

# 双锂引发剂一步法合成 S/B 嵌段共聚物的研究

杨 华 金关泰\* 逢杰斌 张兴英 杨万泰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 根据苯乙烯与丁二烯共聚时竞聚率的差异,以环己烷为溶剂,四氢呋喃为极性添加剂,用双锂活性短链引发剂一步合成了窄分布的具有无规段的 S/B 嵌段共聚物,采用核磁共振、红外光谱、差示扫描量热法对此聚合物进行了表征,结果表明其结构为嵌段与无规并存。透射式电镜能明显地观察到聚合物的微观相分离结构。性能测试表明该聚合物具备较好的力学性能,可视为一种热塑性弹性体,但较多无规过渡段的存在造成其永久变形较大。热熔压敏胶的测试表明,其性能符合指标要求。

**关键词:** 双锂引发剂; S/B 嵌段共聚物; 一步合成法; 力学性能; 热熔压敏胶

**中图分类号:** TQ 325.2

前文<sup>[1]</sup>曾报道过在专利技术<sup>[2]</sup>基础上制备的双锂引发剂两步法合成了有较好力学性能的 SBS。根据苯乙烯(St)与丁二烯(Bd)阴离子共聚时竞聚率的差异,用双锂引发剂更可以一步合成出含有无规段的 S/B 嵌段共聚物。如果所合成的聚合物在应用方面可部分取代 SBS,一步法生产就可体现出其进一步降低生产成本的优越性,尤其一步法生产可实现连续化聚合,优越性就更加明显。本文用双锂引发剂一步法合成了具有无规段的 S/B 嵌段共聚物,并对其进行了表征和应用于热熔压敏胶的探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 原料来源及处理

原料、引发剂的合成参见文献[2]。

### 1.2 一步法合成 S/B 共聚物

将苯乙烯与丁二烯单体配成环己烷混合溶液,去除杂质后一次性加入到 2 L 反应釜中,然后加入定量的双锂引发剂,在 70℃ 左右搅拌反应 3 h,用含有防老剂 264 的甲醇溶液终止,去除溶剂后在真空烘箱中干燥至恒重。

### 1.3 分析及测试

采用 Waters 150C 型 GPC 仪测定样品的相对分子质量及其分布,溶剂为 THF,样品浓度 2.5 g/L,进样量 250  $\mu$ L,温度 30℃。采用 AC-80FT 型核

磁共振波谱仪(<sup>1</sup>H-NMR)测定共聚物的微观结构,频率 80 MHz,溶剂 CDCl<sub>3</sub>,内标为 TMS。采用 Nicolet 60SXB 红外光谱仪(IR)表征共聚物的嵌段结构,溶剂为 THF,溴化钾盐片涂膜进行测定,扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。采用 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察微观相分离结构,放大倍数 15 万倍。采用 DSC-2C 型差示扫描量热仪测定共聚物的玻璃化转变温度  $T_g$ ,升温速度为 20℃/min,测试范围 170~372 K。

### 1.4 力学性能测试

将试样配成 10%~15% 的环己烷或甲苯溶液,缓慢倒入盛水圆盘中,在水面上成膜,晾制成所需的薄膜,按 GB528-82 裁成 80 mm×15 mm 哑铃状试样,测定其厚度,在 XLL-250 拉力试验机上测定拉伸强度、断裂伸长率、永久变形,其测试温度为室温,拉伸速度为 500 mm/min。

### 1.5 热熔压敏胶性能测试

**初粘性:**测试仪器为一 30° 的斜面。裁取 50 mm×200 mm 的胶粘带,胶面朝上并紧靠在 30° 斜面下的水平面上,取直径为 9.5 mm、质量为 3.6 g 的不锈钢球,从斜面 100 mm 处自由下滚,测量钢球在胶面上的滚动距离,测定 5 次取平均值。

**持粘性:**将宽 25 mm 的胶带条贴在不锈钢板上,所贴面积为 25 mm×25 mm。下挂 500 g 重锤,测定 50 s 下的持粘时间。

**剥离强度:**在 20℃ 下,将 20 mm×25 mm 的样条贴在不锈钢板上,在 Instron 1185 型拉力机上以 300 mm/min 的拉伸速度测定其剥离强度。

收稿日期: 1999-03-16

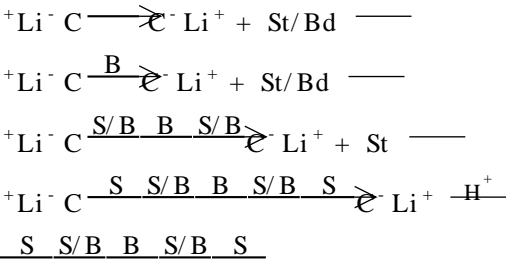
第一作者: 男,1974 年生,工学硕士

\* 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 分子设计和合成原理

科研组曾经根据苯乙烯与丁二烯共聚时(阴离子聚合)竞聚率相差较大的原理,以正丁基锂为引发剂,在引发第一段苯乙烯聚合后,第二步加入丁二烯与苯乙烯的混合单体聚合得到性能良好的 SBS<sup>[3]</sup>。根据此原理,用双锂引发剂一步即可达到合成出 SBS 的目的。具体的合成路线如下:



考虑到混合加料时,一部分苯乙烯单体会消耗于过渡段中,所以为保证所得产物聚苯乙烯嵌段的长度,在组成比的设计上增加了苯乙烯的含量( $w > 50\%$ )。从图 1 的 GPC 谱图来看,是一个窄的单峰,分子量分布为 1.13,表明产物是单一的共聚物。

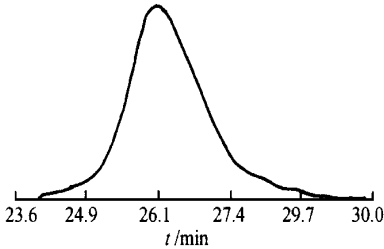


图 1 SBS 的 GPC 谱图  
Fig. 1 GPC trace of S/B copolymer

2.2 微观结构

从<sup>1</sup>H-NMR 谱图(图 2)上可以看到表示聚合物嵌段性质的苯环的特征吸收峰( $\delta_1 = 6.55$ ,  $\delta_2 = 7.00$ )和无规段苯环的吸收峰( $\delta_3 = 7.14$ )是同时存在的,整个苯环的吸收峰有裂解为三个的趋势。这也表明了聚合物的结构为嵌段与无规共存,符合上述分子设计的结果。通过各特征峰面积的相对大小可计算聚合物的乙烯基含量、组分含量及无规过渡段的含量<sup>[3]</sup>,结果见表 1。该产品的乙烯基含量  $w < 20\%$ ,符合热塑性弹性体的要求,由于 THF 量较多,所以无规过渡段的含量较大。

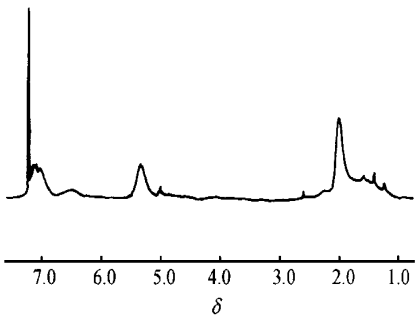


图 2 S/B 嵌段共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图  
Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of S/B copolymer

表 1 S/B 嵌段共聚物的乙烯基、苯乙烯段及无规过渡段含量

Table 1 The vinyl, PS-block and tapered block contents of S/B copolymer prepared by one-step addition process with dilithium initiator

样品号	w(乙烯基) / %	w(St)/ %		w(无规过渡段)/ %
		设计值	实测值	
F12	17.48	50	49.2	38.3
F16	18.12	60	61.1	32.6
F20	18.18	55	54.7	33.4

IR 谱图(图 3)上可见到  $540\text{ cm}^{-1}$ 处有中等强度的苯环变形振动吸收峰,这是由于聚苯乙烯嵌段结构中的螺旋结构使邻近单元之间存在偶合作用而产生的,这足以说明此聚合物的嵌段性质。

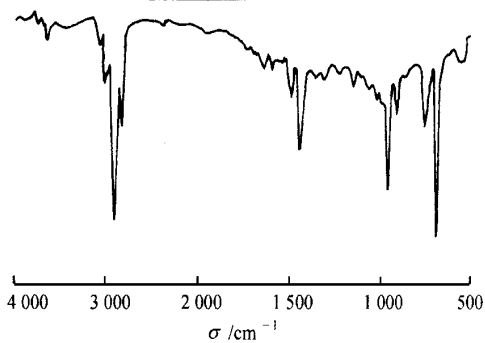


图 3 S/B 嵌段共聚物的 IR 谱图  
Fig. 3 IR spectrum of S/B copolymer

2.3  $T_g$  的测定

从聚合物的 DSC 谱图(图 4)可见,此聚合物存在 3 个玻璃化转变温度,分别在  $215\text{ K}(-58^\circ\text{C})$ 、 $316\text{ K}(43^\circ\text{C})$ 和  $360\text{ K}(87^\circ\text{C})$ 处,分别代表了聚丁二烯段、无规过渡段和聚苯乙烯段的玻璃化转变温

度,表明此聚合物的结构为嵌段与无规共存。

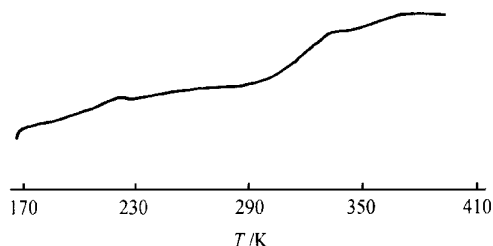


图 4 S/B 嵌段共聚物的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC spectrum of S/B copolymer

