

共轭二烯烃聚合用铁系催化剂及聚合物性能

胡雁鸣, 于琦周, 姜连升, 张学全*

中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院合成橡胶重点实验室, 长春 130022

* 联系人, E-mail: xqzhang@ciac.ac.cn

2015-07-15 收稿, 2015-09-22 修回, 2015-09-24 接受, 2015-10-14 网络版发表

国家高技术研究发展计划(2006AA03Z548)资助

摘要 介绍了共轭二烯烃聚合用铁系催化剂的研究进展及所制备聚合物的性能. 铁元素是地壳中含量最为丰富的过渡金属, 因其经济性和环境友好性, 在催化领域得到了越来越多的关注. 在共轭二烯烃聚合领域, 已研制出多种高活性、高选择性的含氮和磷化合物为配体或催化剂组分的铁系催化剂. 基于催化剂组成, 可制备具有不同微观结构和规整性的丁二烯、异戊二烯和1,3-戊二烯等共轭二烯烃聚合物. 催化体系中活性中心的空间和电子效应是控制其活性和选择性的关键. 近年来开发的以亚磷酸酯为第三组分的铁系催化剂更是因其简单易得、高活性及高选择性, 具有实际应用价值. 所制备的无规和间同1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯具有优异的抗湿滑性、低生热、低滚动阻力和良好的力学性能, 可作为高性能轮胎用材料.

关键词 铁系催化剂, 共轭二烯烃, 合成橡胶, 配位聚合, 高性能轮胎

铁元素是地壳中含量最为丰富的过渡金属之一. 铁系催化剂因其环境友好性及经济性, 近年来得到广泛关注, 并已应用于偶联、环加成和C-H键转化等反应和烯烃聚合领域. 铁系催化剂用于共轭二烯烃聚合的研究可追溯至20世纪60年代, 早期的铁系催化剂为二元体系, 主要产物为二聚体、三聚体及少量的高聚物. Noguchi和Kamkava^[1]及其他研究者^[2~4]较为系统地研究了催化体系组成对丁二烯和异戊二烯的催化活性、产物结构及催化剂各组分间的作用机制. 这一阶段研究主要致力于制备齐聚物, 虽然发现通过添加某些给电子体可得到高分子量聚合物, 但未深入研究. Yamamoto等人^[5]合成了二联吡啶铁配合物, 可作为丁二烯的环二聚催化剂, 但不能得到高分子量聚合物. 图1为推测的反应机理, 为后来铁催化剂设计及聚合机理的研究起到了借鉴作用.

早期研究已发现添加一些含氮类化合物可显著提高铁系催化剂聚合共轭二烯烃的活性和选择性,

之后设计与合成适合的给电子体贯穿了铁系催化剂的发展过程. 基于铁系催化剂的组成和结构, 已合成出1,2-聚丁二烯、顺-1,4-聚丁二烯、反-1,4-聚丁二烯和3,4-聚异戊二烯, 其应用前景极为广阔. 尽管目前铁系共轭二烯烃类聚合物还未得到实际应用, 但已展现出作为高性能绿色轮胎材料的优异性能. 本文总结了共轭二烯烃配位聚合用铁系催化剂的研究进展及所制备聚合物的性能.

1 铁系催化剂共轭二烯烃聚合

1.1 含氮配体(给电子体)的铁系催化剂

20世纪70年代, Swift等人^[6]采用 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$ /氰基吡啶催化剂合成了顺-1,4和3,4等二元结构的聚异戊二烯, 但聚合需在低温(-23°C)下进行才具有较高活性, 聚合温度的升高导致聚合物收率显著降低, 推测是由于形成的活性中心在高温下易分解所致.

引用格式: 胡雁鸣, 于琦周, 姜连升, 等. 共轭二烯烃聚合用铁系催化剂及聚合物性能. 科学通报, 2016, 61: 3315–3325

Hu Y M, Yu Q Z, Jiang L S, et al. Iron-based catalysts for conjugated diene polymerization and the polymer properties (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3315–3325, doi: 10.1360/N972015-00804

