



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101717460 A

(43) 申请公布日 2010.06.02

(21) 申请号 200910217890.0

(22) 申请日 2009.11.23

(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

申请人 山东玉皇化工有限公司

(72) 发明人 代全权 闻寄勤 蔡洪光 范长亮
张旭 张春雨 毕吉福 那丽华
张学全

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化
剂体系、制法及用法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化体系、制法及用法。所涉及的用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化体系由间硝基苯磺酸钕络合物 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ 和烷基铝组成,其配比为:烷基铝与间硝基苯磺酸钕络合物的摩尔比为 10 ~ 60 : 1。该催化体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{mol/g}$, 于 20 ~ 80 °C 条件下反应 0.5 ~ 24 小时,得到顺反含量可调的聚丁二烯。用该催化体系合成出的聚丁二烯橡胶的顺-1,4 含量为 40% ~ 98%, 反-1,4 含量为 1.5% ~ 60%, 重均分子量为 50000 ~ 1600000。

1. 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系由间硝基苯磺酸钕络合物 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ 和烷基铝组成,所述的烷基铝与间硝基苯磺酸钕络合物的摩尔比为 10 ~ 60 : 1。其中

L 为给电子体:

为乙醇 (EtOH)、异丙醇 (i-PrOH)、正己醇、异辛醇 (EHOH)、苯酚 (ArOH)、乙酰丙酮 (ACAC)、二甲基亚砷 (DMSO)、二苯基亚砷 (DPSO) 或石油基亚砷 (R_2SO);

含 N 化合物为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、乙二胺 (EDA)、吡啶 (Py)、二联吡啶 (DPy)、六亚甲基四胺 (HMTA) 或邻菲咯啉 (Phen)

n 为 1-6 之间的数。

烷基铝为:

三烷基铝或烷基氢化铝,其中,三烷基铝优选三异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 或三乙基铝 AlEt_3 ; 烷基氢化铝优选氢化二异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$;

2. 如权利要求 1 所述的用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法的步骤和条件如下:

(1) 间硝基苯磺酸钕化合物的制备及络合物的制备

A、间硝基苯磺酸钕化合物的制备方法的步骤和条件如下:在反应器中按照稀土钕氧化物与间硝基苯磺酸的摩尔比为 10 : 1 的比例将稀土钕氧化物加入到间硝基苯磺酸溶液中,搅拌条件下加热到 40 ~ 80°C,反应 2 ~ 6 小时,过滤,将未反应稀土钕氧化物除去,浓缩得间硝基苯磺酸钕化合物水溶液,再将浓缩液放于室温下自然析出晶体,此晶体即为间硝基苯磺酸钕化合物。

B、间硝基苯磺酸钕络合物 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ 的制备:按 Nd : 电子体 L 的摩尔比为 1 : 10 的比例分别把间硝基苯磺酸钕化合物和给电子体 L 加入反应器中,在给电子体的化合物沸腾状态下冷凝回流 10 ~ 24h,蒸去溶剂,并真空干燥至恒重,得到间硝基苯磺酸钕络合物 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ 。

(2) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下:

在氮气保护下,向干燥的催化剂反应器中,依次加入间硝基苯磺酸钕络合物和烷基铝,其中烷基铝与间硝基苯磺酸钕络合物的摩尔比为 10 ~ 60 : 1,再补加己烷,配成浓度为 $3 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ 的催化剂,于 20 ~ 80°C 下陈化 1 ~ 24 小时,得到用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂。

3. 如权利要求 1 所述的用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下:

在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 10 ~ 20g/100ml 丁二烯己烷溶液,而后加入制备顺反含量可调的聚丁 65655 二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{mol/g}$,于 20 ~ 80°C 条件下反应 0.5 ~ 24 小时,用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,于乙醇中沉出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,真空干燥至恒重,得到顺反含量可调的聚丁二烯。

用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系、制法及用法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系、制法及用法。

