

# 稀土催化剂制备条件对丁二烯与异戊二烯共聚合的影响

牛忠福<sup>1</sup>, 郎秀瑞<sup>1</sup>, 姜波<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 青岛瑞林材料科技有限公司, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 采用溶液聚合在己烷溶剂中以新癸酸钕(简称Nd)/三异丁基铝(简称Al)/氯化二乙基铝(简称Cl)催化体系合成丁二烯-异戊二烯共聚物, 研究催化剂制备过程中陈化方式、陈化时间、陈化温度、异戊二烯单体加入量和催化剂组分配比对丁二烯与异戊二烯共聚合的影响。结果表明: 采用Nd/Al/Cl催化体系可以合成高顺式丁戊无规共聚物, 催化剂制备条件对共聚物微观结构的影响不大, 聚丁二烯和聚异戊二烯链节中的顺式1,4-结构摩尔分数均大于0.96; 在催化剂制备过程中加入少量异戊二烯单体, 可提高催化剂的聚合活性; 共聚物具有高数均相对分子质量( $38.8 \times 10^4 \sim 42.1 \times 10^4$ ); 当Al/Nd摩尔比为15、Cl/Nd摩尔比为1.5时, 丁戊共聚物的收率较大, 相对分子质量分布最窄。

**关键词:** 丁二烯; 异戊二烯; 共聚合; 新癸酸钕; 三异丁基铝; 氯化二乙基铝; 稀土催化剂; 催化剂陈化

**中图分类号:** TQ221.223/6; O614.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0001-07

丁二烯(Bd)-异戊二烯(Ip)共聚物(简称丁戊共聚物)具有优异的低温性能、较低的滚动阻力以及出色的减震性能、耐磨性能和耐疲劳性能, 已在高性能轮胎和减震材料等中得到广泛应用<sup>[1-5]</sup>。W. C. von Donhilen<sup>[6]</sup>于1964年最先将稀土催化剂叔丁基水杨酸二氯化铈和三异丁基铝[Al(i-Bu)<sub>3</sub>, 简称Al]用于Bd与Ip的共聚合。国内从20世纪70年代开始研究用不同类型稀土催化剂制备丁戊共聚物, 成果丰硕。沈之荃等<sup>[7]</sup>采用氯化稀土-醇-三烷基铝催化体系合成丁戊共聚物, 发现Bd与Ip在各种稀土催化剂中共聚合总速率对单体总浓度均呈二级反应。孔春丽等<sup>[8]</sup>采用2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯铈盐/氢化二异丁基铝/一氯二乙基铝催化体系进行Bd与Ip共聚合, 研究了共聚物的微观结构和序列分布, 发现其符合Markov模型, 聚合时活性链有末端效应。徐端端等<sup>[9]</sup>采用酸性磷酸酯铈/氢化二异丁基铝/三氯甲烷/三氯乙酸乙酯催化体系进行Bd与Ip共聚合, 发现在氢化二异丁基铝/酸性磷酸酯铈摩尔比为20、三氯甲烷/酸

性磷酸酯铈摩尔比为10、三氯乙酸乙酯/酸性磷酸酯铈摩尔比为1及聚合温度为50℃的条件下, 制得的丁戊共聚物具有高相对分子质量(数均相对分子质量为 $8.9 \times 10^4$ )和窄相对分子质量分布的特点, 共聚物中聚丁二烯和聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构摩尔分数均大于0.95。代全权等<sup>[10]</sup>研究了新癸酸钕[Nd(vers)<sub>3</sub>, 简称Nd]/氢化二异丁基铝/氯化二乙基铝[Al(i-Bu)<sub>2</sub>Cl, 简称Cl]催化剂用量及单体比对Bd与Ip共聚合的影响, 发现随着单体组成中Ip含量的增加, 共聚物的相对分子质量增大, 相对分子质量分布逐渐变窄。张洪林等<sup>[11]</sup>在加氢汽油中采用环烷酸铈/烷基铝/卤化物催化体系进行Bd与Ip的共聚合, 研究了催化体系的陈化方式和组成等, 所得高顺式丁戊共聚物的耐寒系数为0.8。

