

研究论文

低温预制钛系催化剂合成 *cis*-1,4-聚异戊二烯

汪昭玮^{1,2}, 于俊伟³, 李兴², 刘晓暄¹

(¹ 广东工业大学材料与能源学院高分子材料与工程系, 广东 广州 510006; ² 中国广州分析测试中心, 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070; ³ 茂名鲁华化工有限公司, 广东 茂名 525000)

摘要: 采用 Ziegler-Natta 配位聚合制备了高顺式聚异戊二烯, 主要考察了非均相催化体系四氯化钛-三异丁基铝二组分催化剂的预制方法以及催化剂预制条件对异戊二烯体系聚合规律的影响。讨论了催化剂配比、预制催化剂温度和陈化温度对催化剂活性及聚合物的凝胶含量、特征黏度、微观结构含量等方面的影响。同时讨论了催化剂用量、聚合温度和聚合时间对聚合活性及聚合物的凝胶含量、特征黏度、微观含量等方面的影响。研究表明, 合成高 *cis*-1,4-聚异戊二烯的最佳实验条件为: Al/Ti 摩尔比 1.0, 催化剂预制温度-40℃, 陈化 2 h, Ti/Ip 摩尔比 6×10^{-3} , 聚合温度 50℃, 聚合时间 5 h。所得聚合物最高转化率为 87.1%, *cis*-1,4 结构含量为 91.76%。

关键词: 催化剂; 配位聚合; *cis*-1,4-聚异戊二烯; 低温; 多相反应; 活性

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150032

中图分类号: TQ 333.3

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 07—2521—07

Synthesis of *cis*-1,4-polyisoprene with low-temperature prepared Ti-Al catalysts

WANG Zhaowei^{1,2}, YU Junwei³, LI Xing², LIU Xiaoxuan¹

(¹ Department of Polymeric Materials and Engineering, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ² Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, Guangdong, China; ³ Maoming Luhua Chemical Engineering Ltd. Co., Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: The high *cis*-1,4-polyisoprene is prepared by Ziegler-Natta coordination polymerization. The effect of preparation method and condition of heterogeneous $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ two component catalyst on isoprene polymerization are investigated. The influence of several parameters on the catalytic activity, the gel content, intrinsic viscosity, microstructure and *cis*-1,4-content of the polyisoprene is examined in detail, including mole ratio of catalyst component, prefabricate temperature and aging time as well as catalyst dosage, polymerization temperature and time. The results show that the optimum conditions of catalyst preparation are as follows: the molar ratio of Al/Ti is 1.0, the temperature of prefabricate is at -40℃, the aging time is 2 h at room temperature, molar ratio of Ti/Ip (catalyst content) is 6×10^{-3} , the polymerization for 5 h at 50℃. Under these condition, the monomer conversion is 87.1% in the polymerization, the microstructure *cis*-1,4 content in obtained polymer is up to 91.76%.

Key words: catalyst; Ziegler-Natta polymerization; *cis*-1,4-polyisoprene; low-temperature; multiphase

2015-01-09 收到初稿, 2015-04-27 收到修改稿。

联系人: 刘晓暄。第一作者: 汪昭玮 (1988—), 女, 硕士研究生, 助理工程师。

基金项目: 省部产学研合作重大专项 (入库) 鲁华分项 (2012A090300006)。

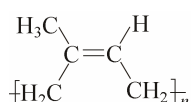
Received date: 2015-01-09.

Corresponding author: LIU Xiaoxuan, p_xliu@aliyun.com

reaction; reactivity

引 言

高顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶 (*cis*-1,4-polyisoprene rubber, IR) 是顺式-1,4-微观结构含量为 92%~97%的合成橡胶, 俗称异戊橡胶。异戊橡胶具有与天然橡胶极为类似的化学组成、立体结构以及力学性能, 是汽车行业中制备轮胎的重要原料, 也称其为合成天然橡胶。结构式为



随着橡胶制品尤其是轮胎行业的市场需求不断上升, 国内合成异戊橡胶工业的生产装置在不断扩容。自 2005 年以来, 异戊橡胶的原料单体异戊二烯的生产能力也在迅速增加, 从乙烯装置分离出的副产物 C_5 馏分越来越多, 这在很大程度上推进了合成异戊橡胶的发展^[1-2]。但在国内, 目前合成异戊橡胶多使用稀土催化剂, 由于稀土价格昂贵, 使其在替代天然橡胶达到生产目的方面不占优势。而在国外, 基本上应用了钛系催化剂合成异戊橡胶工艺, 其性能可与天然橡胶媲美, 且价格相对低廉, 而目前国内对此研究还存在一定局限^[3-5]。因此国内开发新型的钛系催化剂对合成橡胶工业具有重大意义。

