



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94102595.0

[51]Int.Cl⁵

C08F136/06

[43]公开日 1994年10月12日

[22]申请日 94.3.16

[71]申请人 北京燕山石油化工公司合成橡胶厂

地址 102503北京市房山区栗园路4号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72]发明人 姜连升 黄健 冯志豪 余赋生

王佛松 阎铁良 张守信 吕作君

毛正陶 柳希春

[74]专利代理机构 北京燕山石油化工公司专利代理
事务所

代理人 贺年根 张淑清

C08F 2/04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 适用于制备高抗冲击性聚苯乙烯的高顺式1,4-聚丁二烯及其制备方法

[57]摘要

一种适用于制备高抗冲击性聚苯乙烯的高顺式1,4-聚丁二烯及其制备方法。采用镍-铝-硼催化体系,镍、铝组分对丁二烯的摩尔比分别为 $(1.0\sim 6.0)\times 10^{-5}$ 和 $(3.0\sim 10.0)\times 10^{-5}$;铝组份对硼组份摩尔比为0.075—0.70;溶剂与丁二烯混合液中水对丁二烯的摩尔比为 $(0\sim 13.0)\times 10^{-5}$ 。聚合反应温度为60—120℃。

本发明方法制备的产品聚丁二烯顺式1,4结构含量>93%,门尼粘度为30—55, $N_2/ml < 2 \times 10^4$, 30℃、甲苯中特性粘数 $[\eta]$ 为1.5—2.2, 25℃、5%苯乙烯溶液粘度为50—139厘泊,苯乙烯不溶物含量小于0.03%。

权 利 要 求 书

1、一种适用于制备高抗冲击性聚苯乙烯的高顺式1,4-聚丁二烯的制备方法，包括用羧酸镍盐、烷基铝化合物、三氟化硼或其络合物作催化剂，使丁二烯进行溶液聚合反应，其特征在于：

(1) 催化剂配方及溶剂与丁二烯混合液中水含量分别为：

a. 镍对丁二烯的摩尔比为 $(1.0-6.0) \times 10^{-5}$ ；

b. 铝对丁二烯的摩尔比为 $(3.0-10.0) \times 10^{-5}$ ；

c. 铝对硼的摩尔比为0.075—0.70；

d. 水对丁二烯的摩尔比为 $(0-13.0) \times 10^{-5}$ ；

(2) 聚合反应温度为60—120℃；

(3) 在以上协同条件下制得的聚丁二烯橡胶顺式1,4结构含量>93%，门尼粘度为30—55， \bar{M}_w 均分子量与门尼粘度比值 $(M_w/ML) < 2 \times 10^4$ ，在30℃、甲苯中的特性粘数 $|\eta|$ 为1.5—2.2，25℃、5%苯乙烯溶液粘度为50—139厘泊，苯乙烯不溶物含量<0.03%。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于所述羧酸镍盐是环烷酸镍、醋酸镍、辛酸镍。

