



[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510072438.1

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497406C

[22] 申请日 2005.5.10

[21] 申请号 200510072438.1

[73] 专利权人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石化集团巴陵石油化工有限公司

[72] 发明人 梁红文 李望明 张志斌 康 铮
彭小寒 张君花

[56] 参考文献

CN1089272A 1994.7.13

US5,795,944A 1998.8.18

US3,829,409A 1974.8.13

聚丁二烯 1,2 - 结构含量和 SBS 中聚丁二烯段 1,2 - 结构含量的调节. 陆逸等. 高等学校化学学报, 第 4 卷第 2 期. 1983

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 岳阳市科明专利事务所

代理人 彭乃恩

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种控制聚丁二烯中 1,2 - 结构含量及分布的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种控制聚丁二烯中 1,2 - 结构含量及分布的方法, 采用四氢呋喃/乙二醇二乙醚、四氢呋喃/乙二醇二丁醚调节体系, 该方法可使得聚丁二烯段的 1,2 - 结构的含量稳定在 33 ~ 37% 的范围内, 而且 1,2 - 结构在分子链中的分布均匀。生产过程简单, 且不受温度、杂质的影响; 所用乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚性质稳定, 分离简单, 由此制备得到的 S - EB - S 性能稳定。



1、一种控制聚丁二烯中 1,2-结构含量及分布的方法，其特征在于：在聚合釜中加入烃类溶剂、有机锂引发剂、全部的主调节剂四氢呋喃、苯乙烯进行一段聚合；一段聚合温度为 40~60℃、加入丁二烯进行二段聚合；在丁二烯聚合过程中连续加入助调节剂乙二醇二乙醚或乙二醇二丁醚，助调节剂的加入时间为 5~15 分钟；四氢呋喃/有机锂的摩尔比为 5: 1~50: 1；乙二醇二乙醚或乙二醇二丁醚/有机锂的摩尔比为 0.3: 1~0.8: 1；控制二段反应温度在 40~95℃；二段反应时间为 30~45 分钟；二段丁二烯聚合完后加入苯乙烯进行三段聚合、或加入偶联剂进行偶联反应。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：烃类溶剂包括环己烷或己烷或抽余油。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：有机锂引发剂是烷基锂或芳基锂或芳烷基锂或环烷基锂。



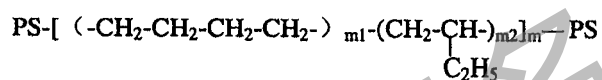
一种控制聚丁二烯中 1,2-结构含量及分布的方法

技术领域

本发明涉及一种控制聚丁二烯中 1,2-结构含量及分布的方法。

背景技术

聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯热塑性弹性体 SBS 的加氢产物 S-EB-S, 作为一种新品种热塑性弹性体, 与 SBS 相比能耐老化, 广泛用于各种软接触手柄、汽车配件、电线电缆护套、密封条、工程塑料改性、胶粘剂等领域。而 S-EB-S 热塑性弹性体要求 SBS 的中间嵌段聚丁二烯 B 必须含乙烯基(1,2-结构)在 35~55% 之间, 以保证加氢后成为弹性体而不是塑料; 为确保 S-EB-S 的性能优良, 还要求 1,2-结构在中间嵌段聚丁二烯 B 中的分布均匀。这是因为 S-EB-S 存在如下结构:



美国科学家 G.霍尔登等(G.霍尔登等 热塑性弹性体, 化学工业出版社, 2000 年第 1 版, P294~300)认为: 理论计算和实验数据表明 20 个亚甲基序列(由 5 个 1, 4-结构聚丁二烯序列加氢得到, $m1 \geq 5$)便可在室温下出现聚乙烯结晶, 结晶使得聚合物中无定型相的体积减少, 使得拉伸强度增大, T_g 下降; 当 1, 2-结构聚丁二烯的含量达到 50% 时, 加氢后结晶基本抑制了, 但 T_g 却大大上升了, 回弹性降低了, 其 300% 定伸应力下降。既要使 S-EB-S 中的亚甲基序列不能长到足够结晶的程度, 又要使得 EB 段的 E 有足够的量来保持其拉伸强度, 理论与实验数据表明当聚丁二烯中的 1, 2-结构含量为 35% 时, 结晶度和 T_g 能达到较好的平衡, S-EB-S 的性能能达到理想的水平。该结论仅仅是假设 S-EB-S 中的 E 与 B 能完全按无序分布得出, 即结构式中的 $m1 \leq 3$ 、 $m2 = 1 \sim 2$ 当 S-EB-S 中的乙烯基的含量为 30%~45%, 如果 E 与 B 不能完全按无序分布, 就会出现 PE 结晶与 PB 聚集的现象, S-EB-S 的性能会体现出: 产品的力学性能差; 永久变形



