

液体丁苯聚合物及其制备方法和应用以及组合物和聚合物涂层和胶粘剂和交联剂

相关申请的交叉引用

本申请要求 2020 年 05 月 21 日提交的中国专利申请 202010437131.1 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及一种液体丁苯聚合物及其制备方法和应用；本发明还涉及含有所述液体丁苯聚合物的组合物；本发明进一步涉及含有所述液体丁苯聚合物和所述组合物的聚合物涂层、胶粘剂和交联剂。

背景技术

液体丁苯聚合物是一种数均分子量为 500-10000 的粘稠状可流动聚合物，在树脂改性剂、增塑剂、助剂、照相材料、胶粘剂、水性涂料、电泳涂料、电绝缘材料、烧结粘合剂等方面有着广泛应用。

按照微观结构分类，液体丁苯聚合物可以分为无规液体丁苯聚合物和嵌段液体丁苯聚合物。

液体丁苯聚合物一般采用阴离子溶液聚合工艺，但分子量的调节严重依赖于催化剂用量，通过阴离子溶液聚合工艺制备低分子量液体丁苯聚合物时，存在催化剂用量大，催化剂脱出困难的问题；并且，阴离子聚合过程中使用的结构调节剂对聚合物微观结构的调节能力对温度十分敏感，通过阴离子溶液聚合工艺制备低分子量液体丁苯聚合物时，实现微观结构的稳定可控十分困难。另外，丁二烯和苯乙烯的竞聚率差别较大，实现丁二烯和苯乙烯完全无规共聚获得无规液体丁苯聚合物存在较大的技术难度。然而，1,2-结构单元含量、苯乙烯结构单元含量、分子量及其分布对液体丁苯聚合物的性能影响显著。

液体丁苯聚合物具有介电常数低、介电损耗小的特点，在通讯技术领域具有良好的应用前景，但是现代通讯技术的发展对通讯材料提出了更高的要求，因此，解决液体丁苯聚合物制备过程中存在的技术问题，获得具有更优异性能的液体丁苯聚合物满足通讯技术的快速发展具有十分重要的意义。

发明内容

针对液体丁苯聚合物溶液聚合工艺存在的难以稳定地对液体丁苯聚合物的微观结构进行控制的技术问题，本发明的发明人对液体丁苯聚合物的阴离子聚合工艺进行了深入的研究，开发出了一种能有效地对液体丁苯聚合物的微观结构进行调控的聚合方法，并对液体丁苯聚合物的微观结构进行优化，获得了一种性能改进的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物形成的涂层显示出改善的热膨胀性能。在此基础上完成了本发明。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，该液体丁苯聚合物中的苯乙烯结构单元的含量为 15-30 重量%，丁二烯结构单元的含量为 70-85 重量%，1,2-结构单元的含量为 60-80 重量%；以该液体丁苯聚合物中 1,2-结构单元的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 20-60 重量%。

根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物中 1,2-结构单元的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 20-60 重量%，该液体丁苯聚合物的线性热膨胀系数为 $45-80 \times 10^{-6} \text{m/m/}^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种制备液体丁苯聚合物的方法，该方法包括：在阴离子聚合反应条件下，将 1,3-丁二烯和苯乙烯与结构调节剂和阴离子聚合引发剂在聚合溶剂中接触，得到含有丁苯聚合物的聚合反应溶液，所述接触在 85-130 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行，所述结构调节剂含有组分 A 和组分 B，所述组分 A 为叔胺，所述组分 B 为碱金属醇盐，所述组分 B 与所述组分 A 的摩尔比为 0.1-0.5: 1，所述聚合溶剂含有脂杂环溶剂。

根据本发明的第四个方面，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液体丁苯聚合物。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种组合物，该组合物含有液体丁苯聚合物以及至少一种添加剂，所述液体丁苯聚合物为本发明第一个方面或者第四个方面所述的液体丁苯聚合物。

根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种聚合物涂层，该聚合物涂层含有本发明第一个方面或者第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物。

根据本发明的第七个方面，本发明提供了一种胶粘剂，该胶粘剂含有本发明第一个方面或者第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物。

根据本发明第八个方面，本发明提供了一种交联剂，该交联剂含有本发明第一个方面或者第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物。

根据本发明的第九个方面，本发明提供了根据本发明第一个方面或者第四个方面

所述的液体丁苯聚合物、或者根据本发明第五个方面所述的组合物作为交联剂、胶粘剂或电绝缘材料的用途。

根据本发明的液体丁苯聚合物具有良好的性能，由本发明的液体丁苯聚合物形成的涂层不仅对基材具有较高的剥离强度，而且具有改善的热膨胀性能，在通讯技术领域具有广泛的应用前景。

具体实施方式

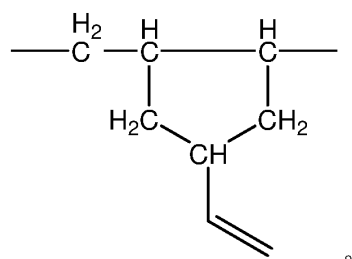
在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明中，术语“液体丁苯聚合物”是指在 25℃ 且 1 标准大气压下具有流动性的丁苯聚合物。

本发明中，术语“苯乙烯结构单元”是指由苯乙烯单体聚合形成的结构单元，术语“丁二烯结构单元”是指由丁二烯单体聚合形成的结构单元。本发明中，聚合物中苯乙烯结构单元和丁二烯结构单元的含量采用核磁共振波谱法测定。