本工作采用Nd/Al/Cl催化体系, 以正己烷为反应溶剂, 进行Bd与Ip的共聚合, 研究催化剂制备过程中的陈化方式、陈化时间、陈化温度及催化剂比对Bd与Ip共聚合的影响。

**基金项目:** 国家国际科技合作专项(2013DFR50240)

**作者简介:** 牛忠福(1990—), 男, 山东德州人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事稀土催化剂催化丁二烯与异戊二烯共聚合性能及其充油性能研究。

**E-mail:** niuzhongfu@qq.com

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

Ip, 聚合级, 赛轮金宇集团股份有限公司产品,

使用前Ip经氢氧化钾浸泡去除阻聚剂,并用氯化钙回流蒸出,其微水含量应小于 $10 \times 10^{-6}$ ;Bd,聚合级,中国石化齐鲁石化公司产品,使用时取24℃馏分,现蒸现用;己烷和无水乙醇,分析纯,天津巴斯夫化工股份有限公司产品;Nd,实验室自制,使用前配制成浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的己烷溶液;Al和Cl,聚合级,中国石化燕山石化公司橡胶厂产品,使用前分别配制成浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的己烷溶液;新癸酸,质量浓度为 $0.911 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,淄博峰泉化工有限公司产品;高纯度(99.999%)氮气,青岛合利气体有限公司产品;2,6-二叔丁基对甲酚,分析纯,上海润捷化学试剂有限公司产品;5A分子筛,国药集团化学试剂有限公司产品。

## 1.2 催化剂的制备

洁净的10 mL聚合管经烘烤、抽真空、充氮气处理3次,按照设计方案顺序加入Nd,Al,Cl的己烷溶液及少量Ip,在恒温水浴中加热10 min,当溶液呈轻微的黄绿色时继续恒温水浴反应60 min,所得催化剂即为所用催化体系。

## 1.3 丁戊共聚物的合成

将洁净干燥的100 mL聚合瓶连接在真空抽排装置上。在抽真空条件下用酒精灯烘烤聚合瓶,当压力达到负压时趁热充入高纯度氮气,待聚合瓶恒温后,再重复进行上述操作步骤3次。按一定摩尔比加入Ip单体、Bd的己烷溶液和催化剂,并且按一定的单体与溶剂摩尔比加入已去除微水分的正己烷溶液。将聚合瓶放入恒温水浴中,在50℃下恒温反应5 h,加入含防老剂264(质量分数为0.01)的无水乙醇溶液终止聚合反应。所得共聚物用无水乙醇反复洗涤3次,将共聚物剪碎并放在真空干燥箱中,在40℃下真空烘干8 h至质量恒定。

## 1.4 测试与分析

### 1.4.1 收率

真空恒温干燥后的共聚物质量记为 $W_c$ ,反应前单体总质量记为 $W_0$ ,按式(1)计算共聚物收率。

$$Y = W_c / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

### 1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

将共聚物溶于氯仿中,涂膜后用德国BRUKER公司生产的VERTEX 70型FTIR仪进行分析。用吸光度比较法分别计算共聚物中聚异戊二烯和聚丁二烯链节的微观结构含量<sup>[11-12]</sup>。

聚异戊二烯链节的微观结构含量按式(2)——(4)计算:

$$C = 145A_{836} - 1.95A_{890} + 19.9A_{890} - 1.79A_{836} \quad (2)$$

$$X_{\text{cis-1,4-1p}} = (145A_{836} - 1.95A_{890}) / C \quad (3)$$

$$X_{3,4-1p} = (19.9A_{890} - 1.79A_{836}) / C \quad (4)$$

式中, $A$ 为吸光度, $X_{\text{cis-1,4-1p}}$ 和 $X_{3,4-1p}$ 分别为聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构和3,4-结构的摩尔分数。

