# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2011 年 6 月 9 日 (09.06.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/066710 A1



(51) 国际专利分类号:
*C08F 297/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2010/000873

(22) 国际申请日: 2010 年 6 月 17 日 (17.06.2010)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200910199806.7 2009 年 12 月 2 日 (02.12.2009) CN



(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **郑安呐 (ZHENG, Anna)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **蒋锂 (JIANG, Li)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **管涌 (GUAN, Yong)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **危大福 (WEI, Dafu)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **代文 (DAI, Wen)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **胡福增 (HU, Fuzeng)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **王书忠 (WANG, Shuzhong)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: **上海科盛知识产权代理有限公司 (SHANGHAI KESHENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.)**; 中国上海市斜土路 2601 号 T1 幢 25C-D 室, Shanghai 200030 (CN)。



(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**根据细则 4.17 的声明**:
— 发明人资格(细则 4.17(iv))

**本国际公布**:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。


(54) **Title**: REACTIVE EXTRUSION POLYMERIZATION METHOD FOR STYRENE/DIENE BLOCK COPOLYMER

(54) **发明名称** : 一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法


(57) **Abstract**: A reactive extrusion polymerization method for styrene/diene block copolymer, comprises separately feeding styrenic monomer, initiator, styrenic monomer/diene monomer mixture, polarity regulator, coupling agent and auxiliary agents to different screw sections of a screw extruder to carry out polymerization and obtain different kinds of styrene/diene block copolymers, wherein the bulk polymerization of the monomers is carried out in the screw extruder directly, and the gelling side reaction resulted from the bulk polymerization at high temperature is suppressed by adding suitable polarity regulator. The transparence and the mechanical properties of the products are excellent.

(57) **摘要**:

一种苯乙烯/二烯烃嵌段共聚物的反应挤出聚合方法，包括将苯乙烯类单体、引发剂、苯乙烯类单体/二烯烃的单体混合物、极性调节剂、偶联剂以及助剂分别送入螺杆挤出机的不同螺段进行聚合而获得不同类型的苯乙烯/二烯烃嵌段共聚物，其中在螺杆挤出机中直接进行单体本体聚合，以及通过添加适当的极性调节剂抑制高温下本体聚合产生的凝胶副反应。产物透明性和力学性能优越。



WO 2011/066710 A1

# 一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法

## 技术领域

本发明涉及一种共聚物的反应挤出聚合法，尤其是涉及一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法。

## 背景技术

苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物是一种重要的高分子聚合物，广泛的应用于家电，建筑，汽车部件，沥青改性，粘合剂，包装等多个领域。

目前应用比较多的苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)，苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)，苯乙烯-丁二烯无规共聚物(SB)，苯乙烯/共轭二烯烃多嵌段共聚物(嵌段数为 5-9)，K 树脂，甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)等。

但是，目前国内外工业上聚合苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物采用的方法除 MBS 为乳液聚合外，均采用以反应釜为聚合反应器的阴离子溶液聚合方式，例如美国专利 US3078254 披露的采用两步偶联法合成 SBS 的生产工艺路线，美国专利 US3198774 采用的三步加料法合成 SBS 的生产工艺路线，美国专利 US3957913 采用的多官能度引发剂合成星形苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的工艺方法等，均是采用阴离子溶液聚合的方法。通常在溶液聚合工艺中，溶剂的用量是聚合物质量的 5-20 倍，这意味着增加了大量的溶剂分离、提纯、回收等后续工作，不仅增加了设备投资和能耗，还面临着持续增大的来自环境保护方面的压力。这种传统的能耗高，环保压力大，成本高，工艺冗长的溶液聚合路线，使苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物的生产成本一直居高不下，从而限制了苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物广泛的应用。

华东理工大学学报（自然科学版），2004, 30(3): 280-283；2008，34(5): 670-674；高分子学报，2006，(3)：437-442；2007，9：790-795 ；高等学校化学工程学报，2008, 22(2)：234-239 ；2009, 23(2)：333-338 ；高分子材料科学与工程，2008, 24(11): 141-144； 2009, 25(3): 42-45；功能高分子学报，2007, (19-20): 399-404；公开的发明专利：CN 1587288A；CN 1587292A；CN1644597 虽然采用反应挤出方法本体合成苯乙烯/丁二烯多嵌段或纳米尺度嵌段的共聚

物，却不能按照需求合成不同结构的共聚物。更为重要的是，在温度较高的反应挤出聚合条件下，产物中参与聚合的二烯烃极易产生凝胶，严重破坏了产品的性能。已公开的资料均未给出解决方法，使该类共聚物采用本体反应挤出聚合的技术，难以得到实用。

本发明在上述我们公开技术的基础上，进一步创立了形成各类不同分子结构的聚合方法。并且通过添加适当极性调节剂的技术,完全抑制了在温度较高的反应挤出聚合条件下，产物中参与聚合的二烯烃极易产生凝胶，从而严重破坏了产品性能的弊病，使聚合过程顺利进行，所得产物的透明性和力学性能均极为优良。

发明内容

本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种效率高、成本低、污染少、生产连续的苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体、引发剂、苯乙烯类单体/二烯烃混合单体、极性调节剂、偶联剂以及助剂分别送入螺杆挤出机的不同螺段进行聚合，即可获得不同类型的苯乙烯类嵌段共聚物。

所述的苯乙烯类单体包括苯乙烯、二苯基乙烯、二乙烯基苯、α-甲基苯乙烯、α-乙基苯乙烯、α-异丙基苯乙烯或卤代苯乙烯中的一种或几种，所述的二烯烃包括 1,3-丁二烯、1,2-丁二烯、1,3-异戊二烯、环戊二烯或双环戊二烯中的一种或几种，所述的苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的重量份含量为 0-1，二烯烃混合单体的重量份为 0.05-30；