本发明中，术语“1,2-结构单元”是指 1,3-丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元，1,2-结构单元的含量也可以称为乙烯基含量。本发明中，聚合物中 1,2-结构单元的含量采用核磁共振波谱法测定。

本发明中，术语“环化 1,2-结构单元”是指相邻的两个 1,2-结构单元中的乙烯基键合成五元环，具体结构如下所示：



本发明中，聚合物中环化 1,2-结构单元的含量采用核磁共振波谱法测定。

本发明中，术语“苯乙烯嵌段”是指该嵌段中的结构单元均衍生自苯乙烯，且该嵌段中结构单元的数目为 5 以上。本发明中，聚合物中苯乙烯嵌段的含量采用核磁共振波谱法测定。

本发明中，核磁共振波谱法的具体测试方法为：采用 Bruker AVANCE400 型超导核磁共振波谱仪 ($^1\text{H-NMR}$) 测试， ^1H 核的共振频率为 300.13MHz，谱宽为 2747.253Hz，

脉冲宽度为 5.0 μ s, 数据点为 16K, 样品管直径为 5mm, 溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3), 样品浓度为 15% (mg/mL), 测试温度为常温 (为 25 $^{\circ}\text{C}$), 扫描次数为 16 次, 以四甲基硅烷化学位移为 0ppm 定标。

本发明中, 分子量和分子量分布指数 (M_w/M_n) 采用凝胶渗透色谱分析测定, 具体测试方法为: 采用日本东曹公司的 HLC-8320 型凝胶渗透色谱仪, 色谱柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ-N, 标准柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ, 溶剂为色谱纯四氢呋喃 (THF), 以窄分布聚苯乙烯为标准样品, 将聚合物样品配制成浓度为 1mg/mL 的四氢呋喃溶液, 进样量为 10.00 μ L, 流速为 0.35mL/min, 测试温度为 40.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

本发明中, 聚合物的动力粘度参照 GBT10247-2008 中规定的毛细管法测定, 其中, 采用尺寸号为 5 的乌氏粘度计在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下测定。

本发明中, 聚合物中金属元素的含量采用等离子体法测定, 具体测试方法为: 采用美国珀金埃尔默 (PE) 公司 Optima 8300 型全谱直读 ICP 光谱仪, 配备中阶梯光栅、固态检测器、紫外光区和可见光区双光路双固态检测器, 采用平板等离子体技术; 仪器操作参数如下: 高频功率 1300W, 等离子气流量 15L/min, 雾化气流量 0.55L/min, 辅助气流量 0.2L/min, 蠕动泵速 1.50mL/min, 积分时间 10s, 等离子体轴向观测。样品制备方法如下: 准确称取样品 2.000g 于瓷坩埚中, 置于高温电阻炉内逐级升温至 500 $^{\circ}\text{C}$, 灰化完全后取出, 加 5mL 10 体积%稀硝酸, 在电热板上缓慢加热直至完全溶解, 溶液蒸至尽干, 加入 1mL 浓硝酸, 转入 50mL 容量瓶中, 并用水定容, 同时制备试剂空白溶液。

本发明中, 玻璃化转变温度采用差示扫描量热法测定, 具体测试方法为: 采用 TA-2980 DSC 差示扫描量热仪, 按照 GB/T 29611-2013 中规定的方法测定, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

本发明中, 线性热膨胀系数按照 GB/T 36800.2-2018 中规定的方法, 采用热机械分析法 (TMA) 测定。

根据本发明的第一个方面, 本发明提供了一种液体丁苯聚合物, 以该液体丁苯聚合物的总量为基准, 该液体丁苯聚合物中的苯乙烯结构单元的含量为 15-30 重量%, 丁二烯结构单元的含量为 70-85 重量%, 1,2-结构单元的含量为 60-80 重量%; 以该液体丁苯聚合物中 1,2-结构单元的总量为基准, 环化 1,2-结构单元的含量为 20-60 重量%。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物, 以该液体丁苯聚合物的总量为基准, 该液体丁苯聚合物中的苯乙烯结构单元的含量为 15-30 重量%, 例如可以为: 15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或者 30 重量%。根据本发明的液体丁苯聚合物, 以液体丁苯聚合物的总量为基准, 该液体丁苯聚合物中的苯乙烯结构单元的含量优选为 18-28 重量%, 更优选为 20-26 重量%, 丁二烯结构单元的含

量优选为 72-82 重量%，更优选为 74-80 重量%。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，1,2-结构单元的含量为 60-80 重量%，例如可以为 60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79 或者 80 重量%。优选地，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，1,2-结构单元的含量为 65-80 重量%。更优选地，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，1,2-结构单元的含量为 68-75 重量%。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物中 1,2-结构单元的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 20-60 重量%，例如 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、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 或者 60 重量%。优选地，以根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 25-58 重量%。更优选地，以根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 30-55 重量%。进一步优选地，以根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 40-50 重量%。根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，环化 1,2-结构单元与 1,2-结构单元的摩尔比优选为 0.4-0.9: 1，更优选为 0.5-0.7: 1。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物为 1,3-丁二烯与苯乙烯的无规共聚物。根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，苯乙烯嵌段的含量低。一般地，根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物中，以丁苯聚合物的总重量为基准，苯乙烯嵌段的含量可以为 0.1 重量%以下，优选为 0.05 重量%以下。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，该液体丁苯聚合物的数均分子量 (M_n) 可以为 2000-7000，优选为 2500-6500，更优选为 3500-4500。根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物不仅具有适于成型的分子量，而且分子量分布窄。一般地，根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物的分子量分布指数 (M_w/M_n) 可以为 1-1.15，优选为 1-1.1，更优选为 1-1.09。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，该液体丁苯聚合物在 45℃时的动力粘度可以为 230-700 泊 (P)，优选为 300-600P，更优选为 400-500P。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，该液体丁苯聚合物中金属元素的重量含量为 200ppm 以下，优选为 100ppm 以下，更优选为 50ppm 以下，进一步优选为 20ppm 以下。

