



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102942657 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201210429168. 5

(56) 对比文件

(22) 申请日 2012. 10. 31

CN 101153069 B, 2010. 05. 12, 权利要求
1-6, 说明书实施例 1-9.

(73) 专利权人 大连理工大学

审查员 凌辉

地址 116024 辽宁省大连市凌工路 2 号

(72) 发明人 李杨 申凯华 史正海 许蕾

郭芳 王艳色 王玉荣

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 梅洪玉

(51) Int. Cl.

C08F 236/10 (2006. 01)

C08F 236/06 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 212/14 (2006. 01)

C08F 4/54 (2006. 01)

C08F 4/52 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

含氮功能化稀土丁苯橡胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一类稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶, 其特征在于: 重均分子量为 $1 \times 10^4 - 120 \times 10^4$; 以单体总量 100% 计, 结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和质量百分数为 10% - 50%, 丁二烯含量质量百分数为 50% - 90%; 以结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和为 100% 计, 结合苯乙烯含量质量百分数为 X%, 苯乙烯衍生物含量质量百分数为 $(100 - X)\%$, 其中: $0 \leq X < 100$; 以聚丁二烯总量 100% 计, 1,4- 聚丁二烯含量质量百分数为 70% - 98%; 以聚丁二烯总量 100% 计, 顺式 1,4- 聚丁二烯含量质量百分数不小于 35%; 苯乙烯衍生物选自含氮原子取代基的苯乙烯, 并且至少含有一个叔胺基团取代基; 取代基可以直接连接在苯乙烯的邻位、间位或对位上。

1. 一类稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:重均分子量为 $1 \times 10^4 - 120 \times 10^4$;以单体总量 100% 计,结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和的质量百分数为 10% - 50%,其余为丁二烯;以结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和为 100% 计,结合苯乙烯含量质量百分数为小于 100%,其余为苯乙烯衍生物;以聚丁二烯总量 100% 计,1,4-聚丁二烯含量质量百分数为 70% - 98%;以聚丁二烯总量 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯含量质量百分数不小于 35%;苯乙烯衍生物选自含氮原子取代基的苯乙烯,并且至少含有一个叔胺基团取代基;取代基的连接采取二种方式中的一种:

(1) 取代基直接连接在苯乙烯的邻位、间位或对位上;

(2) 连接在苯乙烯邻位、间位或对位上的烷基上面;

苯乙烯衍生物含有单取代基、双取代基或三取代基,取代基相同或不同;

稀土催化体系由下述 A、B、C、D 四个部分组成,各组分的摩尔比为: $B:A=5 - 25:1, 0 < C:A \leq 9:1, D:A=5 - 30:1$;其中:

A 选自稀土钕羧酸盐、稀土钕膦酸盐、三(异丙氧基)钕中的一种或几种混合物;

B 选自三烷基铝、氢化烷基铝中的一种或几种混合物;

C 选自氯代烷

D 选自丁二烯、异戊二烯、间戊二烯中的一种或两种混合物;

稀土催化体系的制备方法:在惰性气体氩气或氮气保护下,向干燥的催化剂反应器中,按照权利要求 1 所述配比依次加入 A、C、D、B,在 $10^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ 下反应 0.5h 到 24h,得到用于制备含氮功能化稀土丁苯橡胶的稀土催化体系;

含氮功能化稀土丁苯橡胶的制备方法:在惰性气体氩气或氮气保护下,按聚合物单体配比向干燥除氧的聚合反应器中加入有机溶剂和丁二烯、苯乙烯和苯乙烯衍生物单体,单体浓度为 8-40g/mL,然后加入制备的稀土催化体系,稀土催化剂用量为 Nd/ 单体的摩尔比为 $1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3}$,在 $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 下反应 0.5h 到 24h;反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的异丙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40°C 下真空干燥 24h,得到功能化稀土丁苯橡胶;有机溶剂为饱和烷烃、芳烃中的一种或几种的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:以单体总量 100% 计,结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和和质量百分数为 20% - 40%,其余为丁二烯。

3. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:以聚丁二烯总量 100% 计,1,4-聚丁二烯含量质量百分数为 85% - 95%。

4. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:所述 A 选自(2-乙基己基)膦酸钕单-2-乙基己酯、(2-乙基己基)酸钕、新癸酸钕、三(异丙氧基)钕的一种或几种的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:所述 B 选自三异丁基铝、二异丁基氢化铝的一种或二者混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:所述 C 选自三氯甲烷、二氯甲烷、一氯甲烷的一种或几种的混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在於:重均

分子量为 5×10^4 – 80×10^4 。

8. 权利要求 1-7 任一所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶的制备方法,其特征在于:

(1) 制备稀土催化体系:在惰性气体氩气或氮气保护下,向干燥的催化剂反应器中,按照权利要求 1 所述配比依次加入 A、C、D、B,在 10°C – 80°C 下反应 0.5h 到 24h,得到用于制备含氮功能化稀土丁苯橡胶的稀土催化体系;

(2)在惰性气体氩气或氮气保护下,按权利要求 1 或 2 所述聚合物单体配比向干燥除氧的聚合反应器中加入有机溶剂和丁二烯、苯乙烯和苯乙烯衍生物单体,单体浓度为 $8\text{--}40\text{g/mL}$,然后加入上述步骤(1)制备的稀土催化体系,稀土催化剂用量为 Nd/ 单体的摩尔比为 1×10^{-4} – 4×10^{-3} ,在 0°C – 100°C 下反应 0.5h 到 24h;反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的异丙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40°C 下真空干燥 24h,得到功能化稀土丁苯橡胶;有机溶剂为饱和烷烃、芳烃中的一种或几种的混合物。

9. 根据权利要求 8 所述含氮功能化稀土丁苯橡胶的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为环己烷、正己烷或甲苯。

10. 根据权利要求 1 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在于:所述苯乙烯衍生物选自 N,N-二烷基胺基苯乙烯。

11. 根据权利要求 1 或 10 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在于:所述苯乙烯衍生物选自 N,N-二甲基胺基苯乙烯、N,N-二乙基胺基苯乙烯、N,N-二叔丁基胺基苯乙烯。

12. 根据权利要求 11 所述的稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶,其特征在于:所述苯乙烯衍生物选自对 N,N-二甲基胺基苯乙烯、对 N,N-二乙基胺基苯乙烯、对 N,N-二叔丁基胺基苯乙烯。

含氮功能化稀土丁苯橡胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,涉及一类基于稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚合物功能化已成为实现高分子材料高性能化的重要途径,基于活性阴离子聚合方法实现高分子材料的功能化已从端基官能化向链中官能化发展。链中功能化合成橡胶已成为新一代功能性合成橡胶,功能化聚合物已从链端功能化的实现发展到链中功能化的调控。目前,端基功能化聚合物合成方法的研究已趋于成熟,但由于聚合物端基数目有限,功能化聚合物的构效难以令人满意,端基功能化聚合物的应用局限性较大。鉴于上述原因,近年来功能化聚合物研究工作的重心逐渐汇聚到链中功能化聚合物上来,并取得了诸多可喜的成果。采用活性阴离子聚合技术合成功能化聚合物方面的研究工作已取得诸多实质性的进展 [Roderic P. Quirk, Taejun Yoo, Youngjoon Lee, Jungahn Kim, Bumjae Lee, Adv. Polym. Sci., 153: 67-162 (2000)],由于苯乙烯衍生物具有较好的聚合活性、官能团种类丰富、价廉易得,因此被广泛用做共聚单体来合成链中功能化聚合物 [Akira Hirao, Surapich Loykulnant, Takashi Ishizone, Prog. Polym. Sci., 27, 1399-1471 (2002)]。

