

· 研究论文 ·

单茂钪催化二苯基膦苯乙烯与异戊二烯共聚合的研究

王露 马杰 郭方*

(大连理工大学化工学院高分子材料系 精细化工国家重点实验室 大连 116024)

摘要 研究了单茂钪催化二苯基膦苯乙烯(StPPh_2)均聚合及与异戊二烯(IP)共聚合的性能,通过核磁共振波谱(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)和示差扫描量热法(DSC)对所获聚合物的微观结构和热性能进行表征分析.结果表明,单茂钪(C_5H_5) $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ 可以高活性地催化 o - StPPh_2 均聚合及与IP共聚合,但是无法催化 p,m - StPPh_2 聚合,二苯基膦基团的位置直接影响其聚合性能.在70 °C甲苯溶剂中 o - StPPh_2 聚合20 min,聚合物的收率达96%,获得的 o - StPPh_2 均聚物具有一个高达220 °C的玻璃化转变温度(T_g).单茂钪(C_5H_5) $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ 催化不同比例的 o - StPPh_2 与IP共聚合15 min,共聚物收率均达92%以上,单体转化率近100%,可以通过控制加料比精确控制 o - StPPh_2 -IP共聚物的组成.共聚合动力学和共聚物结构分析表明,共聚合初期 o - StPPh_2 与IP无规共聚合,聚合后期以IP聚合为主,获得共聚物含有 o - StPPh_2 -IP连接序列和长聚IP嵌段,其中IP聚合的 cis -1,4选择性达94%.不同组成的 o - StPPh_2 -IP共聚物均有2个 T_g ,源于聚IP嵌段的 T_g 约-60 °C,源于 o - StPPh_2 -IP连接序列的 T_g 范围98~182 °C,随着共聚物中 o - StPPh_2 含量的增加而提高.

关键词 二苯基膦苯乙烯, 异戊二烯, 共聚合, 钪

引用: 王露, 马杰, 郭方. 单茂钪催化二苯基膦苯乙烯与异戊二烯共聚合的研究. 高分子学报, 2025, 56(3), 449-456

Citation: Wang, L.; Ma, J.; Guo, F. Copolymerization of diphenylphosphinestylene and isoprene catalyzed by half-sandwich scandium complex. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(3), 449-456

通过苯乙烯与共轭二烯烃的共聚合反应,已经成功制备出众多具有不同立体构型和序列结构的苯乙烯弹性体.然而,由于缺乏功能基团,其性能和使用范围受到了限制.近期,科研人员对含有氰基^[1]、胺基^[2-4]、卤代^[5-7]、硫代^[8]等基团的苯乙烯衍生物与共轭二烯烃的共聚合反应进行了深入研究,制备出一系列功能化苯乙烯弹性体.三苯基膦基团具有可调的氧化态、电子给体、热和碱稳定性,以及高离子导电性等独特性质^[9-11],合成含三苯基膦基团的聚合物可以开发具有基因传递、生物活性、导电和催化功能的高分子材料.目前二苯基膦苯乙烯(StPPh_2)是研究较多的,用于合成含三苯基膦基团高分子材料的

聚合单体.但是由于磷原子极强的配位能力, StPPh_2 与共轭二烯烃共聚合的研究较少.

目前阴离子引发剂 $sec\text{-BuLi}$ 在40 °C环己烷溶液中先加入异戊二烯(IP)聚合2 h,再加入 StPPh_2 聚合0.5 h,可制备IP- StPPh_2 两嵌段共聚物,IP的 cis -1,4聚合选择性可达95%^[12].配位聚合催化剂 TiCl_4 /异丁基铝在室温正庚烷溶剂中催化 p - StPPh_2 与丁二烯的共聚合24 h,获得低分子量的油状共聚物,收率42%,共聚物中 p - StPPh_2 的最大插入率仅为2 mol%^[13].我们课题组发现单茂钪($\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ 在室温甲苯溶剂中催化 p - StPPh_2 和IP混合物共聚合1 h,以94%的收率获得 p - StPPh_2 -IP两嵌段共聚物,

2024-09-12收稿, 2024-10-19录用, 2025-01-10网络出版.

* 通信联系人, E-mail: guofang@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24235; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7313

IP 聚合完全后 *p*-StPPh₂ 才开始聚合, 形成的聚 *p*-StPPh₂ 嵌段为间规结构, 聚 IP 嵌段 1,4-和 3,4-结构含量相当^[14]. 该单茂钪在室温甲苯溶剂中催化 *o*-StPPh₂ 与 IP 混合物共聚合 10 min, 获得 *o*-StPPh₂-IP 交替共聚物, 收率 94%. 如果 IP 的用量大于 *o*-StPPh₂, *o*-StPPh₂ 和 IP 交替共聚合后继续生成聚 IP 嵌段^[14]. 单茂钪(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂C₆H₄-NMe₂-*o*)₂ 催化 IP 聚合选择性较差^[5,15], *o*-StPPh₂ 和 IP 交替共聚合时, IP 受 *o*-StPPh₂ 影响 *cis*-1,4 选择性高达 95%, 当 *o*-StPPh₂ 聚合完全后形成的聚 IP 嵌段 1,4-和 3,4-结构含量相当.