大；产品发粘；充油后力学性能下降速度快；用于低硬度制品的雾度高或不透明的特点。原因是聚乙烯的结晶与聚丁烯的聚集不能很好的粘接，使得材料中聚乙烯段的塑性与聚丁烯段的橡胶性在不同阶段表现出来，致使低温玻璃化温度升高、力学性能差，在充完油后由于 EB 没有形成较好的网络结构将白油固好，仅仅是白油将 EB 段的 E 结晶溶解，力学性能下降快，聚乙烯的结晶在 S-EB-S 材料中即不是均匀一相，又没有均匀的粒径，影响了材料的透明性。

在现有技术中，使用四氢呋喃可调节乙烯基的含量，但不能有效控制其分布，因为四氢呋喃属于中等强度的结构调节剂，其调节能力对温度的变化及活性锂摩尔比的波动敏感。

文献 J.C.Falk and R.J.Schott, *Macromolecules* 4,152 (1971) 与文献 N-C.Lee, Ph.D. Dissertation, University of Akron 介绍了以正丁基锂为引发剂，烃类为溶剂，采用乙二醇二甲醚、或乙二醇二乙醚、乙醚来调节聚丁二烯乙烯基含量通过分步加料法和偶联法来合成一定含量与分布的乙烯基聚丁二烯。

英国专利 Brit.Pat 1,320,945, June 20, 1973; 美国专利 U.S.P.3829,409, Aug 13, 1974、U.S.P.3,629,223, Dec, 21, 1971 采用单一的四氢呋喃、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚为调节剂来控制聚丁二烯的乙烯基含量，但是在其控制过程中乙烯基的含量受温度及调节剂与引发剂有机锂的比影响较大，使聚丁二烯中乙烯基的含量在较宽的范围内变化。

美国专利 US5795944 采用乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚等重醚做结构调节剂，在聚合过程中先进行等温反应再进行绝热反应或采用结构调节剂分批加入与连续加入的方式，控制聚丁二烯中乙烯基含量及分布。

中国专利 CN1035509C 采用四氢呋喃与其它的路易斯碱复合作调节剂来控制聚丁二烯中乙烯基含量，使得聚丁二烯中乙烯基的含量仅是温度函数，产品的乙烯基含量不受杂质的影响，当体系中四氢呋喃/活性 Li (mol) = 5~20、乙二醇二甲醚或其它调节剂/活性 Li (mol) = 0.4~1.0 时，于 20~60℃ 下通过恒温聚合，所合成的含丁二烯嵌段聚合物中乙烯基含量可控制在 43~60% 的范围内。该专利中所用的体系包括四氢呋喃/乙二醇二甲醚、四氢呋喃/二乙二醇二甲醚、四氢呋喃/三乙二醇二甲醚、四氢呋喃/六甲基磷酰三胺、四氢呋喃/四甲基乙二胺，但是由于以有机锂为引发剂的阴离子聚合过程的放热剧烈，温度难于控制，使得聚丁二烯中乙烯基的含量在较宽的范围内变化。换句话说，在丁二烯聚合过程中，随



着分子链的增长，聚合温度逐步升高，温度升高后会使聚合时乙烯基结构的选择性降低，开始聚合的丁二烯因聚合温度较低，乙烯基结构含量较高，后期聚合的丁二烯含量低，如聚合温度波动超过 20℃ 以上，丁二烯链中前后的乙烯基含量的差有可能超过 10% 以上，从而导致产品的缺陷。