[0003] 如上所述,链中功能化聚合物发展至今主要采用活性阴离子聚合方法制备,由于通常用于稀土丁苯橡胶合成的稀土催化体系相对于苯乙烯单体而言聚合活性较低,因此,基于稀土催化体系、以苯乙烯衍生物为功能化共聚单体制备功能化稀土丁苯橡胶尚无报道。本专利公开的一类功能化稀土丁苯橡胶及其制备方法,采用对丁二烯、苯乙烯、苯乙烯衍生物均具有较高聚合活性的稀土催化体系,通过丁二烯、苯乙烯和 / 或苯乙烯衍生物共聚合反应,制备功能化稀土丁苯橡胶,通过丁二烯、苯乙烯和 / 或苯乙烯衍生物单体配比的变化,调控功能化稀土丁苯橡胶的官能化程度(官能度);通过苯乙烯衍生物取代基种类的变化,调控功能化稀土丁苯橡胶的功能化特征。

发明内容

[0004] 本发明提供了一类基于稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶及其制备方法,通过丁二烯与具有稀土催化活性的苯乙烯和 / 或苯乙烯衍生物的共聚合反应,制备功能化稀土丁苯橡胶。通过调节丁二烯与不同种类苯乙烯衍生物的单体配比,实现功能化稀土丁苯橡胶官能团种类和数量的控制。所制备的功能化稀土丁苯橡胶,因其官能团种类的不同,表现出不同的功能特征。如:当含有叔胺基团的苯乙烯衍生物与丁二烯共聚时,产物为含有叔胺官能团的功能化稀土丁苯橡胶,由于季胺盐易与炭黑上的羟基结合,有效地改善了炭黑的分散,制备的轮胎具有较低的滚动阻力,含有叔胺官能团的功能化稀土丁苯橡胶可作为绿色轮胎的理想胶种。当含有硅氢集团的苯乙烯衍生物与丁二烯共聚时,产物为含有硅氢官能团的功能化稀土丁苯橡胶,通过经典的硅氢加成反应,很容易将硅氢官能团转换为所

需的官能团,极大地丰富了功能化稀土丁苯橡胶的种类。另外,为了避免苯乙烯衍生物上的官能团与催化剂活性中心的副反应发生,也可以通过官能团转化反应,将稀土丁苯橡胶中苯乙烯衍生物上的取代基转换成所需要的目的官能团,如:将甲氧基转化成羟基、将含硅氧键基团转化成羟基、将含硅氮键基团转换成伯胺或仲胺基、将含硅硫键基团转换成巯基等。

[0005] 本发明的技术方案是稀土催化体系含氮功能化稀土丁苯橡胶具有如下特征:功能化稀土丁苯橡胶的重均分子量一般范围为 1×10^4 – 120×10^4 , 优选范围为 5×10^4 – 80×10^4 ; 按质量百分数,以聚合物总量 100% 计,功能化稀土丁苯橡胶中各组分比例如下:以单体总量 100% 计,结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和质量百分数为 10%–50%, 最佳范围为 20%–40%; 丁二烯含量质量百分数一般范围为 50%–90%, 最佳范围为 60%–80%; 以结合苯乙烯与苯乙烯衍生物含量之和为 100% 计,结合苯乙烯含量质量百分数为 X%, 苯乙烯衍生物含量质量百分数为 $(100 - X)\%$, 其中: $0 \leq X < 100$; 以聚丁二烯总量 100% 计, 1,4 结构聚丁二烯含量质量百分数一般为 70%–98%, 优选为 75%–95%; 以聚丁二烯总量 100% 计, 顺式 1,4-聚丁二烯含量质量百分数不小于 35%。

[0006] 本发明所提供的制备含氮功能化稀土丁苯橡胶稀土催化剂体系的成分及组成如下:

[0007] A. 稀土有机化合物,选自稀土钕有机化合物的稀土钕羧酸盐、稀土钕酸性磷或稀土钕膦酸盐中的一种或几种稀土有机化合物的混合物,一般选自新癸酸钕(NdV)、异辛酸钕、环烷酸钕、三(异丙氧基)钕($\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3$)、(2-乙基己基)膦酸钕单-2-乙基己酯($\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$)、(2-乙基己基)酸钕($\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$), 优选自(2-乙基己基)膦酸钕单-2-乙基己酯、(2-乙基己基)酸钕、新癸酸钕或三(异丙氧基)钕;

[0008] B. 烷基铝,选自烷基铝的三烷基铝、氢化烷基铝中的一种或几种烷基铝的混合物,一般选自三异丁基铝(TIBA)、二异丁基氢化铝(DIBAH)、三乙基铝(TEA), 三甲基铝(TMA), 三辛基铝(TOA), 优选自三异丁基铝、二异丁基氢化铝;

[0009] C. 氯化物,选自氯代烷、氯代硅烷、氯代烷基铝、倍半烷基铝中的一种或几种氯化物的混合物,一般选自三氯甲烷、二氯甲烷、一氯甲烷、一氯硅烷、二氯硅烷、四氯化硅、叔丁基氯、卞基氯、烯丙基氯、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基铝; 优选自三氯甲烷、二氯甲烷、一氯甲烷;

[0010] D. 共轭双烯烃,选自丁二烯、异戊二烯、间戊二烯中的一种或两种二烯烃的混合物, 优选自丁二烯、异戊二烯;

[0011] 各组分的摩尔比为: $\text{B}:\text{A} = 5\text{--}25:1$, $\text{C}:\text{A} = 0\text{--}9:1$, $\text{D}:\text{A} = 5\text{--}30:1$ 。

[0012] 本发明所提供一种制备含氮功能化稀土丁苯橡胶的稀土催化体系的制备方法(陈化方法)如下:

[0013] 在氩气(或其它惰性气体,如:氮气)保护下,向干燥的催化剂反应器中,按照配比依次加入 A (稀土钕有机化合物)、B (烷基铝)、D (共轭双烯烃),在 10°C – 50°C 下反应 10–120min, 再加入 C (氯化物)反应 40–480min, 得到用于丁二烯、苯乙烯和 / 或苯乙烯衍生物共聚合的稀土催化体系; 其中稀土钕有机化合物可选择以溶液或固体的方式加入, B (烷基铝)、D (共轭双烯烃)、C (氯化物) 均可选择以溶液的方式加入。

[0014] 采用上述稀土催化体系制备本发明所涉及的含氮功能化稀土丁苯橡胶制备方法如下: 在氩气(或其它惰性气体,如:氮气)保护下,按配比向干燥除氧的聚合反应器中加入

有机溶剂和丁二烯、苯乙烯和 / 或苯乙烯衍生物单体, 单体浓度为 8-40g/100mL, 结合苯乙烯衍生物含量根据苯乙烯衍生物官能团的种类以及功能化稀土丁苯橡胶对官能度大小的要求确定; 然后加入上述所制备的稀土催化体系, 稀土催化剂用量为 Nd/ 单体的摩尔比为 1×10^{-4} - 4×10^{-3} , 在 0℃ -100℃ 下反应 0.5h 到 24h; 反应以含有 1% 的 2,6- 二叔丁基对甲基苯酚的异丙醇溶液终止, 在过量乙醇中沉淀出聚合物, 经乙醇洗涤挤压后, 在 40℃ 下真空干燥 24h, 得到功能化稀土丁苯橡胶。聚合反应可以在有溶剂存在下进行, 也可以无溶剂情况下进行本体聚合。当采用溶液聚合方式时, 有机溶剂选自饱和烷烃, 芳烃或环烷烃中的一种或几种的混合物, 一般选自正己烷、正庚烷、苯、甲苯、二甲苯、加氢汽油或石油醚, 优选自正己烷、环己烷或甲苯。该催化体系适用于丁二烯 / 苯乙烯和 / 或苯乙烯衍生物共聚合反应。

