

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 36/06

C08F 4/54 C08F 2/44



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02125349.8

[43] 公开日 2003 年 1 月 8 日

[11] 公开号 CN 1389485A

[22] 申请日 2002.7.26 [21] 申请号 02125349.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 李刚 金鹰泰 王颖 张立刚

张学全 姜连升 蔡洪光

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 稀土催化原位聚合纳米橡胶催化剂体系的制法及应用

[57] 摘要

一种稀土催化原位聚合纳米橡胶催化剂,主催化剂分子式为  $MMT/NdCl_3 \cdot nL$ ,式中 MMT 为蒙脱土,L 为乙醇、异丙醇、异丁醇、四氢呋喃或吡啶等溶剂,助催化剂为烷基铝化合物。其制备方法为:将稀土化合物溶解在溶剂中,加入到层状硅酸盐粘土中,加热回流,过滤,洗涤真空干燥。该催化剂在聚合橡胶/蒙脱土纳米复合材料方面的应用为,向主催化剂中加入助催化剂,同时加入单体,进行催化剂陈化;加入单体,在搅拌下聚合,终止聚合,洗涤,干燥恒重后得到相应的聚合物。本发明提供的催化剂体系可实现丁二烯和异戊二烯单体的均聚,同时还可实现丁二烯和异戊二烯的共聚,粘土片层在橡胶基体中呈剥离状态。

ISSN 1008-4274

1、一种稀土催化原位聚合纳米橡胶催化剂体系，主催化剂分子式为  $\text{MMT}/\text{NdCl}_3 \cdot n\text{L}$ ，其中：

MMT 为层状硅酸盐粘土；

$\text{NdCl}_3$  为无水氯化钕；

L 为溶剂，为含氧化合物或含氮化合物；

$N=1、2、3、4、5、6$

助催化剂为烷基铝。

2、如权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述层状硅酸盐粘土为蒙脱土。

3、如权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述溶剂为水、乙醇、异丙醇、异丁醇、四氢呋喃或吡啶。

4、如权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述助催化剂为甲基铝、乙基铝、三异丁基铝、氢化二异丁基铝、辛基铝或甲基铝氧烷。

5、一种制备权利要求 1 所述催化剂体系的方法，其主要步骤为：

a)、将稀土化合物溶解在溶剂中，浓度为  $1-10 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$ ；

b)、在惰性气体保护下，搅拌加入步骤 a 制得溶液加入到层状硅酸盐粘土中，加入量为每克粘土 5-20ml，加热回流 4-48 小时；

c)、过滤，洗涤，真空干燥，制备成主催化剂  $\text{MMT}/\text{NdCl}_3 \cdot n\text{L}$ 。

6、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述加热回流

温度为 70-100℃。

7、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述洗涤用含氧化合物或含氮化合物。

8、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述惰性气体为氮气、氩气或二氧化碳。

9、如权利要求 1 所述的催化剂在聚合橡胶/蒙脱土纳米复合材料方面的应用，方法如下：

a)、按照 Al:Nd 克分子比为 10-200:1 向主催化剂中加入助催化剂，同时按单体:Nd 克分子比为 5-50:1 加入单体，进行催化剂陈化，陈化温度 0-50℃，时间为 5-24 小时；

b)、按单体:主催化剂重量比为 1:0.02-0.06 加入单体，在搅拌下于 30-60℃聚合，聚合时间 5-20 小时；

c)、加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合，洗涤，干燥恒重后得到相应的聚合物；

所述单体为丁二烯或异戊二烯单体。

10、如权利要求 9 所述的应用，其特征在于，所述步骤 b 中加入的单体为丁二烯或/和异戊二烯单体。

## 稀土催化原位聚合纳米橡胶催化剂体系的制法及应用

### 技术领域

本发明涉及一种催化剂体系，具体地说涉及一种稀土催化原位聚合纳米橡胶用的催化剂体系。

本发明还涉及上述催化剂体系的制备方法。

本发明还涉及上述催化剂体系在聚合橡胶/蒙脱土纳米复合材料方面的应用，具体地说是在丁二烯和异戊二烯单体的均聚或共聚上的应用。

### 背景技术

用熔融插层法、溶液插层法、乳液插层法已成功的制备了粘土/硅橡胶、粘土/顺丁橡胶、粘土/丁苯橡胶等纳米橡胶复合材料。与普通橡胶相比，纳米橡胶复合材料的气密性、生胶强度、抗老化和耐磨性能显著提高，并降低摩擦生热。CN98101496 专利中提供了一种粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法，其方法是基于大多数橡胶均有自己的乳液形式的优势，利用粘土的水悬乳液与橡胶乳液进行共混，加入凝聚剂进行凝聚，脱去水分，从而获得粘土/橡胶纳米复合材料。该方法制备过程复杂、成本高，同时难以实现粘土片层的纳米级分散，限制了纳米橡胶的规模化生产。U. S. Pats 4, 889, 885 提供了苯乙烯、丁二烯对粘土插层原位聚合方法，制备丁苯橡胶/粘土纳米复合材料。

