



(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106554474 B

(45)授权公告日 2019.08.27

(21)申请号 201510640150.3

审查员 张铭倚

(22)申请日 2015.09.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106554474 A

(43)申请公布日 2017.04.05

(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

(72)发明人 苏滢 莫笑君 严绍敏

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普
通合伙) 43114

代理人 魏娟

(51)Int.Cl.

C08F 297/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种低离膜膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性
弹性体离膜膨胀的方法

(57)摘要

本发明公开了一种低离膜膨胀率线型氢化
苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法,该方法是在
惰性气体保护下,以烷烃类为溶剂,采用苯乙烯
类单体及共轭二烯单体,在烷基锂引发剂和极性
结构调剂存在下,进行阴离子聚合反应,聚合产
物经过二茂钛催化剂催化加氢,得到线型氢化苯
乙烯类热塑性弹性体;阴离子聚合反应包括以下
步骤:(1)加入苯乙烯类单体进行一段聚合;(2)
同时加入苯乙烯类单体与丁二烯和/或异戊二烯
单体,或者同时加入丁二烯单体和异戊二烯单体
进行二段聚合,(3)加入苯乙烯类单体进行三段
聚合;用该方法得到的线型氢化苯乙烯热塑性弹
性体离膜膨胀率在20%以下。

1. 一种低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 在惰性气体保护下, 以烷烃类为溶剂, 采用苯乙烯类单体及共轭二烯单体, 在烷基锂引发剂和极性结构调节剂存在下, 进行阴离子聚合反应, 聚合产物经过二茂钛催化剂催化加氢, 得到线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体; 其特征在于, 所述的阴离子聚合反应包括以下步骤: (1) 加入苯乙烯类单体进行一段聚合; (2) 同时加入丁二烯单体和异戊二烯单体进行二段聚合, 引发温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$, 反应最高温度不得超过 100°C ; (3) 加入苯乙烯类单体进行三段聚合; 所述的阴离子聚合反应过程中苯乙烯类单体的总质量与丁二烯和异戊二烯单体的质量百分比为 $13\sim 45\%:87\sim 55\%$; 二段聚合过程中, 采用丁二烯单体和异戊二烯单体时, 异戊二烯的质量百分比含量为 $2\sim 25\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 一段聚合反应过程中, 引发温度为 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$, 反应最高温度不超过 75°C 。

3. 根据权利要求2所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 一段聚合时间为 $20\sim 50\text{min}$ 。

4. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 二段聚合时间为 $20\sim 50\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 三段聚合反应过程中, 引发温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$, 反应最高温度不超过 100°C ;

6. 根据权利要求5所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 三段聚合时间为 $20\sim 50\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 加氢时间为 $60\sim 120\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 阴离子聚合反应过程中烷烃类溶剂中总单体原料的质量百分比浓度为 $8\sim 20\%$ 。

9. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 所述的极性结构调节剂为四氢呋喃、乙醚、乙基甲醚、苯甲醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氢糠醇乙基醚、三乙胺、六甲基磷酰三胺、四甲基乙二胺、双四氢糠丙烷和N,N-二甲基四氢糠胺中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 所述的极性结构调节剂为双四氢糠丙烷。

11. 根据权利要求1、9或10所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 所述的极性结构调节剂在烷烃类溶剂中的含量为 $5\sim 210\text{mg/kg}$ 。

12. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的数均分子量为 $45000\sim 160000$, 分子量分布指数 ≤ 1.07 。

13. 根据权利要求1所述的低离模膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于, 所述的苯乙烯类单体为苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯。

一种低离膜膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体离膜膨胀的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有低离膜膨胀率的线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法,具体涉及改善选择性氢化的、控制分布的苯乙烯-丁二烯/苯乙烯-苯乙烯(hSBSS,也被称为苯乙烯-乙烯丁二烯/苯乙烯-苯乙烯(S-EB/S-S)嵌段共聚物和选择性的氢化的苯乙烯-丁二烯/异戊二烯-苯乙烯(hSIBS,也被称为苯乙烯-乙烯丁二烯/异戊二烯-苯乙烯(S-EB/P-S)嵌段共聚物离膜膨胀的方法。

