



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101724115 A

(43) 申请公布日 2010.06.09

(21) 申请号 200910218049.3

(22) 申请日 2009.12.21

(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 136/08 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂及制  
法和应用

(57) 摘要

本发明涉及用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂及制法和应用。磺酸稀土催化剂由对硝基氯苯邻磺酸钼络合物和烷基铝组成,其中,烷基铝与对硝基氯苯邻磺酸钼络合物的摩尔比为 20 ~ 60 : 1。本发明所提供的制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂,可以制备出单体转化率 > 80%,重均分子量为 180000 ~ 1200000,顺-1,4 结构含量 > 92%的聚异戊二烯橡胶。此催化剂体系组成简单、制备工艺简便、不需添加第三组分,简化了工艺程序,提高了生产效率,降低了制备成本。为现有稀土催化剂催化合成高性能聚异戊二烯增加了新的品种。

1. 用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂是由摩尔比为 20 ~ 60 : 1 的烷基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物组成；

所述的对硝基氯苯邻磺酸钕络合物,其化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ , 其中, 电子体 L 为:乙醇、异丙醇、正己醇、异辛醇、苯酚、乙酰丙酮、四氢呋喃、磷酸三丁酯、二甲基亚砷、二苯基亚砷、石油基亚砷、N, N-二甲基甲酰胺、乙二胺、吡啶、六亚甲基四胺或邻菲咯啉;n 为 1-6 之间的数；

所述的烷基铝为三异丁基铝、氢化二异丁基铝或辛基铝。

2. 如权利要求 1 所述的用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂的制备方法,其特征在于,其步骤和条件如下:

A. 对硝基氯苯邻磺酸钕化合物的制备:在反应器中,按照稀土钕氧化物与对硝基氯苯邻磺酸的摩尔比为 10 : 1 的比例将稀土钕氧化物加入到对硝基氯苯邻磺酸中,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,得到对硝基氯苯邻磺酸钕化合物浓缩液,再将浓缩液放于室温下自然析出对硝基氯苯邻磺酸钕化合物晶体；

B、对硝基氯苯邻磺酸钕络合物(化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ) 的制备:

按 Nd:电子体 L 的摩尔比为 1 : 10 的比例,分别把对硝基氯苯邻磺酸钕化合物和给电子体 L 加入反应器中,在电子体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,得到对硝基氯苯邻磺酸钕络合物,其化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ；

C、用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂的制备:在氮气保护下,向干燥的催化剂配制管中依次加入对硝基氯苯邻磺酸钕络合物和烷基铝,其中,烷基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 20 ~ 60 : 1,再补加己烷,使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5} : 1$ ,于 20 ~ 80°C 下陈化 1 ~ 12 小时,得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

3. 如权利要求 1 所述的用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂的用法如下:

在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入单体浓度为 10 ~ 20g/100mL 异戊二烯己烷溶液,而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂,该催化剂 Nd 的 mol 数与加入单体的质量 g 比为  $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5} : 1$ ,于 20 ~ 80°C 条件下反应 1 ~ 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,得到聚异戊二烯。

## 用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂及制法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂及制法和应用。

