



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449002 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201080023918. 8

(22) 申请日 2010. 06. 01

(30) 优先权数据

0902650 2009. 06. 02 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/003306 2010. 06. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/139449 FR 2010. 12. 09

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

法国国家科学研究中心

巴黎综合理工大学

(72) 发明人 G·科蒂亚尔 P·勒弗洛克

F·涅夫 J·蒂耶

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 周玉梅

(51) Int. Cl.

C08F 136/06 (2006. 01)

C08L 15/00 (2006. 01)

C08L 19/00 (2006. 01)

C08F 4/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004074333 A2, 2004. 09. 02, 说明书第 2 页第 2 段 - 第 4 页第 3 段, 第 7 页第 4 行 - 第 4 段, 第 31 页第 4 段, 第 34 页第 2 段, 第 35 页第 19-20 行, 第 37 页第 2 段, 第 38 页第 3 段, 权利要求 2, 9, 11, 13, 17, 19.

US 2006149006 A1, 2006. 07. 06, 说明书第 22 页第 6 行 - 第 23 页第 35 行, 实施例 3.

US 5238893 A, 1993. 08. 24, 说明书第 3 页第 16-36 行, 权利要求 1, 3, 4, 32.

CN 1568332 A, 2005. 01. 19, 权利要求 13, 说明书第 37 页 1. 6, 第 20 页最后一段, 第 24 页第 2 段, 第 38 页 2. 1. 1, 第 23 页第 3 段.

审查员 张旋

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

用于共轭二烯聚合的催化体系、聚合方法和所得到的官能聚合物

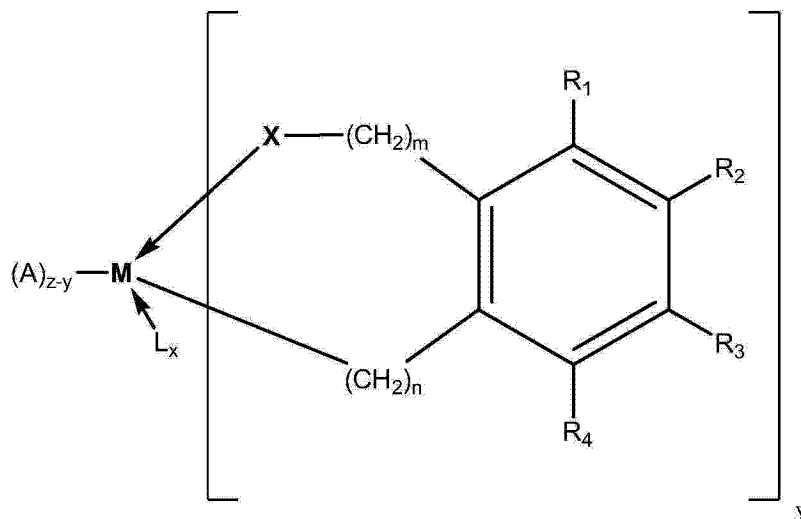
(57) 摘要

本发明涉及用于聚合的新型催化体系, 更具体地涉及用于制备在链端具有极性官能团的共轭二烯聚合物的新型催化体系。所述催化体系由稀土金属的金属盐和作为烷基化剂的有机金属化合物制得, 其能够在共轭二烯的聚合步骤中将极性官能团转移至二烯弹性体, 该有机金属化合物基于周期表第 2 列或第 13 列的金属。该新型催化体系减少了用于合成在链端的官能二烯弹性体所需的步骤, 同时确保最优的官能化 (有利地接近或等于 100%)。

1. 用于聚合的催化体系,其至少基于:

- 一种稀土金属盐,和

- 一种基于属于周期表第 2 列或第 13 列的金属的有机金属化合物,其符合式 (I):



式 I

其中:

M 为属于周期表第 2 列或第 13 列的金属;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此相同或彼此不同,其为氢原子或者线性的或支化的烷基取代基或者取代的或未取代的芳基取代基, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 任选地相互键合以形成至少一个由 5 个或 6 个原子组成的环或形成至少一个芳环;

A 为基于 C、H 或 Si 原子的烷基;

X 为通过杂原子与 $(CH_2)_m$ 键合的化学官能团;

L 为路易斯碱;

x 为等于 0、1、2、3 或 4 的整数;

n 和 m 相互独立地各为大于或等于 0 的整数,条件是 n 和 m 不同时等于 0;

当 M 属于周期表第 2 列的金属时,z 等于 2,而当 M 属于第 13 列的金属时,z 等于 3;和 y 为 1 至 z 的非零整数。

2. 根据权利要求 1 所述的催化体系,其特征在于,在式 (I) 中,X 代表选自 -OR 和 -NRR' 的基团,其中 R、R' 表示线性的或支化的烷基取代基或者取代的或未取代的芳基取代基,所述 R、R' 彼此相同或彼此不同。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化体系,其特征在于,在式 (I) 中,y 等于 2 或 3。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化体系,其特征在于,所述有机金属化合物选自其中的 M 表示镁的那些式 (I) 的有机金属化合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化体系,其特征在于,所述有机金属化合物选自其中的 M 表示铝的那些式 (I) 的有机金属化合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化体系,其特征在于,在式 (I) 中,L 表示吡啶或 THF。

7. 根据权利要求 1 所述的催化体系,其特征在于,所述稀土金属盐符合式 $Ln(A')_3(B)_n$, 其中:

-Ln 选自镧系元素、钇和铈；

-A' 选自卤化物、羧酸酯、有机磷酸酯或醇化物、酰胺、烷基或氢硼化物；

-B 为络合至所述稀土金属的溶剂分子；和

-n 为 0 至 4 之间的整数。

8. 根据权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于，该催化体系包含至少一种选自烷基铝和烷基卤化铝的试剂。

9. 根据权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于，该催化体系包含预制共轭二烯。

10. 根据权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于所述式 (I) 的有机金属化合物 / 稀土金属的摩尔比的值为 1.5 至 20。

11. 根据权利要求 8 所述的催化体系，其特征在于所述烷基铝 / 稀土金属的摩尔比的值为 2 至 3。

12. 根据权利要求 9 所述的催化体系，其特征在于，所述预制共轭二烯 / 稀土金属的摩尔比的值为 10 至 70。

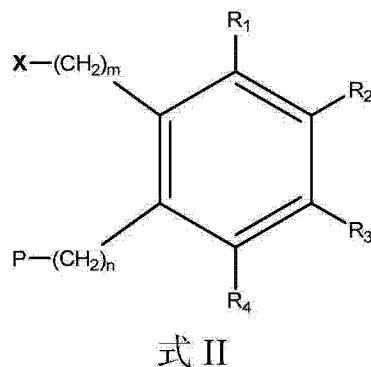
13. 用于制备根据权利要求 1 至 12 任一项所述的催化体系的方法，其特征在于，通过将所述稀土金属盐和所述式 (I) 的有机金属化合物以及适当时的烷基铝试剂直接预混于惰性烃基溶剂中，从而获得所述催化体系。

