

原材料·配方

钼系催化体系制备高乙烯基含量 丁苯共聚物的研究

焦胜成¹, 华 静^{2*}, 李培培¹

(1. 中国石化齐鲁分公司 橡胶厂, 山东 淄博 255400; 2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:以磷酸三丁酯(TBP)为配体改性的五氯化钼(MoCl_5)为主催化剂、二丁基镁 $[\text{Mg}(\text{Bu})_2]$ 为助催化剂组成二元催化体系,在丁二烯(Bd)物质的量浓度为 $2.6 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和Bd/苯乙烯(St)质量比为3的条件下进行丁苯共聚物的配位聚合,研究催化体系和聚合条件对聚合反应的影响,并采用凝胶渗透色谱、傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、差示扫描量热法等对共聚物的微观结构进行分析。试验得出的最佳反应条件为:TBP/ MoCl_5 物质的量比 2, MoCl_5 /单体的量比 1×10^{-3} , $\text{Mg}(\text{Bu})_2$ / MoCl_5 物质的量比 3, 聚合温度 70°C , 聚合时间 12 h。在该条件下, Bd和St聚合活性较高, 共聚物的数均相对分子质量为 1.24×10^5 , 相对分子质量分布较宽, Bd单元中1,2-结构物质的量分数大于0.85, 聚合产物为高乙烯基含量无规丁苯共聚物。

关键词:钼系催化剂; 丁苯共聚物; 乙烯基含量; 配位聚合; 聚合活性; 特性粘度; 相对分子质量

中图分类号: TQ330.53

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)01-0031-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0031



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁二烯(Bd)/苯乙烯(St)共聚物(简称丁苯共聚物)如丁苯橡胶(SBR)具有优异的物理性能和良好的加工性能,广泛应用于轮胎、电线电缆、胶管、胶带和医疗用品等^[1-2]。共聚物的微观结构是决定其动态粘弹性、力学性能及应用领域的关键因素^[3-4]。丁苯共聚物的结构参数很多,包含St和Bd结构单元比例、Bd结构单元的立构规整性、相对分子质量及其分布等,其中Bd结构单元的1,2-立构结构含量的调控是决定共聚物动态粘弹性的关键因素^[5-6],即SBR中的侧乙烯基可以改善共聚物的加工性能和填料分散性,提高胎面胶的牵引性能和抗湿滑性能,同时使胎面胶具有较低的生热和滚动阻力^[7-10]。SBR主要包括自由基乳液聚合SBR(ESBR)和阴离子溶液聚合SBR

(SSBR)。ESBR的1,2-聚丁二烯含量小,SSBR的1,2-聚丁二烯含量在一定范围内可调。配位聚合是控制立构规整性的首选聚合方式,目前采用配位聚合制备丁苯共聚物的催化体系有Ni系、Co系、Gd系和稀土系。李兴民等^[11-13]研究了 $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, $(\text{H}_3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}_2)_2\text{-Ti}_4$, $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{oct})_2\text{-BF}_3\text{Et}_2\text{O-AlEt}_2$ 等体系催化Bd与St共聚合的规律(acac, Et和oct分别为乙酰丙酮、三乙基和乙基己酸),结果表明,多数催化体系对St的催化活性都不高,而且产物相对分子质量很低。林飞等^[14-16]通过稀土催化体系 $(\text{Py-CH}_2\text{-Flu})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ (其中Ln为Sc时 $n=0$; Ln为Tm, Y, Nd时 $n=1$)和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 激发下引发Bd与St

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2017MEM021)

作者简介:焦胜成(1974—),男,山东淄博人,中国石化齐鲁分公司橡胶厂高级工程师,学士,主要从事橡胶产品的研发及生产工作。

*通信联系人(huajing72@qust.edu.cn)

引用本文:焦胜成,华静,李培培.钼系催化体系制备高乙烯基含量丁苯共聚物的研究[J].橡胶工业,2021,68(1):31-37.

Citation: JIAO Shengcheng, HUA Jing, LI Peipei. Study on Preparation of Bd-St Copolymer with High Vinyl Content by Molybdenum Catalytic System[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 31-37.