[0015] 苯乙烯衍生物选自含有氮原子取代基的苯乙烯, 并且至少含有一个叔胺基团取代基; 取代基可以直接连接在苯乙烯的邻位、间位或对位上, 也可以连接在苯乙烯邻位、间位或对位上的烷基上面; 苯乙烯衍生物可以含有单取代基、双取代基或三取代基; 含有双取代基、三取代基苯乙烯衍生物上的取代基可以相同, 也可以不同(即: 杂取代基苯乙烯衍生物)。苯乙烯衍生物一般选自 N, N- 二烷基胺基苯乙烯; 较优选自 N, N- 二甲基胺基苯乙烯、N, N- 二乙基胺基苯乙烯、N, N- 二叔丁基胺基苯乙烯; 最优选自对 N, N- 二甲基胺基苯乙烯(即: 4- 乙烯基苯基二甲基胺)、对 N, N- 二乙基胺基苯乙烯(即: 4- 乙烯基苯基二乙基胺)、对 N, N- 二叔丁基胺基苯乙烯(即: 4- 乙烯基苯基二叔丁基胺)。

[0016] 以红外光谱测定聚合物的微观结构含量, 测定顺式 1,4 聚丁二烯含量(质量百分数, %)、反式 1,4- 聚丁二烯含量; 以核磁共振氢谱检测苯乙烯、苯乙烯衍生物聚合物特征峰, 测定聚合物中苯乙烯、苯乙烯衍生物含量(质量百分数, %)、1,4- 聚丁二烯含量、1,2- 聚丁二烯含量。以凝胶渗透色谱仪(GPC) 测定聚合物的分子量和分子量分布指数指数(重均分子量与数均分子量之比)。

具体实施方式

[0017] 本发明提出以下实施例作为进一步的说明, 但并非限制本发明权利要求保护的范围。

[0018] 实施例 1

[0019] 室温下, 向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.5mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、1.3mLTIBA (25% 正己烷溶液)、0.08mL 异戊二烯, 30℃ 反应 10min 后, 再加入 0.36mLCHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液) 反应 40min, 摇晃使其混合均匀。

[0020] 以环己烷为溶剂, 单体浓度为 39g/100mL, 按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g, 苯乙烯 2.9g, 对 N, N- 二甲基胺基苯乙烯 1.0g; 取 1.0mL 陈化后的催化剂(Nd/ 单体摩尔比为 5.0×10^{-4}) 注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀, 在 70℃ 条件下反应 6h。反应以含有 1% 的 2,6- 二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止, 在过量乙醇中沉淀出聚合物, 经乙醇洗涤挤压后, 在 40℃ 下真空干燥 24h。

[0021] 产品结构分析结果如下: 对 N, N- 二甲基胺基苯乙烯的含量为 2.1%, 苯乙烯 5.7%, 聚丁二烯的含量为 92.2%; 其中以聚丁二烯总量为 100% 计, 顺式 1,4- 聚丁二烯的含量为 81.0%, 反式 1,4- 聚丁二烯的含量为 12.2%, 1,2- 聚丁二烯的含量为 6.8%; 重均分子量为 16.7×10^4 , 分子量分布指数为 2.1。

[0022] 实施例 2

[0023] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.9mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、2.5mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 异戊二烯,10℃反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0024] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 39g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 4.6g,苯乙烯 3.9g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 3.9g;取 1.9mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 5.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 12h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0025] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 7.2%,苯乙烯 8.7%,聚丁二烯的含量为 84.1%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 82.3%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 10.1%,1,2-聚丁二烯的含量为 7.6%;重均分子量为 15.1×10^4 ,分子量分布指数为 1.9。