14. 用于制备根据权利要求 1 至 12 任一项所述的催化体系的方法，其特征在于，通过使所述稀土金属盐和所述式 (I) 的有机金属化合物以及适当时的烷基铝试剂在惰性烃基溶剂中原位反应，从而获得所述催化体系。

15. 用于制备根据权利要求 9 至 12 任一项所述的催化体系的方法，其特征在于，在所述预制共轭二烯存在下，在惰性烃基溶剂中预制所述稀土金属盐和所述式 (I) 的有机金属化合物以及适当时的烷基铝试剂，从而获得所述催化体系。

16. 用于制备链端被官能化的二烯弹性体的方法，该方法包括使催化体系与至少一种待聚合的共轭二烯单体进行连续或分批式反应，其特征在于，所述催化体系为权利要求 1 至 12 任一项所限定的催化体系。

17. 官能化二烯弹性体，其特征在于，所述官能化二烯弹性体通过在权利要求 1 至 16 任一项所限定的催化体系存在下使至少一种共轭二烯聚合而得到，该官能化二烯弹性体的至少一个链端包含极性官能团，并且表示成式 (II)：



其中

-P 代表所述二烯弹性体；

-R₁、R₂、R₃、R₄、n、m 和 X 如权利要求 1 中所限定的。

18. 根据权利要求 17 所述的官能化二烯弹性体,其特征在于,所述官能化二烯弹性体为链端经官能化的弹性体,其官能化链为 75 至 100%。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的官能化二烯弹性体,其特征在于,所述官能化二烯弹性体为链端经官能化的聚丁二烯,其多分散指数的值为 1 至 2.5。

20. 橡胶组合物,其包含至少一种二烯弹性体和增强填料,所述二烯弹性体的链端被权利要求 17 至 19 任一项所限定的极性官能团官能化。

21. 根据权利要求 20 所述的橡胶组合物,其特征在于,所述增强填料为炭黑。

用于共轭二烯聚合的催化体系、聚合方法和所得到的官能聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及基于稀土元素的新型催化体系、用于制备此催化体系的方法、在于使用所述催化体系的用于制备官能化共轭二烯聚合物的方法,以及这种聚合物。本发明还涉及基于属于周期表第二列的二价金属的新型有机金属化合物和用于制备该有机金属化合物的方法,该有机金属化合物在基于稀土元素的催化体系中用作助催化剂。

背景技术

[0002] 由于节约燃料和保护环境的需求已成为优先问题,需要制备具有机械性能优良且滞后性尽可能低的混合物,以便能够以橡胶组合物的形式使用该混合物,该橡胶混合物可用于制造包含于轮胎组合物中的各种半成品,例如内衬层、胎侧或胎面,并为了获得滚动阻力不断降低的轮胎。为了实现这个目标,已提出了在聚合末期通过官能化剂、偶联剂或星形支化剂来改变二烯聚合物和共聚物的结构,以便向该弹性体引入与用于该橡胶组合物的填料(或多种填料)相互作用的官能团。

[0003] 为了获得良好的由此改性的聚合物和碳黑之间的相互作用的目的,这些解决方案中的绝大部分首先集中在官能化聚合物的使用上,该官能化聚合物对于碳黑而言具有活性。

[0004] 最近,为了获得由此改性的聚合物和二氧化硅之间的良好相互作用的目的,已经开发出对二氧化硅具有活性的改性弹性体。

[0005] 在通过基于稀土的催化体系存在下的单体聚合来获得二烯弹性体时(特别地,如本申请人的专利文件 EP 1 355 960A1 或 EP 1 509 557B1 中所描述的),有可能想到用包含官能团的试剂来进行官能化,该官能团适于该官能化二烯弹性体所设想的应用。

[0006] 作为可用于此官能化步骤的官能化剂,有可能想到在现有技术中用于使二烯弹性体官能化的那些官能化剂,该二烯弹性体获自基于碱金属的有机化合物的催化剂存在下的阴离子聚合过程。

[0007] 作为这种涉及与碳黑的相互作用的现有技术的举例说明,可提及例如在专利文件 US-B-4,550,142 中描述的通过如 4,4'-双(二乙氨基)苯甲酮的试剂进行链端改性的二烯弹性体,或者可提及锡的卤化衍生物,或者也可提及沿着聚合物链接枝对于碳黑具有活性的官能团。

[0008] 作为这种涉及与二氧化硅相互作用的现有技术的举例说明,可提及例如美国专利 US-A-5,066,21,其中描述了包含二烯聚合物的橡胶组合物,该二烯聚合物通过具有至少一个未水解的烷氧基残基的烷氧基硅烷进行官能化。在本申请人名下的专利文件 EP 0 692 492A1 和 EP 0 692 493A1 中描述了用烷氧基硅烷基团来使二烯弹性体官能化(使用官能化剂如环氧化烷氧基硅烷)。文件 EP 0 778 311A1 公开了二烯聚合物,其在链末端包含硅醇官能团,或者包含具有硅醇末端的聚硅氧烷嵌段,该二烯聚合物通过在聚合末期使环状聚硅氧烷与活性聚合物反应而获得。

[0009] 使用基于稀土的催化体系来合成官能化聚合物的方法具有的优势为：使得二烯弹性体在不同结构的链端具有化学官能团（取决于所用官能化剂的选择）。

[0010] 然而，一个缺陷在于，该合成过程包括数个步骤，这可导致以工业规模（例如，其关系到使用较大数目的反应器并因此关系到复杂的辅助设备）制造这种聚合物时的较高成本。

[0011] 另一个缺陷在于该官能化剂纯度的控制，根据情况，该纯度可导致生长中的聚合物链末端的失活反应或终止反应，这引起未官能化的弹性体链的比例较高或较低。

发明内容

[0012] 本发明提出，通过使用数目有限的反应步骤，并通过使官能化链的比例最优，从而克服上述缺陷。

[0013] 本申请的发明人在其研究中已经发现了基于稀土金属盐的新型催化体系，该新型催化体系包括作为助催化剂的有机金属化合物，该有机金属化合物基于属于周期表第二列的二价金属或属于周期表第 13 列的三价金属，该新型催化体系使得有可能削减用于合成链端官能化的二烯弹性体的步骤的数目，同时确保最优的官能化，即接近或等于 100% 的官能化。

[0014] 此催化体系用于聚合的用途，更特别地用于制备官能化二烯弹性体的用途，使得有可能免除与官能化剂反应的后续步骤。由此得到的官能化二烯弹性体具有高官能化程度（直至 100%），并且可有利地用于包含增强填料且旨在用于轮胎应用的橡胶组合物中。

