



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105601814 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201610173038. 8

C08F 2/42(2006. 01)

(22) 申请日 2016. 03. 24

C08F 2/02(2006. 01)

(71) 申请人 青岛科技大学

C08F 2/01(2006. 01)

地址 266000 山东省青岛市市北区舞阳路  
51-1 号

C08C 4/00(2006. 01)

申请人 山东华聚高分子材料有限公司  
黄河三角洲京博化工研究院有限公司

(72) 发明人 贺爱华 马韵升 邵华锋 姚刚  
刘晨光 王日国

(74) 专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理  
有限公司 37241

代理人 万桂斌 郝团代

(51) Int. Cl.

C08F 236/08(2006. 01)

C08F 236/06(2006. 01)

C08F 4/642(2006. 01)

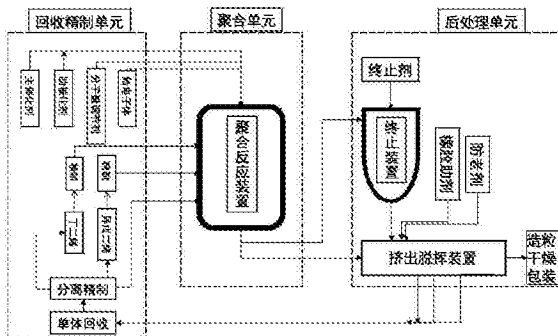
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

反式丁戊共聚橡胶的工业化生产方法及实施  
该方法的装置

(57) 摘要

本发明涉及一种反式-1, 4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶 TBIR 的工业化生产方法及实施该方法的装置。该生产方法为：将预定量的丁二烯和异戊二烯泵送至聚合反应器，在催化剂的作用下进行本体聚合，得到 TBIR。产物 TBIR 通过挤出脱挥、造粒和干燥后包装。未反应的单体经过回收分离装置分离后分别进行精制，返回配料装置或储罐。该生产装置包括回收精制单元、聚合单元、后处理单元、公用工程单元。本发明通过该生产装置以及生产方法，使得本体法制备 TBIR 得以实现工业化生产。



1. 反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法,所述生产方法为:

(1) 聚合反应装置经真空处理及氮气充分置换去除水氧后,通过配料装置按顺序先后将精制的异戊二烯单体、丁二烯单体、助催化剂、给电子体、主催化剂和氢气分别按照预定剂量送到聚合反应器中,主催化剂中钛和/或钒元素与单体的摩尔比为 $(0.01\sim 100)\times 10^{-5}:1$ ,助催化剂中的Al元素与主催化剂中的钛和/或钒元素的摩尔比为 $1\sim 200:1$ ,氢气与主催化剂中的钛和/或钒元素的摩尔比为 $1\sim 2000:1$ ,共聚合温度为 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,丁二烯与异戊二烯的投料摩尔比 $0.01\sim 50:100$ ,给电子体与主催化剂中钛和/或钒元素的摩尔比为 $0\sim 10:1$ ,恒温聚合 $2\sim 48$ 小时;

(2) 聚合至预定时间后,将聚合物体系通过聚合装置管线输送到终止装置,同时向终止装置加入终止剂进行终止;

(3) 聚合物体系由终止装置输送到挤出脱挥装置,同时向挤出脱挥装置加入防老剂和/或一定量橡胶助剂;未反应的丁二烯和异戊二烯单体通过挤出脱挥装置减压脱除,经分离装置和精制装置对丁二烯和异戊二烯进行分离精制后,返回聚合反应装置或储罐备用;

(4) 聚合物通过挤出脱挥装置造粒后,得到粒状的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶TBIR,聚合物粒料经过干燥后,计量包装。

