

单茂钪催化剂 (C_5H_5) $Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ 合成高顺式窄分布聚丁二烯*

史正海 孟 蕊 郭 方 许 蓓 李婷婷 李 杨** 王玉荣

(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 合成了 6 种单茂稀土催化剂 $Cp'LnR_2(THF)_n$ (其中, $Cp' = C_5H_5, C_5Me_4SiMe_3$; $R = CH_2C_6H_4NMe_2-o, CH_2SiMe_3$; $Ln = Sc, Y, Lu$; $n = 0$ 或 1), 并以 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 为助催化剂, 甲苯为溶剂, 考察催化剂结构对丁二烯聚合活性, 立体选择性, 催化剂利用率以及聚合物分子量和分子量分布的影响. 通过 $^1H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, GPC$ 以及 DSC 对聚丁二烯进行表征, 结果表明, 当 $Cp' = C_5H_5, R = CH_2C_6H_4NMe_2-o, Ln = Sc, n = 0$ 时, 催化剂 (C_5H_5) $Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ 对丁二烯聚合活性最高, 可达 $9600\text{ kg-polymer/mol-Sc}\cdot\text{h}$, 催化剂利用率为 45%, 聚丁二烯顺-1,4 结构含量在 96% ~ 98% 之间, 分子量分布窄, 指数在 1.3 左右; 以甲苯或氯苯作为聚合溶剂时, 聚合活性最高, 聚丁二烯分子量保持窄分布, 在所有溶剂中聚丁二烯顺-1,4 结构含量均达到 96% 以上; 催化剂聚合活性随温度下降而降低, 而聚合物分子量分布有变窄的趋势, 温度对聚丁二烯立体选择性无明显影响; 当 $[Bd]/[Sc]$ 摩尔比从 500 增加到 3000 时, 聚合反应 1 min 转化率均达到 100%, 聚丁二烯分子量呈可控线性增大, 最高达 44.6×10^4 , 且均保持聚合物窄分布. DSC 谱图表明聚丁二烯 T_g 为 $-107\text{ }^\circ\text{C}$, 当升降温速率为 10 K/min 时, 在 $-63\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-8\text{ }^\circ\text{C}$ 附近呈现出明显的冷结晶峰和熔融峰.

关键词 稀土催化剂, 钪, 高顺-1,4 聚丁二烯, 丁二烯

在丁二烯聚合中稀土催化剂以其高的聚合活性以及高顺-1,4 立体选择性^[1]而成为研究的热点. 1964 年, 中国科学院长春应用化学研究所沈之荃等^[2,3]首次发表了采用稀土催化体系催化丁二烯聚合的相关研究论文, 并在随后开展了大量的研究且发表了专著^[4], 成功开发的稀土顺丁充油橡胶在我国已实现了工业化生产. 这类稀土催化剂主要是以稀土金属的羧酸盐、磷酸盐、醇盐或氯化稀土化合物等稀土金属化合物为主催化剂, 以烷基铝 (或氯化烷基铝) 为助催化剂, 可以得到种类繁多的稀土催化体系, 进而对聚合物的立体结构进行调控. 然而, 这些催化体系对聚合物的分子量以及分子量分布较难精确控制^[5,6]. 侯召民等^[7]报道了一种茂金属钐催化剂 $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$, 以烷基铝或有机硼盐作助催化剂在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 进行丁二烯的聚合, 当烷基铝选择 MMAO 时聚合活性最高, 为 $1080\text{ kg-polymer/mol-Sm}\cdot\text{h}$, 此时聚丁二烯顺-1,4 结构含量达到

98.8%, 但分子量分布较宽 $M_w/M_n = 1.82$. 当以 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 和 AlR_3 ($Al\text{-}i\text{-}Bu_3, AlEt_3, AlMe_3$) 作助催化剂时, 聚丁二烯分子量分布逐渐降低 ($1.66 \sim 1.34$), 然而其顺-1,4 结构含量也随之下降 ($95.0\% \sim 51.2\%$). 2007 年, 该课题组^[8]报道了一种 PNP 型配体的催化剂: $[(PNP^{Ph})Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)]$, 其对丁二烯顺-1,4 结构选择性达 99%, 分子量分布为 1.07, 但其聚合活性较低, 为 $194\text{ kg-polymer/mol-Y}\cdot\text{h}$. Paolucci 等^[9]合成了配体为单茂-亚胺-吡啶的氯化稀土催化剂 $MLCl_2(THF)$, 在助催化剂存在条件下聚合丁二烯, 当稀土金属为 Y, 助催化剂为 MAO 时, 得到的聚丁二烯顺-1,4 结构含量高达 99%, 催化剂活性此时最高, 也仅为 $0.1\text{ kg-polymer/mol-Y}\cdot\text{h}$. 崔冬梅课题组^[10]报道了一种 NCN 型配体稀土催化剂 $[2,6-(2,6-C_6H_3R_2N=CH)_2-C_6H_3]LnCl_2(THF)_2$, 当 Ln 为 Gd, R 为 Et 时, 对丁二烯聚合活性最高, 室温聚合条件下活性为 $162\text{ kg-polymer/mol-Gd}\cdot\text{h}$,

* 2014-02-27 收稿, 2014-03-31 修稿; 国家自然科学基金重点项目 (基金号 21034001) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (项目号 DUT12RC(3)94) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: liyang@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2014.14057

