



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104193852 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410431458.2

CN 102391424 A,2012.03.28,权利要求1,

(22)申请日 2014.08.28

7.

(73)专利权人 上海交通大学

CN 103788386 A,2014.05.14,权利要求1,

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

3,4,7,8.

CN 102482245 A,2012.05.30,说明书第

(72)发明人 白静 史子兴 印杰 苏志龙

[0123],[0208],[0210]段.

(74)专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

审查员 李胤

31213

代理人 张宁展

(51)Int.Cl.

C08C 19/20(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08L 15/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102391424 A,2012.03.28,权利要求1,

7.

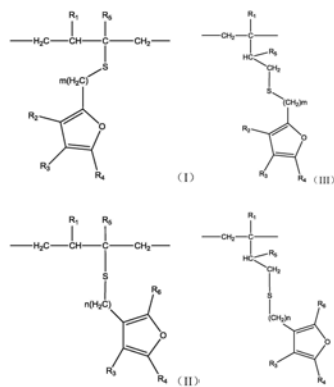
权利要求书5页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种改性不饱和橡胶及其制备、使用方法

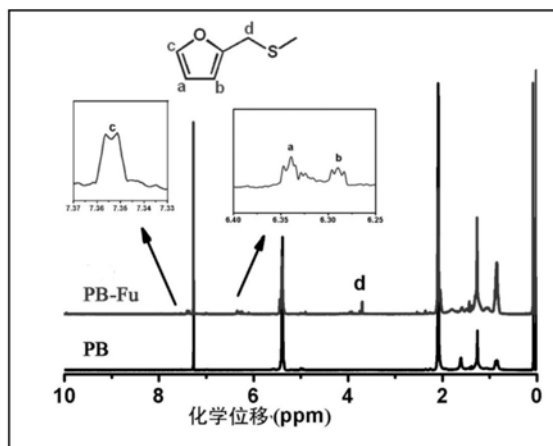
(57)摘要

本发明提供了一种改性不饱和橡胶,至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元:



其中,R₁为卤素,C1

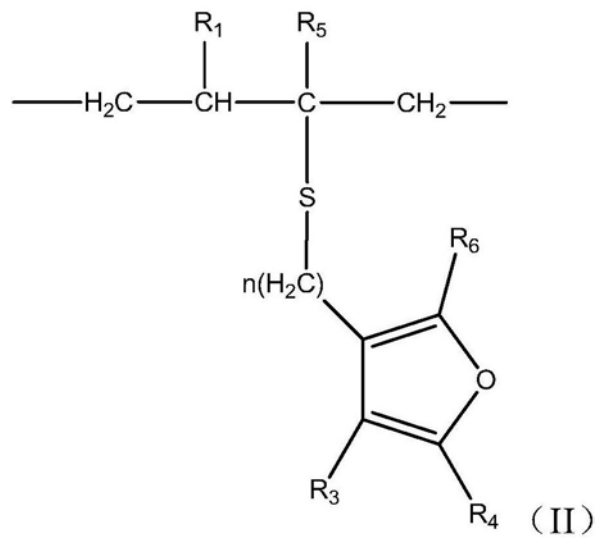
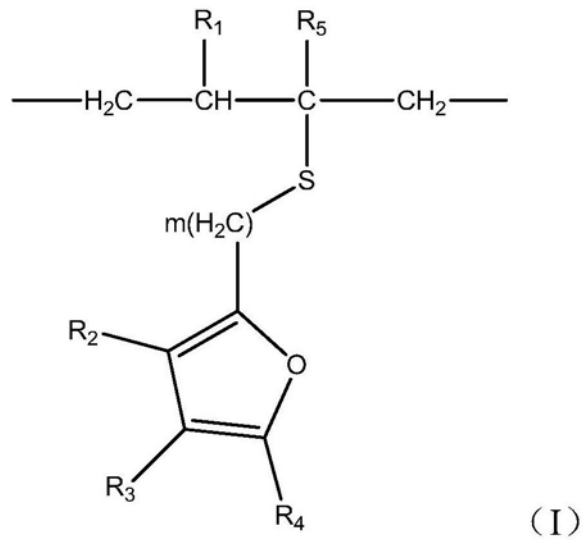
枝反应.利用该改性不饱和橡胶可以得到可逆交联的改性不饱和橡胶.该可逆交联的改性不饱和橡胶具有力学性能优异,而且易于回收利用的特点.

