

原材料·配方

四氢糠醇己基醚的制备及其在阴离子聚合物合成中的应用研究

邢立江¹, 张新军², 张建国¹

(1. 中国石化巴陵石化公司 合成橡胶事业部, 湖南 岳阳 414014; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:以四氢糠醇(THFA)、氢氧化钠(NaOH)和氯代正己烷(NHC)为原料合成四氢糠醇己基醚(THE), 并对其作为结构调节剂在阴离子聚合物合成中的应用进行研究。结果表明:在THFA/NaOH物质的量比为(2.5~3.0)/1、NaOH/NHC物质的量比为1/(1~1.05)、类似酯化的反应温度为125~140℃和反应时间为5~5.5 h、取代反应温度为20~40℃和反应时间为2 h的条件下, NHC转化率大于98%, THE收率大于95%, 提纯后THE质量分数大于0.99; THE分别在溶聚丁苯橡胶、氯化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和高乙烯基聚丁二烯橡胶的合成中用作结构调节剂, 3种聚合物的乙烯基质量分数可有效控制在0.35~0.78。

关键词:四氢糠醇己基醚; 结构调节剂; 四氢糠醇; 氯代正己烷; 阴离子聚合物

中图分类号: TQ314.2; TQ333

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)05-0357-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.05.0357



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

四氢糠醇烷基醚及其叔胺类衍生物主要用于阴离子聚合物如苯乙烯、丁二烯和异戊二烯聚合物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、聚苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)和氢化SBS(SEBS)等合成中的结构调节剂^[1-4], 其衍生产品较为齐全的企业是美国佩恩纳化学公司。目前, 我国四氢糠醇烷基醚仅有少量的四氢糠醇乙基醚(ETFE)商品化^[5], 基于产品纯度低、有害杂质含量大、生产成本低和使用了不稳定的金属钠等因素, 给当今我国具有几十万t产能的锂系聚合物生产带来不安全性。

四氢糠醇己基醚(THE)主要用作阴离子聚合物合成中的结构调节剂, 可在较低锂/THE用量比和较高温度下提高乙烯基含量和苯乙烯-共轭二烯共聚物的均匀度, 其沸点为231℃; 而ETFE沸点为156℃, 且具有强烈气味, 在阴离子聚合物或下游制品的生产中常污染环境, 危害人体健康^[2],

即ETFE的挥发性和麻醉性比THE大, 因此THE是ETFE、四氢糠胺和双四氢糠丙烷等较为理想的替代品。然而, 目前有关THE合成技术的报道很少, 我国也没有THE商品投放市场, 因此有必要开发THE以满足国内锂系聚合物的生产需求。

本工作利用Williamson合成法^[6], 采用氯代正己烷(NHC)与四氢糠醇钠通过取代反应制备THE, 并对THE在阴离子聚合物合成中的应用进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

四氢糠醇(THFA), 工业级, 质量分数大于0.98, 山东淄博化工厂产品。NHC, 工业级, 质量分数大于0.985, 盐城市龙升化工有限公司产品。氢氧化钠(NaOH), 质量分数大于0.95; 二甲苯, 质量分数大于0.95, 湖南汇虹试剂有限公司产品。环己烷、苯乙烯和丁二烯, 聚合级, 质量分数大于

作者简介: 邢立江(1980—), 男, 辽宁朝阳人, 中国石化巴陵石化公司高级工程师, 学士, 主要从事企业的经营管理工作。

E-mail: xinglj.blsh@sinopec.com

引用本文: 邢立江, 张新军, 张建国. 四氢糠醇己基醚的制备及其在阴离子聚合物合成中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 357-362.

Citation: XING Lijiang, ZHANG Xinjun, ZHANG Jianguo. Preparation of tetrahydrofurfuryl alcohol hexyl ether and its application in anionic polymerization[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5): 357-362.