当温度升到 40 ℃ 时,活性升高到 324 kg-polymer/mol-Gd·h,所得聚丁二烯分子量分布较宽,在 2.0 左右.随后^[11],该课题组又开发了一种 PNP-咪唑型配体并用于丁二烯和异戊二烯的聚合研究,当稀土金属选择 Y 时,聚丁二烯和聚异戊二烯顺-1,4 结构含量均超过 99%,分子量分布指数均低于 1.1,异戊二烯聚合活性可达到 408 kg-polymer/mol-Y·h,而丁二烯聚合活性仅有 15 kg-polymer/mol-Y·h. Okuda 等^[12]研究了以单阳离子双烯丙基或单茂烯丙基稀土化合物为催化剂催化丁二烯的聚合,发现催化剂 $[Y(\eta^3-C_3H_5)_2-(THF)_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 得到的聚丁二烯顺-1,4 结构含量最高,为 92.5%,聚合活性也最高,为 648 kg-polymer/mol-Y·h,而其分子量分布较宽,指数为 3.29. Nief 等^[13]采用膦亚胺化合物作为稀土金属的配体,通过调节氮原子上取代基空间位阻大小合成了一系列膦亚胺配体稀土催化剂,并以烷基铝或硼盐作助催化剂进行丁二烯聚合,得到了高顺-1,4 结构聚丁二烯,顺-1,4 结构含量在 87%~95% 之间,聚合温度为 70 ℃ 时,催化剂活性最高

为 95 kg-polymer/mol-Nd·h. 关于采用稀土催化剂进行丁二烯聚合,能够同时具有高活性和高立体选择性,所得聚丁二烯分子量可控且为窄分布的报道甚少.

本文合成了 6 种单茂稀土催化剂 $Cp^*LnR_2-(THF)_n$: (C_5H_5)Sc($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂ (**1-Sc**), (C_5H_5)Lu($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂ (**1-Lu**), (C_5H_5)Y($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂ (**1-Y**), ($C_5Me_4SiMe_3$)Sc($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂ (**2**), (C_5H_5)Sc(CH_2SiMe_3)₂-(THF) (**3**), ($C_5Me_4SiMe_3$)Sc(CH_2SiMe_3)₂-(THF) (**4**) (见图 1). 这些催化剂在催化苯乙烯、乙烯、异戊二烯及非公轭双烯均聚合或共聚合中报道较多^[14~21],而对于催化丁二烯聚合的性能还没有报道. 我们采用该系列稀土催化剂,考察其对丁二烯的聚合活性、立体选择性、催化剂利用率、分子量及分布等影响规律. 结果表明,催化剂 **1-Sc** 催化丁二烯聚合时,聚合活性、立体选择性、催化剂利用率以及分子量分布指数均较优,因此系统地考察聚合溶剂、聚合温度、[Bd]/[Sc] 摩尔比等因素对该催化剂催化丁二烯聚合的影响规律.

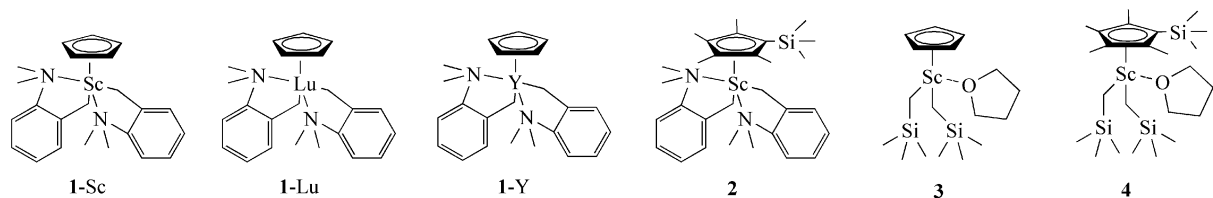


Fig. 1 Various rare earth complexes with different rare earth metal, cyclopentadienyl and alkyl ligands

1 实验部分

1.1 原料及试剂

丁二烯(Bd),兵器工业部华锦公司,使用前经正丁基锂杀杂处理后溶于精制好的甲苯中置于-40 ℃ 密封储存;正己烷、环己烷、苯、甲苯、氯苯、乙醚、四氢呋喃等溶剂均为分析纯试剂,在氮气保护下经氢化钙或金属钠蒸馏后置于手套箱中用金属钠片浸泡;正丁基锂(*n*-BuLi),百灵威公司,2.4 mol/L 正己烷溶液;*N,N*-二甲基邻甲苯胺, Aldrich, 纯度 99%;三甲基硅基甲基锂盐, Aldrich, 1.0 mol/L 正己烷溶液;双环戊二烯, Aldrich, 纯度 98%, 180 ℃ 裂解得到配体环戊二烯;三甲基-(2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯基)硅烷, Aldrich, 纯度 97%;三氯化钪($ScCl_3$), Aldrich, 纯度 98%;稀土催化剂及助催化剂 $[Ph_3C][B-$

(C_6F_5)₄] 分别通过文献的方法合成^[19,22~24].

1.2 稀土催化剂的合成

单茂钪催化剂(C_5H_5)Sc($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂-(**1-Sc**)的合成方法如下.

