



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103833945 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201210490529.7

(22)申请日 2012.11.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103833945 A

(43)申请公布日 2014.06.04

(73)专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72)发明人 张雪涛 张东恒 魏观为

(74)专利代理机构 北京华沛德权律师事务所
11302

代理人 刘杰

(51)Int.Cl.
C08F 297/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102234362 A, 2011.11.09,
CN 1175595 A, 1998.03.11,
CN 101817911 A, 2010.09.01,
CN 102234362 A, 2011.11.09,
HYUNG-JAE LEE et al. Controlled
Anionic Synthesis of Star-Shaped
Polystyrene by the Incremental Addition
of Divinylbenzene.《Journal of Polymer
Science: Part A: Polymer Chemistry》.2005,
第43卷p870-878.

审查员 朱莹

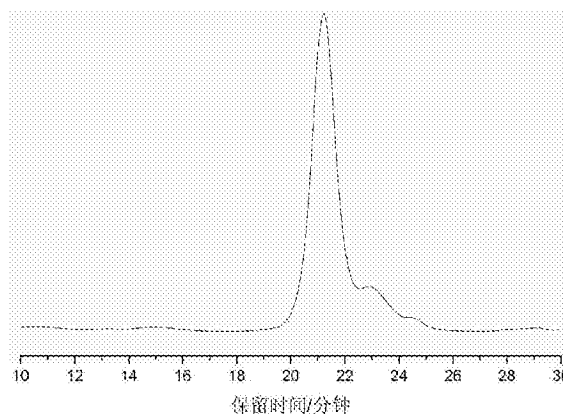
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其制备方法;结构为:(PI-S)_n-C,其中:PI为聚异戊二烯嵌段,S为聚苯乙烯嵌段,C为星形偶联剂残基,偶联效率大于80%,n为平均臂数,n大于等于3,星形共聚物(PI-S)_n-C的数均分子量为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$,聚合物臂PI-S的数均分子量为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$,按质量百分比共聚物中S的含量为5~80%,PI的含量为20~95%;该共聚物的制备方法采用分次滴加偶联剂来实现;本共聚物经氢化后是一种性能优异的粘度指数改进剂,增稠能力强、低温性能优良,能满足不同场合对聚合物性能的需求,制备方法简单,操作方便,产率高,聚合物结构与分子量容易控制。



1. 一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,其特征在于:共聚物的结构为:(PI-S)_n-C,共聚物中聚异戊二烯嵌段PI的含量为20~95%质量百分比,聚苯乙烯嵌段S的含量为5~80%质量百分比,星形偶联剂残基为C,其偶联效率大于80%,平均臂数n大于等于3,聚合物臂PI-S的数均分子量为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$,星形异戊二烯-苯乙烯共聚物(PI-S)_n-C的数均分子量为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$;

在聚异戊二烯嵌段中,3,4-聚异戊二烯质量含量为10~30%。

2. 一种权利要求1所述的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:

A. 在非极性烃类溶剂中按单体配比将异戊二烯加入到反应器中,非极性烃类溶剂与异戊二烯的质量比为3:1~20:1,再加入极性添加剂和烷基锂引发剂,烷基锂的加入量为 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{mol}/100\text{g}$ 单体,极性添加剂与烷基锂引发剂的摩尔比为0~50:1,在20℃~90℃的温度条件下反应至异戊二烯消耗殆尽,制得聚异戊二烯嵌段PI;

B. 再按配比将苯乙烯单体以及极性添加剂加入到反应器中,在20℃~90℃的温度条件下反应至苯乙烯反应完成,制得聚苯乙烯嵌段S;

C. 加入极性添加剂和偶联剂到反应器中,极性添加剂与烷基锂引发剂的摩尔比为0~50:1,偶联剂与烷基锂的摩尔比为1:2~20:1,偶联剂采用按5~30分钟的时间间隔分次滴加,在20℃~90℃温度条件下,至偶联反应结束后,终止聚合反应,得到核外为聚异戊二烯的星形嵌段共聚物(PI-S)_n-C;