共聚合(Py, Flu, Ln, Me, THF, *i*-Bu分别为吡啶、过渡金属、甲基、四氢呋喃、异丁基),改变催化剂的中心金属,可以实现对丁苯共聚物序列结构的调控,但是此催化体系制备过程繁琐且价格昂贵,很难实现工业化。钼系催化剂制备简单,来源丰富,是合成高乙烯基聚丁二烯橡胶的主要配位催化剂之一^[17-20],也可以催化St的配位聚合^[21-22]。

本工作采用钼系催化体系配位聚合高乙烯基含量丁苯共聚物,在Bd物质的量浓度为 $2.6 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和Bd/St质量比为3的单体状况下,研究钼系催化体系和聚合条件对聚合活性、共聚物特性粘数和微观结构的影响,为制备1,2-结构定向性的高乙烯基含量丁苯共聚物的高活性催化剂设计奠定理论基础。

1 实验

1.1 主要原材料

Bd(聚合级),中国石化齐鲁分公司橡胶厂产品,使用前常压蒸馏并经过4A分子筛干燥;St(化学纯),天津永大化学试剂有限公司产品,使用前减压蒸馏提纯并经过4A分子筛干燥;磷酸三丁酯(TBP,分析纯),国药集团化学试剂有限公司产品;五氯化钼(MoCl_5 ,分析纯)和正丁基镁 $[\text{Mg}(\text{Bu})_2]$,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司产品;甲苯(分析纯),烟台三和化学试剂有限公司产品,使用前先在氮气气氛中金属钠丝回流1 h,再经活性氧化铝干燥后使用。

1.2 主催化剂的制备

以TBP为配体改性 MoCl_5 ,将 MoCl_5 与TBP按一定比例混合,加入甲苯溶解至所需浓度,在60℃水浴中静置6 h形成均相溶液,得到的TBP- MoCl_5 用作主催化剂。

1.3 丁苯共聚物的制备

在氮气气氛中按一定比例将甲苯、Bd和St加入聚合管中,再加入助催化剂和主催化剂,在水浴中于一定温度下反应一定时间;用无水乙醇与质量分数为0.01的2,6-二叔丁基-4-甲酚混合的均相溶液终止反应,之后用无水乙醇将丁苯共聚物沉淀析出,再在80℃真空干燥箱中干燥至质量恒定。

1.4 测试与分析

(1) 单体转化率。将乙醇析出的丁苯共聚物

真空干燥至质量恒定,反应前Bd和St单体的总质量为 W_0 ,真空干燥后的共聚物质量记为 W_1 ,单体转化率 $=W_1/W_0 \times 100\%$ 。

(2) 特性粘数。以甲苯作溶剂,将丁苯共聚物配制成质量浓度为 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,在 $(30 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 条件下,用乌氏粘度计测定纯甲苯和溶液的流出时间,计算共聚物的特性粘数^[23]。

(3) 相对分子质量及其分布。采用日本东曹公司的HLC-8320型半微量凝胶渗透色谱(GPC)仪在恒温(30℃)下测定丁苯共聚物的数均相对分子质量(\bar{M}_n)、重均相对分子质量(\bar{M}_w)、峰位相对分子质量(\bar{M}_p)及相对分子质量分布指数(\bar{M}_w/\bar{M}_n)。色谱柱为TSK-GEL SuperMultiporeHZ系列半微量尺寸排阻(SEC)柱,标样为聚苯乙烯(PS)标准品,流动相为四氢呋喃,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析。采用德国布鲁克公司的VERTEX70型FTIR仪在全反射模式下测定丁苯共聚物的微观结构,计算其组成结构含量^[24]。

(5) 核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)分析。以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,采用德国布鲁克公司的MSL-300型 $^1\text{H NMR}$ 仪测定丁苯共聚物的微观结构。

(6) 差示扫描量热(DSC)分析。采用美国TA公司的DSC Q20型DSC仪进行测试,由DSC曲线得到丁苯共聚物的玻璃化温度(T_g)。

2 结果与讨论

2.1 助催化剂种类对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响

助催化剂的种类及用量对共聚合影响较大,选用4种助催化剂,以TBP- MoCl_5 为主催化剂,研究助催化剂种类对聚合活性(以单体转化率表征)及丁苯共聚物特性粘数的影响,结果如表1所示。