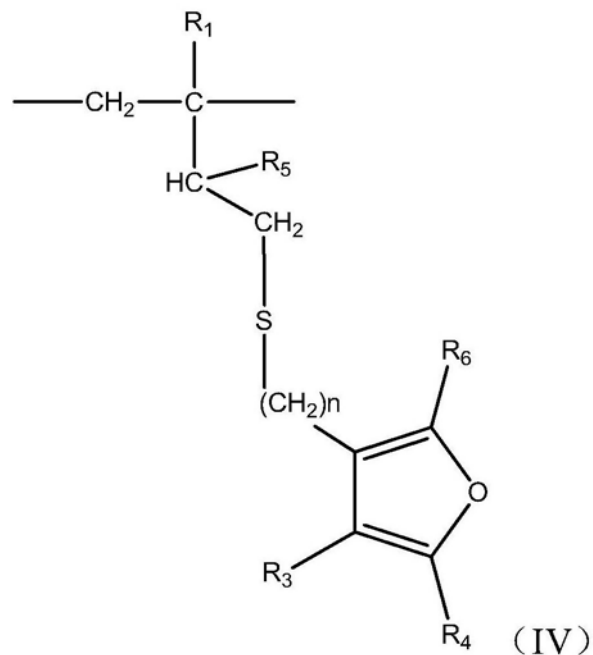
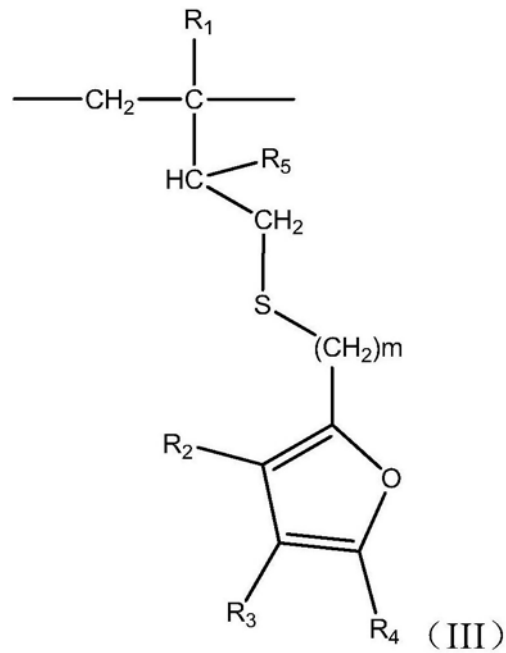


CN 104193852 B

~C4烷基,氢原子;R₂为氢原子,C1~C4烷基;R₃为氢原子,C1~C4烷基;R₄为氢原子,C1~C4烷基;R₅为卤素,C1~C4烷基,氢原子;R₆为氢原子,C1~C4烷基;m=0~4,n=0~4.本发明还公开了上述改性不饱和橡胶的方法,包括,将含有呋喃结构的巯基化合物和不饱和橡胶溶解在有机溶剂中,搅拌均匀后,在紫外光照的条件下完成接

1. 一种制备改性不饱和橡胶的方法,包括将含有呋喃结构的巯基化合物和不饱和橡胶溶解在有机溶剂中,加入光引发剂,搅拌均匀后,在紫外光照的条件下完成接枝反应,得到改性不饱和橡胶;其中:所述改性不饱和橡胶至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元:





其中, R_1 为卤素, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, 氢原子; R_2 为氢原子, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基; R_3 为氢原子, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基; R_4 为氢原子, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基; R_5 为卤素, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, 氢原子; R_6 为氢原子, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基;
 $m=0\sim 4, n=0\sim 4$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的含有呋喃结构的巯基化合物为含有呋喃结构的硫醇。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其特征在于, 所述的含有呋喃结构的巯基化合物为2-甲基-3-呋喃硫醇, 2,5-二甲基-3-呋喃硫醇, 呋喃-2-甲硫醇, 5-甲基-2-呋喃甲硫醇任一种。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的不饱和橡胶为异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶任一种。