[0026] 实施例 3

[0027] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 1.0mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、0.8mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.19mL 间戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0028] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 4.1g,苯乙烯 3.0g,对 N,N-二乙基胺基苯乙烯 3.9g;取 0.6mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 3.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 50℃条件下反应 12h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0029] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二乙基胺基苯乙烯的含量为 4.0%,苯乙烯 4.5%,聚丁二烯的含量为 91.5%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 84.4%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 10.3%,1,2-聚丁二烯的含量为 5.3%;重均分子量为 47.6×10^4 ,分子量分布指数为 1.9。

[0030] 实施例 4

[0031] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 1.1mL Nd(OⁱPr)₃ (0.167mol/L 甲苯溶液)、1.9mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.19mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.88mL CH₃Cl (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0032] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 5.2g,苯乙烯 3.0g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 6.6g;取 2.9mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 8.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 6h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0033] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 5.5%,苯乙烯 4.0%,聚丁二烯的含量为 90.5%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 81.1%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 13.1%,1,2-聚丁二烯的含量为 5.8%;重均分子量为 12.4×10^4 ,分子量分布指数为 2.2。

[0034] 实施例 5

[0035] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.8mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、4.2mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.2mL 异戊二烯,30℃ 反应 10min 后,再加入 0.7mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液) 反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0036] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 4.8g,苯乙烯 1.8g,对 N,N-二叔丁基胺基苯乙烯 6.4g;取 5.3mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 1.5×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 0℃ 条件下反应 24h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃ 下真空干燥 24h。

[0037] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二叔丁基胺基苯乙烯的含量为 7.3%,苯乙烯 5.1%,聚丁二烯的含量为 87.6%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 80.4%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 12.9%,1,2-聚丁二烯的含量为 6.7%;重均分子量为 11.3×10^4 ,分子量分布指数为 2.0。

[0038] 实施例 6

[0039] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.175gNd (P₅₀₇)₃、1.3mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 异戊二烯,30℃ 反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液) 反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0040] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,苯乙烯 2.3g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 1.6g;取 0.5mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 5.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃ 条件下反应 6h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃ 下真空干燥 24h。

[0041] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 3.8%,苯乙烯 7.2%,聚丁二烯的含量为 89.0%;其中以以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 79.4%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 13.9%,1,2-聚丁二烯的含量为 6.7%;重均分子量为 15.6×10^4 ,分子量分布指数为 1.9。

[0042] 实施例 7

[0043] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.165gNd (P₅₀₇)₃、1.3mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 异戊二烯,30℃ 反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液) 反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0044] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,苯乙烯 1.6g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 2.3g;取 1.9mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 2.0×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃ 条件下反应 12h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃ 下真空干燥 24h。

[0045] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 10.8%,苯乙烯 7.2%,聚丁二烯的含量为 82.0%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 80.2%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 11.6%,1,2-聚丁二烯的含量为 8.2%;重均分子量为 13.1×10^4 ,分子量分布指数为 2.1。

[0046] 实施例 8

[0047] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.155gNd (P_{204})₃、1.3mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0048] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,苯乙烯 0.8g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 3.1g;取 1.7mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 2.0×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 30℃条件下反应 24h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0049] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 10.9%,苯乙烯 5.9%,聚丁二烯的含量为 83.2%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 79.6%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 10.6%,1,2-聚丁二烯的含量为 9.8%;重均分子量为 15.1×10^4 ,分子量分布指数为 2.3。

[0050] 实施例 9

[0051] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.185gNd (P_{204})₃、1.3mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0052] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,苯乙烯 2.4g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 1.5g;取 1.7mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 2.0×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 24h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0053] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 7.2%,苯乙烯 12.6%,聚丁二烯的含量为 80.2%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 82.5%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 10.2%,1,2-聚丁二烯的含量为 7.3%;重均分子量为 9.8×10^4 ,分子量分布指数为 2.5。