背景技术

[0002] 离膜膨胀与高分子熔体弹性记忆能力相关。熔体在进入口模时,受到强烈的拉伸和剪切形变,其中拉伸形变属弹性形变。这些形变在口模中只有部分得到松弛,剩余部分在挤出口模后发生弹性回复,出现挤出胀大现象。当挤出温度升高、或挤出速度下降、或体系中加入填料而导致高分子熔体弹性形变减小时,挤出胀大现象明显减轻。

[0003] 一般而言,分子链或链段的活动性降低,大分子之间的作用力降低,弹性降低,膨胀率降低。线型氢化苯乙烯热塑性弹性体采用三步法通过阴离子溶液聚合,一段一般为苯乙烯或 α -甲基苯乙烯聚合,二段丁二烯或异戊二烯聚合,三段为苯乙烯或 α -甲基苯乙烯聚合,再进行剂氢化反应合成氢化苯乙烯类弹性体。合成出的线型氢化苯乙烯热塑性弹性分子链段规整,分子之间的作用力大,弹性高,膨胀率大。

[0004] 现有技术中如中国专利(公开号CN102875889)公开了一种提高聚丙烯熔体稳定性的方法,该专利是通过同时添加具有增强聚丙烯熔体强度功能的四氟乙烯聚合物和具有控制熔体离模膨胀功能的片状组分物理共混达到降低熔体离模膨胀现象的目的,但未提及合成过程对熔体稳定性的改进;中国专利(公开号CN85102259)公开了嵌段共聚物的制备,该专利是关于降低嵌段共聚物SDS永久变形量的技术,即在一段聚合过程中加如少量共轭二烯烃到苯乙烯类单体中,但该方法用量少难于实现工业化生产;中国专利(公开号CN1376721A)公开了一种降低线型苯乙烯类热塑性弹性体永久变形的的方法,该方法主要涉及线型SBS、SIS、m-SBM-S,对氢化的苯乙烯类单体没有涉及;虽然中国专利(公开号CN85102259)和中国专利(公开号CN1376721A)可以实现永久变形在44%以下,但并没有以控制离模膨胀为目的。

发明内容

[0005] 针对现有技术中线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体存在离膜膨胀率高的缺陷,本发明的目的是在于提供一种离膜膨胀率低于20%的线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法,该方法操作简单,利用现有的工艺设备即能实现,成本较低,满足工业生产要求。

[0006] 为了实现本发明的技术目的,本发明提供了一种低离膜膨胀率线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法,在惰性气体保护下,以烷烃类为溶剂,采用苯乙烯类单体及共轭二烯单体,在烷基锂引发剂和极性结构调剂存在下,进行阴离子聚合反应,聚合产物经过二

茂钛催化剂催化加氢,得到线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体;所述的阴离子聚合反应包括以下步骤:(1)加入苯乙烯类单体进行一段聚合;(2)同时加入苯乙烯类单体与丁二烯和/或异戊二烯单体,或者同时加入丁二烯单体和异戊二烯单体进行二段聚合,引发温度为50~60℃,反应最高温度不得超过100℃;(3)加入苯乙烯类单体进行三段聚合;所述的阴离子聚合反应过程中苯乙烯类单体的总质量与丁二烯和/或异戊二烯单体的质量百分比为13~45%:87~55%。

[0007] 本发明的技术方案中,将一定比例的苯乙烯类单体与共轭二烯烃单体或者共轭二烯混合单体同时加入反应体系中,在适当温度下引发聚合反应,通过严格控制单体原料比例、反应温度等条件,以调控单体在聚合过程中的竞聚率,保证在聚共轭二烯软段中生成一小段无规共聚物增加支化点,且不影响整个聚合产物的两相分离效果。使整个聚合物通过氢化后具有低离模膨胀率。

[0008] 优选的方案中,二段聚合过程中,采用苯乙烯类单体与丁二烯和/或异戊二烯单体时,苯乙烯的质量百分比含量为5~23%;采用丁二烯单体和异戊二烯单体时,异戊二烯的质量百分比含量为2~25%。