背景技术

[0002] 聚丁二烯具有顺-1,4、反-1,4和1,2三种加成结构。顺-1,4聚丁二烯结构不对称,但主链柔顺性好,玻璃化温度较低,常温下不结晶,呈透明状,只有在低温下才结晶,分子间作用力小,分子支化较少,使得生胶和未硫化的胶料在存放时较易流动,即具有冷流性。反-1,4聚丁二烯结构对称,分子链柔顺性好,因此常温下具有优越的结晶性能。反-1,4聚丁二烯不透明,已经塑化为腊状固体,没有冷流性,加热时弹性增大。目前,钴系、钛系、镍系和稀土钨系催化剂主要用于生产顺式结构的聚丁二烯,反式聚丁二烯的合成所使用的催化剂一般为过渡金属钒,锂系等体系。而很少使用稀土催化剂合成反式聚丁二烯,特别是在合成顺-1,4和反-1,4含量可调,分子量可控的聚丁二烯方面。这类顺-反可变的聚合物可以是拉伸下可结晶的弹性体(顺-1,4含量>95%),也可以是在室温下完全无定形的弹性体(顺-1,4含量50%)。

[0003] 专利CN1170005和US5017539分别采用Co和羧酸钨三元催化体系合成高顺式的聚丁二烯;专利9124735-A采用钒、烷基铝和卤素取代的有机酸酯催化体系合成反式的聚丁二烯;专利DE1420257-B采用TiCl₄二元催化体系合成反式的聚丁二烯。在上述专利中提到的无论是二元还是三元催化剂体系,都说明第三组分卤素的存在很重要,可以影响到催化剂的活性和最终聚合物的分子量,并且这些催化剂无法改变顺-1,4和反-1,4含量。虽然专利CN1111646A中介绍了使用不存在有机或无机卤化剂的镧系金属盐、烷基铝和硼的三烷基衍生物催化体系合成顺-1,4含量为35%~98%,反-1,4含量为1%~63%的聚丁二烯,但此方法催化剂组分较多,价格较昂贵,且不适合现有的顺丁橡胶的生产工艺。

[0004] 研制用于制备顺-1,4和反-1,4含量可调的二元有机磺酸稀土催化剂体系,可根据需要改变顺式和反式聚丁二烯的含量,并且可以做到分子量可控。具有组分少(二元,不含卤素),工艺简单,操作简便,适应装置能力强,价格低廉等优点,并且有机磺酸稀土化合物作为催化剂用于丁二烯聚合是业内急需,但是目前还未见专利或文献报道。

发明内容

[0005] 为了解决已有技术的问题,本发明提供了用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系、制法及聚合方法。所涉及的催化剂体系为二元磺酸稀土体系,该体系可合成顺-1,4和反-1,4含量可变,分子量可控的聚丁二烯。

[0006] 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系由间硝基苯磺酸钨络合物Nd(NO₂C₆H₄SO₃)₃·nL和烷基铝组成,所述的烷基铝与间硝基苯磺酸钨络合物的摩尔比为10~60:1;其中

[0007] L为给电子体为:乙醇(EtOH)、异丙醇(i-PrOH)、正己醇、异辛醇(EHOH)、苯酚

(ArOH)、乙酰丙酮 (ACAC)、二甲基亚砷 (DMSO)、二苯基亚砷 (DPSO) 或石油基亚砷 (R_2SO) ;

[0008] 含 N 化合物为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、乙二胺 (EDA)、吡啶 (Py)、二联吡啶 (DPy)、六亚甲基四胺 (HMTA) 或邻菲咯啉 (Phen)

[0009] n 为 1-6 之间的数。

[0010] 烷基铝为 : 三烷基铝或烷基氢化铝, 其中, 三烷基铝优选三异丁基铝 $Al(i-Bu)_3$ 或三乙基铝 $AlEt_3$; 烷基氢化铝优选氢化二异丁基铝 $Al(i-Bu)_2H$ 。

[0011] 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法的步骤和条件如下 :

