

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910067340.5

[51] Int. Cl.
C08F 136/08 (2006.01)
C08F 2/02 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月23日

[11] 公开号 CN 101608003A

[22] 申请日 2009.7.27

[21] 申请号 200910067340.5

[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

共同申请人 山东玉皇化工有限公司

[72] 发明人 蔡洪光 张旭 张学全 姜连升

毕吉福 代全权 张春雨 那丽华

范长亮 贾翔宇

[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 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法

[57] 摘要

本发明属于本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法。 催化剂由二元组分组成：稀土有机磺酸化合物为主催化剂，烷基铝为助催化剂；助催化剂烷基铝与主催化剂稀土有机磺酸化合物的摩尔比为 20 ~ 60 : 1。 催化剂配制过程中不需添加第三组分；提高了生产效率，减少了由溶剂回收处理带来的生产成本；另外，聚合过程温和、平稳，不需添加撤热装置；经聚合可得到单体转化率 > 90%、顺 - 1, 4 结构含量 > 89%，重均分子量为 5000 ~ 20000、分子量分布指数 3 ~ 6 的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶。

1、用本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法的步骤和条件如下：

1) 催化剂的组成

催化剂由二元组分组成：稀土有机磺酸化合物为主催化剂，烷基铝为助催化剂；助催化剂烷基铝与主催化剂稀土有机磺酸化合物的摩尔比为 20~60: 1；所述的稀土有机磺酸化合物为十二烷基苯磺酸钕或十六烷基苯磺酸钕；烷基铝为三异丁基铝、二乙基氢化铝或二异丁基氢化铝；

2) 催化剂的制备

在氮气保护下，向干燥、无水无氧的催化剂反应器中，按照配比依次加入主催化剂和助催化剂，在温度为-20℃~70℃条件下，陈化0.5~24小时，得到均相稀土催化剂；

3) 中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的制备

氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入异戊二烯单体，而后加入催化剂，催化剂中稀土的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$: 1，于 20℃~60℃ 温度下反应 20~48 小时；反应结束后，用含重量比为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，再经洗涤挤压后，40℃ 温度下真空干燥 24 小时，得到液体聚异戊二烯橡胶。

本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法

技术领域

本发明属于本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法。

背景技术

通常情况下液体橡胶是指相对分子质量为10000 以下的粘稠状可流动液体。它的主要优点是：易于操作；可用浇铸法、注射法加工成型，设备简单，施工方便；可以生产从胶鞋、工业制品到轮胎等的各种橡胶产品；是橡胶工业最良好的加工助剂，如增塑剂、硫化助剂、改性剂等，亦为塑料工业的增韧剂，电子工业的灌封剂、涂层剂和沥青的改性剂。另外，液体橡胶还广泛用于制作各种涂料，如低温涂料、防腐涂料、电绝缘涂料、水溶性涂料和电泳涂料等，具有坚韧、抗冲击等优点。

液体橡胶的制备主要包括自由基聚合法、离子聚合法及配位聚合方法等。自由基聚合技术可得到低分子量的聚异戊二烯，但顺1,4-结构含量非常低。锂系催化剂属于阴离子活性聚合催化剂体系，可以制备各种分子量的聚异戊二烯，而且分子量分布窄，但锂系催化剂制备的聚异戊二烯的顺-1,4结构含量偏低。专利RU2070891-C1中报导了一种聚异戊二烯的制备方法，催化体系由三丁基锂，异丁基铝酸钾和氢糠基钠组成，产物主要为3，4结构，含量为62%~94%。传统的

Ziegler-Natta型催化剂也可以制备低分子量的聚异戊二烯，但所得的产物分子量分布很宽，且聚合过程中极易产生凝胶[JP 3831/1977]。配位聚合方法制备液体橡胶的催化体系主要为稀土体系，配体包括羧酸、磷酸及卤化物等，专利WO9954335-A中报导了一种利用羧酸稀土体系制备低分子量聚异戊二烯和聚丁二烯的方法，产物分子量在290000，该方法为传统的三元催化体系，在催化剂陈化过程中需添加第三组分即氯源，增加了制备工序，同时提高了催化剂制备成本。WO9937694-A; EP1049727-A中报导了一种利用氯化稀土体系气相法制备异戊二烯和聚丁二烯的方法，该方法需在催化剂配制过程中添加给电子试剂，如乙醇及磷酸三丁酯等，增加了制备工序和成本。同时，该方法为气相聚合，生产效率低。专利US2008182954-A1、JP2008163338-A中报导了一种利用稀土体系制备液体异戊二烯和聚丁二烯的方法，但该方法在催化剂配制过程中需用甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂，且需用甲苯作为溶剂，不但催化剂制备成本提高，而且溶剂污染环境、不易回收。