所述的偶联剂为环氧化合物或者双烯化合物,环氧化合物包括环氧化亚麻子油、环氧化大豆油,双烯化合物包括二乙烯基苯DVB、1,3-二苯乙烯基苯。

3. 根据权利要求2所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的非极性烃类溶剂为环己烷、正己烷、甲苯、乙苯、二甲苯、戊烷、庚烷、辛烷或抽余油中的一种或两种以上按任意比例的组合。

4. 根据权利要求2所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的烷基锂引发剂分子式为RLi,R为碳原子数为4~20的烷基。

5. 根据权利要求2所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的极性添加剂为含氧类极性化合物或含氮类极性化合物的一种或者两种按任意比例的组合。

6. 根据权利要求5所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的含氧类极性化合物为烷氧基金属化合物。

7. 根据权利要求5所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的含氧类极性化合物为四氢呋喃、乙醚、 $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_2$ 或 $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_2$,其中, R_1 、 R_2 为碳原子数为1~6的烷基, R_1 、 R_2 相同或者不同;所述的含氮类极性化合物为三乙胺、四甲基乙二胺(TMEDA)或二哌啶乙烷(DPE)。

8. 根据权利要求5所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的含氧类极性化合物为乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚或二乙二醇二乙醚。

9. 根据权利要求6所述的一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的烷氧基金属化合物为ROM,其中,R为碳原子数为1~10的烷基,O为氧原子,M为金属离子Na或者钾K。

一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子材料合成与制备方法,特别是涉及高偶联效率星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其制备方法。

背景技术

[0002] 研究发现,星形聚合物作为黏度指数改进剂兼具良好的抗剪切性能和增稠能力,聚合物的性能主要取决于聚合物的结构。美国专利(US4116917)采用先臂后核法,以聚二乙烯基苯为核,合成了一系列含不同聚合物臂的星形氢化双烯聚合物,星形聚合物的臂数为7-15,将上述聚合物用在多级润滑油上,其抗剪切性能有很大改善,尤其是高分子量的聚合物尤为明显,一部分聚合物表现出很好的增稠能力。美国专利(US4877836)发明了氢化非对称放射状聚合物(星形聚合物的一种),此类聚合物可以很好的平衡增稠能力与机械剪切稳定性。美国专利(US6034042)合成了四嵌段聚合物臂的星形聚合物,改善了聚合物的加工性能和在润滑油中的低温性能。这类聚合物不仅具有高偶联效率,而且分子量分布也很小。目前,文献已经报道了很多种星形丁二烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物,如中国专利(CN1350012A)发明了一种星形嵌段共聚物及其制备方法,共聚物具有如下结构: $C-(SBR-IBR)_n$,其中SBR为丁二烯、苯乙烯无规共聚物嵌段,IBR为丁二烯、异戊二烯无规共聚物嵌段, n 为引发剂官能度, n 大于等于3,这种合成手段属于先核后臂法,即先合成多官能度引发剂,然后再加入所需单体从而合成星形丁二烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物,这种方法由于多官能度引发剂的强缔合作用导致聚合物的分子量比较宽,也比较复杂。另外一种合成手段是先臂后核法,如美国专利(US6034042),先合成聚合物臂,随后通过添加偶联剂进行偶联反应从而得到星形丁二烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物,这种方法的难点是偶联效率的控制。第三种是混合法,这种方法通常用于合成星形杂臂共聚物,一般是采用先臂后核法合成大分子多官能度引发剂,再通过添加单体合成星形杂臂共聚物。星形聚合物具有核壳结构,并且不同的核和壳结构对聚合物的性能影响很大。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种分子量分布相对较窄、偶联效率高的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法,该制备方法的生产工艺简单,操作方便,产率高。

