

负载钛系催化剂催化合成高反式丁二烯-异戊二烯共聚物*

贺爱华^{1**} 姚微² 贾志峰² 黄宝琛^{2***} 焦书科¹

(¹ 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029) (² 青岛化工学院高分子材料科学与工程系 青岛 266042)

摘要 采用负载钛系催化剂 $[\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2-(i\text{-Bu})_3\text{Al}]$ 催化丁二烯(Bd)-异戊二烯(Ip)共聚合,研究了单体配比、聚合温度、烷基铝浓度和催化剂浓度及单体浓度等对共聚合速率及共聚物特性粘数的影响.结果表明,当单体配比中Bd/(Bd+Ip)摩尔百分比 $\leq 20\%$,可制得高分子量的共聚物. IR光谱分析及 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明所得共聚物为高反式1,4-结构,丁二烯单体单元的反式1,4-含量大于90%,异戊二烯单体单元的反式1,4-含量大于98%,共聚物中丁二烯含量高于单体初始配比中的含量.在一定的载钛量下,聚合条件对共聚物的微观结构影响不大.

关键词 丁二烯, 异戊二烯, 共聚物, 负载钛催化剂, 反式1,4-结构

高反式结构的二烯烃聚合物具有很好的动态性能^[1,2],如低的滚动阻力和压缩生热、优异的耐屈挠性能等,是发展高性能轮胎的理想胶料.但反式结构聚合物如反式聚异戊二烯(TPI)与反式聚丁二烯(TPB)均为结晶性聚合物,需要通过硫化交联或其他方法阻止其结晶才能作橡胶使用^[3]. TPI在高的硫磺含量下才能得到弹性体,且因过硫会损失某些性能如伸长率和断裂强度等;TPB则由于高的结晶度和结晶熔融温度而难以采用传统的硫化方法制备弹性体.共聚是防止聚合物结晶的一种有效手段.国外采用钒系、铬系、镍系以及阴离子催化体系等来合成高反式1,4-结构的低熔点的二烯烃共聚物,并应用于轮胎领域.但这些催化体系存在聚合活性低,体系复杂等问题.负载钛系催化剂是合成TPI和TPB的高活性催化剂^[4,5],目前关于采用负载钛催化剂催化丁二烯-异戊二烯共聚合的研究报道很少,仅见于两篇日本专利^[6,7],但与本技术催化剂制备方法不同,且鲜见进一步研究报道.

本文采用负载钛系催化剂进行丁二烯-异戊二烯共聚合,以期合成出既具高反式结构、又不易结晶的无规共聚物弹性体.对单体配比、催化剂配比及浓度等因素的研究结果表明,当单体配比中丁二烯摩尔百分比 $\leq 20\%$,可制得高分子量的低熔点的共聚物.

1 实验部分

1.1 原材料

丁二烯(纯度大于99.5%, M_1)聚合级,齐鲁石化股份有限公司合成橡胶厂提供;异戊二烯(纯度大于99.5%, M_2),聚合级,上海石化股份有限公司提供;加氢汽油(经分子筛干燥,再蒸馏后使用)和三异丁基铝(Al)均为聚合级,齐鲁石化股份有限公司合成橡胶厂提供.甲苯,AR,青岛江山化学试剂厂产品.四氯化钛,AR,齐鲁石化公司研究院试剂厂产品.

1.2 负载钛催化剂的制备

球磨罐内加入一定量的钢球,干燥、烘烤抽排,氮气(N_2)置换数次,冷却保压,加入无水氯化镁预磨一定时间后,加入四氯化钛,在氮气保护下研磨48 h后备用.催化剂载钛量为1.8 wt%.

1.3 共聚合

100 mL聚合瓶洗净干燥后经烘烤抽排, N_2 置换数次,冷却保压,依次加入计量的溶剂(加氢汽油)、单体(M)、Al、Ti,恒温聚合,聚合过程中保持搅拌.胶液用无水乙醇终止,并用无水乙醇洗涤以除去残留催化剂,聚合物经真空干燥至恒重.

