

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051583.5

[43] 公开日 2009年5月20日

[11] 公开号 CN 101434671A

[22] 申请日 2008.12.15

[21] 申请号 200810051583.5

[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 5625 号

[72] 发明人 毕吉福 张学全 姜连升 蔡洪光
王 蓓 柳希春

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

热稳定无规 1, 2 - 聚丁二烯橡胶的制造方法

[57] 摘要

本发明提供了热稳定无规 1, 2 - 聚丁二烯橡胶的制造方法。该制造方法使用具有防老作用的化合物作为催化剂的组分。该制造方法使用的催化剂是由过渡金属铁元素的有机化合物、有机铝化合物、亚磷酸氢二烷基酯类化合物和 2, 6 - 二烃基 - 4 - (二烃基氨基) 苯酚构成的铁系催化剂体系; 该制造方法可以避免无规 1, 2 - 聚丁二烯橡胶在聚合和生产过程中发生热交联, 并且使防老剂均匀的分散在无规 1, 2 - 聚丁二烯橡胶中。使用该方法制备的无规 1, 2 - 聚丁二烯橡胶无凝胶具有优良的热稳定性。制造的热稳定无规 1, 2 - 聚丁二烯橡胶的 1, 2 - 结构含量大于 70%。

1. 热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶的制造方法,其特征是步骤和条件如下:

加料顺序依次为: 1,3-丁二烯/溶剂油聚合溶液、过渡金属铁元素的有机化合物、亚磷酸氢二烷基酯类化合物、有机铝化合物和 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基)苯酚,或者依次为: 1,3-丁二烯/溶剂油聚合溶液、2,6-二羟基-4-(二羟基氨基)苯酚、过渡金属铁元素的有机化合物、亚磷酸氢二烷基酯类化合物和有机铝化合物;

1) 铁系催化体系催化剂是由过渡金属铁元素的有机化合物、有机铝化合物、亚磷酸氢二烷基酯类化合物和 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基)苯酚的个组分构成;

2) 铁系催化体系各催化剂组分配比如下: 过渡金属铁元素的有机化合物与 1,3-丁二烯单体的摩尔比为 1.0×10^{-5} 到 1.0×10^{-3} ; 有机铝化合物与过渡金属铁元素的有机化合物的摩尔比为 1.0 到 12; 亚磷酸氢二烷基酯类化合物与过渡金属铁元素的有机化合物的摩尔比为 0.1 到 10; 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基)苯酚与 1,3-丁二烯的摩尔比为 0.0001 到 0.01;

所述的过渡金属铁元素的有机化合物是: 异辛酸铁、异辛酸亚铁、环烷酸铁、环烷酸亚铁、新癸酸铁、新癸酸亚铁、乙酰基丙酮铁、乙酰基丙酮亚铁或它们的混合物;

所述的铁系催化体系组分有机铝化合物是: 三乙基铝、三辛基铝、三异丁基铝或它们的混合物;

所述的铁系催化体系组分亚磷酸氢二烷基酯类化合物是: 亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二异辛酯、亚磷酸二新戊酯、亚磷酸环丙酯或它们的混合物;

所述的铁系催化体系组分 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基)苯酚是: 2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基)苯酚;

所述的溶剂油是：丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷或它们的混合物；

其聚合条件为：1,3-丁二烯的浓度范围为每 100 毫升 1,3-丁二烯/溶剂油聚合溶液中含有 1,3-丁二烯 1 克到 62 克，聚合温度在 -20°C 到 100°C 范围内，聚合时间控制在 1 小时到 12 小时范围内，得到热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶。

热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶的制造方法

技术领域

本发明属于热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶的制造方法。

背景技术

无规 1,2-聚丁二烯橡胶是一种高乙烯基的丁二烯聚合物。无规 1,2-聚丁二烯的侧乙烯基随机的排布在聚合物分子主链的两侧，其排布是没有规律性的，无规 1,2-聚丁二烯橡胶具有生热低、抗湿滑性好、滚动阻力低以及与天然橡胶配伍性能好等优点。

在 20 世纪 70~80 年代，英国国际合成橡胶公司、日本瑞翁公司等使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。有机锂催化剂体系能有效地、大范围地控制聚合物的结构；能在同一套装置上改变添加剂和溶剂，生产多牌号、多品种产品。但是，在加入极性试剂来生产不同乙烯基含量的聚丁二烯橡胶时，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，乙烯基含量随聚合温度升高而下降。低温聚合不仅不利于节能，更不利于制备长链支化和宽分子量分布乙烯基聚丁二烯。