1.2.1 $LiCH_2C_6H_4NMe_2-o$ 的合成

在手套箱中将 13.500 g (100 mmol) *N,N*-二甲基邻甲苯胺加入到 40 mL 乙醚溶液中并开启搅拌,然后加入 41.7 mL (100 mmol) 正丁基锂溶液,室温搅拌反应 3 天. 反应完毕后,真空除去乙醚溶剂,残留固体经正己烷洗涤后真空干燥,得到 12.549 g 淡黄色固体 $LiCH_2C_6H_4NMe_2-o$, 产率 89%.

1.2.2 $Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3$ 的合成

在手套箱中称取 1.513 g (10 mmol) $ScCl_3$ 粉末加入到 8 mL 四氢呋喃中. 称取 4.234 g (30 mmol) 固体 $LiCH_2C_6H_4NMe_2-o$ 溶于 14 mL 四氢呋喃中,待其完全溶解后滴加到 $ScCl_3$ 的四氢呋喃

悬浮液中,反应 30 min. 反应完毕后,真空除去四氢呋喃溶剂,残留固体中加入 28 mL 甲苯溶解,过滤,滤液真空除去甲苯后得到 4.301 g 土黄色粉末 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3$,产率 96%.

1. 2. 3 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ 的合成

在手套箱中称取 0.896 g (2 mmol) 的 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3$ 溶于 6 mL 四氢呋喃中. 完全溶解后,向溶液中滴加 0.157 g (2.4 mmol) 环戊二烯的四氢呋喃溶液. 密封反应瓶于 40 ℃ 搅拌反应 1 h. 反应完毕后,真空除去溶剂,残留固体用正己烷萃取,重结晶得到 0.637 g 黄色晶体即催化剂 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$,产率 84%. $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, 50\text{ }^\circ\text{C}, \delta)$: 1.48 (s, 4H, CH_2), 2.32 (s, 12H, NMe_2), 5.80 (s, 5H, C_5H_5), 6.71 ~ 7.15 (m, 8H, aryl). 其它稀土催化剂的合成方法同上.

1. 3 丁二烯聚合

在手套箱中,分别称取一定量的稀土催化剂 $\text{Cp}^*\text{LnR}_2(\text{THF})_n$ 和助催化剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 各加入 2 mL 甲苯溶解,并于 100 mL 圆底烧瓶中混合均匀. 反应瓶由橡胶塞密封,然后用注射器加入一定计量的丁二烯甲苯溶液,室温条件下聚合. 聚合一定时间后,向聚合瓶中加入聚合物量 1% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇溶液终止

聚合反应,将所得聚合物用甲醇沉淀并反复洗涤,于 40 ℃ 真空烘箱中干燥至恒重.

1. 4 聚合物分析与表征

聚丁二烯微观结构的表征采用美国 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪,波数范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} ,扫描次数为 32,分辨率 4 cm^{-1} ,氯仿为溶剂,在溴化钾盐板上涂膜后,测定红外吸收光谱,微观结构计算方法参考文献[25]. $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 采用美国 Bruker 公司 AVANCE 400 型超导核磁共振分析仪,氘代氯仿为溶剂, TMS 作内标. 聚丁二烯的玻璃化转变温度 (T_g) 由德国 NETZSCH DSC204 型示差扫描量热仪测得,液氮作制冷剂,温度测量范围为 -120 ~ 40 ℃,升将温速率为 10 K/min. 分子量 (M_n) 及分子量分布 (M_w/M_n) 采用凝胶渗透色谱仪 (Waters2414) 测定,以四氢呋喃为溶剂,窄分布聚苯乙烯作为标样,流速 1.0 mL/min,测试温度为 30 ℃.

2 结果与讨论

2. 1 单茂稀土催化剂催化丁二烯聚合的研究

采用 6 种单茂稀土催化剂,考察稀土金属种类,配体,烷基取代基等因素对丁二烯聚合的影响规律,详细结果见表 1.

Table 1 Polymerization of butadiene by various half-sandwich rare earth catalysts^a

Run	[Ln]	Time (min)	Yield (g)	Activity ^b	Efficiency ^c (%)	Microstructure of PB ^d (%)			M_n^e × 10 ⁻⁴	M_w/M_n^e	T_g^f (°C)
						cis-1,4	trans-1,4	1,2			
1	1-Sc	1	0.54	≥1620	45	96	2	2	6.0	1.32	-107
2	1-Lu	30	0.10	10	9	96	3	1	6.3	1.24	-106
3	1-Y	30	0	0	—	—	—	—	—	—	—
4	2	5	0.53	318	40	85	1	14	6.8	1.21	-99
5	3	1	0.54	≥1620	25	95	4	1	11.0	1.46	-107
6	4	5	0.54	324	35	83	4	13	7.7	1.38	-99

^a Conditions: [Ln] (20 μmol), [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (20 μmol), [Bd]/[Ln] = 500, Toluene (6 mL), 25 ℃; ^b Given in kg-polymer/mol-Ln · h; ^c Catalyst efficiency = M_n (calculated) / M_n (measured); ^d Measured by FTIR; ^e Determined by GPC in THF at 30 ℃ against polystyrene standard; ^f Determined by DSC

首先考察稀土金属种类对聚合影响时发现,采用相同配体 (C_5H_5) 时随着金属原子半径增大,聚合活性降低,活性大小顺序为 $\text{Sc} > > \text{Lu} > > \text{Y}$. 采用稀土配合物 **1-Sc** 时聚合活性最高,活性不低于 1620 kg-polymer/mol-Sc · h,而采用 **1-Lu** 配合物,聚合活性显著下降,仅有 10 kg-polymer/mol-Lu · h,而 **1-Y** 配合物聚合 30 min 没有得到聚合物,聚合活性极低.