[0012] 1. 间硝基苯磺酸钕化合物的制备及络合物的制备

[0013] A、间硝基苯磺酸钕化合物的制备方法的步骤和条件如下 : 在反应器中按照稀土钕氧化物与间硝基苯磺酸的摩尔比为 10 : 1 的比例将稀土钕氧化物加入到间硝基苯磺酸溶液中, 搅拌条件下加热到 $40 \sim 80^\circ C$, 反应 2 ~ 6 小时, 过滤, 将未反应稀土钕氧化物除去, 浓缩得间硝基苯磺酸钕化合物水溶液, 再将浓缩液放于室温下自然析出晶体, 此晶体即为间硝基苯磺酸钕化合物 ;

[0014] B、间硝基苯磺酸钕络合物 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot nL$ 的制备 : 按 Nd : 电子体 L 的摩尔比为 1 : 10 的比例分别把间硝基苯磺酸钕化合物和给电子体 L 加入反应器中, 在给电子体的化合物沸腾状态下冷凝回流 10 ~ 24h, 蒸去溶剂, 并真空干燥至恒重, 得到间硝基苯磺酸钕络合物 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot nL$ 。

[0015] 2. 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下 :

[0016] 在氮气保护下, 向干燥的催化剂反应器中, 依次加入间硝基苯磺酸钕络合物和烷基铝, 其中烷基铝与间硝基苯磺酸钕络合物的摩尔比为 $10 \sim 60 : 1$, 再补加己烷, 配成浓度为 $3 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5} mol/ml$ 的催化剂, 于 $20 \sim 80^\circ C$ 下陈化 1 ~ 24 小时, 得到用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂。

[0017] 3. 制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下 :

[0018] 在氮气保护下, 向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 $10 \sim 20g/100ml$ 丁二烯己烷溶液, 而后加入制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5} mol/g$, 于 $20 \sim 80^\circ C$ 条件下反应 0.5 ~ 24 小时, 用含质量分数为 1% 的 2,6- 二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应, 于乙醇中沉出聚合物, 经乙醇洗涤挤压后, 真空干燥至恒重, 得到顺反含量可调的聚丁二烯。

[0019] 用该催化体系合成出的聚丁二烯橡胶的顺 -1,4 含量为 $40\% \sim 98\%$, 反 -1,4 含量为 $1.5\% \sim 60\%$, 重均分子量为 $50000 \sim 1600000$ 。

[0020] 有益效果

[0021] 本发明所提供的制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系, 可以制备出顺 -1,4 和反 -1,4 含量根据需要变化, 分子量可控的聚丁二烯。用该催化体系合成出的聚丁二烯橡胶的顺 -1,4 含量为 $40\% \sim 98\%$, 反 -1,4 含量为 $1.5\% \sim 60\%$, 重均分子量为 $50000 \sim 1600000$ 。此催化剂体系具有组成简单, 无需添加第三组分, 且与其他催化剂体系相比, 价格低廉, 制备条件简便, 具有简化制备工艺, 降低生产成本的优点。为合成高性能聚丁二烯增加了新的催化剂品种。

具体实施方式

[0022] 本发明提出以下实施例作为进一步的说明。

[0023] 实施例 1：

[0024] 1) 间硝基苯磺酸钕化合物的制备及络合物的制备

[0025] 在反应器中,按照稀土钕氧化物与间硝基苯磺酸的摩尔比为 10 : 1 的比例,将稀土钕氧化物加入到间硝基苯磺酸溶液中,搅拌条件下加热到 60℃,反应 4 小时,过滤,将未反应稀土钕氧化物除去,浓缩得间硝基苯磺酸钕化合物水溶液,再将浓缩液放于室温下自然析出晶体,此晶体为间硝基苯磺酸钕化合物。

[0026] 在圆底烧瓶中,按 Nd : 电子体 L 的摩尔比为 1 : 10 的比例分别加入表 1 的间硝基苯磺酸钕化合物和给电子体 L,在给电子体化合物沸腾状态下冷凝回流 20h,蒸去溶剂,并真空干燥至恒重,分别得到表 1 的络合物。