钼催化体系可以在脂烃溶剂中制得高 1,2-聚丁二烯橡胶，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，还未能工业化生产。

铁系催化剂以邻菲罗啉为配体时制得是 1,2-/顺-1,4 等二元聚丁二烯橡胶（高分子通讯（5），389（1984）。CN85 1 101897B）。但是，邻菲罗啉配体太贵，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。

铁系催化剂以亚磷酸二烷基酯类化合物为配体的三元催化体系，可以制得高乙烯基聚丁二烯产品，并且通过调节催化剂配方可以制备无规 1,2-聚丁二烯橡胶，其 1,2-含量可达 80%以上（CN1557847）。由于高乙烯基聚丁二烯

的分子主链上含有大量的侧乙烯基和叔碳活泼氢，它们在光、热或催化剂作用下极易反应，导致在聚合过程中容易支化和交联，生成凝胶。另外，在聚合结束后，由于胶液粘度大，而添加的终止剂和防老剂一般都是极性试剂，导致防老剂很难均匀的分散在无规 1,2-聚丁二烯橡胶中，在凝聚和挤压干燥等后处理过程中也易于生成凝胶。

发明内容

为了解决现有技术存在的问题，本发明提供了热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶的制造方法。

本发明提供的热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶的制造方法的步骤和条件如下：

加料顺序依次为：1,3-丁二烯/溶剂油聚合溶液、过渡金属铁元素的有机化合物、亚磷酸氢二烷基酯类化合物、有机铝化合物和 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基甲基)苯酚；或者，依次为：1,3-丁二烯/溶剂油聚合溶液、2,6-二羟基-4-(二羟基氨基甲基)苯酚、过渡金属铁元素的有机化合物、亚磷酸氢二烷基酯类化合物和有机铝化合物；

本发明提供的铁系催化体系各催化剂组分组成与配比如下：

1) 铁系催化体系各催化剂是由过渡金属铁元素的有机化合物（缩写为：Fe）、有机铝化合物（缩写为：Al）、亚磷酸氢二烷基酯类化合物（缩写为：P）以及 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基甲基)苯酚（缩写为：N）四个组分构成；

2) 铁系催化体系各催化剂组分配比如下：Fe 与 Bd 的摩尔比为 1.0×10^{-5} 到 1.0×10^{-3} ；Al 与 Fe 的摩尔比为 1.0 到 12；P 与 Fe 的摩尔比为 0.1 到 10；N 与 Bd 的摩尔比为 0.0001 到 0.01；所述的 Bd 代表 1,3-丁二烯；

所述的过渡金属铁元素的有机化合物是：异辛酸铁、异辛酸亚铁、环烷酸铁、环烷酸亚铁、新癸酸铁、新癸酸亚铁、乙酰基丙酮铁、乙酰基丙酮亚铁或它们的混合物；

所述的铁系催化体系组分有机铝化合物是：三乙基铝、三辛基铝、三异

丁基铝或它们的混合物；

所述的铁系催化体系组分亚磷酸氢二烷基酯类化合物是：亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二异辛酯、亚磷酸二新戊酯、亚磷酸环丙酯或它们的混合物；

所述的铁系催化体系组分 2,6-二烷基-4-(二烷基氨基)苯酚是：2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基)苯酚；

所述的溶剂油是：丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷或它们的混合物；

其聚合条件为：1,3-丁二烯的浓度范围为每 100 毫升 1,3-丁二烯/溶剂油聚合溶液中含有 1,3-丁二烯 1 克到 62 克，聚合温度在-20℃到 100℃范围内，聚合时间控制在 1 小时到 12 小时范围内，得到热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶。

有益效果：本发明提供的制造方法，制造的热稳定无规 1,2-聚丁二烯橡胶的 1,2-结构含量大于 70%，无凝胶。

本发明在聚合的催化体系中引入 2,6-二烷基-4-(二烷基氨基)苯酚作为催化剂的一个组分。2,6-二烷基-4-(二烷基氨基)苯酚本身是乙烯基聚丁二烯的一种非常有效的热稳定剂和防老剂。传统观点认为防老剂是配位催化剂的一种阻聚剂，对催化剂有毒害作用，因而都是在聚合结束的阶段添加防老剂；我们在研究中发现：在聚合反应的初期或者聚合开始之前就加入 2,6-二烷基-4-(二烷基氨基)苯酚，使它作为一个催化剂组分，它不但没有对催化剂造成破坏，还对催化体系进行改性，能调节聚合反应速度，并且在聚合过程中防止聚合物的热交联，在所制造的聚合物中保留了它的抗氧化防老作用，同时可以在宽的催化剂调节范围内制得热稳定性优良的无规 1,2-聚丁二烯橡胶。

