

一种液体丁苯橡胶及其制备方法与应用

交叉引用信息

本申请要求于 2023 年 10 月 24 日提交中国专利局、申请号为 202311382441.8、发
5 明名称为“一种液体丁苯橡胶及其制备方法与应用”的中国专利申请的优先权，其全部
内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及液体丁苯橡胶领域，具体涉及一种液体丁苯橡胶及其制备方法与应用。

背景技术

10 液体橡胶是相对分子量在 500~50000 之间，在常温下具有一定流动性的粘稠低聚物
液体，其粘度随分子量大小及分子构型而改变。液体橡胶种类较多，例如液体丁苯橡胶、
液体丁腈橡胶、液体乙丙橡胶等，与固体橡胶相比，由于液体橡胶具有了良好的流动性、
易加工、能耗低等优点，被广泛应用于密封材料、粘结剂、轮胎等领域。

液体丁苯橡胶则是由丁二烯和苯乙烯经自由基或负离子聚合制备得到的一种二烯
15 烃共聚物类液体橡胶。自由基乳液聚合由于操作便捷、反应温度易控制以及聚合速率快
等特点，因此是目前最常用的制备方法。相较于天然橡胶，由于液体丁苯橡胶具有一定的
粘结性、耐温、耐磨、力学性能，并且与部分通用橡胶具有良好的相容性，因此在粘
结剂、填充剂、轮胎等领域应用广泛。但是面对一些比较极端的环境，传统液体丁苯橡
胶性能已经无法满足材料需求，因此需要进一步开发耐温、耐磨耐腐蚀性能及力学性能
20 更加优良的液体丁苯橡胶。

CN103539912A 公开了一种高性能丁二烯-苯乙烯液体橡胶的制备方法，将萘烯树脂
在 80~110℃下溶解，通过乳液聚合接枝至丁苯胶乳上，得到了一种萘烯树脂改性液体丁
苯橡胶，但是该方法的实质是丁苯橡胶改性，并未涉及丁苯橡胶的聚合过程，属于液体
丁苯橡胶后续聚合改性。

25 CN115124663A 公开了一种改性丁苯橡胶，包括丁苯橡胶基质和结合于所述丁苯橡
胶基质至少部分表面的改性聚合物，所述改性聚合物包括第一单体的聚合链段和第二单
体的聚合链段；所述第一单体选自丙烯酰胺化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、多烯烃化
合物及其组合；所述第二单体选自包含烯属不饱和基团的偶氮类引发剂。本申请的改性
丁苯橡胶接枝率高，且在沥青防水卷材的制备过程中，改性丁苯橡胶中的第二单体聚合
30 链段可继续促进第一单体聚合链段上的功能基团与其它含有烯属不饱和基团的改性剂
发生交联反应，进而赋予其良好的耐老化性能。该技术方案以丁苯橡胶做基底，在此基

础上进行自由基溶液聚合，利用含酯单体和偶氮类引发剂进行三元共聚，并未涉及丁苯橡胶的聚合，属于丁苯橡胶后续聚合改性。

CN1468877A 公开了一种端羟基丁苯液体橡胶的合成方法，其中涉及了以丁二烯、苯乙烯为单体，有机过氧化物为引发剂，通过自由基溶液聚合的方式，制备得到了一种端羟基聚丁二烯-苯乙烯液体橡胶。

CN111560096A 曾公开了一种丁苯橡胶的制备方法，其中涉及了通过乳液聚合方法，在聚合反应温度 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ，氮气保护的条件下，以苯乙烯、丁二烯、水、乳化剂、电解质、还原剂、环保型分子量调节剂及引发剂为原料进行乳液聚合反应，得到了一种丁苯橡胶。但是该方法是对传统丁苯橡胶调节剂进行了替换，并未进一步提升其性能。

CN110527020A 公开了一种丁苯橡胶的制备方法，包括如下步骤：1)将丁二烯、苯乙烯、乳化剂、电解质、除氧剂、活化剂、氧化剂、调节剂、脱盐水进行混合，然后进行乳液聚合反应；待反应结束后，将反应体系进行脱气后加入防老剂，得到胶乳，其中该氧化剂为过氧化氢蒎烷；2)将该胶乳加入到含有絮凝剂和浓硫酸的水中并进行搅拌，待该胶乳凝聚后，过滤干燥，得到丁苯生胶，其中该浓硫酸为质量分数大于或等于 70% 的硫酸溶液；3)将该丁苯生胶与炭黑、硫磺混合并进行硫化，得到丁苯橡胶。该制备方法能够有效缩短聚合时间，减少调节剂用量，降低能耗；并且使用该制备方法可以制备出不同的丁苯胶乳，并制备出合格的丁苯橡胶制品。

CN108017743A 公开了一种改性羧基丁苯乳胶及其制备方法。所述改性羧基丁苯乳胶的制备方法包括以下步骤：(1)在引发剂的存在下，将含有丁二烯、苯乙烯、丙烯酸、缓聚剂、分子量调节剂、水、pH 缓冲剂、螯合剂和乳化剂的混合体系依次在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 和 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$ 下进行聚合反应；(2)将聚合反应产物与含有腈基功能性单体、苯乙烯和丁二烯的油相以及含有水、引发剂、乳化剂和分子量调节剂的水相进行混合，并将所得混合物依次在 $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ 和 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ 下进行聚合反应。采用本发明提供的方法制备得到的改性羧基丁苯乳胶不仅粒径小，而且还具有优异的稳定性以及极高的粘结强度。该方法是在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 和 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$ 进行羧基丁苯胶乳的三元共聚，随后与含有腈基功能性单体进行共聚接枝，该方法数均分子量大，且方法繁杂。