2. 根据权利要求1所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法,其特征在于,所述的共聚橡胶中反式-1,4-结构摩尔含量大于 $85\%$ ,共聚橡胶中丁二烯摩尔含量 $0.1\%\sim 60\%$ ,共聚橡胶的 $100^{\circ}\text{C}$ , $3+4\text{min}$ 下门尼粘度为 $20\sim 120$ ,熔融温度低于 $50^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法,其特征在于,所述的主催化剂为负载钛和/或钒催化剂,其中,钛和/或钒元素占主催化剂总质量的 $1\%\sim 5\%$ ,内给电子体占主催化剂总质量的 $0\%\sim 20\%$ ;主催化剂的载体选自 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 中的一种;钛化合物选自 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 或 $\text{TiI}_4$ 中的一种;钒化合物选自 $\text{VCl}_3$ 、 $\text{VBr}_3$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VBr}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 中的一种或两种及以上复配使用;内给电子体为酯类、醚类、酮类、酸酐类化合物中的一种或两种及以上复配使用;所述的助催化剂是三乙基铝、三异丁基铝、二甲基一氯化铝、一甲基二氯化铝、二乙基一氯化铝、一乙基二氯化铝、二异丁基一氯化铝、一异丁基二氯化铝、氢化二乙基铝、氢化乙基铝、氢化异丁基铝、氢化二异丁基铝中的一种或两种及以上复配使用。

4. 根据权利要求1所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法,其特征是:所述的给电子体为磷酸酯类、醚类、酮类、酸酐类、酚类、胺类、硅烷类化合物中的一种或两种及以上复配使用。

5. 根据权利要求1所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法,其特征在于,所述的终止剂为一氧化碳、二氧化碳、氮气、空气、水和含有 $4\sim 8$ 个碳原子的醇、酸、酮、胺、酚中的一种或两种及以上复配使用,终止剂与主催化剂中钛元素和/或钒元素的摩尔比为 $1\sim 200:1$ ;所述防老剂为4010NA、MB、2264、264、MBZ、800A、1010A、1010、168、DSTP、626、4020、1076中的一种或两种及以上复配使用,防老剂与共聚橡胶TBIR重量比为 $0.01\sim 1:100$ ;所述橡胶助剂为石蜡、芳烃油、环烷烃油、碳五树脂、硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸镁、氧化锌、二氧化硅、炭黑或上述改性衍生物中的一种或两种及以上复配使用,橡胶助剂与共聚橡胶TBIR重量比为 $1\sim 50:100$ 。

6. 反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产装置,其特征在于,所述

装置包括回收精制单元、聚合单元、后处理单元及公用工程单元：

回收精制单元包括：精制装置用于丁二烯和异戊二烯的精制及氢气的精制，包括精制塔；回收和分离装置用于对回收未反应丁二烯和异戊二烯进行分离，并输送至聚合反应器或储罐，包括回收储罐、气柜、分离塔；助催化剂、主催化剂、给电子体的储存和配制装置；

聚合单元包括：配料装置用于丁二烯、异戊二烯的计量及泵送装置，主催化剂、助催化剂、给电子体的计量及泵送装置，氢气的计量装置；聚合反应装置是釜式聚合反应器或塔式聚合反应器或单轴卧式聚合反应器或双轴卧式聚合反应器或环管式聚合反应器或管式聚合反应器；监测与控制装置包括温度在线监测器、压力在线监测器、物料在线检测器和控制器；物料在线检测器包括在线粘度检测器、在线浓度检测器；物料在线控制器包括物料电磁阀、计算机控制装置；

后处理单元包括：终止装置、挤出脱挥装置、终止剂配置输送装置、防老剂配置输送装置、橡胶助剂配置输送装置及聚合物输送、计量和包装装置；终止装置为双螺杆挤出机；挤出脱挥装置包括挤出机、造粒机、鼓风干燥机、真空泵，用于脱除未反应单体，并能将聚合物与防老剂和/或橡胶助剂进行混合、挤出、造粒和干燥；