钛铝(二元)催化剂主要是以卤化钛和烷基铝复配而成。目前已经公开报道的主催化剂有 TiCl_4 、 TiCl_3 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 TiF_4 和 Ti(OR)_4 等, TiCl_4 由于其高活性而常被采用, 而助催化剂烷基铝常用的有 Al(Me)_3 、 Al(Et)_3 、 $\text{Al(Et)}_2\text{Cl}$ 、 Al(Pr)_3 、 $\text{Al}(n\text{-Bu)}_3$ 、 $\text{Al}(i\text{-Bu)}_3$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu)}_2\text{Cl}$ 等^[6-19]。本文采用低温预配制法制备了 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(i\text{-Bu)}_3$ 二组分催化剂体系, 引发异戊二烯(Ip)聚合。通过对其合成聚合物的转化率、凝胶含量、特性黏度、红外表征以及核磁表征等方面的研究, 考察了低温条件下($-40^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$), 不同温度的预制过程中, 催化剂的铝钛摩尔比、预制温度和室温陈化时间对催化剂活性及聚合行为的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

四氯化钛(TiCl_4): 简称 Ti, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 99.99%; 三异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-Bu)}_3]$: 简

称 Al, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正己烷溶液; 甲苯(C_7H_8): 天津市致远化学试剂有限公司, 分析纯; 正己烷(C_6H_{14}): 天津市致远化学试剂有限公司, 分析纯; 异戊二烯(C_5H_8): 简称 Ip, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 2,6-二叔丁基对甲酚($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$): 俗称防老剂 264, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 99.0%; 乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$): 天津市致远化学试剂有限公司, 化学纯; 高纯氮气: 青岛氧气厂产品, 纯度大于 99.99%。

1.2 实验方法

将 50 ml 反应瓶洗净、烘干、抽排, 用氮气置换数次冷却, 抽真空(极限真空 700 Pa); 将反应瓶放入恒温低温反应浴中磁力搅拌, 当体系达到设定温度用针头注射器依次注入甲苯、 TiCl_4 和 $\text{Al}(i\text{-Bu)}_3$, 低温配制 20 min; 取出反应瓶在室温下陈化一段时间, 制得催化剂备用。再将 25 ml 反应管洗净、烘干、抽排, 用氮气置换数次冷却, 抽真空(极限真空 700 Pa); 用针头注射器依次注入正己烷、异戊二烯; 将预制的催化剂搅拌均匀后, 定量取样注入反应管, 在一定温度下反应。用含 1% (质量分数) 的防老剂 264 的乙醇溶液终止, 将聚合产物用乙醇凝聚并洗涤后, 在真空烘箱 40°C 烘至恒重。

1.3 测试方法

聚合转化率的测定: 将干燥恒重的聚合物称重, 质量记为 W_p , 反应前单体总重为 W_0 , 聚合转化率 $C = (W_p/W_0) \times 100\%$ 。特性黏度及不溶物的测定: 用乌氏黏度计测特性黏度, 温度控制在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 测定特性黏度 $[\eta]$ 。不溶物经甲苯洗涤后, 放入烘箱中在 120°C 下加热 2 h 至恒重, 取出冷至室温称量, 然后计算出凝胶含量。聚合物的红外表征: 将聚合物试样切成薄片后于 Magna360 型傅里叶变换红外光谱仪($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)测定。聚合物的核磁表征: 采用美国 Varian unity 公司 Mercury-Plus-300 型核磁共振波谱仪测定聚合物的 ^1H NMR 谱图, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 根据聚合物的 ^1H NMR 谱图来计算聚合物的微观结构含量。

2 结果与讨论

2.1 钛铝(二元)催化剂的制备

2.1.1 Al/Ti 摩尔比对催化剂活性的影响 采用不

同 Al/Ti 摩尔比来配制催化剂, 考察 Al/Ti 摩尔比对催化剂活性和聚合过程的影响。Al/Ti 摩尔比分别选用 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2, 在 -40°C 下预制, 陈化 1 h, 催化剂用量 $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 6 \times 10^{-3}$, 单体浓度(体积比) $V(\text{Ip})/V(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 1:4$, 聚合温度 50°C , 聚合时间 5 h。

虽然烷基铝对钛系催化聚合的影响较为复杂, 但烷基铝的性质对聚合物微观结构的影响不明显。从催化剂烷基化的角度看, 当烷基铝不足时, 催化剂仍呈现阳离子反应机理, 未反应完全的四氯化钛会引发异戊二烯聚合, 生成低转化率的具有粉末形态的聚合物。只有当烷基铝的量达到一定值时, 催化剂才具有合成顺式-1,4-聚异戊二烯的催化活性, 能合成出聚异戊二烯; 当烷基铝过量时, 四氯化钛被过烷基化, 四价的钛会从被还原成具有活性的三价钛过还原成无活性的二价钛。所得聚合物转化率和特性黏度随 Al/Ti 摩尔比的变化规律如图 1 所示。