0.99, 水质量分数小于 10×10^{-6} ; 正丁基锂, 物质的量浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 中国石化巴陵石化公司合成橡胶厂产品。ETFE, 工业级, 质量分数大于0.985, 进口产品。

1.2 主要设备和仪器

5 L钢制聚合釜, 北京化工研究院产品; XK-160型开炼机, 青岛顺富昌橡胶机械制造有限公司产品; GC-7860A型气相色谱仪, 上海荆和分析仪器有限公司产品; Avance-DRX-400MHz型核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析仪, 瑞士Bruker公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 THE的制备

在三口烧瓶中加入定量的THFA、NaOH和溶剂, 在一定温度下进行脱水反应, 生成的水由溶剂共沸脱除, 脱除水的溶剂回流至反应系统中, 反应至无水析出, 即得到淡黄色的四氢糠醇钠和溶剂混合物, 冷却至 40°C 以下, 在1 h内向反应瓶中滴加适量的NHC进行取代反应, 然后再反应1 h, 得到缩合后的THE含盐粗产物, 之后真空抽滤以脱除反应生成的氯化钠结晶^[6-7]。将滤液在常压下采用蒸馏方法收集 $175 \sim 179^\circ\text{C}$ 的THFA馏分, 最后在 2.7 kPa 负压下无回流收集 $136 \sim 138^\circ\text{C}$ 的THE馏分。

1.3.2 THE在阴离子聚合物合成中的应用

在5 L的聚合釜中加入定量的环己烷、苯乙烯和/或丁二烯、THE或ETFE后, 再加入正丁基锂, 在设定的温度下进行聚合。

SEBS胶料在开炼机上进行混炼。

1.4 测试分析

(1) THFA, THE及NHC等质量分数: 采用气相色谱仪按SH/T 1489—1998《石油对二甲苯纯度及烃类杂质的测定》测定。

(2) 共聚物微观结构: 采用 $^1\text{H-NMR}$ 分析仪测定聚合物分子中乙烯基质量分数^[8]。

(3) SEBS力学性能: 按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试。

2 结果与讨论

2.1 四氢糠醇钠合成条件的确定

2.1.1 溶剂的选择

THFA呈弱酸性, 在 $60 \sim 140^\circ\text{C}$ 下可与NaOH

发生类似“酯化”的反应(简称酯化反应), 生成四氢糠醇钠, 同时脱除水, 此反应为可逆反应。为了确保反应向四氢糠醇钠生成方向转化, 应将生成的水除去, 而采用溶剂共沸脱除水是一种较为可行的方法^[7]。

在本试验中, 设定THFA/NaOH物质的量比为 $(1.05 \sim 1.10)/1$, 带水溶剂/THFA质量比为 $2.5/1$, 分别考察不同溶剂作脱水剂时的反应效果, 试验结果见表1。

表1 不同溶剂作脱水剂时的反应效果
Tab. 1 Reaction effect of different solvents as dehydrating agent

项 目	环己烷	二甲苯	ETFE	THFA
酯化反应温度/ $^\circ\text{C}$	86	120	130	135
酯化反应时间/h	12	8	6	5
四氢糠醇钠形态 (40°C)	淡黄色 蜡状固体	淡黄色 蜡状固体	淡黄色 非牛顿流体	淡黄色 非牛顿流体

从表1可以看出, 反应温度愈高, 反应速度愈快。为便于四氢糠醇钠与NHC的缩合反应有较好的传质和传热效果, 四氢糠醇钠以呈流体为宜, 因此烃类物质不适宜作为四氢糠醇钠的溶剂。另外, ETFE价格昂贵、挥发性大, 因此四氢糠醇钠合成的优选溶剂为THFA, 反应时间初步选取5 h。

2.1.2 酯化反应温度和反应时间的确定

固定THFA/NaOH物质的量比为 $3.5/1$, 其他相关工艺条件不变, 考察反应温度和反应时间对THFA与NaOH酯化反应脱水量(以实际脱水质量与理论脱水质量比表征, 单位为%)的影响, 试验结果见表2。

从表2可以看出: 当实际脱水质量达到理论脱水质量的96%后, 继续延长反应时间, 脱水量增大并不明显, 此时反应接近终点。因此, 适宜的酯化反应温度为 $125 \sim 140^\circ\text{C}$, 反应时间为 $5 \sim 5.5 \text{ h}$ 。