公用工程单元包括：冷、热水和/或蒸汽管路装置用于对聚合装置进行温度控制；真空和高纯氮气装置用于在聚合前和检修时对聚合装置进行置换。

7. 根据权利要求6所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产装置，其特征在于，所述的聚合反应装置包含一种聚合反应器或多种聚合反应器独立使用或组合使用；所述的挤出脱挥装置采用一台或两台及以上串联和/并联使用的挤出机，挤出机为单螺杆挤出机、同向双螺杆挤出机、异向双螺杆挤出机或卧式干燥挤出机，串联使用可以降低共聚橡胶的挥发份含量，并联使用可以提高共聚橡胶挤出产量。

8. 根据权利要求1所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法，其特征在于，采用间歇式聚合方法或连续式聚合方法。

9. 权利要求1~5和8任一项工业化生产方法，其特征是，所述方法生产的反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶具有优异耐屈挠疲劳性能，可应用到轮胎、减震件、阻尼材料领域。

10. 权利要求6~7任一项所述的工业化生产装置，其特征是，利用所述装置生产的反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶具有优异耐屈挠疲劳性能，可应用到轮胎、减震件、阻尼材料领域。

## 反式丁戊共聚橡胶的工业化生产方法及实施该方法的装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是石油化工中反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)制备技术领域,具体涉及的是一种本体法生产TBIR的工业化生产方法及实施该方法的装置。

### 背景技术

[0002] 反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)是由异戊二烯单体和丁二烯单体共聚合生成的新一代橡胶材料,与普通天然橡胶相比,这种材料的最大特点是具有优异的耐屈挠疲劳性能,低的滚动阻力,压缩生热低,耐磨性好,是制造高性能节能环保轮胎的优异材料。其优异的动态性能、耐疲劳性能和低生热性能,在各种减震橡胶材料上也将有光明的前途。专利(US 5100965、WO 9723521、US 4020115、US5844044、UK 2029426)公开了高反式结构的丁二烯-异戊二烯共聚物的优异的物理力学性能,特别是耐疲劳性和耐裂口增长性能优异,是发展高性能轮胎的理想胶料。

[0003] 与顺式-1,4-结构的聚合物相比,反式-1,4-结构的聚二烯烃,室温下通常为结晶性塑料,需要通过提高硫黄用量或与其他橡胶并用共混共硫化以制备弹性体材料(ZL 95110352.0、ZL200610043556.4)。

[0004] TBIR的合成主要是采用配位聚合催化剂如烯丙基镍催化剂体系、 $TiCl_4/VOC1_3/Al(i-Bu)_3$ 催化剂体系、烯丙基铬-硅酸盐催化剂体系、钨系金属化合物催化剂体系[Dokl.Akad.Nauk SSSR,1976;Ger.Pat.2331921,1975;Dokl.Akad.Nauk SSSR,1973;Promst Sint Kauch,1982;特开平2-60907,1990;US 2005/0222348]等,以及阴离子烷基锂体系[US 4020115,1997;UK Pat 2029426,1980;US 5100965,1992]。但上述体系均存在催化效率低或反式结构含量低或未提及的问题,如美国专利4020115的反式结构含量只有80%以下。同时大部分采用甲苯等溶剂进行溶液聚合,溶剂回收和精制等后处理程序繁琐复杂。

[0005] 负载钛体系催化剂[特开昭60-42412,1985;弹性体,2002、2003;高分子学报,2002;合成橡胶工业,2002、2011;橡胶工业,2010]可以合成出反式结构含量高于97%的、共聚物中单体组成可以调节的TBIR,其催化效率较高,可以达到30000倍。中国发明专利ZL201210138621.7公开了一种反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶,其反式结构含量大于90%,共聚物中丁二烯和异戊二烯的组成分别为0.5-80%和20-99.5%可以调节共聚单体组成控制。同时,其两种单体的微观结构序列分布可以是梯度分布或均匀分布的。该专利未涉及工业化的生产流程和生产装置,无法实现工业化生产。同时该专利也未涉及解决聚合物的后处理、助剂体系添加及挤出造粒问题。而传统橡胶的后处理凝聚过程会产生大量的废水,同时能耗也非常高。