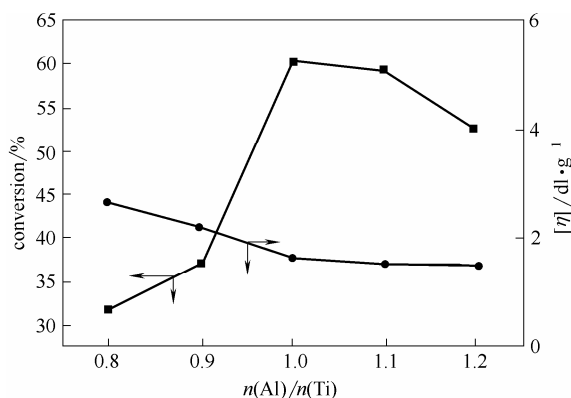


图 1 Al/Ti 摩尔比对聚合物转化率和特性黏度的影响

Fig. 1 Effect of mole ratio of Al/Ti on conversion and intrinsic viscosity of polyisoprene

2.1.2 Al/Ti 摩尔比对凝胶含量的影响 采用不同 Al/Ti 摩尔比预制的催化剂对合成聚异戊二烯凝胶含量的影响如图 2 所示。由图可以看出, 随着 Al/Ti 摩尔比的增大, 聚合物的凝胶含量呈先增大后减小的趋势, 当 Al/Ti 摩尔比不小于 0.9 时, 凝胶含量随着 Al/Ti 摩尔比的增加而逐渐降低。可能的原因是随着 Al/Ti 摩尔比增大, 四氯化钛被烷基化得更充分, 避免了残留四氯化钛引发异戊二烯聚合生成交联聚合物。

2.1.3 Al/Ti 摩尔比对聚合物 1,4-微观含量的影响 不同 Al/Ti 摩尔比预制的催化剂合成聚异戊二烯的红外谱图如图 3 所示。上述合成的聚异戊二烯均具有共同的特征谱带, 1375 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的变形振动吸收峰, 1450 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收

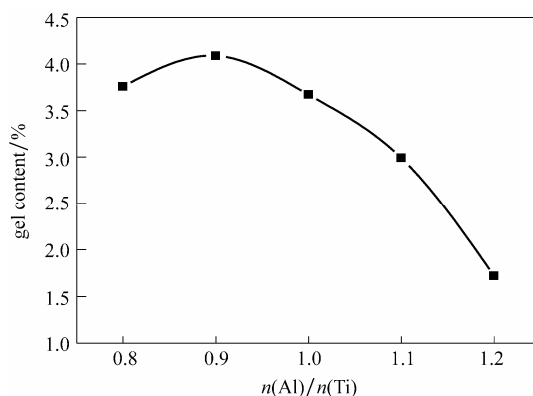


图 2 Al/Ti 摩尔比对凝胶含量的影响

Fig. 2 Effect of mole ratio of Al/Ti on gel content of polyisoprene

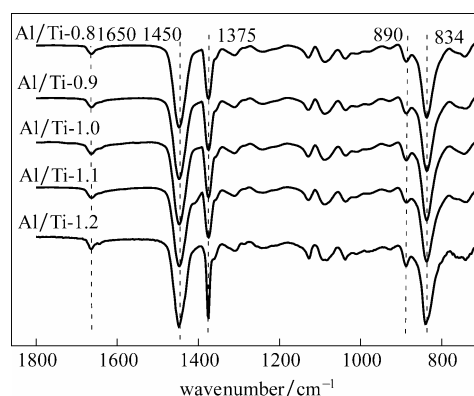
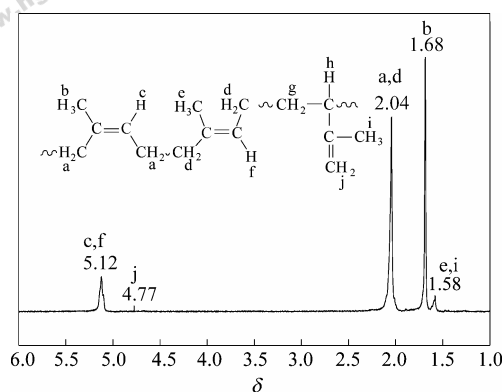


图 3 不同 Al/Ti 摩尔比催化剂合成聚异戊二烯的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of polyisoprene synthesized by catalyst prepared with different mole ratio of Al/Ti

