

生产 IIR 的新型催化剂进展

孙玉琴

(北京燕山石油化工集团股份有限公司 合成橡胶厂, 北京 102503)

摘要: 综述几种可以用于异丁烯-异戊二烯高温共聚的新型催化剂体系, 即活性阳离子络合催化体系, 如叔酯或叔醚/四氯化钛催化剂体系; 茂金属催化剂, 如 $Cp_2ZrMe_2/B(C_6F_5)_3$ 或 $(CPh_3)[B(C_6F_5)_4]$ 催化剂体系; 烷基氯化铝共催化剂体系; 可以改变相对分子质量分布的叔-醇/Lewis 酸催化体系, 如异丙基醇/三氯化铝催化体系; 用 Lewis 酸活化了的卤代金刚烷体系。利用叔-醇/Lewis 酸催化体系合成的 IIR 的相对分子质量分布呈双峰, 多卤代金刚烷/Lewis 酸体系合成的 IIR 是四臂星形结构。新型催化剂的使用可以取得良好的经济效益和社会效益。

关键词: IIR; 异丁烯; 异戊二烯; 催化剂; 共聚

中图分类号: T Q336.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)02-0085-05

自 1943 年实现工业化以来, 世界各国 IIR 的生产均以埃克森公司技术为主, 即用三氯化铝($AlCl_3$)为催化剂, 氯甲烷(CH_3Cl)为稀释剂, 在 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行异丁烯 (IB)-异戊二烯 (IP) 的共聚反应获得。虽然这种方法在 IIR 的生产中至今仍居首要地位, 但存在以下缺点: 由于反应温度低, 能量消耗非常高; 由于聚合物颗粒的交联及在运行过程中附聚物沉积在反应器内壁, 易使反应器结垢, 停车剥离结垢的聚合物层很不方便且代价很高; 交联或凝胶粘附层降低了冷却效果, 使相对分子质量的控制无法进行; 质量稳定性的控制也很困难。为了解决这些问题, 各国科学工作者进行了大量科学研究。其中, 新型催化剂的使用, 可以提高聚合温度, 大大改善工艺条件, 提高产品质量, 节能降耗, 保护环境。

1 新型催化体系

1.1 活性阳离子络合催化体系

80 年代以来, 许多科学工作者致力于活性阳离子聚合和络合催化体系的研究, 其中最常见的是有机酸或酯(例如乙酸叔丁酯、乙酸异丙

苯酯)与路易斯酸 [Lewis 酸, 例如三氯化硼 (BCl_3)、四氯化钛 ($TiCl_4$)] 组成的络合物。1986 年, Kennedy 等首次利用这种体系在淤浆中, 在 $-50\sim-10\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 实现了 IB 的活性阳离子聚合^[1]。

90 年代初, 用活性阳离子络合催化体系进行 IB 与 IP 的共聚反应的研究已有新的进展。

(1) 乙酸异丙苯酯 ($CumOAc$)/ BCl_3/CH_3Cl 催化体系^[2]

Kennedy 等用 $CumOAc/BCl_3$ 催化体系, 在 CH_3Cl 稀释剂中, 于 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 对异丁烯-异戊二烯 (IB-IP) 的共聚反应进行了研究。研究发现, 在 $CumOAc/BCl_3/(IB-IP)/CH_3Cl$ ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) 体系中, 所产生的原位电子对给予体 BCl_2OAc , 不能作为引发活性共聚反应的媒介, 并且在共聚反应中发生链转移和终止。

(2) $CumOAc/TiCl_4$, 丙酸异丙苯酯 ($CumOPr$)/ $TiCl_4$ 及甲基二异丙苯基醚 ($DiCumOMe$)/ $TiCl_4$ 催化体系^[3]

$CumOAc$, $CumOPr$ 及 $DiCumOMe$ 与 $TiCl_4$ 组成的催化体系引发的 IB-IP 共聚反应的研究, 是在 $(CH_3Cl)_n/C_6H_{14}$ 的混合液 (体积比为 40:60) 中进行的, 聚合温度范围为 $-80\sim-30\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应产品的性质见表 1。