1.4 分析与测试

1.4.1 DSC分析 采用日本Shimadzu DSC-50型差示扫描量热仪测试聚合物的 T_g 、 T_m ,升温速度10 K/min,氮气保护.

* 2001-03-15 收稿,2001-04-08 修稿;国家“863”计划新材料领域资助项目(基金号 863-715-007-0040)和自然科学基金资助项目(基金号 20174021);** 现在中国科学院化学研究所工作;*** 通讯联系人

1.4.2 特性粘度 用乌氏粘度剂测试, 甲苯, (30 ± 0.05)℃.

1.4.3 红外分析 采用日本 Nicolet FT-IR 红外光谱仪测试. 涂膜法或压片法制样.

根据红外谱图可以计算共聚物的微观结构及共聚物的组成, 计算公式如下^[8,9]:

$$A_{967} = 0.5 C_{\text{Ip反}1,4} L + 125 C_{\text{Bd反}1,4} L +$$

$$15.7 C_{\text{Bd1,2}} L + 7.3 C_{\text{Bd顺}1,4} L$$

$$A_{889} = 139 C_{\text{Ip3,4}} L$$

$$A_{1384} = 17.5 C_{\text{Ip反}1,4} L + 3.74 C_{\text{Ip3,4}} L$$

$$A_{740} = 32.7 C_{\text{Bd顺}1,4} L$$

$$A_{910} = 133.8 C_{\text{Bd1,2}} L$$

A 为光密度, 用峰高表示; $C_{\text{Ip反}1,4}$ 表示异戊二烯反式 1,4-结构含量, $C_{\text{Ip3,4}}$ 表示异戊二烯 3,4-结构含量, $C_{\text{Bd反}1,4}$ 表示丁二烯反式 1,4-结构含量, L 表示样品的厚度, 共聚物中两单体单元微观结构计算按下式:

丁二烯

$$\text{反式 1,4-结构 (\%)} = 100 \times C_{\text{Bd反}1,4} / (C_{\text{Bd反}1,4} + C_{\text{Bd顺}1,4} + C_{\text{Bd1,2}})$$

$$\text{顺式 1,4-结构 (\%)} = 100 \times C_{\text{Bd顺}1,4} / (C_{\text{Bd反}1,4} + C_{\text{Bd顺}1,4} + C_{\text{Bd1,2}})$$

$$1,2\text{-结构 (\%)} = 100 \times C_{\text{Bd1,2}} / (C_{\text{Bd反}1,4} + C_{\text{Bd顺}1,4} + C_{\text{Bd1,2}})$$

异戊二烯

$$\text{反式 1,4-结构 (\%)} = 100 \times C_{\text{Ip反}1,4} / (C_{\text{Ip反}1,4} + C_{\text{Ip3,4}})$$

$$3,4\text{-结构 (\%)} = 100 \times C_{\text{Ip3,4}} / (C_{\text{Ip反}1,4} + C_{\text{Ip3,4}})$$

共聚物中丁二烯单体单元摩尔百分含量 F_1 计算如下:

$$F_1 = 100 \times (C_{\text{Bd反}1,4} + C_{\text{Bd顺}1,4} + C_{\text{Bd1,2}}) / (C_{\text{Bd反}1,4} + C_{\text{Bd顺}1,4} + C_{\text{Bd1,2}} + C_{\text{Ip反}1,4} + C_{\text{Ip3,4}})$$

1.4.4 核磁分析 采用瑞士 Bruker FT/AC-80 型核磁共振仪, CCl_4 为溶剂. 根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可以定量计算共聚物的组成, A_3 、 A_4 分别代表峰 3、4 的积分面积^[10],

$$\text{Ip} = A_4/3$$

$$\text{Bd} = A_3/4 - \text{Ip}$$

$$F_1 = 100 \times \text{Bd} / (\text{Bd} + \text{Ip})$$

1.4.5 塑炼 采用双辊筒塑炼机在 60℃ 温度下塑炼共聚物 10 min 左右, 塑炼前后的聚合物进行红外测试.

