



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112708085 B

(45) 授权公告日 2024.07.05

(21) 申请号 201911019116.9

(22) 申请日 2019.10.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112708085 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(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

专利权人 中国石油化工股份有限公司巴陵
分公司

(72) 发明人 黎春荣 梁红文 杨帆 龙锦

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普
通合伙) 43114

专利代理师 盛武生 魏娟

(51) Int.Cl.

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103833945 A, 2014.06.04

审查员 王琦

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆
油膏胶凝剂及其制备方法和在光缆油膏中的应
用

(57) 摘要

本发明属于光缆用填充油膏领域,具体公开
了一种氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光
缆油膏胶凝剂,为结构式为(EIS)_nM的多氢化聚
合物臂的偶合聚合物;本发明还提供了所述的偶
合聚合物的制备方法以及在填充油墨中的应用,
此外,本发明还提供了一种包含所述的胶凝剂的
光缆油膏。本发明创新地提供了一种全新形态
的偶合聚合物,其氢化的聚合物臂为氢化聚异戊
二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的两嵌段聚合物臂,且所
述的聚苯乙烯嵌段连接在偶联中心(M)上。研究
发现,该特殊结构的聚合物作为光缆油膏胶凝
剂,可以表现出优异的机械性能和滴点,具有优
异的性能。

1. 一种氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的应用,其特征在于,用作光缆填充油膏的胶凝剂;

所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂为具有式1结构式的多氢化聚合物臂的偶合聚合物;

(EIS)_nM;

式1

所述的EIS为氢化的聚合物臂,其中,EI表示氢化的聚异戊二烯嵌段;S表示聚苯乙烯嵌段;

M为偶合结构的核;所述的核为联接氢化聚合物臂的S端的中心原子或者原子团;

所述的n 表示偶合结构的氢化聚合物臂数;

所述的偶合聚合物的数均分子量为20-35万;

单个氢化聚合物臂的分子量为6~7.5万;

聚苯乙烯嵌段的重量含量为25~30%;

M选自Si、Sn、C₄~18 的烷基或C₈~22 芳香基;

所述的n为3-5.5臂;偶合效率为85-95%。

2. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的制备方法包括以下步骤:

步骤(1):先将溶剂、计算量锂系引发剂、活化剂和异戊二烯进行阴离子聚合,得到PILi;

步骤(2):步骤(1)反应完全后加苯乙烯,聚合得到PIPSli;

步骤(3):步骤(2)反应完全后加入偶合剂,进行偶合反应,合成包含多臂偶合异戊二烯/苯乙烯的二嵌段共聚物;随后再进行氢化,即得所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂。

3. 如权利要求2所述的应用,其特征在于,步骤(1)中,所述的溶剂为环己烷。

4. 如权利要求2所述的应用,其特征在于,步骤(1)中,阴离子聚合反应的温度为50~110℃。

5. 如权利要求2所述的应用,步骤(2)中,苯乙烯与异戊二烯单体的重量比为25~30:75~70。

6. 如权利要求2所述的应用,步骤(2)中,聚合的温度为50~110℃。

7. 如权利要求2所述的应用,偶合剂为二氯二甲基硅烷、三氯甲基硅烷、四氯化硅、四氯化锡 和二乙烯基苯中的一种或几种;

偶合反应温度为50℃-70℃。

8. 如权利要求2所述的应用,氢化过程的催化剂为采用 Ni/Al 催化剂,且Al/Ni 摩尔比为 3.0 ~ 3.8,用量为6-9mol/kg聚合物;

氢化反应的温度为70℃-110℃。

9. 一种光缆填充油膏,其特征在于,包含权利要求1~8任一项应用中所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂。

10. 如权利要求9所述的光缆填充油膏,其特征在于,所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的含量为6~10wt.%。

11. 如权利要求9或10所述的光缆填充油膏,其特征在于,还包含基础油。

氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂及其 制备方法和在光缆油膏中的应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及到一种氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物和制备方法和应用,属于光缆用填充油膏领域。