采用单一的重醚以连续加入的方式或先进行等温反应再进行绝热反应，可以控制聚丁二烯链中乙烯基的含量及分布，但是研究表明（弹性体，1999 年第 9 期，P35~38）：醚类在以烷基锂引发的聚合体系中存在自终止作用，即在聚合过程中醚会是活性锂失活导致分子链部增长，使得聚合物的分子量分布加宽，或低聚物含量增加（低聚物的含量以凝胶渗透色谱 GPC 分析），使得产品的性能下降。

发明内容

为了解决调节剂的调节能力对聚合温度敏感的问题和醚类对活性锂的自终止作用，以及保证聚丁二烯中 1,2-结构含量稳定在某一范围内且分布均匀。本发明采用自终止作用不明显、调节能力适中的四氢呋喃作主调节剂，以控制丁二烯聚合初期温度较低的情况下聚丁二烯分子链中 1,2-结构含量，以少量的重醚作助调节剂以控制聚合高温情况下聚丁二烯分子链中 1,2-结构含量，使得反应初期、后期聚丁二烯分子链中 1,2-结构含量稳定，从而使得聚丁二烯分子链中 1,2-结构的分布均匀。

本发明的实施方案是：在以有机锂为引发剂，烃类为溶剂的苯乙烯、丁二烯共聚反应中，采用四氢呋喃/乙二醇二乙醚或四氢呋喃/乙二醇二丁醚复合调节体系。

本发明的具体方法是在聚合釜中加入烃类溶剂、有机锂引发剂、全部的主调节剂四氢呋喃、苯乙烯进行一段聚合；一段聚合温度为 40~60℃、加入丁二烯进行二段聚合；在丁二烯聚合过程中连续加入助调节剂乙二醇二乙醚或乙二醇二丁醚，助调节剂的加入时间为 5~15 分钟；四氢呋喃/有机锂的摩尔比为 5: 1~50: 1；乙二醇二乙醚或乙二醇二丁醚/有机锂的摩尔比为 0.3: 1~0.8: 1；控制二段反应温度在 40~95℃；二段反应时间为 30~45 分钟；二段丁二烯聚合完后加入苯乙烯进行三段聚合、或加入偶联剂进行偶联反应。

在一段聚合时加入全部的四氢呋喃是因为四氢呋喃在聚合反应中还起活化引发



剂的作用。

助调节剂在第二段加入是为了减少其在聚合反应过程中的停留时间,减缓其对聚合反应的自终止作用,而连续加入可以减缓由于聚合温度的上升使得调节剂调节能力下降而引起聚合物乙烯基含量的变化。

在本发明的丁二烯阴离子聚合反应中,使用有机锂为引发剂。有机锂引发剂可以是烷基锂或芳基锂或芳烷基锂或环烷基锂,其中正丁基锂为最好。有机锂的用量视合成聚合物的分子量而定。

反应中使用的烃类溶剂包括环己烷或己烷或抽余油。

采用该方法可使聚丁二烯分子链中的 1,2-结构的含量控制在 33~37%,而且 1,2-结构在聚丁二烯分子链的分布均匀,满足 S-EB-S 对 1,2-结构含量和分布的要求。少量的重醚的自终止作用不明显,产生的自终止副反应对聚合反应产生影响很小;而且采用重醚在丁二烯聚合过程中分步或连续加入的方式,可在重醚自终止副反应的诱导期前完成 S-EB-S 基础胶的合成,从而可消除或降低重醚的自终止副反应,保证了产品的性能。

该方法所采用的乙二醇二乙醚的沸点 120℃、乙二醇二丁醚沸点 164℃,在生产中易于与烃类溶剂分离。

附图说明

附图 1: 助调节剂与有机锂的摩尔比变化对 1,2-结构含量的影响。其中: 调节剂体系 1 代表四氢呋喃/乙二醇二乙醚; 调节剂体系 2 代表四氢呋喃/乙二醇二丁醚。