考察环戊二烯配体影响发现,空间位阻较小

(C_5H_5) 的 **1-Sc** 和 **3** 催化剂催化丁二烯聚合时,聚合活性高,得到的聚丁二烯顺-1,4 结构含量均达 95% 以上,而采用空间位阻较大 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) 的 **2** 和 **4** 催化剂催化活性较低,聚丁二烯顺-1,4 结构含量在 85% 左右. 以上结果表明,配体由空间位阻较小的环戊二烯变为空间位阻较大的取代环戊二烯时,催化剂聚合活性和聚丁二烯顺-1,4 结构含量均明显下降,聚丁二烯 1,2-结构含量上升 (见图 2 和图 3).

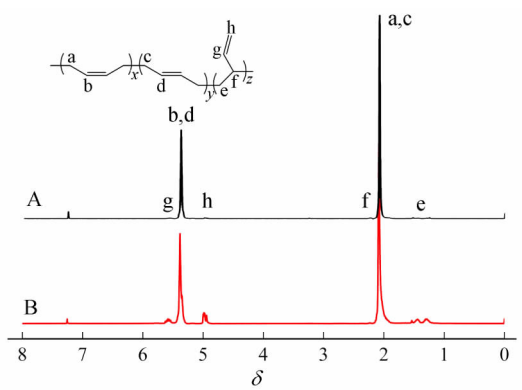


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of polybutadiene catalyzed by different catalysts: (A) **1**-Sc/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ and (B) **2**/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$

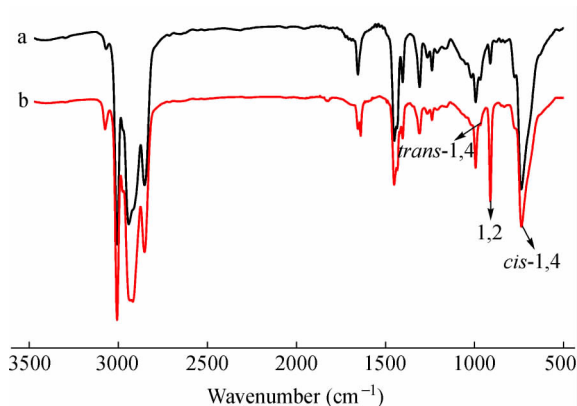


Fig. 3 FTIR spectra of polybutadiene catalyzed by different catalysts: (a) **1**-Sc/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ and (b) **2**/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$

对于催化剂 **1**-Sc 和 **3**,其他条件不变,取代基由 $CH_2C_6H_4NMe_2-o$ 变为 CH_2SiMe_3 后,催化剂聚合活性及立体选择性均相似,而催化剂 **3** 的利用率($M_n(\text{calculated})/M_n(\text{measured})$)仅为 25%,远低于催化剂 **1**-Sc 的 45%,表明催化剂 **1**-Sc 稳定性好,利用率高。

上述单茂稀土催化剂聚合得到的聚丁二烯 DSC 曲线见图 4。由催化剂 **2** 和 **4** 得到的聚丁二烯在 $-99\text{ }^\circ\text{C}$ 处有明显的玻璃化转变峰,催化剂 **1**-Sc, **1**-Lu 和 **3** 得到的聚丁二烯,玻璃化转变温度降低到了 $-107\text{ }^\circ\text{C}$,此外曲线在 $-63\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-8\text{ }^\circ\text{C}$ 处分别出现了聚丁二烯冷结晶峰和熔融峰,表明由这 3 种催化剂得到的聚丁二烯对称性好,结构规整度高。

单茂稀土催化剂催化丁二烯聚合的机理如示意图 1 所示。催化剂经 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 活化后,形成阳离子活性中心,然后丁二烯主要以

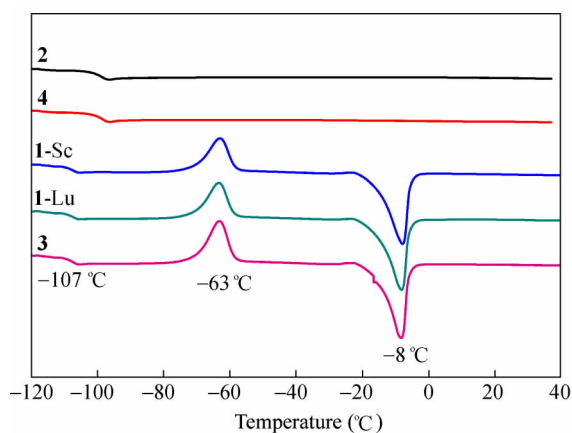


Fig. 4 DSC curves of polybutadiene catalyzed by various half-sandwich catalysts (Table 1)