先前研究表明具有小位阻茂配体的单茂钪(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ 催化 IP 聚合显示高的 *cis*-1,4 选择性^[4,16]. 本研究采用单茂钪(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ 催化 *o*-StPPh₂、*p*-StPPh₂、*m*-StPPh₂ 均聚合, 及与 IP 共聚合, 考察了 StPPh₂ 中取代基位置对聚合的影响, 实现 IP 与 StPPh₂ 高 *cis*-1,4 选择性共聚合, 成功制备了组成可控、高分子量的含三苯基膦基团的苯乙烯基弹性体.

1 实验部分

1.1 实验原料

单茂钪(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂-(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂^[16,17]、*o*-StPPh₂、*p*-StPPh₂ 和 *m*-StPPh₂^[18]按文献报道的方法合成. IP 使用前加氢化钙搅拌 24 h 后, 减压蒸馏并冷冻脱气 3 次, 转移到手套箱中, 置于 -30 °C 冰箱中备用.

1.2 聚合反应操作

在手套箱中, 向含有磁子的 15 mL Schlenk 瓶中称取(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (3.8 mg, 10 μmol), 并配成 1 mL 甲苯溶液, 快速加入 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (9.2 mg, 10 μmol) 的 1 mL 甲苯溶液. 称取定量单体配成 4 mL 甲苯溶液后, 快速加入 Schlenk 瓶中, 并密封后取出手套箱, 70 °C 加热聚合一定时间, 加入甲醇终止、沉降, 过滤出聚合物, 在真空烘箱(40 °C)中干燥至恒重. 聚合物收率按照下面公式计算:

$$\text{聚合物收率(\%)} = \frac{\text{干燥后聚合物的质量}}{\text{加入聚合单体的总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

o-StPPh₂-IP 共聚物中各结构单元的含量分别由下列公式计算:

$$n(o\text{-StPPh}_2) (\text{mol}\%) = I_1 / (I_1 + 14I_2 + 7I_3) \times 100\% \quad (2)$$

$$n(\text{IP}) (\text{mol}\%) = 100\% - n(o\text{-StPPh}_2) (\text{mol}\%) \quad (3)$$

$$1,4\text{-poly}(\text{IP})/3,4\text{-poly}(\text{IP}) = 2I_2/I_3 \quad (4)$$

其中 I_1 为共聚物中 ¹H-NMR 谱图中化学位移为 $\delta = 6.17 \sim 7.98$ 处 *o*-StPPh₂ 的苯环上的 14 个质子信号峰面积(扣除溶剂峰); I_2 为 $\delta = 4.90 \sim 5.24$ 处 1,4-polyIP 双键上的 1 个质子信号峰面积; I_3 为化学位移为 $\delta = 4.50 \sim 4.83$ 处 3,4-polyIP 双键上的 2 个质子信号峰面积.

1.3 聚合产物表征

聚合物的核磁共振波谱(NMR)由瑞士 Bruker 400 MHz 核磁共振仪测定, ¹H-NMR 以氘代氯仿为溶剂, 室温; ³¹P-NMR 以氘代氯苯为溶剂, 室温. 聚合物的数均分子量(M_n)及分子量分布(M_w/M_n)由美国 Water 公司的 2414 型凝胶渗透色谱仪测定, 以四氢呋喃为溶剂, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 测试温度为 30 °C, 聚苯乙烯为标样. 聚合物的热分析采用美国 TA 公司的 TA-Q2000 型示差扫描量热仪(DSC)测定, 温度范围 -70~280 °C, 升温速率为 20 °C·min⁻¹.

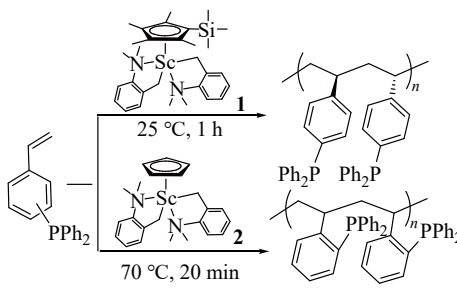
1.4 催化剂与 *o*-StPPh₂ 混合物的磷谱分析

以催化剂(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 与 *o*-StPPh₂ (摩尔比 1:2) 测试为例, 在手套箱中, 向核磁管中加入 *o*-StPPh₂ (5.8 mg, 20 μmol) 的 0.5 mL 氘化氯苯溶液, 密封后室温下测试并收集扫描结果. 然后将核磁管转移至手套箱, 加入单茂钪催化剂(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (3.8 mg, 10 μmol) 和助催化剂 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (9.2 mg, 10 μmol) 的 0.5 mL 氘化氯苯溶液. 再次将核磁管密封后室温下测试并收集扫描结果.

2 结果与讨论

2.1 单茂钪催化二苯基膦苯乙烯均聚合

我们课题组先前的研究表明单茂钪催化剂(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (**1**) 催化 *p*-StPPh₂ 聚合具有较高的活性, 室温聚合 1 h 以 94% 的收率获得了间规聚合产物^[14](表 1, Run 1). 而单茂钪(C₅H₅)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (**2**) 即使在 70 °C 催化 *p*-StPPh₂ 聚合 12 h, 也无聚合产物生成(表 1, Run 2). 单茂钪 **1** 在 70 °C 下催化 *o*-StPPh₂ 聚合 12 h, 无聚合产物生成(表 1, Run 3), 而相同条件下单茂钪 **2** 催化 *o*-StPPh₂ 聚合 20 min 获得聚合产物, 收率高达 96% (表 1, Run 4). 由单茂钪 **2** 获得的 *o*-StPPh₂ 聚合产物在有机溶剂如四氢呋喃、氯仿、三氯苯、四氯化碳溶剂中溶解度极低, 无法

Table 1 Polymerization of StPPh₂ by half-sandwich scandium complexes ^a.