根据本发明第一个方面所述的液体丁苯聚合物，该液体丁苯聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 -40℃至 -10℃，优选为 -30℃至 -15℃。

根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物中 1,2-结构单元的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 20-60 重量%，该液体丁苯聚合物的线性热膨胀系数为 $45-80 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ ，优选为 $45-75 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ ，更优选为 $50-70 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ ，进一步优选为 $55-65 \times 10^{-6} \text{m/m/}^\circ\text{C}$ 。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，该液体丁苯聚合物中的苯乙烯结构单元的含量为 15-30 重量%，例如可以为：15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或者 30 重量%。根据本发明的液体丁苯聚合物，以液体丁苯聚合物的总量为基准，该液体丁苯聚合物中的苯乙烯结构单元的含量优选为 18-28 重量%，更优选为 20-26 重量%，丁二烯结构单元的含量优选为 72-82 重量%，更优选为 74-80 重量%。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，1,2-结构单元的含量为 60-80 重量%，例如可以为 60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79 或者 80 重量%。优选地，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，1,2-结构单元的含量为 65-80 重量%。更优选地，以该液体丁苯聚合物的总量为基准，1,2-结构单元的含量为 68-75 重量%。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，以该液体丁苯聚合物中 1,2-结构单元的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 20-60 重量%，例如 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、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 或者 60 重量%。优选地，以根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 25-58 重量%。更优选地，以根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 30-55 重量%。进一步优选地，以根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物的总量为基准，环化 1,2-结构单元的含量为 40-50 重量%。根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，环化 1,2-结构单元与 1,2-结构单元的摩尔比优选为 0.4-0.9: 1，更优选为 0.5-0.7: 1。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物为 1,3-丁二烯与苯乙烯的无规共聚物。根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，苯乙烯嵌段的含量低。一般地，根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物中，以丁苯聚合物的总重量为基准，苯乙烯嵌段的含量可以为 0.1 重量%以下，优选为 0.05 重量%以下。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物，该液体丁苯聚合物的数均分子量 (M_n) 可以为 2000-7000，优选为 2500-6500，更优选为 3500-4500。根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物不仅具有适于成型的分子量，而且分子量分布窄。一般地，

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物的分子量分布指数(M_w/M_n)可以为 1-1.15, 优选为 1-1.1, 更优选为 1-1.09。

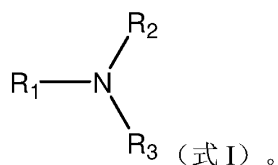
根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物, 该液体丁苯聚合物在 45℃时的动力粘度可以为 230-700P, 优选为 300-600P, 更优选为 400-500P。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物, 以该液体丁苯聚合物的总量为基准, 该液体丁苯聚合物中金属元素的重量含量为 200ppm 以下, 优选为 100ppm 以下, 更优选为 50ppm 以下, 进一步优选为 20ppm 以下。

根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物, 该液体丁苯聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为-40℃至-10℃, 优选为-30℃至-15℃。

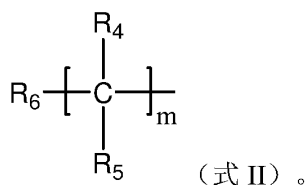
根据本发明的第三个方面, 本发明提供了一种液体丁苯聚合物的制备方法, 该方法包括: 在阴离子聚合反应条件下, 将 1,3-丁二烯和苯乙烯与结构调节剂和阴离子聚合引发剂在聚合溶剂中接触, 得到含有丁苯聚合物的聚合反应溶液, 所述接触在 85-130℃的温度下进行, 所述结构调节剂含有组分 A 和组分 B, 所述组分 A 为选自叔胺中的一种或两种以上, 所述组分 B 为选自碱金属醇盐中的一种或两种以上, 所述组分 B 与所述组分 A 的摩尔比为 0.1-0.5: 1, 所述聚合溶剂含有脂杂环溶剂。

在一种优选的实施方式中, 所述组分 A 为选自式 I 所示的化合物中的一种或两种以上。



式 I 中, R_2 和 R_3 相同或不同, 各自独立地为 C_1 - C_6 的烷基。

式 I 中, R_1 为式 II 所示的一价基团,



式 II 中, m 为 1-5 的整数, 例如可以为: 1、2、3、4 或者 5。

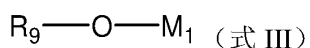
式 II 中, R_4 和 R_5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_6 的烷基, 优选为氢原子。

式 II 中, R_6 为 $-\text{NR}_7\text{R}_8$ 、或者 C_3 - C_6 的氧杂环烷基, R_7 和 R_8 相同或不同, 各自独立地为 C_1 - C_6 的烷基。