聚丁二烯链节的微观结构含量按式(5)——(8)计算:

$$D = 17\,667A_{738} + 3\,673.8A_{911} + 4\,741.4A_{967} \quad (5)$$

$$X_{\text{cis-1,4-Bd}} = 17\,667A_{738} / D \quad (6)$$

$$X_{1,2-Bd} = 3\,673.8A_{911} / D \quad (7)$$

$$X_{\text{trans-1,4-Bd}} = 4\,741.4A_{967} / D \quad (8)$$

式中, $X_{\text{cis-1,4-Bd}}$ 、 $X_{1,2-Bd}$ 和 $X_{\text{trans-1,4-Bd}}$ 分别为聚丁二烯链节的顺式1,4-结构、1,2-结构和反式-1,4-结构的摩尔分数。

### 1.4.3 差示扫描量热(DSC)分析

采用德国耐驰公司生产的DSC204F1型DSC仪测定不同催化体系制备的丁戊共聚物的玻璃化温度( $T_g$ )。制冷剂为液氮,温度范围为 $-130 \sim -50 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

### 1.4.4 凝胶渗透色谱(GPC)分析

用日本东曹公司生产的HLC-8320型GPC仪测定共聚物的数均相对分子质量( $M_n$ )、重均相对分子质量( $M_w$ )及相对分子质量分布指数( $M_w/M_n$ )。淋洗液为氘代四氢呋喃,标样为聚苯乙烯,流速为 $0.35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,测试温度为 $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。将丁戊共聚物配制成 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氘代四氢呋喃溶液,测试前经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 过滤器过滤。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂陈化方式

稀土催化体系合成过程中主、副催化剂的各组分会按照一定的比例进行反应而形成具有活性的活性种,也就是活性中心。因此催化体系中各组分的陈化方式直接影响丁戊共聚物的收率、微观结构、相对分子质量及其分布。

催化剂陈化方式对Bd/Ip共聚物的影响如表1所示。

从表1可以看出,用3种陈化方式制备的催化剂都具有较大的聚合活性,丁戊共聚物收率都在

表1 催化剂陈化方式对Bd/Ip共聚合的影响

陈化方式	收率/ %	顺式1,4-结构摩尔分数		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
		Bd	Ip		
(Al+Cl)反应					
后+Nd	82.0	0.978	0.967	19.1	6.8
(Nd+Cl)反					
应后+Al	83.5	0.982	0.972	20.9	5.3
(Nd+Al)反					
应后+Cl	84.6	0.985	0.974	38.8	4.2

注:催化剂陈化温度为50℃,陈化时间为60 min。组分摩尔比:Al/Nd 15, Cl/Nd 2, Ip(催化体系中添加)/Nd 10, Nd/(Bd+Ip)  $4.2 \times 10^{-4}$ , Bd/Ip 1。

80%以上,而且对共聚物的微观结构影响不大,聚丁二烯和聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构摩尔分数都大于0.97。这是由于3种催化剂都是均相液态,不同加料顺序不影响3种组分之间的相互反应,最终都可以形成同一种反应活性中心。

从表1还可以看出,采用不同催化剂陈化方式所得丁戊共聚物的 $M_n$ 差异较大, $M_w/M_n$ 也发生了变化,当采用(Nd+Al)反应后+Cl的陈化方式时,共聚物的 $M_n$ 最大, $M_w/M_n$ 最小。这是由于采用(Nd+Al)反应后+Cl的陈化方式,Al起到了烷基化的作用,生成Nd-C活性中心,同时Al还具有清除杂质、稳定活性中心以及链转移的作用。

## 2.2 催化剂陈化时间

在催化剂陈化温度不变的条件下,采用(Nd+Al)反应后+Cl的陈化方式,考察不同催化剂陈化时间对Bd/Ip共聚合的影响,结果如表2所示。

表2 催化剂陈化时间对Bd/Ip共聚合的影响

陈化时间/min	收率/ %	顺式1,4-结构摩尔分数		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
		Bd	Ip		
20	89.4	0.983	0.965	42.5	4.0
60	84.6	0.985	0.974	38.8	4.2
100	91.5	0.982	0.976	39.8	4.0
140	89.3	0.974	0.967	30.3	6.0

