

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F136/06

C08F 4/70



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02158923.2

[43] 公开日 2004 年 12 月 29 日

[11] 公开号 CN 1557847A

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02158923.2

[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

共同申请人 锦州石化股份有限公司

[72] 发明人 姜连升 张学全

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法

[57] 摘要

本发明属于高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法。催化体系组成为：A. 铁元素的有机化合物；B. 三烷基铝或二烷基氢化铝；C. 含磷有机化合物。催化体系的组分，可将单组分以任何顺序或方式加入丁二烯-溶剂中引发聚合，较好的是有少量丁二烯(Bd)存在下预混合陈化方式，尤以 $A + Bd + B \rightarrow C$ 和 $A + Bd + C \rightarrow B$ 的二元陈化方式或 $A + B + C$ 和 $A + C + B$ 单加为最好。A 组分与 B 组分摩尔比在 5-100 之间；C 组分与 A 组分摩尔比 0.5-10。本发明催化体系可用于共轭双烯烃的自体聚合或有碳氢溶剂存在下的溶液聚合或悬浮聚合，溶剂选用脂烃，制得分子量及分子量分布适宜的高乙烯基含量的聚丁二烯橡胶。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,选择铁系催化剂,采用亚磷脂作为配体,其催化体系组成为:

A.铁元素的有机化合物包括二价和三价铁的羧酸盐和络合物;

B.三烷基铝或二烷基氢化铝;

C.含磷有机化合物,为亚磷酸二烷基脂或亚磷酸三烷基酯;

各组分之间配比:A组分与B组分摩尔比在5-100之间;C组分与A组分摩尔比0.5-10之间,陈化时加入丁二烯、丁二烯与A组分摩尔比在5-100之间;

可将单组分以任何顺序或方式加入丁二烯-溶剂中引发聚合;

用于溶液聚合,溶剂选用脂烃,在脂烃中以C₆-C₉脂烃作溶剂,三异丁基铝作助催化剂,聚合在10°C-150°C的温度下进行,乙烯基的质量分数达80%以上。

2.根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述二价和三价铁的羧酸盐和络合物,优选乙酰基丙酮铁、环烷酸铁、新葵酸铁或异辛酸铁。

3.根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述三烷基铝或二烷基氢化铝,优选Al(i-Bu)₃、AlEt₃、Al(i-Bu)₂H或任意两者混合。

4.根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述含磷有机化合物优选亚磷酸二烷基脂。

5. 根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述A组分与B组分摩尔比优选5-15;C组分与A组分摩尔比优选2-6。

6. 根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述单组分加入丁二烯-溶剂中引发聚合顺序优选A+B+C或A+C+B;也可以采用2组分或三组分混合陈化后再加入丁二烯-溶剂中引发聚合。

7. 根据权利要求1和7所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述单组分加入丁二烯-溶剂中引发聚合,优选为少量丁二烯存在下予混合陈化方式,尤以A+丁二烯+B预混合陈化,然后单独加入C组分或A+丁二烯+C预混合陈化,然后单独加入B组分。

8. 根据权利要求1和7所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述单组分加入丁二烯-溶剂中引发聚合,优选加料顺序为A+B+C或A+C+B单独加入。

9. 根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述脂烃溶剂优选C₆-C₇混合脂烃或己烷作溶剂。

10. 根据权利要求1所述的高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法,其中所述聚合温度优选50°C-90°C。

高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法

技术领域

本发明属于高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法。

背景技术

在 20 世纪 70~80 年代, 英国国际合成橡胶公司、日本瑞翁公司等首先用烷基锂催化剂开发生产了中乙烯基和高乙烯基聚丁二烯橡胶, 其商品名分别为 Intolene-50、80 和 Nipol BR1240、Nipol BR1245。该类胶种具有生热低、抗湿滑性好、滚动阻力低, 与天然橡胶配伍性能好等特点。日本合成橡胶公司开发研究了钴系催化剂并于 1974 年开始生产低结晶度的间同 1,2-聚丁二烯热塑弹性体。对 Mo、Ti、Cr、Fe 等元素组成的络合催化剂也曾有过较多的研究报导。中国在同期也曾开展了锂、钼及铁等催化剂合成乙烯基聚丁二烯橡胶的研究开发, 并进行了中试放大试验, 对试制品进行过应用研究, 虽然反应很好, 但至今国内仍无该类胶种生产。