3、根据权利要求1的方法，其特征在于烷基铝化合物是三异丁基铝或三乙基铝。

4、根据权利要求1的方法，其特征在于所述三氟化硼或其络合物是三氟化硼乙醚络合物或三氟化硼丁醚络合物。

5、根据权利要求1的方法，其特征在于所述聚合溶剂是聚合时呈液态的饱和脂肪烃、芳烃、烷芳烃或其混合物。

6、根据权利要求5的方法，其特征在于该聚合溶剂是炼油厂抽余油或己烷、庚烷、苯、甲苯，或其混合物。

7、根据权利要求1的方法，其特征在于镍对丁二烯的摩尔比优

选值为 $(2.5-6.0) \times 10^{-5}$ 。

8、根据权利要求1的方法，其特征在于铝对丁二烯的摩尔比优选值为 $(4.4-8.5) \times 10^{-5}$ 。

9、根据权利要求1的方法，其特征在于铝对硼的摩尔比优选值为 $0.075-0.3$ 。

10、根据权利要求1的方法，其特征在于水对丁二烯的摩尔比优选值为 $(0-10.0) \times 10^{-5}$ 。

11、根据权利要求1的方法，其特征在于聚合反应温度优选值为 $80-120^{\circ}\text{C}$ 。

12、根据权利要求1-11的方法制备的高顺式1,4-聚丁二烯。

13、根据权利要求12的产品聚丁二烯，其特征在于门尼粘度优选值为 $35-43$ 。

14、根据权利要求12的产品聚丁二烯，其特征在于 \bar{M}_w 均分子量与门尼粘度比值优选值为 $(0.8-1.5) \times 10^4$ 。

15、根据权利要求12的产品聚丁二烯，其特征在于特性粘数 $|\eta|$ 优选值为 $1.5-2.0$ 。

16、根据权利要求12的产品聚丁二烯，其特征在于在 25°C ，5%苯乙烯溶液粘度优选值为 $50-80$ 厘泊。

17、根据权利要求12的产品聚丁二烯，其特征在于苯乙烯不溶物优选值小于 0.01% 。

说 明 书

适用于制备高抗冲击性聚苯乙烯的高顺式1,4- 聚丁二烯及其制备方法

本发明涉及1,3-丁二烯溶液聚合方法,特别涉及一种具有一定门尼粘度、适当低特性粘数和溶液粘度、非常低苯乙烯不溶物含量的高顺式1,4-聚丁二烯的制备方法,并涉及按本发明方法所制备的产品及其用途。

根据不同的使用要求,高顺式1,4-聚丁二烯可制成以优良力学性能为主的材料,用于制造轮胎,也可制成以溶液特性为主的材料,用于塑料、树脂改性,特别是制备高抗冲击性聚苯乙烯(简称HIPS)。

电视机、录像机等家用电器以及办公室自动化设备外壳,过去主要是用ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂制造,对抗冲击性和光泽度都有很高的要求。但ABS树脂比聚乙烯、聚丙烯等通用树脂昂贵得多。为了降低制品成本,以较廉价的树脂代替ABS树脂,各大生产厂家一直在进行研究。利用橡胶改性的聚苯乙烯树脂具有抗冲击性较高、表面光泽度好、容易注塑成型等优点,而且价格比ABS树脂便宜。因此,在取代ABS应用方面得到推广。

采用本体或悬浮聚合法生产HIPS时,聚丁二烯的5%苯乙烯溶液粘度与苯乙烯不溶物含量,直接影响HIPS质量。欲制备质量较好的HIPS,所用橡胶必须在一定门尼粘度下,具有适当低的溶液粘度和非常低的苯乙烯不溶物含量。

到目前为止,用于生产HIPS的橡胶,有锂系催化剂生产的低顺式1,4-聚丁二烯橡胶和钴系催化剂生产的高顺式1,4-聚丁二烯橡胶。至于用镍-铝-硼系催化剂制备的聚丁二烯橡胶用于HIPS的结果及性能,至今未见公开报导。文献中也未见公开用镍-铝-硼

催化剂制备的适用于生产HIPS的聚丁二烯橡胶的方法。

1981年3月9日公开的日本公开特许昭56-24412虽然采用镍系催化剂，但其目的是制备低分子量的聚丁二烯，在30℃甲苯中，其特性粘数 $[\eta]$ 为0.3—1.2，聚合物为液态的、极其粘稠的饴状物；1990年3月30日公开的日本公开特许平2-91105也属镍—铝—硼催化剂体系，但其目的是改进聚丁二烯挤出加工和辊轧加工性能，要求聚丁二烯的 \bar{M}_w 均分子量与门尼粘度比值(\bar{M}_w/ML)在 3×10^4 以上。而本发明的目的是制备一种生产HIPS所需要的聚丁二烯橡胶，其 \bar{M}_w 均分子量为40—60万，特性粘数 $[\eta]$ 为1.5—2.2，门尼粘度为30—55， $\bar{M}_w/ML < 2 \times 10^{-4}$ 。

工业上，采用镍系催化剂生产的通用型高顺式1,4-聚丁二烯橡胶，特性粘数一般高于2.2，5%苯乙烯溶液粘度在140厘泊以上，苯乙烯不溶物含量大于0.07%，远不能满足制备优质HIPS的要求。