发明内容

为了解已有技术的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的制备方法存在的问题，本发明提供了一种本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法。

本发明提供的一种本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法的步骤和条件如下：

1) 催化剂的组成

催化剂由二元组分组成：稀土有机磺酸化合物为主催化剂，烷基铝为助催化剂；助催化剂烷基铝与主催化剂稀土有机磺酸化合物的摩尔比为 20~60:1；所述的稀土有机磺酸化合物为十二烷基苯磺酸钆或十六烷基苯磺酸钆；烷基铝为三异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、二乙基氢化铝 AlEt_2H 或二异丁基氢化铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ；

2) 催化剂的制备

在氮气保护下，向干燥、无水无氧的催化剂反应器中，按照配比依次加入主催化剂和助催化剂，在温度为 $-20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 条件下，陈化 0.5~24 小时，得到均相稀土催化剂；

3) 中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的制备

在氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入异戊二烯单体，而后加入催化剂，催化剂中稀土的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}:1$ ，于 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 温度下反应 20~48 小时；反应结束后，用含重量比为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，再经洗涤挤压后， 40°C 温度下真空干燥 24 小时，得到液体聚异戊二烯橡胶。该液体聚异戊二烯橡胶的单体转化率 $>90\%$ 、顺-1,4 结构含量 $>89\%$ ，重均分子量为 5000~20000、分子量分布指数 3~6 的中低分子量。

聚合物的微观结构测定采用二硫化碳涂膜法，在 Bruker 公司 Vertex-70 FTIR 型红外光谱仪上测得。按文献（沈之荃等，中国科学，1981，(11): 1340-1349）方法，由 836 、 890 cm^{-1} 处的吸收谱带强度 A_{836} 、 A_{890} 计算聚异戊二烯的顺-1,4-和 3,4-结构单元摩尔分数：

$$\text{顺-1,4 结构单元含量 (\%)} = 100 \times (145 \times A_{836} - 1.95 \times A_{890}) / B$$

$$\text{3,4-结构单元含量 (\%)} = 100 \times (19.9 \times A_{890} - 1.79 \times A_{836}) / B$$

$$B = (145 \times A_{836} - 1.95 \times A_{890}) + (19.9 \times A_{890} - 1.79 \times A_{836})$$

聚合物的分子量分布采用 WATERS 公司凝胶渗透色谱仪 (515 型 HPLC 泵和 2414 型折射率检测器) 测定, 四根色谱柱 (HMW7, HMW6E×2, HMW2), 流动相为四氢呋喃, 测试温度为 30 °C, 流速为 1.0 mL/min, 溶液的浓度为 0.2 ~ 0.3 mg/10 mL, 利用 0.45 μm 的过滤器过滤后进样。以苯乙烯为内标计算聚合物的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w), 并由重均分子量和数均分子量之比 (M_w/M_n) 表征聚合物的分子量分布指数。

有益效果: 本发明提供的一种本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的方法的催化剂为一种稀土二元催化体系, 有机磺酸化合物为主催化剂, 烷基铝为助催化剂, 催化剂配制过程中不需添加第三组分; 提高了生产效率, 减少了由溶剂回收处理带来的生产成本; 另外, 聚合过程温和、平稳, 不需添加撤热装置; 经聚合可得到单体转化率 > 90%、顺-1,4 结构含量 > 89%, 重均分子量为 5000~20000、分子量分布指数 3~6 的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶。

具体实施方式

实施例 1 在氮气保护下, 向干燥的催化剂反应器中, 按照摩尔配比为 1:60 的比例, 分别加入 0.25mmol 十二烷基苯磺酸钕和 15mmol 三异丁基铝 $Al(i-Bu)_3$, 再补加 1.14ml 己烷溶液, 于 70°C 温度条件下, 陈化 0.5 小时, 得到均相催化剂。

采用异戊二烯本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的条件如下：在氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入 13.6g 异戊二烯单体，而后加入 0.55ml 上述十二烷基苯磺酸钼催化剂，催化剂十二烷基苯磺酸钼的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 2.0×10^{-6} ，于 20 °C 温度下聚合 25 小时；反应结束后，用含 1%（重量比）的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，再经洗涤挤压后，40°C 温度下真空干燥 24 小时，得到中低分子量液体聚异戊二烯橡胶。

称重计算单体转化率，利用 Bruker 公司 Vertex-70 FTIR 型红外光谱仪测定聚异戊二烯的微观结构，利用凝胶渗透色谱仪测定液体橡胶的分子量及分子量分布。得到顺-1,4 结构含量为 89.1%，3,4 结构含量为 10.9%；，单体转化率为 92 %（12.51g 聚异戊二烯橡胶）的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶，其中，重均分子量为 5000,分子量分布指数为 5.7。