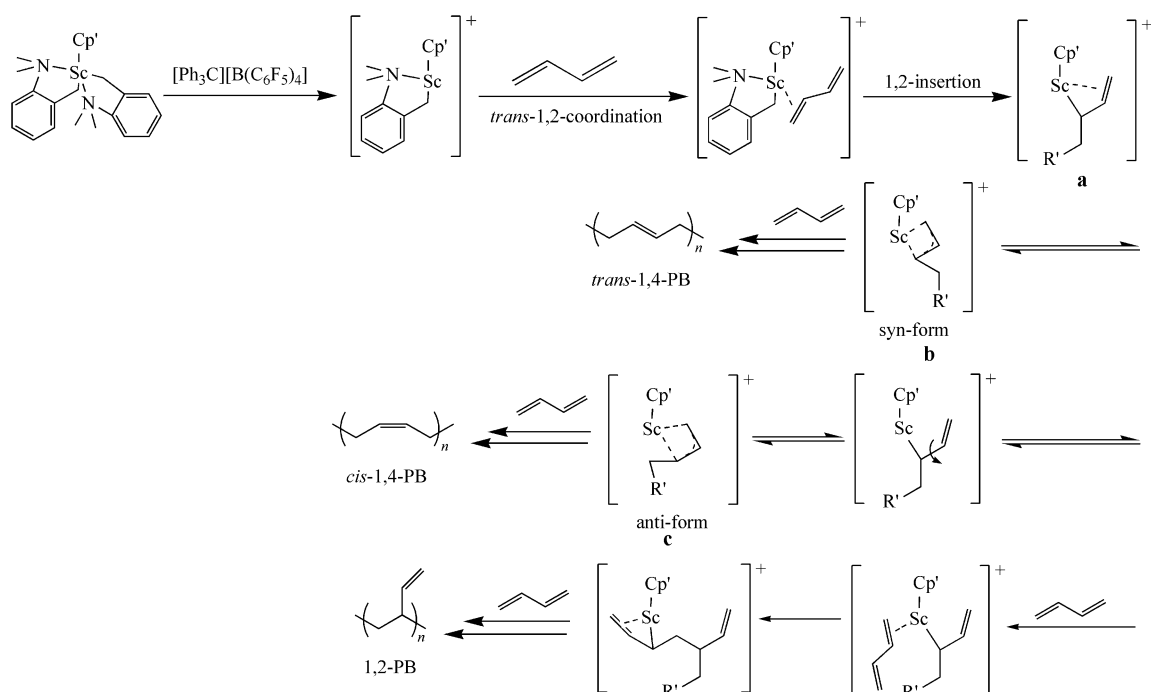
trans-1,2 方式与金属中心配位并在 Sc-C 键间插入形成活性中间体 **a**。此时有 3 种竞争反应发生:一是丁二烯单体以相同方式在金属中心配位并增长,生成 1,2 结构聚丁二烯;二是活性中间体 **a** 异构化形成 *syn*- η^3 - π -烯丙基中间体 **b**,丁二烯配位插入中间体 **b** 形成反-1,4 结构聚丁二烯;第三种则是活性中间体 **a** 通过单键旋转后再异构化为 *anti*- η^3 - π -烯丙基中间体 **c**,丁二烯配位插入 **c** 形成顺-1,4 结构聚丁二烯。DFT 计算表明^[26],3 种活性中间体的能量高低顺序为 $c < b < a$ 。因此,对于空间位阻较小的催化剂 **1**-Sc 和 **3** 来说,上述 3 种中间体的形成速度均非常快,平衡向热力学更稳定的活性中间体 **c** 转移,导致主要生成高顺-1,4 聚丁二烯。而对于催化剂 **2** 和 **4**,活性中间体 **a** 形成后,由于配体空间位阻的影响,异构化作用受到限制,丁二烯与中间体 **a** 配位插入几率增多,因此聚丁二烯 1,2 结构含量上升,顺-1,4 含量下降。

上述研究结果表明,配体空间位阻较小的单茂钪催化剂 **1**-Sc 催化丁二烯聚合的活性、立体选择性、催化剂利用率均最优,且聚丁二烯分子量分布窄。因此,确定以该催化剂为主催化剂,系统考察聚合溶剂、聚合温度及 $[Bd]/[Sc]$ 摩尔比等因素对丁二烯聚合的影响规律。

2.2 **1**-Sc/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 催化体系聚合参数对丁二烯聚合的影响

2.2.1 溶剂的影响

分别以甲苯,氯苯,苯和环己烷为溶剂研究稀土催化剂 **1**-Sc 催化丁二烯聚合的结果见表 2。从表 2 可以看出,以甲苯或氯苯为溶剂时,聚合活性一致;以苯为溶剂时,聚合活性相比于甲苯降低了



Scheme 1 Possible mechanism of polymerization of butadiene catalyzed by **1**-Sc, **2**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]

1/3, 催化剂利用率也低于以甲苯或氯苯为溶剂时的, 由 45% 下降到 29%; 而以环己烷作为溶剂时, 聚合 1 min 仅得到微量的聚合物, 聚合时间延长至 30 min 后, 转化率达 72%, 聚合活性为 39 kg-polymer/mol-Sc·h, 此时催化剂利用率仅有 4%, 分子量分布宽, 指数达到 1.82, 这是由于环己烷溶剂极性弱, 生成的阳离子活性中心在环己烷中

