引发剂溶液进料。按照表 1 中切换 2 的进料条件进料, 聚合釜顶部为淤浆出料, 聚合过程中没有明显的凝胶生成, 聚合物淤浆经过脱气釜凝聚和后处理干燥得到根据本发明的丁基橡胶, 其结构以及

性能参数在表 7 中列出。

对比例 1

采用与实施例 1 相同的方法进行聚合，不同的是，按照表 1 中的切换 1 进料，得到丁基橡胶（即，市售牌号为 IIR1751 的丁基橡胶），其结构以及性能参数在表 7 中列出。

表 1

进料	项目名称	切换 1, kg/h	切换 2, kg/h
进料 1	一氯甲烷	6048	6048
	异丁烯	2352	2352
	异戊二烯	68	73
	丁苯树脂 ¹	0	7
进料 2	二氯乙基铝（EADC）	2	2
	HCl	0.060	0.060
	一氯甲烷	1000	1000

¹：购自菲利普斯，牌号为 KR01，重均分子量为 114000，分子量分布指数（ M_w/M_z ）为 1.35，丁苯树脂中衍生自丁二烯的结构单元的含量为 39.5 摩尔%，丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 4.6 摩尔%。

10 实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，按照表 2 的条件进料，聚合过程中没有明显的凝胶生成。制备得到根据本发明的丁基橡胶，其结构以及性能参数在表 7 中列出。

表 2

进料	项目名称	进料, kg/h
进料 1	一氯甲烷	5658
	异丁烯	2352
	异戊二烯	73
	丁苯树脂 ¹	9
进料 2	二氯乙基铝（EADC）	2.2
	HCl	0.065
	一氯甲烷	1000

15 ¹：购自菲利普斯，牌号为 KR01，重均分子量为 114000，分子量分布指数为 1.35，丁苯树脂中衍生自丁二烯的结构单元的含量为 39.5 摩尔%，丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 4.6 摩尔%。

实施例 3

采用与实施例 1 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，按照表 3 的条件进料，聚合过程中没有明显的凝胶生成。制备得到根据本发明的丁基橡胶，其结构以及性能参数在表 7 中列出。

表 3

进料	项目名称	进料, kg/h
进料 1	一氯甲烷	5148
	异丁烯	2352
	异戊二烯	70
	丁苯树脂 ¹	11
进料 2	二氯乙基铝 (EADC)	2.2
	HCl	0.06
	一氯甲烷	800

¹: 购自茂名众和, 牌号为 SL-803, 重均分子量为 124700, 分子量分布指数为 1.38, 丁苯树脂中衍生自丁二烯的结构单元的含量为 36.2 摩尔%, 丁二烯以 1,2-聚合的方式形成的结构单元的含量为 4.8 摩尔%。

5 实施例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备丁基橡胶, 不同的是, 按照表 4 的条件进料, 聚合过程中没有明显的凝胶生成。制备得到根据本发明的丁基橡胶, 其结构以及性能参数在表 7 中列出。

表 4

进料	项目名称	进料, kg/h
进料 1	一氯甲烷	5660
	异丁烯	2350
	异戊二烯	78
	丁苯树脂 ¹	11
进料 2	二氯乙基铝 (EADC)	2
	HCl	0.070
	一氯甲烷	1000

¹: 购自菲利普斯, 牌号为 KR03, 重均分子量为 159400, 分子量分布指数为 1.68, 丁苯树脂中衍生自丁二烯的结构单元的含量为 38.2 摩尔%, 丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 4.6 摩尔%。

10

实施例 5

在产能为 2t/h 的连续聚合釜上满釜操作, 其中, 采用-110℃液态乙烯通过聚合釜内管束制冷, 控制釜内聚合反应温度为-95℃至-100℃, 聚合釜底部有两股进料, 两股进料同时进入釜内, 进料温度为-95℃。其中, 进料 1 为单体溶液进料, 是将溶解有丁苯树脂的异戊二烯与一氯甲烷和异丁烯混合而得到的; 进料 2 为引发剂溶液进料。

15

按照表 5 中的进料条件进料, 聚合釜顶部为淤浆出料, 聚合过程中没有明显的凝胶生成, 聚合物淤浆经过脱气釜凝聚和后处理干燥得到根据本发明的丁基橡胶, 其结构以及性能参数在表 7 中列出。

进料	项目名称	进料, kg/h
进料 1	一氯甲烷	5682
	异丁烯	2394
	异戊二烯	76
	丁苯树脂 ¹	6.5
进料 2	二氯乙基铝 (EADC)	2.5
	HCl	0.075
	一氯甲烷	1000

¹: 购自巴斯夫, 牌号为 GH62, 重均分子量为 155800, 分子量分布指数为 1.54, 丁苯树脂中衍生自丁二烯的结构单元的含量为 42.4 摩尔%, 丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 5.1 摩尔%。