式 I 和式 II 中, C_1-C_6 的烷基包括 C_1-C_6 的直链烷基和 C_3-C_6 的支链烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 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、异戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

根据本发明第三个方面所述的制备方法, 在一种优选实施方式中, 所述组分 A 为 N,N,N',N' -四甲基乙二胺和/或 N,N -二甲基四氢糠胺。根据本发明第三个方面所述的制备方法, 在一种特别优选的实施方式中, 所述组分 A 为 N,N,N',N' -四甲基乙二胺。

在一种优选的实施方式中, 所述组分 B 为选自式 III 所示的化合物中的一种或两种以上。



式 III 中, R_9 为 C_1-C_{20} 的烷基、具有含杂原子取代基的 C_1-C_{20} 的烷基或者 C_6-C_{30} 的芳基,

M_1 为碱金属原子, 例如可以为 Li、Na 或者 K, 优选为 Na。

式 III 中, C_1-C_{20} 的烷基包括 C_1-C_{20} 的直链烷基和 C_3-C_{20} 的支链烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基及其异构体、正己基及其异构体、正庚基及其异构体、正辛基及其异构体、正壬基及其异构体、正癸基及其异构体、十一烷基及其异构体、十二烷基及其异构体、十三烷基及其异构体、十四烷基及其异构体、十五烷基及其异构体、十六烷基及其异构体、十七烷基及其异构体、十八烷基及其异构体、十九烷基及其异构体和二十烷基及其异构体。

式 III 中, 具有含杂原子取代基的 C_1-C_{20} 的烷基中的取代基优选为含杂原子的环烷基, 所述杂原子的具体实例可以包括但不限于氧原子、硫原子或氮原子。在一种优选的实施方式中, 所述含杂原子的取代基中的杂原子为氧原子, 所述含杂原子的取代基为含氧原子的环烷基, 例如: 环氧乙烷取代基、环氧丙烷取代基、环氧丙烷取代基、四氢呋喃取代基、或者环氧戊烷取代基。

式 III 中, C_6-C_{30} 的芳基的具体实例可以包括但不限于: 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。

根据本发明第三个方面所述的制备方法, 所述组分 B 优选为四氢糠醇钠、叔戊氧基钠、叔丁氧基钠、正己醇钠和薄荷醇钠中的一种或两种以上。

根据本发明第三个方面所述的制备方法, 组分 B 与组分 A 的摩尔比为 0.1-0.5: 1, 优选为 0.15-0.45: 1, 更优选为 0.2-0.4: 1。

根据本发明第三个方面所述的制备方法, 所述结构调节剂的用量可以根据单体 (即,

1,3-丁二烯和苯乙烯)和/或阴离子聚合引发剂的用量进行调整。相对于1摩尔阴离子聚合引发剂,所述组分A的用量可以为0.5-2摩尔,优选为0.7-1.5摩尔。相对于1摩尔阴离子聚合引发剂,所述组分B的用量可以为0.15-0.5摩尔,优选为0.2-0.4摩尔。

根据本发明第三个方面所述的制备方法,所述阴离子聚合引发剂优选为有机锂引发剂,更优选为有机单锂化合物,进一步优选为式IV所示的化合物,



式IV中, R_{10} 为 C_1-C_6 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_7-C_{14} 的芳烷基或者 C_6-C_{12} 的芳基。

式IV中, C_1-C_6 的烷基包括 C_1-C_6 的直链烷基和 C_3-C_6 的支链烷基,其具体实例可以包括但不限于: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、异戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

式IV中, C_3-C_{12} 的环烷基的具体实例可以包括但不限于:环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和4-正丁基环己基。

式IV中, C_7-C_{14} 的芳烷基的具体实例可以包括但不限于:苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基、苯基异丙基、苯基正戊基和苯基正丁基。

式IV中, C_6-C_{12} 的芳基的具体实例可以包括但不限于:苯基、萘基、4-甲基苯基和4-乙基苯基。

根据本发明第三个方面所述的制备方法,所述阴离子聚合引发剂的具体实例可以包括但不限于:乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、苯基锂、2-萘基锂、4-丁基苯基锂、4-甲基苯基锂、环己基锂和4-丁基环己基锂中的一种或两种以上。优选地,所述阴离子聚合引发剂为正丁基锂和/或仲丁基锂,更优选地,所述阴离子聚合引发剂为正丁基锂。

所述阴离子聚合引发剂的用量可以根据预期的液体丁苯聚合物的分子量进行选择。优选地,所述阴离子聚合引发剂的用量使得制备的液体丁苯聚合物的数均分子量为2000-7000,优选为2500-6500,更优选为3500-4500。根据预期的聚合物分子量大小确定阴离子聚合引发剂的具体用量的方法是本领域技术人员熟知的,本文不再详述。

根据本发明第三个方面所述的制备方法,所述聚合溶剂含有脂杂环溶剂。术语“脂杂环”是指环上至少一个碳原子被杂原子取代的环烷烃。所述脂杂环中的杂原子可以为氧原子、氮原子或者硫原子,优选为氧原子。所述聚合溶剂可以为选自四氢呋喃、环氧环戊烷、环氧环己烷和1,4-二氧六环中的一种或两种以上。所述聚合溶剂可以单独使用,也可以混合使用。在一种优选的实施方式中,所述聚合溶剂为脂杂环溶剂,更优选为氧杂环烷烃。在一种特别优选的实施方式中,所述聚合溶剂为四氢呋喃。