发明内容

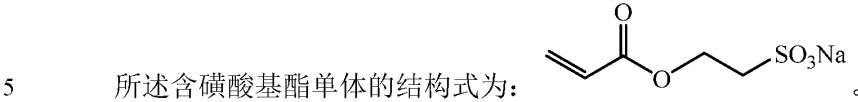
本发明的目的在于提供一种液体丁苯橡胶及其制备方法与应用。

本发明以羟乙基磺酸钠和丙烯酸为原料进行含酯单体的制备，进而作为第三单体用于液体丁苯橡胶的制备，采用低温乳液聚合的方法，通过改进投料方式、原料配比，多段补加乳化剂、酯单体、分子量调节剂等方式，制备得到一种耐温、耐磨耐腐蚀性能及

力学性能更加优良的液体丁苯橡胶。

为了实现以上目的，本发明采用以下技术方案：

本发明一方面提供一种液体丁苯橡胶，其中，所述液体丁苯橡胶的聚合单体包括丁二烯、苯乙烯和含磺酸基酯单体；



根据本发明的液体丁苯橡胶，优选地，以所述丁二烯、苯乙烯和含磺酸基酯单体的总重量为 100 份计，各单体的重量份分别为：50~75 份丁二烯，20~30 份苯乙烯，5~24 份含磺酸基酯单体。

10 根据本发明的液体丁苯橡胶，优选地，所述液体丁苯橡胶通过丁二烯、苯乙烯和含磺酸基酯单体采用乳液共聚法制备得到。

所述液体丁苯橡胶中，含磺酸基酯单体结构的含量为 3wt%~18wt%。

根据本发明的液体丁苯橡胶，优选地，所述液体丁苯橡胶在 25℃ 的门尼粘度为 40~60Pa·s，分子量 Mn 范围 3000~5000。

15 本发明另一方面提供一种液体丁苯橡胶的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

20 以丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体的总重量为 100 份计，向反应容器中加入 160~220 份脱盐水、4~8 份乳化剂、0.1~0.3 份还原剂、0.1~0.4 份扩散剂、0.4~0.8 份电解质、3~6 份分子量调节剂、20~30 份苯乙烯、3~20 份含磺酸基酯单体以及 0.01~0.1 份除氧剂，完成加料后，在保护气氛下，加入 50~75 份丁二烯，并搅拌进行预乳化，随后加入 0.1~0.2 份引发剂进行聚合反应；

25 当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体达到一定单体转化率时，分别补加乳化剂、引发剂、分子量调节剂及含磺酸基酯单体，当单体转化率达到 82~87%时，加入 0.05~0.2 份终止剂终止反应，之后进行脱气、凝聚、洗涤、干燥，得到所述液体丁苯橡胶。

25 根据本发明的制备方法，优选地，所述当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体达到一定单体转化率时，分别补加乳化剂、引发剂、分子量调节剂及含磺酸基酯单体的步骤具体包括：

30 当单体转化率达到 25%~30%时，补加含磺酸基酯单体 1~2 份；当单体转化率达到 50%~55%时，补加乳化剂 0.4~0.8 份、引发剂 0.002~0.004 份、分子量调节剂 0.5~0.8 份；当单体转化率达到 65%~70%时，补加含磺酸基酯单体 1~2 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述乳化剂为阴-阴离子复配表面活性剂或阴-非离子复配表面活性剂；其中，所述阴-阴离子复配表面活性剂为松香皂和脂肪烷基磺酸盐的复配，复配质量比为（4~5）：1；所述阴-非离子复配表面活性剂为松香皂和聚氧乙烯醚的复配，复配质量比为（3~4）：1。

5 根据本发明的制备方法，优选地，所述乳化剂的用量为 5~6 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述还原剂选自但不限于甲醛次硫酸氢钠、硫酸亚铁、硫酸亚铜、EDTA 铁钠盐、EDTA 铜钠盐等中的至少一种。

根据本发明的制备方法，优选地，所述还原剂的用量为 0.2~0.3 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述扩散剂为萘磺酸钠甲醛缩合物，选自但不限于 10 限于 β -萘磺酸钠甲醛缩合物、甲基萘磺酸钠甲醛缩合物、苄基萘磺酸钠甲醛缩合物等中的至少一种；更优选为 β -萘磺酸钠甲醛缩合物。

根据本发明的制备方法，优选地，所述扩散剂的用量为 0.2~0.3 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述电解质为磷酸钾或氯化钾。

根据本发明的制备方法，优选地，所述电解质的用量为 0.5~0.6 份。

15 根据本发明的制备方法，优选地，所述分子量调节剂选自但不限于十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯中的至少一种；更优选地，所述分子量调节剂为叔十二烷基硫醇或 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

根据本发明的制备方法，优选地，所述分子量调节剂的用量为 4~5 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述除氧剂选自但不限于连二亚硫酸钠、二甲 20 基酮肟、异抗坏血酸等中的至少一种，更优选为连二亚硫酸钠。

根据本发明的制备方法，优选地，所述除氧剂的用量为 0.04~0.08 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述引发剂为有机过氧化氢类，包括但不限于过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化异丙基叔丁酯等，更优选为过氧化氢二异丙苯。

25 根据本发明的制备方法，优选地，所述引发剂的用量为 0.12~0.18 份。

根据本发明的制备方法，优选地，所述聚合反应的温度为 5~25℃，更优选为 10~15℃。

根据本发明的制备方法，优选地，所述终止剂选自但不限于硫酸羟胺、二乙基羟胺、异丙基羟胺等中的至少一种，更优选为异丙基羟胺或二乙基羟胺。

30 根据本发明的制备方法，优选地，所述终止剂的用量为 0.05~0.1 份。

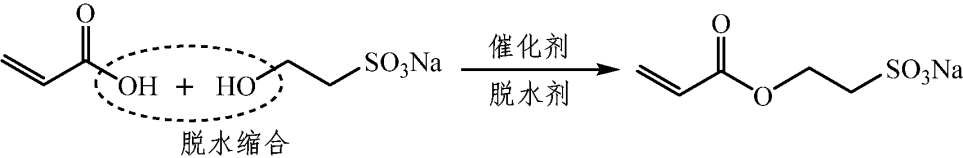
在本发明的制备方法中，所述脱气优选在脱气塔中进行，更优选进行脱气 4~5h，脱

气后获得含酯丁苯胶乳；之后经凝聚、洗涤、干燥后获得所述液体丁苯橡胶。其中凝聚、洗涤、干燥均为液体丁苯橡胶制备中的常规技术，本发明对此不做限定。“保护气”例如氮气、氩气等。