5 实施例 6

在产能为 2t/h 的连续聚合釜上满釜操作, 其中, 采用-110℃液态乙烯通过聚合釜内管束制冷, 控制釜内聚合反应温度为-95℃至-100℃, 聚合釜底部有两股进料, 两股进料同时进入釜内, 进料温度为-98℃。其中, 进料 1 为单体溶液进料, 是将溶解有丁苯树脂的异戊二烯与一氯甲烷和异丁烯混合而得到的; 进料 2 为引发剂溶液进料。

10 按照表 6 中的进料条件进料, 聚合釜顶部为淤浆出料, 聚合过程中没有明显的凝胶生成, 聚合物淤浆经过脱气釜凝聚和后处理干燥得到根据本发明的丁基橡胶, 其结构以及性能参数在表 7 中列出。

表 6

进料	项目名称	进料, kg/h
进料 1	一氯甲烷	5436
	异丁烯	2677
	异戊二烯	94
	丁苯树脂 ¹	14
进料 2	二氯乙基铝 (EADC)	2.4
	HCl	0.06
	一氯甲烷	900

¹: 购自菲利普斯, 牌号为 KR01, 重均分子量为 114000, 分子量分布指数为 1.35, 丁苯树脂中衍生自丁二烯的结构单元的含量为 39.5 摩尔%, 丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 4.6 摩尔%。

15 对比例 2

市售埃克森美孚生产的牌号为 IIR268 的丁基橡胶。

图 1-3 分别为实施例 2、4 和 6 制备的丁基橡胶的 GPC 曲线图。

20 从表 7 以及图 1 至图 3 可以看出, 根据本发明的丁基橡胶具有更高的分子量。

表 7

编号	多检测 GPC 测定结果						总不饱和度 ² /mol%	苯乙烯含 量 ³ /mol%	异戊二烯含 量 ⁵ /mol%	生胶门尼粘度 ML(1+8)125 °C
	M _p	M _z	M _w /M _n	M _z /M _w	LogM≥6% ¹	Log (MW) ⁴				
实施例 1	1032600	5994000	5.60	3.08	32.3%	6.0-7.5	1.40	0.25	1.31	48.3
实施例 2	1187300	5104000	3.43	2.23	41.2%	6.0-7.5	1.37	0.33	1.24	50.6
实施例 3	1511000	5815000	4.82	2.95	58.1%	6.0-7.5	1.26	0.28	1.19	42.3
实施例 4	1472600	5602000	5.92	2.87	50.4%	6.0-7.5	1.52	0.41	1.35	56.8
实施例 5	1094200	5811000	4.78	2.95	37.2%	6.0-7.5	1.39	0.22	1.28	46.7
实施例 6	1754000	5504000	4.60	2.44	68.3%	6.0-7.5	1.44	0.31	1.27	53.2
对比例 1	893700	1336400	3.27	1.54	17.1%	——	1.62	0	1.62	53.1
对比例 2	1284600	2082400	4.02	1.79	28.5%	——	1.54	0	1.54	52.0

¹: Log (MW) ≥6 的丁基橡胶含量，为质量百分含量
²: 制备的丁基橡胶中，衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量
³: 制备的丁基橡胶中，衍生自苯乙烯的结构单元的含量
⁴: 高分子量肩峰 Log (MW) 值的位置
⁵: 制备的丁基橡胶中，衍生自异戊二烯的结构单元的含量

测试例 1：应力松弛试验

将实施例 1-6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和对比例 2 的丁基橡胶制成混炼胶，进行应力松弛试验，混炼胶的门尼粘度以及应力松弛实验结果在表 8 中列出。

表 8

项 目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2
门尼粘度 /ML1+8, 125℃	69.75	70.35	70.23	77.58	65.70	75.25	70.9	69.38
应力松弛实验								
t80/min	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.09
截距 K	34.97	34.02	30.05	35.16	34.13	34.64	38.13	35.57
斜率 a	-0.5889	-0.5622	-0.4714	-0.5434	-0.5576	-0.5385	-0.5339	-0.5120
面积 A	457.79	466.5	429.8	522.7	452.4	471.2	552.35	537.57

表 8 中，应力松弛曲线下的面积可以表征混炼胶的加工能耗，其中，应力松弛曲线下的面积越小，则加工能耗就越低。从表 8 的结果可以看出，根据本发明的丁基橡胶具有良好的混炼性能，加工能耗更低。例如，在生胶或混炼胶门尼粘度基本相同的条件下，实施例 1-3 和 6 的混炼胶所对应的应力松弛曲线下的面积较对比例 1 和 2 明显降低。

测试例 2：混炼胶的硫化特性

将实施例 1-6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和对比例 2 的丁基橡胶制成混炼胶，进行硫化特性测试，实验结果在表 9 中列出。

表 9

项 目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2
无转子 硫化仪 160℃	F _H /N • m	20.22	20.44	18.57	21.07	20.15	19.60	20.46
	F _L /N • m	4.34	4.19	4.23	4.67	4.29	4.75	4.34
	ts1/min	2.01	1.58	1.72	1.86	2.04	1.94	2.01
	t10/min	2.20	2.20	1.96	2.19	2.24	2.13	2.18
	t50/min	5.38	5.53	5.22	5.41	5.72	5.35	5.49
	t90/min	20.07	21.52	20.16	21.03	20.88	19.87	20.27