本发明的目的在于避免上述背景技术中的不足之处，提供一种改进的以镍—铝—硼为催化剂、饱和烃为溶剂制备高顺式1,4-聚丁二烯的方法，使制备的聚丁二烯产品在一定的门尼粘度下具有适当低的溶液粘度和非常低的苯乙烯不溶物含量，适用于制备优质HIPS。

本发明的目的可通过如下措施来达到：

用羧酸镍盐、烷基铝化合物、三氟化硼或其络合物作催化剂，使1,3-丁二烯进行溶液聚合。催化剂各组分用量及溶剂与丁二烯混合液中水含量分别为：

镍对丁二烯的摩尔比为 $(1.0—6.0) \times 10^{-5}$ ；

铝对丁二烯的摩尔比为 $(3.0—10.0) \times 10^{-5}$ ；

铝对硼的摩尔比为0.075—0.70；

水对丁二烯的摩尔比为 $(0-13.0) \times 10^{-5}$;

丁二烯聚合反应温度为 $60-120^{\circ}\text{C}$ 。

通过对催化剂配方、聚合工艺条件及溶剂与丁二烯中水含量的控制、调节，使得到的聚丁二烯橡胶满足制备高抗冲击性聚苯乙烯的要求。

在以上协同条件下制得的聚丁二烯橡胶顺式1,4结构含量 $>93\%$ ，门尼粘度为 $30-55$ ， $M_w/M_n < 2 \times 10^4$ ， 30°C 、甲苯中特性粘数 $|\eta|$ 为 $1.5-2.2$ ， 25°C 、5%苯乙烯溶液粘度为 $50-139$ 厘泊，苯乙烯不溶物含量 $<0.03\%$ 。

羧酸镍盐是环烷酸镍、醋酸镍、辛酸镍等可溶性镍化合物。

烷基铝是三异丁基铝或三乙基铝等有机铝化合物。

三氟化硼或其络合物是三氟化硼乙醚络合物或三氟化硼丁醚络合物。

聚合溶剂是聚合时呈液态的饱和脂肪烃、芳烃、烷芳烃、或其混合物，诸如炼油厂抽余油或己烷、庚烷、苯、甲苯、或其混合物等。

催化剂的予处理方式、加料方式，与制备通用型镍系顺丁橡胶相同。

丁二烯聚合可间歇或连续地进行。

丁二烯转化率 $>85\%$ 。

催化剂组份镍对丁二烯的摩尔比为 $(1.0-6.0) \times 10^{-5}$ ，优选值为 $(2.5-6.0) \times 10^{-5}$ 。镍对丁二烯的摩尔比低于 1.0×10^{-5} ，聚合物分子量分布加宽，在一定门尼粘度下，溶液粘度增高。

催化剂组份铝对丁二烯的摩尔比为 $(3.0-10.0) \times 10^{-5}$ ，优选值为 $(4.4-8.5) \times 10^{-5}$ 。铝对丁二烯的摩尔比低于 3.0×10^{-5} ，不足以把镍全部还原成低价镍；高于 10.0×10^{-5} ，则易生成大分子聚合物，门尼粘度增高，凝胶生成量增加。

铝对硼的摩尔比为0.075—0.70，优选值为0.075—0.30。

溶剂和丁二烯混合液中水对丁二烯的摩尔比为 $(0-13.0) \times 10^{-5}$ ，优选值为 $(0-10.0) \times 10^{-5}$ 。水对丁二烯的摩尔比高于 13.0×10^{-5} ，聚丁二烯的分子量分布变宽，溶液粘度增加。

丁二烯聚合反应温度为60—120℃，优选值为80—120℃。聚合反应温度低于60℃，聚丁二烯的支化度降低，溶液粘度增加。

本发明通过控制聚合系统中的水值，调节聚合配方及工艺条件来调节聚合物的结构、分子量及分子量分布。

溶剂和丁二烯混合液中的水值可通过脱水或外加水的方法来控制、调节，聚合溶剂和丁二烯可经溶剂与丁二烯回收装置脱水处理。

按照本发明方法，采用上述技术方案，调节催化剂各组分用量，控制溶剂和丁二烯中微量水含量及聚合反应温度在上述范围内，可以稳定地控制聚丁二烯的 \bar{M}_w 均分子量、门尼粘度、特性粘数、5%苯乙烯溶液粘度及苯乙烯不溶物含量。反之，则很难达到本发明的目的。