2 结果与讨论

2.1 丁二烯-异戊二烯共聚合的一般规律

2.1.1 单体配比的影响 丁二烯与异戊二烯按不同的单体初始配比进行聚合, 共聚合速率与单体配比的关系见图 1 (f_1^0 为初始单体配比中丁二烯的摩尔百分含量(下同)). 由图 1 可见, 丁二烯的均聚速率 (R_p) 远远大于异戊二烯, 共聚合速率随着单体配比中丁二烯含量的增大而增大. 当 $f_1^0 \leq 20\%$, 共聚体系为均匀半透明胶液, 体系粘度随转化率的增大而逐渐增大. 当 $f_1^0 > 30\%$, 聚合体系为粘稠胶液, 同时夹杂微量的结晶性颗粒. 共聚物的特性粘数随单体配比中丁二烯摩尔百分含量的增加而增大.

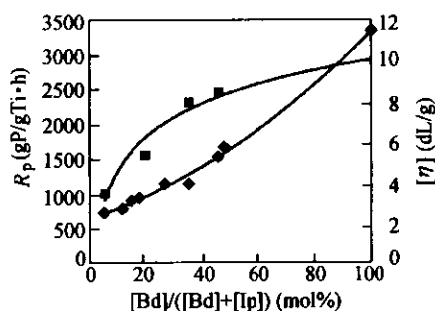


Fig. 1 Copolymerization rate R_p and intrinsic viscosity ($[\eta]$) versus feed mole ratio ($[\text{Bd}]/([\text{Bd}] + [\text{Ip}])$)

Condition: $\text{Ti}/\text{M} = 50 \times 10^{-5}$ (mole ratio), $\text{Al}/\text{Ti} = 100$ (mole ratio), $[\text{M}] = 3.0 \text{ mol/L}$, 50°C , 90 min

◆ R_p , gP/gTi·h; ■ $[\eta]$, dL/g

2.1.2 温度的影响 共聚催化效率随温度的变化出现一峰值(见图 2), 当单体配比 f_1^0 为 20%、聚合温度 50°C 时, 聚合 90 min 的催化效率达 1410 gP/gTi. 提高聚合温度对聚合的影响是多方面的,

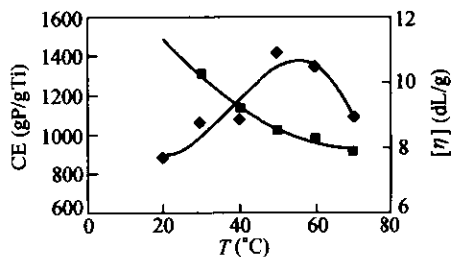


Fig. 2 Catalytic efficiency (CE) and intrinsic viscosity ($[\eta]$) versus reaction temperature

Condition: $\text{Ti}/\text{M} = 1 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/\text{Ti} = 50$, $[\text{M}] = 2.0 \text{ mol/L}$, $f_1^0 = 20\%$, 120 min

◆ CE, gP/gTi; ■ $[\eta]$, dL/g

一方面是引起聚合速率常数值的增大,另一方面过高温度会使活性中心衰减,因此温度对聚合速率的影响必然存在一个最佳值,本体系是 50℃. 共聚物的特性粘数随聚合温度的提高而下降. 原因是链转移反应的活化能较大,随着温度升高,链转移速率的增长幅度大于链增长速率的增长幅度,因而共聚物特性粘数降低.

2.1.3 Al/Ti 的影响 图 3 表明, Al/Ti 低于 20 (mol/mol,下同),催化剂的活性较低,随 Al/Ti 增大,催化效率逐渐增大,当 Ti/M 为 1×10^{-4} (mol/mol,下同), Al/Ti 为 50 时,催化效率最大,继续提高 Al/Ti 催化效率又逐渐下降. 这是由于当烷基铝浓度太小时,被杂质消耗一部分后可能不足以形成足够多的活性中心而造成活性低;而铝的浓度过高可能会使部分三价钛活性中心还原成二价钛而降低催化活性. 共聚物的特性粘数随 Al/Ti 的增大而降低,显然是由于三异丁基铝在聚合体系中是一种链转移剂所致.