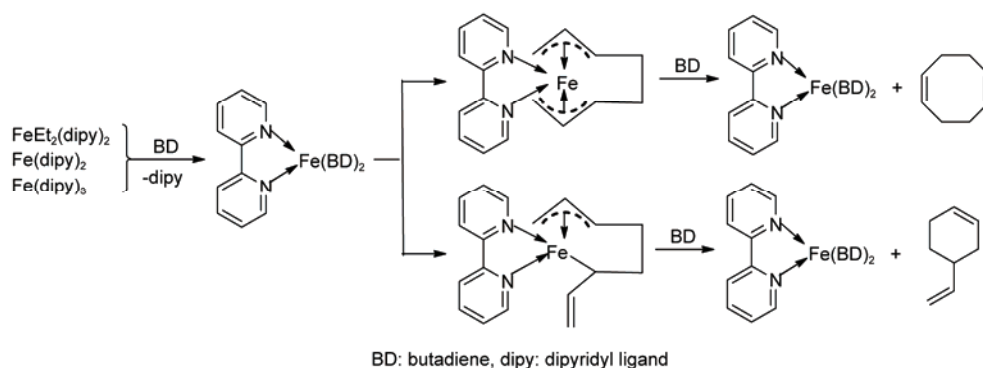


图1 铁催化丁二烯环二聚机理

Figure 1 The mechanism of butadiene cyclodimerization catalyzed by iron-based catalyst

他们认为催化体系中氨基吡啶化合物起到稳定低价态中心金属的作用,同时利于插入单体与中心金属间的配位和移位。

中国科学院长春应用化学研究所在20世纪80年代开展了铁系催化剂的研究。章哲彦课题组^[7~10]以 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ /含氮化合物催化剂进行丁二烯聚合,得到顺-1,4和1,2等二元结构的聚丁二烯。含氮化合物对聚合活性的影响如下:1,10-邻菲咯啉>联吡啶>乙二胺~四甲基乙二胺。聚合物中顺-1,4和1,2结构链节呈无规分布,但偏离Bernoulli分布,趋向于一级Markov分布。吴越课题组^[11]和钱保功课题组^[12]通过紫外和红外(IR)光谱研究了催化体系中铁化合物、烷基铝和含氮化合物的作用机制。结果表明,铁化合物在烷基铝的作用下发生烷基化反应,同时铁被还原成低价状态,并与1,10-邻菲咯啉或联吡啶等含氮化合物络合形成活性中间体。中心金属与配体间反馈 π 键的形成,使得配体与金属间形成的五元环与配体的芳环成为共轭体系,使活性中心稳定性增加,从而显著提高催化活性。沈琪等人^[13]通过电子自旋共振谱(ESR)研究发现,无论起始铁化合物中的铁离子是II价或III价,所形成活性中心铁均为II价,进一步证明烷基铝在体系中的还原作用。王凤江等人^[14]以ESR,核磁共振(NMR)及IR光谱研究了在丁二烯存在下 $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_3$ 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 反应生成的活性中心结构,证实了 π -烯丙基铁络合物的存在。刘国智和王凤江^[15]合成了烷基铁配合物1和2(图2),并以此作为模型化合物在少量烷基铝活化下进行丁二烯聚合,得到与 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ /含氮化合物三元体系具有相同结构的中乙烯基聚丁二烯,证明了含氮化合物在铁系催化剂活性中心形成过程中的作用机制。这些

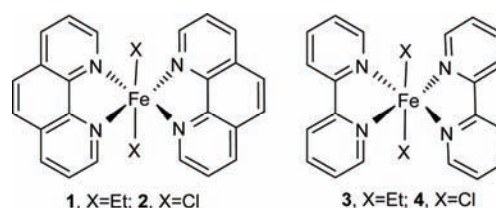


图2 铁配合物1~4的结构

Figure 2 The structures of iron complexes 1-4

结果为确定铁催化体系活性中心结构提供了重要依据,而且对过渡金属催化剂聚合共轭二烯烃的反应机理提供了有益的信息。

孙菁和王佛松^[16]将 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ /含氮化合物(1,10-邻菲咯啉、2,2'-联吡啶和对苯二胺等)催化体系用于异戊二烯聚合,首次合成出结晶型、高3,4-结构含量(70%)的聚异戊二烯,但聚合物中凝胶含量较高(2.1%~10%);聚合物的结晶熔融温度 T_m 为121℃,结晶温度 T_c 为65℃,透射电子显微镜下观察聚合物具有球晶状结构,结晶度和结晶尺寸随含氮给电子体的不同而异。Hsu和Halasa^[17]对此催化剂加以改进,通过在聚合体系中加入少量水与烷基铝反应形成有机铝氧烷,不仅提高了催化活性,而且使凝胶状况得以改善,得到3,4-结构含量为72%~80%的结晶型聚异戊二烯。