[0006] 为了克服和解决上述提及的TBIR在聚合物微观结构控制、聚合工艺、聚合方法和工业化上存在的问题,本专利申请一种反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法及实施该方法的装置。

### 发明内容

[0007] 鉴于以上,本发明的主要目的之一是提供反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)的本体法工业化生产方法。

[0008] 本发明的主要目的之二是提供实施上述TBIR本体法工业化生产的装置。

[0009] 本发明的主要目的之三是提供一种TBIR后处理挤出脱挥造粒工艺,免除了传统本体聚合时的聚合物浆液水蒸汽湿法凝聚工艺中产生的大量废水和消耗的能源。

[0010] 为实现上述目的,本发明的采用本体法制备反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产工艺流程,方法为:

[0011] (1)聚合反应装置经真空处理及氮气充分置换去除水氧后,通过配料装置按顺序先后将精制的异戊二烯单体、丁二烯单体、助催化剂、给电子体、主催化剂和氢气分别按照预定剂量送到聚合反应器中,主催化剂中钛和/或钒元素与单体的摩尔比为 $(0.01\sim 100)\times 10^{-5}:1$ ,助催化剂中的Al元素与主催化剂中的钛和/或钒元素的摩尔比为 $1\sim 200:1$ ,氢气与主催化剂中的钛和/或钒元素的摩尔比为 $1\sim 2000:1$ ,共聚合温度为 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,丁二烯与异戊二烯的投料摩尔比 $0.01\sim 50:100$ ,给电子体与主催化剂中钛和/或钒元素的摩尔比为 $0\sim 10:1$ ,恒温聚合 $1\sim 48$ 小时;

[0012] (2)聚合至预定时间后,将聚合物体系通过聚合装置管线输送到终止装置,同时向终止装置加入终止剂进行终止;

[0013] (3)聚合物体系由终止装置输送到挤出脱挥装置,同时向挤出脱挥装置加入防老剂和/或一定量橡胶助剂;未反应的丁二烯和异戊二烯单体通过挤出脱挥装置减压脱除,经分离装置和精制装置对丁二烯和异戊二烯进行分离精制后,返回聚合反应装置或储罐备用;

[0014] (4)聚合物通过挤出脱挥装置造粒后,得到粒状的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶TBIR,聚合物粒料经过干燥后,计量包装。

[0015] 根据本发明的方法,在步骤(1)之前分别进一步对原料丁二烯和异戊二烯单体进行精制。

[0016] 根据本发明的方法,步骤(3)中未反应的单体回收后,经过分离和精制装置进行分离、精制,然后通过配料装置返回聚合反应装置进行聚合或分别泵送至单体储罐。

[0017] 所述的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的工业化生产方法,可以采用间歇式聚合方法或连续式聚合方法。

[0018] 根据本发明提供的方法,制备的共聚橡胶TBIR中反式-1,4-结构摩尔含量大于85%,共聚橡胶中丁二烯摩尔含量0.1-60%,共聚橡胶的门尼粘度( $100^{\circ}\text{C}$ ,3+4min)为20-120,熔融温度小于 $50^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 为了使得本发明所述的方法能够实现工业化生产,工业化生产包括回收精制单元、聚合单元、后处理单元和公用工程单元,本发明提供了一套实施该方法的装置:

[0020] 精制装置:包括精制塔等,用于对物料、单体进行精制,并输送至聚合反应装置;

[0021] 回收分离装置:包括回收储罐、气柜、分离塔等,用于对回收的单体进行分离,并输送至聚合反应装置或储罐备用;

[0022] 配料装置:包括单体丁二烯、异戊二烯的计量及泵送装置;主催化剂、给电子体、助催化剂的配制、计量及泵送装置;氢气的计量装置;

[0023] 聚合反应装置:可以是一台单独使用的聚合反应或者是两台及两台以上的不同类

型或相同类型的聚合反应器组合使用,聚合反应器可以是釜式聚合反应器或塔式聚合反应器或单轴卧式聚合反应器或双轴卧式聚合反应器或环管式聚合反应器或管式聚合反应器中的一种或两种及以上。