背景技术：

[0002] 随着通信电(光)缆技术的不断成熟,对光缆材料的研究已逐渐引起人们的重视,而油膏作为光缆材料的重要组成部分,在光缆中起着密封、防潮、防水、缓冲、保护作用,油膏的质量直接影响光缆的传输性能和使用性能,油膏作为光缆保护填充膏,具有触变性能,是一种凝胶剂,胶凝剂分无机和有机两种,无机胶凝剂主要由脂肪酸盐等组成,该材料存在稳定性差,光信号损失大,使用寿命短等缺点。与无机胶凝剂比,聚合物胶凝剂与基础油混溶性好,性能更稳定。上世纪美国开发了SEP为核心的光缆光纤油膏,具有优良的触变性,适宜的粘度,和高低温性能,综合性能良好。

[0003] 目前,国内外对光纤光缆油膏的研究主要集中研制高性能的冷填充触变性光纤油膏,目的在改善其低温性能与提高油膏滴点等方面。例如中国专利CN107793542A中提出了一种新的氢化苯乙烯/异戊二烯嵌段聚合物来提高油膏滴点与改善其物理性能的制备方法,涉及一种合成氢化苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物的基础溶剂体系。研究表明:在合成两嵌段氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物时,采用环己烷为聚合溶剂,合成的氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物中小分子聚合物聚苯乙烯(PS)含量高,严重影响到聚合物应用于光纤、光缆填充油膏时的滴点。因此,该专利采用特殊的由非极性烷烃和甲苯组成的混合溶剂,能有效降低或消除两嵌段或多嵌段氢化苯乙烯/异戊二烯共聚物中的小分子聚苯乙烯的含量,但一段加入苯乙烯,且分子量大,可能会导致一段部分苯乙烯未反应完,未反应完的部分苯乙烯与二段异戊二烯无规共聚,会影响共聚物应用于光纤、光缆填充油膏时的滴点。

发明内容：

[0004] 针对上述缺陷,本发明的目的在于提供一种具有星形结构的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂(本发明也简称为星型聚合物或者偶合聚合物),其可以改善光缆油膏的性能。

[0005] 本发明第二目的在于,提供一种所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的制备方法,其可减少或避免小分子聚合物,可提高两嵌段SEP聚合物应用于光缆管纤膏滴点,可改善氢化多臂苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物的综合机械性能。

[0006] 本发明第三目的在于,提供所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂在光缆填充油膏中的应用。

[0007] 本发明第四目的在于,提供一种包含所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的光缆填充油膏。

[0008] 一种氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂,为具有式1结构式的

多氢化聚合物臂的偶合聚合物；

[0009] (EIS)nM；

[0010] 式1

[0011] 所述的EIS为氢化的聚合物臂,其中,EI表示氢化的聚异戊二烯嵌段;S表示聚苯乙烯嵌段;

[0012] M为偶合结构的核;所述的核为联接氢化聚合物臂的S端的中心原子或者原子团;

[0013] 所述的n表示偶合结构的氢化聚合物臂数,且 $n \geq 1$ 。

[0014] 本发明创新地提供了一种全新形态的偶合聚合物,其氢化的聚合物臂为氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的二嵌段聚合物臂,且所述的聚苯乙烯嵌段连接在偶联中心(M)上。研究发现,该特殊结构的聚合物作为光缆油膏胶凝剂,可以表现出优异的机械性能和滴点,具有优异的性能。

[0015] 本发明的关键在于,所述特殊结构的偶合聚合物,以及创新地发现所述特殊结构的聚合物在作为光缆油膏胶凝剂能够带来意料不到的优势。本发明进一步研究还发现,进一步控制所述的偶合聚合物的分子量,聚合物臂数以及聚合物臂的分子排布,有助于进一步改善其作为光缆油膏胶凝剂的性能。