附图 2: 主调节剂四氢呋喃与有机锂的摩尔比变化对 1,2-结构含量的影响。

DOCH 表示乙二醇二乙醚。

具体实施方式

实施例 1~10: 不同调节体系的自终止副反应及产品性能的比较:

实施例 1: 在 10L 聚合釜中加入 3500ml 环己烷、加入计算量的正丁基锂(设计基础胶的 M_n 分子量为 23 万)、57ml 苯乙烯、全部计算量的主调节剂四氢呋喃(四氢呋喃与正丁基锂的摩尔为 5), 控制一段反应温度 40~60℃、反应 25 分钟后加入 400ml 丁二烯、丁二烯加完 5 分钟后即用计量泵连续加入计算量的助调节



剂乙二醇二乙醚（乙二醇二乙醚与正丁基锂的摩尔为 0.8）、加入时间为 15 分钟，丁二烯聚合的温度从 40℃升到 95℃、反应时间 35 分钟，二段反应完之后加入 57ml 苯乙烯反应 25 分钟得到 S-EB-S 基础胶液，用核磁共振谱仪测试其 1,2-结构含量、以 GPC 分析其低聚物含量；将胶液在一定条件下氢化得 S-EB-S，对其进行性能测试，测试数据见表 1。

实施例 2：助调节剂乙二醇二乙醚随主调节剂四氢呋喃一次性加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 3：助调节剂采用乙二醇二丁醚，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 4：助调节剂采用乙二醇二丁醚，其余条件与实施例 2 相同，测试数据见表 1。

实施例 5：调节剂采用单一调节剂四氢呋喃，用量为：四氢呋喃与正丁基锂的摩尔为 90，一次加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 6：调节剂采用单一调节剂四氢呋喃，用量为：四氢呋喃与正丁基锂的摩尔为 90，第一次加入 50%，另外 50%连续加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 7：调节剂采用单一调节剂乙二醇二乙醚，用量为：乙二醇二乙醚与正丁基锂的摩尔为 1.2，一次加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 8：调节剂采用单一调节剂乙二醇二乙醚，用量为：乙二醇二乙醚与正丁基锂的摩尔为 1.2，第一次加入 50%，另外 50%连续加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 9：调节剂采用单一调节剂乙二醇二丁醚，用量为：乙二醇二丁醚与正丁基锂的摩尔为 1.2，一次加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 10：调节剂采用单一调节剂乙二醇二丁醚，用量为：乙二醇二丁醚与正丁基锂的摩尔为 1.2，第一次加入 50%，另外 50%连续加入，其余条件与实施例 1 相同，测试数据见表 1。

实施例 11~20：不同调节体系调节 1,2-结构能力与聚合温度的关系

实施例 11~20 的操作条件对应于实施例 1~10，测试数据为不同聚合温度下胶液的 1,2-结构含量，具体数据见表 2。



表 1：不同调节体系的自终止副反应及产品性能的比较

调节体系 结果	1,2-结构基含量%									
	四氢呋喃/乙二醇二乙醚		四氢呋喃/乙二醇二丁醚		四氢呋喃/Li=90(mol)		乙二醇二乙醚/Li=1.2 (mol)		乙二醇二丁醚/Li=1.2 (mol)	
调节剂加入方式	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入
实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	1.0	1.2	0.8	1.0	0.1	0.2	2.8	4.4	2.5	4.0
B	35.6	36.8	35.9	37.0	33.3	40.3	35.3	37.6	34.9	36.8
C	38.9		37.6		26.3		31.8		30.3	
D	43.2		42.5		66.3		46.5		48.5	
E	16		16		44		12		20	
F	92		93		75		88		85	

注：1、项目 A：低聚物含量%；项目 B：1,2-结构含量%；项目 C：S-EB-S 产品扯断拉伸强度 MPa；项目 D：S-EB-S 产品充 30%白油扯断拉伸强度下降率%；项目 E：扯断永久变形%；项目 F：S-EB-S 纯胶透光率。