5 本发明中改性高性能液体丁苯橡胶的制备方法简单清晰，可利用现有装置进行三元共聚工业化生产。在传统丁苯橡胶的基础上引入了含磺酸基酯单体，同时含有酯基和磺酸基。酯基结构的引入具有可以改善液体丁苯橡胶的耐热、对臭氧的稳定性，提高力学性能等优点，而磺酸基的引入可以改变液体丁苯橡胶的极性，通过改变丁苯橡胶表面极性进一步提升耐磨性。同时本发明利用多段补加乳化剂、含磺酸基酯单体、引发剂、分子量调节剂的方法，对该改性高性能液体丁苯橡胶的分子量进行了调控，并改善了液体

10 丁苯橡胶中酯基均匀分布的问题。

根据本发明的制备方法，优选地，所述含磺酸基酯单体通过以下反应式制备，具体步骤包括：



在反应容器中加入丙烯酸、羟乙基磺酸钠、脱水剂和催化剂，在保护气氛下，升温进行酯化反应，反应过程中不断蒸出生成的水和脱水剂，脱水剂经分离后回流至反应容器内继续进行反应，当分离水量不再增加并达到理论计算量后停止反应，反应体系过滤得到滤饼，滤饼减压蒸馏得到所述含磺酸基酯单体。

15

在本发明含磺酸基酯单体的制备过程中，优选地，所述酯化反应的温度为110~120℃，反应时间为12~15 h。

20 在本发明含磺酸基酯单体的制备过程中，优选地，所述羟乙基磺酸钠与丙烯酸的摩尔比为1: (1~1.5)，更优选为1: (1.2~1.3)。

在本发明含磺酸基酯单体的制备过程中，优选地，所述脱水剂选自甲苯、乙苯、对甲苯中的至少一种；更优选为甲苯或二甲苯。

25 在本发明含磺酸基酯单体的制备过程中，优选地，所述脱水剂的添加量为丙烯酸和羟乙基磺酸钠总质量的4~6倍。

在本发明含磺酸基酯单体的制备过程中，优选地，所述催化剂为有机磺酸，选自但不限于甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、2-萘磺酸中的至少一种，更优选为苯磺酸或对甲苯磺酸。

在本发明含磺酸基酯单体的制备过程中，优选地，所述催化剂的用量为羟乙基磺酸钠与丙烯酸总质量的 0.2wt%~0.8wt%，更优选为 0.4wt%~0.6wt%。

本发明再一方面提供一种以上制备方法所获得的液体丁苯橡胶。

根据本发明的液体丁苯橡胶，优选地，所述液体丁苯橡胶中，含磺酸基酯单体结构的含量为 3wt%~18wt%；所述液体丁苯橡胶在 25℃的门尼粘度为 40~60Pa·s，分子量 Mn 范围 3000~5000。

本发明设计开发的含磺酸基酯功能单体的制备方法很适合工业合成，区别于目前工业生产中利用浓硫酸做催化剂，本发明以羟乙基磺酸钠和丙烯酸为原料，利用有机磺酸作催化剂，脱水剂作溶剂，通过共沸脱除酯化反应中生成水的方式，提高了酯化反应效率，采用该方式可以工业化进行含磺酸基酯单体的制备，产率可达 90%以上，实现改性高性能液体丁苯橡胶制备时含磺酸基酯单体原料的自给。随后采用乳液共聚法，将含磺酸基酯单体与丁二烯、苯乙烯进行三元共聚，通过多段补加乳化剂、含磺酸基酯单体、分子量调节剂、引发剂的工艺，制备得到了一种改性高性能液体丁苯橡胶。该改性高性能液体丁苯橡胶中引入了含磺酸基酯，且门尼粘度范围 40~60Pa·s（25℃），分子量 Mn 范围 3000~5000，具有良好的流动性和易加工性能。酯基结构的引入改善了聚合物的耐热性能，且磺酸基的引入提高了聚合物的耐磨性。该改性高性能液体丁苯橡胶可用于替代橡胶加工操作油、增韧剂、改善轮胎胎面胶等领域。

本发明又一方面提供以上液体丁苯橡胶在轮胎或环氧树脂增韧剂中的应用。

附图说明

图 1 为实施例 3 中制备得到含磺酸基酯单体核磁谱图。

图 2 为实施例 3 中制备得到改性高性能液体丁苯橡胶核磁谱图。

图 3 为不同添加量改性高性能液体丁苯橡胶对环氧树脂固化物耐磨性影响图。

具体实施方式

为了更清楚地说明本发明，下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解，下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的，不应以此限制本发明的保护范围。

本发明所有数值指定（例如温度、时间、浓度及重量等，包括其中每一者的范围）通常可是适当以 0.1 或 1.0 的增量改变(+)或(-)的近似值。所有数值指定均可理解为前面有术语“约”。

实施例 1

本实施例制备了一种改性高性能液体丁苯橡胶，包括如下具体步骤：

S1: 室温下, 将羟乙基磺酸钠 (148 g, 1 mol), 丙烯酸 (72 g, 1 mol) 和苯磺酸 (0.44 g, 0.2wt%) 加入至含有 880 g 甲苯的反应釜中。氮气保护下, 升温至 110℃ 反应 12 小时, 进行丙烯酸和羟乙基磺酸钠的酯化反应, 反应过程中不断蒸出反应中生成的水和脱水剂, 脱水剂经分离后回流至反应釜内继续进行反应, 计算分离水量, 达到理论值后, 停止反应, 料液过滤得到滤饼, 滤饼加入反应器中, 在 50℃ 和 0.2 MPa 下减压蒸馏脱出脱水剂甲苯, 然后在 72℃ 和 0.4 MPa 下减压蒸馏得到该含磺酸基酯单体 175.1 g, 产率 86.7%。