所述的引发剂包括单官能引发剂（$I^1$）、双官能引发剂（$I^2$）或多官能引发剂（$I^n$）中的一种或几种的混合物，所述的单官能引发剂（$I^1$）包括有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系或路易斯酸引发剂体系，所述的有机碱金属或碱土金属的通式为 RMe、ROMe、RMeX 或 RnMe 中的一种，R 为烷基、脂环基、烯基、烯丙基、苄基或芳基中的一种，Me 为碱金属或碱土金属，X 为卤素，所述的稀土金属引发剂体系为 NdY-Mg(n-Bu)$_2$-HMPA 三组分引发剂体系，

NdY 为主引发剂, Y 为磷酸二(2-乙基己)酯，HMPA 为六甲基磷酰胺，$Mg(n\text{-}Bu)_2$ 为助引发剂正丁基镁，并添加三乙基铝，添加量以 Mg/Al 的摩尔比计为 2-10，HMPA/Mg 的摩尔比为 0.3-4.0，助引发剂与主引发剂的摩尔比为 5-35，所述的路易斯酸引发剂体系包括三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝、倍半乙基氯化铝、倍半丙基氯化铝、倍半丁基氯化铝、倍半戊基氯化铝、一氯二乙基铝、一氯二丙基铝、一氯二丁基铝、一氯二戊基铝、四氯化钛、四氯化锡、三氟化硼或三溴化硼，路易斯酸引发体系所使用的稀释剂为烷基卤化物；所述的双官能引发剂（$I^2$）为双官能团有机锂引发剂、碱金属或碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系，所述的双官能团有机锂引发剂为 LiR'Li 或 $Li(DO)_nR'(DO)_nLi$, R'为碳原子数为 4-10 的烷基, $(DO)_n$ 是碳原子数为 4-8 的一种共轭二烯烃均聚物或者几种共轭二烯烃的共聚物，所述的碱金属或碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系包括萘钠、萘锂或 α-甲基萘锂；所述的多官能引发剂（$I^n$）包括 $(Li)_nR"$或 $(LiR")_nT$, 其中 R"为碳原子数为 4-20 的烷烃基或芳烃基, T 为 Sn、Si、Pb、Ti 或 Ge 金属元素, n 为引发剂官能度, n 为 3-150，各类引发剂的加入量为：

$$\frac{\text{各类单体的总摩尔当量}}{\text{引发剂总摩尔当量}}=\text{聚合物的设计分子量}$$

；

所述的极性调节剂包括醚类、胺类、烃氧基金属、烷基金属、冠醚或穴醚，所述的醚类包括乙醚、苯甲醚、二氧六环(DOX)、二缩三乙二醇二甲醚、三缩四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷(DME)、1,4-二氧苯双环[2,2,2]辛烷(DABCO)、2,2 -双-(4,4,6-三甲基-l,3-二氧六环)(DIDIOX)，所述的胺类包括四甲基乙二胺(TMEDA)、三乙胺、五甲基二乙撑三胺(PMDETA)、六甲基磷酰三胺(HMPTA)，所述的烃氧基金属包括特丁氧基锂(t-BuOLi)、叔丁氧基钾(t-BuOK)、叔丁氧基纳(t-BuONa)、酚锂、萘酚锂，所述的烷基金属包括三乙基铝($Et_3Al$)，所述的冠醚或穴醚包括 18-冠-6 冠醚、二苯并-14-冠-4、四酰胺杯-4-氮杂冠醚或茚满酮型苯并-15-冠-5，极性调节剂的摩尔数与引发剂的摩尔当量比为 0.1-20；

所述的偶联剂包括双官能偶联剂（$C^2$）或多官能偶联剂（$C^n$），所述的双官能偶联剂（$C^2$）包括双卤代烃、二氯化锡、二氯化锌或二卤硅烷偶联剂，所述的多官能偶联剂（$C^n$）包括多卤代烃、四氯化锡、四氯化硅、四氯化锌或多卤

硅烷偶联剂，偶联剂与单官能引发剂的摩尔比为 0.1-0.9；

所述的助剂包括抗氧剂及抗紫外剂，所述的抗氧剂包括市售抗氧剂 168、抗氧剂 1076、抗氧剂 bht、抗氧剂 B215、抗氧剂 245 或抗氧剂 1010，所述的抗紫外剂包括 UV-531、UV-9、UV-326、UV-327、UV-328、UV-329、邻羟基苯甲酸苯酯、邻硝基苯胺或对甲苯酚，助剂占总反应物的质量比为 0.1%-1%。

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，所述的螺杆挤出机包括单螺杆挤出机、啮合或非啮合异向旋转双螺杆挤出机、啮合或非啮合同向旋转双螺杆挤出机，优选啮合同向旋转双螺杆挤出机，所述螺杆挤出机的长径比为 20/1-80/1，优选 30/1-65/1，螺杆转速为 10-700rpm。

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体、极性调节剂送入螺杆挤出机的第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）送入第二段进行聚合反应，温度为 0-100℃；将苯乙烯类单体加入第六至九段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；第十段到第十五段温度设为 150-200℃，在聚合产物的熔体输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到 $I^1$-S/D-S 形式的微尺度分散的多嵌段线型共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物。

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体送入螺杆挤出机的第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）与极性调节剂送入第二段进行聚合反应，温度为 0-100℃；将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体加入第四至第五段，该段起点设在上述苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将苯乙烯类单体加入第九至第十二段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；第十一段到第十四段温度设为 150-200℃；在聚合产物的熔体输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到两端由苯乙烯类长嵌段封端的微尺度嵌段的多嵌段线型