表2 反应温度和反应时间对THFA与NaOH酯化反应脱水量的影响

Tab. 2 Effect of reaction temperatures and reaction time on dehydrated levels of esterification of THFA with NaOH %

酯化反应 温度/ $^\circ\text{C}$	酯化反应时间/h				
	2	3	4	5	6
110	27.8	42.7	57.5	72.4	87.9
125	33.7	54.8	70.6	96.7	98.3
140	41.4	65.3	87.4	98.7	—

2.1.3 THFA/NaOH物质的量比对四氢糠醇钠流动性的影响

Williamson合成法制备的四氢糠醇钠在低于80℃时为不易流动的蜡状固体,而四氢糠醇钠与氯代烃发生缩合或取代反应生成醚的过程适宜在较低温度下进行^[9]。为了使四氢糠醇钠在40℃以下为易流动状态,便于与NHC进行有效的传质和传热,减少副反应发生,在固定酯化反应温度和反应时间的条件下考察THFA/NaOH物质的量比不同时合成的四氢糠醇钠与残留的THFA混合物在低温下的流动行为。

试验结果表明:当THFA/NaOH物质的量比分别为1.5/1,2.0/1,2.5/1和3.0/1时,四氢糠醇钠与残留的THFA混合物在25℃下的流动行为分别为蜡状固体、泥状不能流动、粘度为13 600 mPa·s的非牛顿流体和粘度为4 400 mPa·s液体,即当THFA用量过小时,不利于THE合成中的传质和传热;当THFA用量过大时,对THFA回收量和能耗较大,不经济。综合考虑,适宜的THFA/NaOH物质的量比为(2.5~3.0)/1。

2.2 四氢糠醇钠与NHC取代反应条件的确定

2.2.1 NaOH/NHC物质的量比的确定

理论上四氢糠醇钠与NHC为等物质的量反应生成THE和氯化钠,并放出热量。然而,NHC在强碱和较高温度下也会发生分子内消除反应,生成1-己烯,同时放出的氯化氢极易将四氢糠醇钠还原成四氢糠醇。因此在固定取代反应温为25~35℃和THFA/NaOH物质的量比为2.6/1等相关工艺条件下,考察NaOH/NHC物质的量比对THE收率的影响,试验结果见表3。反应期间用冰水浴移出生成的热量。

从表3可以看出:与NaOH相比,NHC用量较小时,NHC转化率较大,但THE产率较低;NHC用量较大时,1-己烯产率呈增大趋势。因此,NaOH/

表3 NaOH/NHC物质的量比对THE产率的影响
Tab.3 Effect of NaOH/NHC molar ratios on yields of THE %

项 目	NaOH/NHC物质的量比				
	1.10/1	1.05/1	1/1	1/1.05	1/1.10
THE产率	91.76	92.57	94.83	95.74	93.28
NHC转化率	99.42	99.21	99.05	98.56	98.88
副产物 ¹⁾ 产率	7.54	6.32	4.76	4.21	5.24

注:1)以1-己烯计。

NHC物质的量比以1/(1~1.05)为宜。

2.2.2 取代反应温度对THE收率的影响

研究^[7]表明,四氢糠醇钠与卤代烷的取代反应可在-10~70℃范围内进行。四氢糠醇钠与NHC的取代反应属于放热反应,若不对反应体系进行冷却降温,则反应体系温度过高。先通过冷却将酯化反应生成的四氢糠醇钠与残留的THFA混合物的温度从125~140℃降至取代反应温度,这样有利于反应在常压液相中进行。

在固定THFA/NaOH物质的量比为2.6/1和NaOH/NHC物质的量比为1/1.03等相关工艺条件下,考察取代反应温度对THE收率的影响,试验结果见表4。本试验为常压反应,5~25℃水浴和回流冷凝移出反应热,取代产物中含有未反应完的THFA。

表4 取代反应温度对THE收率的影响
Tab.4 Effect of substitution reaction temperatures on yields of THE