峰, 1650 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。 890 cm^{-1} 处为 3,4-结构单元的特征吸收峰, 834 cm^{-1} 处为 *cis*-1,4 结构单元的特征吸收峰。由于 834 cm^{-1} 处吸收峰比较强, 可以断定此类合成橡胶为以 *cis*-1,4 含量为主的聚异戊二烯。若 842 cm^{-1} 处的 *trans*-1,4 结构单元的吸收峰较弱, 会受 834 cm^{-1} 处吸收峰影响, 难以与之分开。故从红外光谱图中看, 不能断定结构中是否含有 *trans*-1,4 结构, 通过红外光谱图测定的微观结构含量也仅限于计算 1,4-结构单元总含量和 3,4-结构单元的总含量。

采用核磁氢谱 (^1H NMR) 测定聚异戊二烯的微观结构。聚异戊二烯典型的核磁氢谱如图 4 所示。图 4 表明, 化学位移 5.12 处信号为 $\text{C}=\text{C}$ 碳的 1,4 共振峰, 4.77 处信号为 $\text{C}=\text{C}$ 碳的 3,4 共振峰, 2.04 处信号为以 *cis*-1,4 结构为主的聚异戊二烯 $-\text{CH}_2-$ 饱和碳的 *cis*-1,4 和 *trans*-1,4 共振峰, 1.68 处为 $-\text{CH}_3$ 饱和碳的 *cis*-1,4 共振峰, 1.58 处为 $-\text{CH}_3$ 饱和碳的 *trans*-1,4 共振峰。

图 4 聚异戊二烯的 ^1H NMR 谱图Fig. 4 ^1H NMR spectrum of polyisoprene

根据核磁谱图积分面积计算而得的聚异戊二烯中各微观结构的含量见表 1。由表 1 可以看出，当 Al/Ti 摩尔比为 1.0 时，*cis*-1,4-含量达到最高，与文献[6-7]报道的规律相符合。活性催化剂是由反应得到的三氯化钛和烷基铝形成的双金属配合物，钛铝（二元）催化剂配制中由于铝钛配比不同和配制条件不同会产生 4 种构型的三氯化钛： α -TiCl₃、 γ -TiCl₃、 β -TiCl₃ 和 δ -TiCl₃。研究表明，只有 β -TiCl₃ 才有引发聚合生成 *cis*-1,4-顺式聚异戊二烯的活性。当 Al/Ti 摩尔比为 1.0 时，才能生成足够多的 β -TiCl₃，故催化活性高，聚合物的 *cis*-1,4-顺式微观含量也高。

表 1 Al/Ti 摩尔比对微观结构含量的影响

Table 1 Effect of mole ratio of Al/Ti on microstructure content

Al/Ti (mol/mol)	Microstructure content /%		
	3,4	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4
0.8	0.99	54.52	44.49
0.9	1.48	57.34	41.18
1.0	0	82.53	17.47
1.1	0	77.51	22.49
1.2	1.96	61.43	36.61

2.1.4 预制温度对催化剂活性的影响 采用不同预制催化剂温度，考察预制温度对催化剂活性和聚合过程的影响。 $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 1.0$ ，选用不同的预制温度，陈化 2 h，催化剂用量 $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 6 \times 10^{-3}$ ，单体浓度 $V(\text{Ip})/V(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 1:4$ ，聚合温度 50℃，聚合时间 4 h。

研究结果表明（图 5），当预制催化剂采用的温度降低，其聚合转化率呈现递增趋势，但增幅较平缓。主要是因为预制温度越低，形成的三氯化钛结晶越细，即活性催化剂比表面积越大，故使其催化

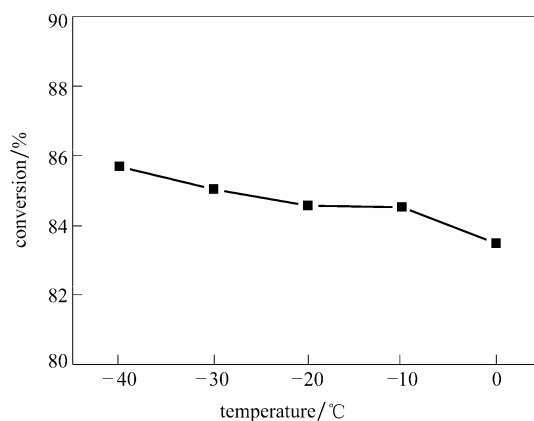


图 5 预制温度对转化率的影响

Fig. 5 Effect of prefabricate temperature on monomer conversion of polyisoprene

活性增大。

2.1.5 预制温度对聚合的影响 不同低温条件下配制催化剂合成聚异戊二烯的凝胶含量和特性黏度变化情况见表 2。当预制温度降低时，聚合物的凝胶含量总体上呈现下降趋势，但特性黏度随之变化不大。这是由于在较低温度下配制催化剂，会减缓四氯化钛与三异丁基铝的反应速率而有助于削弱该过程扩散限制作用，因而反应会更充分，生成更均匀的带活性中心的非均相催化剂，催化剂残渣的比例降低，进而凝胶含量降低。