S2: 在 10 L 的聚合釜中, 加入 160 份脱盐水、4 份乳化剂 (松香皂和脂肪烷基磺酸盐复配比 4:1 乳化剂)、0.1 份甲醛次硫酸氢钠、0.1 份 β-萘磺酸钠甲醛缩合物、0.4 份磷酸钾、3 份叔十二烷基硫醇、20 份苯乙烯、3 份含磺酸基酯单体以及 0.01 份连二亚硫酸钠, 完成加料后, 氮气置换三次, 加入 75 份丁二烯后, 随后在 5℃ 下, 加入 0.1 份过氧化氢二异丙苯进行聚合反应。

当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 25% 时, 补加含磺酸基酯单体 1 份; 当单体转化率达到 50% 时, 补加乳化剂 0.4 份、过氧化氢二异丙苯 0.002 份、叔十二烷基硫醇 0.5 份; 当单体转化率达到 65% 时, 补加含磺酸基酯单体 1 份。当单体转化率达到 82% 时, 加入 0.05 份硫酸羟胺终止反应出料, 出料后在脱气塔中脱气 4 小时可得含酯丁苯胶乳, 经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苯橡胶。

实施例 2

本实施例制备了一种改性高性能液体丁苯橡胶, 包括如下具体步骤:

S1: 室温下, 将羟乙基磺酸钠 (148 g, 1 mol), 丙烯酸 (108 g, 1.5 mol) 和苯磺酸 (2.048 g, 0.8wt%) 加入至含有 1536 g 甲苯的反应釜中。氮气保护下, 升温至 120℃ 反应 15 小时, 进行丙烯酸和羟乙基磺酸钠的酯化反应, 反应过程中不断蒸出反应中生成的水和脱水剂, 脱水剂经分离后回流至反应釜内继续进行反应, 计算分离水量, 达到理论值后, 停止反应, 料液过滤得到滤饼, 滤饼加入反应器中, 在 50℃ 和 0.2 MPa 下减压蒸馏脱出脱水剂甲苯, 然后在 72℃ 和 0.4 MPa 下减压蒸馏得到该含磺酸基酯单体 178.4 g, 产率 88.3%。

S2: 在 10 L 的聚合釜中, 加入 220 份脱盐水、8 份乳化剂 (松香皂和脂肪烷基磺酸盐复配比 5:1 乳化剂)、0.3 份硫酸亚铁、0.4 份甲基萘磺酸钠甲醛缩合物、0.8 份氯化钾、6 份十二烷基硫醇、21 份苯乙烯、5 份含磺酸基酯单体以及 0.1 份连二亚硫酸钠, 完成加料后, 氮气置换三次, 加入 70 份丁二烯后, 随后在 25℃ 下, 加入 0.1 份过氧化氢异

丙苯进行聚合反应。

当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 30%时，补加含磺酸基酯单体 2 份；当单体转化率达到 55%时，补加乳化剂 0.8 份、过氧化氢异丙苯 0.004 份、十二烷基硫醇 0.8 份；当单体转化率达到 70%时，补加含磺酸基酯单体 2 份。当单
5 体转化率达到 87%时，加入 0.05 份二乙基羟胺终止反应出料，出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苯胶乳，经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苯橡胶。

实施例 3

本实施例制备了一种改性高性能液体丁苯橡胶，包括如下具体步骤：

10 S1：室温下，将羟乙基磺酸钠（148 g, 1 mol），丙烯酸（86.4 g, 1.2 mol）和苯磺酸（1.172 g, 0.5wt%）加入至含有 950 g 甲苯的反应釜中。氮气保护下，升温至 120℃反应 15 小时，进行丙烯酸和羟乙基磺酸钠的酯化反应，反应过程中不断蒸出反应中生成的水和脱水剂，脱水剂经分离后回流至反应釜内继续进行反应，计算分离水量，达到理论值后，停止反应，料液过滤得到滤饼，滤饼加入反应器中，在 50℃和 0.2 MPa 下减压蒸馏
15 脱出脱水剂甲苯，然后在 72℃和 0.4 MPa 下减压蒸馏得到该含磺酸基酯单体 186.6 g，产率 92.4%。

S2：在 10 L 的聚合釜中，加入 190 份脱盐水、5 份乳化剂（松香皂和脂肪烷基磺酸盐复配比 4:1 乳化剂）、0.2 份 EDTA 铁钠盐、0.3 份苯基萘磺酸甲醛缩合物、0.5 份磷酸钾、4 份 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、26 份苯乙烯、12 份含磺酸基酯单体以及 0.05 份异
20 抗坏血酸，完成加料后，氮气置换三次，加入 60 份丁二烯后，随后在 15℃下，加入 0.15 份过氧化异丙基叔丁酯进行聚合反应。

当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 25%时，补加含磺酸基酯单体 1 份；当单体转化率达到 50%时，补加乳化剂 0.5 份、过氧化异丙基叔丁酯 0.003 份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 0.6 份；当单体转化率达到 65%时，补加含磺酸基酯
25 单体 1 份。当单体转化率达到 85%时，加入 0.05 份异丙基羟胺终止反应出料，出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苯胶乳，经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苯橡胶。