### 背景技术

[0002] 天然橡胶是轮胎制造的重要原料,与石油、铁矿同列为国家战略资源。而我国大部地处温带,天然橡胶资源不足,发展空间极其有限。同时我国又是天然橡胶消费大国,至2010年我国天然橡胶消费量将达到225万吨/年,占世界总消费量的24%,而我国天然橡胶产量仅60万吨/年左右,仅占世界总产量的5.4%,自给率不足1/3,过度依赖进口是国家安全的重大隐患。因此,大力发展天然橡胶的替代品—异戊橡胶的必要性和紧迫性毋庸置疑。异戊橡胶又称为合成天然橡胶,因其分子结构及性能与天然橡胶最为接近,可替代天然橡胶用于轮胎和轮胎制品、泡沫橡胶、胶管、垫片、医用手套以及其它用途。目前合成异戊橡胶的催化剂体系主要有锂系、钛系和稀土(钕)系等,其中稀土异戊橡胶兼有锂系异戊橡胶的高分子量、钛系异戊橡胶的高顺式结构,及与天然橡胶有相似的序列构型,结构上最接近天然橡胶,是值得重视的橡胶品种。20世纪60年代,中科院长春应化所在世界上最早公布了以稀土催化剂聚合双烯烃合成高顺式结构聚合物的研究成果。70年代,在开发稀土顺丁橡胶的同时,也进行了稀土异戊橡胶的工业化开发。确立了合成异戊橡胶的稀土催化剂体系:(1)以稀土盐、烷基铝和卤化物组成的三元催化剂体系;(2)以氯化稀土配合物和烷基铝组成的二元催化剂体系。目前工业化所使用的主要组分为三元稀土催化剂,而二元催化剂体系未被广泛使用的主要原因是由于氯化稀土配合物的制备工艺复杂、操作繁琐、对反应温度、时间、压力等技术参数要求苛刻,费工费时。虽然三元稀土体系中的稀土羧酸盐易溶于饱和烃溶液中,具有高的催化活性并可通过调节各组分的比例灵活地调节聚合产物的分子量,但是需要添加第三组分,增加了制备工序,提高了催化剂制备成本。随着市场经济的发展,竞争的日益激烈,如何降低生产成本已成为企业需要解决的当务之急,因此对从事此行业的科研人员来说提出了更高的要求:改进和完善现有的催化剂体系并且需要开发新的催化剂体系。

[0003] 选择磺酸稀土催化剂用于催化双烯烃聚合主要有以下原因:(1)有机磺酸是化工行业普遍使用的试剂,来源广泛、价格低廉,便于运输、易于储藏;(2)磺酸稀土化合物的制备工艺简单,操作简便,对反应条件没有苛刻的要求;(3)催化剂为二元催化体系,配制过程中不需添加第三组分,简化了工艺程序,降低了制备成本,提高了生产效率;(4)聚合过程温和、平稳,不需添加散热和辅助装置。中国专利(申请号200910067339.2)报道了利用烷基苯磺酸稀土化合物和烷基铝组成的二元催化体系进行异戊二烯聚合,但此催化剂体系的活性较低,反应时间较长,所得聚异戊二烯的重均分子量仅为5000-100000。中国专利(申请号200910067310.5)又报道了十二烷基苯磺酸钕或十六烷基苯磺酸钕和烷基铝组成的催化体系制备中低分子量液体聚异戊二烯橡胶的研究,但所得聚异戊二烯的顺-1,4结构含量<91%,并且催化剂活性仍然较低,反应都在20小时以上。

## 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂及制法和应用。所涉及的催化剂为二元磺酸稀土体系,该催化剂体系活性较高,聚合反应速度较快,获得了重均分子量为 180000 ~ 1200000,顺-1,4 结构含量 > 92% 的聚异戊二烯橡胶。

[0005] 1. 用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂是由摩尔比为 20 ~ 60 : 1 的烷基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物组成;

[0006] 所述的对硝基氯苯邻磺酸钕络合物,其化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ,其中,电子体 L 为:乙醇 (EtOH)、异丙醇 (i-PrOH)、正己醇、异辛醇 (EHOH)、苯酚 (ArOH)、乙酰丙酮 (ACAC)、四氢呋喃 (THF)、磷酸三丁酯 (TBP)、二甲基亚砷 (DMSO)、二苯基亚砷 (DPSO)、石油基亚砷 ( $\text{R}_2\text{SO}$ )、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、乙二胺 (EDA)、吡啶 (Py)、六亚甲基四胺 (HMTA) 或邻菲咯啉 (Phen); n 为 1-6 之间的数;

[0007] 所述的烷基铝为三异丁基铝  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、氢化二异丁基铝  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$  或辛基铝  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 。