[0024] 监测与控制装置:包括温度在线监测器、压力在线监测器、物料在线检测器和控制器;物料在线检测器包括在线粘度检测器、在线浓度检测器;物料在线控制器包括物料电磁阀、计算机控制装置。

[0025] 终止装置:为双螺杆挤出机;挤出脱挥装置:包括挤出机、造粒机、鼓风机、真空泵,用于脱除未反应单体,并能将聚合物与防老剂和/或橡胶助剂进行混合、挤出、造粒和干燥;后处理单元还包含聚合物的输送及计量和包装,还包括终止剂、防老剂、橡胶助剂的配制及计量和输送装置。

[0026] 公用工程单元包括冷、热水和/或蒸汽管路装置用于对聚合装置进行温度控制;真空和高纯氮气装置用于在聚合前和检修时对聚合系统进行置换。

[0027] 所述的主催化剂为负载钛和/或钒催化剂,其中,钛和/或钒元素占主催化剂总质量的1%~5%,内给电子体占主催化剂的总质量的0%~20%;主催化剂的载体选自 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgI_2$ 、 $SiO_2$ 中的一种;钛化合物选自 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 或 $TiI_4$ 中的一种;钒化合物选自 $VCl_3$ 、 $VBr_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $VOBr_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VBr_4$ 、 $V_2O_5$ 中的一种或两种及以上复配;内给电子体为酯类、醚类、酮类、酸酐类化合物中的一种或两种及以上复配。

[0028] 所述的助催化剂是三乙基铝、三异丁基铝、二甲基一氯化铝、一甲基二氯化铝、二乙基一氯化铝、一乙基二氯化铝、二异丁基一氯化铝、一异丁基二氯化铝、氢化二乙基铝、氢化乙基铝、氢化异丁基铝、氢化二异丁基铝中的一种或两种及以上复配使用。

[0029] 所述的给电子体为磷酸酯类、醚类、酮类、酸酐类、酚类、胺类、硅烷类化合物中的一种或两种及以上复配使用。

[0030] 所述的聚合反应器冷却套管,用于聚合温度的控制,共聚合温度为20~100℃。

[0031] 所述的聚合反应的时间为2~48小时,根据转化率和产品质量要求进行调整。

[0032] 所述的挤出脱挥系统采用单螺杆挤出机、同向双螺杆挤出机、异向双螺杆挤出机、卧式干燥挤出机中的一种。

[0033] 所述的挤出机可以是一阶或者两阶以上串联或并联使用,串联使用可以得到更低的挥发份含量;并联使用可以提高产量。

[0034] 在本发明所述的后处理单元,在聚合反应结束后,聚合体系进入终止反应器,同时在终止反应器中向聚合物体系加入终止剂,如一氧化碳、二氧化碳、氮气、空气、水和含有4~8个碳原子的醇、酸、酮、胺、酚中的一种或两种及以上复配使用,终止剂与主催化剂中钛元素和/或钒元素摩尔比为1~200:1,用于使聚合体系中的活性中心失活。经失活后的聚合体系,通过管线输送到挤出脱挥装置,同时在挤出脱挥机的加料位置可以加入防老剂为4010NA、MB、2264、264、MBZ、800A、1010A、1010、168、DSTP、626、4020和1076中的一种或两种及以上复配使用,防老剂与共聚橡胶TBIR重量比为0.01~1:100;还可以加入橡胶助剂,如石蜡、芳烃油、环烷烃油、碳五树脂、硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸镁、氧化锌、二氧化硅、炭黑或上述改性衍生物中的一种或两种及以上复配使用,橡胶助剂与TBIR重量比为1~50:100。

[0035] 经过挤出脱挥装置,未反应的单体进行回收,并经过分离和精制装置精制后,可以返回聚合装置或者单体储罐备用。聚合物经过挤出机与防老剂和/或橡胶助剂进行充分混