从表 9 的结果可以看出，根据本发明的丁基橡胶的硫化性能与市售产品基本相当。例如，在生胶或混炼胶门尼粘度基本相同的条件下，实施例 1-3 和 6 的硫化性能与对比例 1 和 2 的硫化性能基本相当。

测试例 3：挤出加工性能

将实施例 2 和实施例 6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和 2 的丁基橡胶制成混炼胶，进行挤出加工性能测试，实验结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,由根据本发明的丁基橡胶制成的混炼胶的剪切粘度和挤出胀大比明显低于根据对比例 1 和 2 的丁基橡胶的挤出胀大比,表明根据本发明的丁基橡胶加工流动性更好,制品的尺寸稳定性更好,收缩率更低。

5 测试例 4: 硫化胶的物理机械性能

将实施例 1-6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和对比例 2 的丁基橡胶制成混炼胶进行硫化(硫化温度为 150℃,硫化时间为 30min)后测试物理机械性能,实验结果在表 10 中列出。

表 10

项目	对比例 1	对比例 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
硬度(邵氏 A)	64	64	65	66	66	67	66	67
拉伸强度/MPa	16.53	16.58	17.22	16.96	17.82	17.47	17.03	18.14
100%定伸应力/MPa	2.42	2.40	2.28	2.16	2.28	2.36	2.32	2.48
300%定伸应力/MPa	9.17	9.17	8.55	8.28	8.29	8.82	8.44	9.74
拉断伸长率/%	523	526	564	566	590	554	547	571
永久变形/%	30	31	30	29	29	31	30	28
撕裂强度/kN/m	36	35	39	39	39	41	39	38

10 从表 10 的结果可以看出,由根据本发明的丁基橡胶制备的样品具有良好的综合力学性能,特别是显示出更高的拉断伸长率和撕裂强度。

测试例 5: 硫化胶气密性测试

将实施例 1-6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和对比例 2 的丁基橡胶制成混炼胶进行硫化(硫化温度为 150℃,硫化时间为 30min)后测试气密性能,实验结果在表 11 中列出。

15

表 11

编号	透气量/ cm ³ /m ² · 24h · 0.1MPa	透过系数/ cm ³ · cm/cm ² · s · cmHg
对比例 1	21.842	3.326×10 ⁻¹¹
对比例 2	21.058	3.207×10 ⁻¹¹
实施例 1	21.929	3.340×10 ⁻¹¹
实施例 2	21.611	3.291×10 ⁻¹¹
实施例 3	21.412	3.318×10 ⁻¹¹
实施例 4	21.442	3.266×10 ⁻¹¹
实施例 5	21.145	3.220×10 ⁻¹¹
实施例 6	21.014	3.116×10 ⁻¹¹

表 11 的结果表明,根据本发明的丁基橡胶制备的硫化胶气密性与市售商品基本相当。

应用例 1：轮胎内胎

将实施例 1、2 和实施例 6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和 2 的丁基橡胶，采用以下工艺制备车用轮胎内胎。

将丁基橡胶 100 重量份、乙丙橡胶 5 重量份、氧化锌 5 重量份、硬脂酸 1 重量份、炭黑 58 重量份、石蜡油 16 重量份、促进剂 DM 0.5 重量份、促进剂 DMTD 1 重量份和硫磺 1.75 重量份经过混炼、塑炼、注塑成型、硫化、修边等工艺步骤制备成轮胎内胎。制备的内胎的性能参数在表 12 中列出。

表 12

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 6	对比例 1	对比例 2
邵氏硬度/A	51	52	54	54	52
拉伸强度/MPa	10.5	10.5	11.6	10.4	10.5
拉断伸长率/%	635	638	642	631	633
比重	1.12	1.12	1.12	1.13	1.12
胎身与胶垫的粘着强度/MPa	3.56	3.47	3.62	3.27	3.32
胶垫与气门嘴的粘着强度/MPa	3.7	3.7	3.8	3.3	3.4
制品尺寸收缩量/cm	~1.2	~1.2	~1.2	~2.5	~1.8

表 12 的结果表明，根据本发明的丁基橡胶制备的轮胎内胎物理机械性能与市售商品基本相当，但制品的尺寸收缩量明显降低。

应用例 2：硫化胶囊

将实施例 2 和实施例 6 制备的丁基橡胶以及对比例 1 和 2 的丁基橡胶，采用以下工艺制备硫化胶囊。

将丁基橡胶 100 重量份、氯丁橡胶 5 重量份、炭黑 60 重量份、硬脂酸 1 重量份、蓖麻油 5 重量份、氧化镁 3 重量份、氧化锌 5 重量份和硫化树脂 6 重量份经过密炼、开炼、注射成型、硫化、抛光等工艺制备成硫化胶囊。制备的硫化胶囊的性能参数在表 13 中列出。