采用本发明的制造方法，聚合反应可以在宽的温度范围内进行，在高温聚合过程中聚合物也不会因为温度高而生成凝胶。在聚合过程中，2,6-二烷基-4-(二烷基氨基)苯酚随催化剂一同引入到聚合物中，它在聚合物中是

分子级的均匀分布,所以它可以更有效的防止无规 1,2-聚丁二烯橡胶在聚合过程的热交联,避免生成凝胶;同时在后处理过程中确保无规 1,2-聚丁二烯橡胶的热稳定性。

本发明的目的之一在于提供一种不需要在聚合结束后添加防老剂的制造技术。在不加防老剂的情况下,采用本发明制造的热稳定性优良的无规 1,2-聚丁二烯橡胶中 2,6-二羟基-4-(二羟基氨基甲基)苯酚与聚合物的重量比可以达到 4.5%,无规 1,2-聚丁二烯橡胶具有很好的热稳定性。

本发明中,比较例 1 所制备的胶样凝胶含量高,达到 5%,说明聚合物在聚合过程中热稳定性较差,发生了热交联,导致凝胶的产生;实施例 1 制备的胶样没有凝胶。通过实施例 1 与比较例 1 所制备的胶样比较,证明本发明提供的制造方法制备的高乙烯基含量无规 1,2-聚丁二烯橡胶,在聚合过程中热稳定性好,不会因为发生交联而导致凝胶化。

具体实施方式

比较例 1

在氮气保护下,向经过烘烤干燥处理过的 120ml 单口反应瓶中加入干燥己烷 84ml,再加入干燥 1,3-丁二烯 10g,然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分:异辛酸铁 0.0124mmol,亚磷酸二乙酯 0.0295mmol,三异丁基铝 0.112mmol,放入 50℃水浴中聚合 4 小时,然后加入含有 0.5g 防老剂 2,6-二叔丁基-4-甲酚的酒精溶液 5ml,终止析出胶样,胶样经抽真空干燥,称其重量为 9.5g,收率为 95%;采用乌氏粘度计法测得胶样特性粘数为 8.0dL/g,聚合物的凝胶含量为 5.0%;聚合物 1,2-结构含量为 83.8%,反-1,4 结构含量为 16.2%;经 DSC 分析,玻璃化转变温度为-30.6℃,无熔融峰出现。

实施例 1

在氮气保护下,向经过烘烤干燥处理过的 120ml 单口反应瓶中加入干燥己烷 84ml,再加入干燥 1,3-丁二烯 10g,然后按下列顺序依次加入铁系催化

剂各组分：异辛酸铁 0.0124mmol，亚磷酸二乙酯 0.0295mmol，三异丁基铝 0.112mmol，2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚 0.124mmol，放入 50℃水浴中聚合 4 小时，然后加入 5ml 酒精，终止析出胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 9.6g，收率为 96%；采用乌氏粘度计法测得胶样特性粘数为 5.6dL/g，凝胶含量为 0；聚合物 1,2-结构含量为 88.4%，反-1,4 结构含量为 11.6%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为-20.1℃，无熔融峰出现。

实施例 2

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的 120ml 单口反应瓶中加入干燥 10ml 丁烷和 74ml 庚烷混合物，再加入干燥 1,3-丁二烯 10g，然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分：2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚 0.124mmol，乙酰基丙酮亚铁 0.0124mmol，亚磷酸二丁酯 0.0295mmol，三乙基铝 0.112mmol，放入 80℃水浴中聚合 3 小时，然后加入 5ml 酒精，终止析出胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 9.8g，收率为 98%；采用乌氏粘度计法测得胶样特性粘数为 4.4dL/g，凝胶含量为 0；聚合物 1,2-结构含量为 78.3%，反-1,4 结构含量为 21.7%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为-38.2℃，无熔融峰出现。

实施例 3

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的 120ml 单口反应瓶中加入干燥 已烷 84ml，再加入干燥 1,3-丁二烯 10g，然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分：2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚 0.124mmol，乙酰基丙酮铁 0.0124mmol，亚磷酸二异辛酯 0.0295mmol，三异丁基铝 0.112mmol，放入 60℃水浴中聚合 4 小时，然后加入 5ml 酒精，终止析出胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 9.7g，收率为 97%；聚合物 1,2-结构含量为 88.6%，反-1,4