表 2 预制温度对凝胶含量和特性黏度的影响

Table 2 Effect of prefabricate temperature on gel content and intrinsic viscosity of polyisoprene

Prefabricate temperature / °C	Gel content / %	Intrinsic viscosity / dl · g ⁻¹
-40	3.38	1.76
-30	3.67	1.87
-20	4.21	1.68
-10	4.08	1.77
0	4.80	1.59

2.1.6 预制温度对微观含量的影响 采用 ^1H NMR 测定聚异戊二烯的微观结构，计算微观含量见表 3。由表 3 可知，聚异戊二烯中 *cis*-1,4 微观结构含量随

表 3 预制温度对微观含量的影响

Table 3 Effect of prefabricate temperature on microstructure content of polyisoprene

Prefabricate temperature / °C	3,4-/%	<i>cis</i> -1,4/%	<i>trans</i> -1,4/%
0	0	79.69	20.31
-10	0	80.71	19.29
-20	0	81.79	18.21
-30	0	83.79	16.21
-40	0	87.79	12.21

催化剂预制温度的降低而明显增高，相对地，*trans*-1,4 微观结构含量会逐渐降低。由于预制催化剂温度降低，会促进双金属络合催化剂的形成，同时引发生成顺式结构的活性中心 β -TiCl₃ 含量也会随之增大，故合成的聚异戊二烯中顺式微观含量有所提高。

2.1.7 陈化时间对催化剂活性的影响 TiCl₄-Al(*i*-Bu)₃ 催化体系，Al/Ti 摩尔比为 1.0，在-40℃低温下配制催化剂，陈化不同时间，催化剂 $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 6 \times 10^{-3}$ ，单体浓度为 $V(\text{Ip})/V(\text{正己烷}) = 1:4$ ，在 50℃ 下聚合 4 h，考察催化剂活性随陈化时间的变化情况。

由图 6 可知，随着陈化时间的增长，聚合物转化率呈逐渐递增的趋势，说明催化剂活性随陈化时间的增长而逐渐增大，之后趋于平缓。由于预制催化剂要分解生成三氯化钛仍需要一个过程，因而适当延长陈化时间在很大程度上能提高催化剂活性。但当预制温度较低时，陈化时间需要适当增长才能达到高活性，陈化 2 h 后基本能满足高活性的要求。

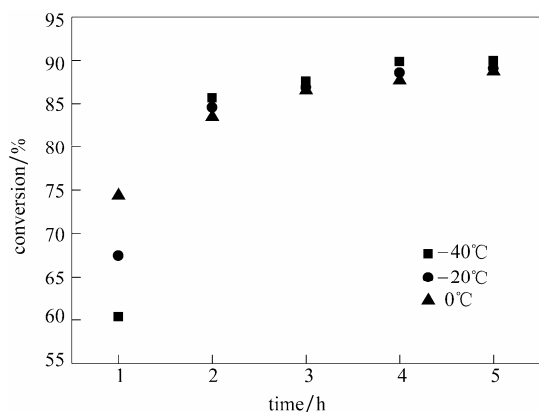


图 6 不同预制温度下陈化时间对聚合转化率的影响

Fig.6 Effect of aging time on monomer conversion of polyisoprene under different prefabricate temperature

2.1.8 陈化时间对聚合的影响 表 4 表明，当预制催化剂的陈化时间延长时，对凝胶含量的影响很小。但延长陈化时间会使聚合体系的特性黏度增大，即陈化时间的延长有利于增大聚合物的分子量。这是由于室温陈化 2 h 以上，能使被烷基化的钛充分分解生成三氯化钛，促进催化活性中心的生成。

2.2 钛铝（二元）催化剂用于 Ip 聚合规律的研究

2.2.1 催化剂浓度对聚合活性的影响 TiCl₄-Al(*i*-Bu)₃ 催化体系，Al/Ti 摩尔比为 1.0，在-40℃低温下配制催化剂，陈化 1 h，单体浓度为 $V(\text{Ip})/V(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 1:4$ ，在 50℃ 下聚合 4 h。

表 4 陈化时间对凝胶含量和特性黏度的影响

Table 4 Effect of aging time on gel content and intrinsic viscosity of polyisoprene

Aging time /h	Gel content /%	Intrinsic viscosity /dl · g ⁻¹
1	3.76	3.26
2	4.08	3.59
3	3.91	3.73
4	3.72	3.69
5	3.99	3.72

由图 7 可知，随着催化剂用量的增加，聚合转化率先增大后减小，因而聚合活性先增大后减小；凝胶含量的变化趋势则相反，随着催化剂用量的增加呈现先减小后增大的变化趋势。主要原因是当催化剂用量增大时，聚合体系中活性中心的数目增大，因而转化率呈增长趋势。