根据本发明第三个方面所述的制备方法，以聚合溶剂和单体（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）的总量为基准，单体含量可以为 1-20 重量%，优选为 1.5-15 重量%，更优选为 2-10 重量%，进一步优选 3-8 重量%。本发明中，单体含量是指进行聚合反应之前，以聚合溶剂、1,3-丁二烯和苯乙烯的总量为基准确定的 1,3-丁二烯和苯乙烯的总重量百分含量。

根据本发明第三个方面所述的制备方法，将 1,3-丁二烯和苯乙烯与结构调节剂和阴离子聚合引发剂在 85-130℃ 的温度下于聚合溶剂中接触，从而进行阴离子聚合反应。优选地，将 1,3-丁二烯和苯乙烯与结构调节剂和阴离子聚合引发剂在 85℃ 至 110℃ 的温度下进行接触，从而进行阴离子聚合反应。更优选地，将 1,3-丁二烯和苯乙烯与结构调节剂在 88℃ 至 100℃ 的温度下进行接触。进一步优选地，将 1,3-丁二烯和苯乙烯与结构调节剂在 88℃ 至 95℃ 的温度下进行接触。

根据本发明第三个方面所述的制备方法，阴离子聚合反应可以在 0.005-1.5MPa 的压力下进行，更优选在 0.1-1MPa 的压力下进行，进一步优选在 0.2-0.6MPa 的压力下进行。本发明中，压力均指表压。聚合反应的时间可以根据聚合反应进行的温度进行选择，一般可以为 10-60min，优选为 20-40min。

根据本发明第三个方面所述的制备方法，阴离子聚合反应在由非活性气体形成的气氛中进行。所述非活性气体是指在聚合条件下与反应物、反应生成物以及溶剂均不发生化学相互作用的气体，例如：氮气和/或零族元素气体（如氩气）。

根据本发明第三个方面所述的制备方法，该制备方法还可以包括：脱除所述聚合反应混合液中的至少部分金属离子，得到纯化聚合反应混合液。可以将所述聚合反应混合液进行洗涤，从而脱除至少部分金属离子。

在一种优选的实施方式中，脱除所述聚合反应混合物中的至少部分金属离子的方法包括：将所述聚合反应混合液与洗涤液混合，从混合物中分离出油相，所述洗涤液为水或者含有酸的水溶液。在该优选的实施方式中，所述酸优选为无机酸，更优选为硫酸、硝酸、盐酸和碳酸中的一种或两种以上。在所述酸为碳酸时，可以通过向聚合反应混合液与水的混合物中通入二氧化碳气体和/或向聚合反应混合液中添加干冰，从而形成碳酸。

在该优选的实施方式的一个更为优选的实例中，所述洗涤液包括第一洗涤液和第二洗涤液，所述第一洗涤液为含有酸 I 的水溶液，所述第二水溶液为含有酸 II 的水溶液，所述酸 I 为硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种以上，所述酸 II 为碳酸，脱除所述聚合反应混合液中的至少部分金属离子的方法包括：将聚合反应混合液与第一洗涤液混合，得到第一混合物，从第一混合物中分离出第一油相，脱除所述第一油相中的至少部分聚合溶剂，得到液体丁苯聚合物粗产品；在二氧化碳的存在下，将所述第一油相与水混合，

得到第二混合物，从第二混合物中分离出第二油相，脱除所述第二油相中的至少部分挥发性组分，得到液体丁苯聚合物。在该更为优选的实例中，所述第一洗涤液与单体（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）的重量比优选为 1-5: 1，更优选为 2-4: 1，所述第一洗涤液中的酸 I 与阴离子聚合引发剂的摩尔比优选为 0.1-1.5: 1，更优选为 0.2-1: 1，所述酸 I 以 H^+ 计；所述第二洗涤液与单体（即，1,3-丁二烯和苯乙烯）的重量比为 1-2: 1，所述第二洗涤液中的酸 II 与阴离子聚合引发剂的摩尔比优选为 0.1-1.5: 1，所述酸 II 以 H^+ 计。

根据本发明第三个方面所述的制备方法中使用的各种试剂优选在使用前采用本领域的常规方法进行精制，以除去其中的杂质（特别是水分）。对试剂进行精制的方法是本领域所公知的，本文不再赘述。

根据本发明第三个方面所述的制备方法，可以通过间歇聚合方式实施，也可以通过连续聚合方式实施，没有特别限定。

根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种由本发明第三个方面所述的方法制备的液体丁苯聚合物。

采用本发明第三个方面所述的方法制备的液体丁苯聚合物，不仅具有高的 1,2-结构单元含量，而且部分 1,2-结构单元形成环状结构。采用含有本发明第三个方面所述的方法制备的液体丁苯聚合物的原料形成的涂层显示出更为优异的热膨胀性能。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种组合物，该组合物含有液体丁苯聚合物以及至少一种添加剂，其中，所述液体丁苯聚合物为本发明第一个方面、第二个方面或者第三个方面所述的液体丁苯聚合物。