$I^1$-S-S/D-S 共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物。

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体与极性调节剂送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）加入第二段，温度为 0-100℃，将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体加入第四至第五段，该段起点设在苯乙烯类单体转化率接近 100％处，温度为 80-180℃；将双官能偶联剂（$C^2$）或多官能偶联剂（$C^n$）加入第九至第十一段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100％处，温度为 150-200℃；第十一至第十三段温度为 150-200℃；在聚合产物的熔体输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃；聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到端基由苯乙烯类长嵌段封端的线型结构为 $(I^1\text{-S-S/D})_2\text{-}C^2$ 或星型与多臂结构为 $(I^1\text{-S-S/D})_n\text{-}C^n$ 的微尺度多嵌段共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物，括号外下标 2、n 分别表示括号内结构为 2 个和 n 个。

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃，将双官能引发剂（$I^2$）或多官能引发剂（$I^n$）加入第二段，温度为 0-100℃；将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体及极性调节剂加入第四至第五段，该段起点设在苯乙烯类单体转化率接近 100％处，温度为 80-180℃；将苯乙烯类单体加入第九至第十三段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100％处，温度为 150-200℃；熔体输送段温度设为 150-200℃，在该输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后得到线型结构为 $I^2\text{-}(S\text{-}S/D\text{-}S)_2$ 或星型结构为 $I^n\text{-}(S\text{-}S/D\text{-}S)_n$ 的共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，

可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物，括号外下标 2、n 分别表示括号内结构为 2 个和 n 个。

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体与极性调节剂送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）加入第二段，温度为 0-100℃，将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体加入第四至第五段，该段起点设在苯乙烯类单体转化率接近 100％处，温度为 80-180℃；将苯乙烯类单体加入第九至第十二段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100％处，温度为 150-200℃；将双官能偶联剂（$C^2$）或多官能偶联剂（$C^n$）加入第十一至十三段，该段起点设在上述苯乙烯类单体转化率接近 100％处，温度为 150-200℃；熔体输送段温度设为 150-200℃，在该输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，得到线型结构为$(I^1\text{-S-S/D-S})_2\text{-}C^2$或星型及多臂结构为$(I^1\text{-S-S/D-S})_n\text{-}C^n$的两端及中间有苯乙烯长嵌段的多嵌段共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物，括号外下标 2、n 分别表示括号内结构为 2 个和 n 个。

所述的挤出聚合法使用的原料中水分及含有活泼氢化合物的含量在 10ppm 以内。

与现有技术相比，本发明采用反应挤出技术，以螺杆挤出机为反应器直接对单体进行本体嵌段聚合。与传统反应器及聚合方法相比较，反应挤出技术将传统聚合工艺中的聚合反应和挤出加工过程在螺杆挤出机中合而为一，使整个生产周期缩短到数分钟，而且整个过程中基本没有溶剂参与，无需进行复杂的溶剂分离，提纯，因此生产具有效率高、能耗小、成本低、污染极低、生产连续等优越性。故而在技术上和经济上都具有传统聚合工艺方法无法比拟的优越性。顺应世界对环保方面的要求，具有很好的社会效益和经济效益，工业化前景十分良好。

同时通过添加适当的极性调节剂，抑制高温本体聚合产生的凝胶副反应，使生产过程顺利进行，所得产物的透明性和力学性能等十分优越。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明，但并非限制本发明权利要求保护的范围，在实施例中采用下列的测试方法：

分子量及其分布：采用包括示差折光检测以及多角度激光光散射检测在内的凝胶渗透色谱（GPC）测试绝对分子量及其分布；拉伸强度：GB/T1040-92；简支梁无缺口冲击强度 GB/T16420-96；嵌段共聚物结构以及单体单元含量测定：通过红外光谱，核磁共振氢谱以及核磁共振碳谱测定；嵌段共聚物微观形态测试：透射电镜；单体转化率的测定：将一定重量的聚合物样品首先溶解在四氢呋喃中，然后采用甲醇对其进行沉淀，经过滤后置于真空烘箱中于 40℃下抽真空至恒重，通过比较样品前后的重量来计算单体转化率。

实施例 1

将精制处理，达到本发明聚合要求的苯乙烯单体，丁二烯单体冷冻到-10℃，在计量泵的输送下，按照苯乙烯/丁二烯重量比=70/30 先后输送到混合单体储罐，并且使两者充分混合均匀。在双螺杆挤出机上设置 3 个进料口，分别设于第一、第二、第七螺筒段，依次为上述混合单体进料口，叔丁基锂引发剂进料口，苯乙烯单体进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 23 万的结构为苯乙烯/丁二烯-苯乙烯的嵌段共聚物产品 A。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：35/55/85/105/135/155/175/190/190/200/200/200/200/200℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体=1.0/4.0kg/h；引发剂质量流量：1.5g/kg；螺杆转速：120rpm。产品 A 的性能测试结果如表 1 所示。

表 1

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量（wt%） | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率% | 冲击强度（$KJ/m^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 23.0 | 2.32 | 23.7 | 12.0 | 20 | 8.05 | 有凝胶，不透明 |

实施例 2

采用实施例 1 相同的工艺条件，在混合单体进料口同时输入极性调节剂三

缩四乙二醇二甲醚，其质量流量为 20g/h，最终得到产品 B。产品 B 的性能测试结果如表 2 所示。

表 2

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯量 wt% | 拉伸强度(MPa) | 断裂延率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 23.0 | 2.31 | 23.6 | 22.1 | 98 | 30.1 | 无凝胶透明 |