比较例 1 其他条件同实施例 1，只是稀土有机磺酸化合物由十二烷基苯磺酸钼改换为十二烷基磺酸钼，经本体聚合只得到单体转化率为 23.5 %的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶，其中，顺-1,4 结构含量为 88.5%，3,4 结构含量为 11.5%，重均分子量为 8200,分子量分布指数为 5.5。

实施例 2 在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中，按照摩尔配比为 1:30 的比例，分别加入 0.25mmol 十二烷基苯磺酸钼和 7.5mmol 二乙基氢化铝 AlEt_2H ，再补加 4.12ml 己烷溶液，于 50°C 温度条件下，陈化 5 小时，得到均相催化剂。

采用异戊二烯本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的条件如下：在氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入 13.6g 异戊二烯单体，而后加入 0.27ml 上述十二烷基苯磺酸钕催化剂，催化剂十二烷基苯磺酸钕的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 1.0×10^{-6} ，于 60 °C 温度下聚合 20 小时；反应结束后，用含 1%（重量比）的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，再经洗涤挤压后，40°C 温度下真空干燥 24 小时，得到中低分子量液体聚异戊二烯橡胶。

称重计算单体转化率，利用 Bruker 公司 Vertex-70 FTIR 型红外光谱仪测定聚异戊二烯的微观结构，利用凝胶渗透色谱仪测定液体橡胶的分子量及分子量分布。得到顺-1,4 结构含量为 90.0%，3,4 结构含量为 10.0%；，单体转化率为 95 %（12.92g 聚异戊二烯橡胶）的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶，其中，重均分子量为 15000,分子量分布指数为 4.8。

比较例 2 其他条件同实施例 2，只是稀土有机磺酸化合物由十二烷基苯磺酸钕改换为十二烷基磺酸钕，经本体聚合只得到单体转化率为 17.7 %的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶，其中，顺-1,4 结构含量为 89.2%，3,4 结构含量为 10.8%，重均分子量为 45000,分子量分布指数为 4.6。

实施例 3 在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中，按照摩尔配比为 1: 30 的比例，分别加入 0.25mmol 的十二烷基苯磺酸钕化合物和 7.5mmol 三异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ，再补加 3.07ml 己烷溶液，于 -20 °C 温度条件下，陈化 4 小时，得到均相催化剂。

采用异戊二烯本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的条件如下：在氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入 13.6g 异戊二烯单体，而后加入 0.14ml 上述十二烷基苯磺酸钼催化剂，催化剂十二烷基苯磺酸钼的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 0.5×10^{-6} ，于 50 °C 温度下聚合 24 小时；反应结束后，用含 1%（重量比）的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，再经洗涤挤压后，40°C 温度下真空干燥 24 小时，得到中低分子量液体聚异戊二烯橡胶。

称重计算单体转化率，利用 Bruker 公司 Vertex-70 FTIR 型红外光谱仪测定聚异戊二烯的微观结构，利用凝胶渗透色谱仪测定液体橡胶的分子量及分子量分布。得到顺-1,4 结构含量为 89.5%，3,4 结构含量为 10.5%；，单体转化率为 96.6 %（13.13g 聚异戊二烯橡胶）的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶，其中，重均分子量为 10000,分子量分布指数为 3.8。

实施例 4 在氮气保护下，向干燥的催化剂反应器中，按照摩尔配比为 1:20 的比例，分别加入 0.25mmol 十六烷基苯磺酸钼和 5mmol 二异丁基氢化铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ，再补加 4.11ml 己烷溶液，于 -20°C 温度条件下，陈化 24 小时，得到均相催化剂。

采用异戊二烯本体聚合制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的条件如下：在氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入 6.8g 异戊二烯单体，而后加入 0.07ml 上述十二烷基苯磺酸钼催化剂，催化剂十六烷基苯磺酸钼的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 0.5×10^{-6} ，于 50 °C 温度下聚合 48 小时；反应结束后，用含 1%（重量比）的 2,6-

二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，再经洗涤挤压后，40°C 温度下真空干燥 24 小时，得到中低分子量液体聚异戊二烯橡胶。

称重计算单体转化率，利用 Bruker 公司 Vertex-70 FTIR 型红外光谱仪测定聚异戊二烯的微观结构，利用凝胶渗透色谱仪测定液体橡胶的分子量及分子量分布。得到顺-1,4 结构含量为 90.2%，3,4 结构含量为 9.8%；，单体转化率为 92.6 %（6.30g 聚异戊二烯橡胶）的中低分子量液体聚异戊二烯橡胶，其中，重均分子量为 20000,分子量分布指数为 4.4。