注:催化剂陈化方式为(Nd+Al)反应后+Cl,陈化温度为50℃。组分摩尔比同表1。

从表2可以看出:随着催化剂陈化时间延长,丁戊共聚物收率有所波动但波动幅度不大,基本稳定在90%左右;催化剂陈化时间对共聚物中聚丁二烯和聚异戊二烯链节顺式1,4-结构含量的影响也可以忽略。这说明催化剂陈化时间对于活性种的形成基本没有影响,活性种在聚合反应过程中可以持续形成,且不影响催化活性。

从表2还可以看出:随着催化剂陈化时间的延

长,丁戊共聚物的 $M_n$ 呈减小趋势;当催化剂陈化时间短于100 min时,共聚物的 $M_w/M_n$ 变化不大,保持在4.0左右;当催化剂陈化时间延长到140 min时,共聚物的 $M_w/M_n$ 显著增大。分析认为,在催化剂陈化初期,活性种不断生成,当陈化时间过长时,催化剂活性中心出现活性衰减,导致催化剂活性下降。

## 2.3 催化剂陈化温度对Bd/Ip共聚合的影响

在催化剂陈化时间不变的条件下,采用(Nd+Al)反应后+Cl的陈化方式,研究催化剂陈化温度对Bd/Ip共聚合的影响,结果如表3所示。

表3 催化剂陈化温度对Bd/Ip共聚合的影响

陈化温度/℃	收率/ %	顺式1,4-结构摩尔分数		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
		Bd	Ip		
0	63.8	0.978	0.964	39.7	3.7
30	88.7	0.979	0.973	37.6	3.9
50	84.6	0.985	0.974	38.8	4.2
80	67.5	0.974	0.965	50.7	3.9

注:催化剂陈化方式为(Nd+Al)反应后+Cl,陈化时间为60 min。组分摩尔比同表1。

从表3可以看出,随着催化剂陈化温度的升高,丁戊共聚物收率先增大后减小,当催化剂陈化温度为30℃时,丁戊共聚物收率达到最大值。这是由于催化剂陈化温度过低时,催化剂各组分反应不充分,催化剂活性较低,而催化剂陈化温度过高时,催化剂活性种部分失活而导致催化活性下降。

从表3还可以看出:催化剂陈化温度对丁戊共聚物微观结构的影响不明显,聚丁二烯链节的顺式1,4-结构摩尔分数均大于0.97,聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构摩尔分数均大于0.96;当催化剂陈化温度低于50℃时,对共聚物的 $M_n$ 和 $M_w/M_n$ 影响不大;当催化剂陈化温度为80℃时,共聚物的 $M_n$ 增大,这是因为高温使催化剂活性种部分失活。

## 2.4 催化剂中单体Ip加入量

采用(Nd+Al)反应后+Cl的陈化方式,考察催化剂中单体Ip加入量对Bd/Ip共聚合的影响。

从表4可以看出,催化剂中不加单体Ip时,丁戊共聚物收率为56.8%左右,随着催化剂中单体Ip加入量的增大,丁戊共聚物收率不断增大,这说明在催化剂中加入Ip使催化剂的活性种增多,催化活性

表4 催化剂中单体Ip加入量对Bd/Ip共聚合的影响

Ip/Nd 摩尔比	收率/ %	顺式1,4-结构摩尔分数		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
		Bd	Ip		
0	56.8	0.978	0.964	53.0	3.9
10	84.6	0.985	0.974	38.8	4.2
25	86.7	0.981	0.969	39.5	4.9
50	90.4	0.974	0.965	24.0	7.3

注: 催化剂陈化时间为60 min, 陈化温度为50 °C。其他组分摩尔比: Al/Nd 15, Cl/Nd 2, Nd/(Bd+Ip)  $4.2 \times 10^{-4}$ , Bd/Ip 1。