Run	[Sc]	StPPh ₂	Time (min)	Yield (%)	Activity ^b	T _g ^c (°C)
1 ^d	1	<i>p</i> -StPPh ₂	60	94	54	105
2	2	<i>p</i> -StPPh ₂	720	0	0	—
3	1	<i>o</i> -StPPh ₂	720	0	0	—
4	2	<i>o</i> -StPPh ₂	20	96	185	220
5	1	<i>m</i> -StPPh ₂	720	0	0	—
6	2	<i>m</i> -StPPh ₂	720	0	0	—

^a Conditions: [Sc] (10 μmol), [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (10 μmol), StPPh₂ (2 mmol), toluene (6 mL), 70 °C. ^b Given in kg of polymer mol_{Sc}⁻¹·h⁻¹. ^c Determined by DSC. ^d 25 °C.

获得核磁谱图和分子量信息. DSC 测试表明 *o*-StPPh₂ 聚合产物具有一个高达 220 °C 的玻璃化转变温度(*T_g*). 苯环邻位有取代基的 *o*-StPPh₂ 形成聚合物链的刚性强于苯环对位有取代的 *p*-StPPh₂ 聚合物, 因此 *o*-StPPh₂ 聚合物的 *T_g* 显著高于 *p*-StPPh₂ 聚合物. 单茂钪 **1** 和 **2** 催化 *m*-StPPh₂ 聚合均无聚合产物生成(表 1, Runs 5, 6). 具有大位阻茂配体的单茂钪 **1** 可以催化 *p*-StPPh₂ 均聚合, 但是不能催化 *o*-StPPh₂ 和 *m*-StPPh₂ 均聚合; 具有小位阻茂配体的单茂钪 **2** 可以催化 *o*-StPPh₂ 均聚合, 但是不能催化 *p*-StPPh₂ 和 *m*-StPPh₂ 均聚合. 单茂钪茂基配体位阻和二苯基膦基团的位置直接影响 StPPh₂ 的聚合性能.

首先计算 *p,o,m*-StPPh₂ 3 种聚合单体 NBO 电荷分布, 如表 2 所示. *p,m*-StPPh₂ 中 C₁ 和 C₂ 上的电荷相同, *o*-StPPh₂ 的 C₁ 和 C₂ 上的电荷总和稍大于 *p,m*-StPPh₂, 二苯基膦基团在邻位有利于增加双键的电子密度. 电荷分析表明电子效应不是影响 *p,o,m*-StPPh₂ 3 种单体聚合性能的主要因素,

进一步分析位阻效应. 对于对位取代的 *p*-StPPh₂, 以小位阻的单茂钪 **2** 为催化剂, 可能由于多个 *p*-StPPh₂ 的磷原子与金属中心配位, 导致 *p*-StPPh₂ 的双键无法与金属中心配位, *p*-StPPh₂ 无法聚合. 而单茂钪 **1** 的茂配体位阻较大, 只能有一个 *p*-StPPh₂ 的磷原子与单茂钪 **1** 配位, 磷原子配位模式可转化为 C=C 双键配位模式, 因此 *p*-StPPh₂ 可以进行配位插入聚合^[9]. 对于邻位取代的 *o*-StPPh₂, *o*-StPPh₂ 中双键与磷原子距离较近, 当磷与钪金属中心配位时, 可以促进距离较近的 C=C 双键与金属中心配位, 单茂钪催化剂与 *o*-StPPh₂ 混合物的磷谱分析可以进一步证明(图 1). 单茂钪 **2** 与 *o*-StPPh₂ 摩尔比 1:2 混合物的 ³¹P-NMR 如图 1(d) 所示. δ = -14.15 为 *o*-StPPh₂ 中磷信号峰(峰 1), *o*-StPPh₂ 与单茂钪 **2** 混合后, δ = -14.15 的信号峰消失, 在 δ = -2.17 和 δ = -14.86 ~ -24.35 形成新的信号峰, δ = -2.17 信号峰为 *o*-StPPh₂ 与单茂钪 **2** 配位的磷信号峰(峰 3), δ = -14.86 ~ -24.35 为 *o*-StPPh₂ 低聚物的信号峰. *o*-StPPh₂ 中 C=C 双键与磷原子距离近, 当磷原子与钪金属配位时, C=C 双键也会配位, C=C 双键配位插入形成了聚合产物, 磷原子不仅没有毒化催化剂, 而且起到了辅助 *o*-StPPh₂ 中 C=C 双键配位的作用^[20-22]. 单茂钪 **1** 与 *o*-StPPh₂ 摩尔比 1:2 和 1:6 混合物的 ³¹P-NMR 表明只有少量 *o*-StPPh₂ 与单茂钪 **1** 配位, 单体 *o*-StPPh₂ 仍然存在于体系中(图 1(b) 和 1(c)). 单茂钪 **1** 与第一个 *o*-StPPh₂ 的磷原子配位和 C=C 双键插入后, 由于茂配体位阻太大, 下一个 *o*-StPPh₂ 的磷原子与钪金属中心配位后, C=C 双键很难再配位, 因此单茂钪 **1** 无法催化 *o*-StPPh₂ 聚合. 对于间位取代的 *m*-StPPh₂, 由于既无 *p*-StPPh₂ 聚合中磷原子配位模式向 C=C 双键配位模式的转化, 也无 *o*-StPPh₂ 磷原子辅助双键配位的作用, 因此单茂钪 **1** 和 **2** 均无法催化 *m*-StPPh₂ 聚合.