甲基铝氧烷(MAO或MMAO)可以与茂金属化合物组成高效烯烃均相聚合催化剂,用以催化合成性能优异的烯烃聚合物,因而备受世人关注。自2002年,Porri课题组^[18]开展了基于甲基铝氧烷铁系催化剂的研究。Ricci等人^[19]和Porri课题组^[18]以配合物2/MAO和3/MAO催化剂进行多种共轭二烯烃单体的聚合研究,合成了间同1,2-聚丁二烯和结晶型3,4-聚

异戊二烯,特别是聚合2,3-二甲基-1,3-丁二烯可得到结晶型顺-1,4聚合物,且聚合活性明显高于之前合成该类聚合物的 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 和 $\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化体系^[20,21]。Ricci等人^[19]研究了含氮配体L对 $\text{FeCl}_2\text{L}_n/\text{MAO}$ 体系催化行为的影响,发现当L为芳环结构的双齿含氮化合物时,催化体系才具有高活性;L为烷基胺时,催化剂活性和立构选择性明显变差,表明配体的刚性结构对于催化剂活性和立构选择性起着重要作用。Ricci等人^[22]以4/MAO催化体系聚合3-甲基-1,3-戊二烯,得到间同1,2-聚合物,具有极高的立构规整性,1,2反式结构含量达到99%,间同规整度超过95%,这可能是大位阻配体的存在使聚合过程中单体在活性中心配位时有利于形成 exo-exo 取向,从而得到间同结构聚合物(图3)。

20世纪末期, Brookhart课题组^[23]和Gibson课题组^[24]发现了一类新型二亚胺铁和钴系烯烃聚合高效催化剂,不仅可以制备高密度聚乙烯(HDPE),而且可以通过改变配体的空间位阻制备 α -烯烃,是烯烃催化剂领域的重大突破。鉴于该类后过渡金属催化剂在烯烃领域的优异催化性能,研究者将其应用于共轭二烯烃聚合领域,并已取得初步的进展。

2002年, Kerns等人^[25]以专利形式报道了共轭二烯烃聚合用铁系催化剂(亚胺吡啶铁配合物/MMAO),可高活性聚合丁二烯,产物为顺-1,4结构为主的聚合物。Nakayama等人^[26]合成了一系列铁配合物5~9(图4),这些配合物在MMAO活化下,对丁二烯和异戊二烯均聚合及共聚合的催化活性极高,聚合物收率接近100%;配合物6可高反-1,4选择性聚合丁二烯(96%),其他配合物所得聚丁二烯为顺-1,4、反-1,4和1,2结构含量不等的聚合物,异戊二烯聚合产物则以3,4-结构为主;以6和7合成的丁二烯/异戊二烯共聚

物中丁二烯结构单元以反-1,4为主(~70%),异戊二烯结构单元则以3,4-结构为主(40%~60%)。

2012年, Ritta课题组^[27]以亚胺吡啶铁配合物10和11/ $\text{AlR}_3/\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 催化剂聚合异戊二烯,催化剂具有高活性和高1,4-区域选择性,其立体选择性可通过配体结构加以调整;含烷基取代基的配合物10合成的聚异戊二烯以反-1,4结构为主,而苯基取代的配合物11所得聚合物则以顺-1,4结构为主(图5),结果表明中心金属电子云密度高有利于提高反-1,4选择性。这2种铁配合物用于聚合植物来源单体月桂烯和合金欢烯,具有较高的1,4-选择性,所制备的高分子量聚合物($M_w=(10\sim25)\times 10^4$)可作为一类新型弹性体材料。

本课题组^[28,29]设计合成了一系列1,4-选择性聚合丁二烯的铁配合物(图6)。其中2,6-双亚胺吡啶铁(III)配合物12聚合丁二烯具有高活性和高反-1,4选择性,聚合产物中反-1,4结构含量可达96.8%。推测是由于三齿配体的存在使得单体与中心金属以 $\text{trans-}\eta^2$ 方式配位,然后在链末端同式 η^3 -烯丙基的C¹位插入形成

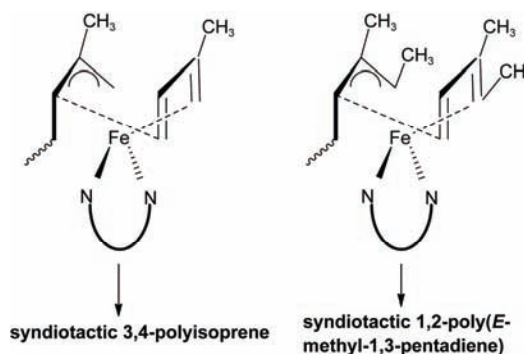


图3 推测的含氮大位阻配体存在下活性中心的结构

Figure 3 Possible active site structures in the presence of bulky nitrogen-containing ligand