[0009] 优选的方案中,一段聚合反应过程中,引发温度为45~55℃,反应最高温度不超过75℃。

[0010] 较优选的方案中,一段聚合时间为20~50min。

[0011] 优选的方案中,二段聚合时间为20~50min。

[0012] 优选的方案中,三段聚合反应过程中,引发温度为50~60℃,反应最高温度不超过100℃;

[0013] 较优选的方案中,三段聚合时间为20~50min。

[0014] 优选的方案中,加氢时间为60~120min。

[0015] 优选的方案中,阴离子聚合反应过程中烷烃类溶剂中总单体原料的质量百分比浓度为8~20%。

[0016] 优选的方案中,所述的极性结构调节剂为四氢呋喃、乙醚、乙基甲醚、苯甲醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氢糠醇乙基醚、三乙胺、六甲基磷酰三胺、四甲基乙二胺、双四氢糠丙烷和N,N-二甲基四氢糠胺中的至少一种;最优的极性结构调节剂为双四氢糠丙烷。

[0017] 优选的方案中,极性结构调节剂在烷烃类溶剂中的含量为5~210mg/kg。

[0018] 优选的方案中,线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的数均分子量为45000~160000,分子量分布指数 ≤ 1.07 。

[0019] 优选的方案中,苯乙烯类单体为苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯。

[0020] 优选的方案中,以正丁基锂或仲丁基锂为引发剂。

[0021] 优选的方案中,环己烷或环己烷乙烷混合液等为溶剂,加入适量调节剂。

[0022] 本发明提供一种衡量聚合物是否适合于挤出吹塑工艺的技术指标,叫熔体离模膨胀变率(MOR)。MOR可以由标准的熔体流动速率仪来测量,方法如下:

[0023] 在恒定的温度下,由不同砝码组合来调整挤出压力,从而获得不同的挤出速度。根据熔体流动速率(MFR)的不同,通常将挤出速度控制在15cm/100s、15cm/200s或者15cm/300s,MFR较小者可以选择较慢的挤出速度。在恒定的挤出速度下,得到长度大于15cm的挤

出样条,从初始挤出端开始画取 $15\text{cm} \pm 1\text{mm}$,用游标卡尺测量两端的平均直径 D_{max} ,MOR由下式计算出来:

$$[0024] \quad \text{MOR} = (D_{\text{max}} - D_{\text{标}}) / D_{\text{标}} \times 100\%$$

[0025] $D_{\text{标}}$ —表示口模直径。

[0026] 影响MOR测试结果的因素是温度和挤出速度,因此,在恒定的温度和挤出速度下,同类聚合物的MOR具有可比性,可以用于质量控制。在相同挤出速度下,不同类型聚合物的MOR也具有参照意义。参照中空级HDPE得到的测试结果,制品要求聚合物MOR小于20%。

[0027] 利用本发明得到的氢化线型苯乙烯类热塑性弹性体,其MOR(200°C , $15\text{cm}/100\text{s}$)通常小于20%,更优的结果是小于10%,可以确保熔体尺寸稳定,具有加工稳定的优点。

[0028] 相对现有技术,本发明技术方案具有以下优点:

[0029] 1、制备的线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体离模膨胀率较小,在20%以下。

[0030] 2、线型氢化苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法操作简单,容易实现工业化生产。

附图说明

[0031] 【图1】为本发明实施例1制备的氢化苯乙烯热塑性弹性体的核磁氢谱图。

具体实施方式

[0032] 以下实施例和结果可以帮助说明本发明的原理和基本方法,但本发明申请保护的权利要求范围并不仅限于此。

[0033] 实施例1

[0034] 在处理干净并以高纯氮气置换的5升聚合釜(带搅拌)中,加入计量好的环己烷(水值 $<20\text{ppm}$)、苯乙烯、调节剂,将釜升温至 $45 \sim 55^{\circ}\text{C}$,加入引发剂正丁基锂(或仲丁基锂),反应30min,将计量好的苯乙烯、丁二烯同时加入反应釜中,控制最高温度不得超过 100°C ,反应30min,最后加入苯乙烯,反应30min。聚合反应完成后将胶液引入5升加氢釜,升温至 70°C ,加入加氢催化剂,加氢压力为 $0.8 \sim 1.5\text{Mpa}$,加氢反应120min。加氢反应完毕后,终止反应、纯化胶液,出料,加入抗氧剂,胶液经凝聚得到白色聚合物,经干燥后既得产物。以苯乙烯、丁二烯为反应单体进行不同苯乙烯与丁二烯配比实验,实验数据列于表1。