合后,挤出造粒,并经干燥后计量和包装。

[0036] 本发明通过以上方法和装置可以实现反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶TBIR的本体法工业化生产。

### 附图说明

[0037] 图1生产工艺流程框图

### 具体实施方式

[0038] 为了更好地解释本发明的生产工艺流程和生产装置工作流程,以详细说明本发明实现的技术手段、特征以及达成的目的,下面结合具体实施方式来进一步阐明本发明。

[0039] 本发明以下实施例所用原材料为:

[0040] 丁二烯,齐鲁石化,聚合级,纯度>99.0%;异戊二烯,金山石化,聚合级,纯度>99.0%;负载钛催化剂,自制,MgCl<sub>2</sub>负载TiCl<sub>4</sub>催化剂,载钛量为3.2wt%;负载钒催化剂,自制,MgCl<sub>2</sub>负载VOCl<sub>3</sub>催化剂,载钒量为3.5wt%;三异丁基铝,三乙基铝,自制,纯度98%;氢气,临淄助剂厂产,纯度99.99%;防老剂264、2264,工业级,上海加成化工有限公司;乙醇、丙醇,工业级,莱阳化工厂。其他分子量调节剂、给电子体、橡胶助剂和防老剂均为市售工业品。

[0041] 实施例1

[0042] 1个带有双螺带搅拌桨的高压釜式反应器经过真空处理去除水氧后,通过配料系统依次向反应器内通入计量的丁二烯(Bd)单体120Kg,异戊二烯单体(Ip)2300Kg,三异丁基铝(AI)13Kg,负载钛催化剂(Ti)1000g及氢气,其中负载钛催化剂中Ti含量为3.2wt%,AI/Ti=100(摩尔比),氢气180g。80℃下聚合10h。聚合结束后,聚合物体系通过管线输送到终止反应双螺杆挤出机,同时向终止反应双螺杆挤出机加入终止剂乙醇2.8Kg,并充分搅拌混合均匀。将终止后的聚合物体系输送至双螺杆挤出脱挥机,并在挤出脱挥机入口加入5.00Kg防老剂264,未反应的丁二烯和异戊二烯单体经过挤出机挤出脱挥装置减压脱除。产物经过挤出脱挥机挤出并造粒后,干燥,称重得到产物530Kg,并包装。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为21%,共聚物中反式-1,4-结构摩尔含量大于90%,100℃下门尼粘度(3+4min)为58。

[0043] 实施例2

[0044] 1个带有双螺带搅拌桨的高压釜式反应器经过真空处理去除水氧后,通过配料系统依次向反应器内通入计量的丁二烯(Bd)单体220Kg,异戊二烯单体(Ip)604Kg,三异丁基铝(AI)150g,负载钛催化剂(Ti)200g,给电子体乙醚0.01mol,氢气12g。30℃下聚合48h。聚合结束后,聚合物体系通过管线输送到终止反应双螺杆挤出机,同时向终止反应双螺杆挤出机加入终止剂乙醇60g,并充分搅拌混合均匀进行终止。将终止后的聚合物体系输送至双螺杆挤出脱挥机,并在挤出脱挥机入口加入2.1Kg防老剂264、橡胶助剂芳烃油50Kg和二氧化硅50Kg,经过挤出脱挥机充分混合聚合物和防老剂及橡胶助剂。未反应的丁二烯和异戊二烯单体经过挤出脱挥机脱挥装置减压脱除。产物经过挤出并造粒后,干燥,称重得到产物304Kg,并包装。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为50%,共聚物中反式-1,4-结构摩尔含量大于90%,100℃下门尼粘度(3+4min)为85。