溶解度较低, 形成了非均相体系, 导致活性中心部分被包埋, 因而催化剂利用率降低、分子量分布宽。该催化剂在氯苯溶剂中聚合结果与在甲苯溶剂中一致, 表明该催化剂在进行丁二烯聚合时不受氯原子的影响。上述 4 种溶剂对聚丁二烯微观结构无明显影响, 顺-1,4 结构含量均达到 96% 以上。

Table 2 Influence of solvents on polymerization results catalyzed by **1**-Sc/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]^a

Run	Solvent	Time (min)	Yield (g)	Activity ^b	Efficiency ^c (%)	Microstructure of PB ^d (%)			M_n^e × 10 ⁻⁴	M_w/M_n^e
						cis-1,4	trans-1,4	1,2		
1	Toluene	1	0.54	≥1620	45	96	2	2	6.0	1.32
2	Chlorobenzene	1	0.54	≥1620	44	97	1	2	6.1	1.28
3	Benzene	1	0.36	1080	29	98	1	1	9.2	1.41
4	Cyclohexane	1	trace	—	—	—	—	—	—	—
5	Cyclohexane	30	0.39	39	4	98	1	1	62.9	1.82

^a Conditions: [1-Sc] (20 μmol), [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (20 μmol), [Bd]/[1-Sc] = 500, Solvent (6 mL), 25 °C; ^b Given in kg-polymer/mol-Sc·h; ^c Catalyst efficiency = M_n (calculated)/ M_n (measured); ^d Measured by FTIR; ^e Determined by GPC in THF at 30 °C against polystyrene standard

2.2.2 温度的影响

分别考察聚合温度为 -15, 0, 25 和 50 °C 时 **1**-Sc 催化丁二烯聚合的规律, 聚合结果见表 3。由表 3 可以看出, 随着聚合温度的降低, 聚合活性逐渐降低, 然而温度降低至 -15 °C 时, 聚合活性仍可达到 153 kg-polymer/mol-Sc·h。随着聚合温度的降低, 催化剂利用率和聚合物微观结构基本不

变, 而聚丁二烯分子量分布有变窄的趋势。图 5 为 -15 °C 时聚丁二烯的 ¹³C-NMR 谱图, 图 5 中 δ = 27.4 和 129.6 处峰分别对应于顺-1,4 聚丁二烯饱和碳—CH₂ 和不饱和碳=CH 峰, 证明该聚丁二烯为高顺-1,4 结构。上述结果表明, 在较宽的温度范围内 (-15 ~ 50 °C) 均可得到高顺-1,4 结构, 窄分布的聚丁二烯。

Table 3 Influence of polymerization temperature on polymerization results catalyzed by **1**-Sc/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]^a

Run	Temperature (℃)	Time (min)	Yield(g)	Activity ^b	Efficiency ^c (%)	Microstructure of PB ^d (mol%)			M_n^e × 10 ⁻⁴	M_w/M_n^e
						<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2		
1	-15	10	0.51	153	39	98	1	1	6.9	1.21
2	0	5	0.50	300	42	98	1	1	6.5	1.27
3	25	1	0.54	≥1620	45	96	2	2	6.0	1.32
4	50	1	0.54	≥1620	44	96	1	3	6.2	1.39

^a Conditions: [1-Sc] (20 μmol), [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (20 μmol), [Bd]/[1-Sc] = 500, Toluene (6 mL); ^b Given in kg-polymer/mol·Sc·h; ^c Catalyst efficiency = M_n (calculated)/ M_n (measured); ^d Measured by FTIR; ^e Determined by GPC in THF at 30 ℃ against polystyrene standard

Table 4 Influence of [Bd]/[Sc] on butadiene polymerization catalyzed by **1**-Sc/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]^a

Run	[Bd]/[Sc]	[Sc] × 10 ³ (mol/L)	Yield (g)	Activity ^b	Efficiency ^c (%)	Microstructure of PB ^d (%)			M_n^e × 10 ⁻⁴	M_w/M_n^e
						<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2		
1	500	2.9	0.54	≥1620	45	96	2	2	6.0	1.32
2	1000	1.5	1.07	≥3210	41	97	1	2	13.2	1.25
3	2000	0.7	2.16	≥6480	44	97	1	2	24.6	1.28
4	3000	0.5	3.20	≥9600	36	98	1	1	44.6	1.30

^a Conditions: [1-Sc] (20 μmol), [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (20 μmol), [Bd] = 1.7 × 10⁻³ mol/L, *t* (1 min), 25 ℃; ^b Given in kg-polymer/mol·Sc·h; ^c Catalyst efficiency = M_n (calculated)/ M_n (measured); ^d Measured by FTIR; ^e Determined by GPC in THF at 30 ℃ against polystyrene standard

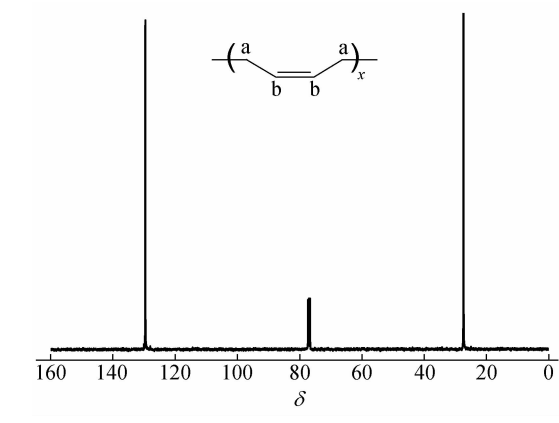


Fig. 5 ¹³C-NMR spectrum of polybutadiene obtained with **1**-Sc/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] at -15 ℃ (Table 3, Run 1)