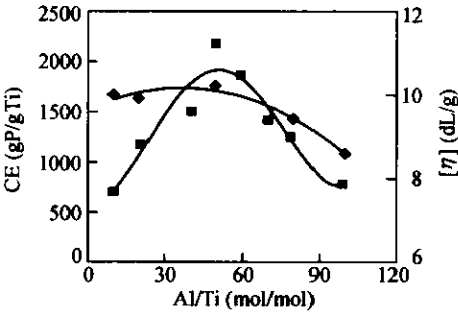


Fig. 3 Catalytic efficiency(CE) and intrinsic viscosity versus Al/Ti mole ratio

Condition: Ti/M = 1×10^{-4} , 40℃, 180 min, $f_1^0 = 20\%$,

[M] = 2.0 mol/L

■ CE, gP/gTi; ◆ [η], dL/g

2.1.4 Ti/[M]的影响 从表 1 可见,共聚反应催化效应随催化剂浓度的增加而增加,在所考察的 Ti/[M]范围内, Ti/[M]的适宜配比在 5×10^{-5} 至 2×10^{-4} 之间. 共聚物的特性粘数随 Ti/[M]的增大略有下降,但影响不大.

Table 1 Effect of Ti/[M] on CE and [η]

Ti/[M] ($\times 10^5$ mol/mol)	CE (gP/gTi)	[η] (dL/g)
7	633	6.0
8	774	5.9
10	741	5.7
20	936	

Condition: $f_1^0 = 20(\text{mol}\%)$, [M] = 3.0 mol/L, Al/Ti = 100, 50℃, 60 min

2.1.5 单体浓度的影响 固定 $\text{Ti/M} = 3 \times 10^{-5}$, 在保持单体配比 (Bd/Ip) 不变的条件下,改变单体总浓度,研究了单体浓度对共聚合的影响,结果见图 4. 图 4 表明随单体浓度的增大催化效率呈线性增加. 特性粘数也随单体浓度的增大而增大,符合 Ziegler-Natta 聚合的一般规律.

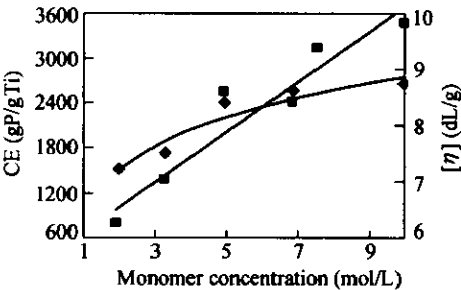


Fig. 4 CE and [η] versus monomer concentration

Condition: Ti/M = 1×10^{-4} , Al/Ti = 50, 50℃, 180 min,

$f_1^0 = 20(\text{mol}\%)$

■ CE, gP/gTi; ◆ [η], dL/g

2.1.6 载钛量的影响 负载型催化剂的载钛量对催化活性和聚合物的结构影响较大,载钛量对聚合活性的影响见表 2. 当载钛量较小时, TiCl_4 与 MgCl_2 作用充分, TiCl_4 能单分子分散,催化效率较高,当载钛量较大时(大于 3 wt %), TiCl_4 在 MgCl_2 中分散性差,不能与载体充分作用,并且部分 TiCl_4 以游离态存在,催化效率低. 因此催化剂的载钛量不能太高,载钛量在 1.5 wt % ~ 2.5 wt % 为宜.