表 13

项目	实施例 2	实施例 6	对比例 1	对比例 2
邵氏硬度/A	57	62	56	56
扯断强度/MPa	13.2	13.5	12.8	13.0
300%定伸应力/MPa	5.0	5.2	5.8	6.0
扯断伸长率/%	668	695	652	671
撕裂强度/kN/m	35.7	38.5	33.4	34.2
使用寿命/次	600-750	550-750	350-550	500-650

表 13 的结果表明，根据本发明的丁基橡胶制备的硫化胶囊物理机械性能与市售商品基本相当，但硫化胶囊使用寿命明显提高。

实施例 7-10

实施例 7-10 采用以下方法制备丁基橡胶，实施例 7-10 的区别在于接枝剂的用量不同，具体用量在表 14 中列出。

在-80℃的温度下，在 200mL 羊角瓶中加入预冷至-80℃的 120mL 含有 HCl（浓度为 0.0044mol/L）的二氯甲烷溶液，然后向该羊角瓶中顺序加入 0.8mL 浓度为 0.9mol/L 的二氯乙基铝（EADC）的正己烷溶液和 6.4mL 浓度为 1.0mol/L 的二乙基氯化铝（DEAC）的正庚烷溶液（EADC 与 DEAC 的摩尔比例为 1/9），混合均匀后，将得到的混合液置于-85℃的冷浴中陈化 60min。

在装配有高速搅拌器的 2000mL 玻璃反应器中依次加入 1100g 冷却至-85℃的一氯甲烷混合溶液（其中，将作为接枝剂的 K 树脂溶解于一氯甲烷中，K 树脂为菲利普公司产品，M_w为 11.4 万，K 树脂中丁二烯的含量为 39.5 摩尔%，K 树脂中丁二烯以 1,2-聚合的方式形成的结构单元的含量为 4.6 摩尔%，下同）、101g 冷却至-85℃的异丁烯、以及 6mL 预冷至-20℃的异戊二烯，混合均匀，将冷浴温度降低至处于-90℃至-100℃的范围内。然后，向反应器中加入 70mL 引发剂溶液引发聚合，反应过程中控制冷浴温度为处于-90℃至-100℃的范围之内。反应 30min 后，向反应器中加入 10mL 含有 0.5 重量% NaOH 的甲醇溶液，以终止聚合反应。将得到的混合液置于热水浴中脱除溶剂，同时加入抗氧剂 1010 进行稳定，得到的产物经水洗后，在真空烘箱中于 60℃干燥至恒重，从而得到根据本发明的丁基橡胶。实验结果在表 14 至表 16 中列出。

对比例 3

采用与实施例 7-10 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，不使用接枝剂。

表 14

编号	接枝剂的用量/g	转化率/%	丁基橡胶	
			衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量/mol%	衍生自苯乙烯的结构单元的含量/mol%
对比例 3	0	46.7	1.57	0
实施例 7	0.1058	51.2	1.49	0.06
实施例 8	0.9467	60.4	1.47	0.58
实施例 9	1.9002	57.2	1.62	1.18
实施例 10	2.6284	51.9	1.72	2.76

表 15

编号	Log（MW） ¹	Log（MW）≥6 的聚合物含量/重量%	M _p	M _z	M _z /M _w	M _w /M _n
对比例 3	5.93	14.8	799800	1336000	1.56	3.12
实施例 7	6.23	31.4	1223900	3523000	2.07	3.66
实施例 8	6.26	55.2	1429800	4675000	2.57	4.66
实施例 9	6.32	68.9	1779600	5899000	2.83	4.60
实施例 10	6.17	75.2	1852100	5602000	3.78	5.92

¹: 高分子量肩峰 Log（MW）峰值的位置

表 16

编号	门尼粘度 ML(1+8)125℃	应力松弛曲线下的面积	剪切速率为 600s ⁻¹ 时的挤出胀大比
对比例 1	51.8	410.78	1.49
实施例 7	44.3	389.41	1.31
实施例 8	50.2	535.28	1.29
实施例 9	60.0	620.68	1.27
实施例 10	47.2	496.70	1.32

实施例 11

在-80℃的温度下，在 200mL 羊角瓶中加入预冷至-80℃的 120mL 含有 HCl（浓度为 0.0028mol/L）的二氯甲烷溶液，然后向该羊角瓶中顺序加入 8mL 浓度为 0.9mol/L 的二氯乙基铝（EADC）的正己烷溶液，混合均匀后，将得到的混合液置于-85℃的冷浴中陈化 120min。

在装配有高速搅拌器的 2000mL 玻璃反应器中依次加入 1100g 冷却至-85℃的一氯甲烷溶液、101g 冷却至-85℃的异丁烯、以及 4.8mL 预冷至-20℃的异戊二烯（将作为接枝剂的 K 树脂溶解于异戊二烯中），混合均匀，将冷浴温度降低至处于-90℃至-100℃的范围内。然后，向反应器中加入 72mL 引发剂溶液引发聚合，反应过程中控制冷浴温度为处于-90℃至-100℃的范围之内。反应 30min 后，向反应器中加入 10mL 含有 0.5 重量% NaOH 的甲醇溶液，以终止聚合反应。将得到的混合液置于热水浴中脱除溶剂，同时加入抗氧剂 1010 进行稳定，得到的产物经水洗后，在真空烘箱中于 60℃干燥至恒重，从而得到根据本发明的丁基橡胶。实验结果在表 17 至表 19 中列出。