[0035] 表1

[0036]

序号	S/B	一段	二段		三段	MOR, % (200°C , $15\text{cm}/100\text{s}$)
		苯乙烯 (g)	苯乙烯 (g)	丁二烯 (g)	苯乙烯 (g)	
1	15/85	15	15	255	15	10
2	20/80	15	30	240	15	8
3	30/70	22.5	45	210	22.5	17
4	40/60	30	60	180	30	6

[0037] 实施例2

[0038] 以异戊二烯替代二段苯乙烯进行试验,反应条件同实例1,实验数据列于表2。

[0039] 表2

[0040]

序号	S/(B+Ip)	一段	二段		三段	MOR (200°C, 15cm/100s)
		苯乙烯 (g)	异戊二烯 (g)	丁二烯 (g)	苯乙烯 (g)	
5	15/(75+10)	22.5	30	225	22.5	2
6	20/(70+10)	30	30	210	30	4
7	30/(60+10)	45	30	180	45	3
8	40/(50+10)	60	30	150	60	5

[0041] 对比实例1

[0042] 二段全部为丁二烯进行对比试验,反应条件同实例1,实验数据列于表3。

[0043] 表3

[0044]

序号	S/B	一段	二段	三段	MOR (200°C, 15cm/100s)
		苯乙烯(g)	丁二烯 (g)	苯乙烯(g)	
5	15/85	22.5	255	22.5	20
6	20/80	30	240	30	21
7	30/70	45	210	45	25

[0045]

8	40/60	60	180	60	28
---	-------	----	-----	----	----

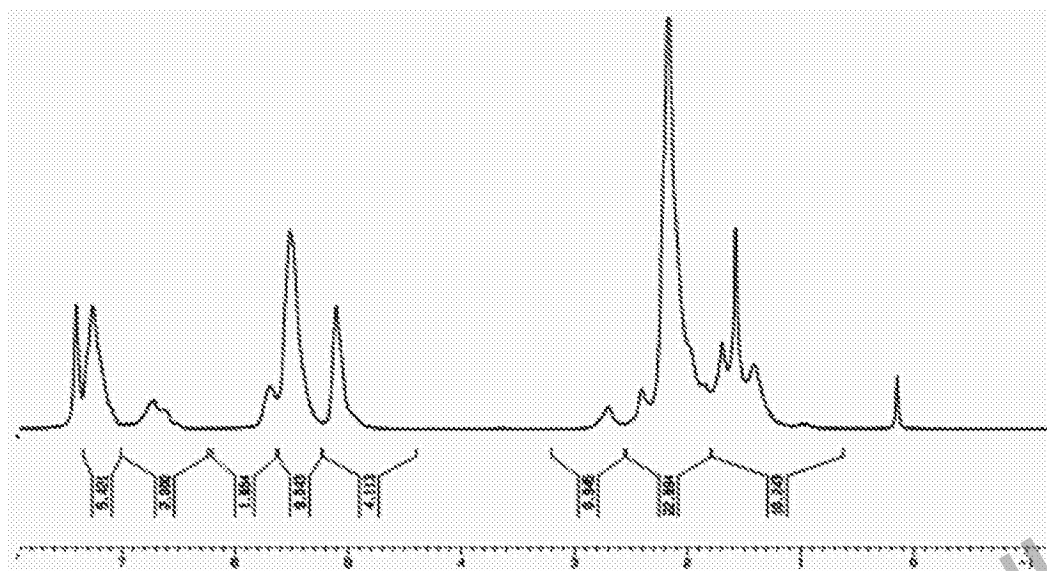


图1

2020年度提名书正式版