2、实施例 2、4、6、8、10 未做产品性能测试。

表 1 的数据表明：采用本发明的方法，低聚物含量低，自终止作用不明显，1,2-结构含量理想、分布均匀，得到的 S-EB-S 产品性能优越。

表 2：不同调节体系调节 1,2-结构能力与聚合温度的关系

调节体系 结果	1,2-结构基含量%									
	四氢呋喃/乙二醇二乙醚		四氢呋喃/乙二醇二丁醚		四氢呋喃/Li=90(mol)		乙二醇二乙醚/Li=1.2 (mol)		乙二醇二丁醚/Li=1.2 (mol)	
调节剂加入方式	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入
实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
40℃	34.6	39.0	35.6	38.8	27.5	49.8	33.1	42.3	36.6	43.6
55℃	34.8	37.8	35.9	37.2	29.3	43.2	35.2	41.9	35.6	42.5
65℃	34.2	35.9	35.4	36.7	30.2	40.2	35.9	38.6	35.0	40.9
75℃	34.0	34.4	35.0	35.4	29.2	35.2	35.1	36.5	34.2	36.7
85℃	33.9	34.0	34.8	35.1	28.4	30.1	35.1	35.0	34.0	35.9
95℃	33.8	33.2	34.8	33.1	28.3	27.3	34.8	32.8	33.7	35.0

表 2 的数据表明：采用本发明的方法，1,2-结构的调节能力对温度不敏感。

实施例 21~30：不同调节剂体系对聚丁二烯中 1,2-结构分布的影响



实施例 21~30的操作条件对应于实施例 1~10, 在丁二烯加入反应体系后每2 分钟取样品检测其聚丁二烯段的 1,2-结构含量结果见表2

表 2 不同调节剂系对聚丁二烯中 1,2-结构分布的影响

调节体系 结果		1,2-结构基含量%									
		四氢呋喃/乙二醇二乙醚		四氢呋喃/乙二醇二丁醚		四氢呋喃/Li=90(mol)		乙二醇二乙醚 /Li=1.2 (mol)		乙二醇二丁醚 /Li=1.2 (mol)	
调节剂加入方式		连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入	连续加入	一次加入
实施例		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
不同丁二烯聚合度链节的乙烯基含量 (%)	36.2	38.3	36.6	39.3	39.3	52.6	39.8	40.9	38.5	42.3	38.5
	36.1	39.3	36.9	39.3	37.1	50.9	39.4	39.5	38.6	42.3	38.6
	36.0	37.2	36.4	38.2	37.0	49.8	39.6	39.4	38.0	41.2	38.0
	35.9	39.5	36.2	38.5	36.4	47.7	38.0	38.9	38.5	39.9	38.5
	35.7	38.6	36.7	38.6	37.0	45.5	37.9	38.5	37.9	39.8	37.9
	36.4	37.6	36.0	38.6	35.2	40.3	37.0	38.2	37.4	38.6	37.4
	36.0	36.5	36.4	38.5	35.1	39.2	36.1	38.4	37.8	38.7	37.8
	35.4	36.9	35.9	38.9	33.0	35.5	35.4	37.8	37.0	37.9	37.0
	35.0	36.4	35.8	37.4	32.2	32.0	34.9	36.5	37.9	37.4	37.9
	35.6	35.0	36.0	37.0	32.0	31.8	34.6	35.4	36.6	37.2	36.6
	35.2	35.2	36.1	36.2	31.9	29.1	34.0	35.6	36.1	36.8	36.1
	35.4	35.6	35.7	36.6	30.4	29.2	34.4	35.7	36.0	36.7	36.0
	35.2	35.2	35.9	36.2	28.0	28.8	33.8	35.4	35.5	36.4	35.5
	35.4	35.1	35.1	36.1	28.0	27.5	33.4	35.2	35.7	36.1	35.7
	35.2	35.2	35.4	36.2	27.6	26.6	33.8	35.0	35.2	36.2	35.2
	35.8	35.9	35.2	35.9	27.2	26.4	33.1	34.9	34.0	36.3	34.0
	35.4	35.1	35.2	35.1	27.2	25.2	33.2	34.8	34.1	36.1	34.1
	36.0	35.2	35.2	35.2	27.0	25.0	33.4	33.9	34.4	36.2	34.4
	35.5	35.0	35.6	35.0	27.1	25.2	33.9	33.8	34.2	36.0	34.2
	35.6	35.0	35.4	35.0	27.2	25.0	33.7	33.9	34.4	35.9	34.4
不同分子链节乙烯基含量的最大差值		1.4	4.5	1.9	4.3	12.3	27.6	6.7	7.1	4.6	6.4