按照本发明方法的协同条件制备的聚丁二烯，顺式1,4结构含量>93%， \bar{M}_w 均分子量为40—60万，门尼粘度为30—55， $M_w/M_n < 2 \times 10^4$ ，30℃、甲苯中特性粘数 $[\eta]$ 为1.5—2.2，25℃、5%苯乙烯溶液粘度为50—139厘泊，苯乙烯不溶物含量<0.03%。

聚丁二烯橡胶特性粘数 $[\eta]$ 控制在1.5—2.2范围内，优选值为1.5—2.0。聚丁二烯的特性粘数 $[\eta]$ 高于2.2，则5%苯乙烯溶液粘度高，用高溶液粘度的胶制备的HIPS光泽度不好。

聚丁二烯25℃、5%苯乙烯溶液粘度为50—139厘泊，优选值为50—80厘泊。低于50厘泊，所制备的HIPS抗冲击强度下降；高于139厘泊，所制备的HIPS表面光泽度下降。

苯乙烯不溶物含量小于0.03%，优选值小于0.01%。高于0.03%，

制备的HIPS的表面光泽度和抗冲击强度均下降。

按照本发明方法制备的高顺式1,4-聚丁二烯橡胶, Z均分子量和门尼粘度适中, 特性粘数、5%苯乙烯溶液粘度低, 苯乙烯不溶物含量非常低。测试结果见表1。

表1 本发明聚丁二烯的主要性能

指标名称	指标范围		分析方法
	一般	优选	
顺式1,4结构含量 (%)	>85	≥93	红外分析
Z均分子量 (万)	40-60	40-50	GPC分析
[η]	1.5-2.2	1.5-2.0	GPC分析
Mz/ML (×10 ⁴)	≤2	0.8-1.5	
粘均分子量 (万)	16-23	16-19	GPC分析
门尼粘度	30-55	35-45	ASTMD1416-63AT
25℃5%苯乙烯溶液粘度(厘泊)	50-139	50-80	RMS-R2B
苯乙烯不溶物 (%)	< 0.03	<0.01	RMS-R2B
色度 (APHA)	<10		RMS-R2B
溶解时间(小时)	2		RMS-R2B

按照本发明方法制备的聚丁二烯橡胶，可用于制备优质高抗冲击性聚苯乙烯。用此胶制备的HIPS，经分析测试物理机械性能达到下述水平：冲击强度为106.4J/M、弯曲强度为44.9MPa、弯曲模量为37.0MPa、断裂强度为34.9MPa、伸长率为51.6%。

本发明主要优点是：按照本发明的方法，可利用生产普通镍系顺丁橡胶的装置、设备，制备各种溶液粘度的聚丁二烯橡胶。按照本发明方法制备的低溶液粘度聚丁二烯橡胶，苯乙烯不溶物含量非常低，热稳定性好，可用以制备优质HIPS。本发明的聚合方法，能耗低、聚合釜及管道挂胶轻，操作方便，生产过程稳定，运转周期长。

在文中，除伸长率外，份数和百分数均按质量计。

门尼粘度用日本岛津公司生产的自动门尼粘度计测定（预热1分钟，在100℃下转动1分钟，取值）；溶液粘度是配成5%苯乙烯溶液，在25℃、用卡农—芬斯克粘度计测定；聚合物微观结构用日立260—50型红外分光光度计测定；聚合物粘均分子量、 \bar{M}_w 均分子量用Waters公司生产的GPC仪测定；苯乙烯不溶物使用孔径为40μ的不锈钢网过滤测定；微量水按卡尔费休方法测定；特性粘数 $[\eta]$ 在30℃、甲苯中测定。