实施例 4

本实施例制备了一种改性高性能液体丁苯橡胶，包括如下具体步骤：

30 S1：室温下，将羟乙基磺酸钠（148 g, 1 mol），丙烯酸（93.6 g, 1.3 mol）和苯磺酸（0.9664 g, 0.4wt%）加入至含有 1208 g 甲苯的反应釜中。氮气保护下，升温至 115℃反

应 14 小时，进行丙烯酸和羟乙基磺酸钠的酯化反应，反应过程中不断蒸出反应中生成的水和脱水剂，脱水剂经分离后回流至反应釜内继续进行反应，计算分离水量，达到理论值后，停止反应，料液过滤得到滤饼，滤饼加入反应器中，在 50℃和 0.2 MPa 下减压蒸馏脱出脱水剂甲苯，然后在 72℃和 0.4 MPa 下减压蒸馏得到该含磺酸基酯单体 181.3 g，产率 89.8%。

S2：在 10 L 的聚合釜中，加入 200 份脱盐水、6 份乳化剂（松香皂和聚氧乙烯醚复配比 3:1 乳化剂）、0.1 份 EDTA 铜钠盐、0.2 份 β-萘磺酸钠甲醛缩合物、0.4 份氯化钾、5 份 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、23 份苯乙烯、15 份含磺酸基酯单体以及 0.06 份二甲基酮肟，完成加料后，氮气置换三次，加入 60 份丁二烯后，随后在 10℃下，加入 0.12 份过氧化氢二异丙苯进行聚合反应。

当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 25%时，补加含磺酸基酯单体 1 份；当单体转化率达到 55%时，补加乳化剂 0.8 份、过氧化氢二异丙苯 0.002 份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 0.5 份；当单体转化率达到 65%时，补加含磺酸基酯单体 1 份。当单体转化率达到 83%时，加入 0.05 份硫酸羟胺终止反应出料，出料后在脱气塔中脱气 4 小时可得含酯丁苯胶乳，经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苯橡胶。

实施例 5

本实施例制备了一种改性高性能液体丁苯橡胶，包括如下具体步骤：

S1：室温下，将羟乙基磺酸钠（148 g, 1 mol），丙烯酸（86.4 g, 1.2 mol）和苯磺酸（1.4064 g, 0.6wt%）加入至含有 1200 g 甲苯的反应釜中。氮气保护下，升温至 110℃反应 13 小时，进行丙烯酸和羟乙基磺酸钠的酯化反应，反应过程中不断蒸出反应中生成的水和脱水剂，脱水剂经分离后回流至反应釜内继续进行反应，计算分离水量，达到理论值后，停止反应，料液过滤得到滤饼，滤饼加入反应器中，在 50℃和 0.2 MPa 下减压蒸馏脱出脱水剂甲苯，然后在 72℃和 0.4 MPa 下减压蒸馏得到该含磺酸基酯单体 185.2 g，产率 91.7%。

S2：在 10 L 的聚合釜中，加入 180 份脱盐水，7 份乳化剂（松香皂和聚氧乙烯醚复配比 4:1 乳化剂），0.3 份甲醛次硫酸氢钠，0.3 份苣基萘磺酸甲醛缩合物，0.6 份磷酸钾，4 份、叔十二烷基硫醇，25 份苯乙烯，8 份含磺酸基酯单体以及 0.04 份异抗坏血酸，完成加料后，氮气置换三次，加入 63 份丁二烯后，随后在 10℃下，加入 0.18 份过氧化氢二异丙苯进行聚合反应。

当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 30%时，补加含磺

酸基酯单体 2 份;当单体转化率达到 55%时,补加乳化剂 0.4 份、过氧化氢二异丙苯 0.002 份、叔十二烷基硫醇 0.6 份;当单体转化率达到 70%时,补加含磺酸基酯单体 2 份。当单体转化率达到 86%时,加入 0.15 份异丙基羟胺终止反应出料,出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苯胶乳,经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苯橡胶。

5 实施例 6

本实施例提供了一种改性高性能液体丁苯橡胶制备方法及应用,其是采用包括如下具体步骤的制备方法制得的:

S1: 室温下,将羟乙基磺酸钠(148 g, 1 mol),丙烯酸(108 g, 1.5 mol)和苯磺酸
10 (0.512 g, 0.2wt%)加入至含有 1350 g 甲苯的反应釜中。氮气保护下,升温至 115℃反
应 12 小时,进行丙烯酸和羟乙基磺酸钠的酯化反应,反应过程中不断蒸出反应中生成
的水和脱水剂,脱水剂经分离后回流至反应釜内继续进行反应,计算分离水量,达到理
论值后,停止反应,料液过滤得到滤饼,滤饼加入反应器中,在 50℃和 0.2 MPa 下减压
蒸馏脱出脱水剂甲苯,然后在 72℃和 0.4 MPa 下减压蒸馏得到该含磺酸基酯单体 172.1
15 g,产率 85.2%。

S2: 在 10L 的聚合釜中,加入 210 份脱盐水、5 份乳化剂(松香皂和脂肪烷基磺酸
盐复配比 4:1 乳化剂)、0.2 份硫酸亚铁、0.3 份 β-萘磺酸钠甲醛缩合物、0.5 份磷酸钾、
5 份叔十二烷基硫醇、29 份苯乙烯、18 份含磺酸基酯单体以及 0.08 份二甲基酮肟,完
成加料后,氮气置换三次,加入 50 份丁二烯后,随后在 10℃下,加入 0.16 份过氧化氢
20 二异丙苯进行聚合反应。

当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 25%时,补加含磺
酸基酯单体 2 份;当单体转化率达到 50%时,补加乳化剂 0.5 份、过氧化氢二异丙苯 0.004
份、叔十二烷基硫醇 0.5 份;当单体转化率达到 65%时,补加含磺酸基酯单体 1 份。当
单体转化率达到 85%时,加入 0.15 份二乙基羟胺终止反应出料,出料后在脱气塔中脱
25 气 4 小时可得含酯丁苯胶乳,经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体
丁苯橡胶。

结构表征及性能测试:

为了表征所得高性能液体丁苯橡胶的结构特征,对实施例 3 中得到的含磺酸基酯单
体及液体丁苯橡胶进行了核磁测定,测试结果分别如图 1 和图 2 所示。

30 从图 1 含磺酸基酯单体核磁氢谱中可以看出: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ 6.48 ~
6.41 (m, CH₂=CH-, 1H), 6.22~6.12 (m, CH₂=CH-, 1H), 5.83~5.62 (m, CH₂=CH-,

1H) ， 4.59~4.52(t ， CH₂=CH-COO-CH₂- ， 2H) ， 2.78~2.71 (m ， CH₂=CH-COO-CH₂-CH₂-SO₃Na， 2H)。与含磺酸基酯单体特征峰均可对应，说明成功制备了含磺酸基酯单体。其余实施例在此不一一列出，实施例 1~6 含磺酸基酯单体收率均保持在约 85%，同时区别于实验室合成，该方法可用于进行工业合成生产放大。

5 从图 2 液体丁苯橡胶核磁氢谱中可以看出：¹HNMR (400 MHz，CDCl₃)，δ 4.66(a)处峰为酯基旁-COO-CH₂-CH₂-SO₃Na，δ 2.74(b)处峰为磺酸基旁-CH₂-SO₃Na，δ 2.56(c)处峰为苯环旁 C₆H₅-CH-，δ 2.26(d)处峰为酯基旁-CH-COO-CH₂-CH₂-SO₃Na，由此可以证明该含磺酸基酯单体改性高性能液体丁苯橡胶成功制备。

为了表征所得液体丁苯橡胶的基本性能，对实施例 1~6 中所制备得到的含磺酸基及
10 酯基的液体丁苯橡胶进行相应的性能测定。其中，结合苯乙烯含量按照 GB/T 8658-1998 中折光指数法进行测定；含磺酸基酯单体含量通过核磁面积积分求取；分子量按 SH/T 1759-2007 中凝胶渗透色谱法进行测定；门尼粘度参照 GB/T 1232.1-2016，利用门尼粘度仪（GT-7082S2）对样品进行测定。测试结果如表 1 所示。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
结合苯乙烯含量，wt%	19.3	20.4	24.7	21.2	23.1	28.3
含磺酸基酯含量，wt%	3.4	8.1	12.7	14.6	10.3	17.8
分子量，Mn	4584	3169	3956	3768	4327	3862
门尼粘度，Pa·s@25℃	56.1	44.3	49.8	47.2	54.7	50.2
玻璃化转变温度，℃	-46	-49	-56	-58	-51	-54

15 从表 1 中可以看到，实施例 1~6 制备所得的改性高性能液体丁苯橡胶中均引入了含磺酸基酯，且门尼粘度范围 40~60 Pa·s，分子量 Mn 范围 3000~5000，具有良好的流动性和易加工性能。

为了验证制备过程中多段补加乳化剂、含磺酸基酯单体、引发剂、分子量调节剂对
20 改性高性能液体丁苯橡胶性能的影响，以实施例 3 为参照，与不同条件的对比例进行了相关数据对比，对比例制备方法如下：

对比例 1

与实施例 3 相比，对比例 1 采用一次单体加料方式，不进行任何补加，具体的 S2 如下：

在 10 L 的聚合釜中，加入 190 份脱盐水、5 份乳化剂（松香皂和脂肪烷基磺酸盐复

配比 4:1 乳化剂), 0.2 份 EDTA 铁钠盐、0.3 份苕基萘磺酸甲醛缩合物、0.5 份磷酸钾、4 份 2,4-二苕基-4-甲基-1-戊烯、26 份苯乙烯, 14 份含磺酸基酯单体以及 0.05 份异抗坏血酸, 完成加料后, 氮气置换三次, 加入 60 份丁二烯后, 随后在 15℃ 下, 加入 0.15 份过氧化异丙基叔丁酯进行聚合反应。

5 当单体转化率达到 50% 时, 补加乳化剂 0.5 份、过氧化异丙基叔丁酯 0.003 份、2,4-二苕基-4-甲基-1-戊烯 0.6 份; 当单体转化率达到 85% 时, 加入 0.05 份异丙基羟胺终止反应出料, 出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苕胶乳, 经凝聚、洗涤、干燥后可得液体丁苕橡胶。

对比例 2

10 与实施例 3 相比, 对比例 2 采用一次加引发剂方式, 其余条件保持不变。具体的 S2 如下:

 在 10 L 的聚合釜中, 加入 190 份脱盐水、5 份乳化剂 (松香皂和脂肪烷基磺酸盐复配比 4:1 乳化剂)、0.2 份 EDTA 铁钠盐、0.3 份苕基萘磺酸甲醛缩合物、0.5 份磷酸钾、4 份 2,4-二苕基-4-甲基-1-戊烯、26 份苯乙烯、12 份含磺酸基酯单体以及 0.05 份异抗坏
15 血酸, 完成加料后, 氮气置换三次, 加入 60 份丁二烯后, 随后在 15℃ 下, 加入 0.153 份过氧化异丙基叔丁酯进行聚合反应。

 当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 25% 时, 补加含磺酸基酯单体 1 份; 当单体转化率达到 50% 时, 补加乳化剂 0.5 份、2,4-二苕基-4-甲基-1-戊烯 0.6 份; 当单体转化率达到 65% 时, 补加含磺酸基酯单体 1 份。当单体转化率达到
20 85% 时, 加入 0.05 份异丙基羟胺终止反应出料, 出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苕胶乳, 经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苕橡胶。

对比例 3

 与实施例 3 相比, 对比例 3 采用一次添加含磺酸基酯单体方式, 其余聚合工艺条件保持不变。具体的 S2 如下:

25 在 10 L 的聚合釜中, 加入 190 份脱盐水、5 份乳化剂 (松香皂和脂肪烷基磺酸盐在 10 L 的聚合釜中, 加入 190 份脱盐水、5 份乳化剂 (松香皂和脂肪烷基磺酸盐复配比 4:1 乳化剂)、0.2 份 EDTA 铁钠盐、0.3 份苕基萘磺酸甲醛缩合物、0.5 份磷酸钾、4 份 2,4-二苕基-4-甲基-1-戊烯、26 份苯乙烯、14 份含磺酸基酯单体以及 0.05 份异抗坏血酸, 完成加料后, 氮气置换三次, 加入 60 份丁二烯后, 随后在 15℃ 下, 加入 0.15 份过氧化异
30 丙基叔丁酯进行聚合反应。

 当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体的单体转化率达到 50% 时, 补加乳

剂 0.5 份、过氧化异丙基叔丁酯 0.003 份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 0.6 份。当单体转化率达到 85%时，加入 0.05 份异丙基羟胺终止反应出料，出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苯胶乳，经凝聚、洗涤、干燥后可得该含磺酸基及酯基高性能液体丁苯橡胶。

对比例 1~3 制备得到的液体丁苯橡胶性能与实施例 3 对比如表 2 所示。

5

表 2

	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
结合苯乙烯含量, wt%	24.7	21.6	23.2	24.3
含磺酸基酯含量, wt%	12.7	7.4	9.6	8.3
分子量, Mn	3956	5138	3864	4016
门尼粘度, Pa·s@25℃	49.8	61.3	48.6	50.2

对比例 1 对比实施例 3 可以发现,其结合苯乙烯含量和含磺酸基酯含量都相应减小,且分子量和门尼粘度均相应增大。这是由于采用一次加料方式,导致聚合反应中苯乙烯在聚合反应初期聚合加快,从而使聚合物链上苯乙烯分布不均,并且导致含磺酸基酯单体结合率下降,同时由于一次加分子量调节剂及乳化剂,导致对分子量调控不佳。

10

对比例 2 对比实施例 3 可以发现,结合苯乙烯含量和含磺酸基酯含量都相应减小,这是由于采用一次性加引发剂,导致聚合反应前期反应较快,后期反应缓慢,根据现场试验发现,对比例 2 反应所需时间远大于实施例 3。

15

对比例 3 对比实施例 3 可以发现,结合苯乙烯含量未见明显降低,但含磺酸基酯大幅度降低,这是由于含磺酸基酯的竞聚率要弱于苯乙烯和丁二烯,因此一次添加含磺酸基酯,会使含磺酸基酯链节在聚合物分子链中分布不均且结合率降低,从而导致含量降低。

20

为了进一步表征所得液体丁苯橡胶的应用性能,本发明中提供作为环氧树脂增韧剂的一种应用,包括但不限于增韧剂。将实施例 3 中制备得到的改性高性能液体丁苯橡胶进行环氧树脂增韧的测试,以未添加含磺酸基酯单体的对比例 4 普通液体丁苯橡胶作对照,添加量为 5wt%,分别进行了增韧后固化环氧树脂热分解温度及冲蚀磨损性能测试,试验结果分别如表 3 和图 3 所示。

对比例 4

与实施例 3 相比,对比例 4 不添加含磺酸基酯单体。具体的 S2 如下:

在 10 L 的聚合釜中,加入 190 份脱盐水,5 份乳化剂(松香皂和脂肪烷基磺酸盐复

配比 4:1 乳化剂), 0.2 份 EDTA 铁钠盐, 0.3 份苯基萘磺酸甲醛缩合物, 0.5 份磷酸钾, 4 份 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯, 26 份苯乙烯以及 0.05 份异抗坏血酸, 完成加料后, 氮气置换三次, 加入 74 份丁二烯后, 随后在 15℃下, 加入 0.15 份过氧化异丙基叔丁酯进行聚合反应。

5 当丁二烯、苯乙烯单体转化率达到 50%时, 补加乳化剂 0.5 份、过氧化异丙基叔丁酯 0.003 份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 0.6 份, 当单体转化率达到 85%时, 加入 0.05 份异丙基羟胺终止反应出料, 出料后在脱气塔中脱气 5 小时可得含酯丁苯胶乳, 经凝聚、洗涤、干燥后可得该普通液体丁苯橡胶。

表 3

	热分解温度, Tmax, °C
环氧树脂固化物	373
对比例 4 改性环氧树脂固化物	365
实施例 3 改性环氧树脂固化物	387

10 由表 3 对比数据可知, 纯环氧树脂固化物热分解温度为 373℃, 对比例 4 改性环氧树脂固化物热分解温度为 365℃, 这是由于普通液体丁苯橡胶与环氧树脂发生了交联反应, 形成了不完全交联的网络结构, 同时由于液体丁苯橡胶热稳定性相对弱于环氧树脂, 因此普通液体丁苯橡胶改性环氧树脂固化物热分解温度降低。但是实施例 3 改性环氧树脂固化物热分解温度为 387℃, 高于纯环氧树脂固化物的 373℃, 这是由于酯基结构的
15 引入改善了聚合物的耐热性能。

 由图 3 可以看出, 随着对比例 4 和实施例 3 制备得到液体丁苯橡胶的加入量增大, 冲蚀磨损率降低, 耐磨性逐渐增强, 但是实施例 3 中改性高性能液体丁苯橡胶改性的环氧树脂具有更好的耐磨性, 这是由于磺酸基的加入进一步提升了材料的力学性能。同时发现超过一定添加量时耐磨性会减弱, 这是由于固化物的耐磨性不仅受改性物的影响,
20 还受粘结性能影响, 因此超过一定添加量, 固化物耐磨性会减弱。

 为了进一步表征所得改性高性能液体丁苯橡胶的应用性能, 将实施例 3 中制备得到的改性高性能液体丁苯橡胶用于轮胎胶料制备中替换橡胶加工操作油, 采用表 4 混炼配方。

表 4

组分	配方 1, g	配方 2, g
溶聚丁苯橡胶	60	60

顺丁橡胶	40	40
8#炭黑	7.5	7.5
硫磺	0.5	0.5
促进剂 TMTD	3.0	3.0
加工操作油	20.0	0.0
实施例 3	0.0	20.0
硬脂酸	1.0	1.0
氧化锌	5.0	5.0