所述添加剂可以为能赋予组合物新性能和/或改善组合物已有性能的物质。作为一个优选的实例，所述添加剂含有抗氧化剂。所述抗氧化剂可以为常规选择，例如，所述抗氧化剂可以为酚类和/或胺类抗氧化剂。具体地，所述抗氧化剂可以为 4,6-二辛基硫代甲基邻甲酚、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（即，抗氧化剂 264）、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯（即，抗氧化剂 168）、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯（即，抗氧化剂 1076）、2,6-二叔丁基对甲酚、叔丁基邻苯二酚和 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)中的一种或两种以上。相对于 100 重量份的液体丁苯聚合物，所述抗氧化剂的含量可以为 0.005-2 重量份，优选为 0.01-1 重量份。

根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种聚合物涂层，该聚合物涂层含有本发明第一个方面、第二个方面或第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物。

根据本发明的聚合物涂层不仅对基材具有较高的附着力，而且根据本发明的聚合物涂层具有降低的热膨胀系数，显示出改善的热膨胀性能。

根据本发明的第七个方面，本发明提供了一种胶粘剂，该胶粘剂含有本发明第一个方面、第二个方面或第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物。

根据本发明的第八个方面，本发明提供了一种交联剂，该交联剂含有本发明第一个方面、第二个方面或第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物。

根据本发明的第九个方面，本发明提供了本发明第一个方面、第二个方面或第四个方面所述的液体丁苯聚合物、或者本发明第五个方面所述的组合物作为交联剂、胶粘剂或电绝缘材料的应用。

以下将结合实施例对本发明进行详细描述，但并不因此限制本发明的范围。

在没有特别说明的情况下，常温和室温均表示 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

以下实施例和对比例中，聚合物的微观结构采用 Bruker AVANCE400 型超导核磁共振波仪 ($^1\text{H-NMR}$) 测定， ^1H 核的共振频率为 300.13MHz，谱宽为 2747.253Hz，脉冲宽度为 5.0 μs ，数据点为 16K，样品管直径为 5mm，溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3)，样品浓度为 15% (W/V)，测试温度为常温，扫描次数为 16 次，以四甲基硅烷化学位移为 0ppm 定标。

以下实施例和对比例中，聚合物的分子量和分子量分布指数采用凝胶渗透色谱分析测定，凝胶渗透色谱分析采用日本东曹公司的 HLC-8320 型凝胶渗透色谱仪，色谱柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ-N，标准柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ，溶剂为色谱纯四氢呋喃 (THF)，以窄分布聚苯乙烯为标准样品，将聚合物样品配制成质量浓度为 1mg/mL 的四氢呋喃溶液，进样量为 10.00 μL ，流速为 0.35mL/min，测试温度为 40.0 $^\circ\text{C}$ 。

以下实施例和对比例中，聚合物的玻璃化转变温度采用 TA-2980 DSC 差示扫描量热仪按照 GB/T 29611-2013 中规定的方法测定，升温速率为 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

以下实施例和对比例中，聚合物在 45 $^\circ\text{C}$ 的动力粘度 (粘度@45 $^\circ\text{C}$) 参照 GBT10247-2008 中规定的毛细管法测定，其中，采用尺寸号为 5 的乌氏粘度计在 45 $^\circ\text{C}$ 的温度下测定。

以下实施例和对比例中，涉及以下化学试剂：

抗氧剂 264、抗氧剂 168 和抗氧剂 1076 购自国药试剂公司；

环己烷：购自国药试剂公司，纯度 >99.9%，分子量筛浸泡 15 天，水含量低于 5ppm (重量含量)；

苯乙烯：聚合级，购自燕山石化；

1,3-丁二烯：聚合级，购自燕山石化；

正丁基锂：购自百灵威试剂公司，为 1.6 mol/L 的己烷溶液；
2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷 (DTHFP)：购自百灵威试剂公司，分析纯；
四氢糠基乙基醚 (ETE)：购自百灵威试剂公司，分析纯；
N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA)：购自百灵威试剂公司，分析纯；
叔戊氧基钠 (STA)：购自百灵威试剂公司，1.4 mol/L 四氢呋喃溶液；
十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)：购自百灵威试剂公司，分析纯，配制成 0.2 mol/L 四氢呋喃溶液；
四氢糠醇钠 (THFOA)：购自伊诺凯试剂公司，1.0 mol/L 四氢呋喃溶液；
薄荷醇钠 (SMT)：购自伊诺凯试剂公司，1.0 mol/L 四氢呋喃溶液；
N,N-二甲基四氢糠胺 (THNN)：购自百灵威试剂公司，分析纯；
硫酸：购自百灵威试剂公司，浓度为 98 重量%，用水配制成 20 重量%溶液；
硝酸：购自国药试剂公司，浓度为 68 重量%，用水配制成 20 重量%溶液。

实施例 1

本实施例用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

(1) 在氮气保护下，向 5L 反应器中加入四氢呋喃 (THF)、结构调节剂 1、结构调节剂 2、1,3-丁二烯和苯乙烯 (种类和用量见表 1 所示，表 1 中所列用量均以纯化合物计量)，控制反应器内的温度为表 1 列出的聚合反应温度，向反应器中加入设计量的正丁基锂 (具体用量如表 1 所示，表 1 中所列用量均以纯化合物计量)；并在表 1 所列温度和压力下进行阴离子溶液聚合反应，得到含有丁苯聚合物的聚合反应混合液。