[0015] 因此，本发明的第一主题是基于稀土金属盐和有机金属化合物的催化体系，该有机金属化合物基于属于周期表第 2 列或第 13 列的金属。

[0016] 本发明的另一主题是用于制备所述基于稀土金属盐的催化体系的方法。

[0017] 本发明的主题还在于用于制备官能化二烯弹性体的方法，该方法使至少一种共轭二烯单体在基于稀土金属盐的所述催化体系存在下进行聚合。

[0018] 本发明的另一主题还在于官能化二烯弹性体，该官能化二烯弹性体能够通过使至少一种共轭二烯单体在基于稀土金属盐的所述催化体系存在下进行聚合而得到。

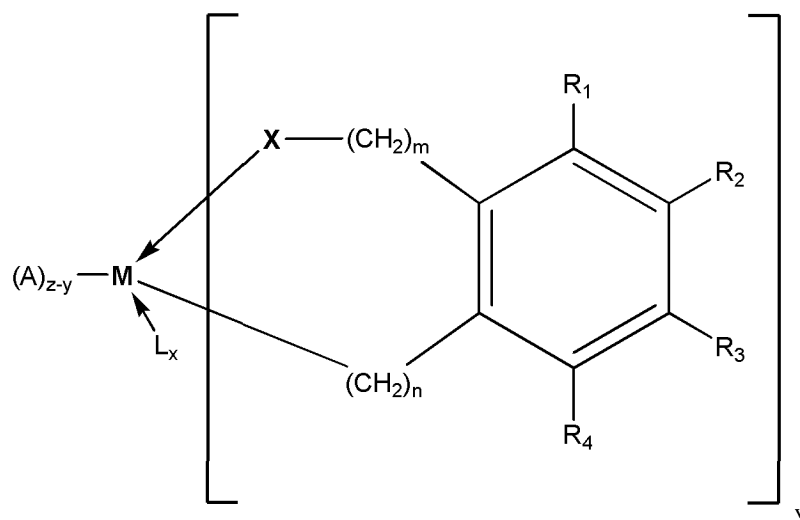
[0019] 本发明的主题还在于能够在基于稀土金属盐的所述催化体系中作为助催化剂使用的新型化合物的族。

[0020] 本发明的主题还在于用于制备这些新型化合物的方法。

[0021] 当然，用于限定催化体系组分的表述“基于”理解为意指这些组分和 / 或这些组分间的反应产物的混合物。另外，以“a 至 b 之间”的表述来表示的任何数值范围代表从大于 a 到小于 b 的数值范围（换言之，限定值 a 和 b 不包括在内），而以“a 至 b”的表述来表示的任何数值范围意指从 a 直到 b 的数值范围（换言之，包括严格限定值 a 和 b）。此外，表述“官能化聚合物”理解为意指在链端具有官能团的聚合物。

[0022] 因此，本发明的第一主题是基于稀土金属盐和有机金属化合物的催化体系，该有机金属化合物基于属于周期表第 2 列或第 13 列的金属，该有机金属化合物符合式 (I)：

[0023]



[0024] 式 (I)

[0025] 其中：

[0026] M 为属于周期表第 2 列或第 13 列的金属；

[0027] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此相同或彼此不同，其为氢原子，或者，线性的或支化的烷基取代基，或者，取代的或未取代的芳基取代基， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 任选地相互键合（ R_1 接着与 R_{1+1} 键合）以形成至少一个由 5 个或 6 个原子组成的环或形成至少一个芳环；

[0028] A 为基于 C、H 或 Si 原子的烷基；

[0029] X 为通过杂原子与 $(CH_2)_m$ 键合的化学官能团；

[0030] L 为路易斯碱；

[0031] x 为等于 0、1、2、3 或 4 的整数；

[0032] n 和 m 相互独立地各为大于或等于 0 的整数，条件是 n 和 m 不同时等于 0；

[0033] 当 M 属于第 2 列的金属时，z 等于 2，而当 M 属于第 13 列的金属时，z 等于 3；和

[0034] y 为 1 至 z 的非零整数。

[0035] 在此式 (I) 中，M 优选地为镁或铝。

[0036] 当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 表示烷基取代基时，此烷基取代基优选地为 C_1 - C_{12} ，并且还更优选地为 C_1 - C_6 的烷基取代基。

[0037] 当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 表示芳基取代基时，此芳基取代基优选地为 C_6 - C_{12} 的芳基取代基，并且还更优选地为 C_6 - C_{10} 的芳基取代基。

[0038] 当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 相互键合形成一个或多个包含 5 至 6 个碳原子的环时，所得的单元优选地由 2 至 4 个共轭芳环组成，并且更优选地由 2 至 3 个芳环组成。

[0039] 优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为氢原子。

[0040] 在此式 (I) 中，A 更特别地为包含 1 至 8 个碳原子的基团，更优选地为包含 2 至 8 个碳原子的基团。优选地，A 为乙基、正丁基、异丁基、正己基、正辛基、 $-CH_2-Si(CH_3)_3$ 或 $-CH-[Si(CH_3)_3]_2$ 基团。

[0041] 在此式 (I) 中，X 优选地选自 $-OR$ 和 $-NRR'$ 基团，其中 R、 R' 表示线性的或支化的烷基取代基或者取代的或未取代的芳基取代基，该 R、 R' 彼此相同或彼此不同。

[0042] 当 R 或 R' 表示烷基取代基时，此烷基取代基优选地为 C_1 - C_6 的烷基取代基，并且更优选地为 C_1 - C_4 的烷基取代基。

[0043] 当 R 或 R' 表示芳基取代基时,此芳基取代基优选地为 C₆-C₁₂ 的芳基取代基,并且更优选地为 C₅-C₆ 的芳基取代基。

[0044] 优选地,R 和 R' 为甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

[0045] 在该式 (I) 中,n 为大于或等于 0 的整数,优选地为大于或等于 1 并且小于 3 的整数,更特别地,n 等于 1,m 为大于或等于 0 的整数,优选地为大于或等于 0 并且小于 3 的整数,更优选地等于 0 或 1,m 更优选地等于 1。

[0046] 在式 (I) 中,y 为 1 至 z 的非零整数,y 优选地等于 2 或 3。

[0047] 在式 (I) 中,L 为路易斯碱。根据本发明,该路易斯碱特别地选自胺或醚。优选地,该路易斯碱为吡啶或四氢呋喃 (THF)。

[0048] 根据本发明的符合式 (I) 的化合物还可为附聚的类似组合物的铝盐形式。

[0049] 对式 (I) 的有机金属化合物以及其制备方法的描述可在科学文献中找到,特别地,可在以下文献中找到:Marcel Schreuder Groetheit 等人,Journal of Organometallic Chemistry,1997,1-5,527 或 Peter R.Markies 等人,Journal of Organometallic Chemistry,1991,289-312,402。