Table 2 Effect of titanium content of catalyst on CE

Titanium content of catalyst (wt %)	Catalytic efficiency (gP/gCat)	Catalytic efficiency (gP/gTi)
1.8	31	1720
2.4	43	1770
3	47	1550
4	35	880

Condition: Ti/M = 1×10^{-4} , Al/Ti = 50, 50℃, 120 min,

[M] = 3.0 mol/L, $f_1^0 = 20\%$

2.2 共聚物的表征

2.2.1 DSC 分析 不同单体配比所得聚合物的 DSC 热分析结果见表 3. 由表 3 可知, (1) 异戊二烯均聚物即反式 1,4-聚异戊二烯(TPI)的熔点 (T_m) 为 52.4℃; 丁二烯均聚物即反式 1,4-聚丁二烯(TPB)的熔点 T_m 150.3℃; (2) 当初始单体配比 f_1^0 小于 20% 时所得聚合物只有一个玻璃化转变温度 (T_g), 且聚合物的熔点较 TPI 明显降低, 聚合物

的结晶熔融吸收焓显著低于 TPI 和 TPB 的结晶熔融吸收焓,且随单体配比中丁二烯含量的增加共聚物熔点略有降低.因此当 f_1^0 小于 20% 时可得到共聚物;(3) f_1^0 为 20% 时,共聚物的 DSC 谱图上有微弱的聚丁二烯晶型转变和熔融峰,表明有很少量聚丁二烯微晶存在.由于反式丁二烯单元结构规整对称,因此极易形成折叠链而结晶,文献报道^[11]3~4 个单体单元就能形成一个折叠链,因此聚合物中有丁二烯链段就容易形成晶区. f_1^0 大于 20% 时,随着单体配比中丁二烯含量的增大,DSC 谱图上丁二烯均聚物的 T_m 峰逐渐变得明显,同时共聚物的结晶熔融吸收焓随之增大,这表明丁二烯链段微晶含量逐渐增大.但是与 TPB 的结晶熔融吸收焓(55.6 J/mol)相比,共聚物中丁二烯链段微晶的熔融吸收焓较低.少量微晶在聚合物体系中起着物理交联点的作用,有利于性能的提高,相当于刚性粒子增强作用.但含量高于一定值时会影响加工性能及其他物理力学性能.

Table 3 Thermal analysis of butadiene-isoprene copolymer				
f_1^0 (mol %)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m of the copolymer $T_m(^{\circ}\text{C})(\Delta H, \text{J/g})$	T_m of the homopolymer $T_m(^{\circ}\text{C})(\Delta H, \text{J/g})$	
			TPI	TPB
0	-70.1		52.4(25.6)	
5.5	-75.2	36.0(1.5)		
11.5	-74.4	32.2(1.0)		
14.8	-78.8	36.6(0.3)		
20	-77.7	39.1(0.1)		132.3(0.2)
27	-79.9	31.3(1.4)		135.0(1.7)
35.4	-85.9	33.8(6.0)		138.3(2.2)
46	-74.8	35.7(1.3)		139.6(3.3)
100				150.3(55.6)

Measure condition: heating rate 10 K/min, N_2 protection
Polymerization condition: see Fig. 1

Table 4 The microstructure of the copolymer							
f_1^0 (mol %)	F_1 (mol %)	F_1 (mol %)	I_p	Micro-structure units (%)		Butadiene units (%)	
	($^1\text{H-NMR}$)	(IR)	<i>trans</i> -1,4-	3,4-	<i>trans</i> -1,4-	<i>cis</i> -1,4-	1,2-
5.5	26.3	26.0	99.1	0.9	90.2	9.6	0.2
11.5	40.9	40.6	99.0	1.0	95.7	4.0	0.3
14.8	49.4	51.5	98.8	1.2	97.4	2.2	0.4
20.0	57.5	60.0	98.9	1.1	99.4	0.2	0.4

Copolymerization condition: see Fig. 1

2.2.2.3 $^1\text{H-NMR}$ 分析^[11] 丁二烯-异戊二烯共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 6,谱图各峰归属见表 5. $^1\text{H-NMR}$ 谱图信息与 FT-IR 信息一致.
由 $^1\text{H-NMR}$ 计算共聚物组成列于表 4 中, $^1\text{H-}$