[0005] 本发明所述的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,结构为: $(PI-S)_n-C$,共聚物中聚异戊二烯嵌段PI的含量为20~95%(质量百分比),聚苯乙烯嵌段S的含量为5~80%(质量百分比),星形偶联剂残基为C,其偶联效率大于80%,平均臂数 n 大于等于3,聚合物臂PI-S的数均分子量为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$,星形异戊二烯-苯乙烯共聚物 $(PI-S)_n-C$ 的数均分子量为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 。

[0006] 在聚异戊二烯嵌段中,3,4-聚异戊二烯含量为5~80%(质量百分比)。

[0007] 在聚异戊二烯嵌段中,3,4-聚异戊二烯含量为10~30%。

[0008] 本发明提供一种星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备方法:

[0009] A.在非极性烃类溶剂中按单体配比将异戊二烯加入到反应器中,非极性烃类溶剂与异戊二烯的质量比为3:1~20:1,再加入极性添加剂和烷基锂引发剂,烷基锂的加入量为 $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{mol}/100\text{g}$ 单体,极性添加剂与烷基锂引发剂的摩尔比为0~50:1,在20℃~90℃的温度条件下反应至异戊二烯消耗殆尽,制得聚异戊二烯嵌段PI;

[0010] B.再按配比将苯乙烯单体以及极性添加剂加入到反应器中,在20℃~90℃的温度条件下反应至苯乙烯反应完成,制得聚苯乙烯嵌段S;

[0011] C.加入极性添加剂和偶联剂到反应器中,极性添加剂与烷基锂引发剂的摩尔比为0~50:1,偶联剂与烷基锂的摩尔比为1:2~20:1,偶联剂采用按5~30,分钟时间间隔分次滴加,在20℃~90℃温度条件下,至偶联反应结束后,终止聚合反应,得到核外为聚异戊二烯的星形嵌段共聚物 $(\text{PI-S})_n\text{-C}$ 。

[0012] 所述的非极性溶剂为环己烷、正己烷、甲苯、乙苯、二甲苯、戊烷、庚烷、辛烷或抽余油中的一种或两种以上按任意比例的组合。

[0013] 所述的烷基锂引发剂分子式为 RLi ,R为碳原子数为4~20的烃基,优选正丁基锂或者仲丁基锂。

[0014] 所述的极性添加剂为含氧类极性化合物或含氮类极性化合物或烷氧基金属化合物中的一种或者两种以上按任意比例的组合。

[0015] 所述的含氧极性添加剂为四氢呋喃、乙醚、 $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_2$ 、 $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_2$ 、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚或二乙二醇二乙醚,其中, R_1 、 R_2 为碳原子数为1~6的烷基, R_1 、 R_2 相同或者不同;所述的氮类极性化合物为三乙胺、四甲基乙二胺(TMEDA)或二哌啶乙烷(DPE);所述的烷氧基金属化合物为 ROM ,其中,R为碳原子数为1~10的烷基或者碳原子数为6~20的芳香基,O为氧原子,M为金属离子钠Na或者钾K,优选叔丁氧基钾或叔戊氧基钾。

[0016] 所述的偶联剂为环氧化合物或者双烯化合物,环氧化合物包括环氧化亚麻子油、环氧化大豆油,双烯化合物包括二乙烯基苯DVB、1,3-二苯乙烯基苯。

[0017] 本发明的特点是:利用该方法获得高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,其结构为 $(\text{PI-S})_n\text{-C}$,其偶联效率大于80%,n大于等于3,数均分子量为 $5\times 10^4\sim 5\times 10^5$,聚合物臂PI-S的数均分子量为 $1\times 10^3\sim 1\times 10^5$,分子量分布相对较窄。共聚物经氢化后是一种性能优异的黏度指数改进剂,增稠能力强、低温性能优良,抗剪切稳定性好,能满足不同场合对聚合物性能的需求。该方法生产工艺简单,操作方便,产率高,聚合物结构与分子量容易控制。

附图说明

[0018] 图1是本发明实施例1的 $(\text{PI-S})_n\text{-C}$ 的GPC谱图;