[0050] 这些式 (I) 的化合物在根据本发明的基于稀土金属盐的催化体系中起到烷基化剂的作用。

[0051] 根据本发明的优选的化合物是那些基于周期表第 2 列元素的式 (I) 化合物。其中的 M 表示镁并且 y 等于 2 的式 (I) 化合物是特别优选的。在这些化合物中,可提及例如二(邻-N,N'-烷基胺基烷基苄基)镁和双(邻-甲氧基苄基)镁。

[0052] 根据本发明的催化体系的另一组成要素是稀土金属盐。根据本发明的表述“稀土金属”理解为意指来自镧系族或者钪或钇的任何元素。优选地,该稀土元素选自元素钪、钆、钇或钪,更优选地为钆或钪。

[0053] 根据本发明,该稀土金属盐可用式 Ln(A')₃(B)_n 来表示,其中 Ln 为稀土元素,A' 选自卤化物、羧酸酯、有机磷酸酯、醇化物、酰胺、烷基或氢硼化物,而 B 为一个或多个与该稀土金属络合的溶剂分子,并且 n 为 0 至 3 之间的整数。

[0054] 在 B 的限定中,表述“络合的溶剂”特别地理解为意指醚、胺、磷酸酯和硫醚。例如,作为胺,可提及三烷基胺和芳族胺的族,如吡啶或哌啶及其衍生物。作为磷酸酯,可提及例如三-正丁基磷酸酯。作为硫醚,可提及二烷基硫化物的族,如二甲基硫化物。作为醚,可提及例如二乙基醚、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二-正丙氧基乙烷、1,2-二-正丁氧基乙烷、四氢呋喃、二氧己环和四氢吡喃。更特别地,B 为醚,优选地为四氢呋喃 (THF)。

[0055] 当 A' 为卤化物时,其优选地为氯化物。此时,B 优选地为 THF 分子,而 n 等于 2。

[0056] 当 A' 为羧酸酯时,该羧酸酯选自线性的或支化的在直链中具有 6 至 16 个碳原子的脂族羧酸的酯,以及取代的或未取代的具有 6 至 12 个之间碳原子的芳族羧酸的酯。作为例子,可提及线性的或支化的新癸酸酯(叔碳酸酯)、辛酸酯或己酸酯,或者取代的或未取代的环烷酸酯。在羧酸酯的族中,A' 优选地为稀土 2-乙基己酸酯、环烷酸酯或新癸酸酯。

[0057] 当 A' 选自有机磷酸酯时,该有机磷酸酯包括通式为 (R' O)(R'' O)PO(OH) 的磷酸二酯,其中 R' 和 R'' 相同或不同,代表烷基、芳基或烷基芳基。在这些磷酸二酯中,R' 和 R'' 相同或不同,优选地为正丁基、异丁基、戊基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基己基、1-乙基己基、2-乙基己基、甲基苯基或壬苯氧基(nonaphenoxy1)。在有机磷酸酯的族中,该盐还优选

地为稀土双(2-乙基己基)磷酸酯。

[0058] 当 A' 选自醇化物时,包括醇或多元醇的醇化物,其源自于脂族烃或环状烃,且特别地源自于线性的或支化的在直链上具有 1 至 10 个碳原子的脂族烃,更特别地源自于线性的或支化的在直链上具有 4 至 8 个碳原子的脂族烃。例如,可提及新戊酸酯。

[0059] 当 A' 选自酰胺的族时,该酰胺特别地包括二烷基酰胺、N,N-双(二烷基甲硅烷基)酰胺和 N,N-双(三烷基甲硅烷基)酰胺,该烷基具有 1 至 5 个之间的碳原子。

[0060] 当 A' 选自二烷基酰胺时,B 优选地为 THF,而 n 优选地等于 1。此时 A' 优选地为二异丙基酰胺和二甲基酰胺。

[0061] 当 A' 选自 N,N-双(三烷基甲硅烷基)酰胺时,n 优选地等于 0。此时 A' 优选地为式 $-N[Si(CH_3)_3]$ 的 N,N-双(三甲基甲硅烷基)酰胺。

[0062] 当 A' 选自 N,N-双(二烷基甲硅烷基)酰胺时,B 优选地为 THF,而 n 优选地等于 2 或 3。此时 A' 优选地为式 $-N[SiH(CH_3)_2]$ 的 N,N-双(二甲基甲硅烷基)酰胺。

[0063] 当 A' 选自烷基的族时,A' 优选地为(三烷基甲硅烷基)烷基,如(三甲基甲硅烷基)甲基或双(三甲基甲硅烷基)甲基。

[0064] 当 A' 选自氢硼化物时,A' 优选地为四氢硼化物,B 优选地为 THF,而 n 优选地等于 2 或 3。

[0065] 根据本发明的一个优选的方面,该稀土金属盐选自稀土有机磷酸盐、酰胺、烷基化合物或氢硼化物。更特别地,该稀土金属盐选自稀土三[二(2-乙基己基)磷酸盐],稀土三[N,N-双(三甲基甲硅烷基)酰胺]或者稀土三(氢硼化物)。

[0066] 根据本发明的一个方面,该稀土金属盐可为稀土金属的混合物的盐,或者一种或多种稀土金属的数种盐的混合物。

[0067] 根据本发明的一个具体实施方案,该催化体系可包含至少一种额外的烷基铝类型或烷基卤化铝类型的化合物,该烷基铝类型或烷基卤化铝类型的化合物作为烷基化剂和/或卤素供体。在这些化合物中,可提及:

[0068] - 三烷基铝,该烷基为 C_2-C_8 的烷基,例如三乙基铝、三异丁基铝或三辛基铝;

[0069] - 二烷基氢化铝,该烷基为 C_2-C_4 的烷基,例如二异丁基氢化铝;

[0070] - 烷基卤化铝,该烷基为 C_2-C_4 的烷基,而该卤素为氯或溴,例如二乙基氯化铝、二乙基溴化铝、乙基二氯化铝或乙基三氯化二铝。

[0071] 在与包含式 (I) 的有机金属化合物的催化体系相结合时,以及在该金属为镁时,将注意到,此烷基铝类型的试剂优选地由二异丁基氢化铝或三异丁基氢化铝组成。

[0072] 在与包含式 (II) 的有机金属化合物的催化体系相结合时,将注意到,此烷基化剂优选地为由烷基铝与烷基铝卤化物(例如二异丁基氢化铝或三异丁基氢化铝与二乙基氯化铝)组成的混合物。

[0073] 根据本发明的另一个具体实施方案,根据本发明的催化体系还可包含预制共轭二烯。作为可用于预制根据本发明的催化体系的预制共轭二烯,可提及 2-甲基-1,3-丁二烯(或异戊二烯)、2,3-二(C_1 至 C_5 的烷基)-1,3-丁二烯例如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯或者具有 4 至 8 个之间碳原子的任何其他共轭二烯,优选地使用 1,3-丁二烯。