2.2 单茂钪催化邻-二苯基膦苯乙烯与异戊二烯共聚合

单茂钪 **2** 不仅能催化 *o*-StPPh₂ 聚合, 还可以

Table 2 Natural bond orbital (NBO) analysis of the charge for carbon and phosphorus in StPPh₂.


	1	2	3	4	5	6	7	8	Sum	<i>P</i>
<i>o</i> -StPPh ₂	-0.403	-0.241	-0.052	-0.212	-0.228	-0.229	-0.224	-0.342	-1.931	0.903
<i>m</i> -StPPh ₂	-0.404	-0.231	-0.071	-0.209	-0.228	-0.219	-0.358	-0.281	-2.001	0.911
<i>p</i> -StPPh ₂	-0.404	-0.231	-0.072	-0.205	-0.215	-0.365	-0.224	-0.208	-1.924	0.903

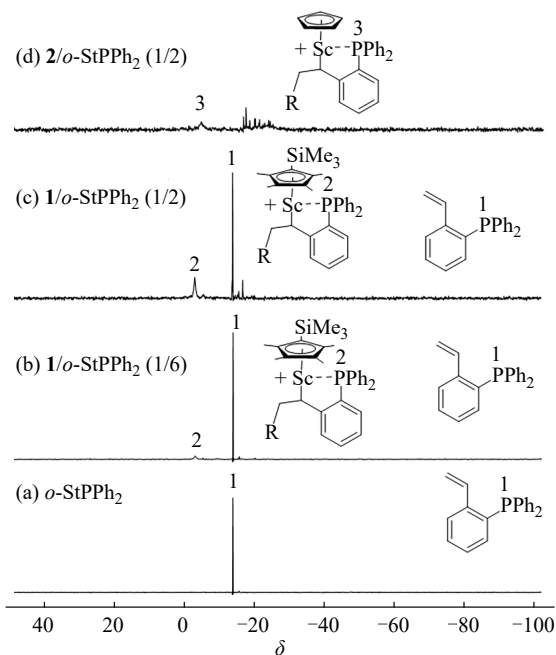


Fig. 1 ^{31}P -NMR spectra of (a) *o*-StPPh₂, (b) **1** with *o*-StPPh₂ (molar ratio 1/6), (c) **1** with *o*-StPPh₂ (molar ratio 1/2) and (d) **2** with *o*-StPPh₂ (molar ratio 1/2).

催化 IP 高 *cis*-1,4 选择性聚合^[4,16], 因此进一步采用单茂钪 **2** 催化 *o*-StPPh₂ 与 IP 共聚合, 详细结果见表 3. 单茂钪 **2** 催化不同比例的 *o*-StPPh₂ 和 IP 共聚合 15 min, 均以 92% 以上收率获得聚合产物. 聚合产物能完全溶解于四氢呋喃、氯仿等有机溶剂中, 说明聚合产物中不含有 *o*-StPPh₂ 均聚物; 聚合产物不能溶解于正己烷, 说明聚合产物不含 IP 均聚物, *o*-StPPh₂ 和 IP 共聚合获得了纯净的 *o*-StPPh₂-IP 共聚物. *o*-StPPh₂ 和 IP 共聚合时单体

转化率近 100%, 获得 *o*-StPPh₂-IP 共聚物的组成与加料比基本一致(表 3, Runs 2~6). 不同组成的 *o*-StPPh₂-IP 共聚物的 ^1H -NMR 谱图如图 2 所示. ^1H -NMR 分析表明共聚物中 IP 结构单元的 1,4-选择性达 94%. *o*-StPPh₂ 含量为 21 mol% 的 *o*-StPPh₂-IP 共聚物 ^{13}C -NMR 谱图如图 3 所示, ^{13}C -NMR 分析^[14]表明 *o*-StPPh₂-IP 共聚物中存在 *o*-StPPh₂-IP 连接序列(峰 4、5、17 和 18)、*o*-StPPh₂-*o*-StPPh₂ (峰 6)连接序列、3,4-polyIP-*cis*-1,4-polyIP 连接序列(峰 24、25 和 26)以及大量 *cis*-1,4-polyIP-*cis*-1,4-polyIP 连接序列(峰 22 和 23). *o*-StPPh₂-IP 共聚物碳谱中 $\delta=23.6$ (峰 3)和 18.8 (峰 21)处的峰表明共聚物中含有 *cis*-1,4-polyIP 和 3,4-polyIP 结构, 含量比例为 94/6, 共聚物中无 *trans*-1,4-polyIP 结构. *o*-StPPh₂ 含量为 10 mol% 和 21 mol% 的 *o*-StPPh₂-IP 共聚物分子量分别为 4.8×10^4 g/mol 以及 5.4×10^4 g/mol, 分子量单峰窄分布($M_w/M_n=1.32$ 、1.59). *o*-StPPh₂ 含量大于等于 46 mol% 的 *o*-StPPh₂-IP 共聚物可以很好地溶解于四氢呋喃和三氯苯等溶剂, 但是以它们为流动相、示差折光检测器检测时没有任何峰出现, 原因在于 *o*-StPPh₂ 含量大的共聚物折光指数与流动相相似^[14].