试验结果证明, 叔酯/ $TiCl_4$ 及叔醚/ $TiCl_4$ 引发的 IB-IP 共聚反应没有不可逆终止, 即使

作者简介: 孙玉琴 (1946-) 女, 辽宁大连人, 北京燕山石油化工集团股份有限公司高级工程师, 从事合成橡胶产品开发、生产及应用的信息调研工作。

表 1 用 CumOAc/ TiCl₄, CumOPr/ TiCl₄ 及 DiCumOMe/ TiCl₄ 催化体系引发的 IB-IP 共聚反应的产品性质

引发剂	聚合温度/℃	转化率/%	最高相对分子质量
CumOAc	-30	36	11 500
	-40	28	19 700
	-40	24	19 800
CumOPr	-40	24	19 800
	-40	51	18 200
	-40	77	21 400
	-60	55	52 400
	-80	80	190 000
DiCumOMe	-40	33	10 500
	-60	62	2 500
	-80	85	90 400

在-80℃的条件下,单体的链转移也会发生,但转移程度大大降低。在(CH₃Cl)_n/C₆H₁₄混合溶剂中,温度在-80~-30℃时,可以合成无规 IB-IP 共聚物。在-40℃时,即使 IP 进料量的摩尔分数为 0.40,也可以合成无规 IB-IP 共聚物,并且没有引起环化。

1.2 叔-醇/Lewis 酸催化体系

叔-醇引发剂是一种含有2~4个羟基的金刚环化和物,具有代表性的有 1,4-二羟基-1,1,4,4-四苯基丁烷;2,5-二羟基-2,5-二甲基-己三烯;1,4-二(2-羟基-2-丙基)苯(二异丙苯基醇);1,3,5-三(2-羟基-2-丙基)苯(三异丙苯基醇);1,3,5-三羟基金刚烷等。优先选用 1,4-二(2-羟基-2-丙基)苯和 1,3,5-三(2-羟基-2-丙基)苯,最好是使用 1,3,5-三(2-羟基-2-丙基)苯。在 Lewis 酸存在下,在含有微量水的惰性溶剂中,聚合物是通过阳离子中心及带有三个叔羟基的 1,3,5-三(2-羟基-2-丙基)苯提供的中心增长,合成具有双峰的 IIR^[4]。

用异丙苯基醇/AlCl₃ 催化体系合成的 IIR 的性质见表 2。

1.3 金刚烷(Adamantane)/Lewis 酸催化体系^[5]

这是一种由 Lewis 酸活化了的溴或氯金刚烷组成的催化体系。利用这种催化剂,可以制备 IB 的均聚物和 IB-IP 的共聚物。单卤或二卤金刚烷用于合成线形聚合物,多卤金刚烷可用来合成枝化聚合物,聚合反应是在卤代部位被引发。多卤金刚烷含有 3 个或多个卤部

表 2 用异丙苯基醇/ AlCl₃ 催化体系合成的 IIR 的性质

项 目	试 验 编 号		
	1	2	3
聚合物产量/g	49.0	44.8	25.3
转化率/%	80	73	40
M _n ×10 ⁻³	70	78	277
M _w ×10 ⁻³	350	370	690
相对分子质量分布	双峰	双峰	单峰
不饱和度(摩尔分数)			
200 MHz	0.010 0	0.010 0	0.011 0
500 MHz	0.013 1	0.012 5	0.012 1

注: 试验 1, 引发剂用二异丙苯基醇; 试验 2, 引发剂用三异丙苯基醇; 试验 3, 不加引发剂。

位。线形聚合物或共聚物的聚合反应,是在每个卤部位被引发,单体被束缚在以前被卤素占据的金刚烷部位,产生的聚合物链悬挂在以前被卤基占据的金刚烷上。

利用本催化体系生产的低聚物和聚合物,相对分子质量范围(M_n)可达到 150~500 万,优先选用 250~100 万,最好是 500~50 万范围内,例如 30 万。