[0008] 2. 本发明的用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂的制法如下:

[0009] A. 对硝基氯苯邻磺酸钕化合物的制备:在反应器中,按照稀土钕氧化物与对硝基氯苯邻磺酸的摩尔比为 10 : 1 的比例将稀土钕氧化物加入到对硝基氯苯邻磺酸中,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,得到对硝基氯苯邻磺酸钕化合物浓缩液,再将浓缩液放于室温下自然析出对硝基氯苯邻磺酸钕化合物晶体;

[0010] B、对硝基氯苯邻磺酸钕络合物 (化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ) 的制备:

[0011] 按 Nd : 电子体 L 的摩尔比为 1 : 10 的比例,分别把对硝基氯苯邻磺酸钕化合物和给电子体 L 加入反应器中,在电子体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,得到对硝基氯苯邻磺酸钕络合物,其化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ;

[0012] C、用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂的制备:在氮气保护下,向干燥的催化剂配制管中依次加入对硝基氯苯邻磺酸钕络合物和烷基铝,其中,烷基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 20 ~ 60 : 1,再补加己烷,使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5} : 1$ ,于 20 ~ 80°C 下陈化 1 ~ 12 小时,得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

[0013] 用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂的用法如下:在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入单体浓度为 10 ~ 20g/100mL 异戊二烯己烷溶液,而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂,该催化剂 Nd 的 mol 数与加入单体的质量 g 比为  $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5} : 1$ ,于 20 ~ 80°C 条件下反应 1 ~ 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,得到聚异戊二烯。

[0014] 得到的聚异戊二烯聚合物的微观结构是采用二硫化碳涂膜法,在 Bruker 公司 Vertex-70FTIR 型红外光谱仪上测得。按文献 (Shen Zhiquan, et al. J Appl Polym Sci, 1983, 28(5) :1585 ~ 1597) 方法,由吸收谱带在 836、890 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收强度  $A_{836}$ 、 $A_{890}$  计算聚异戊二烯的顺-1,4- 和 3,4- 结构摩尔分数:

[0015]  $\text{cis-1,4-unit}\% = 100 \times (145 \times A_{836} - 1.95 \times A_{890}) / B$

[0016]  $3,4\text{-unit}\% = 100 \times (19.9 \times A_{890} - 1.79 \times A_{836}) / B$

[0017]  $B = (145 \times A_{836} - 1.95 \times A_{890}) + (19.9 \times A_{890} - 1.79 \times A_{836})$

[0018] 得到的聚异戊二烯聚合物的分子量分布采用 Waters 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定, 四根 HMW7, HMW6E $\times$ 2, HMW2 色谱柱, 流动相为四氢呋喃, 测试温度为 30 $^{\circ}$ C, 流速为 1.0mL/min, 溶液的浓度为 0.2 ~ 0.3mg/10mL, 利用 0.45  $\mu$ m 的过滤器过滤后进样。

[0019] 有益效果: 本发明所提供的制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂, 可以制备出单体转化率 > 80%, 重均分子量为 180000 ~ 1200000, 顺-1,4 结构含量 > 92% 的聚异戊二烯橡胶。此催化剂组成简单、制备工艺简便、不需添加第三组分, 简化了工艺程序, 提高了生产效率, 降低了制备成本。

### 具体实施方式

[0020] 实施例 1-16: 对硝基氯苯邻磺酸钕化合物及络合物的制备:

[0021] 1) 对硝基氯苯邻磺酸钕化合物的制备: 在反应器中按照稀土钕氧化物与对硝基氯苯邻磺酸的摩尔比为 10 : 1 的比例将稀土钕氧化物加入到对硝基氯苯邻磺酸溶液中, 搅拌条件下加热到 60 $^{\circ}$ C, 反应 5 小时, 过滤, 将未反应稀土钕氧化物除去, 浓缩得对硝基氯苯邻磺酸钕化合物水溶液, 再将浓缩液放于室温下自然析出对硝基氯苯邻磺酸钕化合物晶体;