项 目	取代反应温度/℃				
	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70
NHC转化率/%	98.78	99.14	99.46	99.58	99.87
THE收率/%	95.64	95.53	94.27	93.76	92.12
THE质量分数×10 ²	52.49	52.46	52.15	52.00	51.57
1-己烯质量 分数×10 ²	0.92	0.98	1.22	1.46	1.68

通常情况下,缩短滴加反应时间,很难移出反应热,使得体系温度较高;延长滴加反应时间,易移出反应热,使反应体系温度较低,本取代反应中滴加NHC后,再反应1 h,放热基本消失。

从表4可以看出:随着取代反应温度的升高,THE收率和质量分数呈下降趋势,1-己烯质量分数逐渐增大;当取代反应温度为20~40℃时,THE收率大于95%。

2.3 THE的精制

取代产物中含有THFA(沸点为178℃)、THE(沸点为231℃)、1-己烯、微量NHC和氯化钠结晶体等,采用抽滤除去氯化钠后得到的滤液在装有镀银玻璃精馏柱的三口烧瓶中进行精馏,控制回流比为1/1,先脱除134℃之前的轻组分,再在2.7 kPa的塔压下,收集塔顶68~69℃的中间馏分,测得其中的THFA质量分数大于0.98。中间馏分可返回至四氢糠醇钠的制备单元中。最后,在

负压为2.7 kPa、回流比为1/(2~3)的条件下收集135~136 °C的馏分,测得其中的THE质量分数大于0.99,THFA质量分数小于 30×10^{-6} 。

2.4 THE在阴离子聚合物合成中的应用

2.4.1 在SSBR合成中的应用

SSBR是由苯乙烯和丁二烯无规共聚而成,主要用于制备高性能半钢子午线轮胎胎面胶中^[10],SSBR中丁二烯1,2-加成生成的1,2-结构(乙烯基)质量分数通常为0.58~0.65^[8,11]。以THE作为结构调节剂的SSBR合成工艺条件为:溶剂 环己烷,聚合温度 53~75 °C,聚合反应时间 60 min,丁二烯/苯乙烯质量比 75/25。THE质量浓度对SSBR中乙烯基质量分数的影响如图1所示。

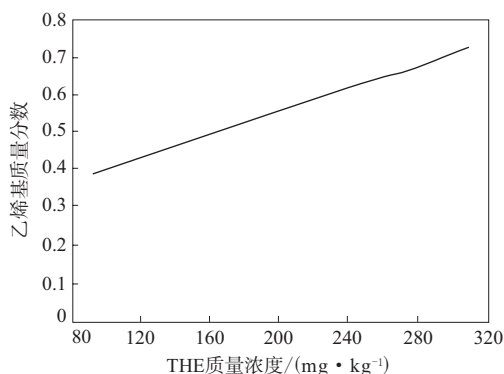


图1 THE质量浓度对SSBR中乙烯基质量分数的影响

Fig. 1 Effect of mass concentrations of THE on mass fractions of vinyl in SSBR

从图1可以看出:随着THE质量浓度的增大,SSBR中乙烯基质量分数增大;当THE的质量浓度为220~240 mg · kg⁻¹时,可以满足SSBR的性能要求。

2.4.2 在SEBS合成中的应用

SEBS是由SBS氢化而成,为了使SEBS具有良好的透明性和弹性、不结晶和低变形,通常将SBS中乙烯基质量分数控制在0.37~0.43之间,且在SEBS分子中各结构均匀分布^[12-15]。

在固定溶剂为环己烷、聚合温度为53~68 °C、SBS嵌段比(苯乙烯/丁二烯质量比)为30/70、数均相对分子质量为 $(10 \pm 0.5) \times 10^4$ 和聚合物加氢度为98%等相关工艺条件下,分别采用THE和ETFE作结构调节剂制备的SBS的乙烯基含量和SEBS的物理性能见表5。