为了探究单茂钪 **2** 催化 *o*-StPPh₂ 与 IP 共聚合过程, 分析 *o*-StPPh₂ 和 IP 摩尔加料比为 1/4 的共聚物在不同聚合时间单体转化率及获得共聚物的组成, 详细数据见表 4 和图 4. *o*-StPPh₂ 与 IP 共聚合 0.5 min 到 6 min 共聚物产率由 37% 上升至 49%, *o*-StPPh₂ 转化率达 82%, IP 转化率仅为 12%, 获

Table 3 Copolymerization of *o*-StPPh₂ with IP by $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ ^a.

Run	<i>o</i> -StPPh ₂ /IP ^b (molar ratio)	Time (min)	Yield (%)	Activity ^c	Composition ^d (mol%)		M_n^e ($\times 10^4$) (g/mol)	M_w/M_n^e	T_g^f ($^\circ\text{C}$)
					<i>o</i> -StPPh ₂	IP (<i>cis</i> -1,4/3,4)			
1	0/500	1	100	2043	0	100(94/6)	5.1	1.51	-60
2	50/450	10	94	254	10	90(94/6)	4.8	1.32	-62,98
3	100/400	15	92	206	21	79(94/6)	5.4	1.59	-66,135
4	200/300	15	94	294	46	54(94/6)	n.o. ^g	n.o.	-62,157
5	250/250	15	97	345	55	45(94/6)	n.o.	n.o.	-60,171
6	300/200	15	96	384	68	32(92/8)	n.o.	n.o.	-62,182

^a Conditions: [Sc] (10 μmol), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 μmol), toluene (6 mL), 70 $^\circ\text{C}$. ^b Molar ratio to [Sc]. ^c Given in kg of polymer $\text{mol}_{\text{Sc}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. ^d Determined by ^1H -NMR. ^e Determined by GPC. ^f Determined by DSC. ^g n.o. = not observed.

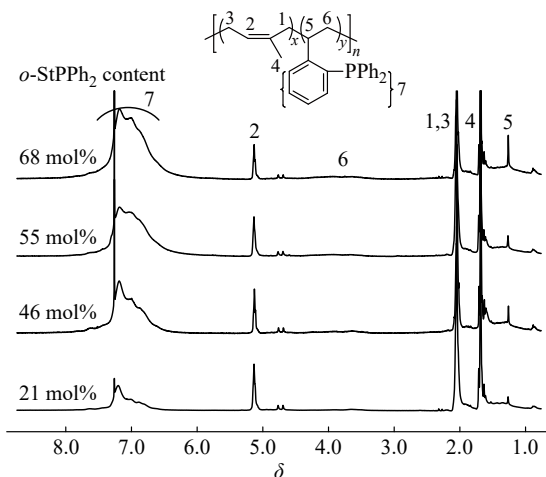


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of $o\text{-StPPh}_2\text{-IP}$ copolymers.

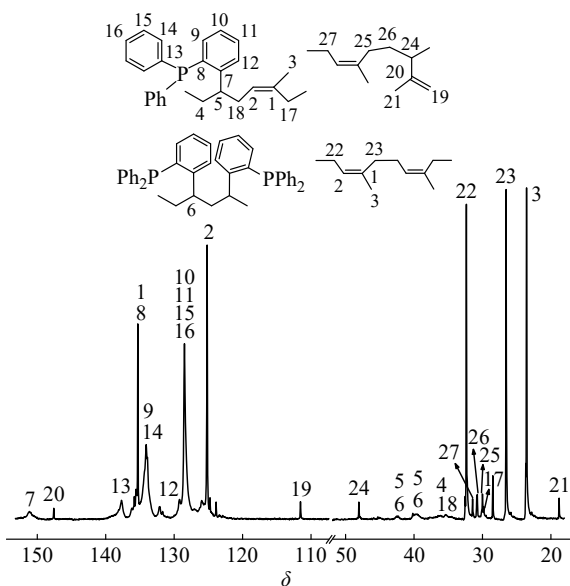


Fig. 3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of an $o\text{-StPPh}_2\text{-IP}$ copolymer with 21 mol% $o\text{-StPPh}_2$.

Table 4 Kinetics of copolymerization of $o\text{-StPPh}_2$ with IP by $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ ^a.

Run	Time (min)	Yield (%)	Composition ^b (mol%)		Conversions (%)	
			$o\text{-StPPh}_2$	IP	$o\text{-StPPh}_2$	IP
1	0.5	37	68	32	64	8
2	6	49	63	37	82	12
3	8	80	24	76	87	69
4	12	88	23	77	96	80
5	15	92	21	79	96	89

^a Conditions: $[\text{Sc}]$ (5 μmol), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (5 μmol), toluene (3 mL), $o\text{-StPPh}_2$ (0.5 mmol), IP (2 mmol), 70 $^\circ\text{C}$.