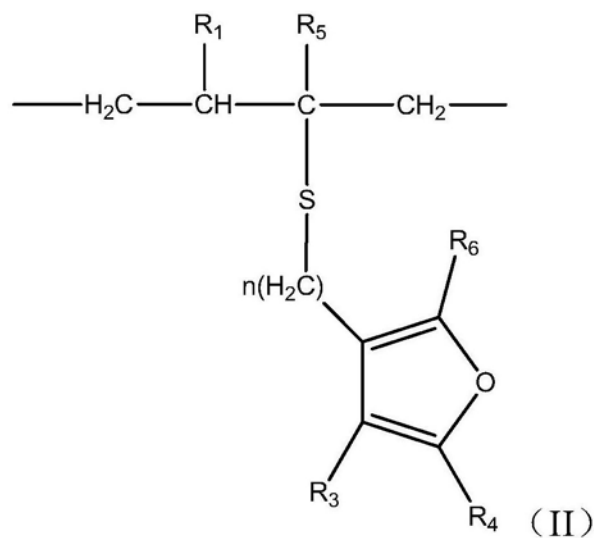
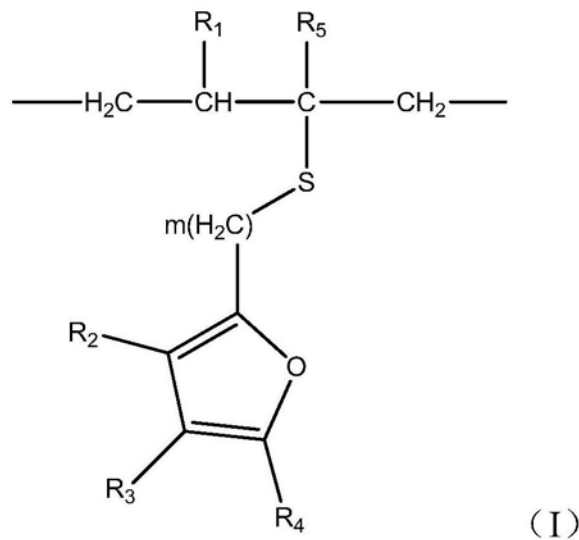
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的有机溶剂为醇类、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、酮类及苯系物中的任一种。

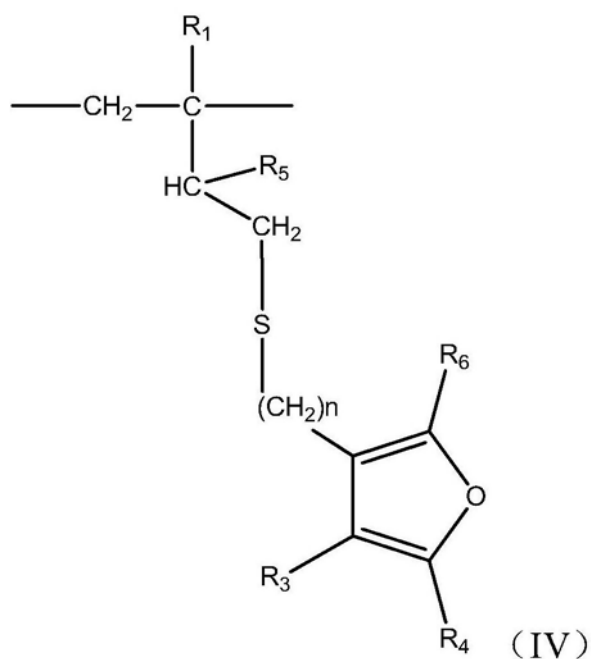
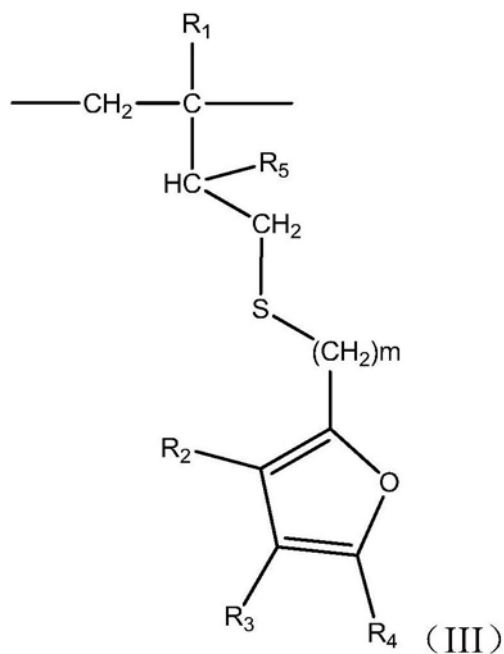
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的光引发剂为自由基光引发剂或者阳离子型光引发剂,光引发剂的加入量为不饱和橡胶重量的0.001~20%。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述自由基光引发剂为安息香醚类、二烷氧基苯乙酮、占吨酮、硫杂蒽酮、蒽醌和二苯甲酮及其衍生物中的一种或几种的组合;所述阳离子型光引发剂为二芳基碘化物、三芳基硫化物、二茂铁盐中任一种。

8. 一种改性不饱和橡胶的使用方法,包括:

向改性不饱和橡胶的有机溶液中加入含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物,搅拌均匀后,加热成型,得到可逆交联的改性不饱和橡胶;其中:所述改性不饱和橡胶至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元:

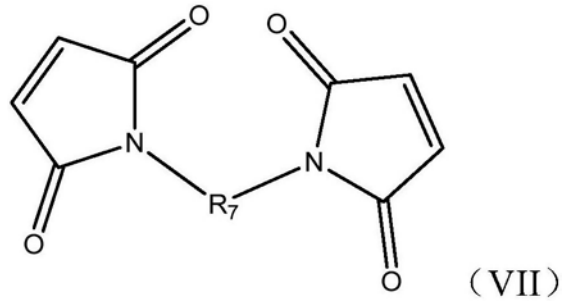




其中, R_1 为卤素, $C_1 \sim C_4$ 烷基, 氢原子; R_2 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_3 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_4 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_5 为卤素, $C_1 \sim C_4$ 烷基, 氢原子; R_6 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基;
 $m=0 \sim 4$, $n=0 \sim 4$ 。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于, 所述的含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物, 是指分子内至少含有两个马来酸酐结构或马来酰亚胺结构的化合物。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 所述的含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物, 为式(VII)所示的双马来酰亚胺,



其中R₇为C₁~C₆亚烷基,亚苯基,C₁~C₆亚烷基二苯基,由长链低聚物构成的基团。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,R₇为4,4'-亚甲基二苯基,聚氧乙基,聚氧丙基,聚乙烯基中任一种。

一种改性不饱和橡胶及其制备、使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,具体地说,本发明涉及一种改性不饱和橡胶及其制备使用方法。

背景技术

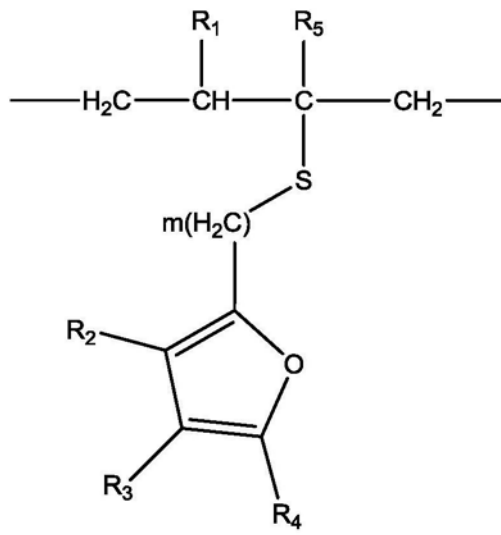
[0002] 橡胶具有广泛的实际应用领域,但由于其改性后很难再被利用,所产生的废弃物对环境造成污染,而且每年都有巨大数量的橡胶类产品被消耗。

[0003] 根据国标GB/T 1924-2003,橡胶可以分为饱和橡胶和不饱和橡胶。不饱和橡胶是指橡胶主链中每隔一定间隔含有相当数量双键的橡胶,例如异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶。不饱和橡胶的使用量大,适用范围广,而且由于自己的缺点需要添加无机填料或者跟其他橡胶混用。这样的产品更需要回收,同时很难被回收利用。例如,顺丁橡胶特别适于制汽车轮胎和耐寒制品,还可以制造缓冲材料以及各种胶鞋、胶布、胶带和海绵胶等。但是顺丁橡胶存在加工性能较差,生胶有一定冷流倾向等缺点。在常温无负荷时呈无定形态,承受外力时有很高的形变能力,是弹性和耐寒性最好的合成橡胶。且由于分子链比较规整,拉伸时可以获得结晶补强,加入炭黑又可获得显著的炭黑补强效果,是一种综合性能较好的通用橡胶,目前在合成橡胶中,产量仅次于丁苯橡胶居第二位。但是很少单独使用,多数情况下需要添加无机填料或者跟其他橡胶混用。这样得到的产品很难被回收利用。因此本领域需要一种易于被回收利用的新的改性橡胶。

发明内容

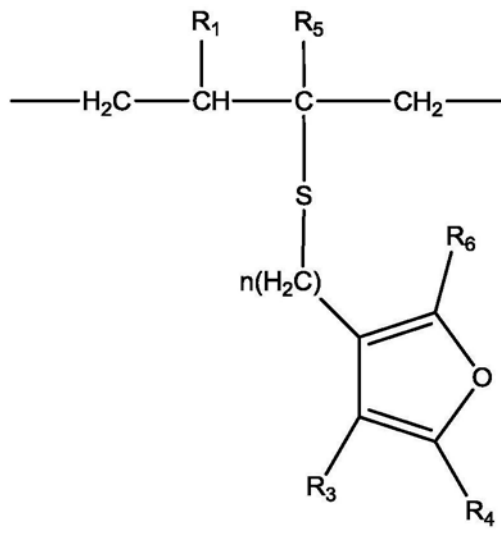
[0004] 为了克服上述的问题,本发明提供了一种新的改性不饱和橡胶,及其制备使用方法。利用其制备的可逆交联的改性不饱和橡胶,该橡胶具有力学性能优异,而且易于回收利用的特点。

[0005] 具体而言,本发明提供了一种改性不饱和橡胶,至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元:

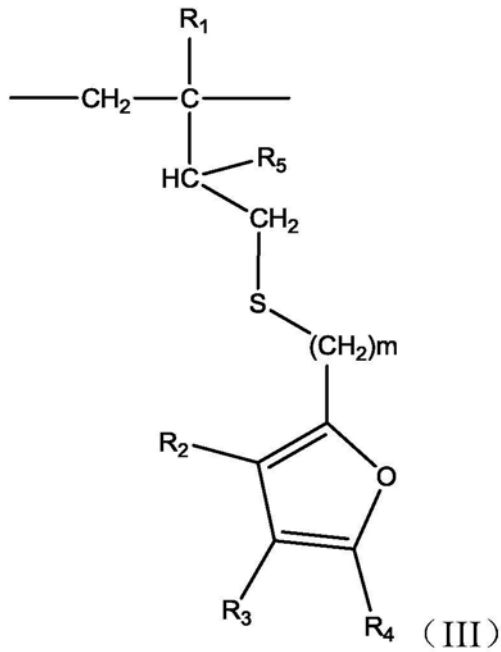


(I)

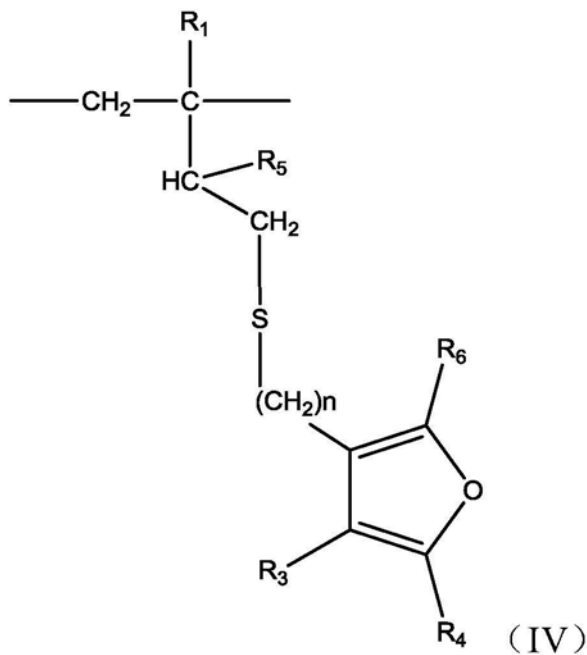
[0006]



(II)



[0007]



[0008] 其中, R_1 为卤素, $C_1 \sim C_4$ 烷基, 氢原子; R_2 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_3 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_4 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_5 为卤素, $C_1 \sim C_4$ 烷基, 氢原子; R_6 为氢原子, $C_1 \sim C_4$ 烷基;

[0009] $m=0 \sim 4, n=0 \sim 4$ 。

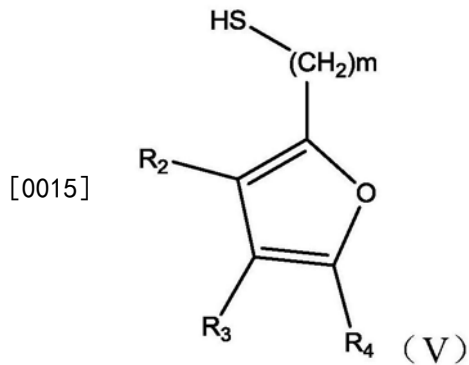
[0010] 优选, R_1 为氯原子, 氢原子, 甲基; R_2 为氢原子, 甲基; R_3 为甲基; R_4 为甲基, 氢原子; R_5 为氯原子, 氢原子, 甲基; R_6 为氢原子, 甲基; $m=1, n=1$ 。

[0011] 在本发明中, 接枝比例为改性不饱和橡胶中式(I)~式(IV)表达的重复单元的摩尔数总和与改性前不饱和橡胶中碳碳双键的摩尔数的比值。在一些实施例中, 接枝比例为 10%, 12%, 14%, 16%, 18%, 20%, 为 10~20%。改性前不饱和橡胶中碳碳双键的摩尔数, 可以根据厂家提供的原料中各种结构式含量计算得到。

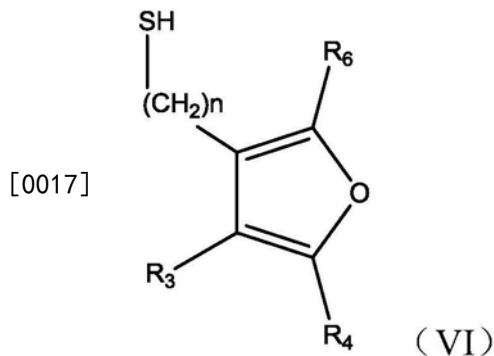
[0012] 本发明还公开了制备上述改性不饱和橡胶的方法,包括:

[0013] 将含有呋喃结构的巯基化合物和不饱和橡胶溶解在有机溶剂中,加入光引发剂,搅拌均匀后,在紫外光照的条件下完成接枝反应。

[0014] 所述的含有呋喃结构的巯基化合物,是指含有呋喃结构的硫醇。本领域技术人员应知道,含有呋喃结构的巯基化合物中呋喃结构的氢原子可以被取代基(例如烷基,更优选,C1~C4烷基)取代,这也在本发明的保护范围之内。例如式(V)、式(VI)所示的含有呋喃结构的巯基化合物。优选,所述的含有呋喃结构的巯基化合物为,2-甲基-3-呋喃硫醇,2,5-二甲基-3-呋喃硫醇,呋喃-2-甲硫醇,5-甲基-2-呋喃甲硫醇。



[0016] 其中, R_2 可以为氢原子,C1~C4烷基; R_3 可以为氢原子,C1~C4烷基; R_4 可以为氢原子,C1~C4烷基; $m=0\sim 4$ 。



[0018] 其中, R_3 可以为氢原子,C1~C4烷基; R_4 可以为氢原子,C1~C4烷基; R_6 可以为氢原子,C1~C4烷基; $n=0\sim 4$ 。

[0019] 本发明中,含有呋喃结构的巯基化合物的添加量没有特别的限制,其与不饱和橡胶中的碳碳双键的摩尔数,以及改性后的预期的接枝比例有关。本发明的实施例中接枝比例一般为10~20%。

[0020] 所述的不饱和橡胶是指橡胶主链中每隔一定间隔含有相当数量双键的橡胶。优选,不饱和橡胶为异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶任一种。本发明对不饱和橡胶的具体型号没有特别的要求。

[0021] 所述的有机溶剂为醇类、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、酮类、苯及苯系物中的任一种。

[0022] 所述光引发剂为自由基光引发剂或者阳离子型光引发剂。所述自由基光引发剂为安息香醚类、二烷氧基苯乙酮、占吨酮、含硫醚二苯甲酮类、硫杂蒽酮、蒽醌和二苯甲酮及其衍生物中的一种或多种;所述阳离子型光引发剂为二芳基碘化物、三芳基硫化物、二芳基碘

鎏铜盐、二茂铁盐中任一种或多种组合。光引发剂的加入量为不饱和橡胶重量的0.001~20%，优选为0.1~10%。

[0023] 优选，所述的紫外线波长为200~400nm。

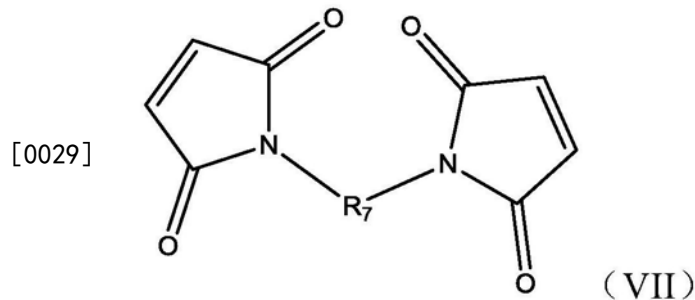
[0024] 本发明还公开了上述改性不饱和橡胶的使用方法，包括：

[0025] 向上述改性不饱和橡胶的有机溶液中加入含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物，搅拌均匀后，加热成型，得到可逆交联的改性不饱和橡胶。

[0026] 所述的有机溶剂为醇类、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、酮类、苯及苯系物中的任一种。

[0027] 所述的改性不饱和橡胶中的式(I)~式(IV)表示的重复单元的总摩尔数与含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物的中双(多)马来酸酐结构单元和双(多)马来酰亚胺结构单元的中摩尔数比为1:1~1.1。为了反应完全，其中的含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物的摩尔数可以适当增加。

[0028] 本发明中，所述的含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物，是指分子内至少含有两个马来酸酐结构或马来酰亚胺结构的化合物。所述的化合物可以是单体，也可以是聚合物。例如，所述的化合物为式(VII)所示的双马来酰亚胺(简称BMI)，



[0030] 其中，R7为C1~C6亚烷基，亚苯基，C1~C6亚烷基二苯基；R7也可以为由低聚物构成的

基团。如为 $\left[\text{O}-\text{R} \right]$ 所示的聚醚基 $\left[\text{C}-\text{C} \right]$ 或 $\left[\text{C}=\text{C}-\text{C} \right]$