从表5可以看出,与采用质量浓度较大的

表5 SBS的乙烯基含量和SEBS的物理性能

Tab. 5 Vinyl contents of SBS and physical properties of SEBS

项 目	THE合成的SEBS	ETFE合成的SEBS
THE质量浓度/(mg · kg ⁻¹)	77	
ETFE质量浓度/(mg · kg ⁻¹)		108
SBS中乙烯基质量分数 $\times 10^2$	39.6	40.3
SEBS物理性能		
300%定伸应力/MPa	4.74	5.86
拉伸强度/MPa	23.83	25.27
拉伸伸长率/%	562	416
拉伸永久变形/%	12	24
吸油性 ¹⁾	不粘指、不明显析油	粘指、并有油析出

注:1) 吸收白油200%的胶片渗油性(48 h)。

ETFE作结构调节剂相比,采用质量浓度较小的THE作结构调节剂能得到同等乙烯基含量的SBS,其制备的SEBS表现出良好的弹性和较小的变形,且具有较好的吸油性,这对于弹性制品极其有利,而ETFE制备的SEBS则表现出较大的模量和变形,吸油性较差。

2.4.3 在高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVPB)合成中的应用

目前,HVPB是采用钼系催化剂合成而得的,其分子结构中乙烯基质量分数大于0.75,主要用于高抓着力和低滚动阻力的高性能轮胎胎面胶中^[16-17]。

本工作采用锂系阴离子聚合方法进行了HVPB的合成研究,在以正己烷为溶剂、聚合温度为55~75 °C和正丁基锂作引发剂等相关工艺条件下,分别考察结构调节剂THE和ETFE质量浓度对HVPB中乙烯基质量分数的影响,结果如图2所示。

从图2可以看出,当结构调节剂质量浓度相同时,THE的调节能力远大于ETFE,当THE在聚合溶剂中的质量浓度为300~320 mg · kg⁻¹时,HVPB中乙烯基质量分数为0.75~0.78,可以满足HVPB中乙烯基含量的要求^[18]。

3 结论

(1) THFA既可作为合成四氢糠醇钠反应的起始原料,又可作为四氢糠醇钠的溶剂,在THFA/NaOH物质的量比为(2.5~3.0)/1、NaOH/NHC物质的量比为1/(1~1.05)、酯化反应温度为125~140 °C和反应时间为5~5.5 h、取代反应温度为20~40 °C和反应时间为2 h的条件下,NHC转

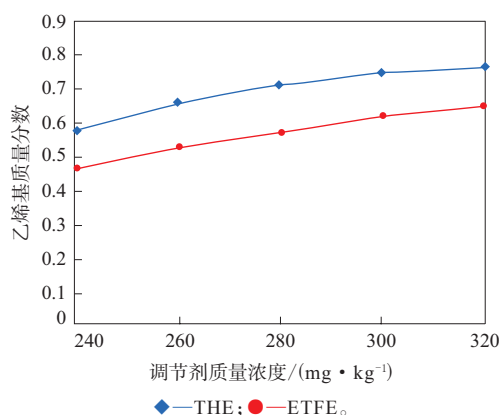


图2 结构调节剂质量浓度对HVPB中乙烯基质量分数的影响

Fig. 2 Effect of mass concentrations of constrctural modifier on vinyl contents of HVPB

化率大于98%, THE收率大于95%, 反应粗产物通过精馏法可以得到质量分数大于0.99的THE。

(2) 以本方法合成的THE不论是在高性能SSBR还是SEBS以及HVPB的合成中作结构调节剂使用, 当其用量较小时即表现出良好的1,2-加成调节效果, 是ETFE的理想替代品, 而且其使用经济、环保。

参考文献:

- [1] 戴立平, 李花婷, 张建国. 高乙烯基SSBR的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(9): 537-541.
DAI L P, LI H T, ZHANG J G. Preparation and properties of high-vinyl SSBR[J]. China Rubber Industry, 2010, 57(9): 537-541.
- [2] 梅铭, 戴立平, 张志斌, 等. 氢化SBS结构与组成的表征[J]. 弹性体, 2004, 14(1): 20-24.
MEI M, DAI L P, ZHANG Z B, et al. The characterize of microscopic structure and constitutes of hydrogenated SBS[J]. China Elastomerics, 2004, 14(1): 20-24.
- [3] 张建国, 梁红文, 文强. 一种溶聚丁苯橡胶及其合成方法和酸酐的应用[P]. 中国: CN 103804603A, 2012-11-07.
ZHANG J G, LIANG H W, WEN Q. A solution polymerized styrene butadiene rubber and its synthesis method and application of anhydride[P]. China: CN 103804603A, 2012-11-07.
- [4] 尹绍明, 李望明, 梁红文. 一种共轭二烯烃聚合物选择性加氢[P]. 中国: CN 1166498A, 1997-12-03.
YIN S M, LI W M, LIANG H W. Selective hydrogenation of a conjugated diene polymer[P]. China: CN 1166498A, 1997-12-03.
- [5] 于荣, 王毅. 乙基四氢糠基醚合成方法[P]. 中国: CN 101805315A, 2010-08-18.
YU R, WANG Y. Synthesis of ethyl tetrahydrofurfuryl ether[P]. China: CN 101805315A, 2010-08-18.
- [6] CHU A S, SCARCELLO F, WALERKO E J. Purifying ethyl

thetrahydrofurfuryl ether by aqueous salt extraction[P]. USA: USP 4 305 877, 1981-12-15.

- [7] HENRY R. New jersey alkyl tetrahydrofurfuryl ethers[P]. GB 2000770A, 1977-07-14.
- [8] 张建国, 张君花, 张新军. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在高性能胎面胶中的应用[J]. 弹性体, 2013, 23(3): 53-58.
ZHANG J G, ZHANG J H, ZHANG X J. Application of SSBR filled with green oil in the high performance tire compounds[J]. China Elastomerics, 2013, 23(3): 53-58.
- [9] 张建国, 蒋文英, 刘继红. 乙二撑双四氢糠醇醚的合成方法及应用[P]. 中国: CN 105218491A, 2014-06-11.
ZHANG J G, JIANG W Y, LIU J H. Synthesis and application of ethylene bistetrahydrofurfuryl alcohol ether[P]. China: CN 105218491A, 2014-06-11.
- [10] 邢立江, 张新军, 张建国, 等. 间断聚合法制备宽相对分子质量分布的溶聚丁苯橡胶[J]. 弹性体, 2020, 30(5): 16-21.
XING L J, ZHANG X J, ZHANG J G, et al. Preparation of wide molecular wight distribution SSBR by discontinuous method[J]. China Elastomerics, 2020, 30(5): 16-21.
- [11] 李西美, 梁爱民, 李伟, 等. 结构调节剂对锂系溶聚丁戊橡胶微观结构的影响[J]. 弹性体, 2004, 14(1): 25-27.
LI X M, LIANG A M, LI W, et al. Effect of polar regulators on microstructure of butadiene-isoprene rubber prepared by n-BuLi initiated solution polymerization[J]. China Elastomerics, 2004, 14(1): 25-27.
- [12] KISHIMOTO Y, MORITA H. Method for hydrogenation of polymer[P]. USA: USP 4 501 857, 1985-02-26.
- [13] JONES R C. Hydrogenation block copolymers of butadiene and a nonovinyl aryl hydrocarbon [P]. USA: USP 3 431 323, 1969-03-04.
- [14] JIN G T. Some theoretical polymers of anionic polymerization of butadiene (VI) [J]. Polymer Material, 1991(8): 11.
- [15] KAINRADL P, KAUFMANN G. Heat generation in pneumatic tire[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 49: 823-861.
- [16] 徐海兵, 耿洁婷, 华静, 等. 添加剂对钼系催化丁二烯聚合的影响[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(2): 116-119.
XU H B, GENG J T, HUA J, et al. The effect of additives on the butadiene polymerization catalyzed by molybdenum system[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2010, 33(2): 116-119.
- [17] 华静, 丛悦鑫, 耿洁婷, 等. 充环烷油高乙烯基聚丁二烯橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(6): 349-354.
HUA J, CONG Y X, GENG J T, et al. Study on properties of naphthenic oil filled high vinyl polybutadiene rubber[J]. China Rubber Industry, 2015, 62(6): 349-354.
- [18] 王晓敏, 张洪林, 徐玲, 等. 结构改性钼系1,2-聚丁二烯橡胶的研究[J]. 弹性体, 2008, 18(5): 26-29.
WANG X M, ZHANG H L, XU L, et al. Research on structural modified 1, 2-polybutadiene rubber catalyzed by molybdenum system[J]. China Elastomerics, 2008, 18(5): 26-29.