从表1可以看出:以 $\text{Al}(\text{Et})\text{Cl}_2$ 为Bd和St聚合体系的助催化剂时,聚合体系无聚合活性;以 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ 或 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 为助催化剂时,聚合体系的聚合活性较低,单体转化率均小于25%,共聚物粘度较小;以 $\text{Mg}(\text{Bu})_2$ 为助催化剂时,聚合体系的聚合活性较高,单体转化率超过45%,共聚物粘度较大。

表1 助催化剂种类对聚合活性及丁苯共聚物特性粘数的影响
Tab. 1 Effect of types of co-catalysts on polymerization activity and intrinsic viscosity of Bd-St copolymers

助催化剂	转化率/%	特性粘数 $\times 10^4 / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$
Al(Et)Cl ₂	0	—
Al(Et) ₂ Cl	21.98	1.61
Al(Et) ₃	22.25	0.84
Mg(Bu) ₂	47.48	2.41

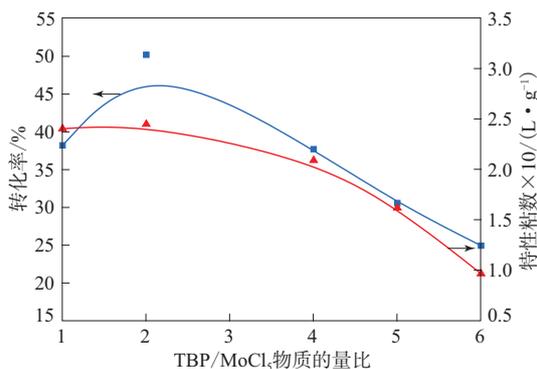
注: TBP/MoCl₅物质的量比为2, MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} , 助催化剂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 °C, 聚合时间为9 h。

选用Mg(Bu)₂作为助催化剂进行以下试验。

2.2 催化体系各组分分配比对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响

2.2.1 TBP/MoCl₅物质的量比

以TBP-MoCl₅为主催化剂, Mg(Bu)₂为助催化剂, 研究催化体系中TBP/MoCl₅物质的量比对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响, 结果如图1所示。



MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} , Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 °C, 聚合时间为12 h。

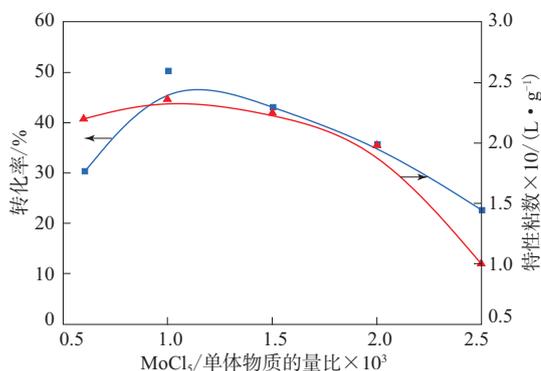
图1 TBP/MoCl₅物质的量比对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响

Fig. 1 Effect of mole ratio of TBP/MoCl₅ on polymerization activity and intrinsic viscosity of Bd-St copolymers

从图1可以看出, 随着TBP/MoCl₅物质的量比的增大, 聚合活性呈现先升高后降低的趋势。其原因是TBP用量增大, 形成的活性中心浓度增大, 聚合活性提高; 随着TBP用量继续增大, 过量的TBP会屏蔽活性中心, 影响聚合体系活性中心的数量和活性, 不利于反应进行, 聚合活性呈现降低趋势, 单体转化率减小。随着TBP用量的增大, 共聚物的特性粘数呈减小趋势, 说明其相对分子质量减小。综合得出, TBP/MoCl₅物质的量比的最佳值为2。

2.2.2 MoCl₅/单体物质的量比

以TBP-MoCl₅为主催化剂, Mg(Bu)₂为助催化剂, 研究MoCl₅/单体物质的量比对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响, 结果如图2所示。



TBP/MoCl₅物质的量比为2, Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 °C, 聚合时间为12 h。