虽然这种方法能保证粘土片层以纳米级分散在橡胶基体中，但该方法仍限于乳液聚合方法，不适于稀土催化的配位聚合。其原因在于粘土中存在大量的活性离子，使催化剂失活，影响配位聚合的进行。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种稀土催化原位聚合纳米橡胶催化剂体系。

本发明的另一目的是提供上述催化剂体系的制备方法；

本发明的又一目的是提供上述催化剂体系在聚合橡胶/蒙脱土纳米复合材料方面的应用，具体地是应用在丁二烯和异戊二烯单体的均聚或共聚。

为实现上述目的，本方法提供的主催化剂组成为  $\text{MMT}/\text{NdCl}_3 \cdot n\text{L}$ ，其中：

MMT 为层状硅酸盐粘土，本发明采用蒙脱土；

$\text{NdCl}_3$  为稀土化合物，本发明采用无水氯化钕；

L 为溶剂，本发明采用含氧化合物水、乙醇、异丙醇、异丁醇或四氢呋喃，含氮化合物吡啶等；

$n=1、2、3、4、5、6$

本发明的助催化剂为烷基铝化合物，如甲基铝、乙基铝、三异丁基铝、氢化二异丁基铝、辛基铝或甲基铝氧烷。

上述催化剂的制备和原位聚合方法如下：

- 1)、将三氯化钕溶解在溶剂中，配制浓度为  $1-10 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$ ；
- 2)、在搅拌条件下将上述溶液加入到蒙脱土中，每克蒙脱土中加

入溶液量为 5-20ml，加热回流 4-48 小时；

3)、过滤除去溶液，洗涤后真空干燥，制备成主催化剂 MMT/NdCl<sub>3</sub> · nL。

本发明提供的上述催化剂体系可应用于丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯共聚橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备，其具体方法为：

按照 Al:Nd 克分子比为 10-200:1 向主催化剂中加入烷基铝化合物，同时按单体:Nd 克分子比为 5-50:1 加入单体，进行催化剂陈化，陈化温度 0-50℃，时间为 5-24 小时。然后加入单体，在强烈搅拌条件下于 30-60℃ 聚合，聚合时间 5~20 小时。

本发明能保证粘土片层以纳米级分散在橡胶基体中，充分发挥粘土片层纳米增强效果，聚合工艺接近于工业化生产。

### 具体实施方式

下面给出制备催化剂的实施例（实施例 1-6）和应用实施例（实施例 7-12），但这并不是用来限定本发明的保护范围，本发明的保护范围以权利要求书所述的内容为准。

#### 实施例 1

在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中依次加入 10 克蒙脱土，200 毫升浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$  三氯化钕的乙醇溶液，在强烈搅拌条件下于 75℃ 回流 4 小时，冷却后，在反应器中抽出滤液，再用乙醇洗涤三次，真空干燥，制得催化剂 A 备用。元素分析结果为：1 克蒙脱土中三氯化钕含量为  $2.08 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

### 实施例 2

在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中依次加入 10 克蒙脱土，100 毫升浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$  三氯化钨的异丙醇溶液，在强力搅拌条件下于  $80^\circ\text{C}$  回流 10 小时，冷却后，在反应器中抽出滤液，再用乙醇洗涤三次，真空干燥，制得催化剂 B 备用。元素分析结果为：1 克蒙脱土中三氯化钨含量为  $4.29 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

### 实施例 3

在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中依次加入 10 克蒙脱土，100 毫升浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$  三氯化钨的异丁醇溶液，在强力搅拌条件下于  $82^\circ\text{C}$  回流 10 小时，冷却后，在反应器中抽出滤液，再用乙醇洗涤三次，真空干燥，制得催化剂 C 备用。元素分析结果为：1 克蒙脱土中三氯化钨含量为  $1.67 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

### 实施例 4

在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中依次加入 10 克蒙脱土，50 毫升浓度为  $10 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$  三氯化钨的四氢呋喃溶液，在强力搅拌条件下于  $78^\circ\text{C}$  回流 24 小时，冷却后，在反应器中抽出滤液，再用乙醇洗涤三次，真空干燥，制得催化剂 D 备用。元素分析结果为：1 克蒙脱土中三氯化钨含量为  $5.12 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

### 实施例 5

在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中依次加入 10 克蒙脱土，200 毫升浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$  三氯化钨的吡啶溶液，在强力搅拌条件下于  $75^\circ\text{C}$  回流 48 小时，冷却后，在反应器中抽出滤液，再用乙醇

洗涤三次，真空干燥，制得催化剂 E 备用。元素分析结果为：1 克蒙脱土中三氯化钨含量为  $2.14 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

#### 实施例 6

在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中依次加入 10 克蒙脱土，200 毫升浓度为  $6 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$  三氯化钨的水溶液，在强力搅拌条件下于  $100^\circ\text{C}$  回流 10 小时，冷却后，在反应器中抽出滤液，再用乙醇洗涤三次，真空干燥，制得催化剂 F 备用。元素分析结果为：1 克蒙脱土中三氯化钨含量为  $3.19 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