实施例 3

在双螺杆挤出机上设置 4 个进料口，分别设于第一、第二、第五、第十二螺筒段，依次为 α-甲基苯乙烯单体进料口，正丁基锂引发剂进料口，α-甲基苯乙烯/丁二烯混合单体（α-甲基苯乙烯/丁二烯=70/30）进料口，氯代苯乙烯单体进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 33 万的结构为 α-甲基苯乙烯-α-甲基苯乙烯/丁二烯-α-甲基苯乙烯的嵌段共聚物产品 C。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：35/55/85/105/135/155/175/190/190/200/200/200/200/200℃；单体质量流量：α-甲基苯乙烯/混合单体/α-甲基苯乙烯=0.5/4.0/0.5kg/h；引发剂质量流量：1.2g/h；螺杆转速：60rpm。产品 C 的性能测试结果如表 3 所示。

表 3

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 33.0 | 2.43 | 23.8 | 13.2 | 18 | 9.30 | 有凝胶，不透明 |

实施例 4

采用实施例 3 相同的工艺条件，在混合单体进料口同时输入极性调节剂苯甲醚，其质量流量为 25g/h，最终得到产品 D。产品 D 的性能测试结果如表 4 所示。

表 4

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| D | 32.8 | 2.33 | 23.6 | 25.2 | 102 | 33.3 | 无凝胶透明 |

实施例 5

在双螺杆挤出机上设置 4 个进料口，分别设于第一、第二、第四、第十二螺筒段，依次为苯乙烯单体进料口，异丙基锂引发剂进料口，丁二烯/异戊二烯混合单体（1,3-丁二烯/1,2-丁二烯/异戊二烯=49/1/49）进料口，苯乙烯单体进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 32 万的结构为苯乙烯-丁二烯/异戊二烯-苯乙烯的嵌段共聚物产品 E。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：45/65/90/110/140/160/180/200/200/200/220/220/220/220℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体/苯乙烯=1.4/3/1.6kg/h；引发剂质量流量：1.2g/h；螺杆转速：150rpm。产品 E 的性能测试结果如表 5 所示。

表 5

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 异戊二烯含量 wt% | 拉伸强度 MPa | 断裂延伸率 % | 冲击强度 KJ/m$^2$ | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E | 31.7 | 2.50 | 24.4 | 25.8 | 4.2 | 57 | 83 | 有凝胶，不透明 |

实施例 6

采用实施例 5 相同的工艺条件，在混合单体进料口同时输入极性调节剂四甲基乙二胺，其质量流量为 2.0g/h。最终得到产品 F。产品 F 的性能测试结果如表 6 所示。

表 6

| 产品 | Mn（万 | MWD | 丁二烯含 | 异戊二烯含量 | 拉伸强度 | 断裂延伸 | 冲击强度 | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

| | ) | | 量 wt% | wt% | MPa | 率 % | KJ/m$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F | 32.0 | 2.43 | 24.4 | 25.6 | 3.8 | 1000 | 不断 | 无凝胶,不透明 |

实施例 7

在双螺杆挤出机上设置 3 个进料口，分别设于第一、第二、第五螺筒段，依次为苯乙烯单体进料口，NdX-Mg(n-Bu)$_2$-HMPA 三组分引发剂体系进料口，苯乙烯/丁二烯混合单体(苯乙烯/丁二烯重量比=70/30)和极性调节剂五甲基二乙撑三胺进料口，苯乙烯单体进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 30 万的结构为苯乙烯-苯乙烯/丁二烯-苯乙烯的嵌段共聚物产品 G。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：35/55/85/105/135/155/175/190/190/200/200/200/200/200℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体/苯乙烯=0.7/3.6/0.7kg/h；NdX-Mg(n-Bu)$_2$- HMPA 三组分引发剂体系各组分的配比为：Mg/Nd=20；Mg/Al=9；HMPA/ Mg=1.5，引发剂与单体质量流量比为 $4\times10^{-5}$；五甲基二乙烯基三胺质量流量：与引发剂质量流量比为 0.5；螺杆转速：50rpm。产品 G 的性能测试结果如表 7 所示。

表 7

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| G | 30.2 | 2.61 | 21.5 | 24.8 | 99 | 32.4 | 透明 |

实施例 8

在双螺杆挤出机上设置 4 个进料口，分别设于第一、第二、第四螺筒段，依次为苯乙烯单体进料口，1,4-二锂丁烷引发剂进料口，苯乙烯/环戊二烯混合单体（苯乙烯/环戊二烯=65/35）和极性调节剂二氧六环进料口，苯乙烯单体进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 29 万的结构为苯乙烯-苯乙烯/环

戊二烯-苯乙烯-苯乙烯/环戊二烯-苯乙烯的嵌段共聚物产品 H。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：45/65/90/110/140/160/180/200/200/200/220/220/220/220℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体/苯乙烯=0.5/3.5/1.0kg/h；引发剂质量流量：1.1g/h；二氧六环质量流量：2.5g/h；螺杆转速：200rpm。产品 H 的性能测试结果如表 8 所示。

表 8

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 29.0 | 2.11 | 24.4 | 10.6 | 15 | 3.80 | 有凝胶，不透明 |

实施例 9

采用实施例 8 相同的工艺条件，以萘锂为引发剂，引发剂质量流为 4.5g/h，二氧六环质量流量：10g/h，最终得到产品 I。产品 I 的性能测试结果如表 9 所示。

表 9

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 28.8 | 2.14 | 24.5 | 23.9 | 100 | 32.2 | 透明 |

实施例 10

在双螺杆挤出机上设置 4 个进料口，分别设于第一、第二、第五、第十三螺筒段，依次为苯乙烯单体进料口，正丁基锂引发剂进料口，苯乙烯/丁二烯混合单体（苯乙烯/丁二烯=70/30）和极性调节剂酚锂进料口，四氯化锡偶联剂进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体，引发剂以及四氯化锡偶联剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 10 万的苯乙烯/丁二烯星形嵌段共聚物产品 J。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：35/55/85/105/135/155/175/190/190/200/200/200/200/

200℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体=1.0/4.0kg/h；引发剂质量流量：12.0g/h；四氯化锡偶联剂质量流量：12.3 g/h；酚锂质量流量：22.0 g/h；螺杆转速：200rpm。产品 J 的性能测试结果如表 10 所示。

表 10

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 拉伸强度（MPa） | 断裂延伸率 % | 冲击强度（KJ/m$^2$） | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| J | 9.9 | 3.15 | 23.5 | 26.2 | 101 | 31.7 | 无凝胶透明 |

实施例 11

在双螺杆挤出机上设置 4 个进料口，分别设于第一、第二、第四、第十一螺筒段，依次为苯乙烯单体进料口，正丁基锂引发剂进料口，苯乙烯/二烯烃混合单体（苯乙烯/丁二烯/异戊二烯=65/20/15）和极性调节剂四甲基乙二胺进料口，苯乙烯单体进料口；本实施例使用的多官能团有机锂引发剂采用中国专利 CN1148053A 公开的技术制备，将定量的萘锂和丁二烯在苯溶剂中 20℃先反应 1h，再加入定量的四氯化锡溶液继续在 20℃反应 1h 后得到，本实施例制备的多官能团有机锂引发剂平均官能度为 3.8；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 10 万的结构为星形苯乙烯/丁二烯段共聚物产品 K。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：35/55/85/105/135/155/175/190/190/200/200/200/200/200℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体/苯乙烯=0.7/3.6/0.7kg/h；引发剂质量流量：28g/h；四甲基乙烯基二胺质量流量：42g/h；螺杆转速：40rpm。产品 K 的性能测试结果如表 11 所示。

表 11

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 异戊二烯含量 wt% | 拉伸强度 MPa | 断裂延伸率 % | 冲击强度 KJ/m$^2$ | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 9.9 | 3.28 | 14.4 | 11.0 | 9.1 | 106 | 52 | 无凝胶，透明 |

实施例 12

在双螺杆挤出机上设置 3 个进料口，分别设于第一、第二、第八螺筒段，以四氯化钛为引发剂，以二氯甲烷为引发剂稀释剂，引发剂浓度为 1M，四氯化钛质量流量为 5.0 克/小时，3 个进料口依次为苯乙烯/丁二烯/异戊二烯混合单体(苯乙烯/丁二烯/异戊二烯=60/20/20)和极性调节剂 18 冠-6 冠醚/四氢呋喃溶液（1M）进料口，四氯化钛引发剂进料口，苯乙烯单体进料口；在计量泵的输送下，将精制过的单体和引发剂输入双螺杆挤出机进行分段加料反应挤出聚合反应，得到数均分子量为 25 万的结构为苯乙烯/丁二烯/异戊二烯-苯乙烯的嵌段共聚物产品 L。工艺条件设置如下：

螺杆各区间段温度：45/65/90/110/140/160/180/200/200/200/220/220/220/220℃；单体质量流量：苯乙烯/混合单体=1.8/3.2kg/h；引发剂质量流量：25g/h；18 冠-6 冠醚/四氢呋喃溶液质量流量：10.0g/h；螺杆转速：240rpm。产品 L 的性能测试结果如表 12 所示。

表 12

| 产品 | Mn（万） | MWD | 丁二烯含量 wt% | 异戊二烯含量 wt% | 拉伸强度 MPa | 断裂延伸率 % | 冲击强度 $KJ/m^2$ | 外观 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L | 25.0 | 3.31 | 12.6 | 12.8 | 22.5 | 108 | 28.5 | 透明 |

实施例 13

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，采用单螺杆挤出机，螺杆挤出机的长径比为 20/1，螺杆转速为 100rpm。该方法包括以下步骤：将 α-甲基苯乙烯类单体/1,3-丁二烯混合单体、极性调节剂乙醚送入螺杆挤出机的第一段，温度为 0-50℃；将丁基钠/四氢呋喃引发剂(1M)送入第二段进行聚合反应，温度为 0-100℃，将 α-乙基苯乙烯加入第八段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；第十段到第十五段温度设为 150-200℃，聚合物的设计分子量为 20 万，各类单体总摩尔量与引发剂总摩尔当量之比为 20 万，极性调节剂的摩尔量与引发剂摩尔当量比为 0.1，在聚合产物的熔体输送段，将抗氧剂 168 及抗紫外剂 UV-9 从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设

为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到 α-甲基苯乙烯/丁二烯—α-甲基苯乙烯微尺度多嵌段共聚物，挤出聚合法使用的原料中水分及含有活泼氢化合物的含量在 10ppm 以内。

实施例 14

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，采用啮合同向旋转双螺杆挤出机，螺杆挤出机的长径比为 80/1，螺杆转速为 10rpm。该方法包括以下步骤：将 α-异丙基苯乙烯送入螺杆挤出机的第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂三氯化铝/四氢呋喃(1M)与极性调节剂四甲基乙二胺送入第二段进行聚合反应，温度为 0-100℃；将 α-异丙基苯乙烯/异戊二烯混合单体加入第四段，该段起点设在上述 α-异丙基苯乙烯转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将 α-异丙基苯乙烯加入第十二段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；第十一段到第十四段温度设为 150-200℃；各类单体总摩尔量与引发剂总摩尔当量之比为 25 万，极性调节剂的摩尔量与引发剂摩尔当量比为 5。在聚合产物的熔体输送段，将抗氧剂 168 及抗紫外剂 UV-531 从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到两端由 α-异丙基苯乙烯类长嵌段封端的多微尺度嵌段的线型 α-异丙基苯乙烯-异丙基苯乙烯/异戊二烯-α-异丙基苯乙烯共聚物粒料，挤出聚合法使用的原料中水分及含有活泼氢化合物的含量在 10ppm 以内。