图2 MoCl₅/单体物质的量比对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响

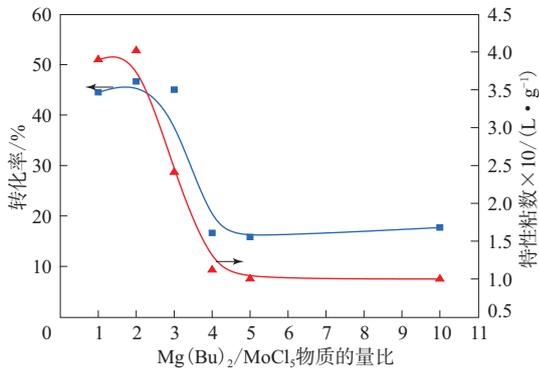
Fig. 2 Effect of mole ratio of MoCl₅/monomer on polymerization activity and intrinsic viscosity of Bd-St copolymers

从图2可以看出, 随着MoCl₅/单体物质的量比的增大, 单体转化率和共聚物特性粘数均呈现先增大后减小的趋势, 在MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} 时, 单体转化率和共聚物特性粘数均最大。其原因是随着MoCl₅/单体物质的量比增大, 聚合体系中的活性中心逐渐增多, 使单体转化率和共聚物特性粘数增大; 当MoCl₅/单体物质的量比继续增大时, 体系中MoCl₅含量过大, 体系中链转移等副反应增加, 导致反应活性降低, 单体转化率减小, 共聚物特性粘数也随之减小。

2.2.3 Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比

Zeigler-Natta型催化剂的聚合活性主要取决于主催化剂和助催化剂的种类和性质, 且主催化剂/助催化剂用量比对体系聚合活性有一定的影响。研究TBP-MoCl₅/Mg(Bu)₂催化体系中的Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比对聚合活性和共聚物特性粘数的影响, 结果如图3所示。

从图3可以看出, 随着Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比的增大, 单体转化率和共聚物特性粘数均先减小后趋于稳定。其原因是随着Mg(Bu)₂用量的增大, 活性中心浓度增大, 过量的Mg(Bu)₂不利于活性中心的产生和稳定, 活性中心寿命短, 因



TBP/MoCl₅物质的量比为2, MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} ,
聚合温度为70 °C, 聚合时间为12 h。

图3 Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响

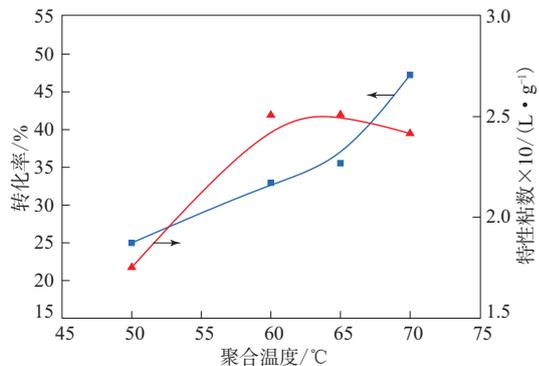
Fig.3 Effect of mole ratio of Mg(Bu)₂/MoCl₅ on polymerization activity and intrinsic viscosity of Bd-St copolymers

此单体转化率减小, 共聚物的特性粘数也随之减小。

2.3 聚合条件对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响

2.3.1 聚合温度

聚合温度对TBP-MoCl₅/Mg(Bu)₂催化体系引发Bd和St共聚合的聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响如图4所示。



TBP/MoCl₅物质的量比为2, MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} ,
Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合时间为12 h。

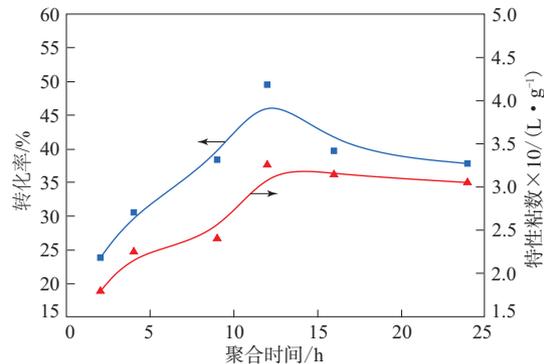
图4 聚合温度对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响
Fig.4 Effect of polymerization temperature on polymerization activity and intrinsic viscosity of Bd-St copolymers

从图4可以看出, 单体转化率随着聚合温度的升高呈现增大趋势。分析原因, 随着聚合温度的升高, 配位中心的活性不断提高, 链增长程度大于链转移程度, 因而共聚物特性粘数也相应增大。当聚合温度高于60 °C时, 继续升高温度, 可能导致