HIPS的冲击强度、弯曲强度和弯曲模量、断裂强度和伸长率分别采用ASTM—D256、ASTM—D747与ASTM—D638方法进行分析测试。

下面结合实施例进一步说明本发明，但不是限制本发明的范围。

实施例1

用带有螺带搅拌、夹套、温度、压力指示的5升聚合釜，使1,3-丁二烯进行间歇聚合。

首先，严格用干净的炼油厂抽余油升温洗釜，用高纯度氮气压

出反应釜抽余油后，在氮气保护下，往反应釜中加入201.4份抽余油和54份丁二烯，搅拌均匀。抽余油和丁二烯均预先经过回收装置脱水。取 3.34×10^{-2} 份环烷酸镍， 1.17×10^{-2} 份三异丁基铝， 6.39×10^{-2} 份氟化硼乙醚络合物，分别用1份抽余油稀释，然后将铝、镍组份混合，再与硼组份一起加入反应釜中。抽余油与丁二烯混合液中含水 1.29×10^{-3} 份。在 100°C 温度下，使1,3-丁二烯反应2小时，往反应釜中加入乙醇 1.62×10^{-2} 份，防老剂"1076"(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八醇酯) 0.162份，然后将胶液取出，用水蒸汽蒸煮，热滚筒干燥得到本发明的产品。丁二烯转化率为89.2%。

反应条件及产品测试结果见表2。

对比例1

加入环烷酸镍 0.42×10^{-2} 份。丁二烯转化率为82%。

其余同实施例1。

实施例2

辛酸镍 1.99×10^{-2} 份，三异丁基铝 1.39×10^{-2} 份，三氟化硼乙醚络合物为 6.82×10^{-2} 份。丁二烯聚合反应温度为 95°C ，抽余油和丁二烯混合液中含水 2.07×10^{-3} 份。

其余同实施例1。

对比例2

抽余油与丁二烯混合液中含水 5.41×10^{-3} 份。

丁二烯转化率为85.3%。

其余同实施例2。

实施例3

用苯代替抽余油。环烷酸镍 2.64×10^{-2} 份，三氟化硼丁醚络合物为 11.50×10^{-2} 份，三异丁基铝 0.89×10^{-2} 份，苯与丁二烯混合液中含水 1.93×10^{-3} 份，丁二烯聚合反应温度为 110°C 。丁二烯转化率为 87.2% 。

其余同实施例1。

对比例3

丁二烯聚合反应温度为 40°C 。丁二烯转化率为 80.6% 。

其余同实施例3。

实施例4

用己烷代替抽余油，环烷酸镍 1.74×10^{-2} 份，三乙基铝 0.93×10^{-2} 份，三氟化硼乙醚络合物 4.40×10^{-2} 份，己烷与丁烯混合液中含水 1.81×10^{-3} ，丁二烯聚合系统反应温度为 78°C 。

其余同实施例1。

对比例4

三乙基铝 1.42×10^{-3} 份，己烷与丁二烯混合液中含水 3.75×10^{-3} 份。

其余同实施例4。

实施例5

环烷酸镍 1.03×10^{-2} 份，三异丁基铝 1.68×10^{-2} 份，三氟化硼乙醚络合物 6.39×10^{-2} 份。

丁二烯预先经干燥的KOH两次浸泡脱水，抽余油预先在LiAlH₄存在下回流脱水。聚合系统反应温度 85°C 。丁二烯转化率为 90.3% 。

其余同实施例1。

实施例6

用甲苯代替抽余油。环烷酸镍 1.39×10^{-2} 份，三异丁基铝 1.84×10^{-2} 份，三氟化硼乙醚络合物 3.27×10^{-2} 份，分别用1份甲苯稀释后，单独加入聚合釜中。甲苯与丁二烯混合液中含水 3.05×10^{-3} 份，聚合反应温度 115°C 。丁二烯转化率为85.0%。

其余同实施例1。

实施例7

用庚烷代替抽余油。环烷酸镍 0.70×10^{-2} 份，三异丁基铝 0.59×10^{-2} 份，三氟化硼乙醚络合物 1.45×10^{-2} 份，分别用1份庚烷稀释后，一起陈化，再加入聚合釜中，庚烷与丁二烯混合液中含水 0.94×10^{-3} 份，聚合反应温度 120°C 。

其余同实施例1。

实施例8

用己烷与苯的混合液(己烷占70%，苯占30%)代替抽余油。

环烷酸镍 1.39×10^{-2} 份，三异丁基铝 1.98×10^{-2} 份，三氟化硼乙醚络合物 2.13×10^{-2} 份，己烷、苯混合液与丁二烯中含水 2.58×10^{-3} 份，聚合反应温度 63°C 。丁二烯转化率为86.2%。