表 3 的结果表明,控制一定的单体初始配比如 $f_1^0 = 5\% \sim 20\%$,就可以获得组成均匀的共聚物.
2.2.2 FT-IR 分析^[8,9] 对单体配比 f_1^0 (mol %) 为 5.47、11.5、14.8、20 的聚合物进行了红外测试,结果见图 5.从图 5 可以看到,1384 cm^{-1} 和 967 cm^{-1} 处的吸收峰比较突出,它分别代表异戊二烯反 1,4-结构和丁二烯反 1,4-结构,在 889、738、911 cm^{-1} 处有微弱的吸收峰代表有少量的异戊二烯 3,4-结构、丁二烯顺式 1,4-结构及 1,2-结构存在.1-4 红外谱图中 775 cm^{-1} 处吸收峰消失,表明共聚物中无反式 1,4-聚丁二烯结晶相. IR 分析所得结果与 DSC 结果一致.
由红外光谱计算共聚物的微观结构及共聚物组成见表 4.

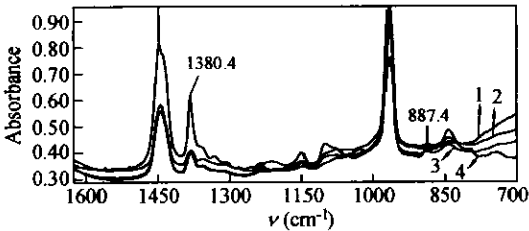


Fig. 5 IR spectra of the Bd-Ip copolymers
Copolymerization condition: see Fig. 1
1) $f_1^0 = 20\%$; 2) $f_1^0 = 11.5\%$; 3) $f_1^0 = 14.8\%$; 4) $f_1^0 = 5.5\%$

从表 4 可以看出,负载钛催化剂催化丁二烯—异戊二烯共聚合所得聚合物为高反式 1,4-结构,丁二烯单体单元反式 1,4-含量大于 90%,异戊二烯单体单元反式 1,4-含量大于 98%,与负载钛催化丁二烯及异戊二烯均聚物的结构基本相同.异戊二烯结构单元受单体组成的影响很小,丁二烯结构单元反式结构随 f_1^0 减少略有降低,但都不小于 90%.

NMR 计算结果与 FT-IR 法吻合.结果表明, F_1 远远大于 f_1^0 ,即丁二烯反应活性高于异戊二烯,要获得无规共聚物,丁二烯初始含量不能太高, f_1^0 在 5%~20% 为宜.

Table 5 ¹H-NMR spectras chemical shifts and assignments of the copolymer

Series no	Chemical shift	Assignmets
1	5.33	—CH=CH— of 1,4-PBd
2	5.05	—C(CH ₃)=CH— of 1,4-PIp
3	1.98	—CH ₂ — 1,4-PBd and 1,4-PIp
4	1.57	—CH ₃ 1,4-PIp and 3,4-PIp
5	1.25	—CH ₂ — of 1,2-PBd and 3,4-PIp
6	0.88	—CH ₃ of 3,4-PIp

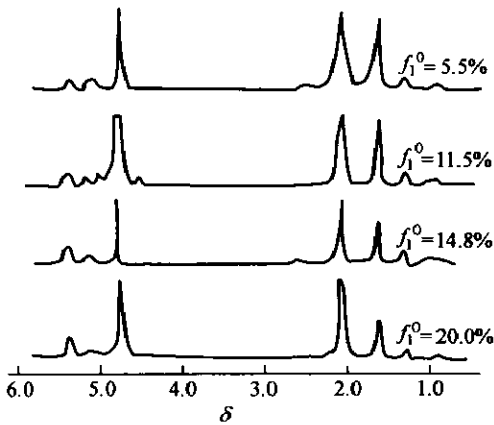


Fig. 6 ¹H-NMR spectra of the copolymers
 $f_1^0 = 5.5\%, 11.5\%, 14.8\%, 20.0\%$
Copolymerization condition: see Fig. 1

2.3 共聚物微观结构的影响因素

2.3.1 聚合条件的影响 固定催经剂的载钛量(Ti(wt)% = 1.8),考察了聚合条件如聚合温度、Al/Ti、单体浓度、单体初始配比等对共聚物微观结构的影响(见表 6). 结果表明聚合条件对共聚物的微观结构影响不大.