实施例 12

采用与实施例 11 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，将接枝剂溶解在一氯甲烷中。实验结果在表 17 至表 19 中列出。

实施例 13

采用与实施例 11 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，接枝剂为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物，采用以下方法制备。

采用容积为 250mL 聚合瓶，经加热烘烤并用氮气和抽真空的方式反复置换至无水 and 无氧，然后加入含有 7.4mL 苯乙烯的环己烷溶液 40mL，放置于 30℃的恒温水浴中，破杂后，加入引发剂正丁基锂溶液，计时并摇匀，反应 90min 后，加入 0.6mL 已杀杂的异戊二烯，反应 120min。然后。加入 7.4mL 已杀杂的苯乙烯，反应 120min 后，加入 10mL 无水甲醇终止反应。将聚合瓶中的胶液倒入干净的托盘中，在 35℃真空干燥箱中干燥 24h，得到苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物。

制备的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为 45300，分子量分布指数为 1.45，衍生自异戊二烯的结构单元的含量为 3.62 摩尔%，异戊二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 0 摩尔%，以 3,4-聚合方式形成的结构单元的含量为 2.67 摩尔%。

实施例 14

采用与实施例 11 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，接枝剂为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物，采用以下方法制备。

采用容积为 250mL 聚合瓶，经加热烘烤并用氮气和抽真空的方式反复置换至无水 and 无氧，然后加入 4.6mL 苯乙烯以及含有 1mL 极性调节剂四氢呋喃的环己烷溶液 40mL，放置于 30℃ 的恒温水浴中，破杂后，加入引发剂正丁基锂溶液，计时并摇匀，反应 90min 后，加入 1.5mL 已杀杂的异戊二烯，反应 120min。然后。加入 4.6mL 已杀杂的苯乙烯，反应 120min 后，加入 10mL 无水甲醇终止反应。将聚合瓶中的胶液倒入干净的托盘中，在 35℃ 真空干燥箱中干燥 24h，得到苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物。

10 制备的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的重均分子量为 25000，分子量分布指数为 1.14，衍生自异戊二烯的结构单元的含量为 16.98 摩尔%，异戊二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量为 0.80 摩尔%，以 3,4-聚合方式形成的结构单元的含量为 10.73 摩尔%。

对比例 4

15 采用与实施例 11 相同的方法制备丁基橡胶，不同的是，不使用接枝剂。

表 17

编号	接枝剂的用量/g	转化率/%	丁基橡胶	
			衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量/mol%	衍生自苯乙烯的结构单元的含量/mol%
对比例 4	0	75.1	1.57	0
实施例 11	0.5042	76.7	1.35	0.17
实施例 12	0.5042	79.2	1.46	0.22
实施例 13	0.5179	85.7	1.81	0.37
实施例 14	0.1476	73.4	1.85	0.83

表 18

编号	Log (MW) ¹	Log (MW) ≥6 的聚合物含量/重量%	M _p	M _z	M _z /M _w	M _w /M _n
对比例 4	5.9	15.4	835400	1290000	1.61	3.03
实施例 11	6.23	54.9	1367100	4995000	2.97	4.66
实施例 12	6.27	57.1	1436600	5127000	2.78	4.60
实施例 13	6.27	45.3	1298700	4621000	2.46	3.39
实施例 14	6.24	49.1	1342600	4520000	2.58	3.55

¹: 高分子量肩峰 Log (MW) 峰值的位置

表 19

编号	门尼粘度 ML(1+8)125℃	应力松弛曲线下的面积	剪切速率为 700s ⁻¹ 挤出胀大比
对比例 4	43.05	331.51	1.35
实施例 11	50.27	498.34	1.31
实施例 12	51.39	506.74	1.32
实施例 13	37.40	535.78	1.25
实施例 14	39.80	496.87	1.26

实施例 15-16

（1）在-80℃的温度下，在 200mL 羊角瓶中顺序加入预冷至-80℃的 120mL 含有 HCl（浓度为 0.009mol/L）的二氯甲烷溶液、以及 6.7mL 含有 EADC（浓度为 0.9mol/L）的正己烷溶液，混合均匀后，将得到的混合液置于-80℃的冷浴中陈化 60min，从而得到引发剂溶液。