采用有机锂催化剂体系生产乙烯基聚丁二烯橡胶, 一方面是该体系能有效地、大范围地控制聚合的过程结构 [微观结构、连续结构 (嵌段、无规性)], 几何结构 (线性、支链型、星型)、远程结构 (分子量)。另一方面可在同一套装置上改变添加剂和溶剂, 就可以生产多牌号、多品种产品。锂系催化剂虽然能生产不同乙烯基含量的聚丁二烯橡胶, 但需要加入极性溶剂, 如四氢呋喃、二乙二醇二甲醚、四甲基乙撑二胺等醚类、胺类及硫化物。不仅增加合成成本, 更使聚合系统净化和溶剂精制增加困难。

同时，在极性溶剂存在下，乙烯基含量与聚合温度成反比，随温度升高，乙烯基含量下降。聚合温度低不仅不利于节能，更不利于制备长链支化和加宽分子量分布。为了制得一定支化度常采用加入四氯化钛、二酯类等多功能团化合物进行偶联反应，采用脉动式分批加入催化剂方式加宽聚合物分子量分布以改善加工性能。钼催化体系虽然较易制得高 1,2-聚丁二烯，并采用脂烃作溶剂，但催化剂用量及聚合物分子量均较高，由于未能找到合适的分子量调节剂，这也许是不能工业化生产的原因。铁系催化剂以邻菲罗啉为配体时制得的主要是 1,2-/顺-1,4 等二元聚丁二烯橡胶，虽有好的物理机械性能和高的抗湿滑性，但配体太贵，又不溶于脂烃溶剂中，而且聚合温度高于 30℃时，1,2-结构含量下降，顺-1,4 增加等问题不利于工业化生产（高分子通讯（5），389(1984)。CN85 1 01897B）。

发明内容

本发明的目的是提供一种高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法。

本发明选择铁系催化剂，采用亚磷酸酯作为配体，不仅配体易溶于脂烃溶剂，市场上易购到价廉试剂，并可制得高 1,2-链节结构含量的聚丁二烯。

本发明的催化体系组成为：

A.铁元素的有机化合物，包括二价和三价铁的羧酸盐和络合物，较好的有乙酰基丙酮铁、环烷酸铁、新葵酸铁或异辛酸铁；

B.三烷基铝或二烷基氢化铝，较好的有 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 或任意两者混合；

C.含磷有机化合物，为亚磷酸二烷基酯、亚磷酸三烷基酯，较好的是亚磷酸二烷基酯。

本发明催化体系的组分,可将单组分以任何顺序或预混合陈化方式加入丁二烯-溶剂中引发聚合,但较好的顺序是 A+B+C 或 A+C+B;也可以采用 2 组分或三组分混合陈化后再加入丁二烯-溶剂中引发聚合,较好的是有少量丁二烯 (Bd) 存在下予混合陈化方式,尤以 $A+Bd+B \rightarrow C$ 和 $A+Bd+C \rightarrow B$ 的二元陈化方式或 A+B+C 和 A+C+B 单加为最好。

本发明催化体系各组分之间配比:A 组分与 B 组分摩尔比在 5-100 之间,较好是 5-20 之间,最好是 5-15 之间;C 组分与 A 组分摩尔比 0.5-10 之间,较为合适的是 2-6 之间,陈化时加入少量 Bd、Bd 与 A 组分摩尔比在 5-100 之间。

本发明催化体系可用于共轭双烯烃的本体聚合或有碳氢溶剂存在下的溶液聚合或悬浮聚合,溶剂可选用脂烃,在脂烃中以己烷作溶剂最好。聚合可在 10°C-150°C 的温度下进行,合适的温度是 40°C-90°C,可制得分子量及分子量分布适宜的高乙烯基含量的聚丁二烯橡胶。乙烯基的质量分数可达 80% 以上。高乙烯基聚丁二烯橡胶是制造轿车轮胎和飞机轮胎的优异材料。