链转移程度增大, 共聚物特性粘数稍微减小。综合得出, 最佳聚合温度为70 °C。

2.3.2 聚合时间

聚合时间对TBP-MoCl₅/Mg(Bu)₂催化体系引发Bd和St共聚合的聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响如图5所示。



TBP/MoCl₅物质的量比为2, MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} ,
Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 °C。

图5 聚合时间对聚合活性和丁苯共聚物特性粘数的影响
Fig.5 Effect of polymerization time on polymerization activity and intrinsic viscosity of Bd-St copolymers

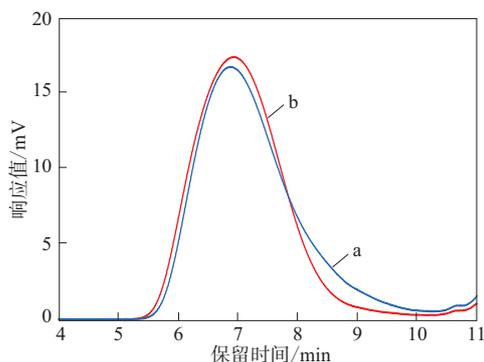
从图5可以看出: 当聚合时间短于12 h时, 单体转化率和共聚物特性粘数均随着聚合时间延长而增大; 当聚合时间超过12 h后, 单体转化率和丁苯共聚物特性粘数均略有减小, 这可能是由于聚合后期相对低活性的St单体参与反应量增大。

2.4 丁苯共聚物的微观结构

2.4.1 相对分子质量及其分布

以TBP-MoCl₅为主催化剂、Mg(Bu)₂为助催化剂配位聚合, 分别制备丁苯共聚物以及丁二烯均聚物(简称PB), 两种聚合物的GPC谱如图6所示, 相对分子质量及其分布如表2所示。

从表2可以看出: 丁苯共聚物的 \bar{M}_n 小于PB, 这是由于St参与共聚合反应形成的活性中心的活性低于Bd聚合形成的活性中心; 丁苯共聚物的GPC谱呈现单峰分布, 说明在反应过程中St共聚合倾向明显, 共聚物的相对分子质量分布比较均一。丁苯共聚物的相对分子质量分布宽于PB, 原因是随着反应的进行, 单体的共聚组成发生改变, 共聚单体的活性不同, 共聚物活性链的寿命不同, 造成丁苯共聚物的相对分子质量分布变宽。



TBP/MoCl₅物质的量比为2, MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} , Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 ℃, 聚合时间为12 h。a—丁苯共聚物; b—PB。

图6 丁苯共聚物和PB的GPC谱

Fig. 6 GPC spectra of Bd-St copolymer and PB

表2 丁苯共聚物和PB的相对分子质量及其分布

Tab. 2 Relative molecular weight and its distribution of Bd-St copolymer and PB

产 物	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_p \times 10^{-5}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
丁苯共聚物	1.24	6.10	5.49	4.94
PB	1.36	5.07	3.44	3.73

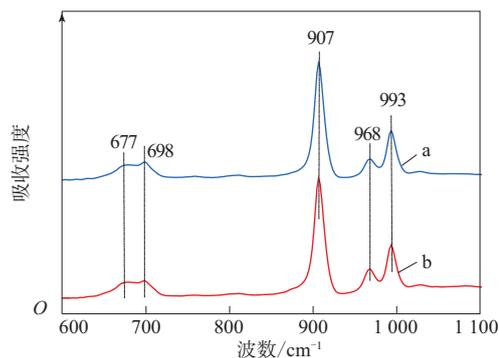
注: TBP/MoCl₅物质的量比为2, MoCl₅/单体物质的量比为 1×10^{-3} , Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 ℃, 聚合时间为12 h。

2.4.2 立构规整性

丁苯共聚物的红外光谱谱峰与各基团具有归属关系: 波数为910和990 cm⁻¹左右的峰对应1,2-聚丁二烯中CH₂=的面外变角振动, 波数为967 cm⁻¹左右的峰对应反式1,4-聚丁二烯中CH=的面外变角振动, 波数为738 cm⁻¹左右的峰对应顺式1,4-聚丁二烯中CH=的面外变角振动, 波数为698和756 cm⁻¹左右的峰对应St中苯环上C—H的面外弯曲振动。