用金刚烷/Lewis 酸催化体系制备 IIR 的试验条件及产品特性见表 3。

由表 3 看出,用 1-溴代金刚烷/DEAC 催化体系所获得的聚合物产量和转化率都比较高。试验 4 和 5 使用的是三氯代金刚烷,生产的 IIR 是四臂星形聚合物,其相对分子质量比较高。

1.4 茂金属催化体系

90 年代初期以来,国外科技工作者对钛、锆、钪的衍生物用于烯烃的均聚与共聚进行了广泛研究,并已有详细的论述^[6]。例如,用茂金属类催化剂[η⁵(C₅Me₅)TiMe₂(μ-Me)B(C₆F₅)₃],在甲苯溶液中,引发 IB 的均聚或 IB 与 IP(摩尔比为 99:1)的共聚。近年来,他们对茂金属催化体系进行了更进一步的研究,其电子学分析结果表明,具有低的饱和度及小的空间位阻的单环戊二烯类络合物[Cp' MR₂L]⁺(Cp': 取代的 η⁵-环戊二烯基; R: 丙烯基; L: 不稳定的配位基),也像普通的催化剂或引发剂一样,能用于烯烃聚合反应。[η⁵-(C₅Me₅)TiMe₃/B(C₆F₅)₃] 体系也具有阳离子引发剂的作用,使

表 3 用卤代金刚烷/二乙基氯化铝催化体系制备 IIR 的反应条件及产品特性

项 目	试 验 编 号				
	1	2	3	4	5
卤代金刚烷种类	1-溴代金刚烷	混合氯代金刚烷	2-溴代金刚烷	多氯代金刚烷	多氯代金刚烷
摩尔比					
单体/二乙基氯化铝	14	14	14	137	26
单体/卤化物	1 560	1 080	1 360	—	—
二乙基氯化铝/卤化物	110	77	96	—	—
单体/多氯代金刚烷	—	—	—	6 000	6 450
二乙基氯化铝/多氯代金刚烷	—	—	—	160	246
引发温度/℃	−94	−92	−90	−92	−92
最高温度/℃	−33	−84	−88	—	—
聚合物产量/g	12.39	11.24	0.83	—	—
转化率/%	74	64	5	23	25
M_v	19.5	6.7	0.5	24.0	36.0
ML(1+8)100℃	—	—	—	25	46
不饱和度(摩尔分数)	0.015	0.015	0.012	0.011	0.009 8

注：(1)混合氯代金刚烷中各种成分的质量分数为：1-溴代金刚烷 0.93, 2-溴代金刚烷 0.02, 1, 3-氯代金刚烷 0.05。试验 4 和 5 中, 多氯代金刚烷中有 1, 3, 5-三氯代金刚烷的质量数为 0.8, 1, 3, 6-三氯代金刚烷为 0.2。
(2)反应在 CH₂Cl₂ 中进行, 反应温度为 −92℃, 单体的进料量: IB 为 14.5%(质量份), IP 摩尔分数为 0.020。物料在反应器内的停留时间为 20 min。

茂金属催化剂在烯烃聚合的使用范围方面有很大的扩展。当用于制备 IIR 时, 引发剂的使用浓度为 0.005~0.007 mol·dm^{−3}, IB 与引发剂的比例为 500:1~1 700:1(摩尔比), 共聚反应温度为 −78~−60℃, 获得的共聚物的相对分子质量在 20 万左右, 不饱和度大约在 1%左右, 相对分子质量分布大约为 2.2^[7]。

最近, 关于茂金属类催化剂的使用又有新的进展。Carr 及 Dawson 等对利用锆化合物为催化剂引发 IB 的碳阳离子均聚和共聚反应进行了研究, 在温度高达 −30℃的条件下合成了 IIR^[8]。