[0022] 2) 对硝基氯苯邻磺酸钕络合物 (其化学式为  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ) 的制备: 按 Nd : 电子体 L 的摩尔比为 1 : 10 的比例, 分别把对硝基氯苯邻磺酸钕化合物和表 1 的给电子体 L 加入反应器中, 在电子体化合物沸腾状态下冷凝回流 16h, 蒸去溶剂, 并真空干燥至恒重, 分别得到表 1 的络合物。

[0023] 表 1 电子体 L 与对硝基氯苯邻磺酸钕的络合物

[0024]

	电子体 L	与对硝基氯苯邻磺酸钕形成的络合物的分子式
实施例 1	乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (EtOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 3\text{EtOH}$
实施例 2	异丙醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (i-PrOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 3(\text{i-PrOH})$
实施例 3	正己醇 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$
实施例 4	异辛醇 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (EHOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2.5\text{EHOH}$
实施例 5	苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (ArOH)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 3\text{ArOH}$
实施例 6	乙酰丙酮 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (ACAC)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{ACAC}$
实施例 7	四氢呋喃 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (THF)	$\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$

	电子体 L	与对硝基氯苯邻磺酸钕形成的络合物的分子式
实施例 8	磷酸三丁酯 $C_{12}H_{27}O_4P$ (TBP)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 4TBP$
实施例 9	二甲基亚砷 $C_2H_6SO$ (DMSO)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 4DMSO$
实施例 10	石油基亚砷 $R_2SO$	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 4R_2SO$
实施例 11	二苯基亚砷 $C_{12}H_{10}OS$ (DPSO)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 6DPSO$
实施例 12	N, N- 二甲基甲酰胺 $C_3H_7NO$ (DMF)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 4DMF$
实施例 13	乙二胺 $C_2H_8N_2$ (EDA)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 3EDA$
实施例 14	吡啶 $C_5H_5N$ (Py)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 1.5Py$
实施例 15	六亚甲基四胺 $C_6H_{12}N_4$ (HMTA)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 2HMTA$
实施例 16	邻菲罗啉 $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ (Phen)	$Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 2Phen$

[0025]

[0026] 实施例 17 :

[0027] 在氮气保护下, 向干燥的催化剂配制管中依次加入  $1.5 \times 10^{-4} \text{mol}$  的  $Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 3EtOH$ 、1.5mL 的 2.0mol/L 的  $Al(i-Bu)_3$  己烷溶液, 其中三异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 20 : 1, 补加 1.5mL 的己烷, 使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $5.0 \times 10^{-5} : 1$ , 于  $20^\circ\text{C}$  下反应 24 小时, 得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

[0028] 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 异戊二烯己烷溶液, 而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂, 催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ , 于  $50^\circ\text{C}$  条件下反应 12 小时; 用含质量分数 1% 的防老剂 264 的乙醇凝聚出聚合物, 再经洗涤挤压后,  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥至恒重, 得到聚异戊二烯。聚合物的收率为 80.2%, 顺 -1,4 结构含量为 93.1%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 305316。

[0029] 实施例 18

[0030] 如实施例 17 中的催化剂配制方法和聚合条件, 仅以  $Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 3(i-PrOH)$  代替  $Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 3EtOH$ ,  $20^\circ\text{C}$  条件下反应 24h, 其他条件同实施例 17。聚合物的收率为 83.6%, 顺 -1,4 结构含量为 92.6%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 264598。

[0031] 实施例 19

[0032] 如实施例 17 中的催化剂配制方法和聚合条件, 仅以  $Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 3CH_3(CH_2)_5OH$  代替  $Nd(NO_2C_6H_3ClSO_3)_3 \cdot 3EtOH$ , 其他条件同实施例 17。聚