实施例 15

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，采用啮合异向旋转双螺杆挤出机，螺杆挤出机的长径比为 30/1，螺杆转速为 700rpm。该方法包括以下步骤：将二乙烯基苯/苯乙烯(5/95)与极性调节剂 18-冠-6-冠醚送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂稀土金属引发剂体系（$I^1$）加入第二段，温度为 0-100℃，磷酸二(2-乙基己)酯钕为主引发剂，六甲基磷酰胺(HMPA)，二正丁基镁为助引发剂，并添加三乙基铝，添加量以 Mg/Al 的摩尔比计为 2，HMPA/Mg 的摩尔比为 4.0，助引发剂与主引发剂的摩尔比为 35，将二乙烯基苯/苯乙烯/环戊二烯混合单体加入第四段，该段起点设在上述苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将双官能偶联剂二甲基二氯硅烷加入第十二段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；偶

联剂与单官能引发剂的摩尔比为 0.1。第十一至第十三段温度为 150-200℃；聚合物的设计分子量为 30 万，极性调节剂的摩尔量与引发剂摩尔当量比为 20。在聚合产物的熔体输送段，将抗氧剂及抗紫外剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃；聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到端基由二乙烯基苯/苯乙烯长嵌段封端的线型结构为二乙烯基苯/苯乙烯-二乙烯基苯/苯乙烯/环戊二烯-$Si(CH_3)$-二乙烯基苯/苯乙烯/环戊二烯-二乙烯基苯/苯乙烯的微尺度多嵌段共聚物粒料，使用的原料中水分及含有活泼氢化合物的含量在 10ppm 以内。

实施例 16

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，采用非啮合异向旋转双螺杆挤出机，螺杆挤出机的长径比为 65/1，螺杆转速为 400rpm。该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃，将双官能引发剂 α,ω-月桂基二锂($I^2$)或多官能引发剂季戊四锂($I^4$)加入第二段，将苯乙烯/双环戊二烯混合单体及极性调节剂二甲氧基乙烷加入第四段，该段起点设在苯乙烯单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将二苯乙烯加入第十段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；聚合物的设计分子量为 30 万，各类单体总摩尔量与引发剂总摩尔当量之比为 30 万，极性调节剂的摩尔量与引发剂摩尔当量比为 15。熔体输送段温度设为 150-200℃，在该输送段，将抗氧剂 168 及抗紫外剂对甲苯酚从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后得到线型结构为 $I^2$-（苯乙烯-苯乙烯/双环戊二烯-二苯乙烯）$_2$ 或星型结构为 $I^4$-（苯乙烯-苯乙烯/双环戊二烯-二苯乙烯）$_4$ 微尺度多嵌段的共聚物粒料。

实施例 17

一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，采用非啮合同向旋转双螺杆挤出机，螺杆挤出机的长径比为 45/1，螺杆转速为 300rpm。该方法包括以下步骤：将氯代苯乙烯与极性调节剂苯甲醚送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃；将稀土金属引发剂加入第二段，温度为 0-100℃，以磷酸二(2-乙基己)酯钕为主引发剂，六甲基磷酰胺(HMPA)，二正丁基镁为助引发剂，并添加三乙基铝，添加量以 Mg/Al 的摩尔比计为 10，HMPA/Mg 的摩尔比为 0.3，助引发

剂与主引发剂的摩尔比为 5，将氯代苯乙烯/环戊二烯及双环戊二烯混合单体加入第四段，该段起点设在氯代苯乙烯转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将 α-甲基苯乙烯加入第十一段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；将双官能偶联剂二氯化锡加入第十三段，该段起点设在上述 α-甲基苯乙烯转化率接近 100%处，温度为 150-200℃，偶联剂与单官能引发剂的摩尔比为 0.9；各类单体总摩尔量与引发剂总摩尔当量之比为 30 万，极性调节剂的摩尔量与引发剂摩尔当量比为 9。熔体输送段温度设为 150-200℃，在该输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，得到两端及中间有苯乙烯长嵌段的氯代苯乙烯-氯代苯乙烯/环戊二烯及双环戊二烯-α-甲基苯乙烯-Sn-α-甲基苯乙烯-氯代苯乙烯/环戊二烯及双环戊二烯-氯代苯乙烯线型微尺度多嵌段共聚物粒料。

# 权 利 要 求

1．一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体、引发剂、苯乙烯类单体/二烯烃混合单体、极性调节剂、偶联剂以及助剂分别送入螺杆挤出机的不同螺段进行聚合，即可获得不同类型的苯乙烯类嵌段共聚物。

2．根据权利要求 1 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，所述的苯乙烯类单体包括苯乙烯、二苯基乙烯、二乙烯基苯、α-甲基苯乙烯、α-乙基苯乙烯、α-异丙基苯乙烯或卤代苯乙烯中的一种或几种，所述的二烯烃包括 1,3-丁二烯、1,2-丁二烯、1,3-异戊二烯、环戊二烯或双环戊二烯中的一种或几种，所述的苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的重量份含量为 0-1，二烯烃混合单体的重量份为 0.05-30；