[0019] 图2是对比例的 $(\text{PI-S})_n\text{-C}$ 的GPC谱图。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷和7.5g异戊二烯,升温至50℃,加入1.0mmol正丁基锂引发剂,当聚合反应进行到60分钟时,异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯2.5g,继续反应90分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段S。反应温度从50℃降温至20℃,加入四氢呋喃极性添加剂和二乙烯基苯偶联剂进行偶联反应,其中四氢呋喃与正丁基锂的摩尔比为3:1,二乙烯基苯与正丁基锂的摩尔比为3:1,二乙烯基苯偶联剂加入方式为分次滴加,每次间隔20分钟,二乙烯基苯偶联剂全部加完后,继续反应120分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,见图1,其偶联效率为95.2%。

[0022] 对比例

[0023] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷和7.5g异戊二烯,升温至50℃,加入1.0mmol正丁基锂Li引发剂,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯2.5g,继续反应90分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段。反应温度从50℃降温至20℃,加入四氢呋喃(THF)和二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中THF:Li(摩尔比)=3:1,DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为一次性加入,DVB全部加完后,继续反应120分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,见图2,其偶联效率为67.2%。

[0024] 实施例2

[0025] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、9.5g异戊二烯,升温至90℃,加入0.1mmol正丁基锂Li引发剂,当聚合反应进行到30分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯0.5g,继续反应60分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段。降温至50℃,加入四氢呋喃(THF)和二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中THF:Li(摩尔比)=1:1,DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔15分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应;随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为85.6%。

[0026] 实施例3

[0027] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、5g异戊二烯,水浴温度为20℃,加入正丁基锂Li引发剂,当聚合反应进行到120分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI;再加入苯乙烯5g,继续反应150分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段;加入四氢呋喃(THF)和二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中THF:Li(摩尔比)=5:1,DVB:Li(摩尔比)=1:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔15分钟,DVB全部加完后,继续反应180分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率

为83.7%。

[0028] 实施例4

[0029] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入80g环己烷、4g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入2mmol仲丁基锂Li引发剂,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI;再加入苯乙烯6g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入四氢呋喃(THF)和二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中THF:Li(摩尔比)=5:1,DVB:Li(摩尔比)=10:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为90.7%。

[0030] 实施例5

[0031] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入200g环己烷、2g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入5mmol仲丁基锂引发剂,当聚合反应进行到90分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯8g,继续反应60分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入四氢呋喃(THF)和二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中THF:Li(摩尔比)=5:1,DVB:Li(摩尔比)=10:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔30分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为92.5%。

[0032] 实施例6

[0033] 在200mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入30g环己烷、10g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入10mmol正丁基锂引发剂,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯5g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得到聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入四氢呋喃(THF)和二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中THF:Li(摩尔比)=5:1,DVB:Li(摩尔比)=20:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为90.5%。

[0034] 实施例7

[0035] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、10g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入四氢呋喃(THF)和1.0mmol正丁基锂引发剂,THF:Li(摩尔比)=1.0,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯5g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟后,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到

高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为93.1%。

[0036] 实施例8

[0037] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、10g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入四氢呋喃(THF)和1.0mmol正丁基锂引发剂,THF:Li(摩尔比)=5.0,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯5g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得到聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟后,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为91.2%。

[0038] 实施例9

[0039] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、10g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入四氢呋喃(THF)和2.0mmol正丁基锂引发剂,THF:Li(摩尔比)=10.0,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯5g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得到聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟后,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为92.2%。

[0040] 实施例10

[0041] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、10g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入四氢呋喃(THF)和1.0mmol正丁基锂引发剂,THF:Li(摩尔比)=20.0,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯5g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得到聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟后,加入含2,6,4-防老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为89.2%。