[0074] 本发明的另一个具体实施方案由这两个具体实施方案的结合所构成。

[0075] 优选地,在根据本发明的催化体系中,该式 (I) 的有机金属化合物 / 稀土金属的摩尔比的值可为 1.5 至 20 (包括限定值),更优选地为 2 至 12。

[0076] 优选地,当根据本发明的催化体系包含如上文限定的额外的烷基铝类型的化合物时,该烷基化剂 / 稀土金属的摩尔比的值可为 2 至 20 (包括限定值),更优选地为 2 至 6。

[0077] 还优选地,当根据本发明的催化体系包含如上文限定的额外的卤素供体类型的化合物时,在根据本发明的催化体系中,该卤素 / 稀土金属的摩尔比的值可为 2 至 3.5 (从而观察到令人满意的催化活性),更优选地为 2.6 至 3。

[0078] 还优选地,当根据本发明的催化体系包含预制共轭二烯时,该预制共轭二烯 / 稀土金属的摩尔比的值可为 10 至 70 (从而观察到更好的催化活性和减小的分子量分布),更优选地为 30 至 70。

[0079] 根据本发明的另一个优选特征,根据本发明的催化体系所包含的稀土金属浓度大于或等于 0.002 摩尔 / 升,并且优选地为 0.010 摩尔 / 升至 0.1 摩尔 / 升,且更有利地为 0.015 至 0.06 摩尔 / 升。

[0080] 本发明的另一主题是用于制备如上所述的催化体系的方法。

[0081] 根据本发明方法的第一个优选的具体实施方案,其中该催化体系特别地在任何使用之前进行预制,该具体实施方案使各种催化组分 (包括预制共轭二烯) 在惰性烃基溶剂中相接触,持续时间为 0 至 30 分钟之间,温度任选地为环境温度以上,通常为 10°C 至 80°C 之间,接着该催化组分在所述预制共轭二烯的存在下老化。

[0082] 作为惰性烃基溶剂,可提及例如芳族溶剂 (如甲苯) 或者脂族或脂环族溶剂 (如戊烷、正戊烷、异戊烷、己烷混合物、正己烷、环己烷、甲基环己烷、庚烷混合物或正庚烷)。

[0083] 根据本发明方法的第二个具体实施方案,有利地通过在 10°C 至 80°C 的温度下在 0 至 30 分钟内向如上限定的惰性烃基溶剂中引入式 (I) 化合物并任选地引入烷基化剂和 / 或卤化剂以形成预混料,随后将该稀土金属盐加入此预混料,从而制备所述催化体系。

[0084] 根据本发明方法的第三个具体实施方案,该催化体系特别地原位形成,换言之,就在聚合前,将该所有催化组分、该溶剂、该稀土金属盐、式 (I) 化合物、待聚合的单体以及任选的烷基化剂和 / 或卤化剂以任意顺序引入该反应器。

[0085] 本发明的另一主题是通过使至少一种共轭二烯单体在所述催化体系存在下进行聚合从而制备官能化二烯弹性体的方法,该催化体系基于一种或多种稀土元素的金属盐。

[0086] 根据本发明的一个特征,所述聚合反应可在优选地为 0 至 100°C 的温度下在惰性烃基聚合溶液中进行或者批量进行,该惰性烃基聚合溶剂如戊烷、正戊烷、异戊烷、己烷混合物、正己烷、环己烷、甲基环己烷、庚烷混合物或正庚烷。

[0087] 根据在溶剂中进行的本发明方法的一个有利特征,聚合反应之前的溶剂 / 一种或多种单体的重量比的值有利地为 1 至 10,并且优选地为 4 至 7。该聚合方法可按照连续方法或分批式方法来进行。

[0088] 根据本发明方法的另一个有利特征,所述催化体系以每 100 克待聚合单体含 5 至 5000 微摩尔之间的浓度存在于该反应介质中,该浓度优选地为每 100 克待聚合单体含 50 至 500 微摩尔之间。

[0089] 作为可通过根据本发明的方法制备的二烯弹性体,可提及通过至少一种具有 4 至

12个碳原子的共轭二烯单体的均聚或共聚（任选地与乙烯基芳族化合物）而得到的任何均聚物或共聚物。

[0090] 特别地，合适的一种或多种共轭二烯单体为1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二(C₁至C₅的烷基)-1,3-丁二烯，例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯，和2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和2,4-己二烯。

[0091] 合适的乙烯基芳族化合物为例如：苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、商用“乙烯基-甲苯”混合物、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙基1,3,5-三甲基苯、二乙烯基苯或者乙烯基萘。

[0092] 该共聚物可包含99重量%至20重量%之间的二烯单元和1重量%至80重量%之间的乙烯基芳族单元。该弹性体可具有任何微观结构，该微观结构取决于所用聚合条件，特别是取决于改性剂和/或无规化剂的存在与否以及改性剂和/或无规化剂的用量。例如，该弹性体可为嵌段弹性体、无规弹性体、序列弹性体或微序列弹性体，并且可用偶联剂和/或星形支化剂将它们偶联和/或星形支化。

[0093] 特别优选地，所述二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)和合成聚异戊二烯(IR)所组成的高度不饱和和二烯弹性体。

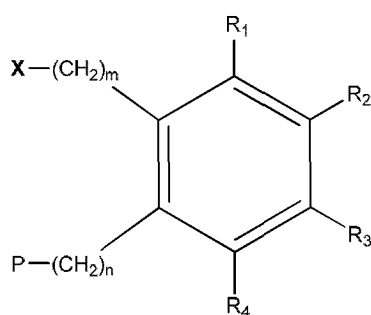
[0094] 将注意到，特别地，用于根据本发明的方法的催化体系使得有可能获得链端被极性芳族官能团所官能化的二烯弹性体，该极性芳族官能团源自该式(I)的有机金属化合物，而不会必须引入与官能化剂反应的额外步骤。同时，该二烯弹性体的官能化程度高。该官能化程度可达的值为75%至100%，优选地可达90%至100%，并且甚至基本上等于100%。

[0095] 将注意到，有利地，用于根据本发明方法的催化体系使得有可能获得多分散指数的值为1至3的共轭二烯聚合物（例如聚丁二烯）。更具体地，有利地，用于根据本发明方法的催化体系使得有可能获得丁二烯均聚物，其同时具有值为1至2.5的多分散指数和高官能化程度，该多分散指数的值优选地为1至1.5（通过尺寸排阻色谱法(SEC)技术测量，参见附录2），该官能化程度可达到的值为75%至100%，或者甚至达到90%至100%，且甚至基本上等于100%。

[0096] 在根据本发明的催化体系存在下使至少一种共轭二烯聚合而得到的官能化二烯弹性体也是本发明的主题。在这些官能化二烯弹性体中，本发明的主题更特别地为在链端具有极性芳族官能团的官能化二烯弹性体。