2.2.2 催化剂浓度对聚合物分子量的影响 由图 8 可见，聚合物特性黏度随着催化剂用量的增加而降

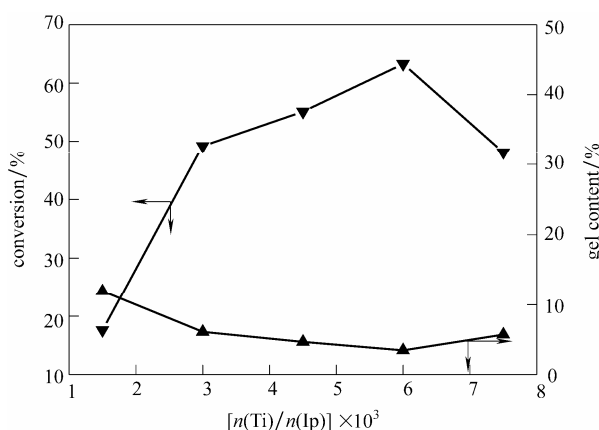


图 7 催化剂用量对聚合转化率和凝胶含量的影响

Fig.7 Effect of catalyst dosage on monomer conversion and gel content of polyisoprene

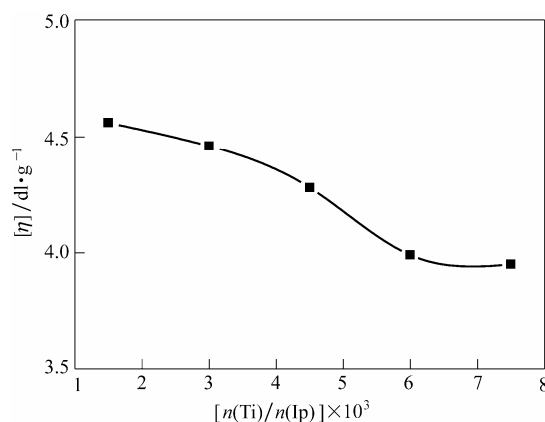


图 8 催化剂用量对聚合物分子量的影响

Fig.8 Effect of catalyst dosage on intrinsic viscosity of polyisoprene

低, 催化剂用量降低到一定浓度就趋于平缓。随着催化剂用量的增大, 体系中活性中心的数目也增多, 引发单体的数目增加, 因而攻击每个活性中心的单体数目会降低, 故引发聚合形成的聚合物分子量降低, 特性黏度呈下降趋势。

2.2.3 催化剂浓度对聚合物微观含量的影响 通过对不同催化剂用量合成的聚异戊二烯进行核磁氢谱 (^1H NMR) 表征, 计算而得的聚异戊二烯中各微观结构的含量如图 9 所示。当催化剂用量 $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 1.5 \times 10^{-3}$ 时, *cis*-1,4 微观结构含量最低为 53.3%; 当催化剂用量 $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 7.5 \times 10^{-3}$ 时, *cis*-1,4 微观结构含量最高为 85.7%。随着催化剂用量的增大, *cis*-1,4 微观结构含量不断增加, 而 *trans*-1,4 微观结构含量不断减少, 但 3,4 微观结构含量一直很小。催化剂用量增大的同时, 聚合体系中能引发生成 *cis*-1,4 聚异戊二烯的活性中心浓度增大, 所以聚合物中的 *cis*-1,4 含量会随催化剂浓度的增大而增大。

2.2.4 聚合温度对聚合活性和特性黏度的影响 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系, Al/Ti 摩尔比为 1.0, $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 6 \times 10^{-3}$, 在 -40°C 低温下配制催化剂, 陈化 1 h, 单体浓度为 $V(\text{Ip})/V(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 1:4$, 在不同温度下异戊二烯聚合 4 h。

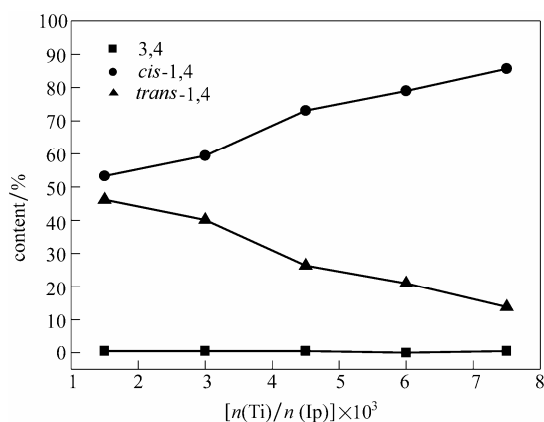


图 9 催化剂用量对聚合物微观含量的影响

Fig.9 Effect of catalyst dosage on microstructure content of polyisoprene

由图 10 可见, 随着温度的升高, 聚合转化率出现逐渐增大的变化规律, 但聚合物特性黏度出现逐渐降低的变化规律, 即随着聚合温度的升高, 聚合活性增大而分子量减小。这与一般的配位聚合规律是相符合的。