其余同实施例1。

表2 丁二烯聚合反应条件及产品测试结果

序号	镍组份 (份) ($\times 10^{-2}$)	铝组份 (份) ($\times 10^{-2}$)	硼组份 (份) ($\times 10^{-2}$)	微量水 (份) ($\times 10^{-3}$)	聚合 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$[\eta]$	门尼 粘度	5%苯乙烯 溶液粘度 (cp)	苯乙烯不 溶物含量 (%)	顺式1,4 结构 (%)	Z 均 分子量 (万)
实施例1	3.34	1.17	6.39	1.29	100	1.5	37.7	51.0	0.007	95.3	40.1
对比例1	0.42	1.17	6.39	1.29	100	2.5	70.0	242.6	0.42	94.5	
实施例2	1.99	1.39	6.82	2.07	95	1.5	41.0	50.0	0.006	94.4	40.0
对比例2	1.99	1.39	6.82	5.41	95	2.4	35.0	210.5	0.50	95.5	
实施例3	2.64	0.89	11.50	1.93	110	1.6	40.0	55.0	0.008	94.6	42.4
对比例3	2.64	0.89	11.50	1.93	40	2.6	60.0	378.6	0.70	95.9	
实施例4	1.74	0.93	4.40	1.81	78	1.8	43.4	77.0	0.009	96.3	43.8
对比例4	1.74	1.42	4.40	3.75	78	2.3	44.0	188	0.35	95.4	
实施例5	1.03	1.68	6.39	0	85	1.6	42.0	62.3	0.008	95.7	42.5
实施例6	1.39	1.84	3.27	3.05	115	1.9	47.6	98.6	0.012	94.7	48.4
实施例7	0.70	0.59	1.45	0.94	120	2.1	54.0	138.6	0.015	94.6	55.0
实施例8	1.39	1.98	2.13	2.58	63	2.0	51.0	123.0	0.014	95.0	50.5

实施例9

采用3个40升带搅拌的聚合釜进行连续聚合。

用氮气置换、洗釜后，抽余油、丁二烯分别以10.37kg/hr和2.8kg/hr的进料量加入第一聚合釜，控制丁二烯和溶剂中水含量为5.5PPM。环烷酸镍、三异丁基铝及三氟化硼乙醚络合物的加入量分别为 1.44×10^{-3} kg/hr、 7.19×10^{-4} kg/hr和 2.50×10^{-3} kg/hr。第一釜充满后进入第二釜，第二釜充满后进入第三釜。三个聚合釜的反应温度分别为88°C、95°C和104°C。

在第三釜出口管线分别加入乙醇 7.49×10^{-4} kg/hr、防老剂"1076" 8.4×10^{-3} kg/hr，胶液进入贮罐。胶液经热水蒸煮、干燥、得到本发明的聚丁二烯橡胶经分析测试，丁二烯转化率为89.8%，门尼值为38.0，30°C甲苯中的特性粘数为1.6，5%苯乙烯溶液粘度(25°C)为55.0厘泊，苯乙烯不溶物含量为0.008%，顺式1,4结构含量为95.8%，Z均分子量为41.2万。

由表2及实施例9可见，按照本发明的方法，可以制备出具有一定门尼粘度、适当低溶液粘度及非常低苯乙烯不溶物含量的高顺式1,4-聚丁二烯橡胶。反之，制备的聚丁二烯产品，特性粘数、溶液粘度及苯乙烯不溶物含量都比较高。

实施例10

将1.68公斤本发明产品，用24公斤苯乙烯溶解后，加入40升聚合釜中，再加入3.85公斤乙苯和0.012公斤1,1-二叔丁基过氧化环己烷，在搅拌下反应4小时，聚合温度为160°C。

将高粘度聚合物加热至245°C，脱除挥发份，冷却，得到HIPS产品。

经分析测试，冲击强度为106.4J/M，弯曲强度为44.9MPa，弯曲模量为37.0MPa，断裂强度为34.9MPa，伸度率为51.6%。

从实施例10可以看出，本发明的聚丁二烯橡胶可以制备出优质高抗冲击性聚苯乙烯。