[0097] 这些弹性体的特征在于，它们在至少一个链端包含源自式(I)的有机金属化合物的极性官能团，这些弹性体可表示成式(II)：

[0098]



[0099] 式 II

[0100] 其中：

[0101] -P 代表二烯弹性体；

[0102] -R₁、R₂、R₃、R₄、n、m 和 X 如上文式 (I) 中所限定的。

[0103] 根据本发明的一个优选方面，75%至 100%的弹性体链在链端被官能化，更优选地，90%至 100%，或者甚至基本上等于 100%的弹性体链被官能化。

[0104] 根据本发明的官能化二烯弹性体可有利地用于经增强的橡胶组合物，在该橡胶组合物中，该官能化二烯弹性体通过促进对于填料的相互作用而改进了滞后性能。该官能团可依据所用增强填料的类型而合理选择。从降低滚动阻力来看，这种橡胶组合物特别适合作为机动车辆轮胎的应用。

[0105] 这种经增强的橡胶组合物也是本发明的主题。这些橡胶组合物包含通过在根据本发明的催化体系存在下使至少一种共轭二烯聚合而得到的至少一种官能化二烯弹性体。任选地，此弹性体可作为与至少一种或多种常用于轮胎的橡胶组合物的弹性体的共混物来使用，并且该常用于轮胎的橡胶组合物的弹性体选自天然橡胶、任选地经偶联和 / 或经星形支化和 / 或经部分或完全官能化的合成二烯弹性体、除合成二烯弹性体以外的合成弹性体，或者甚至除弹性体以外的聚合物。

[0106] 存在于橡胶组合物中的增强填料选自无机填料（如二氧化硅）、有机填料（如炭黑）或这些填料的混合物。

[0107] 这些组合物还可包含各种通常存在于橡胶组合物（特别是旨在用于机动车辆轮胎的橡胶组合物）中的添加剂。将提及例如胶 / 填料结合剂、非增强填料、各种加工助剂或其他稳定剂、增塑剂、颜料、抗氧化剂、抗疲劳剂、抗臭氧蜡、粘合促进剂、增强树脂或增塑树脂、基于硫和 / 或基于过氧化物和 / 或基于双马来酰亚胺的交联体系、包括单氧化锌和硬脂酸的交联活化剂、胍衍生物、增量油、一种或多种二氧化硅覆盖剂。

具体实施方式

[0108] 通过对照附录阅读对本发明的数个示例性具体实施方案所作的如下描述，将更好地理解本发明的上述特征以及其他特征，这些具体实施方案作为举例说明而给出，但并非限制性的。

[0109] 实施例

[0110] 在惰性氩气气氛下，使用 Schlenk 技术或手套箱来进行所有的有机金属合成。根据常规技术（经过钠或分子筛蒸馏）使这些合成过程中所用的所有溶剂干燥，并将其保存于惰性气氛下。例如，戊烷和 THF 是新近经过钠 / 苯甲酮蒸馏的。所有的反应物均来自 Sigma-Aldrich、Acros Organics、Strem 和 Fluka。

[0111] 合成

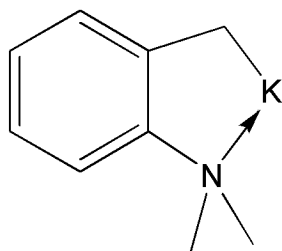
[0112] 镧系盐的合成

[0113] 根据以下文献中所述的流程来制备 Nd(BH₄)₃(THF)₃: S. Cendrowski-Guillaume、M. Nierlich、M. Lance、M. Ephritikhine, Organometallics, 1998, 17, 786。

[0114] 甲苯衍生物的钾盐的合成

[0115] 邻 - 二甲基氨基苄基钾 [K-CH₂C₆H₄- 邻 -NMe₂)₃] 的合成

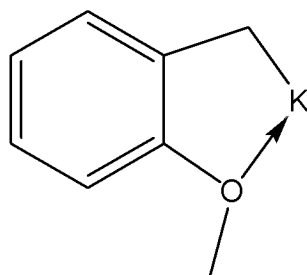
[0116]



[0117] 将 13.4 克的邻-二甲基氨基甲苯 (或 N,N-二甲基-邻-甲苯胺) ($M = 135 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1}$, 99 毫摩尔) 溶解于 40 毫升己烷和 20 毫升二乙醚的混合物中。在环境温度下, 在氮气下, 加入 40 毫升的丁基锂溶液 (2.5M, 在己烷中), 并同时搅拌。经 3 小时后, 在氩气下部分地加入 1 倍当量的 BuOK。将该溶液加热, 出现黄色沉淀。维持搅拌过夜。将该溶液过滤并用己烷混合物 (3×40 毫升) 将该黄色沉淀清洗三次。经真空干燥后, 研磨该固体并将其再次在真空下干燥过夜。获得 14.9 克邻-二甲基氨基苄基钾的黄色粉末 (收率 = 80%)。RMN¹H(THF-d⁸, 22°C) : $\delta = 2.03$ 和 2.57 ($2 \times 1\text{H}$, s, KCH₂-), 2.67 (s, 6H, -NMe₂), 5.11 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH), 6.04 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH), 6.16 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH), 6.26 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH)。

[0118] 邻-甲氧基苄基钾的合成

[0119]

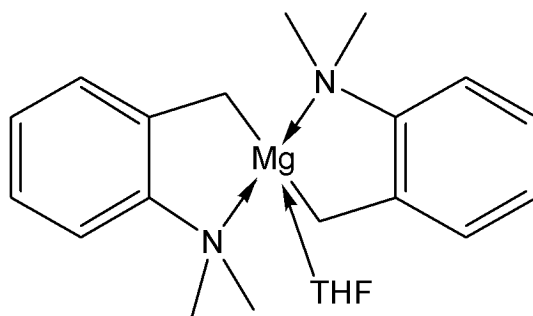


[0120] 使用的流程类似于合成邻-二甲基氨基苄基钾所用的流程, 其中用 12.4 毫升的 2-甲基苯甲醚 (100 毫摩尔) 和 41 毫升的 BuLi (2.5M)。获得 13.5 克邻-甲氧基苄基钾的黄色粉末 (收率 = 84%)。RMN¹H(THF-d⁸, 22°C) : $\delta = 1.97$; 2.20 ($2 \times 1\text{H}$, s, KCH₂-), 3.61 (s, 3H, -OMe), 4.8 (m, 1H, 芳族 CH), 5.87 (d, 1H, 芳族 CH), 5.99 (t, 1H, 芳族 CH), 6.00 (t, 1H, 芳族 CH)。

[0121] 基于镁的官能化助催化剂的合成

[0122] 双(邻-N,N-二甲基氨基苄基)镁的合成

[0123]