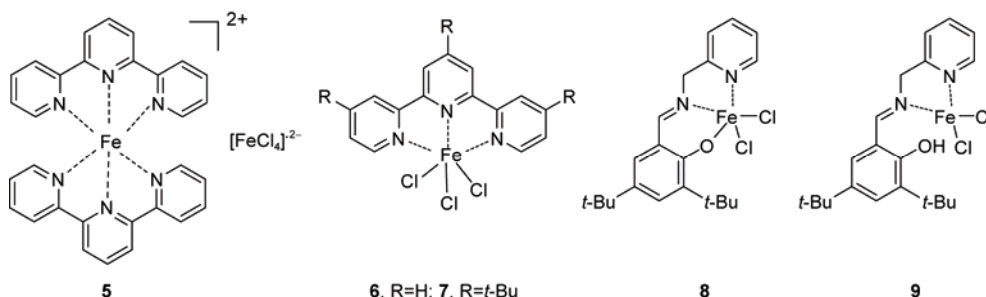


图4 铁配合物5~9的结构

Figure 4 The structures of iron complexes 5-9

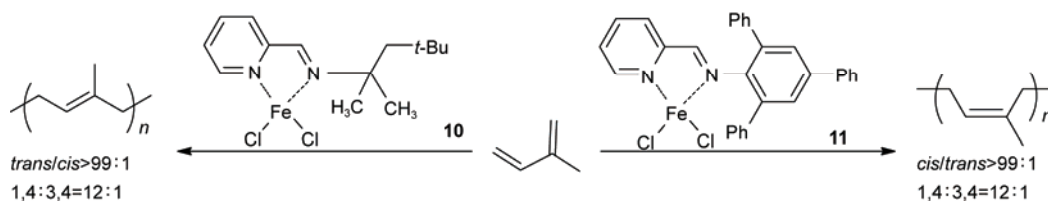


图5 铁配合物 10 和 11 催化异戊二烯聚合

Figure 5 Isoprene polymerization with iron complexes 10 and 11

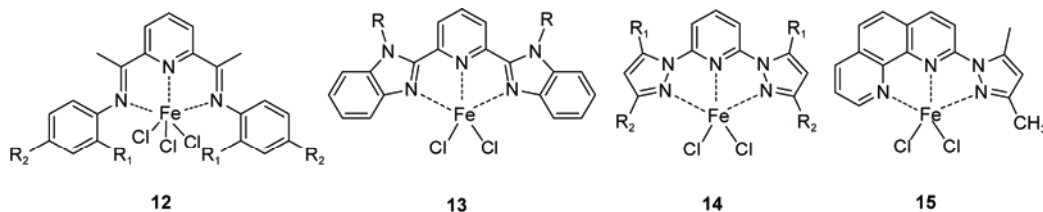


图6 铁配合物 12~15 的结构

Figure 6 The structures of iron complexes 12-15

反-1,4结构. 催化活性随邻位取代基 R_1 空间位阻的增加而降低, 同时反-1,4选择性下降; 对位取代基吸电子能力的增加则使催化活性下降, 反-1,4选择性也略有降低. 进一步合成了2,6-双苯并咪唑吡啶和2,6-双吡唑吡啶铁配合物(13,14)用以研究配体对丁二烯聚合的影响. 含有相同配体的铁(III)和铁(II)配合物表现出相同的聚合行为, 表明所形成的活性中心具有相同的价态, 但两种配合物表现出不同的选择性, 苯并咪唑类配合物所得聚合物以顺-1,4结构为主, 而吡唑吡啶配合物聚合产物以反-1,4为主. 虽然目前原因尚不清楚, 但推测可能是由于咪唑基团在MMAO作用下导致中心金属配位环境改变所致.

本课题组^[30]合成的2-吡唑基1,10-邻菲罗啉铁配合物15可在高聚合温度(60℃)下高活性、高反-1,4选择性聚合丁二烯, 特别是催化活性和立构选择性均随着聚合温度的升高而提高. 这不同于之前报道的含氮配体铁系催化剂的聚合行为, 即催化活性和立构选择性随聚合温度升高而降低. 其原因可能在于大位阻取代基和高聚合温度的协同效应, 前者起到稳定活性中心的作用, 并有利于单体与中心金属以 $trans-\eta^2$ 方式配位, 并有利于形成同式 η^3 -烯丙基活性中心, 后者则加速对式向同式 η^3 -烯丙基的异构化.