^b Determined by $^1\text{H-NMR}$.

得共聚物中 $o\text{-StPPh}_2$ 与 IP 摩尔比 68/32, 基本保持不变, 聚合初期 $o\text{-StPPh}_2$ 聚合速率高于 IP. 我们

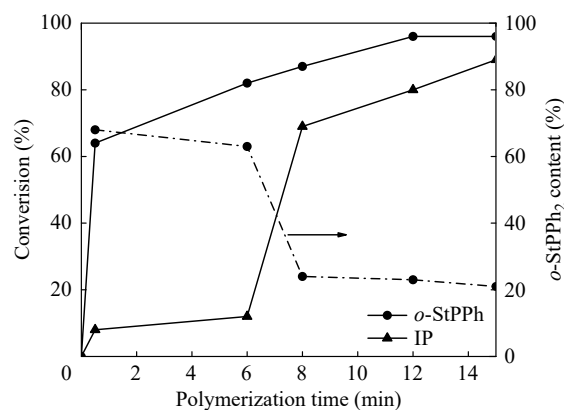


Fig. 4 Monomer conversions versus time in the copolymerization of $o\text{-StPPh}_2$ and IP (IP/ $o\text{-StPPh}_2$ feed ratio 4/1).

课题组先前研究表明单茂钪 2 催化苯乙烯与 IP 共聚合, 共聚合 1 min 时 IP 的转化率达 90%, 而苯乙烯转化率仅 5%, 苯乙烯与 IP 共聚合初期 IP 的聚合速率远高于苯乙烯^[6]. 而 $o\text{-StPPh}_2$ 和 IP 共聚合与该情况相反, 主要原因在于磷原子的强配位和辅助 C=C 双键配位作用, 使得 $o\text{-StPPh}_2$ 配位能力强于 IP. 共聚合 8 min, $o\text{-StPPh}_2$ 转化率仅由 82% 增加到 87%, 而 IP 转化率由 12% 迅速增加到 69%, $o\text{-StPPh}_2$ 聚合速率大大减慢, IP 聚合速率快速增长. 聚合体系中 $o\text{-StPPh}_2$ 单体浓度降低到一定程度后, IP 才有更多机会与活性中心配位插入. 共聚合 12 min, $o\text{-StPPh}_2$ 转化率增加到 96%, IP 转化率增加到 80%. 单茂钪 2 催化 IP 均聚合活性很高, 聚合 1 min, 聚 IP 收率即达到 100% (表 3, Run 1), 但其催化 IP 与 $o\text{-StPPh}_2$ 共聚合时, IP 聚合速率明显降低, 而 $o\text{-StPPh}_2$ 聚合速率比其均聚合有所提高. 共聚合 15 min, $o\text{-StPPh}_2$ 转化率保持 96% 不再增加, IP 转化率仅从 80% 增加到 89%, 共聚合后期 $o\text{-StPPh}_2$ 和 IP 聚合速率均下降. 聚合体系中 $o\text{-StPPh}_2$ 始终存在, 受 $o\text{-StPPh}_2$ 的影响, IP 的转化率不能达到 100%. 动力学研究表明, 在共聚合过程中 $o\text{-StPPh}_2$ 与 IP 同时转化, $o\text{-StPPh}_2$ 聚合速率先快后慢, IP 聚合速率先慢后快.

不同组成的 $o\text{-StPPh}_2\text{-IP}$ 共聚物的 DSC 曲线如图 5 所示. $o\text{-StPPh}_2$ 含量在 10 mol%~68 mol% 间的 $o\text{-StPPh}_2\text{-IP}$ 共聚物均具有 2 个 T_g , T_{g1} 在 $-66\sim-60$ $^\circ\text{C}$ 范围内基本不随共聚物的组成改变而改变, 源自 *cis*-1,4-polyIP 嵌段, T_{g2} 在 $98\sim182$ $^\circ\text{C}$ 范围内, 随着共聚物中 $o\text{-StPPh}_2$ 含量的增加而提高, 源自 $o\text{-StPPh}_2\text{-IP}$ 无规共聚连接序列. 先前研究表明由

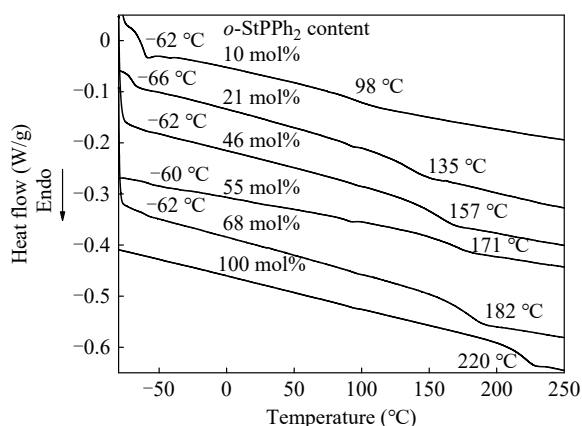


Fig. 5 DSC curves of *o*-StPPh₂-IP copolymers.