(2) 向步骤 (1) 得到的聚合反应混合液中添加水和酸 (具体用量和酸的种类在表 2 中列出，表 2 中所列用量均以纯化合物计量)，搅拌 15 分钟后，进行静置分层，分离出水相，将得到的油相进行减压蒸馏，得到液体聚丁二烯粗品。

(3) 向步骤 (2) 得到的液体聚丁二烯粗品中添加水，伴随搅拌通入二氧化碳气体 (水和二氧化碳的具体用量在表 2 中列出)，然后静置分层，分离出水相，将得到的油相进行减压蒸馏，向蒸馏残余物中添加抗氧剂 (具体用量和种类在表 2 中列出)，得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS1，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 2-13

实施例 2-13 用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

实施例 2-13 采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤(1)

在表 1 所示的条件进行反应，步骤（2）和步骤（3）在表 2 所示的条件下对步骤（1）得到的含有丁苯聚合物的聚合反应混合液进行处理，从而分别得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS2-BS13，其中，液体丁苯聚合物的结构性性质参数在表 3 中列出。

实施例 14

本实施例用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，制备方法的步骤（2）中水的用量为 80g，得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS14，其中，液体丁苯聚合物的结构性性质参数在表 3 中列出。

实施例 15

本实施例用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（2）中硫酸的用量为 8mmol，得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS15，其中，液体丁苯聚合物的结构性性质参数在表 3 中列出。

实施例 16

本实施例用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，不进行步骤（3），得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS16，其中，液体丁苯聚合物的结构性性质参数在表 3 中列出。

实施例 17

本实施例用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（2）中所用的酸为硝酸，以 H^+ 计算，硝酸的摩尔用量与实施例 1 中的硫酸的摩尔用量相同，得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS17，其中，液体丁苯聚合物的结构性性质参数在表 3 中列出。

实施例 18

本实施例用于说明本发明的液体丁苯聚合物及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，聚合反应的温度为 85℃。得到含有根据本发明的液体丁苯聚合物的组合物 BS18，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 1

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中聚合温度为 40℃，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS1，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中不加入 TMEDA，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS2，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 3

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中不加入四氢糠醇钠，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS3，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，四氢呋喃用等量的环己烷代替，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS4，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 5

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，采用等量的环己烷代替 THF 作为溶剂，采用等量的 DTHFP 代替 TMEDA，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS5，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 6

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，采用等量的环己烷代替 THF 作为溶剂，采用等量的 DTHFP 代替 TMEDA，不加入 THFOA，

得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS6，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 7

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，采用等量的环己烷代替 THF 作为溶剂，采用等量的 DTHFP 代替 TMEDA，不加入 THFOA，聚合温度为 20℃，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS7，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 8

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，采用等量的环己烷代替 THF 作为溶剂，采用等量的 ETE 代替 TMEDA，采用等量的 SDBS 代替 THFOA，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS8，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 9

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，不加入 TMEDA，聚合温度为 20℃，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS9，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 10

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，THFOA 的用量为 2mmol，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS10，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 11

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物，不同的是，步骤（1）中，采用等量的环己烷代替 THF，采用等量的 ETE 代替 TMEDA，不加入 THFOA，聚合温度为 50℃，得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS11，其中，液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 12

采用与实施例 1 相同的方法制备液体丁苯聚合物,不同的是,步骤(1)中,聚合温度为 70℃。得到含有液体丁苯聚合物的组合物 DBS12,其中,液体丁苯聚合物的结构性质参数在表 3 中列出。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7
聚合溶剂种类	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF
聚合溶剂用量/g	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300
1,3-丁二烯用量/g	77	77	77	77	77	77	77
苯乙烯用量/g	19	19	19	19	19	19	19
正丁基锂用量/mmole	25	27	22	25	25	25	25
调节剂 1 种类	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA
调节剂 1 用量/g	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	4.3
调节剂 2 种类	THFOA	THFOA	THFOA	SMT	SMT	STA	STA
调节剂 2 用量/mmole	7.5	8.1	6.6	6.2	10	7.5	7.5
聚合反应温度/℃	90	90	90	90	90	90	90
聚合反应压力/MPa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚合反应时间/min	30	30	30	30	30	20	20

表 1 (续表)

实施例	8	9	10	11	12	13
聚合溶剂种类	THF	THF	THF	THF	THF	THF
聚合溶剂用量/g	2300	2300	2300	2300	2300	2300
1,3-丁二烯用量/g	77	77	77	77	72	77
苯乙烯用量/g	19	19	19	19	24	19
正丁基锂用量/mmole	25	25	38	16	25	25
调节剂 1 种类	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	TMEDA	THNN
调节剂 1 用量/g	3.0	3.0	4.4	1.9	3.0	3.0
调节剂 2 种类	STA	STA	STA	STA	STA	THFOA
调节剂 2 用量/mmole	7.5	7.5	11.4	4.8	7.5	7.5
聚合反应温度/℃	110	130	90	90	90	90
聚合反应压力/MPa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚合反应时间/min	30	30	30	30	30	30

表 2

实施例	步骤 (2) 水 用量/g	步骤 (2) 酸 用量/mmol	步骤 (3) 水 用量/g	步骤 (3) 二氧化碳 用量/mmol	抗氧剂种类	抗氧剂用 量/g
1	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04
2	200	硫酸 16	150	11	抗氧剂 168	0.04
3	200	硫酸 13	150	9	抗氧剂 1076	0.04
4	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04
5	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04
6	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04
7	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04
8	200	硫酸 18	150	12	抗氧剂 264	0.04
9	200	硫酸 12	150	8	抗氧剂 264	0.04
10	200	硫酸 23	150	15	抗氧剂 168	0.04
11	200	硫酸 10	150	7	抗氧剂 168	0.04
12	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04
13	200	硫酸 15	150	10	抗氧剂 264	0.04