在装配有高速搅拌器的 2000mL 玻璃反应器中依次加入 1100g 冷却至-60℃的一氯甲烷（其中，作为接枝剂的 K 树脂溶解于一氯甲烷中，接枝剂的用量在表 7 中列出）、132g 预冷至-60℃的异丁烯和 6mL 预冷至-20℃的异戊二烯，混合均匀，将冷浴温度降低至处于-90℃至-100℃的范围内。然后，向反应器中加入 135mL 引发剂溶液引发聚合，反应过程中控制冷浴温度为处于-90℃至-100℃的范围之内。反应 30min 后，向反应器中加入 10mL 含有 0.5 重量% NaOH 的甲醇溶液，以终止聚合反应。将得到的部分混合液置于热水浴中脱除溶剂，得到的产物经水洗后，在真空烘箱中于 60℃干燥至恒重，从而得到根据本发明的丁基橡胶。实验结果在表 20 至表 22 中列出。

（2）将步骤（1）得到的剩余部分混合液用氮气压入已经抽真空的卤化反应器中，然后向卤化反应器中加入 3.8g 液溴，在 40℃的温度下反应 5min。然后，加入含有 7mL 含有 2 重量% NaOH 的水溶液进行 5min 的中和。将中和得到的混合物用水蒸汽脱除溶剂并进行凝聚，得到的含水溴化胶在开炼机上于 110℃干燥 7min，从而得到溴化丁基橡胶，测定溴化丁基橡胶的溴含量并进行松弛试验和挤出胀大比测试，结果在表 23 中列出。

对比例 5

采用与实施例 15 相同的方法制备丁基橡胶和溴化丁基橡胶，不同的是，不使用接枝剂。

对比例 6

采用与实施例 15 相同的方法制备的丁基橡胶和溴化丁基橡胶，不同的是，采用以下方法制备引发剂溶液：在惰性气体手套箱中，将称量好的 AlCl₃ 粉末 390mg 放入 200mL 聚合瓶中，然后加入精制的 CH₂Cl₂ 溶液 120mL（CH₂Cl₂ 溶液中水含量 10ppm），混合均匀，直至 AlCl₃ 完全溶解后，将其在-80℃的冷浴中陈化 60min，从而得到引发剂溶液。

表 20

编号	接枝剂的用量/g	转化率/%	丁基橡胶	
			衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量/mol%	衍生自苯乙烯的结构单元的含量/mol%
对比例 5	0	83.1	1.57	0
对比例 6	0.8127	80.8	1.45	0.48
实施例 15	0.8127	79.9	1.39	0.52
实施例 16	1.6340	80.5	1.40	1.45

表 21

编号	Log (MW) ¹	Log (MW) ≥6 的聚合物含量/重量%	M _p	M _z	M _z /M _w	M _w /M _n
对比例 5	5.91	15.7	784600	1350000	1.68	2.98
对比例 6	6.10	28.4	898700	2984000	2.36	3.31
实施例 15	6.26	51.3	1404800	4729000	2.57	3.78
实施例 16	6.33	52.9	1475300	5629000	2.63	3.69

¹: 高分子量肩峰 Log (MW) 峰值的位置

表 22

编号	门尼粘度 ML(1+8)125℃	应力松弛曲线下的面积	剪切速率为 500s ⁻¹ 时挤出胀大比
对比例 5	51.7	437.76	1.44
对比例 6	49.8	419.42	1.45
实施例 15	51.5	477.54	1.32
实施例 16	52.7	534.62	1.33

5 表 23

编号	溴含量/mol%	门尼粘度 ML(1+8)125℃	应力松弛曲线下的面积	剪切速率为 800s ⁻¹ 挤出胀大比/%
对比例 5	1.02	45.6	532.7	1.49
对比例 6	1.06	44.8	509.6	1.51
实施例 15	1.17	46.0	608.5	1.34
实施例 16	1.13	47.2	599.7	1.33

实施例 15-16 的结果证实，采用本发明的方法制备的丁基橡胶以及由该丁基橡胶制备的卤代丁基橡胶，在门尼粘度相近的情况下，应力松弛曲线下的面积较大，因而具有更好的抗冷流性能，能更为有效地抵抗运输和贮存过程中的变形；并且，采用本发明的方法制备的丁基橡胶以及由该丁基橡胶制备的卤代丁基橡胶具有更低的挤出胀大效应（即，离模膨胀率低），制备的制品具有更好的尺寸稳定性。

图 5 示出了实施例 15 和 16 以及对比例 5 制备的丁基橡胶的挤出胀大比与剪切速率的关系图，其中，测试是在 100℃ 的温度下，采用 L/D 为 16/1 的模头，在 10-1000s⁻¹ 的剪切速率范围内测定的。

从图 5 可以看出，在门尼粘度基本相同的条件下，采用本发明的方法制备的丁基橡胶显示出更低

的挤出胀大比（即，根据本发明的丁基橡胶具有更低的离模膨胀率），因而具有更低的收缩率，制品具有更好的尺寸稳定性。

测试例 6

5 将实施例 15-16 和对比例 5-6 制备的丁基橡胶和卤代丁基橡胶分别制备混炼胶进行硫化（硫化温度 150℃，硫化时间 30min），并测试物理机械性能，硫化胶的力学性能实验结果在表 24 中列出，气密性实验结果在表 25 中列出。