[0016] 作为优选,所述的偶合聚合物的数均分子量(聚合总分子量)为15-45万;优选为20-35万。研究发现,优选的分子量下有助于进一步改善光缆油膏偶合剂的性能。

[0017] 优选地,单个氢化聚合物臂的分子量为5~15万,进一步优选为6~7.5万。研究发现,该偶联臂的分子量下能够意外的进一步改善光缆油膏交联剂的性能。

[0018] 优选地,单个氢化聚合物臂中,聚异戊二烯分子量在4.5-6万。

[0019] 作为优选,聚合物臂中,聚苯乙烯嵌段的重量含量为25-30%。

[0020] 作为优选,M选自Si、Sn、C₄~18的烷基或C₈~22芳香基。

[0021] 作为优选,所述的n为2-5.5臂;进一步优选为3-5.5臂。研究发现,该特殊的偶联臂的多臂聚合物(星型聚合物)能够意外的进一步改善光缆油膏交联剂的性能。

[0022] 作为优选,偶合效率为75-95%;进一步优选为85-95%。

[0023] 本发明还提供了一种所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0024] 步骤(1):先将溶剂、锂系引发剂、活化剂、结构调节剂和异戊二烯进行阴离子聚合,得到PILi(称为聚异戊二烯负离子或聚异戊二烯锂);

[0025] 步骤(2):步骤(1)反应完全后加苯乙烯,聚合得到PIPS1i(称为聚异戊二烯-聚苯乙烯负离子或聚异戊二烯-聚苯乙烯锂);

[0026] 步骤(3):步骤(2)反应完全后加入偶合剂,进行偶合反应,合成包含多臂偶合异戊二烯/苯乙烯的二嵌段共聚物;随后再进行氢化,即得所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂。

[0027] 本发明提供了一种合成所述偶合聚合物的方法,在阴离子聚合体系中,采用引发剂正丁基锂为引发剂,先引发异戊二烯,再通过PILi引发苯乙烯形成PIPS1i,再加入偶合剂,合成包含多臂偶合异戊二烯/苯乙烯的二嵌段共聚物,所述二嵌段共聚物进行氢化,即得所述偶合聚合物。本发明通过所述的创新地聚合物臂构建思路,可以获得在光缆填充油膏领域具有良好性能的胶凝剂。

[0028] 本发明首要创新在于：创新地发现预先聚合I段（聚戊二烯嵌段）、再聚合S段（聚苯乙烯段），并进一步利用S段和偶联中心进行偶联得到的聚合物能够出人意料地改善光缆油膏胶黏剂性能。至于阴离子聚合、偶合反应以及还原反应的步骤、反应条件的控制等，均可采用行业内公知技术。

[0029] 优先方案中，在阴离子聚合中，选用溶剂为非极性溶剂中环己烷。

[0030] 所述的非极性溶剂的用量没有特别要求，可根据行业公知内容、基于制备需要进行调整，例如，所述的溶剂用量为使步骤（1）聚合起始溶液中的单体浓度为8%~12%。

[0031] 优选的方案，阴离子聚合体系包含锂系引发剂、活化剂和结构调节剂。引发剂、活化剂和结构调节剂都采用本领域常规试剂。

[0032] 优选的方案，所述的锂系引发剂为烷基锂，进一步优选为丁基锂。

[0033] 所述的锂系引发剂的使用量可根据行业内公知理论以及调控方式进行适当调整。

[0034] 优选的方案，所述的活化剂为THF。

[0035] 作为优选，所述的活化剂的用量可基于行业内常规制备思路进行合理调整。作为优选，所述的步骤（1）的起始溶液中，活化剂相对于溶剂中的质量含量20~1000mg/kg溶剂。进一步优选为50~100mg/kg。