表 3

编号	M _n	M _w /M _n	1,2-结构 单元含 量 重量%	环状 1,2- 结构单元 含量 重量%	苯乙烯结 构单元含 量 重量%	苯乙烯嵌 段含量 重量%	粘度 @45℃	Tg ℃	金属重量 含量 ppm
实施例 1	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	11
实施例 2	3587	1.06	70.9	44.8	20.1	0	331	-24	13
实施例 3	4406	1.05	72.6	46.7	20.0	0	438	-18	8
实施例 4	3902	1.03	71.1	41.3	20.1	0	406	-23	12
实施例 5	3908	1.08	72.2	48.6	20.1	0	405	-20	14
实施例 6	3912	1.05	67.2	38.7	20.2	0	407	-24	9
实施例 7	3882	1.07	71.5	47.4	20.1	0	403	-22	13
实施例 8	3914	1.06	65.1	48.3	20.1	0.03	407	-27	12
实施例 9	3942	1.07	61.2	54.2	20.0	0	427	-32	15
实施例 10	2542	1.05	70.5	43.2	20.1	0	233	-30	17
实施例 11	6268	1.06	72.4	44.8	20.1	0	674	-12	11
实施例 12	3896	1.06	72.6	46.3	25.2	0	453	-22	13
实施例 13	3902	1.06	70.3	33.7	20.1	0	403	-21	9
实施例 14	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	67
实施例 15	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	64
实施例 16	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	114
实施例 17	3896	1.06	71.3	45.2	20.1	0	404	-22	18

实施例 18	3884	1.06	72.1	39.8	20.0	0	402	-21	17
对比例 1	3886	1.05	78.1	15.3	20.1	0	397	-15	14
对比例 2	3874	1.06	68.4	12.4	20.1	0.04	402	-25	13
对比例 3	3882	1.12	59.2	10.7	20.1	0.2	418	-35	16
对比例 4	3927	1.16	67.4	16.8	20.2	0.03	401	-25	18
对比例 5	3914	1.02	64.2	5.7	20.1	0.1	399	-28	17
对比例 6	3874	1.03	63.8	0	20.1	0.4	396	-28	19
对比例 7	3886	1.04	72.4	0	20.0	0.1	402	-22	21
对比例 8	3892	1.04	58.7	0	20.2	0.4	399	-36	24
对比例 9	3884	1.06	73.8	4.6	20.0	0	402	-20	26
对比例 10	3914	1.09	63.7	17.4	20.1	0	398	-29	21
对比例 11	3902	1.03	68.3	0	20.1	0.2	401	-23	24
对比例 12	3892	1.06	75.2	18.3	20.0	0	399	-17	19

通过表 3 可以看出, 根据本发明的液体丁苯聚合物, 不仅具有较高的 1,2-结构单元含量, 而且部分 1,2-结构单元形成环状结构。同时, 根据本发明的液体丁苯聚合物具有适宜的分子量和动力粘度, 并且分子量分布窄。

测试例

采用实施例 1-18 制备得到的组合物 BS1 至 BS18, 将其均匀涂布于铜箔表面, 涂层厚度为 0.8mm, 在 120℃交联固化 2 小时, 采用 IPC-TM-650 2.4.08C 中规定的方法测定剥离强度, 按照 GB/T 36800.2-2018 中规定的方法采用热机械分析法 (TMA) 测定线性热膨胀系数, 实验结果在表 4 中列出。

测试对比例

采用与测试例相同的方法对对比例 1-12 制备得到的组合物 DBS1 至 DBS12 的剥离强度和热膨胀系数进行测定, 实验结果在表 4 中列出。

表 4

组合物编号	剥离强度 (N/mm)	线性热膨胀系数 ($10^{-6}\text{m/m/}^{\circ}\text{C}$)
BS1	1.12	61.6
BS2	1.10	62.4
BS3	1.14	60.8
BS4	1.11	66.8
BS5	1.13	59.6
BS6	1.06	71.2

BS7	1.11	60.4
BS8	1.02	64.8
BS9	0.86	69.6
BS10	1.03	65.6
BS11	1.07	63.6
BS12	1.14	64.4
BS13	1.09	73.6
BS14	1.10	62.8
BS15	1.12	61.6
BS16	1.09	61.6
BS17	1.11	62.4
BS18	1.11	67.6
DBS1	1.17	97.2
DBS2	1.04	106.0
DBS3	0.79	108.8
DBS4	1.05	101.6
DBS5	0.94	115.2
DBS6	0.92	116.4
DBS7	1.11	114.0
DBS8	0.77	117.6
DBS9	1.14	113.2
DBS10	0.95	99.2
DBS11	1.01	114.8
DBS12	1.14	85.2

从表 4 的结果可以看出, 根据本发明第二个方面所述的液体丁苯聚合物, 能在保持较高的剥离强度的情况下, 表现出更低的热膨胀系数。

以上详细描述了本发明的优选实施方式, 但是, 本发明并不限于此。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, 包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合, 这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容, 均属于本发明的保护范围。