采用FTIR仪对在不同MoCl₅/单体物质的量比条件下制备的丁苯共聚物微观结构进行分析, 结果如图7所示。

从图7可以看出: 在907和993 cm⁻¹处出现1,2-聚丁二烯中CH₂=的面外变角振动峰; 在968 cm⁻¹处有弱的吸收峰, 说明共聚物中还有少量的反式1,4-聚丁二烯结构; 在698 cm⁻¹处的弱吸收峰为苯环上C—H的面外弯曲振动峰, 说明共聚物中有少量的PS结构; 在677 cm⁻¹处的峰对应1,2-聚丁二烯



TBP/MoCl₅物质的量比为2, Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 ℃, 聚合时间为12 h。MoCl₅/单体物质的量比为: a— 0.8×10^{-3} ; b— 1.0×10^{-3} 。

图7 不同MoCl₅/单体物质的量比的丁苯共聚物的FTIR谱

Fig. 7 FTIR spectra of Bd-St copolymers with different mole ratios of MoCl₅/monomer

的无规结构; 在738 cm⁻¹处无明显的特征峰, 说明共聚物中没有顺式1,4-聚丁二烯结构。

在不同MoCl₅/单体物质的量比条件下制备的丁苯共聚物中各聚丁二烯结构的物质的量分数计算结果如表3所示。

表3 不同MoCl₅/单体物质的量比的丁苯共聚物中各聚丁二烯结构含量

Tab. 3 Content of polybutadienes in Bd-St copolymers with different mole ratio of MoCl₅/monomer

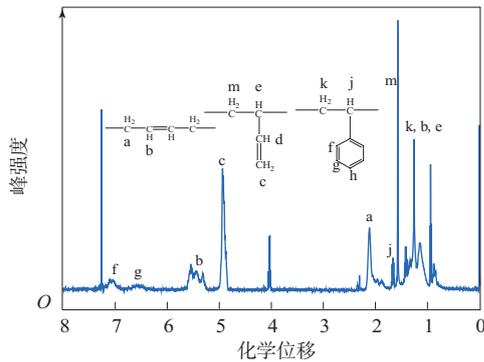
MoCl ₅ /单体物质的量比	聚丁二烯结构物质的量分数		
	1,2-结构	反式1,4-结构	顺式1,4-结构
0.8×10^{-3}	0.872 5	0.127 5	0
1.0×10^{-3}	0.901 7	0.098 3	0

注: TBP/MoCl₅物质的量比为2, Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70 ℃, 聚合时间为12 h。

从表3可以看出: 共聚物中Bd单元主要为1,2-结构为主, 乙烯基物质的量分数均能达到0.85以上, 共聚物中有少量反式1,4-结构, 没有顺式1,4-结构; 随着催化剂MoCl₅用量的增大, 共聚物中的1,2-结构含量略增大。采用TBP—MoCl₅/Mg(Bu)₂二元催化体系制备的丁苯共聚物为高乙烯基丁苯共聚物。

通过¹H NMR对丁苯共聚物的微观结构进行分析, 结果如图8所示。

从图8可以看出: 在化学位移为7.1处的特征峰为非嵌段St单元苯环上的质子峰; 当St单元周围为1,2-结构或1,4-结构时, 非嵌段St饱和碳原子的3



TBP/MoCl₅物质的量比为2, Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比为3, 聚合温度为70℃, 聚合时间为12 h。MoCl₅/单体物质的量比为1.0×10⁻³。

图8 丁苯共聚物的¹H NMR谱

Fig. 8 ¹H NMR spectra of Bd-St copolymer

个质子的化学位移向低场移动, 在化学位移为2.24处出现特征峰; 在化学位移为5.3~5.7之间的特征峰为Bd单元1,4-结构中CH=的质子峰和1,2-结构饱和的非端基的质子峰; 在化学位移为4.9处的特征峰为Bd单元1,2-结构CH₂=的特征峰。共聚物的¹H-NMR谱图中分别出现Bd单元和St单元的特征峰, 说明两种单体成功发生共聚合反应。