2.2.3 [Bd]/[Sc]摩尔比的影响

改变[Bd]/[Sc]摩尔比考察其对丁二烯聚合的影响,结果见表4.由表可以看出,[Bd]/[Sc]摩尔比从500增加到3000,此时催化剂浓度逐渐降低(从2.9 × 10⁻³ mol/L降低到0.5 × 10⁻³ mol/L),聚合反应1 min后,转化率均达到100%,聚合活性最高达到或超过9600 kg-polymer/mol·Sc·h,表明该催化体系聚合活性高,且不受催化剂浓度的影响.聚丁二烯微观结构基本不变,顺-1,4结构含量在97%左右,分子量分布保持在1.3左右.图6和图7为不同[Bd]/[Sc]摩尔比下,聚丁二烯分子量和分布的结果,分子量随[Bd]/[Sc]摩尔比增加呈线性可控升高趋势,最高达44.6 × 10⁴.

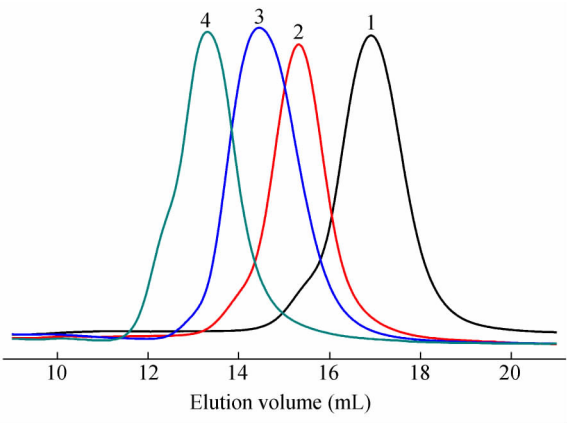


Fig. 6 GPC elution traces (from RI detector) of polybutadiene catalyzed by **1**-Sc/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] at various butadiene addition

3 结论

采用合成的6种单茂稀土催化剂为主催化剂,以[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]为助催化剂,甲苯为溶剂进行了丁二烯的均聚合.结果表明,金属中心为Sc、Lu、Y时,其活性大小顺序为Sc > Lu > Y;配体对聚合活性及立体选择性影响较大,配体空间位阻小,聚合活性高,顺-1,4选择性好;其它结构不变,取代基由CH₂SiMe₃变为CH₂C₆H₄NMe₂-*o*,催化剂稳定性更好;催化剂(C₅H₅)Sc-(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂兼具高聚合活性、高顺-1,4立体选择性和良好的催化剂利用率.在优化的聚

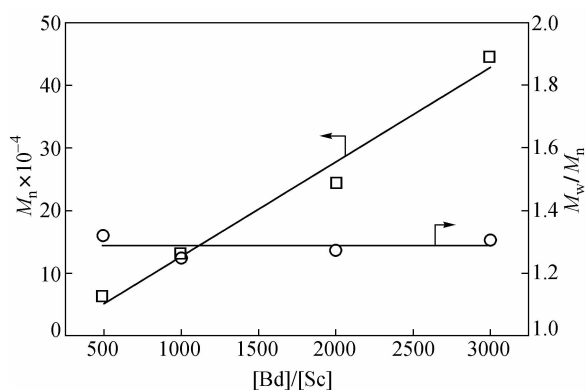


Fig. 7 Plots of dependence of M_n (□) and M_w/M_n (○) values on $[Bd]/[Sc]$ in polymerization of butadiene catalyzed by **1**-Sc/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$

合条件下,丁二烯聚合活性最高达到或超过 9600 kg-polymer/mol-Sc·h,顺-1,4 结构含量在 96% ~ 98% 之间,催化剂利用率为 45%,得到的聚丁二烯分子量分布窄,指数在 1.3 左右;聚合溶剂、温度等对聚丁二烯微观结构影响不明显,在甲苯及氯苯溶剂中聚合活性最高,随着聚合温度降低活性下降,但仍能达到 153 kg-polymer/mol-Sc·h; $[Bd]/[Sc]$ 摩尔比从 500 增加到 3000,聚丁二烯分子量呈可控线性增大,最高为 44.6×10^4 ,且均保持聚合物窄分布。