2.2.5 聚合时间对聚合活性的影响 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系, Al/Ti 摩尔比为 1.0, $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 6 \times 10^{-3}$, 在 -40°C 低温下配制催化剂, 陈化时间 1 h,

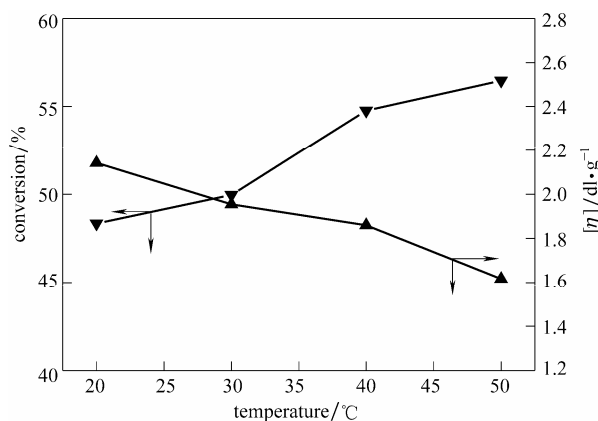


图 10 聚合温度对聚合转化率和特性黏度的影响

Fig.10 Effect of polymerization temperature on conversion and intrinsic viscosity of polyisoprene

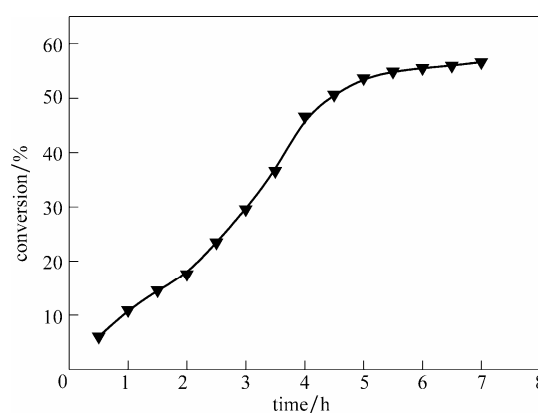


图 11 聚合时间对转化率的影响

Fig.11 Effect of polymerization temperature on monomer conversion of polyisoprene

单体浓度为 $V(\text{Ip})/V(\text{正己烷}) = 1:4$, 在 50°C 下异戊二烯聚合 7 h。

图 11 表明, 配制钛系催化剂引发异戊二烯聚合, 聚合转化率随聚合时间的增长而增大, 且 5 h 前聚合转化速率较高。这可能是由于当反应达到一定的高转化率时, 固体催化剂表面上的单体浓度降低所致, 这些单体穿过聚合物层面的扩散速率成为反应速率的决定因素。反应一段时间后, 由于链转移反应使一部分活性中心失活, 活性中心浓度降低, 再加上单体浓度因聚合而降低, 溶液黏度因聚合物的产生而升高, 聚合物链末端运动受阻, 聚合反应速率降低, 链转移反应逐渐增强, 甚至强于链增长反应, 此时主要产生低分子量的聚合物。

3 结 论

由四氯化钛 (TiCl_4) 及三异丁基铝 ($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) 低温配制的非均相钛系催化体系, 可用于异戊二烯

(Ip) 在正己烷中进行溶液聚合, 具有高催化活性、高定向度的特点。通过改变催化剂组分配比、预制温度和陈化时间及聚合工艺条件, 本催化体系最佳聚合转化率为 87.1%, 产物中 *cis*-1,4 结构含量达到了 91.76%, 与天然橡胶相近。降低预制温度, 需要陈化较长的时间才能得到高活性催化剂, 但在陈化时间足够长的情况下, 预制温度降低能提高催化剂的活性, 降低凝胶含量, 增加 *cis*-1,4 微观含量。预制催化剂陈化有利于活性中心的形成, 陈化时间为 2 h 时, 预制催化剂基本能达到高活性的要求, 对凝胶含量与特性黏度几乎没有影响。研究结果表明, 合成高 *cis*-1,4-聚异戊二烯的最佳实验条件为: $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 1.0$, 催化剂预制温度 -40°C , 陈化 2 h, $n(\text{Ti})/n(\text{Ip}) = 6 \times 10^{-3}$, 聚合温度 50°C , 聚合时间 5 h。