单茂钪 **1** 催化 *o*-StPPh₂ 和 IP 共聚合获得的交替共聚物具有 96 °C 的 T_{g1} , 当 IP 的用量大于 *o*-StPPh₂, *o*-StPPh₂ 和 IP 交替共聚合后继续生成聚 IP 嵌段, 由于单茂钪 **1** 催化 IP 聚合选择性较差, 形成的聚 IP 嵌段具有约 2 °C 的 $T_g^{[14]}$. 与单茂钪 **1** 相比, 单茂钪 **2** 催化 IP 聚合 *cis*-1,4 选择性可达 92% 以上,

形成的聚 IP 嵌段具有更低的 T_{g1} , 而 *o*-StPPh₂-IP 无规共聚序列 *o*-StPPh₂ 的含量高于 *o*-StPPh₂-IP 交替序列, 所形成序列结构具有更高的 T_{g2} .

3 结论

单茂钪催化 *p*, *o*, *m*-StPPh₂ 均聚合及与 IP 共聚合的研究表明, 二苯基膦取代位置和单茂钪茂配体位阻直接影响聚合性能. 具有大位阻茂配体的单茂钪 **1** 可以催化 *p*-StPPh₂ 均聚合, 具有小位阻茂配体的单茂钪 **2** 可以催化 *o*-StPPh₂ 均聚合. 单茂钪 **2** 催化 *o*-StPPh₂ 与 IP 共聚合, 高效获得了组成可控的共聚物. 共聚合中 IP 的 *cis*-1,4 选择性高达 94%. 共聚物含有 *o*-StPPh₂-IP 无规共聚序列和聚 IP 嵌段, 具有一个 -60 °C 的低 T_{g1} 和一个可在 98~182 °C 调控的高 T_{g2} . 本文工作获得的含三苯基膦基团的苯乙烯弹性体对改善和提高目前苯乙烯弹性体的性能、拓宽其应用范围具有重要的理论和应用价值.

REFERENCES

- Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S. Anionic polymerization of monomers containing functional groups. 6. Anionic block copolymerization of styrene derivatives Para-substituted with electron-withdrawing groups. *Macromolecules*, **1993**, 26(25), 6964–6975.
- Wu, L. L.; Ma, H. W.; Lu, X. Y.; Wang, Y. S.; Wang, Y. R.; Li, Y. Synthesis and thermal analysis of in-chain multi-functionalized polybutadiene using 1,1-bis(4-dimethylaminophenyl)ethylene. *J. Macromol. Sci. Part A*, 2014, 51(1), 27–32.
- Shi, Z. H.; Guo, F.; Meng, R.; Jiang, L.; Li, Y. Stereoselective copolymerization of amino-functionalized styrene with butadiene using a half-sandwich scandium complex. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(48), 7365–7369.
- Guo, F.; Jiang, L.; Diao, K. Y.; Hou, Z. M. Stereoselective copolymerization of 4-(*N,N*-diphenylamino)styrene and isoprene by a C₅H₅-ligated scandium catalyst: synthesis of amino-functionalized crystalline styrenic thermoplastic elastomers. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(7), 1314–1320.
- 段阳芷, 姜磊, 刁凯颖, 郭方. 单茂钪催化苯乙烯衍生物与异戊二烯共聚合的研究. *高分子学报*, **2020**, 51(9), 1059–1064.
- Wu, Y.; Wang, Z. C.; Liu, D. T.; Liu, B.; Cui, D. M. Highly syndioselective coordination (co)polymerization of Para-chlorostyrene. *Macromolecules*, **2020**, 53(19), 8333–8339.
- Zhong, Y. H.; Wu, C. J.; Cui, D. M. Syndio-and *cis*-1,4 dually selective copolymerization of polar fluorostyrene and butadiene using rare-earth metal catalysts. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7(20), 3961–3968.
- Bai, H. Y.; Han, L.; Ma, H. W.; Yang, L. C.; Li, C.; Liu, P. B.; Shen, H. Y.; Lei, L.; Zhang, S. B. Investigation on the alternating and gradient anionic copolymerization of 4-methylenethiochromane (META) and isoprene modified with additives. *Polym. J.*, **2020**, 52, 145–152.
- Jangu, C.; Schultz, A. R.; Wall, C. E.; Esker, A. R.; Long, T. E. Diphenylphosphino styrene-containing homopolymers: influence of alkylation and mobile anions on physical properties. *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37(14), 1212–1217.
- Tsunashima, K.; Niwa, E.; Kodama, S.; Sugiya, M.; Ono, Y. Thermal and transport properties of ionic liquids based on benzyl-substituted phosphonium cations. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(48), 15870–15874.
- Janikowski, J.; Razali, M. R.; Forsyth, C. M.; Nairn, K. M.; Batten, S. R.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. Physical properties and structural characterization of ionic liquids and solid electrolytes utilizing the carbamoylciano(nitroso) methanide anion. *ChemPlusChem*, **2013**, 78(6), 486–497.