REFERENCES

- Chen Wenqi(陈文启), Wang Fosong(王佛松). Science China Chemistry(中国科学 B 辑:化学), 2009, (10): 1006 ~ 1027
- Shen Zhiquan(沈之荃), Gong Zhongyuan(龚仲元), Zhong Chongqi(仲崇祺), Ouyang Jun(欧阳均). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1964, (4): 335 ~ 336
- Shen Zhiquan(沈之荃), Gong Zhongyuan(龚仲元), Zhong Chongqi(仲崇祺), Ouyang Jun(欧阳均). Ganfenzi Tongxun(高分子通讯), 1965, (3): 193 ~ 200
- Shen Zhiquan(沈之荃), Ouyang Jun(欧阳均). Collected Papers of Synthesis of Rubber by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 1 ~ 392
- Friebe L, Windisch H, Nuyken O, Obrecht W. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 2004, A41: 245 ~ 256
- Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Adv Polym Sci, 2006, 204: 1 ~ 154
- Kaita S, Hou Z M, Wakatsuki Y. Macromolecules, 1999, 32: 9078 ~ 9079
- Zhang L X, Suzuki T, Luo Y, Nishiura M, Hou Z M. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 1909 ~ 1913
- Paolucci G, Zanella A, Bortoluzzi M, Sostero S, Longo P, Napoli M. J Mol Catal A: Chem, 2007, 272: 258 ~ 264
- Gao W, Cui D M. J Am Chem Soc, 2008, 130: 4984 ~ 4991
- Wang L F, Cui D M, Hou Z M, Li W, Li Y. Organometallics, 2011, 30: 760 ~ 767
- Robert D, Abinet E, Spaniol T P, Okuda J. Chem Eur J, 2009, 15: 11937 ~ 11947
- Martinez-Arripe E, Jean-Baptiste-dit-Dominique F, Auffrant A, Goff X L, Thuilliez J, Nief F. Organometallics, 2012, 31: 4854 ~ 4861
- Luo Y J, Baldamus J, Hou Z M. J Am Chem Soc, 2004, 126: 13910 ~ 13911
- Zhang H, Luo Y J, Hou Z M. Macromolecules, 2008, 41: 1064 ~ 1066
- Pan L, Zhang K Y, Nishiura M, Koshino H, Hou Z M. Macromolecules, 2010, 43: 9591 ~ 9593
- Luo Y, Luo Y J, Qu J, Hou Z M. Organometallics, 2011, 30: 2908 ~ 2919
- Guo F, Nishiura M, Koshino H, Hou Z M. Macromolecules, 2011, 44: 2400 ~ 2403
- Guo F, Nishiura M, Koshino H, Hou Z M. Macromolecules, 2011, 44: 6335 ~ 6344
- Hou Z M, Luo Y J, Li X F. J Organomet Chem, 2006, 691: 3114 ~ 3121
- Nishiura M, Hou Z M. Nature Chem, 2010, 2: 257 ~ 268
- Chien J C W, Tsai W M, Rausch M D. J Am Chem Soc, 1991, 113: 8570 ~ 8571
- Li X F, Nishiura M, Mori K, Mashiko T, Hou Z M. Chem Commu, 2007, 40: 4137 ~ 4139
- Guan B T, Wang B L, Nishiura M, Hou Z M. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 4418 ~ 4421
- Xu Qiang(许蔷), Hu Yanming(胡雁鸣), Li Yang(李杨), Shi Zhenghai(史正海), Wang Yanse(王艳色), Wang Yurong(王玉荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (1): 36 ~ 42
- Li X F, Nishiura M, Hu L H, Mori K, Hou Z M. J Am Chem Soc, 2009, 131: 13870 ~ 13882

Synthesis of High *cis*-1,4 Polybutadiene with Narrow Molecular Weight Distribution Catalyzed by a Half-sandwich Scandium Catalyst (C_5H_5)Sc($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂

Zheng-hai Shi, Rui Meng, Fang Guo, Qiang Xu, Ting-ting Li, Yang Li*, Yu-rong Wang

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering,

School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Six half-sandwich rare earth catalysts $Cp'LnR_2(THF)_n$ ($Cp' = C_5H_5, C_5Me_4SiMe_3$; $R = CH_2C_6H_4NMe_2-o, CH_2SiMe_3$; $Ln = Sc, Y, Lu$; $n = 0$ or 1) have been synthesized for polymerization of butadiene activated with $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ in toluene. The polymerization activity, stereoselectivity, catalyst efficiency, molecular weight and molecular weight distribution have been studied with these catalysts. The obtained polybutadiene was characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FTIR, GPC and DSC. The results revealed that catalyst (C_5H_5)Sc($CH_2C_6H_4NMe_2-o$)₂ shown the highest activity (up to 9600 kg-polymer/mol-Sc·h), better catalyst efficiency (45%), high *cis*-1,4 selectivity (*cis*-1,4 content > 96%) and narrow molecular weight distribution (PDI *ca.* 1.3). The polymerization activity was high when the polymerization was carried out in toluene or chlorobenzene and decreased with the polymerization temperature reduction. Solvents and polymerization temperature have no obviously effects on the structure of polybutadiene. When the $[Bd]/[Sc]$ molar ratio ranged from 500 to 3000, the molecular weight of polybutadiene has increased linearly (up to 44.6×10^4) with the constant low molecular weight distribution. The results indicated that the molecular weight and molecular weight distribution of polybutadiene could be well controlled. The glass transition temperature of polybutadiene was $-107^\circ C$, and there are also two distinct peaks at $-63^\circ C$ and $-8^\circ C$ shown in DSC curves at a heating/cooling rate of 10 K/min, corresponding to the cold crystallization and melting behavior of polybutadiene.

Keywords Rare earth catalyst, Scandium, High *cis*-1,4 polybutadiene, Butadiene

* Corresponding author: Yang Li, E-mail: liyang@dlut.edu.cn