[0027] 2) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下：

[0028] 在氮气保护下,向干燥的催化剂配制器中依次加入 1.5×10^{-4} mol 的 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 、1.5mL 的 2.0mol/L 的 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 己烷溶液,其中三异丁基铝与间硝基苯磺酸钕络合物的摩尔比为 20 : 1,补加 1.5mL 的己烷,配成浓度为 5.0×10^{-5} mol/ml 的催化剂,于 20℃ 下反应 24 小时,得到制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。

[0029] 3) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下：

[0030] 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 10g/100ml 丁二烯己烷溶液,然后加入前述制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 5.0×10^{-5} mol/g,于 50℃ 下反应 24h;用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,于乙醇中沉出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,40℃ 下真空干燥至恒重,得到顺反含量可调的聚丁二烯。聚合物的收率为 39.2%,顺 -1,4 结构含量为 96.5%,反 -1,4 结构含量为 1.7%,重均分子量 (M_w) 为 765324。

[0031] 表 1 给电子体 L 与间硝基苯磺酸钕的络合物

[0032]

给电子体 L	与间硝基苯磺酸钕的络合物的分子式
乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (EtOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{EtOH}$
异丙醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (i-PrOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{i-PrOH}$
正己醇 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$
异辛醇 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (EHOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{EHOH}$
苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (ArOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{ArOH}$

给电子体 L	与间硝基苯磺酸钕的络合物的分子式
乙酰丙酮 $C_5H_8O_2$ (ACAC)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 2ACAC$
二甲基亚砷 C_2H_6SO (DMSO)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 4DMSO$
二苯基亚砷 $C_{12}H_{10}OS$ (DPSO)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 6DPSO$
石油基亚砷 R_2SO	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 4R_2SO$
N,N-二甲基甲酰胺 C_3H_7NO (DMF)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 4DMF$
乙二胺 $C_2H_8N_2$ (EDA)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 3EDA$
吡啶 C_5H_5N (Py)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 1.5Py$
二联吡啶 $C_{10}H_8N_2$ (DPy)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 1.5DPy$
六亚甲基四 $C_6H_{12}N_4$ (HMTA)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 2HMTA$
邻菲咯啉 $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ (Phen)	$Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 2Phen$

[0033] 实施例 2

[0034] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法,以 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 3EtOH$ 代替 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 3CH_3(CH_2)_5OH$,其余的步骤和条件同实施例 1。

[0035] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系,制备顺反含量可调的聚丁二烯,其余的步骤和条件同实施例 1。

[0036] 得到的聚合物的收率为 20.1%,顺 -1,4 结构含量为 97.4%,反 -1,4 结构含量为 1.8%,重均分子量 (M_w) 为 791635。

[0037] 实施例 3

[0038] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法,以 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 3i-PrOH$ 代替 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 3CH_3(CH_2)_5OH$, $AlEt_3$ 代替 $Al(i-Bu)_3$ 。其余的步骤和条件同实施例 1。

[0039] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系,制备顺反含量可调的聚丁二烯,其余的步骤和条件同实施例 1。

[0040] 得到的聚合物的收率为 58.6%,顺 -1,4 结构含量为 68.7%,反 -1,4 结构含量为 28.6%,重均分子量 (M_w) 为 356874。

[0041] 实施例 4

[0042] 1) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下:

[0043] 在氮气保护下,向干燥的催化剂配制器中依次加入 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的 $Nd(NO_2C_6H_4SO_3)_3 \cdot 3EtOH$ 、1.5ml 的 2.0mol/L 的 $Al(i-Bu)_2H$ 己烷溶液,其中氢化二异丁基铝与

间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 20 : 1, 补加 1.5mL 的己烷, 配成浓度为 5.0×10^{-5} mol/ml 的催化剂, 于 40℃ 下反应 12 小时, 得到制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。