合物的收率为 85.7%，顺-1,4 结构含量为 93.4%，重均分子量 ( $M_w$ ) 为 1025693。

[0033] 实施例 20

[0034] 在氮气保护下，向干燥的催化剂配制管中依次加入  $1.2 \times 10^{-4}$  mol 的  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2.5\text{EtOH}$ 、1.2 mL 的 2.0 mol/L 的  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  己烷溶液，其中辛基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 20 : 1，补加 1.8 mL 的己烷，使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $4.0 \times 10^{-5}$  : 1，于 20℃ 下反应 24 小时，得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

[0035] 在氮气保护下，向无水无氧的聚合器中加入 20 mL 单体浓度为 10 g/100 mL 异戊二烯己烷溶液，而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂，催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $5.0 \times 10^{-5}$  : 1，于 50℃ 条件下反应 10 小时；用含质量分数 1% 的防老剂 264 的乙醇凝聚出聚合物，再经洗涤挤压后，40℃ 下真空干燥至恒重，得到聚异戊二烯。聚合物的收率为 93.5%，顺-1,4 结构含量为 94.6%，重均分子量 ( $M_w$ ) 为 621594。

[0036] 实施例 21

[0037] 如实施例 20 中的催化剂配制方法和聚合条件，仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 3\text{ArOH}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2.5\text{EtOH}$ ，其他条件同实施例 20。聚合物的收率为 86.5%，顺-1,4 结构含量为 94.1%，重均分子量 ( $M_w$ ) 为 365492。

[0038] 实施例 22

[0039] 在氮气保护下，向干燥的催化剂配制管中依次加入  $0.9 \times 10^{-4}$  mol 的  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ 、0.9 mL 的 2.0 mol/L 的  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$  己烷溶液，其中氢化二异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 20 : 1，补加 2.1 mL 的己烷，使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $3.0 \times 10^{-5}$  : 1，于 40℃ 下反应 6 小时，得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

[0040] 在氮气保护下，向无水无氧的聚合器中加入 20 mL 单体浓度为 10 g/100 mL 异戊二烯己烷溶液，而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂，催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/g，于 50℃ 条件下反应 6 小时；用含质量分数 1% 的防老剂 264 的乙醇凝聚出聚合物，再经洗涤挤压后，40℃ 下真空干燥至恒重，得到聚异戊二烯。聚合物的收率为 87.6%，顺-1,4 结构含量为 94.2%，重均分子量 ( $M_w$ ) 为 291180。

[0041] 实施例 23

[0042] 如实施例 22 中的催化剂配制方法和聚合条件，仅以  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ，三异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 30 : 1，催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $3.0 \times 10^{-5}$  mol/g，其他条件同实施例 22。聚合物的收率为 91.8%，顺-1,4 结构含量为 91.6%，重均分子量 ( $M_w$ ) 为 962315。

[0043] 实施例 24

[0044] 如实施例 22 中的催化剂配制方法和聚合条件，仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{R}_2\text{SO}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ ， $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ，辛基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 30 : 1，其他条件同实施例 22。聚合物的收率为 93.6%，顺-1,4 结构含量为 92.1%，重均分子量 ( $M_w$ ) 为 856147。

[0045] 实施例 25

[0046] 如实施例 22 中的催化剂配制方法和聚合条件，仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 6\text{DPSO}$  代

替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$ , 其他条件同实施例 22。聚合物的收率为 86.3%, 顺-1,4 结构含量为 94.6%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 310259。

[0047] 实施例 26

[0048] 在氮气保护下, 向干燥的催化剂配制管中依次加入  $0.6 \times 10^{-4} \text{mol}$  的  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{ACAC}$ 、0.9mL 的 2.0mol/L 的  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$  己烷溶液, 氢化二异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 30 : 1, 补加 2.1mL 的己烷, 使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $2.0 \times 10^{-5} : 1$ , 于  $50^\circ\text{C}$  下反应 4 小时, 得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