用 B(C₆F₅)₃ 活化了的 Cp₂ZrMe₂ 和 Cp₂^{*}ZrMe₂(Cp^{*}:C₅Me₅)络合物引发体系, 不同于普通的金属卤化物引发剂, 用茂金属引发剂体系合成的均聚物和共聚物的相对分子质量基本相同。经过比较, 二烷基锆化合物的引发效率比茂金属水解产物 Cp₂^{*}Zr(OH)₂ 及 (Cp₂ZrMe)₂(μ-O)在 B(C₆F₅)₃ 存在时, 由微量质子所提供的引发效率高。因此, 在 IB 的均聚和共聚反应中, Cp₂ZrMe₂ 是一种高效引发剂。

用 AlCl₃ 水溶液引发剂体系, 在氯甲烷中进行 IB 和 IP 的共聚反应时, 聚合反应是由单体的质子化作用所产生的叔丁基阳离子引发

的。在这种情况下, 质子从碳阳离子增长种, 链转移成单体是很容易的。为了获得足够高的相对分子质量, 必须对反应进行控制, 通常是在 −100℃条件下制备。在这一体系中, 碱的存在, 例如 Cl[−]及 H₂O 等, 很可能促进链终止和质子的转移。因此, Carr 及 Dawson 等认为, 当体系中不存在碱性组分时, 在高温条件下合成相对分子质量同 IB 的相对分子质量同样高的 IIR 是可能的。无卤素引发剂含有非配位的非常弱的碱性阴离子 [B(C₆F₅)₄][−] 和 [MeB(C₆F₅)₃][−], 因此它们自己可以提供交替。

锆化合物引发能力的评价试验是在热的干燥全玻璃反应器中进行的。在严格控制达到无水的条件下, 把 Cp₂ZrMe₂ 和二氯甲烷(CH₂Cl₂)溶液与 B(C₆F₅)₃ 按 1:1 摩尔比加到 IB 中去, 在 −78℃时, 产生快速聚合反应。IB 的初始体积为 10 mL, 聚合反应 5~10 min 后, 加入甲醇终止。其反应条件及聚合物的性质见表 4 中的 1~3。不加 Cp₂ZrMe₂ 的 IB 的均聚与 IP 的共聚反应的结果见表 5^[8]。

由表 4 看出, 在温度范围为 −78~−30℃条件下, 制备的聚合物的相对分子质量比较高, 就像典型的阳离子聚合反应那样, 收率和聚合物的相对分子质量随温度的升高而降低, 所合

表 4 用 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化剂体系引发的 IB 的均聚与 IP 的共聚反应

项 目	试 验 编 号					
	1	2	3	4	5	6
聚合温度/℃	-78	-50	-30	-78	-50	-30
IB 初始体积/mL	10	10	10	10	10	10
IP 初始体积/mL	0	0	0	0.15	0.15	0.15
聚合物产量/g	1.2	0.4	0.2	1.3	0.9	0.9
$M_w \times 10^{-3}$	144.5	102.5	115.0	137.0	177.5	107.0
$M_n \times 10^{-3}$	37.0	35.6	50.8	38.0	33.0	39.0
M_w/M_n	3.9	2.9	2.3	3.6	3.6	2.7
结合 IP 摩尔分数	—	—	—	0.017	0.014	0.015

注: 反应条件: 50 μmol 的 Cp_2ZrMe_2 溶于 1 mL 的 CH_2Cl_2 中; 50 μmol 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 溶于 0.5 mL 的 CH_2Cl_2 中; 搅拌速度为 1 000 r·min⁻¹, 反应 5 min 后用 2 mL 的甲醇终止。

表 5 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 引发的 IB 的均聚与 IP 的共聚反应

项 目	试 验 编 号	
	1	2
聚合温度/℃	-78	-78
IB 初始体积/mL	10	10
IP 初始体积/mL	0	0.15
聚合物产量/g	0.1	0.02
$M_w \times 10^{-3}$	1 800	87
$M_n \times 10^{-3}$	714	18
M_w/M_n	2.5	5.0
结合 IP 摩尔分数	—	0.013

注: 反应条件: 50 μmol 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 溶于 0.5 mL 的 CH_2Cl_2 中, 不加 Cp_2ZrMe_2 。反应时间为 5 min。