#### 实施例 7

在氮气保护下，称取 0.1 克实施例 1 得到的催化剂 A 加入到 100ml 反应瓶中。依次加入 5ml 己烷，0.14ml 乙基铝，0.11ml 浓度为 5% 的丁二烯己烷溶液，在强烈搅拌下陈化 24 小时，陈化温度  $0^\circ\text{C}$ 。然后加入 50ml 浓度为 10% 的丁二烯己烷溶液，在  $50^\circ\text{C}$  恒温条件下继续反应 10 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6 二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤，干燥恒重后得到相应的聚合物。单体的转化率为 65%，聚合物的特性粘数为  $3.2 \text{dl/g}$ ，聚丁二烯中顺式含量为 96.7%。X 射线衍射结果表明蒙脱土片层在聚合物基体中呈剥离状态。

#### 实施例 8

在氮气保护下，称取 0.1 克实施例 2 得到的催化剂 B 加入到 100ml 反应瓶中。依次加入 5ml 己烷，0.21ml 甲基铝，0.46ml 浓度为 5% 的丁二烯己烷溶液，在强烈搅拌下陈化 10 小时，陈化温度  $5^\circ\text{C}$ 。然



后加入 50ml 浓度为 10%的丁二烯己烷溶液，在 60℃恒温条件下继续反应 20 小时后，向胶液中加入含有 0.1%2,6 二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤，干燥恒重后得到相应的聚合物。单体的转化率为 83%，聚合物的特性粘数为 2.9dl/g，聚丁二烯中顺式含量为 95.3%。X 射线衍射结果表明蒙脱土片层在聚合物基体中呈剥离状态。

### 实施例 9

在氮气保护下，称取 0.15 克实施例 3 得到的催化剂 C 加入到 100ml 反应瓶中。依次加入 5ml 己烷，1.26ml 三异丁基铝，1.7ml 浓度为 5%的异戊二烯己烷溶液，在强烈搅拌下陈化 5 小时，陈化温度 10℃。然后加入 50ml 浓度为 10%的异戊二烯己烷溶液，在 50℃恒温条件下继续反应 18 小时后，向胶液中加入含有 0.1%2,6 二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤，干燥恒重后得到相应的聚合物。单体的转化率为 53%，聚合物的特性粘数为 2.2dl/g，聚异戊二烯中顺式-1,4 含量为 96.2%，-3,4 含量为 3.8%。X 射线衍射结果表明蒙脱土片层在聚合物基体中为插层和剥离状态共存。

### 实施例 10

在氮气保护下，称取 0.2 克实施例 4 得到的催化剂 D 加入到 100ml 反应瓶中。依次加入 5ml 己烷，0.18ml 氢化二异丁基铝，1.0ml 浓度为 5%的异戊二烯己烷溶液，在强烈搅拌下陈化 24 小时，陈化温度 30℃。然后加入 50ml 浓度为 10%的异戊二烯己烷溶液，在 30℃恒温条件下继续反应 15 小时后，向胶液中加入含有 0.1%2,6 二叔丁基对

甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤，干燥恒重后得到相应的聚合物。单体的转化率为 93%，聚合物的特性粘数为 3.8dl/g，聚异戊二烯中顺式-1,4 含量为 94%，-3,4 含量为 6%。X 射线衍射结果表明蒙脱土片层在聚合物基体中为插层和剥离状态共存。

#### 实施例 11

在氮气保护下，称取 0.3 克实施例 5 得到的催化剂 E 加入到 100ml 反应瓶中。依次加入 5ml 己烷，2.87ml 辛基铝，0.69ml 浓度为 5% 的丁二烯己烷溶液，在强烈搅拌下陈化 20 小时，陈化温度 50℃。然后加入 50ml 浓度为 10% 的丁二烯和异戊二烯己烷溶液，其中丁二烯和异戊二烯的重量比为 80:20，在 60℃ 恒温条件下继续反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6 二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤，干燥恒重后得到相应的聚合物。单体的转化率为 63%，聚合物的特性粘数为 2.2dl/g，X 射线衍射结果表明蒙脱土片层在聚合物基体中为插层和剥离状态共存。

#### 实施例 12

在氮气保护下，称取 0.1 克实施例 6 得到的催化剂 F 加入到 100ml 反应瓶中。依次加入 5ml 己烷，2.0ml 浓度为  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/ml 甲基铝氧烷，0.35ml 浓度为 5% 的丁二烯己烷溶液，在强烈搅拌下陈化 24 小时，陈化温度 40℃。然后加入 50ml 浓度为 10% 的丁二烯和异戊二烯己烷溶液，其中丁二烯和异戊二烯的重量比为 80:20，在 50℃ 恒温条件下继续反应 20 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6 二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤，干燥恒重后得到相应

的聚合物。单体的转化率为 82%，聚合物的特性粘数为 3.2dl/g。X 射线衍射结果表明蒙脱土片层在聚合物基体中为插层和剥离状态共存。