[0036] 优选的方案，步骤（1）中，阴离子聚合反应的温度为50℃-110℃。

[0037] 优选的方案，步骤（2）中，苯乙烯与异戊二烯单体的重量比为25~30:75~70。

[0038] 优选的方案，步骤（2）中，聚合的温度为50℃-110℃。

[0039] 本发明所述的偶合反应可采用现有公知的物料以及方法实现。

[0040] 例如，所述的偶合剂为二氯二甲基硅烷、三氯甲基硅烷、四氯化硅、四氯化锡和二乙烯基苯中的一种或几种，最优选为四氯化硅，二乙烯基苯中的至少一种。

[0041] 所述的偶合剂的用量可根据偶合中心的偶合位点采用常规的原理进行换算。优选为，所述的偶合剂的用量为完全偶合的理论摩尔量的1~1.2倍。

[0042] 优选的方案，偶合反应温度为50℃-70℃。

[0043] 优选方案，氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物中，臂数为3-5.5臂，偶合效率为85-95%。

[0044] 本发明方法可采用现有方法，偶合的聚合物进行选择性的氢化（氢化聚异戊二烯嵌段）。本发明所述的氢化反应可基于行业内熟知的物料以及理论实现。

[0045] 优选的方案，氢化过程的催化剂为采用Ni/Al催化剂，优选Al/Ni摩尔比为3.0~3.8，优选的用量为镍剂含量6-9mol/kg聚合物。

[0046] 优选的方案，氢化反应的温度为70-110℃。氢化条件必须足以使至少98%的异戊二烯不饱和键氢化。

[0047] 本发明还提供了一种所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的应用，用作光缆填充油膏的胶凝剂。

[0048] 本发明还提供了一种光缆填充油膏，包含所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂。

[0049] 作为优选，所述的光缆填充油膏，所述的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物光缆油膏胶凝剂的含量为6~10wt.%；优选为8wt.%。

[0050] 所述的光缆填充油膏，还包含基础油；所述的基础油例如为2号基础油。

[0051] 本发明有益效果:

[0052] 1、本发明创新地提供了一种(EIS)nM偶合聚合物,该偶合聚合物臂的S段直接偶合在偶联中心上。研究发现,该创新结构的偶合聚合物作为光缆油膏胶凝剂,可以表现出优异的性能;

[0053] 2、本发明主要针对现有的阴离子聚合,采用环己烷做溶剂,发现在合成线型两嵌段的PSI(一段苯乙烯聚合,二段异戊二烯聚合)时,小分子量PS含量不低于5%,说明聚合体系中一段苯乙烯未反应完,接在聚异戊二烯的末端形成三嵌段聚合物(PSISLi),或部分PSLi不引发异戊二烯,形成了低分子量PS。其以小分子聚苯乙烯残留在最终聚合物中,影响最终产品的性能,为了避免PS含量的影响,采用先进行异戊二烯聚合,反应完成后再进行苯乙烯聚合(PIS),但此结构聚合物制成的油凝胶的动力粘度低,增稠能力差,可能一段异戊二烯没反应完与苯乙烯进行无规反应,或部分PILi不引发苯乙烯,形成部分小分子PI残留在体系中,造成油凝胶粘度低。采用合成单臂为6-8万的多臂星型异戊二烯/苯乙烯两嵌段聚合物,再将合成的聚合物进行氢化,得到氢化多臂星型异戊二烯/苯乙烯两嵌段聚合物,用此方法合成的聚合物制成的光缆油膏,能有效提高滴点和动力粘度。本发明通过能有效控制异戊二烯/苯乙烯嵌段聚合物生产,并且聚合物的分子量和偶合度都可以控制,偶合效率能达到90%以上,40℃动力粘度能达到3000mpa.s左右,80℃动力粘度能到达1500mpa.s左右,高温性能提高显著,滴点温度可达到200℃以上且技术方案操作简单,成本低,有利于推广应用。

[0054] 3、添加有本发明创新的光缆油膏胶凝剂的填充油膏,具有优异的机械性能和滴点。

具体实施方式

[0055] 为了更详细描述本发明,下面以实施例作进一步说明,但本发明并不限制在实施例的范围内。

[0056] 本发明的氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段偶合聚合物合成工艺及氢化工艺都为现有的常规方法。区别点在于本发明与常规合成工艺是改变加料顺序,采用一段先引发异戊二烯,二段加入苯乙烯,三段加入偶合剂进行偶联反应(偶合反应),可以根据需求添加其它的助剂,例如活化剂、结构调节剂等,所述的助剂均可为行业内公知的物料。