[0045] 实施例3

[0046] 1个带有双螺带搅拌桨的釜式反应器(1号釜)和1个卧式反应器串联(2号釜)经过真空处理去除水氧后,通过配料系统向1号釜内依次通入计量的丁二烯(Bd)单体360Kg、异戊二烯单体(Ip)2300Kg,三异丁基铝(Al)10Kg、负载钛催化剂(Ti)、给电子体和氢气,其中负载钛催化剂为1.5Kg,给电子体四氢呋喃0.1mol,氢气20g。聚合釜搅拌转速为80转/分钟,50℃下搅拌聚合2h后,将聚合体系通过管线系统输送到2号聚合釜2号釜搅拌转速50转/分钟,60℃聚合5小时。然后将聚合物体系输送到终止反应双螺杆挤出机并加入450g终止剂乙醇,并充分搅拌混合均匀进行终止。将终止后的聚合物体系输送至双螺杆挤出脱挥机,并在挤出脱挥机入口加入2.0Kg防老剂264,未反应的丁二烯和异戊二烯单体经过脱挥装置减压脱除。产物经过挤出并造粒后,干燥称重得到产物1580Kg,并包装。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为36%,共聚物中反式-1,4-结构摩尔含量为96%,100℃下门尼粘度(3+4min)为92。

[0047] 实施例4

[0048] 除了加入400g的氢气外,其他同实施例3。最终得到粒状的反式-1,4-结构丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)1440Kg。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为35%,共聚物中反式-1,4-结构含量为93%,100℃下门尼粘度(3+4min)为20。

[0049] 实施例5

[0050] 除在双螺杆挤出机入口加入橡胶助剂环烷烃油580Kg和二氧化硅300Kg外,其他同实施例3。最终得到粒状的、充环烷烃油和助剂的反式-1,4-结构丁二烯-异戊二烯共聚橡胶产品2380Kg。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为35%,共聚物中反式-1,4-结构含量为93%,100℃下门尼粘度(3+4min)为105。

[0051] 实施例6

[0052] 除加入给电子体1,3-二甲氧基丙烷1.02Kg外,其余同实施例3。最终得到产物1568Kg。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为26%,共聚物中反式-1,4-结构摩尔含量为96%,100℃下门尼粘度(3+4min)为95。

[0053] 实施例7

[0054] 将1个卧式反应器经过真空处理去除水氧后,通过配料装置向反应器内依次通入计量的丁二烯(Bd)单体500Kg、异戊二烯单体(Ip)2540Kg,三乙基铝(Al)和负载钛催化剂(Ti),氢气和给电子体。其中负载钛催化剂为1.5Kg,内给电子体邻苯二甲酸二正丁酯含量为12wt%,Al/Ti=50(摩尔比),氢气160g。给电子体2,2-二甲氧基丙烷0.1mol。60℃下聚合8小时。聚合结束后,聚合物体系通过管线输送到终止反应双螺杆挤出机,同时向终止反应双螺杆挤出机加入终止剂乙醇4.5Kg,并充分搅拌混合均匀。将终止后的聚合物体系输送至双螺杆挤出脱挥机,并在挤出脱挥机入口加入2.44Kg防老剂2264和橡胶助剂环烷烃油25.0Kg,经过挤出机充分混合聚合物和防老剂、橡胶助剂。未反应的丁二烯和异戊二烯单体经过脱挥装置减压脱除。聚合物经过挤出并造粒后,干燥称重并包装,最终得到粒状的、充环烷烃油的反式-1,4-结构丁二烯-异戊二烯共聚橡胶产品1800Kg。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为34%,共聚物反式-1,4-结构含量为93%,100℃下门尼粘度(3+4min)为62。