2.4.3 T_g

丁苯共聚物和PB的DSC曲线如图9所示。

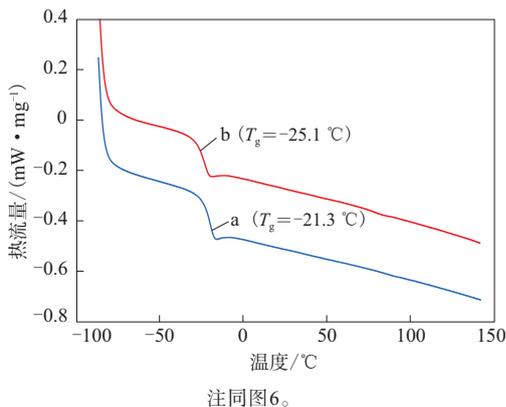


图9 丁苯共聚物和PB的DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of Bd-St copolymer and PB

从图9可以看出, 丁苯共聚物的DSC曲线只出现一个T_g峰, 丁苯共聚物的T_g(-21.3℃)较PB的T_g(-25.1℃)升高, 这进一步说明Bd与St成功发生共聚合反应, 且所得共聚物是一种无规共聚物。

3 结论

以TBP-MoCl₅为主催化剂、Mg(Bu)₂为助催化剂催化合成丁苯共聚物, 在Bd物质的量浓度为2.6×10³ mol·L⁻¹和Bd/St质量比为3的单体状况下, 最佳反应条件为: TBP/MoCl₅物质的量比2, MoCl₅/单体物质的量比1×10⁻³, Mg(Bu)₂/MoCl₅物质的量比3, 聚合温度70℃, 聚合时间12 h。在该条件下聚合体系的聚合活性最高, 制得的丁苯共聚物是一种无规共聚物, 共聚物的 \bar{M}_n 为1.24×10⁵, \bar{M}_w/\bar{M}_n 为4.92, T_g为-21.3℃(较PB的T_g升高3.8℃); 共聚物中Bd单元1,2-结构物质的量分数大于0.85, 有少量反式1,4-结构, 没有顺式1,4-结构, 聚合产物为高乙烯基含量无规丁苯共聚物。

参考文献:

- [1] Loria Marianna, Proto Antonio, Capacchione Carmine. Binary Copolymerization of 4-methyl-1,3-pentadiene with Styrene, Butadiene and Isoprene Catalysed by a Titanium[OSSO]-type Catalyst[J]. Polymer International, 2017, 66(1): 144-150.
- [2] 贺娟妮. 一种新型的丁苯橡胶复合材料的制备研究[J]. 当代化工, 2019, 48(7): 1476-1478.
- [3] 徐燕, 李旸毅, 韩艳, 等. 中苯乙烯溶聚丁苯橡胶的合成及性能研究[J]. 弹性体, 2016, 26(5): 31-35.
- [4] 陈益艺, 赵素合, 郑蕊, 等. 线型溶聚丁苯橡胶微观结构对其性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(10): 586-591.
- [5] Yang H D, Geng J T, Hua J. Damping Properties of Mo-based High Vinyl Polybutadiene/Ethylene-Vinyl Acetate Blends Prepared by In-situ Method[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(5): 423.
- [6] Yoshioka A, Komuro K, Ueda A, et al. Structure and Physical Properties of High-vinyl Polybutadiene Rubbers and Their Blends[J]. Pure & Applied Chemistry, 1986, 58(12): 1697-1706.
- [7] 陈益艺, 赵素合, 张兴英, 等. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 268-271.
- [8] 张新军, 陈名行, 陈瑞军, 等. 国产高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2013, 33(4): 220-224.
- [9] 王沛, 刘炼, 魏志勇, 等. 高乙烯基丁苯橡胶的合成及其阻尼性能的研究[J]. 材料工程, 2009(S1): 192-195.
- [10] Liu K, Lyu Q Q, Hua J. Study on Damping Properties of HVBR/EVM Blends Prepared by in Situ Polymerization[J]. Polymer Testing, 2017, 60(7): 321-325.
- [11] 李兴民, 金鹰泰. 苯乙烯存在下的稀土催化丁二烯聚合[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(3): 178-180.
- [12] Annkatrin Oehme, Uirich Gebauer, Klaus Gehrke, et al. Copolymerization of 1,3-butadiene and Styrene with a Neodymium