2.3.2 催化剂载钛量的影响 催化剂的载钛量对共聚物的微观结构影响较大(见表 7). 由表 7 可见,随着载钛量的增加,共聚物中丁二烯单体单元顺式 1,4-结构含量增大,反式 1,4-含量降低,载钛量大于 3% 时共聚物中丁二烯单体单元反 1,4-含量低于 90%. 这是由于随着催化剂中载钛量的增加,催化剂中游离钛含量增大,由于丁二烯单体反应活性大,优先与活性中心配位,从而导致其顺式含量的增加. 因此要获得高反式含量的共聚物应必须控制催化剂的载钛量在 2.5 wt% 以下.

TiCl₄-Al(*i*-Bu)₃ 体系对 Ip 聚合是高顺式定向特征,对 Bd 聚合获混杂结构聚合物,而与 MgCl₂ 负载后均为高反式结构,可见四氯化钛的负载化不仅提高催化剂的催化效率,而且氯化镁与四氯化钛通过共研磨形成 Mg-Cl-Ti 桥键,改变了 Ti 活性中心的配位环境,从而合成出高反式结构的聚合物.

Table 6 Effect of the polymerization conditions on micro-structure of the copolymers

No	Al/Ti	T (°C)	[M] (mol/L)	t (min)	F ₁ (%)	Micro-structure(%)				
						Bd units			Ip units	
						trans 1,4-	cis 1,4-	1,2-	trans 1,4-	3,4-
1	50	30	2.0	120	61.8	96.9	2.8	0.3	99.8	0.2
2	50	50	2.0	120	55.0	96.2	3.2	0.6	99.5	0.5
3	50	70	2.0	120	58.7	97.0	2.4	0.6	99.4	0.6
4	20	40	2.0	180	30.0	93.2	6.2	0.3	99.3	0.7
5	50	40	2.0	180	45.5	95.1	4.7	0.1	99.5	0.5
6	80	40	2.0	180	46.0	95.2	4.3	0.1	99.6	0.4
7	100	50	1.9	90	58.6	95.3	4.3	0.4	99.6	0.4
8	100	50	5.0	90	60.6	99.5	0	0.5	99.5	0.5
9	100	50	10	90	45.9	96.8	2.3	0.9	99.4	0.6

$f_1^0 = 20(\text{mol})\%$, No 1,6、No 10 ~ 11: Ti/M = 1×10^{-4} , No 7 ~ 9: Ti/M = 3×10^{-5}

Table 7 Effect of the supported titanium content on micro-structure of the copolymer

Ti(wt%)	Bd units			Ip units	
	trans 1,4-	cis 1,4-	1,2-	trans 1,4-	3,4-
1.8	96.9	2.8	0.3	99.8	0.2
2.4	93.0	6.9	0.1	99.5	0.5
3	90.3	9.2	0.5	99.4	0.6
4	87.7	11.3	1.0	99.3	0.7

Copolymerization condition: Ti/M = 1×10^{-4} , Al/Ti = 50, $f_1^0 = 20\%$,
[M] = 3.0 mol/L, 50°C, 120 min

2.3.3 转化率对聚合物结构的影响 共聚物的微观结构随转化率增加,丁二烯 trans 1,4-含量降

低, cis 1,4-含量增加,但变化幅度不大. 这是因为共聚合中丁二烯的反应速率快于异戊二烯,随着反应的进行,共聚合中单体配比 f_1^0 逐渐变小,如表 8 所示, f_1^0 的降低导致丁二烯反式 1,4-结构含量略有下降.