提高。这可能是因为单体Ip的加入使催化剂中预先形成了一部分活性链, 避免了催化剂直接加入到单体中引发聚合, 因相对分子质量迅速增大导致活性种形成活性链受阻。

从表4还可以看出, 催化剂中单体Ip加入量对丁戊共聚物微观结构的影响不大。聚丁二烯和聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构含量均非常高; 随着催化剂中单体Ip加入量的增大, 共聚物的 $M_n$ 呈减小趋势,  $M_w/M_n$ 明显增大。这是由于催化剂中单体Ip加入量增大使催化剂中的活性中心被消耗掉一部分, 导致共聚物相对分子质量下降, 相对分子质量分布变宽。

## 2.5 Al/Nd摩尔比

固定催化剂陈化时间、陈化温度以及其他条件, 考察催化体系中Al/Nd摩尔比对Bd/Ip共聚合的影响。

表5 Al/Nd摩尔比对Bd/Ip共聚合的影响

Al/Nd 摩尔比	收率/ %	顺式1,4-结构摩尔分数		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
		Bd	Ip		
10	32.8	0.973	0.966	47.1	4.5
15	84.6	0.985	0.974	38.8	4.2
20	89.3	0.976	0.971	27.2	4.4
25	90.4	0.972	0.964	21.0	4.8

注: 催化剂陈化时间为60 min, 陈化温度为50 °C。其他组分摩尔比: Cl/Nd 2, Ip(催化体系)/Nd 10, Nd/(Bd+Ip)  $4.2 \times 10^{-4}$ , Bd/Ip 1。

从表5可以看出, 丁戊共聚物收率随着催化体系中Al/Nd摩尔比的增大, 丁戊共聚物收率呈增大的趋势, 当Al/Nd摩尔比大于15时, 丁戊共聚物收率增大趋势放缓。这是由于Al在催化体系中为助催化剂, 其作用是和稀土元素发生烷基化反应, 促进活性种的形成。随着Al用量的增大, 活性种不断增多, 丁戊共聚物收率增大; 当Al/Nd摩尔比大于15时, 由于稀土元素已经被大量消耗, 丁戊共聚

物收率升高趋势趋于平缓。

从表5还可以看出, Al/Nd摩尔比的增大对丁戊共聚物微观结构的影响不明显, 聚丁二烯和聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构含量均保持在很高的水平, 可见该催化体系是一种较稳定的定向聚合催化剂。随着催化体系中Al/Nd摩尔比的增大, 共聚物的 $M_n$ 明显减小, 这是因为Al除了起稳定活性中心的作用之外还有很强的链转移作用, 共聚物的 $M_w/M_n$ 变化不大, 说明Al对反应过程中新活性种的形成没有直接影响。

## 2.6 Cl/Nd摩尔比

固定催化剂陈化时间、陈化温度以及其他条件, 考察催化体系中Cl/Nd摩尔比对Bd/Ip共聚合的影响。

表6 Cl/Nd摩尔比对Bd/Ip共聚合的影响

Cl/Nd 摩尔比	收率/ %	顺式1,4-结构摩尔分数		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
		Bd	Ip		
1.5	85.7	0.977	0.969	42.1	3.9
2.0	84.6	0.985	0.974	38.8	4.2
2.5	79.8	0.973	0.972	44.7	4.2

注: 催化剂陈化时间为60 min, 陈化温度为50 °C。其他组分摩尔比: Al/Nd 15, Ip(催化体系)/Nd 10, Nd/(Bd+Ip)  $4.2 \times 10^{-4}$ , Bd/Ip 1。