成的所有聚合物稍有或没有冷流倾向。

$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化剂体系同样可用于 IB 和 IP 的共聚。在 IP 摩尔分数为 0.02 时, 获得的 IIR 的相对分子质量基本与聚异丁烯的相对分子质量相近, 见表 4 中 4~6。用核磁共振法分析共聚物的结构发现, 二烯的结构主要是反式-1, 4 结构, IP 的结合水平为摩尔分数 0.014~0.017。在这种引发剂存在下, 没有发生聚合反应速度与相对分子质量降低的现象。由表 5 看出, 在普通的金属卤化物引发体系中, IP 起阻滞和相对分子质量调节剂两方面的作用, 在同样条件下导致共聚物的相对分子质量显著地低于均聚物。

1.5 烷基卤化铝催化剂及其应用技术

近年来, 拜耳公司发表了关于利用 Friedel-Crafts 催化剂合成 IIR 的专利。他们以 CH_3Cl

为稀释剂, 在温度范围为-105~-70℃条件下, 合成 IIR。所用的催化剂有 AlCl_3 、 BCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 及二烷基氯化铝、二乙基氯化铝、乙基倍半氯化铝、乙基二氯化铝、二异丁基氯化铝、异丁基二氯化铝、辛基二氯化铝等。催化剂用量为 0.01%~0.8%(占有单体的总质量比)^[9, 10]。

2 技术经济分析

采用 $\text{AlCl}_3/\text{CH}_3\text{Cl}$ (-100℃)体系生产 IIR, 大部分的能量消耗集中在冷却循环系统, 这一部分需要的能量消耗大约占总能量消耗的 75%, 设备投资费用占总投资额的 35%。另外, 这种催化剂体系对环境有污染。如果采用新型催化剂, 不但可以提高聚合反应温度, 降低能量消耗, 还能减少对环境的污染, 获得好的经济效益和社会效益。

在上述新型催化剂体系及改进的 Friedel-Crafts 共催化剂体系中, 叔酯、叔醚、叔醇/Lewis 酸催化体系是一种有效的活性聚合反应催化剂, 采用这种催化剂体系生产的 IIR, 相对分子质量范围在 10 万~50 万。并且可以在高温条件下, 在 CH_3Cl 中进行 IB 和 IP 的均聚和无规共聚反应。目前, 利用叔酯、叔醚/Lewis 酸催化体系, 在-40℃时只能合成相对分子质量为 10 万~20 万的 IIR。

普遍认为, 生胶强度与相对分子质量有关, 随着相对分子质量的增大, 生胶强度提高。但是, 当用 IIR 制作轮胎时, 还要求橡胶具有快速的应力松弛速率, 然而应力松弛速率也是相对分子质量的函数。随着相对分子质量的增大, 应力松弛速率降低, 因此要求 IIR 的相对分子质量要满足冲击平衡的需要。其中方法之一是改变 IIR 的相对分子质量分布。利用三异丙基醇/ AlCl_3 催化剂体系在-90℃下, 于 CH_3Cl 中生产的具有双峰相对分子质量分布的 IIR, 可以满足轮胎工业的需要, 具有高的经济价值和科研价值。利用多氯代金刚烷/二乙基氯化铝/ CH_3Cl 体系, 在-92℃下合成的 IIR 是四臂星形结构, IIR 的相对分子质量可以通过调节单体和催化剂的比例进行控制, 产品的相对分子

质量范围宽, 冷流性低, 加工性能好。

茂金属催化剂是 90 年代的新产品, 利用这种催化剂, 可以获得相对分子质量满足应用需要的 IIR, 并且不会污染环境。虽然催化剂的价格与 AlCl_3 比略高, 但可以预计, 产品的成本会降低。因为应用这种催化剂, 在高温 ($-70 \sim -30^\circ\text{C}$) 条件下, 通过调节异丁烯与催化剂的比例及选择适当的抗衡阴离子, 可以在 CH_3Cl 中合成具有足够高的相对分子质量的 IIR, 能量消耗低。