[0042] 实施例11

[0043] 在500mL带有磁力搅拌的玻璃反应瓶中,加入90g环己烷、10g异戊二烯,水浴温度为50℃,加入四氢呋喃(THF)和4.0mmol正丁基锂引发剂,THF:Li(摩尔比)=50.0,当聚合反应进行到60分钟时异戊二烯聚合反应全部完成,即异戊二烯消耗殆尽,得到聚异戊二烯嵌段PI。再加入苯乙烯5g,继续反应120分钟,至苯乙烯单体全部消耗完毕,得到聚苯乙烯嵌段。降温至20℃,加入二乙烯基苯(DVB)进行偶联反应,其中DVB:Li(摩尔比)=3:1,DVB加入方式为分次滴加,每次间隔10分钟,DVB全部加完后,继续反应120分钟后,加入含2,6,4-防

老剂的终止剂终止反应。随后采用传统方法对胶液进行沉降,真空干燥箱50℃下干燥至恒重,得到高偶联效率的星形异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PI-S)_n-C,聚合物的分子量及其分布采用GPC表征,其偶联效率为94.8%。

[0044] 本发明不限于以上实施例,可以在限定的保护范围内选择组分、含量和条件。

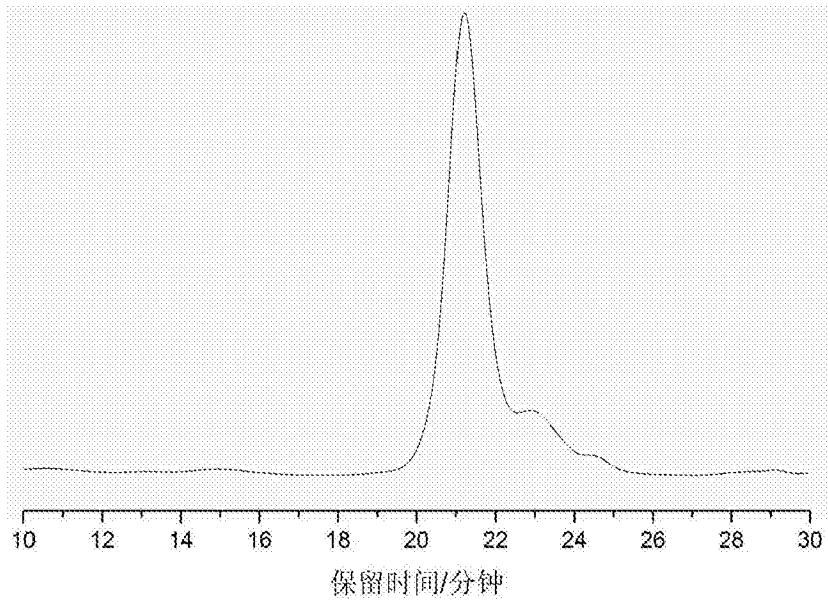


图1

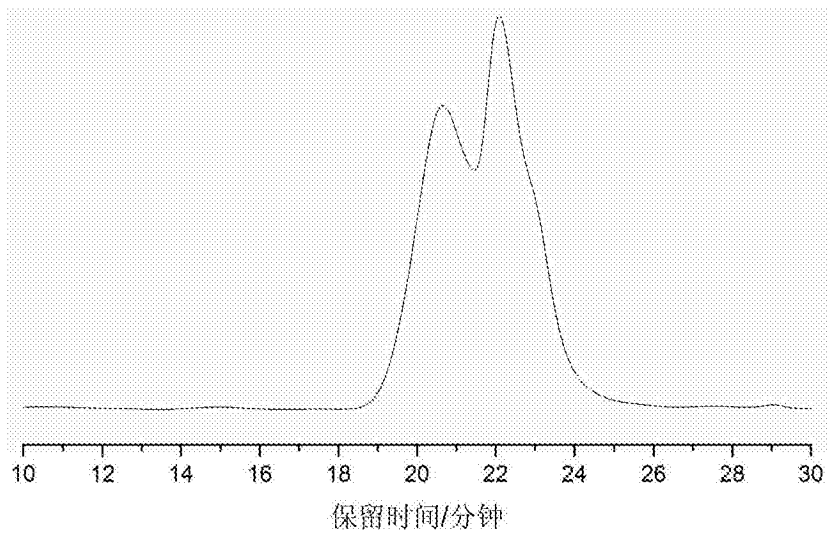


图2