- 12 Börner, H. G.; Heitz, W. Anionic block copolymerization of vinyl functionalized triphenylphosphines with styrene. *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201(6), 740–746.
- 13 Paisley, D. M.; Marvel, C. S. Some polymers and copolymers of vinyl-diphenylphosphine. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 56(164), 533–538.
- 14 Fu, T. T.; Jiang, L.; Sun, H. Y.; Hou, Z. M.; Guo, F. Scandium-catalyzed stereoselective block and alternating copolymerization of diphenylphosphinostyrenes and isoprene. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(23), 3498–3505.
- 15 田晶, 王胤然, 付洪然, 郭方. 单茂钪催化乙烯与共轭二烯烃共聚合的研究. *高分子学报*, **2019**, 50(8), 826–833.
- 16 Guo, F.; Meng, R.; Li, Y.; Hou, Z. M. Highly cis-1,4-selective terpolymerization of 1,3-butadiene and isoprene with styrene by a $C_5H_5^-$ -ligated scandium catalyst. *Polymer*, **2015**, 76, 159–167.
- 17 Guo, F.; Nishiura, M.; Koshino, H.; Hou, Z. M. Scandium-catalyzed cyclocopolymerization of 1,5-hexadiene with styrene and ethylene: efficient synthesis of cyclopolyolefins containing syndiotactic styrene-styrene sequences and methylene-1,3-cyclopentane units. *Macromolecules*, **2011**, 44(16), 6335–6344.
- 18 Williams, D. B. G.; Shaw, M. L. P-alkene bidentate ligands: an unusual ligand effect in Pd-catalysed Suzuki reactions. *Tetrahedron*, **2007**, 63(7), 1624–1629.
- 19 Cui, L.; Chen, M.; Chen, C. L.; Liu, D. T.; Jian, Z. B. Systematic studies on (co)polymerization of polar styrene monomers with palladium catalysts. *Macromolecules*, **2019**, 52(19), 7197–7206.
- 20 Wang, H.; Wu, X.; Yang, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. Co-syndiospecific alternating copolymerization of functionalized propylenes and styrene by rare-earth catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(18), 7173–7177.
- 21 Liu, D. T.; Wang, M. Y.; Wang, Z. C.; Wu, C. J.; Pan, Y. P.; Cui, D. M. Stereoselective copolymerization of unprotected polar and nonpolar styrenes by an yttrium precursor: control of polar-group distribution and mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(10), 2714–2719.
- 22 Liu, D. T.; Yao, C. G.; Wang, R.; Wang, M. Y.; Wang, Z. C.; Wu, C. J.; Lin, F.; Li, S. H.; Wan, X. H.; Cui, D. M. Highly isoselective coordination polymerization of ortho-methoxystyrene with β -diketiminato rare-earth-metal precursors. *Angew. Chem.*, **2015**, 127(17), 5294–5298.

Research Article

Copolymerization of Diphenylphosphinestyrene and Isoprene Catalyzed by Half-sandwich Scandium Complex

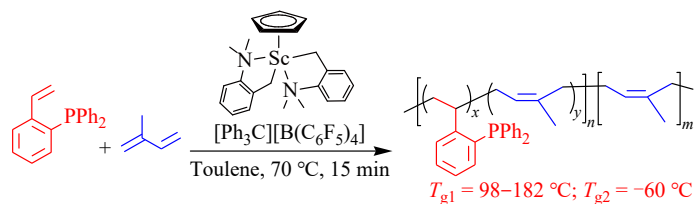
Lu Wang, Jie Ma, Fang Guo*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering,
School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The polymerization of diphenylphosphinestyrene (StPPh₂) and their copolymerization with isoprene (IP) by half-sandwich scandium complexes have been studied. The microstructure and thermal properties of the obtained copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The results showed that the scandium complex (C_5H_5)Sc($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂ can serve as an efficient catalyst for the polymerization *o*-StPPh₂ and its copolymerization with IP, however, this scandium complex did not show activity for the polymerization *p*, *m*-StPPh₂. The position (*p*, *m*, *o*-) of the diphenylphosphino group at the phenyl ring of the styrene unit significantly influenced the polymerization activity. The homopolymerization of *o*-StPPh₂ in toluene at 70 °C for 20 min afforded the *o*-StPPh₂ homopolymer possessed a glass transition temperatures (T_g) at 220 °C in 96% yield. The copolymerization of *o*-StPPh₂ and IP with different feed ratios in toluene at 70 °C for 15 min afforded the *o*-StPPh₂-IP copolymers in more than 92% yield, and the conversion of two monomers were nearly 100%. The composition of *o*-StPPh₂-IP copolymers can be controlled by changing the feed ratio of *o*-StPPh₂ to IP. The analysis of kinetics of copolymerization and structures of *o*-StPPh₂-IP copolymers showed that *o*-StPPh₂ was

* Corresponding author: Fang Guo, E-mail: guofang@dlut.edu.cn

randomly copolymerized with IP at the initial stage of copolymerization, after all the *o*-StPPh₂ was consumed, and the remaining IP was also polymerized. The obtained *o*-StPPh₂-IP copolymers contained *o*-StPPh₂-IP random sequences and long *cis*-1,4-polyIP block (the selectivity of *cis*-1,4 was 94%). The *o*-StPPh₂-IP copolymers with different compositions possessed two T_g . The T_g originating from *o*-StPPh₂-IP random sequences increased from 98 °C to 182 °C with the increase of *o*-StPPh₂ content in the copolymers, the T_g originating from *cis*-1,4-polyIP block maintained about -60 °C.



Keywords Diphenylphosphinestylene, Isoprene, Copolymerization, Scandium