References

- [1] Cao Jianming(曹建明), Ren Meihong(任美红), Zhao Yuzhong(赵玉中). Development situation and proposal on isoprene rubber at home and abroad [J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2007, **35**(5): 84-86.
- [2] Qian Bozhang(钱伯章). Current situation and development outlook of IR market in China [J]. *China Rubber*(中国橡胶), 2006, **22**(23): 26-28.
- [3] Li Jinling(李金玲), Li Shufeng(李树丰), Dong Changhe(董长河), Wan Xiaojun(万晓军). Production status & market analysis of epoxy resin at home and abroad [J]. *China Elastomerics*(弹性体), 2012, **22**(5): 80-83.
- [4] Huang Yuan(黄源), Cao Kun(曹堃), Li Baofang (李宝芳), Li Bogeng(李伯耿). Kinetics of bulk graft copolymerization of styrene onto rubber [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)* (化工学报), 2004, **55**(6): 985-990.
- [5] Sun Yuxiao(孙欲晓), Li Jiangli(李江利), Guo Binshi(郭滨诗), Fei Jiaming(费家明), Wei Jingjiang(魏井江), Dong Wu(董武). Current situation and development proposal on isoprene rubber at home and abroad [J]. *China Elastomerics*(弹性体), 2009, **19**(6): 60-64.
- [6] Adams H E, Stearns R S, Smith W A. *cis*-1, 4-Polyisoprene prepared with alkyl aluminum and titanium tetrachloride [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1958, **31**(4): 838-846.
- [7] Saltman W M, Link T H. Catalytic species in some alkyl aluminum titanium iodide catalysts for *cis*-1, 4-polybutadiene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1964, **3**(3): 199-203.
- [8] Schoenberg E, Chalfant D L, Mayor R H. Preformed aluminum triisobutyl-titanium tetrachloride catalysts for isoprene polymerization [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1964, **37**(1): 103-120.
- [9] Castner, Kenneth Floyd. Synthesis of *cis*-1,4-polyisoprene rubber[P]: US, 5919876. 1999-07-06.
- [10] Wang Peng(王鹏), Xu Zhaolai(徐召来), Shao Huafeng(邵华锋), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). Polymerization of isoprene catalyzed by titanates-TiCl₄/MgCl₂ and AlEt₃ [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition* (青岛科技大学学报:自然科学版), 2010, (1): 61-66.
- [11] Huang Baochen(黄宝琛), He Jidong(贺继东), Xu Ling(徐玲), Zhou Jiansong(周健松), Cai Ming(蔡明), Tang Xueming(唐学明). Study on synthesis of *trans*-1,4-polyisoprene with supported titanium catalyst [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition* (青岛化工学院学报:自然科学版), 1990, (4): 1-8.
- [12] Yu Tao(于涛), Gao Rong(高榕), Yao Wei(姚薇), Zhao Yongxian(赵永仙), Huang Baochen(黄宝琛). Polymerization of isoprene with supported titanium catalyst modified by *n*-octanol [J]. *China Elastomerics*(弹性体), 2005, **15**(4): 38-42.
- [13] Bi Lei(毕磊), Zhang Hexia(张霞), Wang Tao(王涛), Qu Henghui(曲恒辉), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). Polymerization of isoprene with supported TiCl₃(OC₄H₉) catalysts [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*(化学推进剂与高分子材料), 2007, **5**(2): 60-61.
- [14] Wang Peng(王鹏), Shao Huafeng(邵华锋), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). Polymerization of isoprene initiated with *tetra-n*-butyl titanate, supported titanium catalyst and triethylaluminum (I): Effect of polymerization conditions [J]. *China Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2009, **32**(4): 284-289.
- [15] Zhu Han(朱寒), Bai Zhixin(白志欣), Zhao Jiangwei(赵姜维), Ling Ping(零萍), Wu Yixuan(吴一弦). Synthesis of polyisoprene with high *cis*-1,4-content and narrow molecular weight distribution and polymerization kinetics [J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (5): 571-579.
- [16] Hu Jing(胡婧), Bo Lin(柏林), Liu Qinghua(刘庆华), Shao Huafeng(邵华锋), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). Polymerization of isoprene in the presence of supported titanium catalyst and Al(Et)₃ [J]. *China Elastomerics*(弹性体), 2010, **20**(1): 30-33.
- [17] Xu Shaolai(徐召来), Shao Fenghua(邵华锋), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). Synthesis of *trans*-1,4-polyisoprene/3,4-polyisoprene compounded rubber with two-component titanium-based catalysts [J]. *China Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2010, **33**(6): 418-423.
- [18] He A, Huang B, Jiao S. Synthesis of a high *trans*-1,4-butadiene/isoprene copolymers with supported titanium catalysts [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**(7): 1800-18.
- [19] Jin Yingtai(金鹰泰), Sun Yufen(孙玉芬), Liu Xiaoxuan(刘晓喧), Li Xingmin(李兴民), Ouyang Jun(欧阳钧). Investigation on polymerization of conjugated dienes with the homogeneous rare earth catalyst [J]. *Journal of Molecular Science*(分子科学学报), 1984, (2): 247-252.