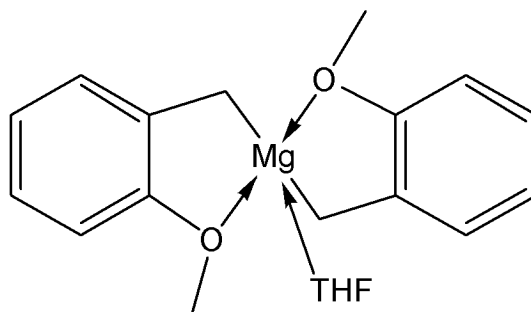


[0124] 在氩气下, 向 Schlenk 烧瓶中引入 0.20 克 MgCl₂ (2.1 毫摩尔) 和 0.70 克邻-N,

N-二甲基苄基钾 (4.0 毫摩尔)。将约 25 毫升的 THF 在 -78°C 下的真空中再浓缩。在环境温度下将该混合物搅拌 30 分钟,随后在 50°C 下使其在静态真空中回流加热 5 小时。此时,不可溶的 MgCl_2 晶体消失。在 50°C 下经过一夜之后,将该混合物离心分离;去除灰白色的 KCl 离心分离小球,并将该橙色溶液浓缩至 1-2 毫升,随后加入约 0.5 毫升的石油醚。在该红色溶液中出现无色晶体。对该晶体中的一种进行的 XRD 分析 (附录 4) 表明该双 (邻-N,N-二甲基苄基) 镁络合物 (THF) 的单体结构。M = 0.30 克 (收率 = 42%)。RMN¹H (THF-d₈, 22°C): δ = 7.00 (d, 2H, CH(6), $J_{(\text{C-H})} = 7$ 赫兹), 6.90 (d, 2H, CH(3), $J_{(\text{C-H})} = 7$ 赫兹), 6.75 (t, 2H, CH(4), $J_{(\text{C-H})} = 7$ 赫兹), 6.55 (t, 2H, CH(5), $J_{(\text{C-H})} = 7$ 赫兹), 3.65 (t, 4H, 游离的非氘化 THF), 2.65 (s, 12H, C(8) 和 C(9), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.80 (m, 4H, 游离的非氘化 THF), 1.17 (s, 4H, C(1), Mg-CH_2 -)。RMN¹³C (THF-d₈): δ = 152.8 (C(2)), 148.4 (C(7)), 128.9 (C(6)), 125.9 (C(4)), 118.9 (C(5)), 118.4 (C(3)), 45.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (Mg-CH_2 -)。

[0125] 双 (邻-甲氧基苄基) 镁的合成

[0126]



[0127] 使用的流程类似于双 (邻-N,N-二甲基苄基) 镁 (THF) 所用的流程,其中用 0.50 克的 MgCl_2 (5.3 毫摩尔) 和 0.84 克的邻-甲氧基苄基钾 (5.2 毫摩尔)。获得 0.35 克的双 (邻-甲氧基苄基) 镁 (THF) 粉末 (收率 = 40%)。该产物无法离析成单晶形式。

[0128] 聚合

[0129] 流程

[0130] 使用装有瓶帽和气密且不漏的密封垫的“Steinie”瓶 (预先清洗并干燥) 作为聚合反应器。在 50°C 至 60°C 之间的温度下并在惰性气氛 (氮气) 中进行该丁二烯聚合反应。

[0131] 对于每次聚合,将甲基环己烷引入所述瓶中作为聚合溶剂。用氮气将此甲基环己烷冲洗 10 分钟,以消除挥发性杂质。

[0132] 使用 5 至 7 之间的“聚合溶剂 (甲基环己烷)/ 单体 (丁二烯)”重量比 (在下文中,此重量比称作 S/M)。

[0133] 该基于钨的前体 (换言之,三氢硼化钨) 和官能化助催化剂都是对空气敏感的化合物。为此原因,将它们通过密封的玻璃安瓿来引入,该玻璃安瓿随后在聚合反应开始时破碎。

[0134] 由钨制成的催化基质的量以及烷基化剂的量均以微摩尔和 μMcm (每 100 克单体中的微摩尔数) 来表示。使用甲醇 (1 毫升) 或乙酰丙酮 (以过量使用) 来终止该聚合反应。使用 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对-苯二胺 (6PPD) 和 A02246 作为所得聚合物溶液的保护剂 (各自以每 100 克弹性体 0.2 克的重量)。

[0135] 随后,通过 tamolate de calcium (无中译文) 存在下的气提,或者用在 100°C 下辊

上的干燥或在 60℃ 下的烘箱中用小股氮气真空干燥,或者通过在 50℃ 下用氮气吹洗来进行部分真空脱除挥发组分,从而从由此得到的聚合物溶液中提取出聚丁二烯。

[0136] 对照试验

[0137] 向 Steinie 瓶中连续引入 35 毫升的甲基环己烷溶剂、5.0 克的丁二烯、180 微摩尔的丁基辛基镁和一份含 20 微摩尔 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 的密封玻璃安瓿。

[0138] 在机械搅拌的作用下打破该安瓿,随后将反应介质加热至 60℃ 的温度。经 20 分钟后,通过加入甲醇而使该聚合反应终止,使聚合物凝结、防氧化并随后干燥。由此获得 5.0 克的聚丁二烯。下表中给出了此聚合物的特征。

[0139] 试验 1

[0140] 向 Steinie 瓶中连续引入 35 毫升的甲基环己烷溶剂、5.2 克的丁二烯和两份各含 21 微摩尔 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 和 174 微摩尔双(邻-N,N-二甲基苄基)镁的密封玻璃安瓿。

[0141] 在机械搅拌的作用下打破该安瓿,随后将反应介质加热至 60℃ 的温度。经 20 分钟后,通过加入甲醇而使该聚合反应终止,使聚合物凝结、防氧化并随后干燥。由此获得 5.2 克的聚丁二烯。下表中给出了此聚合物的特征。

[0142] 试验 2

[0143] 向 Steinie 瓶中连续引入 70 毫升的甲基环己烷溶剂、7.8 克的丁二烯和两份各含 20 微摩尔 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 和 181 微摩尔双(邻-N,N-二甲基苄基)镁的密封玻璃安瓿。

[0144] 在机械搅拌的作用下打破该安瓿,随后将反应介质加热至 55℃ 的温度。经 7 分钟后,通过加入甲醇而使该聚合反应终止,使聚合物凝结、防氧化并随后干燥。由此获得 7.8 克的聚丁二烯。下表中给出了此聚合物的特征。

[0145]

结果列表

参 考 号	Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃ 微摩尔 (μMcm)	助催化剂		Nd/Mg 比例	S/M 比例	转化率 (时间, 以 分钟计)	平均活性 千克/摩尔[Nd]/ 小时	以克/摩尔 ^b 计 的 M _n (I _p)	1,2 ^c 1,4-反 ^c 1,4-顺 ^c	%经官能化 的链 ^d
		类型 ^a	微摩尔 (μMcm)							
对 照	20 (400)	BOMAG	180	9	5.4	100% (20)	750	29 250 (1.33)	29.4 24.5	na ^e
试 验 1	21 (404)	Mg(RN) ₂	174	8.3	5.2	100% (20)	780	27 500 (1.28)	28.7 24.7	100%
试 验 2	20 (256)	Mg(RN) ₂	181	9.1	6.9	100% (7)	3 343	30 000 (1.33)	33.3 24.6	100%