Table 8 The effect of conversion on copolymer micro-structure

Conversion (%)	Bd units			Ip units	
	trans 1,4-	cis 1,4-	1,2-	3,4-	trans 1,4-
25	93.9	5.8	0.3	0.5	99.5
33	93.0	6.8	0.2	0.6	99.4
42	92.1	7.7	0.2	0.6	99.4

Condition: Ti/M = 5×10^{-5} , Al/Ti = 100, 40°C, $f_1^0 = 30\%$

综上所述,采用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系(催化剂载钛量不大于 2.5 wt%),控制单体初始配比中丁二烯摩尔含量 f_1^0 不大于 20%,在适宜的聚合条件下可以合成高反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚物。共聚物的 T_g 在 -73°C 左右, T_m 在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 左右,共聚物中丁二烯单体单

元反式结构含量大于 98%,丁二烯单体单元反式结构含量大于 90%,共聚合条件对共聚物微观结构影响不大。

共聚物的性能除了与组成和微观结构有关外,还与其链节的序列分布和平均链段长度有关,高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚物的序列分布及性能尤其是动态性能的研究将另文报道。

REFERENCES

- 1 Song Jingshe(宋景社),Huang Baochen(黄宝琛),Fan Ruliang(范汝良),Yao Wei(姚微).China Rubber Industry(橡胶工业),1997,44(4):209 ~ 213
- 2 Hsu Wenliang, Halasa Adel F, U S patent, C08F, 5, 100, 965. 1992-03-31
- 3 Yan Ruifang(严瑞芳).Chemical Bulletin(化学通报),1991,(1):1 ~ 6
- 4 Huang Baochen(黄宝琛),Xu Ling(徐玲),Tang Xueming(唐学明).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1992,(1):116 ~ 119
- 5 Feng Yuhong(冯玉红),Song Jingshe(宋景社),Huang Baochen(黄宝琛).China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),1999,22(5):276 ~ 280
- 6 小也寿男,大沼浩,牧野健哉,伊藤忠彦(日).JP patent, C08F, 60-42, 412. 1985-03-06
- 7 杉田功,近藤理,堤文雄(日).JP patent, C08F, 3-20, 344. 1991-09-13
- 8 Kofman V L, Teterina M P, Bondurenko G N. Vysokomol Soedin, Ser A, 1979, 21(7):1526 ~ 1530
- 9 Ciampelli F, Morero D, and Cambini M, Makromol Chem. 1963, 61:250 ~ 252
- 10 Cao Huanting(曹煥庭).China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),1981,4(4):304 ~ 313
- 11 Wang Peiguo, Woodward Arthur. Macromolecules, 1987, 20:1823 ~ 1826

SYNTHESIS OF HIGH *trans*-1,4-BUTADIENE-ISOPRENE COPOLYMERS BY SUPPORTED TITANIUM CATALYSTS

HE Aihua¹, YAO Wei², JIA Zhifeng², HUANG Baochen², JIAO Shuke¹

(¹ Institute of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Department of Polymer Science and Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract Butadiene(Bd) and isoprene(Ip) were copolymerized with $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ catalyst system. The effect of polymerization conditions such as feed ratio, temperature, Al/Ti mole ratio, Ti/M mole ratio and comonomer concentration on catalytic efficiency and intrinsic viscosity of the copolymers was investigated in details. The DSC results indicated that the products with low butadiene feed ratio ($f_1^0 \leq 20\%$) were copolymers. IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra analysis of the copolymers showed that the copolymers were mainly *trans*-1,4-structure. Ip units of the copolymers had *trans*-1,4-contents above 98% and Bd units had *trans*-1,4-contents above 90% and copolymerization conditions had little effects on micro-structure of the copolymers. It was found that the reaction activity of Bd was greater than that of Ip.

Key words Butadiene, Isoprene, Copolymerization, Supported titanium catalyst, *Trans*-1,4 structure