本发明的特点是用脂烃作溶剂,三异丁基铝作助催化剂,可在现有镍系顺丁橡胶生产装置上同时生产乙烯基聚丁二烯橡胶,只需改换主催化剂和配体。

本发明另一特点是如果需要还可以通过调节催化剂组分配比以及工艺条件也可制得含有低组结晶度的间规高 1.2-聚丁二烯或高结晶间规 1.2-聚丁二烯。

实施例 8 与 9 中硫化胶采用聚丁二烯类橡胶用基本配方(质量份)为:

生胶 100、硬脂酸 2、氧化锌 4、防老剂 D 1、炭黑 (HAF) 50、促进剂 CZ 0.7、硫磺 1.5。混炼温度 50°C,硫化条件采用 150°C×30 分钟、压力 10Mpa。

细节问题可以从下面实施例明了, 实施例仅仅为了举例说明本发明、并不限制本发明。

实施例 1:

在氮气保护下, 向经过烘烤干燥处理过的单口 120ml 反应瓶中加入干燥己烷 84ml, 再加入干燥丁二烯 10g, 然后按 A+B+C 顺序加入催化剂各组份, 异辛酸铁 0.09ml (0.0124mmol), 三异丁基铝 0.19ml (0.19mmol), 亚磷酸乙酯 0.59ml (0.0295mmol), 放入 50°C 水浴中聚合 4 小时, 然后加入含有 2,6-二叔丁基-4-甲酚酒精溶液终止析出胶样, 再经抽空干燥, 称其重量, 并测试有关数据列于表 1。

实施例 2:

除催化剂组份加入顺序为 A+C+B 外, 其余同实施例 1, 实验结果列于表 1。

实施例 3:

在经干燥处理的单口 10ml 安培瓶中按 A+Bd+B 顺序加入异辛酸铁 0.35ml (0.0483mmol), 丁二烯-己烷溶液 0.59ml 含丁二烯 1.09mmol, 三异丁基铝 0.76ml (0.76mmol), 混合后再加入亚磷酸二乙酯 0.59ml (0.0295mmol), 放入 50°C 水浴中聚合, 其余同实施例 1, 实验结果列于表 1。

实施例 4:

除催化剂采取 A+Bd+C 的顺序陈化, 亚磷酸二乙酯加入

2.36ml(0.118mmol)，陈化催化剂取 0.83ml，三异丁基铝 0.19ml(0.19mmol)，其余同实施例子 3。实验结果列于表 1 中。

表 1. 铁系催化剂的活性及聚合物结构

实施例	转化率 (%)	$[\eta]$ (dL/g)	凝胶 (%)	1.2-链节 (%)	反-1.4 链节 (%)	Tg (°C)
1	95	6.54	1.4	88.4	11.6	—
2	98	—	—	86.4	13.6	-38
3	95	8.0	5.0	83.8	16.2	—
4	99	—	—	—	—	-23

实施例 5:

在氮气保护下向干燥处理过的单口 120ml 反应瓶中首先加入干燥己烷 84ml，再加入干燥丁二烯 10g，然后按 A+C+B 的顺序加入异辛酸铁 0.1ml(0.015mmol)，亚磷酸二乙酯 1.2ml(0.06mmol)，三乙基 0.56ml(0.224mmol)，混合后放入 50°C 水浴中聚合 4 小时。加入含有 2.6-二叔丁基-4-甲酚酒精溶液析出胶样，经抽空干燥，得干胶 7.5g，特性粘数 $[\eta]=3.85\text{dL/g}$ ，红外光谱分析结构 1.2-链节结构含量 90.8%，反-1.4 链节结构含量 9.2%。

实施例 6:

在氮气保护下，向经过干燥处理过的单口 120ml 反应瓶中，首先加入干燥的己烷 84ml，再加入干燥丁二烯 10g，然后按 A+C+B 的顺序加入异辛酸铁 0.1ml(0.015mmol)，亚磷酸二甲酯 1.18ml(0.059mmol)，三异丁基铝 0.22ml(0.22mmol)，摇混后放入 50°C 水浴中聚合 4 小时，加入含有 2.6.4 防老剂酒精溶液析出胶样，经抽空干燥得干胶 9.5g，特性粘数 $[\eta]=4.32\text{dL/g}$ ，红外光谱分析：1.2-链节结构含量为 85.1%，反-1.4 链