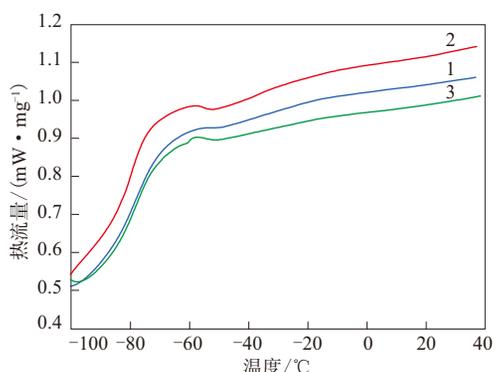
从表6可以看出, 当Cl/Nd摩尔比为1.5时丁戊共聚物收率最大, 随着Cl/Nd摩尔比继续增大, 丁戊共聚物收率减小。分析原因, Cl用量增大一方面可以促进催化体系活性种的形成, 另一方面也会形成不溶性稀土元素氯化物导致催化剂活性降低, 因此Cl/Nd摩尔比增大, 丁戊共聚物收率反而降低。丁戊共聚物的微观结构受Cl/Nd摩尔比的影响较小, 聚丁二烯和聚异戊二烯链节的顺式1,4-结构摩尔分数均在0.97左右。可见此催化体系是一种较稳定的定向聚合催化剂。

从表6还可以看出: 随着Cl/Nd摩尔比的增大, 丁戊共聚物的 $M_n$ 变化不大, 均在 $40 \times 10^4$ 左右; 当Cl/Nd摩尔比为1.5时, 共聚物的 $M_w/M_n$ 较小; 当Cl/Nd摩尔比大于1.5时, 共聚物的 $M_w/M_n$ 较大, 这是由于Cl用量过大时, 催化剂中形成的副产物较多, 过量的Cl重新形成新的活性种, 影响活性种的单一性, 导致相对分子质量分布变宽。

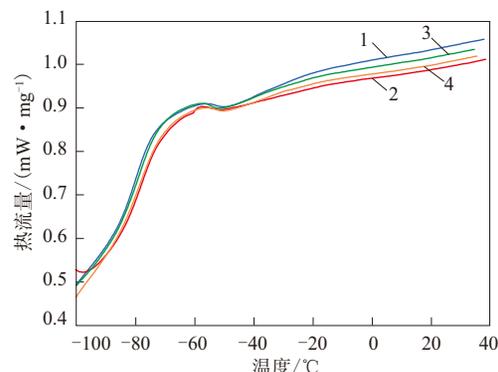
## 2.7 丁戊共聚物的 $T_g$

不同催化剂丁戊共聚物的DSC曲线见图1。

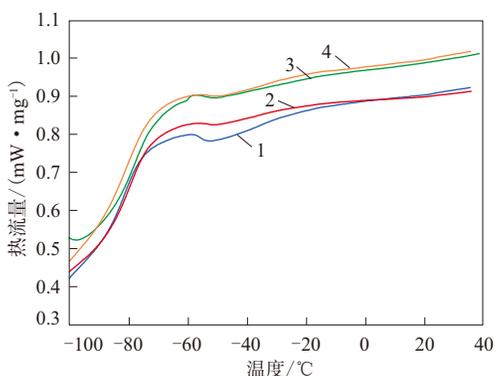
从图1可以看出,在-80℃左右出现单一的玻璃化转变峰,已知顺式1,4-聚丁二烯的 $T_g$ 约为



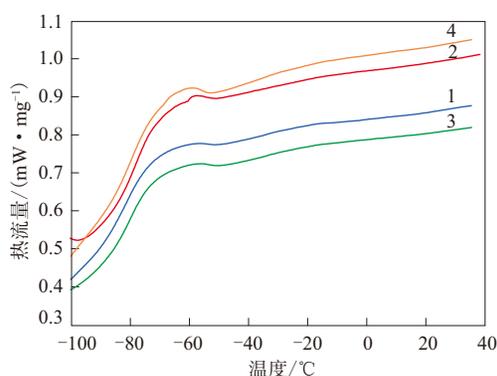
催化剂陈化方式: 1—(Al+Cl)+Nd; 2—(Nd+Cl)+Al;  
3—(Nd+Al)+Cl。共聚物 $T_g/^\circ\text{C}$ : 1—79.4;  
2—80.2; 3—81.3。  
(a) 陈化方式