所述的引发剂包括单官能引发剂（$I^1$）、双官能引发剂（$I^2$）或多官能引发剂（$I^n$）中的一种或几种的混合物，所述的单官能引发剂（$I^1$）包括有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系或路易斯酸引发剂体系，所述的有机碱金属或碱土金属的通式为 RMe、ROMe、RMeX 或 RnMe 中的一种，R 为烷基、脂环基、烯基、烯丙基、苄基或芳基中的一种，Me 为碱金属或碱土金属，X 为卤素，所述的稀土金属引发剂体系为 NdY-Mg(n-Bu)$_2$-HMPA 三组分引发剂体系，NdY 为主引发剂，Y 为磷酸二(2-乙基己)酯，HMPA 为六甲基磷酰胺，Mg(n-Bu)$_2$ 为助引发剂正丁基镁，并添加三乙基铝，添加量以 Mg/Al 的摩尔比计为 2-10，HMPA/Mg 的摩尔比为 0.3-4.0，助引发剂与主引发剂的摩尔比为 5-35，所述的路易斯酸引发剂体系包括三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝、倍半乙基氯化铝、倍半丙基氯化铝、倍半丁基氯化铝、倍半戊基氯化铝、一氯二乙基铝、一氯二丙基铝、一氯二丁基铝、一氯二戊基铝、四氯化钛、四氯化锡、三氟化硼或三溴化硼，路易斯酸引发体系所使用的稀释剂为烷基卤化物；所述的双官能引发剂（$I^2$）为双官能团有机锂引发剂、碱金属或碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系，所述的双官能团有机锂引发剂为 LiR'Li 或 Li(DO)$_n$R' (DO)$_n$ Li, R'为碳原子数为 4-10 的烷基, (DO)$_n$ 是碳原子数为 4-8 的一种共轭二烯烃均聚物或者几种共轭二烯烃的共聚物，所述的碱金属或碱土金属-

多环芳烃复合引发剂体系包括萘钠、萘锂或α-甲基萘锂；所述的多官能引发剂（$I^n$）包括$(Li)_nR''$或 $(LiR'')_nT$, 其中R"为碳原子数为4-20的烷烃基或芳烃基, T为Sn、Si、Pb、Ti或Ge金属元素, n为引发剂官能度, n为3-150，各类引发剂的加入量为：

$$\frac{\text{各类单体的总摩尔当量}}{\text{引发剂总摩尔当量}}=\text{聚合物的设计分子量}$$

；

所述的极性调节剂包括醚类、胺类、烃氧基金属、烷基金属、冠醚或穴醚，所述的醚类包括乙醚、苯甲醚、二氧六环(DOX)、二缩三乙二醇二甲醚、三缩四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷(DME)、1,4-二氧苯双环[2,2,2]辛烷(DABCO)、2,2 -双-(4,4,6-三甲基-l,3-二氧六环)(DIDIOX)，所述的胺类包括四甲基乙二胺(TMEDA)、三乙胺、五甲基二乙撑三胺(PMDETA)、六甲基磷酰三胺(HMPTA)，所述的烃氧基金属包括特丁氧基锂(t-BuOLi)、叔丁氧基钾(t-BuOK)、叔丁氧基纳(t-BuONa)、酚锂、萘酚锂，所述的烷基金属包括三乙基铝($Et_3Al$)，所述的冠醚或穴醚包括18-冠-6冠醚、二苯并-14-冠-4、四酰胺杯-4-氮杂冠醚或茚满酮型苯并-15-冠-5，极性调节剂的摩尔数与引发剂的摩尔当量比为0.1-20；

所述的偶联剂包括双官能偶联剂（$C^2$）或多官能偶联剂（$C^n$），所述的双官能偶联剂（$C^2$）包括双卤代烃、二氯化锡、二氯化锌或二卤硅烷偶联剂，所述的多官能偶联剂（$C^n$）包括多卤代烃、四氯化锡、四氯化硅、四氯化锌或多卤硅烷偶联剂，偶联剂与单官能引发剂的摩尔比为0.1-0.9；

所述的助剂包括抗氧剂及抗紫外剂，所述的抗氧剂包括市售的抗氧剂168、抗氧剂1076、抗氧剂bht、抗氧剂B215、抗氧剂245或抗氧剂1010，所述的抗紫外剂包括市售的UV-531、UV-9、UV-326、UV-327、UV-328、UV-329、邻羟基苯甲酸苯酯、邻硝基苯胺或对甲苯酚，助剂占总反应物的质量比为0.1%-1%。

3．根据权利要求1所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，所述的螺杆挤出机包括单螺杆挤出机、啮合或非啮合异向旋转双螺杆挤出机、啮合或非啮合同向旋转双螺杆挤出机，优选啮合同向旋转双螺杆挤出机，所述螺杆挤出机的长径比为20/1-80/1，优选30/1-65/1，螺杆转速为10-700rpm。

4．根据权利要求 2 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体、极性调节剂送入螺杆挤出机的第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）送入第二段进行聚合反应，温度为 0-100℃；将苯乙烯类单体加入第六至九段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；第十段到第十五段温度设为 150-200℃，在聚合产物的熔体输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到 $I^1$-S/D-S 形式的微尺度分散的多嵌段线型共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物。

5．根据权利要求 2 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体送入螺杆挤出机的第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）与极性调节剂送入第二段进行聚合反应，温度为 0-100℃；将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体加入第四至第五段，该段起点设在上述苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将苯乙烯类单体加入第九至第十二段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；第十一段到第十四段温度设为 150-200℃；在聚合产物的熔体输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到两端由苯乙烯类长嵌段封端的微尺度嵌段的多嵌段线型 $I^1$-S-S/D-S 共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物。

6．根据权利要求 2 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体与极性调节剂送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）加入第二段，温度为 0-100℃，将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体加入第四至第五段，该段起点设在苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将双官能偶联剂（$C^2$）

或多官能偶联剂（$C^n$）加入第九至第十一段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；第十一至第十三段温度为 150-200℃；在聚合产物的熔体输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃；聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，即得到端基由苯乙烯类长嵌段封端的线型结构为$(I^1\text{-S-S/D})_2\text{-}C^2$ 或星型与多臂结构为$(I^1\text{-S-S/D})_n\text{-}C^n$ 的微尺度多嵌段共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物，括号外下标 2、n 分别表示括号内结构为 2 个和 n 个。