[0054] 实施例 10

[0055] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.185gNd (P_{204})₃、1.3mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 丁二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.49mL CH₂Cl₂ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0056] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,苯乙烯 2.5g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 1.4g;取 1.7mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 2.0×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 24h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0057] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 5.6%,苯乙烯 8.9%,聚丁二烯的含量为 85.5%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 83.6%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 10.9%,1,2-聚丁二烯的含量为 5.5%;重均分子量为 8.2×10^4 ,分子量分布指数为 2.5。

[0058] 实施例 11

[0059] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 1.8mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、2.6mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.32mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 1.46mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0060] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 4.8g,苯乙烯 8.2g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 8.2g;取 2.7mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 1.0×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 12h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0061] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 18.8%,苯乙烯 25.4%,聚丁二烯的含量为 55.8%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 79.0%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 11.4%,1,2-聚丁二烯的含量为 9.6%;重均分子量为 12.3×10^4 ,分子量分布指数为 2.3。

[0062] 实施例 12

[0063] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 2.0mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、2.6mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.32mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.48mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0064] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.9g,苯乙烯 7.3g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 5.0g;取 1.1mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 3.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 24h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0065] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 11.1%,苯乙烯 16.5%,聚丁二烯的含量为 72.4%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 78.2%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 11.5%,1,2-聚丁二烯的含量为 10.3%;重均分子量为 30.8×10^4 ,分子量分布指数为 2.1。

[0066] 实施例 13

[0067] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 1.2mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、1.9mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.19mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.88mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0068] 以正己烷为溶剂,单体浓度为 32g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 5.2g,苯乙烯 4.3g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 4.3g;取 0.7mL 陈化后的催化剂(Nd/单体摩尔比为 2.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 30℃条件下反应 4h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0069] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 3.7%,苯乙烯 6.2%,聚丁二烯的含量为 90.1%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 83.8%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 10.3%,1,2-聚丁二烯的含量为 5.9%;重均分子量为 4.7×10^4 ,分子量分布指数为 2.2。

[0070] 实施例 14

[0071] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 1.0mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、1.3mLDIBAH (1.0mol/L 正己烷溶液)、0.16mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.73mL CHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0072] 以甲苯为溶剂,单体浓度为 21g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,苯乙烯 2.6g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 1.3g;取 2.8mL 陈化后的催化剂(Nd/ 单体摩尔比为 2.0×10^{-3})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 12h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0073] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 5.2%,苯乙烯 13.5%,聚丁二烯的含量为 81.3%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 82.2%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 12.1%,1,2-聚丁二烯的含量为 5.7%;重均分子量为 14.1×10^4 ,分子量分布指数为 2.1。

[0074] 实施例 15

[0075] 室温下,向 20mL 的催化剂反应器上依次加入 0.5mLNdV₃(0.167mol/L 正己烷溶液)、1.3mLTIBA (25% 正己烷溶液)、0.08mL 异戊二烯,30℃反应 10min 后,再加入 0.36mLCHCl₃ (0.68mol/L 环己烷溶液)反应 40min,摇晃使其混合均匀。

[0076] 以环己烷为溶剂,单体浓度为 39g/100mL,按配比向 60mL 的聚合反应器中加入丁二烯 2.3g,对 N,N-二甲基胺基苯乙烯 3.9g;取 1.0mL 陈化后的催化剂(Nd/ 单体摩尔比为 5.0×10^{-4})注入聚合瓶中。摇晃使其混合均匀,在 70℃条件下反应 6h。反应以含有 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,在过量乙醇中沉淀出聚合物,经乙醇洗涤挤压后,在 40℃下真空干燥 24h。

[0077] 产品结构分析结果如下:对 N,N-二甲基胺基苯乙烯的含量为 7.1%,聚丁二烯的含量为 92.9%;其中以聚丁二烯总量为 100% 计,顺式 1,4-聚丁二烯的含量为 81.0%,反式 1,4-聚丁二烯的含量为 12.2%,1,2-聚丁二烯的含量为 6.8%;重均分子量为 15.6×10^4 ,分子量分布指数为 2.0。