收稿日期: 2020-11-10

Preparation of Tetrahydrofurfuryl Alcohol Hexyl Ether and Its Application in Anionic Polymerization

XING Lijiang¹, ZHANG Xinjun², ZHANG Jianguo¹

(1. SINOPEC Baling Petrochemical Company, Yueyang 414014, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd., Beijing 100143, China)

Abstract: Tetrahydrofurfuryl alcohol hexyl ether (THE) was synthesized from tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA), sodium hydroxide (NaOH) and n-hexane chloride (NHC), and its application as a structural regulator in the anionic polymerization was studied. The results showed that when the molar ratio of THFA/NaOH was (2.5 ~ 3.0) / 1, the molar ratio of NaOH/NHC was 1 / (1 ~ 1.05), the esterification reaction was carried out at the temperature of 125 ~ 140 °C for 5 ~ 5.5 h, the substitution reaction was carried out at 20 ~ 40 °C for 2 h, the conversion of NHC was more than 98%, the yield of THE was more than 95%, and the mass fraction of the purified THE was more than 0.99. THE was used as a structural modifier in the synthesis of solution polymerized styrene butadiene rubber, hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer and high vinyl polybutadiene rubber respectively. The vinyl content of the three polymers could be effectively controlled within 0.35 ~ 0.78.

Key words: tetrahydrofurfuryl alcohol hexyl ether; structural regulator; tetrahydrofurfuryl alcohol; n-hexane chloride; anionic polymerization

轮胎市场价格涨幅恐受限 2021年3月以来,受天然橡胶、炭黑、化工助剂等轮胎原料价格大幅上涨影响,很多轮胎企业发出轮胎涨价通知。业内人士认为,在原料预期下跌、企业产能过剩等利空因素影响下,预计后期轮胎市场价格涨幅受限。

(1) 通胀预期支撑市场。3月6日,美国国会参议院通过1.9万亿美元经济救助计划,以应对新冠肺炎疫情对经济的冲击;3月22日,美国10年期国债利率重新涨至1.7%;由于疫苗开始接种,全美41个州已经处于大部分开放状态,源自美国劳工部公布的数据,2月份美国新增非农就业37.9万人。上述因素叠加令美国经济前景变得更乐观,宽松货币政策也产生市场通胀忧虑,或引发大宗商品价格上涨。

(2) 主要原料价格高位震荡。宽松货币政策引发大宗商品价格上涨,导致企业生产成本增加,这也是轮胎企业涨价的主要原因。受气候、疫情、通胀预期等因素叠加影响,2月25日,天然橡胶主力合约一度冲上17 335元·t⁻¹,但这种脉冲式上涨并无

持续性。从天然橡胶供应来看,国内大部分地区胶树于3月底开割;国外方面,泰国北部和越南胶树于4月中旬开割,马来西亚、泰国南部、印度尼西亚北部胶树于4月底或5月初开割。国内外天然橡胶供应增加,预计天然橡胶价格难以大幅上涨。结合炭黑产能、煤焦油供给、汽车市场等因素,预计2021年炭黑市场价格继续大幅上涨空间受限,全年呈现前高后低走势,轮胎成本支撑较弱。

(3) 市场缺乏走高基础。除了原料价格支撑较弱外,其他因素也难以支撑轮胎价格处于高位。轮胎企业产能过剩,供大于求的现状并没有明显改善,同时各大轮胎企业也在降本增效、提高制造效率,通过海外建厂、工厂智能升级,各大轮胎企业的制造效率显著提升,制造成本也在逐渐下降。另外,轮胎企业发布涨价通知后,各轮胎代理商反馈,经销商的很多进货价格没有涨或只有一小部分进货价格上涨,主要是因为市场销售环境不好,没有涨价的基础。

(摘自《中国化工报》,2021-03-26)