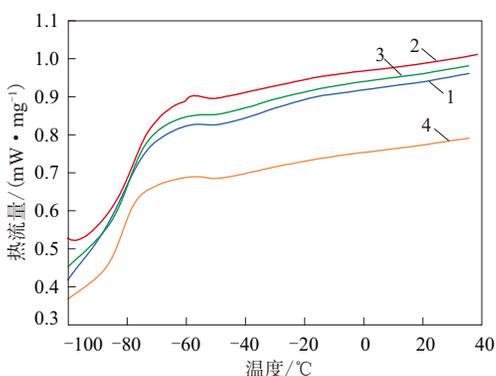
催化剂陈化时间/min: 1—20; 2—60; 3—100; 4—140。  
共聚物 $T_g/^\circ\text{C}$ : 1—80.2; 2—81.3;  
3—80.2; 4—79.7。  
(b) 陈化时间



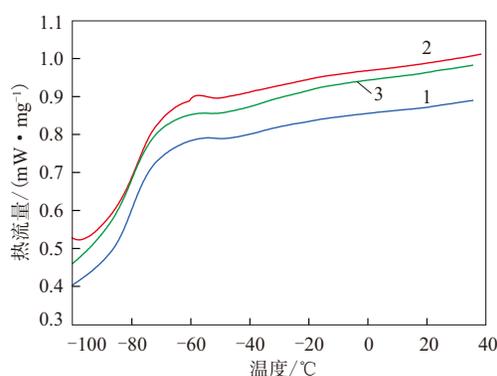
催化剂陈化温度/ $^\circ\text{C}$ : 1—0; 2—30; 3—50; 4—80。  
共聚物 $T_g/^\circ\text{C}$ : 1—82.0; 2—80.6; 3—  
—81.3; 4—80.7。  
(c) 陈化温度



$I_p/Nd$ 摩尔比: 1—0; 2—10; 3—25; 4—50。  
共聚物 $T_g/^\circ\text{C}$ : 1—81.0; 2—81.3;  
3—80.4; 4—80.1。  
(d)  $I_p/Nd$ 摩尔比



Al/Nd摩尔比: 1—10; 2—15; 3—20; 4—25。  
共聚物 $T_g/^\circ\text{C}$ : 1—80.7; 2—81.3;  
3—79.3; 4—81.3。  
(e) Al/Nd摩尔比



Cl/Nd摩尔比: 1—1.5; 2—2.0; 3—2.5。  
共聚物 $T_g/^\circ\text{C}$ : 1—85.5; 2—  
—80.1; 3—79.9。  
(f) Cl/Nd摩尔比

图1 不同催化剂制备的丁戊共聚合物的DSC曲线

-100 °C, 顺式1,4-聚异戊二烯的 $T_g$ 约为-70 °C, 根据Fox方程可以计算共聚物的 $T_g$ 理论值:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (9)$$

式中, $T_g$ 为共聚物的玻璃化温度,K; $w_1$ 和 $w_2$ 为两种单体的质量分数; $T_{g1}$ 和 $T_{g2}$ 为两种单体的玻璃化温度,K。

按式(9)计算:当Bd/Ip摩尔比为1时,丁戊共聚物的 $T_g$ 理论值为-84.5 °C,与DSC分析得到的 $T_g$ 实测值接近,表明采用该催化体系合成的产物是一种丁戊无规共聚物。

从图1还可以看出,当Bd/Ip摩尔比一定时,随催化剂配比、陈化时间与陈化温度等反应条件的变化,共聚物的 $T_g$ 变化不大,说明共聚物组成变化不大。

### 3 结论

采用Nd/Al/Cl催化体系可以合成高顺式丁戊无规共聚物,催化剂配比、陈化时间、陈化温度等反应条件对共聚物的微观结构影响不大,聚丁二烯与聚异戊二烯链节中顺式1,4-结构摩尔分数均大于0.96;在催化剂制备过程中加入少量单体Ip,可提高催化剂的聚合活性;共聚物的 $M_n$ 较高( $38.8 \times 10^4 \sim 42.1 \times 10^4$ ),且随着催化剂陈化时间的延长、单体Ip加入量的增大以及Al/Nd摩尔比的增大而降低;当Al/Nd摩尔比为15、Cl/Nd摩尔比为1.5时,丁戊共聚物收率较大,所得共聚物的相