## 2.4 电镜照片分析

通过透射式电子显微镜直观地观察到了聚合物的微观相分离结构。从照片(图 5)中可以看到有明显的相分离结构(白色为聚苯乙烯相,黑色为聚丁二烯相),由于聚合物中存在较多的无规过渡段,相分离界面不是十分清晰。



$m(S) \quad m(B) = 50 \quad 50$

图 5 S/B 嵌段共聚物的透射电镜照片

Fig. 5 TEM photo of S/B copolymer

## 2.5 力学性能

S/B 嵌段共聚物的力学性能列于表 2。由表 2 可见,该产品的拉伸强度在 17 MPa 以上,断裂伸长率在 800 % 以上,具备了较好的力学性能,可视为一种热塑性弹性体,但由于苯乙烯含量较高,且有较多的无规过渡段的存在,造成它的永久变形较大。

## 2.6 热熔压敏胶的性能测试

以此 S/B 共聚物为主胶,参照国外同类产品的配方,加入适量的增粘树脂、增塑剂、抗氧化剂制备热熔压敏胶并测试性能(见表 3)。

表 2 S/B 嵌段共聚物的力学性能

Table 2 The mechanical properties of S/B copolymer

样品号	$m(S)$ $m(B)$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	永久变形 / %
F12	50 50	17.38	840	44
F16	60 40	23.26	745	180
F20	55 45	21.66	831	84

表 3 热熔压敏胶性能测试结果

Table 3 Properties of hot melt pressure sensitive adhesive

样品号	初粘性/ mm	持粘时间/ min	剥离强度/ (kN·m <sup>-1</sup> )
F12	40	26	0.91
F16	36	34	0.91
F20	25	48	0.60

对于热熔压敏胶而言,一般要求初粘性在 80 mm 以下,持粘时间 20 min 以上,剥离强度大于 0.5 kN/m。因此可以看到,此聚合物应用于热熔压敏胶完全可达到要求。

## 3 结 论

(1) 以双锂活性短链为引发剂,环己烷为溶剂, THF 为极性添加剂,采用一步加料法合成出具有无规段的 S/B 嵌段共聚物, GPC 分析表明所得产物的分子量分布呈窄的单峰分布。

(2) 用 <sup>1</sup>H-NMR、IR、DSC、TEM 等方法进行了表征,表明其结构为嵌段与无规过渡段并存,3 个  $T_g$  值分别对应于 S、S/B 和 B 段,微观相分离结构符合 SBS 热塑性弹性体的要求。

(3) 所得聚合物具备较好的力学性能,但永久变形较大。

(4) 热熔压敏胶的实验表明,其性能符合规定指标。

## 参 考 文 献

- [1] 杨华,金关泰,颜鸿斌,等. 双锂活性短链引发剂两步法合成 SBS 的研究. 北京化工大学学报,1999,26(1): 24~26
- [2] 杨万泰,金关泰. 一种锂系引发剂的制备. 中国专利, ZL 110152X. 1992-09-04
- [3] 金关泰. 高分子化学的理论和应用进展. 北京:中国石化出版社,1995. 482

## Study on synthesis of S/ B block copolymer by one-step addition process with dilithium initiator

YANG Hua JIN Guan-tai PANG Jie-bin ZHANG Xing-ying YANG Wan-tai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** According to the difference between reactivity ratio of styrene and butadiene (anionic polymerization), a kind of S/B block copolymer with molecular weight distribution about 1.13 was synthesized by one-step addition process with dilithium as initiator, cyclohexane as solvent and tetrahydrofuran as polar additive. S/B block copolymer was characterized by GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , IR, DSC. The results showed that the block and tapered structure coexisted in the product. Obvious two phase separation structure was observed through TEM. The mechanical properties of this product showed that it had characteristics of thermoplastic elastomer, but its permanent set was relatively high due to the existence of the tapered structure. The results of hot melt pressure sensitive adhesive with this S/B block copolymer as main component showed that the rolling ball tack, the holding power and the peel strength are satisfactory with the requirement.

**Key words:** dilithium initiator; S/B block copolymer; one-step addition process; mechanical properties; hot melt pressure sensitive adhesive

---

(上接第 17 页)

## Synthesis of two new type photosensitive acridone compounds

ZHU Dan ZHANG Yu-chuan ZENG Xian-yu SHANG Chun-hua

(College of materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Aniline compounds are used as raw material and reacted with anthranilic acid and then phenyl iodide as alkylating agents to give alkylating products followed by cyclizing with concentrated sulphuric acid to give a N-phenyl-acridone (or 3-ethoxyl-N-phenylacridone). The structure of intermediate and target compound are determined by IR and MS. The results show that using *p*-ethoxyaniline instead of aniline in the second step reaction, the reaction leads to lower temperature 70 ~ 80 °C to give target compound. In the third step, dehydrating cyclization of 2-carboxyl-4-ethoxyltriphenyl-amine results in 3-ethoxyl-N-phenylacridone.

**Key words:** acridone derivative; photosensitizer; alkylation