

新型铁系催化剂聚合丁二烯

唐月^{a,b} 代全权^b 张学全^{a,*}

(^a长春工业大学化学工程学院 长春 130012; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 以铁化合物 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为催化剂, 烷基铝为助催化剂, 亚磷酸二异辛酯(P8)为给电子体, 研究了该催化体系对丁二烯的聚合行为。结果表明, 催化体系($n(\text{Fe}):n(\text{P8}):n(\text{Al}) = 1:4:20$)具有良好的聚合活性和间同立构选择性, 并且聚合活性和间同立构选择性随聚合温度升高而增加, 50 °C 时可得到 1,2-结构含量大于 85%、间规度达 99% 以上的间同 1,2-聚丁二烯; 该催化体系具有很好的立体选择性和温度耐受性, 克服了以往铁系催化体系立体选择性差、需要低温聚合的缺点, 并且催化体系不涉及使用有毒、有害的催化剂组分。

关键词 铁催化剂, 丁二烯聚合, 热稳定性, 立构选择性, 间同-1,2-聚丁二烯

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)01-0011-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20062

配合催化聚合丁二烯可得到顺 1,4-、反 1,4-和 1,2-单元结构的聚丁二烯橡胶, 其中间同聚 1,2-丁二烯(s-PB)是目前唯一由一种单体合成的热塑性弹性体, 其非晶部分为弹性体(高乙烯基聚丁二烯橡胶), 结晶部分起到物理交联点的作用。已实现工业化生产的间同聚 1,2-丁二烯(商品牌号为 RB^[1])是以钴化合物为催化剂, 烷基铝为助催化剂, 二硫化碳为给电子体, 二氯甲烷为溶剂生产的。该催化体系虽已实现产业化, 但存在诸多缺点, 如二硫化碳的毒性和异味, 二氯甲烷为非环境友好溶剂等, 因此开发环境友好的催化剂体系不仅具有工业意义, 同时具有重要的学术研究价值。

在 VIII B 过渡金属(铁、钴、镍)中, 只有铁系催化剂因聚合活性较低, 选择性较差, 一般需要低温聚合等缺点尚未用作产业化的双烯烃聚合催化剂。章哲彦等^[2-4]采用在乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$)-三异丁基铝($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$)催化体系中添加含氮环类配体(1,10-邻菲咯啉、联吡啶)聚合丁二烯, 得到了性能优良的 1,2-/顺-1,4 等二元结构的聚丁二烯橡胶, 但存在 1,10-邻菲咯啉、联吡啶等给电子体在脂肪烃溶剂中难以溶解, 所得聚丁二烯橡胶分子量调节困难等缺点。Ricci 等^[5]报道了 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{L}_2$ (L: 邻菲罗啉或联吡啶)-MAO 催化体系制备 1,2-结构含量在 70% 左右的间同 1,2-聚丁二烯, 但需在较低的温度(20 °C)下进行。本课题组^[6]曾报道了异辛酸铁($\text{Fe}(2\text{-EHA})_3$)-三异丁基铝($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$)-亚磷酸二乙酯(DEP)催化体系可在较高温度(50 ~ 100 °C)下制备间同 1,2-聚丁二烯, 但该催化体系存在所得聚合物的立体结构受组分和聚合条件影响较大的问题。

$\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 化合物在有机合成领域中有着重要的应用^[7-9]。但以其催化聚合丁二烯尚未见文献报道。本文以 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为主催化剂, 烷基铝为助催化剂, 磷酸酯为给电子体, 进行了丁二烯聚合研究。结果表明, 该催化体系具有聚合活性高, 所得聚合物的 1,2-结构含量大于 85%, 间规规整度大于 99.9%, 并且催化剂温度耐受性好, 不含有毒、有害的组分, 可使用脂肪烃为溶剂等优点。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二乙基亚磷酸酯, 二异辛基亚磷酸酯(P8), 磷酸三甲酯, 亚磷酸三苯酯, 亚磷酸二苯酯, 亚磷酸二丁酯, 磷酸三甲酯酐和磷酸三苯酯(比利时 Acros), 纯度为 98%; $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (自制^[10]); 烷基铝(美国 Aldrich), 经己烷稀释至 2 mol/L; 丁二烯(BD, 锦州石化公司), 用前经串联的氢氧化钠和硅胶柱精制, 并