结构含量为 11.4%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为 -19.5°C ，无熔融峰出现。

实施例 4~8

除铁系催化剂各组分用量及聚合时间见表 1 外，其余全同实施例 3。

表 1

实施例	4	5	6	7	8
乙酰基丙酮铁 (mmol)	0.002	0.008	0.028	0.093	0.185
Fe/Bd (摩尔比) $\times 10^4$	0.1	0.4	1.5	5.0	10.0
亚磷酸二异辛酯 (mmol)	0.005	0.019	0.069	0.231	0.463
三异丁基铝 (mmol)	0.017	0.067	0.250	0.833	1.665
2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基)苯酚 (mmol)	0.019	0.074	0.278	0.925	1.850
N/Fe (摩尔比)	10	10	10	10	10
N/Bd (摩尔比) $\times 10^3$	0.1	0.4	1.5	5.0	10
N/Bd (%重量比)	0.05	0.19	0.73	2.43	4.87
聚合时间 (h)	12.0	5.0	3.0	3.0	2.0
收率 (%)	73	88	100	100	100
玻璃化转变温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-18.9	-18.7	-23.1	-28.4	-26.5

实施例 9

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的 500ml 单口耐压反应瓶中加入干燥辛烷 394ml，再加入干燥 1,3-丁二烯 4g，然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分：新癸酸铁 0.008mmol，亚磷酸环丙酯 0.080mmol，三辛基铝 0.096mmol，2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基)苯酚 0.050mmol，放入 100°C 沸水浴中聚合 1 小时，然后加入 5ml 酒精终止聚合，聚合液浓缩后，得到胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 3.5g，收率为 88%；聚合物 1,2-结构含量为 83.3%，反-1,4 结构含量为 16.7%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为 -29.4°C ，无熔融峰出现；无凝胶。

实施例 10

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的 50ml 单口耐压反应瓶中加入干燥 1,3-丁二烯 10g，然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分：0.11mmol 环烷酸亚铁，0.011mmol 亚磷酸二新戊酯，0.06mmol 三辛基铝和 0.05mmol 三乙基铝的混合物，0.124mmol 2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚，放入-20℃氯化钙冰水浴中聚合 12 小时，然后加入 5ml 酒精，终止析出胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 8.1g，收率为 81%；聚合物 1,2-结构含量为 73.6%，反-1,4 结构含量为 26.4%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为-39.2℃。

实施例 11

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的 120ml 单口耐压反应瓶中加入干燥己烷 84ml，再加入干燥 1,3-丁二烯 10g，然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分：异辛酸铁 0.0185mmol，亚磷酸二甲酯 0.0463mmol，三异丁基铝 0.148mmol，2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚 0.185mmol，放入 50℃水浴中聚合 4 小时，然后加入 5ml 酒精，终止析出胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 9.5g，收率为 95%；采用乌氏粘度计法测得胶样特性粘数为 4.3dL/g；聚合物 1,2-结构含量为 83.1%，反-1,4 结构含量为 16.9%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为-26.7℃，无熔融峰出现；无凝胶。

实施例 12~16

除亚磷酸二甲酯用量见表 2 外，其余全同实施例 11。

表 2

实施例	12	13	14	15	16
亚磷酸二甲酯 (mmol)	0.0185	0.037	0.074	0.111	0.148
P/Fe (摩尔比)	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
N/Bd (%重量比)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
收率 (%)	92	95	96	93	90
玻璃化转变温度 (℃)	-19.3	-27.5	-29.7	-32.6	-36.1

实施例 17

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的 120ml 单口耐压反应瓶中加入干燥 30ml 戊烷、30ml 己烷和 24ml 庚烷的混合物，再加入干燥 1,3-丁二烯 10g，然后按下列顺序依次加入铁系催化剂各组分：0.185mmol 2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚，0.011mmol 异辛酸铁和 0.007mmol 乙酰基丙酮铁的混合物，0.018mmol 亚磷酸二甲酯和 0.028mmol 亚磷酸二乙酯的混合物，0.070mmol 三异丁基铝和 0.070mmol 三乙基铝的混合物，放入 50℃水浴中聚合 4 小时，然后加入 5ml 酒精，终止析出胶样，胶样经抽真空干燥，称其重量为 9.4g，收率为 95%；采用乌氏粘度计法测得胶样特性粘数为 4.6dL/g；聚合物 1,2-结构含量为 84.3%，反-1,4 结构含量为 15.7%；经 DSC 分析，玻璃化转变温度为-25.5℃，无熔融峰出现。