[0044] 2) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下:

[0045] 在氮气保护下, 向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 15g/100ml 丁二烯己烷溶液, 然后加入前述制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 4.0×10^{-5} mol/g, 于 50℃ 下反应 12h; 用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应, 于乙醇中沉出聚合物, 经乙醇洗涤挤压后, 40℃ 下真空干燥至恒重, 得到顺反含量可调的聚丁二烯。聚合物的收率为 39.2%, 顺 -1,4 结构含量为 87.5%, 反 -1,4 结构含量为 11.4%, 重均分子量 (M_w) 为 453621。

[0046] 实施例 5

[0047] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法, 以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{ArOH}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{EHOH}$, AlEt_3 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 。其余的步骤和条件同实施例 4。

[0048] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系, 制备顺反含量可调的聚丁二烯, 其余的步骤和条件同实施例 4。

[0049] 得到的聚合物的收率为 54.3%, 顺 -1,4 结构含量为 84.2%, 反 -1,4 结构含量为 14.6%, 重均分子量 (M_w) 为 347568。

[0050] 实施例 6

[0051] 1) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下:

[0052] 在氮气保护下, 向干燥的催化剂配制器中依次加入 1.2×10^{-4} mol 的 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ 、1.2mL 的 2.0mol/L 的 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 己烷溶液, 其中三异丁基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 20 : 1, 补加 1.8mL 的己烷, 配成浓度为 4.0×10^{-5} mol/ml 的催化剂, 于 40℃ 下反应 24 小时, 得到制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。

[0053] 2) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下:

[0054] 在氮气保护下, 向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 10g/100ml 丁二烯己烷溶液, 然后加入前述制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 3.75×10^{-5} mol/g, 于 50℃ 下反应 10h; 用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应, 于乙醇中沉出聚合物, 经乙醇洗涤挤压后, 40℃ 下真空干燥至恒重, 得到顺反含量可调的聚丁二烯。聚合物的收率为 49.6%, 顺 -1,4 结构含量为 94.4%, 反 -1,4 结构含量为 3.8%, 重均分子量 (M_w) 为 1554965。

[0055] 实施例 7

[0056] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法, 以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{DPSO}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, 其中氢化二异丁基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 30 : 1。其余的步骤和条件同实施例 6。

[0057] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系, 制备顺反含量可调的聚丁二烯, 仅将聚合时间变为 6h。其余的步骤和条件同实施例 6。

[0058] 得到的聚合物的收率为 41.8%, 顺 -1,4 结构含量为 76.5%, 反 -1,4 结构含量为 18.7%, 重均分子量 (M_w) 为 147409。

[0059] 实施例 8

[0060] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法,以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{R}_2\text{SO}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$, AlEt_3 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, 于 40°C 下反应 6 小时。其余的步骤和条件同实施例 6。

[0061] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系,制备顺反含量可调的聚丁二烯,于 20°C 下反应 24h。其余的步骤和条件同实施例 6。

[0062] 得到的聚合物的收率为 25.6%, 顺 -1,4 结构含量为 42.3%, 反 -1,4 结构含量为 54.3%, 重均分子量 (M_w) 为 63446。

[0063] 实施例 9

[0064] 1) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下:

[0065] 在氮气保护下,向干燥的催化剂配制器中依次加入 $0.9 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{ACAC}$ 、0.9mL 的 2.0mol/L 的 AlEt_3 己烷溶液,其中三乙基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 20 : 1,补加 2.1mL 的己烷,配成浓度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ 的催化剂,于 50°C 下反应 6 小时,得到制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。

[0066] 2) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下:

[0067] 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 20g/100ml 丁二烯己烷溶液,然后加入前述制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$, 于 40°C 下反应 5h; 用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,于乙醇中沉出聚合物,经乙醇洗涤挤压后, 40°C 下真空干燥至恒重,得到顺反含量可调的聚丁二烯。聚合物的收率为 36.6%, 顺 -1,4 结构含量为 70.8%, 反 -1,4 结构含量为 26.5%, 重均分子量 (M_w) 为 1316789。