表 2 的结果表明: 以本发明的方法所得到的 SEBS 基础胶的 1,2-结构在分子链中分布均匀。



实施例 31： 助调节剂与有机锂的摩尔比变化对 1,2-结构含量的影响

改变助调节剂与有机锂的摩尔比，实验过程同实施例 1 或实施例 3，根据实验数据得到附图 1。从附图 1 可以看出，乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚与活性锂的摩尔比在 0.3~0.8 范围内变化时，所得到的聚合物的 1,2-结构含量在 33~37% 范围内变化。

实施例 32： 主调节剂与有机锂的摩尔比变化对 1,2-结构含量的影响

改变主调节剂与有机锂的摩尔比，溶剂采用环己烷与抽余油的混合溶剂（环己烷与抽余油的体积比 4: 1）、有机锂采用实验过程同实施例 1，根据实验数据得到附图 2。

2020年度提名书正式版

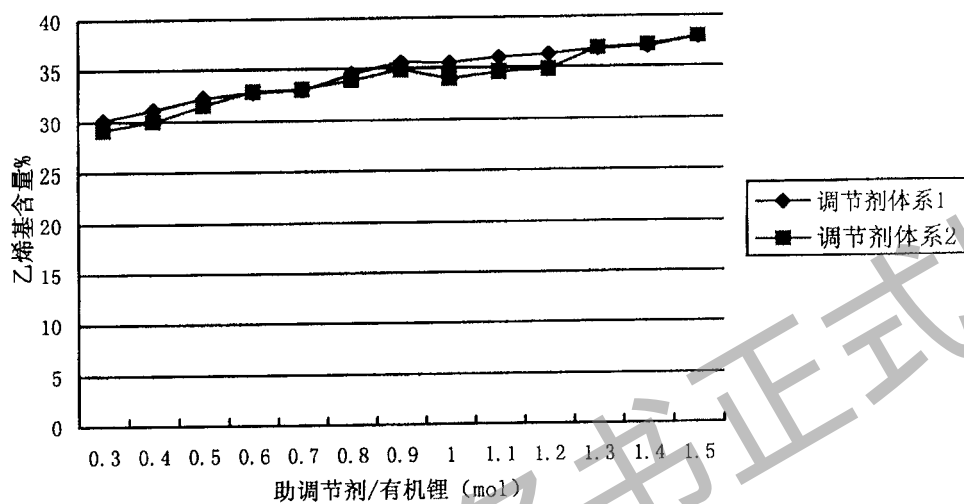


图 1

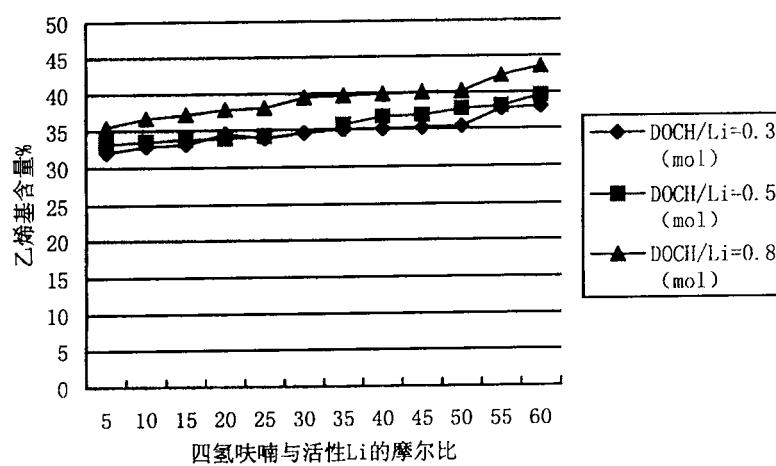


图 2