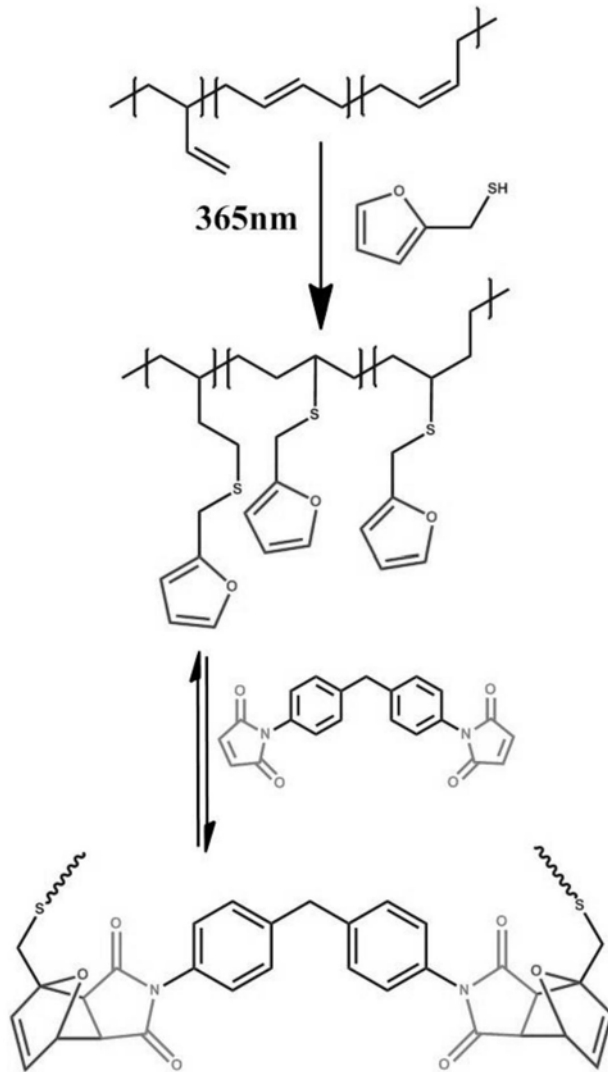
所示的聚烯基，优选，为4,4'-亚甲基二苯基，聚氧乙基，聚氧丙基，聚乙烯基等。

[0031] 很明显，双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构上氢原子被取代基(包括但不限于，烷基，卤素，苯基，苄基)取代的化合物也在本发明的保护范围之内。

[0032] 加热成型的温度为50~120℃。

[0033] 总体而言，本发明的反应方程式可表示为

[0034]



[0035] 该方程式中的不饱和橡胶为顺丁橡胶,含有呋喃结构的巯基化合物为糠硫醇,含有双(多)马来酸酐或双(多)马来酰亚胺结构的化合物为N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺。

[0036] 本发明利用巯基-烯点击化学,利用含有呋喃结构的巯基化合物和不饱和橡胶,如顺丁橡胶,丁苯橡胶,天然橡胶混合,在紫外光照的条件下,含有呋喃结构的巯基化合物接枝到橡胶分子链上,得到改性不饱和橡胶,再在该体系中加入含有马来酸酐或马来酰亚胺结构的化合物,在加热的条件下,该体系进行狄尔斯-阿尔德反应,使分子化学交联,得到可逆交联的改性不饱和橡胶。又由于该交联是热可逆的,这样的体系则可在加热条件下达到回收和重塑的效果。与此同时,在狄尔斯-阿尔德可逆反应的作用下,交联后的可逆交联的改性不饱和橡胶具有较好的力学性能,无需添加无机粒子等其它填料,这也为回收利用提供了良好的条件。

附图说明

[0037] 图1实施例中接枝比例为20%改性顺丁橡胶与改性前顺丁橡胶的对比核磁图。

[0038] 图2实施例中接枝比例为20%改性顺丁橡胶与改性前顺丁橡胶的对比红外图。

[0039] 图3实施例中不同接枝比例的可逆交联的改性顺丁橡胶的应力-应变曲线图,接枝

比例分别为10%，12%，14%，16%，18%，20%。

具体实施方式

[0040] 下面根据具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。本发明的保护范围不限于以下实施例，列举这些实例仅出于示例性目的而不以任何方式限制本发明。

[0041] 以下实施例中的原材料，如没有特别说明，均为市售。

[0042] 实施例

[0043] 顺丁橡胶(牌号:BR9000)和糠硫醇按比例溶解在甲苯中,接枝比例为10%,12%,14%,16%,18%,20%,加入顺丁橡胶重量8%的光引发剂2-甲基-1-[(4-甲硫基)苯基]-2-吗啉丙酮(Irgacure 907,汽巴精化公司),搅拌均匀后,在紫外光照(365nm波长)的进行点击反应。之后向反应后的溶液中加入对应于糠硫醇加入量的N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺,其中的马来酰亚胺基团与糠硫醇的咪喃基团摩尔比为1:1,搅拌均匀后,加热80℃条件下交联成型,得到可逆交联的改性顺丁橡胶。