配制成己烷溶液;己烷,分析纯,用前经钠、氢化钙回流后蒸出。

Unity-400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司),氘代邻二氯苯为溶剂,于 130 ℃ 记录¹³C NMR 谱;Bio-Rad FTS 135 型红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific),KBr 压片法;Rigaku D/max 2500 VPC 型 X 射线衍射仪(WXRD 日本理光),管电压40 kV,管电流 100 mA;Perkin Elmer-7 型热分析仪(美国 Perkin Elmer公司),升温速率 10 ℃/min;以聚合物结晶峰熔融热(Δ*H*)及 s-PB 完全结晶的熔融热(3.28 kJ/mol^[11])计算聚合物的结晶度。

1.2 实验方法

Fe(CF₃SO₃)₂与含磷化合物所组成的催化剂按文献[10]方法制备。其中与二异辛基亚磷酸酯所组成的催化剂具有很好空气稳定性和己烷溶解性。

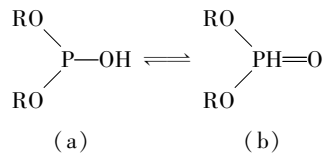
催化剂配制:各组分以计算比例按 Fe、BD、己烷和烷基铝顺序加入陈化瓶中,配制成催化剂己烷溶液。

聚合反应在经真空干燥后充氮处理的 50 mL 安培瓶中进行。在 N₂气保护下依次加入丁二烯的己烷溶液和以上配制的催化剂溶液,在设定温度的水浴中聚合至给定时间后,用含有质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚及少量盐酸的乙醇溶液终止反应。所得聚合物经乙醇沉淀、反复洗涤后,于 40 ℃ 下真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 磷化合物结构对丁二烯聚合的影响

表 1 列出了以不同磷化合物为给电子体的 Fe(CF₃SO₃)₂-Al(*i*-Bu)₃体系对丁二烯聚合的影响。从表 1 可以看出,当使用亚磷酸脂为给电子体时,铁系催化剂均有催化活性,并且催化活性随着柔性基团的增大而逐渐升高。当烷基为乙基时,聚合产物收率为 64.1%,当烷基为异辛基时,聚合产物收率达到 76.8%,而当基团为苯基时,聚合活性大大降低。长的烷基链可使聚合活性中心在己烷中的溶剂化程度更高,有利于单体的配位和插入,使聚合活性增加;而基团为苯基时则降低了活性中心在己烷中的溶解度,使聚合活性降低。当使用磷酸脂为给电子体时,催化体系基本无催化活性,说明催化体系需要特定结构的磷化合物。亚磷酸酯可能存在如下的共振结构:



其中(a)为合适的给电子体。磷酸酯不存在如(a)的共振结构,因而无聚合活性。

表 1 不同磷化合物为配体对三氟甲磺酸亚铁-三异丁基铝催化丁二烯聚合的影响
Table 1 Effect of different phosphorus compounds as ligand on the polymerization of 1,3-butadiene using Fe(CF₃SO₃)₂-Al(*i*-Bu)₃ as catalyst

Compounds	<i>w</i> (BD)/%	<i>x</i> (1,2-)/%	<i>x</i> (1,4-)/%	Melting point/℃
(EtO) ₂ P(O)H	64.1	91.3	8.7	elastomer
(BuO) ₂ P(O)H	67.5	85.2	14.8	172
P8	76.8	90.0	10.0	174
(PhO) ₂ P(O)H	27.2	70.2	29.8	173
(PhO) ₃ P	28.1	85.2	24.8	122
(CH ₃ O) ₃ P(O)	trace	—	—	—
(BuO) ₃ P(O)	trace	—	—	—
(PhO) ₃ P(O)	trace	—	—	—

Polymerization conditions: in hexane at 50 ℃ for 5 h, *c*(BD) = 1.85 mol/L, *n*(Fe)/*n*(BD) = 5 × 10⁻⁴, *n*(Al)/*n*(Fe) = 20. Phosphorus compounds, *n*(P)/*n*(Fe) = 4.