[0068] 实施例 10

[0069] 1) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法如下:

[0070] 在氮气保护下,向干燥的催化剂配制器中依次加入 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ 、1.5mL 的 2.0mol/L 的 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 己烷溶液,其中三异丁基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 20 : 1,补加 1.5mL 的己烷,配成浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ 的催化剂,于 40°C 下反应 10 小时,得到制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。

[0071] 2) 用于制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系的用法如下:

[0072] 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 20ml 单体浓度为 10g/100ml 丁二烯己烷溶液,然后加入前述制备顺反含量可调的聚丁二烯的稀土催化剂体系。该催化剂体系的 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$, 于 50°C 下反应 6h; 用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,于乙醇中沉出聚合物,经乙醇洗涤挤压后, 40°C 下真空干燥至恒重,得到顺反含量可调的聚丁二烯。聚合物的收率为 96.6%, 顺 -1,4 结构含量为 87%, 反 -1,4 结构含量为 10.4%, 重均分子量 (M_w) 为 1132908。

[0073] 实施例 11

[0074] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法,以 AlEt_3 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, 其中三乙基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 30 : 1,其余的步骤和条件同实施例 10。

[0075] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系,制备顺反含量可调的聚丁二烯,其余的步骤和条件同实施例 10。

[0076] 得到的聚合物的收率为 99.8%，顺 -1,4 结构含量为 65.8%，反 -1,4 结构含量为 31.3%，重均分子量 (M_w) 为 957485。

[0077] 实施例 12

[0078] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法，以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ，其中三异丁基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 10 : 1，于 80℃ 下反应 1 小时。其余的步骤和条件同实施例 10。

[0079] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系，制备顺反含量可调的聚丁二烯，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0080] 得到的聚合物的收率为 56.6%，顺 -1,4 结构含量为 83.2%，反 -1,4 结构含量为 14.7%，重均分子量 (M_w) 为 1295268。

[0081] 实施例 13

[0082] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法，以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{EDA}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ，其中三异丁基铝与间硝基苯磺酸铈络合物的摩尔比为 60 : 1，于 50℃ 下反应 6 小时。其余的步骤和条件同实施例 10。

[0083] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系，制备顺反含量可调的聚丁二烯，其中 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $1.5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ ，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0084] 得到的聚合物的收率为 98.6%，顺 -1,4 结构含量为 78.1%，反 -1,4 结构含量为 19.7%，重均分子量 (M_w) 为 816542。

[0085] 实施例 14

[0086] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法，以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 1.5\text{Py}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ， AlEt_3 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0087] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系，制备顺反含量可调的聚丁二烯，其中 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ ，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0088] 得到的聚合物的收率为 46.5%，顺 -1,4 结构含量为 67.8%，反 -1,4 结构含量为 29.6%，重均分子量 (M_w) 为 1095964。

[0089] 实施例 15

[0090] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法，以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 1.5\text{DPy}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ， AlEt_3 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0091] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系，制备顺反含量可调的聚丁二烯，其中 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为 $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ ，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0092] 得到的聚合物的收率为 40.5%，顺 -1,4 结构含量为 60.4%，反 -1,4 结构含量为 37.1%，重均分子量 (M_w) 为 963027。

[0093] 实施例 16

[0094] 1) 制备聚丁二烯的稀土催化剂体系的制备方法，以 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{HMTA}$ 代替 $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ， AlEt_3 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ，其余的步骤和条件同实施例 10。

[0095] 2) 用步骤 1) 得到的用于制备聚丁二烯的稀土催化剂体系，制备顺反含量可调的

聚丁二烯,将聚合温度和时间变为 80°C 下反应 30 分钟,其余的步骤和条件同实施例 10。

[0096] 得到的聚合物的收率为 84.1%,顺-1,4 结构含量为 57.8%,反-1,4 结构含量为 39.6%,重均分子量 (M_w) 为 720432。