[0044] 表一为实施例中接枝比例分别为10%,12%,14%,16%,18%,20%的可逆交联的改性顺丁橡胶的断裂伸长率和断裂强度

[0045] 表一

[0046]

接枝比例	10%	12%	14%	16%	18%	20%
断裂强度(MPa)	4.64	4.63	4.57	4.58	4.46	4.66
断裂伸长率(%)	81.3	78.8	63.9	55.7	44.8	45.8

[0047] 本领域技术人员应当注意的是,本发明所描述的实施方式仅仅是示范性的,可在本发明的范围内作出各种其他替换、改变和改进。因而,本发明不限于上述实施方式,而仅由权利要求限定。

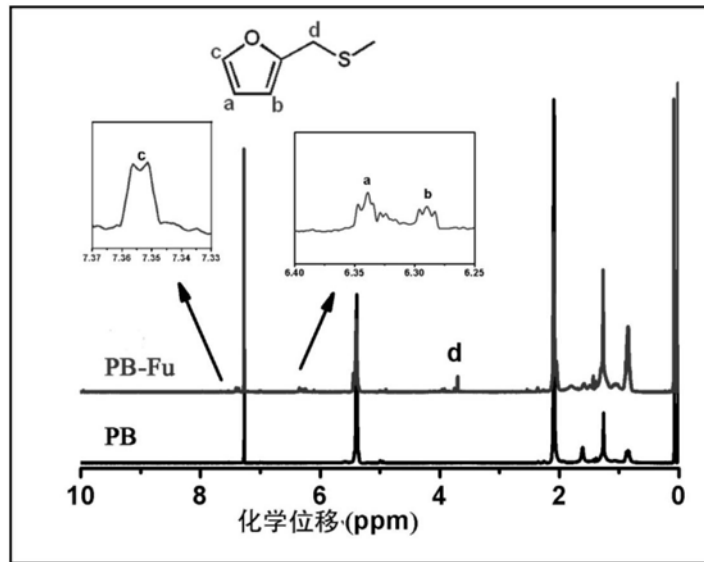


图1

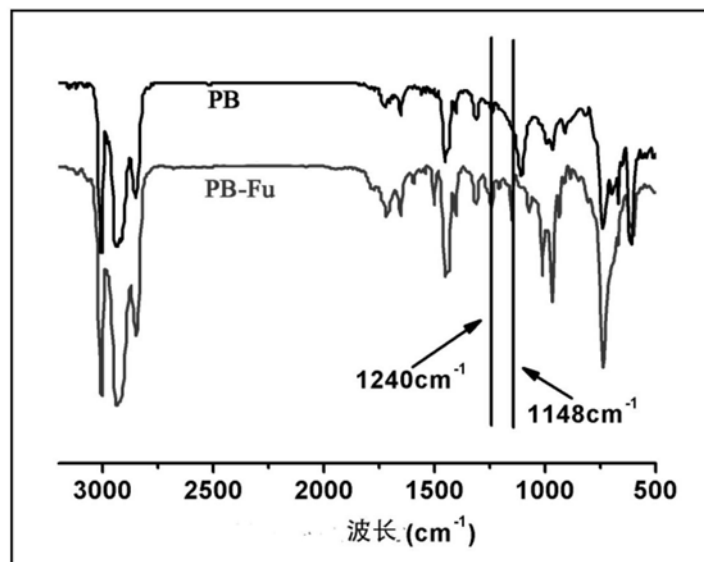


图2

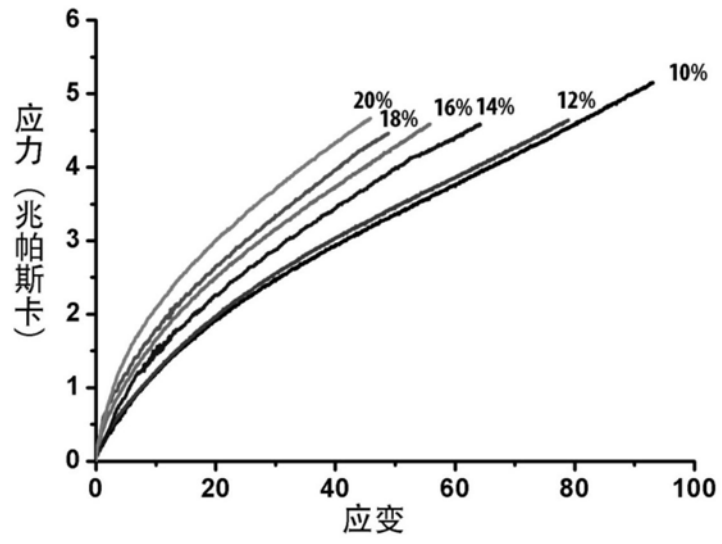


图3