7．根据权利要求 2 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃，将双官能引发剂（$I^2$）或多官能引发剂（$I^n$）加入第二段，温度为 0-100℃；将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体及极性调节剂加入第四至第五段，该段起点设在苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将苯乙烯类单体加入第九至第十三段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；熔体输送段温度设为 150-200℃，在该输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后得到线型结构为 $I^2\text{-(S-S/D-S)}_2$ 或星型结构为 $I^n\text{-(S-S/D-S)}_n$ 的共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物，括号外下标 2、n 分别表示括号内结构为 2 个和 n 个。

8．根据权利要求 2 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：将苯乙烯类单体与极性调节剂送入螺杆挤出机第一段，温度为 0-50℃；将单官能引发剂（$I^1$）加入第二段，温度为 0-100℃，将苯乙烯类单体/二烯烃混合单体加入第四至第五段，该段起点设在苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 80-180℃；将苯乙烯类单体加入第九至第十二段，该段起点设在上述混合单体转化率接近 100%处，温度为

150-200℃；将双官能偶联剂（$C^2$）或多官能偶联剂（$C^n$）加入第十一至十三段，该段起点设在上述苯乙烯类单体转化率接近 100%处，温度为 150-200℃；熔体输送段温度设为 150-200℃，在该输送段，将助剂从螺杆挤出机的侧向加入，口模段温度设为 180-230℃，聚合物经口模挤出，冷却，切粒后，得到线型结构为$(I^1\text{-}S\text{-}S/D\text{-}S)_2\text{-}C^2$ 或星型及多臂结构为$(I^1\text{-}S\text{-}S/D\text{-}S)_n\text{-}C^n$ 的两端及中间有苯乙烯长嵌段的多嵌段共聚物粒料，其中 S 表示苯乙烯类单体的聚合物，S/D 为苯乙烯与二烯烃微尺度嵌段共聚物，当苯乙烯类单体/二烯烃混合单体中苯乙烯类单体的含量为 0 时，S/D 即成为纯二烯烃聚合物，可以是一种二烯烃的均聚物，也可以是两种或两种以上二烯烃的共聚物，括号外下标 2、n 分别表示括号内结构为 2 个和 n 个。

9．根据权利要求 1 所述的一种苯乙烯/二烯烃类嵌段共聚物反应挤出聚合方法，其特征在于，所述的挤出聚合法使用的原料中水分及含有活泼氢化合物的含量在 10ppm 以内。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2010/000873

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08F297/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08F297/-,C08F2/-,B29C47/-,C08F212/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNPAT, CNKI,WPI,EPODOC: styrene,styrenic,(block w )copolymer, extrude+, reactive , extrusion,screw , polar, block, gel+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| PX | CN101717555A（UNIV EAST CHINA SCI & TECHNOLOGY）, 02 Jun. 2010（02.06.2010）,See claims 1-9 | 1-9 |
| Y | CN1644597A （UNIV EAST CHINA SCI & TECHNOLOGY） 27 Jul.2005（27.07.2005） See claims 1-10， description page 8,lines 1-9, page 8,line 20-page 9,line 3 | 1-3，9 |
| Y | ZHANG Kai , ZHOU Ying jian , SUN Gang , ZHENG An na "Effects of Tetrahydrofuran on the Microstructure of Styrene / Isoprene Copolymers Polymerized by Reactive Extrusion" Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition),Oct.2008,Vol.34,No.5,Pages 670-674 | 1-3，9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 05 Aug.2010 (05.08.2010) | **23 Sep. 2010 (23.09.2010)** |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br>The State Intellectual Property Office, the P.R.China<br>6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088<br>Facsimile No. 86-10-62019451 | Authorized officer<br>SHOU,Jianhong<br>Telephone No. (86-10)62084481 |

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/000873

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| CN101717555A | 02.06.2010 | None | |
| CN1644597A | 27.07.2005 | None | |

# 国际检索报告

国际申请号
**PCT/CN2010/000873**

**A. 主题的分类**

C08F297/04 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

**B. 检索领域**

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08F297/-,C08F2/-,B29C47/-,C08F212/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC: 苯乙烯，嵌段，反应挤出聚合，引发剂，极性，螺杆,挤出机, 凝胶，styrene,styrenic,(block w )copolymer, extrude+, reactive , extrusion,screw , polar, block, gel+

**C. 相关文件**

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| PX | CN101717555A（华东理工大学）02.6 月 2010（02.06.2010）<br>见权利要求 1-9 | 1-9 |
| Y | CN1644597A （华东理工大学）27.7 月 2005（27.07.2005）<br>见权利要求 1-10，说明书第 8 页第 1-9 行，第 8 页第 20 行-第 9 页第 3 行 | 1-3，9 |
| Y | 张锴, 周颖坚, 孙刚, 郑安呐<br>四氢呋喃对反应挤出苯乙烯/异戊二烯共聚物微观结构的影响<br>华东理工大学学报(自然科学版),2008 年 10 月，第 34 卷，第 5 期，<br>第 670-674 页 | 1-3，9 |

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 05.8 月 2010 （05.08.2010） | **23.9 月 2010 (23.09.2010)** |
| ISA/CN 的名称和邮寄地址：<br>中华人民共和国国家知识产权局<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088<br>传真号： (86-10)62019451 | 受权官员<br>**寿建宏**<br>电话号码：(86-10) **62084481** |

# 国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
**PCT/CN2010/000873**

| 检索报告中引用的专利文件 | 公布日期 | 同族专利 | 公布日期 |
|---|---|---|---|
| CN101717555A | 02.06.2010 | 无 | |
| CN1644597A | 27.07.2005 | 无 | |