表 24

项目	丁基橡胶				溴化丁基橡胶			
	对比例 5	对比例 6	实施例 15	实施例 16	对比例 5	对比例 6	实施例 15	实施例 16
硬度（邵氏 A）	64	64	65	66	49	48	50	50
拉伸强度/MPa	16.53	16.38	17.22	16.97	12.2	12.2	14.2	14.1
100%定伸应力/MPa	2.42	2.39	2.28	2.16	1.48	1.45	1.49	1.48
300%定伸应力/MPa	9.17	9.17	8.55	8.28	6.19	6.07	5.71	5.84
拉断伸长率/%	523	526	563	566	591	586	680	686
永久变形/%	30	31	30	29	8	9	10	10
撕裂强度/kN/m	35	35	39	39	24	23	26	27

10 表 24 的结果证实，根据本发明的丁基橡胶和卤代丁基橡胶具有良好的综合力学性能，特别是显示出更高的拉断伸长率和更高的撕裂强度，适于作为车用轮胎的内胎和硫化胶囊。

表 25

项目	丁基橡胶				溴化丁基橡胶			
	对比例 5	对比例 6	实施例 15	实施例 16	对比例 5	对比例 6	实施例 15	实施例 16
透气量/ cm ³ /m ² ·24h·0.1MPa	21.742	21.896	21.048	21.601	31.256	31.798	29.989	30.374
透过系数×10 ⁻¹¹ / cm ³ ·cm/cm ² ·s·cmHg	3.319	3.341	3.294	3.204	5.424	5.541	5.201	5.346

15 表 25 的结果证实，根据本发明的丁基橡胶和卤代丁基橡胶具有良好的气密性，适于作为车用轮胎的气密层。

20 以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不

再另行说明。此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权利要求

- 1、一种丁基橡胶，该丁基橡胶含有衍生自异丁烯的结构单元、衍生自共轭二烯烃的结构单元、以及可选的衍生自芳基烯烃的结构单元，至少部分共轭二烯烃为异戊二烯，所述芳基烯烃选自式 I 所示的化合物，



式 I 中， R_1 为 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基；

该丁基橡胶中，部分衍生自共轭二烯烃的结构单元作为接枝位点使得该丁基橡胶的部分分子链为接枝链，该丁基橡胶的剩余部分分子链为线形链；

- 10 该丁基橡胶的峰位分子量为 90 万至 260 万， $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的丁基橡胶含量为 30-80 重量%。

- 2、根据权利要求 1 所述的丁基橡胶，其中，所述接枝链的主链含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自芳基烯烃的结构单元，所述接枝链的主链优选含有衍生自共轭二烯烃的结构单元以及衍生自苯乙烯的结构单元，所述接枝链的主链优选衍生自丁苯聚合物和戊苯聚合物；
15 所述接枝链的支链含有衍生自异丁烯的结构单元以及衍生自异戊二烯的结构单元。

- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的丁基橡胶，其中，所述线形链含有衍生自异丁烯的结构单元以及衍生自异戊二烯的结构单元。

- 20 4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的丁基橡胶，其中，该丁基橡胶中，衍生自共轭二烯烃的结构单元的含量为 0.5-2.5 摩尔%，以该丁基橡胶的总量为基准，衍生自芳基烯烃的结构单元的含量为 0.01-3 摩尔%，优选为 0.05-0.6 摩尔%，更优选为 0.1-0.5 摩尔%。

- 25 5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的丁基橡胶，其中，该丁基橡胶的门尼粘度 $\text{ML}(1+8)125^\circ\text{C}$ 为 30-70，优选为 40-60。

- 6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的丁基橡胶，其中， $\text{Log}(\text{MW}) \geq 6$ 的丁基橡胶含量为 35-75 重量%，优选为 40-70 重量%。

- 30 7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的丁基橡胶，其中，该丁基橡胶的峰位分子量为 95

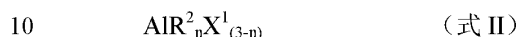
万至 230 万，优选为 100 万至 210 万，更优选为 110 万至 190 万。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的丁基橡胶，其中，该丁基橡胶的分子量呈双峰分布，高分子量肩峰的 Log (MW) 值位于 6-7.5 之间。

5

9、一种丁基橡胶的制备方法，该方法包括在阳离子聚合条件下，在至少一种路易斯酸和至少一种能够提供质子的化合物的存在下，将异丁烯和异戊二烯在至少一种稀释剂中与至少一种接枝剂接触，

所述路易斯酸选自式 II 所示的化合物，



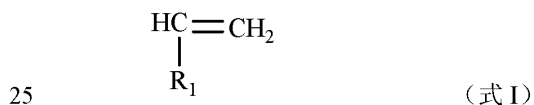
式 II 中，n 个 R^2 相同或不同，各自为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的烷基；3-n 个 X^1 相同或不同，各自为卤素基团中的一种，优选为 -Cl；n 为 1、2 或 3；