节结构含量为 14.9%。

实施例 7:

除用亚磷酸二丁酯 1.18ml (0.059mmol) 代替亚磷酸二甲酯外, 其余均同实施例 6。干胶 5.5g, 红外光谱分析: 1.2-链节结构含量 87.6%, 反-1.4 链节结构含量 12.4%。

实施例 8:

装有机械搅拌的 5 立升不锈钢反应釜, 经干燥处理后加入 2600ml C₆-C₇ 混合脂烃, 再加入 500ml (约 310g) 丁二烯, 升温到 50℃ 后, 在搅拌下加入异辛酸铁 1.3ml (0.572mmol), 亚磷二乙酯 76.5ml (5.74mmol), 10 分钟后加入三异丁基铝 27.3ml (8.6mmol), 反应 4 小时后, 将胶液放入含有 2.6.4 防老剂的乙醇溶液中析出胶样, 放于空气中干燥, 再经抽空干燥处理得干胶 261g, 特性粘数 $[\eta]=5.71\text{dL/g}$, 门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})=77.5$ 。红外光谱仪分析: 1.2-链节含量为 83.2%, 反-1.4 链节含量为 16.8%。胶样吃药行为良好, 无脱辊现象, 出片基本光滑平整。硫化胶的拉伸强度 16.7MPa, 伸长率 360%, 邵尔硬度 70。

实施例 9:

同实施例 8 的反应釜, 加入同样的 C₆-C₇ 混合脂烃和丁二烯, 催化剂采用 A+Bd+B 两元陈化而 C 组分单加方式, 取异辛酸铁 1.3ml (0.572mmol), 丁油溶液 5.74ml, 三异丁基铝 18.2ml (5.73mmol), 三者混合后放于室温陈化 10-15 分钟后, 在搅拌下加入反应釜内, 再取亚磷酸二乙酯 30.6ml (2.3mmol) 加入釜内, 在 50℃ 下聚合 4 小时, 最高温升到 60℃, 胶液放入含有 2.6.4 防老剂的酒精溶液中析出胶样, 得干胶 300g。门尼粘

度 $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})=79$ ，在混炼时添加 20 份操作油，改善了混炼胶的可塑性，硫化胶的拉伸强度 16.2MPa, 300%定伸应力 11.5MPa, 伸长率 407%，撕裂强度 44.5KN/m, 永久变形 22.0, 邵尔硬度 68, 弹性 10.6%。

实施例 10:

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的单口 120ml 反应瓶中加入干燥己烷 84ml，再加入干燥丁二烯 10g，然后加入异辛酸铁 0.1ml (0.015mmol)，亚磷酸二乙酯 0.3ml (0.015mmol)，过 5 分钟后再加入三异丁基铝 0.22ml (0.22mmol)，放入 50℃水浴中聚合 4 小时，加入含有 2.6.4 防老剂的乙醇溶液得到粉状的间同 1.2-聚丁二烯 9.8g。由 DSC 测得熔融温度 176.9℃，由高温 G.P.C 测得 $M_n=51 \times 10^4$, $M_w=125 \times 10^4$, $M_v=109 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.4$ 。

实施例 11:

装有机械搅拌的 5 立升不锈钢反应釜，经干燥处理后加入 2600ml C_6-C_7 混合脂烃，再加入 500ml (约 310g) 丁二烯，升温到 50℃后在搅拌下加入异辛酸铁 1.3ml (0.572mmol)，亚磷酸二乙酯 15.3ml (1.01mmol)，10 分钟再加入三异丁基铝 33ml (10.4mmol)，聚合 4 小时，聚合升温到 90℃。聚合液放入含有 2.6.4 防老剂的乙醇溶液中析出粉状聚合物，干燥后称重 265g。由红外光谱仪分析：1.2-链节结构含量 88.3%，反-1.4 链节结构含量 11.7%，由高温 G.P.C 测得 $M_n=52.9 \times 10^4$, $M_w=128.2 \times 10^4$, $M_v=113.3 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.4$ ，DSC 测得熔融温度 175.9℃。