[0057] 实施例中聚合物的分子量、偶合效率、偶合度用凝胶渗透色谱仪来测定,GPC测试标准按Q/SH019.05.P.003(05)—1998进行;

[0058] 加氢度采用碘量法测定。

[0059] 光纤、光缆填充油膏的制备方法:把16g两嵌段氢化苯乙烯-异戊二烯、184g二类基础油加入500mL的烧杯中,在加热套中加热,搅拌,温度控制在100-120℃,直至成为均一粘稠的油膏。

[0060] 光缆填充油膏的滴点按GB 4929-85标准测定。

[0061] 300%定伸强度、扯断拉伸强度、扯断伸长率、永久变形测试标准:按GB/T528—92标准测定;

[0062] 硬度测试标准:按GB/T531-99标准测定;

[0063] 实施例一

[0064] 用锂系引发剂阴离子聚合工艺,向经氮气净化的5升聚合釜中加入3000ml环己烷,并按100mg/kg溶剂的量加入四氢呋喃、将该溶剂体系升温至50℃,根据设计分子量,加入计算量正丁基锂2.4mmol,采用一段加210g戊二烯进行引发反应,反应聚合温度控制在50-110℃、搅拌反应在30-60分钟后,将按设计苯乙烯(苯乙烯为戊二烯的重量比为3/7)加入到活性聚合物中,其间控制反应温度在55~85℃,搅拌反应30~60min,加乙醇约5ml进行终止,聚合结束后将聚合物压入5升加氢釜内,控制温度在50~100℃,在加氢釜中加入68mmg苯甲酸甲酯,搅拌反应5~20min,再加氢釜中加入9mmol的自制Ni/Al催化剂(Al/Ni摩尔比比为3.0~3.8),在70℃-110℃下搅拌反应120min。在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧化剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物的数均分子量为12.4万(Mn),核磁测加氢度为98.5%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度。

[0065] 对比例一

[0066] 和实施例一,区别仅在于,预先聚合形成S嵌段,随后再聚合形成I嵌段:再进行偶合和还原:具体为:

[0067] 采用锂系引发剂阴离子溶液聚合工艺,向经氮气净化的5升聚合釜中加入3000ml环己烷,并按100mg/kg溶剂的量加入四氢呋喃、将该溶剂体系升温至50℃,根据设计分子量,加入计算量正丁基锂2.4mmol,采用一段先将按设计苯乙烯(苯乙烯为戊二烯的重量比为3/7)加入到活性聚合物中,加入90g苯乙烯进行一段引发聚合反应,其间控制反应温度在55~85℃,搅拌反应30~60min后,再向聚合釜中加入异戊二烯,进行二段聚合反应,聚合温度控制在50-110℃,搅拌反应30~60min,加乙醇约5ml进行终止,合成两嵌段氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物。聚合结束后将聚合物压入5升加氢釜内,控制温度在50~100℃,在加氢釜中加入68mmg苯甲酸甲酯,搅拌反应5~20min,再加氢釜中加入9mmol的自制Ni/Al催化剂(Al/Ni摩尔比比为3.0~3.8),在70℃-110℃下搅拌反应120min。在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧化剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物的数均分子量为12.4万(Mn),核磁测加氢度为98.5%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度。

[0068] 表1;聚合反应投料顺序对油膏性能的影响

项目	实施例一	对比例一
PS/%	6.5	0
粘度40℃/mpa.s	1950	1830
粘度80℃/mpa.s	960	890
滴点/℃	165	150

[0070] 实施例二

[0071] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为3.3mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用二氯二甲基硅烷对共聚物进行偶联,