所述能够提供质子的化合物选自质子酸。

15 10、根据权利要求 9 所述的方法，其中，以异丁烯和异戊二烯的总量为基准，异丁烯的含量为 85-99 重量%，优选为 90-98 重量%，更优选为 93-97.5 重量%；异戊二烯的含量为 1-15 重量%，优选为 2-10 重量%，更优选为 2.5-7 重量%。

20 11、根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中，所述接枝剂的添加量为异丁烯的 0.01-3 重量%，优选为异丁烯的 0.1-2 重量%，更优选为异丁烯的 0.15-1 重量%，进一步优选为异丁烯的 0.2-0.8 重量%。

12、根据权利要求 9-11 中任意一项所述的方法，其中，所述接枝剂含有衍生自具有阳离子可聚合基团的可聚合结构单元以及可选的衍生自式 I 所示化合物的芳基烯烃结构单元，



式 I 中， R_1 为 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基；

优选地，所述接枝剂含有衍生自共轭二烯烃的可聚合结构单元以及衍生自苯乙烯的苯乙烯结构单元，所述共轭二烯烃优选为丁二烯和/或异戊二烯；

更优选地，所述接枝剂选自丁苯共聚物和戊苯共聚物，优选为丁苯共聚物。

30

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述接枝剂中，可聚合结构单元的含量为 1-15 摩尔%，优选为 2-14 摩尔%，更优选为 2.5-12 摩尔%。

14、根据权利要求 9-13 中任意一项所述的方法，其中，所述接枝剂的重均分子量为 1 万至 30 万，优选为 2 万至 20 万，更优选为 5 万至 18 万；分子量分布指数为 1-2.5，优选为 1.1-2。

15、根据权利要求 9-14 中任意一项所述的方法，其中，所述路易斯酸与异丁烯的摩尔比
5 为 1: 500-5000，优选为 1: 1000-4000，更优选为 1: 1500-3500。

16、根据权利要求 9-15 中任意一项所述的方法，其中，所述能够提供质子的化合物与所述路易斯酸的摩尔比为 0.01-1: 1，优选为 0.04-0.8: 1，更优选为 0.08-0.2: 1。

10 17、根据权利要求 9-16 中任意一项所述的方法，其中，所述路易斯酸为二氯乙基铝和/或二乙基氯化铝，优选为二氯乙基铝。

18、根据权利要求 9-17 中任意一项所述的方法，其中，所述稀释剂选自烷烃和卤代烷烃，优选选自卤代烷烃，更优选选自 C₁-C₁₀ 的卤代烷烃。

15

19、根据权利要求 9-18 中任意一项所述的方法，其中，所述接触在-120℃至-50℃的温度范围进行，优选在-110 至-80℃的温度范围内进行，更优选在-100℃至-90℃的温度范围内进行。

20、一种由权利要求 9-19 中任意一项所述的方法制备的丁基橡胶。

20

21、一种卤代丁基橡胶，该卤代丁基橡胶含有橡胶基体以及与橡胶基体键合的卤素元素，其特征在于，所述橡胶基体为权利要求 1-8 和 20 中任意一项所述的丁基橡胶。

22、根据权利要求 21 所述的卤代丁基橡胶，其中，所述卤素元素为氯元素和/或溴元素。

25

23、根据权利要求 21 或 22 所述的卤代丁基橡胶，其中，以该卤代丁基橡胶的总量为基准，卤素元素的含量在 0.2-2 摩尔%的范围内，优选在 0.4-1.5 摩尔%的范围内。

24、一种组合物，该组合物含有丁基橡胶和/或卤代丁基橡胶、硫化剂以及可选的至少一
30 种添加剂，所述添加剂选自硫化促进剂和炭黑，所述丁基橡胶为权利要求 1-8 和 20 中任意一项所述的丁基橡胶，所述卤代丁基橡胶为权利要求 21-23 中任意一项所述的卤代丁基橡胶。

25、一种橡胶制品，该橡胶制品是将权利要求 24 所述的组合物进行硫化而形成的。

26、权利要求 1-8 和 20 中任意一项所述的丁基橡胶、权利要求 21-23 中任意一项所述的卤代丁基橡胶、权利要求 24 所述的组合物、或者权利要求 25 所述的橡胶制品在制备车用轮胎气密层、车用轮胎内胎以及硫化胶囊中的应用。

5 27、一种车用轮胎气密层，该车用轮胎气密层由权利要求 21-23 中任意一项所述的卤代丁基橡胶、权利要求 24 所述的组合物、或者权利要求 25 所述的橡胶制品形成。

 28、一种车用轮胎内胎，该车用轮胎内胎由权利要求 1-8 和 20 中任意一项所述的丁基橡胶、权利要求 21-23 中任意一项所述的卤代丁基橡胶、权利要求 24 所述的组合物、或者权利要
10 求 25 所述的橡胶制品形成。

 29、一种硫化胶囊，该硫化胶囊由权利要求 1-8 和 20 中任意一项所述的丁基橡胶、权利要求 24 所述的组合物、或者权利要求 25 所述的橡胶制品形成。