^a BOMAG = 丁基辛基镁; Mg(RN)₂ = 双(邻-N,N-二甲基苄基)镁

^b M_n 和 I_p 通过尺寸排阻色谱法来确定 (附录 1)

^c 微观结构通过近红外方法来原因 (附录 2)

^d 经二甲基苄基官能化的链的比例通过 RMN ¹H 和 ¹³C 来确定 (参见附录 3)

^e na 表示“不适用”

[0146] 附录 1 :

[0147] 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 技术来确定所得的聚丁二烯的分子量分布

[0148] a) 测量原理：

[0149] 尺寸排阻色谱法 (SEC) 使得有可能在溶液中通过填充有多孔凝胶的色谱柱来使大分子根据其尺寸而分离。该大分子根据其水力学体积而分离, 具有最大体积的那些大分子首先洗脱。

[0150] SEC 并不是绝对法, SEC 使得有可能评估聚合物的分子量分布。由商用的校准产品, 可确定各种数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w), 并可通过门尼校正来计算多分散指数 ($I_p = M_w/M_n$)。

[0151] b) 聚合物的制备：

[0152] 在分析前, 不对该聚合物样品作特别的处理。简单地将该聚合物样品溶解于 (四氢呋喃 +1 体积%的二异丙胺 +1 体积%的三乙胺 +1 体积%的蒸馏水) 中直至浓度为约 1 克 / 升。随后, 在注射前, 使该溶液经 0.45 微米孔隙的过滤器过滤。

[0153] c) SEC 分析：

[0154] 所用的设备为 Waters Alliance 色谱。洗脱溶剂为 (四氢呋喃 +1 体积%的二异丙胺 +1 体积%的三乙胺), 其流速为 0.7 毫升 / 分钟, 系统温度为 35°C, 而分析时间为 90 分钟。使用一套四根串联的 Waters 色谱柱, 该色谱柱的商品名为 Styragel HMW7、Styragel HMW6E 和两根 Styragel HT6E。

[0155] 该聚合物样品溶液的注射体积为 100 微升。检测器为 WATERS2410 差示折光计, 并且用于该色谱数据的操作软件为 Waters Empower 系统。

[0156] 算出的平均分子量与对于具有以下微观结构的聚丁二烯所产生的校正曲线相关联: 11 重量%的 1,2- 类型单元和 48 重量%的反-1,4- 类型单元。

[0157] 附录 2：

[0158] 通过近红外光谱 (NIR) 来确定制得的聚合物的微观结构

[0159] 使用被称作“近红外” (NIR) 的测试技术。这是使用“对照”弹性体的非直接方法, 该“对照”弹性体的微观结构已经通过 RMN¹³C 技术测量。使用弹性体中单体分布和此弹性体的 NIR 谱图形状之间所存在的定量关联 (比尔 - 朗伯定律)。此技术以两个阶段进行：

[0160] 1) 校正：

[0161] - 获得“对照”弹性体各自的图谱。

[0162] - 建立将微观结构与所得图谱相关联的数学模型, 这使用基于对该色谱数据进行因子分析的 PLS (偏最小二乘) 回归方法。以下两份文件深入讨论了这种“多变量”数据分析方法的理论和实践：

[0163] (1) P. GELADI 和 B. R. KOWALSKI

[0164] “Partial Least Squares regression; a tutorial”,

[0165] Analytica Chimica Acta, 第 185 卷, 1-17 (1986)。

[0166] (2) M. TENENHAUS

[0167] “La régression PLS-Théorie et pratique” [PLS 回归 - 理论和实践]

[0168] 巴黎, Editions Technip (1998)。

[0169] 2) 测量：

[0170] - 记录样品的图谱。

[0171] - 计算微观结构。

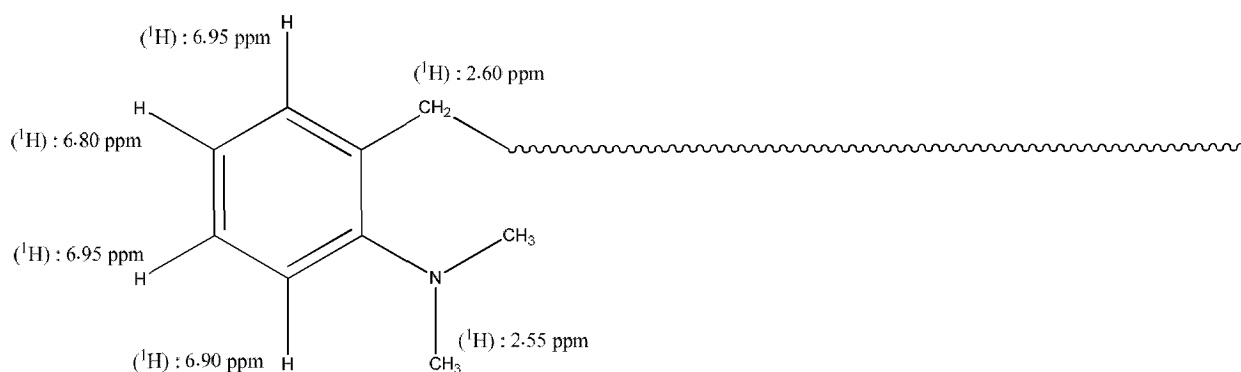
[0172] 附录 3 :

[0173] 通过 RMN 表征所制得的聚合物。存在于链端的官能团的确认和定量

[0174] 使用装有 BBI¹H-X 5 毫米探针的 Bruker AV500 能谱仪通过 ¹H 和 RMN¹³C 来分析聚合物。用于分析的溶剂是 CS₂ 和 C₆D₁₂ 的混合物。从 CS₂ 的质子化杂质开始进行校正,其化学位移为 7.12ppm。

[0175] 该 RMN¹H 和 ²D 谱图证实了二甲基氨基苄基在制得的聚丁二烯链端的存在。确定每种类型质子的化学位移的归属,该化学位移的信息在下图中给出 :

[0176]



[0177] 根据 6.80ppm 处的芳族质子信号 (其对一个质子积分),或者根据 2.7 至 2.3ppm 之间的宽峰 (在芳环的 α 位的 $-N(CH_3)_2$ 基和 CH_2 基) (其对 8 个质子积分) 来进行官能化链数目的定量。这些值涉及到聚丁二烯的顺-1,4-、反-1,4- 和 1,2- 单元的特征信号的积分。两个计算方法得到的值在统计学上彼此相等。