加入量1.9mmol偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约15-30min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,将聚合胶液进行氢化反应,得到氢化共聚物,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量9.5万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物,核磁测加氢度为98.5%。偶合度为1.5,偶合效率75%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度(见表2)。

[0072] 实施例三

[0073] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为3.7mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用三氯甲烷对共聚物进行偶合,加入量为1.21mmol,偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约15-30min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量为8万的偶合氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物核磁测加氢度为98.7%,偶合度为2.5偶合效率为79%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度(见表2)。

[0074] 实施例四

[0075] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为4.0mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用四氯化硅对共聚物进行偶合,加入量为1mmol,偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约15-30min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量7.5万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物,核磁测加氢度为98.1%,偶合度3.0,偶合效率83%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度。合成单臂分子量为7.5万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物(性能数据见表2)。

[0076] 实施例五

[0077] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为4.6mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用四氯化硅对共聚物进行偶合,加入量为1.15mmol,偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约15-30min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量6.5万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物,核磁测加氢度为99.1%,偶合度为3.2,偶合效率为85%。再将干燥好的共聚物按8%比例加

入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度(见表2)。

[0078] 实施例六

[0079] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为4.0mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用二乙烯基苯对共聚物进行偶合,加入量为3ml,偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约10-15min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量7.5万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物,核磁测加氢度为98.4%,偶合度为4.5,偶合效率为89%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度(见表2)。

[0080] 实施例七

[0081] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为4.6mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用二乙烯基苯对共聚物进行偶合,加入量为3ml,偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约10-15min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量6.5万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物,核磁测加氢度为98.8%,偶合度为5.1,偶合效率为92%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度(见表2)。

[0082] 实施例八

[0083] 采用锂系引发剂阴离子聚合工艺,和实施例1相比,按设计分子量,正丁基锂加入量为5.0mmol。区别在于待聚合二段反应结束后,采用二乙烯基苯对共聚物进行偶合,加入量为3ml,偶合温度控制在50-75℃之间,偶合反应时间约10-15min,偶联反应完全后,然后加5ml乙醇进行终止,再按照实施例一的加氢工艺控制,在反应混合物中加入基于聚合物的重量0.6%的抗氧剂,搅拌5分钟。最后将产物加入到蒸汽和水的混合物中,溶剂被蒸发,而聚合物则以固体的状态离析出来悬浮在水中。将固体分离出来,用挤压脱水机挤水、干燥箱脱挥发分,GPC气相色谱仪测该聚合物单臂分子量6.0万的异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物,核磁测加氢度为98.4%,偶合度为5.5,偶合效率为95%。再将干燥好的共聚物按8%比例加入到二类基础油中,混合均匀,加热搅拌,溶胶温度控制在120℃左右,待完全溶解后,测其滴点,粘度(见表2)。

[0084] 表2:不同臂数对油膏性能的影响

项目	实施例一	实施例二	实施例三	实施例四	实施例五	实施例六	实施例七	实施例八
单臂分子量 / 万	12.4	9.5	8	7.5	6.5	7.5	6.5	6
PI/%	4.2	3.2	2.8	1.5	1.0	1.3	0	0
臂数/n	1	1.5	2.5	3.0	3.2	4.5	5.1	5.5
偶和效率/%	0	75	79	83	85	89	92	95
滴点 /°C	165	171	178	185	183	190	195	200
粘度 40 °C /mpa.s	1950	2100	2210	2380	2450	2650	2820	3100
粘度 80 °C /mpa.s	960	1020	1070	1130	1190	1240	1410	1530

[0087] 综上,所述的预先阴离子聚合获得I段,进一步阴离子聚合获得I-S活性聚合物,并利用I-S活性聚合物进行偶联、氢化,如此制得的偶合聚合物能够出人意料地改善光缆油膏胶凝剂的性能,进一步研究还发现,合成多臂的星型聚合物,并配合聚合物臂以及分子量的控制,有助于进一步改善光缆油膏胶凝剂的性能。