对分子质量分布最窄;共聚物的 $T_g$ 实测值在-80 °C左右,与理论值接近。

### 参考文献:

- [1] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. 稀土催化合成橡胶文集[M]. 北京:科学出版社,1980.
- [2] 宋襄玉,沈琪,肖淑秀,等. 丁二烯-异戊二烯在 $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 中的共聚及共聚物性能的研究[J]. 合成橡胶工业,1979,2(3):207-212.
- [3] 周华荣,余赋生. 一种耐低温的丁二烯-异戊二烯的共聚橡胶[J]. 合成橡胶工业,1986,9(5):354-357.
- [4] 杜凯,姚薇,李旭东,等. 高顺式丁二烯-异戊二烯共聚橡胶研究进展[J]. 特种橡胶制品,2005,26(2):37-42.
- [5] 牛忠福,郎秀瑞,厉枝,等. 我国稀土丁戊橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2018,65(2):231-235.
- [6] von Donhilen W C, Wilson T P, Cafilisch E G. Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal[P]. Belgium: BE 644291, 1964.
- [7] 沈之荃,宋襄玉,肖淑秀,等. 丁二烯与异戊二烯在氯化稀土-醇-三烷基铝催化体系中的共聚[J]. 中国科学,1981,11:1341-1348.
- [8] 孔春丽,李杨,胡雁鸣,等. FTIR与 $^{13}\text{C}$  NMR研究丁戊共聚物的微观结构和序列分布[J]. 分析测试学报,2012,31(10):1254-1259.
- [9] 徐端端,胡雁鸣,李杨,等. 用稀土催化剂制备高顺式丁二烯-异戊二烯共聚物[J]. 合成橡胶工业,2011,34(4):272-276.
- [10] 代全权,薛冬桦,董为民. 稀土催化丁二烯-异戊二烯共聚的研究[J]. 长春工业大学学报,2008,29(2):135-138.
- [11] 张洪林,孙艳玲,崔立强,等. 新型稀土三元体系催化丁二烯-异戊二烯聚合[A]. 中国化工学会2003年石油化学学术年会论文集[C]. 上海:中国化工学会,2003:588-589.

收稿日期:2018-05-09

## Effects of Preparation Conditions of Rare Earth Catalyst on Copolymerization of Butadiene and Isoprene

NIU Zhongfu<sup>1</sup>, LANG Xiurui<sup>1</sup>, JIANG Bo<sup>2</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Ruilin Material Technology Co., Ltd, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** Copolymerization of butadiene and isoprene in hexane by solution polymerization was studied with  $\text{Nd}(\text{vers})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$  (called Nd/Al/Cl) catalytic system. The effects of catalyst preparation conditions such as aging method, aging time, aging temperature, isoprene monomer amount and catalyst components mole ratio on the copolymerization of butadiene and isoprene were investigated. The results showed that, butadiene-isoprene random copolymer with high cis-content could be synthesized by Nd/Al/Cl catalytic system, and the catalyst preparation conditions had little effect on the microstructure of butadiene-isoprene copolymers. The mole ratio of cis-1, 4-structure in polybutadiene and polyisoprene

chains were all above 0.96. The addition of a small amount of isoprene monomer in the preparation of catalyst could improve the polymerization activity of the catalyst. The butadiene–isoprene copolymers had high number–average molecular weight ( $38.8 \times 10^4 \sim 42.1 \times 10^4$ ). When the mole ratio of Al/Nd was 15 and that of Cl/Nd was 1.5, the yield of butadiene–isoprene copolymer was large, and the molecular weight distribution was the narrowest.

**Key words:** butadiene; isoprene; copolymerization; Nd (vers)<sub>3</sub>; Al (i-Bu)<sub>3</sub>; Al (i-Bu)<sub>2</sub>Cl; rare earth catalyst; catalyst aging