[0055] 实施例8



[0056] 聚合反应装置为2个串联的卧式反应器,反应器的内径为2米,长度为6米,内部装有推进器式浆叶及夹套装置,用于对物料进行强制推送及传热。通过配料系统向经过真空氮气系统处理去除水氧的第一个卧式反应器中依次通入计量的丁二烯(Bd)单体400Kg、异戊二烯单体(Ip)2600Kg,三异丁基铝(Al),负载钒催化剂(V)1.25kg,氢气,其中Al/Ti=200(摩尔比),氢气50克,内给电子体为含量为12wt%的邻苯二甲酸二异丁酯。40℃下聚合物体系在第一个卧式反应器中聚合4h。聚合物体系输送到第二个卧式反应器,60℃聚合4h,然后将聚合体系通过管线输送到终止反应双螺杆挤出机,同时向终止反应双螺杆挤出机加入终止剂丙醇54g,并充分搅拌混合均匀。将终止后的聚合物体系输送至双螺杆挤出脱挥机,并在挤出脱挥机入口加入45g防老剂2264和100Kg橡胶助剂炭黑,将未反应的单体通过回收装置回收并精制备用。聚合物经过造粒,干燥并计量和包装,并进入产品库,最终得到粒状的、充炭黑的反式-1,4-结构的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶产品1900Kg。经测试,所得TBIR中丁二烯单元的摩尔含量为28%,反式-1,4-结构含量为90%,100℃下门尼粘度(3+4min)为78。

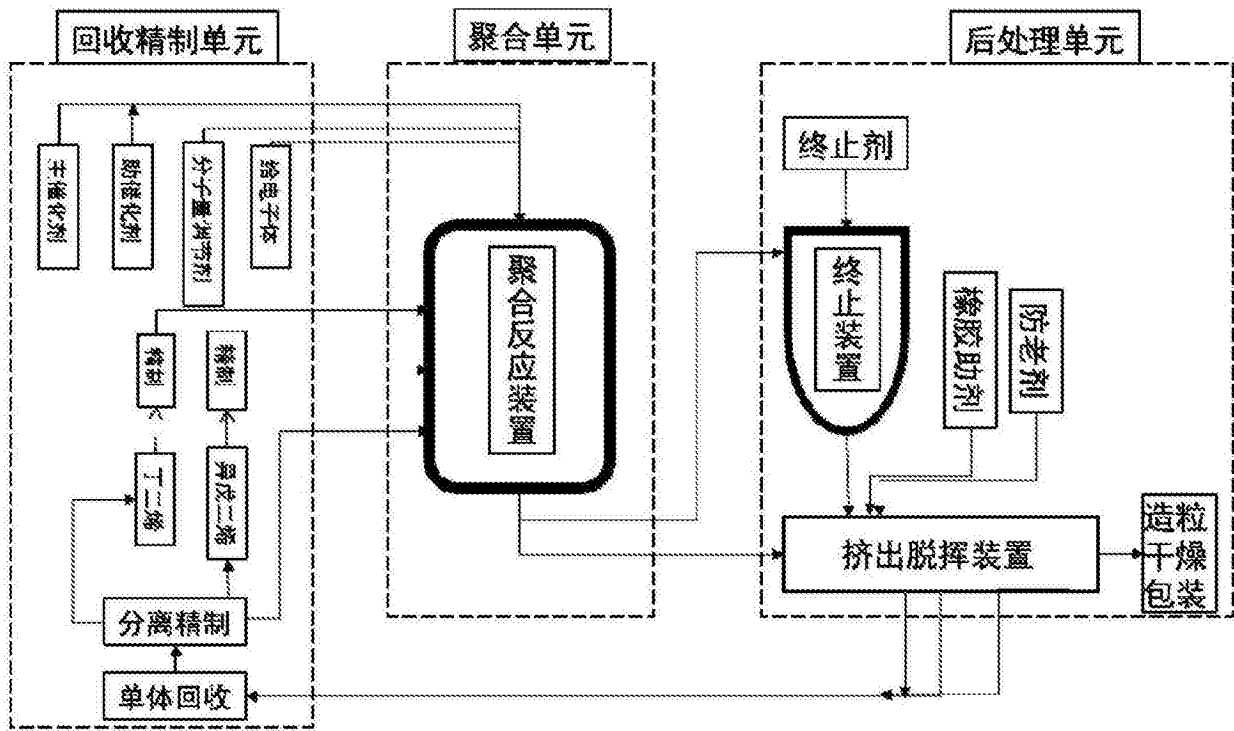


图1