[0049] 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 异戊二烯己烷溶液, 而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂, 催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $3.0 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ , 于  $50^\circ\text{C}$  条件下反应 6 小时; 用含质量分数 1% 的防老剂 264 的乙醇凝聚出聚合物, 再经洗涤挤压后,  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥至恒重, 得到聚异戊二烯。聚合物的收率为 85.1%, 顺-1,4 结构含量为 94.3%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 184930。

[0050] 实施例 27

[0051] 如实施例 26 中的催化剂配制方法和聚合条件, 仅以  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ , 催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ , 其他条件同实施例 26。聚合物的收率为 85.4%, 顺-1,4 结构含量为 91.8%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 1140377。

[0052] 实施例 28

[0053] 如实施例 26 中的催化剂配制方法和聚合条件, 仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{ACAC}$ , 对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $5.0 \times 10^{-5} : 1$ , 其他条件同实施例 26。聚合物的收率为 87.3%, 顺-1,4 结构含量为 92.4%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 896231。

[0054] 实施例 29

[0055] 如实施例 26 中的催化剂配制方法和聚合条件, 仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{TBP}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{ACAC}$ , 单体浓度为 20g/100mL, 对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $4.0 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ , 其他条件同实施例 26。聚合物的收率为 88.5%, 顺-1,4 结构含量为 95.6%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 653897。

[0056] 实施例 30

[0057] 在氮气保护下, 向干燥的催化剂配制管中依次加入  $1.5 \times 10^{-4} \text{mol}$  的  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ 、1.5mL 的 2.0mol/L 的  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$  己烷溶液, 氢化二异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 20 : 1, 补加 1.5mL 的己烷, 使对硝基氯苯邻磺酸钕络合物中钕的摩尔数与烷基铝的己烷溶液的体积 mL 比为  $5.0 \times 10^{-5} : 1$ , 于  $40^\circ\text{C}$  下反应 6 小时, 得到用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂。

[0058] 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 异戊二烯己烷溶液, 而后加入用于制备聚异戊二烯的磺酸稀土催化剂, 催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $3 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ , 于  $50^\circ\text{C}$  条件下反应 5 小时; 用含质量分数 1% 的防老剂 264 的乙醇凝聚出聚合物, 再经洗涤挤压后,  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥至恒重, 得到聚异戊二烯。聚合物的收率为 82.7%, 顺-1,4 结构含量为 95.1%, 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 291672。

[0059] 实施例 31



[0060] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅变换氢化二异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 60 : 1,催化剂用量 Nd 的摩尔数与加入单体的质量 g 比为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ,于 80°C 条件下反应 1h,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 84.4%,顺-1,4 结构含量为 95.3%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 180431。

[0061] 实施例 32

[0062] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅以  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ,催化剂于 80°C 下反应 1 小时,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 81.3%,顺-1,4 结构含量为 92.2%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 336219。

[0063] 实施例 33

[0064] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅以  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ,单体浓度为 20g/100mL,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 90.8%,顺-1,4 结构含量为 95.6%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 280314。

[0065] 实施例 34

[0066] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ,氢化二异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 30 : 1,催化剂于 60°C 下反应 3 小时,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 85.4%,顺-1,4 结构含量为 93.9%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 310985。

[0067] 实施例 35

[0068] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 3\text{EDA}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ,氢化二异丁基铝与对硝基氯苯邻磺酸钕络合物的摩尔比为 60 : 1,催化剂于 50°C 下反应 3 小时,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 92.7%,顺-1,4 结构含量为 94.3%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 246786。

[0069] 实施例 36

[0070] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 1.5\text{Py}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 95.4%,顺-1,4 结构含量为 95.8%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 324216。

[0071] 实施例 37

[0072] 如实施例 30 中的催化剂配制方法和聚合条件,仅以  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 2\text{HMTA}$  代替  $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClSO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  代替  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ,其他条件同实施例 30。聚合物的收率为 94.7%,顺-1,4 结构含量为 95.4%,重均分子量 ( $M_w$ ) 为 342169。