- Catalyst[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1995, 16(8): 563-569.
- [13] Eiichi Kobayashi, Shojiro Kaita, Sadahito Aoshima, et al. Polymerizations of Butadiene, Isoprene, and 2,3-dimethylbutadiene by $Gd(OCOCl_3)_3-(i-Bu)_3Al-Et_2AlCl$ and the Cis-polymerization Mechanism for Dienes[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(13): 2283-2290.
- [14] 林飞, 刘波, 崔冬梅. 稀土配合物催化丁二烯与苯乙烯序列可控共聚[C]. 2015年全国高分子学术论文报告会论文集. 苏州: 苏州大学, 2015: 207.
- [15] 简忠保, 崔冬梅. 稀土钨配合物催化苯乙烯高间规均聚合及与丁二烯共聚[C]. 中国化学会第27届学术年会论文摘要集. 北京: 中国化学会, 2010: 05-1-009.
- [16] Lin F, Wang M Y, Pan Y P, et al. Sequence and Regularity Controlled Coordination Copolymerization of Butadiene and Styrene: Strategy and Mechanism[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 849-856.
- [17] Sun Y J, Hua J, Xu L. Effect of Triisooctyl Phosphate on Synthesis of High Vinyl Polybutadiene with Molybdenum-based Catalyst[J]. *合成橡胶工业*, 2014, 37(4): 326.
- [18] Liu J H, Geng J T, Hua J, et al. Effect of Electronegativity and Steric Hindrance of the Cocatalyst on the Activity and Selectivity of Butadiene Polymerization Catalyzed by Molybdenum[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(1): 46906-46912.
- [19] Li P P, Liu K, Hua J, et al. M-cresol-substituted Triethyl Aluminum/MoCl₅/TBP Catalytic System for Coordination Polymerization of Butadiene[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(8): 537-544.
- [20] Liu J H, Li D, Hua J, et al. Buildup of Multi-ionic Supramolecular Network Facilitated by In-situ Intercalated Organic Montmorillonite in 1,2-polybutadiene[J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 492-497.
- [21] 华静, 武歧. 甲基铝氧烷/钼系催化剂催化苯乙烯配位聚合[J]. *合成树脂及塑料*, 2017, 34(3): 41-45.
- [22] 肖勇明, 邵有国, 李孝良, 等. 钼系催化苯乙烯配位聚合[J]. *塑料*, 2015, 44(3): 27-29.
- [23] Nie S R, Gao X G, Tang X M. Kinetics of Butadiene Polymerization with Molybdenum Catalyst System: the Polymerization Rate and Kinetic Parameters[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1983(4): 241-246.
- [24] 俞雄飞, 洪俊龙, 陈有为, 等. 红外光谱法测定丁苯橡胶中聚合苯乙烯的含量[J]. *橡胶工业*, 2013, 60(8): 499-501.

收稿日期: 2020-08-04

Study on Preparation of Bd-St Copolymer with High Vinyl Content by Molybdenum Catalytic System

JIAO Shengcheng¹, HUA Jing², LI Peipei¹

(1. Rubber Plant, Sinopec Qilu Petrochemical Company, Zibo 255400, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The coordination polymerization of butadiene (Bd) and styrene (St) was carried out with binary molybdenum catalytic system which consisted of the main catalyst of molybdenum pentachloride (MoCl₅) modified by tributyl phosphate (TBP) ligands and co-catalyst dibutyl magnesium[Mg(Bu)₂] under the condition that the mole concentration of Bd was $2.6 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ and the mass ratio of Bd/St was 3. The effects of the catalytic system and polymerization conditions on the polymerization reaction were investigated, and the microstructure of the copolymer was analyzed by GPC, FTIR, ¹H MNR and DSC. The results showed that, the optimum reaction conditions were as follows: the mole ratio of TBP/MoCl₅ was 2, the mole ratio of MoCl₅/monomer was 1×10^{-3} , the mole ratio of Mg(Bu)₂/MoCl₅ was 3, the polymerization temperature was 70 °C, and the polymerization time was 12 h. Under these conditions, the copolymerization activity of Bd and St was relatively high, the number average molecular weight of the copolymer was up to 1.24×10^5 , the relative molecular weight distribution was wide, and Bd unit was mainly 1,2-structure with mole fraction over 0.85. The polymerization product was random Bd-St copolymer with high vinyl content.

Key words: molybdenum catalyst; Bd-St copolymer; vinyl content; coordination polymerization; polymerization activity; intrinsic viscosity; relative molecular weight