图 1 为以二异辛基亚磷酸酯为给电子体所得 s-PB 的¹³C NMR 谱图。在 δ 为 39.65、42.46、114.48

和 143.99 处分别有 4 个强共振峰,其中在 114.48 处为 rrrr 五元组的特征峰。按文献[13]方法计算,1,2-结构含量为 90%^[12],间同规整度大于 99%。

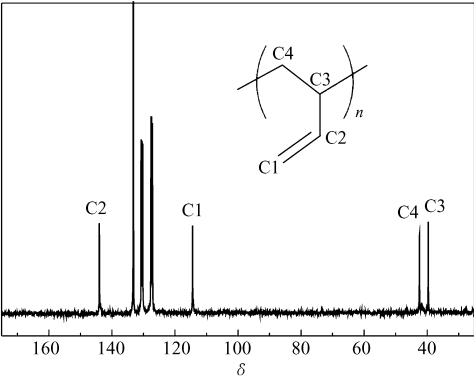


图1 以 P8 为给电子体的 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化合成 1,2-聚丁二烯的¹³C NMR 谱图
Fig.1 ¹³C NMR spectrum of 1,2-polybutadiene with $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 4\text{P8-Al}(i\text{-Bu})_3$ catalyst

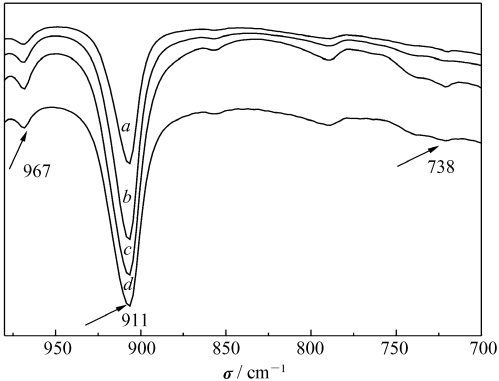


图2 聚丁二烯的红外谱图
Fig.2 FTIR spectra of the polybutadiene $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$: a. 30; b. 15; c. 20; d. 10

2.2 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 对丁二烯聚合的影响

表 2 给出了以亚磷酸二异辛酯为给电子体、 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系在不同 Al 与 Fe 摩尔比下丁二烯的聚合行为。该体系在 $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 20$ 时聚合物收率出现极大值。烷基铝用量过低,烷基化反应不完全,而用量过高,铁活性中心易于过度还原,形成无活性或低活性的低价铁配合物,降低了活性中心浓度,由聚丁二烯的红外谱图(图 2)可以看出,738、911 和 967 cm^{-1} 处特征峰分别归属为 *cis*-1,4、-1,2 和 *trans*-1,4 结构单元,聚合物的熔点和结晶度均随 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 的增大而升高(表 2)。但 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 的变化对 1,2-含量的影响不大,说明活性中心的结构相对稳定,而烷基铝用量增加可能对活性中心的周边环境产生影响,从而影响乙烯基双键的排布。

表 2 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})$ 对 P8 为给电子体的 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化丁二烯聚合的影响

Table 2 Effect of the Al/Fe molar ratio on the polymerization of butadiene

$n(\text{Al})/n(\text{Fe})$	$\omega(\text{BD})/\%$	$x(1,4-)/\%$	$x(1,2-)/\%$	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	$\chi_c/\%$
5	—	—	—	—	—
10	15	8.2	91.8	169	16
15	64.9	10.6	89.4	172	33
20	76.1	11.2	88.9	174	58
30	64.9	9.8	90.2	178	64

Polymerization conditions; in hexane at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h, $c(\text{BD}) = 1.85 \text{ mol/L}$, $n(\text{P8})/n(\text{Fe}) = 4$, $n(\text{Fe})/n(\text{BD}) = 5 \times 10^{-4}$.

2.3 催化剂用量对丁二烯聚合的影响

由表 3 可以看出,随着 $n(\text{Fe})/n(\text{BD})$ 增加,聚合物收率增加;聚合产物的 1,2-结构与熔点基本不随催化剂用量的变化而变化,说明了此催化体系具有稳定的定向性。

表 3 $n(\text{Fe})/n(\text{BD})$ 对丁二烯聚合的影响

Table 3 Effect of $n(\text{Fe})/n(\text{BD})$ on the polymerization of butadiene

$n(\text{Fe})/n(\text{BD}) \times 10^{-4}$	$w(\text{BD})/\%$	$x(1,4-)/\%$	$x(1,2-)/\%$	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	$\chi_c/\%$
1	68.0	10.7	89.3	173	56
3	75.2	10.8	89.2	175	53
5	76.8	9.3	90.7	174	52
8	74.4	10.1	89.9	174	54
10	78.5	10.8	89.2	173	53

Polymerization conditions; in hexane at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h, $c(\text{BD}) = 1.85 \text{ mol/L}$, $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 20$, $n(\text{P8})/n(\text{Fe}) = 4$.