根据表 4 加工得到的硫化胶性能如表 5 所示。

表 5

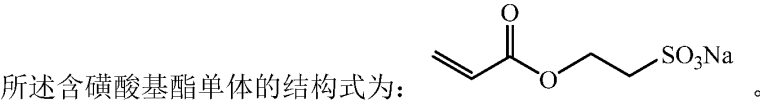
项目	配方 1	配方 2
拉伸强度, MPa	14.54	16.32
撕裂强度, MPa	43.15	45.76
邵 A 硬度	73	74
DIN 磨耗体积, cm ³	0.173	0.064

由表 5 可知，利用该改性高性能液体丁苯橡胶替换橡胶加工操作油后，轮胎硫化胶的拉伸强度、撕裂强度均有所提高，且耐磨性增强，因此该改性高性能液体丁苯橡胶可以用于替换橡胶加工操作油，从而提升胎面胶的物理机械性能。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定，对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动，这里无法对所有的实施方式予以穷举，凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

权利要求书

1. 一种液体丁苯橡胶，其中，所述液体丁苯橡胶的聚合单体包括丁二烯、苯乙烯和含磺酸基酯单体；



5 2. 根据权利要求 1 所述的液体丁苯橡胶，其中，以所述丁二烯、苯乙烯和含磺酸基酯单体的总重量为 100 份计，各单体的重量份分别为：50~75 份丁二烯，20~30 份苯乙烯，5~24 份含磺酸基酯单体。

3. 根据权利要求 1 所述的液体丁苯橡胶，其中，所述液体丁苯橡胶通过丁二烯、苯乙烯和含磺酸基酯单体采用乳液共聚法制备得到。

10 4. 根据权利要求 1 所述的液体丁苯橡胶，其中，所述液体丁苯橡胶中，含磺酸基酯单体结构的含量为 3wt%~18wt%。

5. 根据权利要求 1 所述的液体丁苯橡胶，其中，所述液体丁苯橡胶的门尼粘度为 40~60Pa·s，分子量 Mn 范围 3000~5000。

15 6. 一种权利要求 1-5 任一项所述液体丁苯橡胶的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

 以丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体的总重量为 100 份计，向反应容器中加入 160~220 份脱盐水、4~8 份乳化剂、0.1~0.3 份还原剂、0.1~0.4 份扩散剂、0.4~0.8 份电解质、3~6 份分子量调节剂、20~30 份苯乙烯、3~20 份含磺酸基酯单体以及 0.01~0.1 份除氧剂，完成加料后，在保护气氛下，加入 50~75 份丁二烯，并搅拌进行预乳化，随后加入 0.1~0.2 份引发剂进行聚合反应；

 当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体达到一定单体转化率时，分别补加乳化剂、引发剂、分子量调节剂及含磺酸基酯单体，当单体转化率达到 82~87%时，加入 0.05~0.2 份终止剂终止反应，之后进行脱气、凝聚、洗涤、干燥，得到所述液体丁苯橡胶。

25 7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述当丁二烯、苯乙烯、含磺酸基酯单体三种单体达到一定单体转化率时，分别补加乳化剂、引发剂、分子量调节剂及含磺酸基酯单体的步骤具体包括：

 当单体转化率达到 25%~30%时，补加含磺酸基酯单体 1~2 份；当单体转化率达到 50%~55%时，补加乳化剂 0.4~0.8 份、引发剂 0.002~0.004 份、分子量调节剂 0.5~0.8 份；
30 当单体转化率达到 65%~70%时，补加含磺酸基酯单体 1~2 份。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述乳化剂为阴-阴离子复配表面活性剂或阴-非离子复配表面活性剂; 其中, 所述阴-阴离子复配表面活性剂为松香皂和脂肪烷基磺酸盐的复配, 复配质量比为 (4~5): 1; 所述阴-非离子复配表面活性剂为松香皂和聚氧乙烯醚的复配, 复配质量比为 (3~4): 1。

5 9. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述还原剂选自甲醛次硫酸氢钠、硫酸亚铁、硫酸亚铜、EDTA 铁钠盐、EDTA 铜钠盐中的至少一种。

10 10. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述扩散剂选自 β -萘磺酸钠甲醛缩合物、甲基萘磺酸钠甲醛缩合物、苄基萘磺酸钠甲醛缩合物中的至少一种。

11. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述电解质为磷酸钾或氯化钾。

10 12. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述分子量调节剂选自十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯中的至少一种。

13. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述除氧剂选自连二亚硫酸钠、二甲基酮肟、异抗坏血酸中的至少一种。

15 14. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述引发剂选自过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化异丙基叔丁酯中的至少一种。

15 15. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述终止剂选自硫酸羟胺、二乙基羟胺、异丙基羟胺中的至少一种。

16. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其中, 所述含磺酸基酯单体通过以下步骤制备:

20 在反应容器中加入丙烯酸、羟乙基磺酸钠、脱水剂和催化剂, 在保护气氛下, 升温进行酯化反应, 反应过程中不断蒸出生成的水和脱水剂, 脱水剂经分离后回流至反应容器内继续进行反应, 当分离水量不再增加并达到理论计算量后停止反应, 反应体系过滤得到滤饼, 滤饼减压蒸馏得到所述含磺酸基酯单体。

25 17. 根据权利要求 16 所述的制备方法, 其中, 所述羟乙基磺酸钠与丙烯酸的摩尔比为 1: (1~1.5)。

18. 根据权利要求 16 所述的制备方法, 其中, 所述脱水剂选自甲苯、乙苯、对甲苯中的至少一种; 所述催化剂选自甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、2-萘磺酸中的至少一种。

19. 一种权利要求 1-5 任一项所述液体丁苯橡胶在轮胎或环氧树脂增韧剂中的应用。