烷基氯化铝/共催化剂/ CH_3Cl 体系, 由于可以在 -40°C 温度条件下合成 IIR, 如果对其生产工艺进行改进, 可以获得高相对分子质量低消耗的优质产品。

3 发展前景

在 IIR 的生产过程中, 利用上述新型催化体系可以提高聚合反应温度, 达到节能降耗、提高产品质量、保护环境的目的, 故具有广阔的发展前景。特别是茂金属催化剂, 虽然现在处在研究阶段, 但可以预计, 它将被广泛用于烯烃的聚合与共聚反应, 包括 IIR 的生产。铝系催化剂体系, 虽然现在仍在 IIR 的生产中占据首要地位, 但若不服其工艺过程中的缺点, 很难再有竞争性。其中如果对烷基氯化铝催化剂/共催化剂/ CH_3Cl (-40°C) 体系的工艺流程及设备进行改进, 将会以较低的能量消耗而得到发展。

4 建议

(1) 进行用 AlEt_2Cl /共催化剂/ CH_3Cl ($-80 \sim -30^\circ\text{C}$) 体系合成 IIR 的试验, 选择合适的共催化剂种类、设备及工艺, 并对聚合反应温度进行进一步的确定。

(2) 进行用乙酸异丙苯酯、丙酸异丙苯酯/ TiCl_4 (-40°C) 体系合成 IIR 的试验, 可用 CH_3Cl 或 CH_3Cl 和 $(\text{C}_6\text{H}_{14})_n$ (体积比为 40:60)

的混合液作溶剂。

(3) 进行利用三异丙基醇/ AlCl_3 催化剂体系, 在 -90°C 下于 CH_3Cl 中合成具有双峰相对分子质量分布的 IIR 的试验。

(4) 进行合成茂金属类催化剂 Cp_2ZrMe_2 的试验, 并采用 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($-78 \sim -30^\circ\text{C}$) 体系进行合成 IIR 的试验研究。

参考文献:

- [1] University of Akron. Living catalysts, complexes and polymers therefrom [P]. EP 0 206 756. 1986-18-06.
- [2] Kaszas G., Pukas J. E., Kennedy J. P. Carbocationic copolymerization in the presence of electron pair donors; 1. Copolymerization of isoprene with the cumyl acetate/ BCl_3 initiating system [J]. Macromolecules, 1992, 25: 1 771-1 774.
- [3] Kaszas G., Pukas J. E., Kennedy J. P. Carbocationic copolymerization in the presence of electron pair donors; 2. Copolymerization of isoprene or 2, 4-dimethyl, 3-pentadiene with TiCl_4 -based initiating systems yielding in situ electron pair donors [J]. Macromolecules, 1992, 25: 1 775-1 779.
- [4] Polysar Corporation. Preparation of butyl rubber with bimodal molecular weight distribution [P]. US, USP 5 194 538. 1995.
- [5] Exxon Chemical Patents Inc. Branched isoocten polymer prepared with adamantane catalyst system [P]. US, USP 4 942 210. 1990.
- [6] Gillis D. J., Tudoret M. J., Baird M. C. Novel arene complexes of titanium (IV), zirconium (IV), and hafnium (IV) [J]. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 2 543-2 545.
- [7] Barsan F., Baird M. C. The first example of polymerization of isobutylene induced by a metallocene-like initiator, [η^5 -(C_5Me_5) TiMe_2 (μ -Me) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] [J]. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 10: 1 065-1 066.
- [8] Carr A. G., Dawson D. M., Bochmann M. Zirconocenes as initiator for carbocationic isobutene homo and copolymerizations [J]. Macromolecules, 1998, 31: 2 035-2 040.
- [9] Bayer A. G. Verfahren zur Herstellung von C-C-Alkylkautschuken nach dem Slurry-Verfahren [P]. DE, DP 4 426 756 A1. 1996.
- [10] Bayer A. G. Verfahren zur Herstellung von polyisolefinen [P]. EP 0 696 601 A1. 1995.

收稿日期: 1999-09-07