2.4 聚合温度对丁二烯聚合的影响

表 4 列出了不同温度对丁二烯聚合的影响。从表 4 可以看到,随着聚合温度的升高,聚合速率明显加快,在 50 ℃ 下反应 5 h, 聚合产物收率达到 76.8%。

表 4 反应温度对丁二烯聚合的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on the polymerization of butadiene

Temperature/ ℃	w(BD)/ %	x(1,4-)/ %	x(1,2-)/ %	Meltingpoint/ ℃	χ _c / %
-30	5.8	34.8	65.2	156	17
18	19.9	9.9	90.1	165	41
50	76.8	8.8	91.2	172	58

Polymerization conditions ;c (BD) = 1.85 mol/L, n(Fe)/n(BD) = 5 × 10⁻⁴, n(Al)/n(Fe) = 20, n(P8)/n(Fe) = 4.

图 3 为不同聚合温度下所得聚合物的 X 射线衍射图。从图 3 可以看出,随着聚合温度的升高,聚合产物的结晶度增加,立构规整性提高。这种现象在配合催化聚合领域中极为罕见,本文以亚磷酸酯为给电子体的铁系催化剂可能是唯一的例子(相似的结果以前曾有报道^[14])。这一结果不仅对工业生产有益,并且有极其重要的学术研究价值。

3 结 论

亚磷酸酯中的柔性烷基基团对 Fe(CF₃SO₃)₂-Al(*i*-Bu)₃催化体系的聚合活性有很大影响,聚合活性随着柔性基团的增大逐渐升高。当以亚磷酸二异辛脂为给电子体时:n(Fe):n(P8):n(Al) = 1:4:20, 聚合温度为 50 ℃ 时,可得到 1,2-结构含量大于 85%、间规度达 99% 以上的 1,2-聚丁二烯,并且此催化体系有着良好的热稳定性,聚合物的立构规整性随聚合温度的升高而增加,这无论是对于工业化还是学术研究均具有重要的价值。

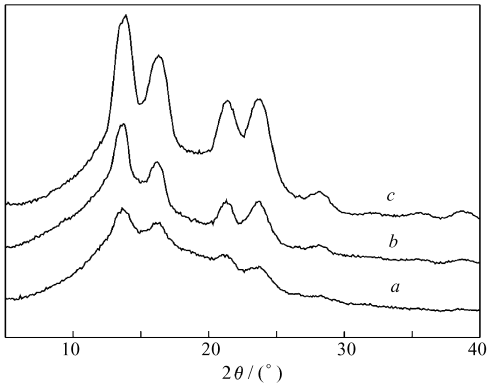


图 3 不同反应温度下所得聚丁二烯的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of polybutadiene obtained at different reaction temperature

Temperature/℃ : a. -30; b. 20; c. 50

参 考 文 献

[1] Makino K, Komatsu K, Takeuchi Y, *et al.* Process for the Preparation of 1,2-Polybutadiene; US, 4182813 [P]. 1980-01-08.

[2] ZHANG Zheyang, LIU Yadong, HU Gang, *et al.* A Novel Highly Active Catalytic System for the Polymerization of Conjugated Diolefins[J]. *Chinese J Catal*, 1980, **1**(3): 221-224 (in Chinese).
章哲彦, 刘亚东, 胡刚, 等. 一种共轭双烯烃聚合的高效催化体系—乙酰丙酮铁-烷基铝-含氮配位体[J]. *催化学报*, 1980, **1**(3): 221-224.

[3] ZHANG Zheyang, ZHANG Hongjie, MA Huimin, *et al.* Study on the Polymerization of Butadiene Catalyzed by Fe(acac)₃-Al(*i*-Bu)₃-Phenanthroline[J]. *Chinese J Catal*, 1982, **3**(1): 1-6 (in Chinese).
章哲彦, 张洪杰, 马惠敏, 等. 丁二烯在乙酰丙酮铁-三异丁基铝-菲绕啉催化剂上聚合的研究[J]. *催化学报*, 1982, **3**(1): 1-6.

[4] Zhang Z Y, Zhang H J, Ma H M, *et al.* A Novel Iron Catalyst for the Polymerization of Butadiene[J]. *J Mol Catal*, 1982, **17**: 65-76.

[5] Ricci G, Morganti D, Sommazzi A. Polymerization of 1,3-Dienes with Iron Complexes Based Catalysts Influence of the Ligand on Catalyst Activity and Stereospecificity[J]. *J Mol Catal*, 2003, **204**(205): 287-293.

[6] ZHANG Xuequan, JIANG Liansheng. Process for Manufacturing Vinyl-Rich Polynutadiene Rubber; CN, 1557847A. X [P], 2004-12-29 (in Chinese).
张学全, 姜连升. 高乙烯基聚丁二烯橡胶的制造方法: 中国, 1557847A. X [P], 2004-12-29.

[7] Adibi H, Samimi H A. Iron(III) Trifluoroacetate and Trifluoromethanesulfonate; Recyclable Lewis Acid Catalysts for One-pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidinones or Their Sulfur Analogues and 1,4-Dihydropyridines *via* Solvent-free Biginelli and Hantzsch Condensation Protocols[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**: 2119-2124.

- [8] Mancheño O, Dallimore J, Plant A. Iron(II) Triflate as an Efficient Catalyst for the Imination of Sulfoxides[J]. *Org Lett*, 2009, **11**(11):2492-2432.
- [9] Lenze M, Eike B Bauer. Oxidation of Activated Methylene Groups to Ketones Catalyzed by New Iron Phosphinoxazoline Complexes and by Iron(II) Triflate[J]. *J Mol Catal*, 2009, **309**:117-123.
- [10] DAI Quanquan, TANG Yue, ZHANG Xuequan. For the Preparation of 1,2-Polybutadiene Catalyst Composition and Process for Manufacturing 1,2-Polybutadiene;CN,201210038340.4[P]. 2012-02-20(in Chinese).
代全权,唐月,张学全. 用于制备 1,2-聚丁二烯的催化剂组合物及 1,2-聚丁二烯的制备方法;中国,201210038340.4 [P]. 2012-02-20.
- [11] Obata Y, Tosaki C, Ikeyama M. Bulk Properties of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene: I . Thermal and Viscoelastic Properties [J]. *Polymer*, 1975, **7**(2):207-216.
- [12] BI Jifu, WANG Pei, ZHANG Yongqing. Synthesis of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene[C]//Chinese National Symposium on Polymers. Hangzhou: Zhejiang University, 2003: A425-426(in Chinese).
毕吉福,王蓓,张永清. 间同 1,2-聚丁二烯的合成[C]//中国化学会全国高分子学术论文报告会. 杭州:浙江大学, 2003: A425-426.
- [13] Elgert K F, Quack G, Strützel B. Zur Struktur des Polybutadienes, 2* Das ¹³C NMR-Spektrum des 1,2-Polybutadienes [J]. *Macromol Chem*, 1974, **175**:1955-1960.
- [14] HU Yanming, DONG Weimin, JIANG Liansheng, *et al*. Investigation on Synthesis of High Vinyl Polybutadiene with Iron-Based Catalysts: I . Effect of Triphenyl Phosphate[J]. *Chinese J Catal*, 2004, **25**(8):664-668(in Chinese).
胡雁鸣,董为民,姜连升,等. 铁系催化剂上合成高乙烯基聚丁二烯的研究: I . 三苯基磷酸酯的影响[J]. 催化学报, 2004, **25**(8):664-668.

Polymerization of Butadiene by Using a Novel Fe Catalyst System

TANG Yue^{a,b}, DAI Quanquan^b, ZHANG Xuequan^{a,b*}

(^aDepartment of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Butadiene polymerization behaviors of $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ catalyst system using diisooctyl phosphite as electron donor have been investigated. The catalyst system ($n(\text{Fe}):n(\text{P8}):n(\text{Al}) = 1:4:20$) shows fair good activity, syndioselectivity, and especially, both catalytic activity and syndioselectivity increases as elevating polymerization temperature, yielding polybutadiene with over 85% of 1,2-structure content and 99% of syndiotacticity at 50 °C. Differentiating from the Fe catalyst systems reported earlier, the current catalyst system possesses much better syndioselectivity and thermal tolerance allowing polymerizing butadiene at relatively high temperature. Particularly, the catalyst system does not involve using any noxious components, implying promising practical application in the area of butadiene polymerization.

Keywords iron catalyst, butadiene polymerization, thermal tolerance, syndio-selectivity, syndiotactic 1,2-polybutadiene