1.2 含磷酸酯类给电子体的铁系催化剂

2001年, Steven^[31,32]发表了以亚磷酸酯及其衍生物为第三组分铁系催化剂的专利. 该催化体系可在

较高温度(50℃)下, 通过改变催化剂的组成, 制备无规和间同1,2-聚丁二烯, 使铁系催化剂具有了工业化开发价值.

在此基础上, 本课题组^[33]对该催化体系进行了系统的研究. 研究表明, 以2-乙基己酸铁/ $Al(i-Bu)_3$ /二乙基亚磷酸酯(DEP)催化体系聚合丁二烯时, $Al(i-Bu)_3$ 用量的增加有利于合成间同1,2-聚丁二烯, 增加亚磷酸酯的用量则有利于制备无规1,2-聚丁二烯. 这可能是由于催化剂组成的改变导致活性中心金属配位环境的变化, 使单体与中心金属配位及插入链末端的立构选择性控制方式发生改变. 该体系催化丁二烯聚合的动力学研究结果表明, 聚合体系具有较快的引发速率和相对较慢的链增长速率^[34]. 在此基础上通过控制反应条件, 聚合反应速率对初始单体浓度成一级关系, 且所得聚合物分子量与单体转化率呈良好的线性关系, 表明聚合过程中未发生不可逆的链终止和链转移反应. 丁二烯分段均聚合及与异戊二烯的嵌段共聚研究进一步证明该体系具有准活性聚合的特征.

2004年, 本课题组^[35]以三苯基磷酸酯(TPP)为第三组分的铁催化体系合成了高间同规整度的1,2-聚丁二烯, 所得聚合物具有高1,2-结构含量(95%)、高间同立构规整性(95%)和高结晶度(68%); 并且聚合速率随温度的升高显著增加, 聚合产物的立构规整度提高. 这不同于亚磷酸酯为第三组分的催化体系, 其立构选择性不受催化剂组成的影响, 聚合产物均为

间同1,2-聚丁二烯. 进一步研究了磷酸酯结构对催化剂聚合行为的影响^[36], 图7为所用磷酸酯的结构. 研究表明, 催化剂的活性、区域和立体选择性随着磷酸酯中苯氧基团数目的增加而提高(图8), 可能是由于苯氧基团的存在使铁活性中心电子云得到较好的分散, 从而稳定了催化剂活性中心. 该催化剂在80℃下, 仍具有极高的聚合速率和活性, 同时保持了较高的1,2区域和立体选择性.

该类催化剂聚合丁二烯的优异催化性能, 可以进一步将其用于异戊二烯聚合^[37]. 由 $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 和DEP组成的催化剂具有高催化活性, 聚合产物为3,4(+1,2)结构含量为60%的聚异戊二烯. 亚磷酸酯中烷基影响聚合活性的顺序为: 乙基~甲基>正丁基>异辛基, 可能是烷基空间位阻的增加阻碍了异戊二烯在活性中心配位的缘故. 基于MMAO的铁催化体系进行异戊二烯聚合, 聚合产物与烷基铝体系类似,

所得聚异戊二烯以3,4(+1,2)结构为主, 并且其他反应因素, 如催化剂组成和溶剂种类等, 对聚合物微观结构也无影响, 表明其活性中心结构有较高的稳定性^[38]. 上述2种催化体系所得聚合物的分子量分布指数均接近于2.0, 且聚合物的凝胶渗透色谱(GPC)淋出曲线呈单峰分布, 表明这2种催化体系均具有单一活性中心的特点.

1.3 其他铁系催化剂

沈琪等人^[39]发现了一类不含给电子体的铁催化剂, 此类以卤化物(AlEt_2Cl 、烯丙基氯和苄基氯等)为第三组分的催化剂聚合丁二烯具有高活性, 所得聚丁二烯以顺-1,4结构为主(75%). 嵇显忠等人^[40]以共沉淀法合成了 FeCl_3 和 NdCl_3 的1,10-邻菲罗啉混合配合物, 在 $\text{AlH}(\text{i-Bu})_2$ 作用下进行丁二烯和异戊二烯聚合, 不仅混合催化剂的活性高于单一铁或稀土催化

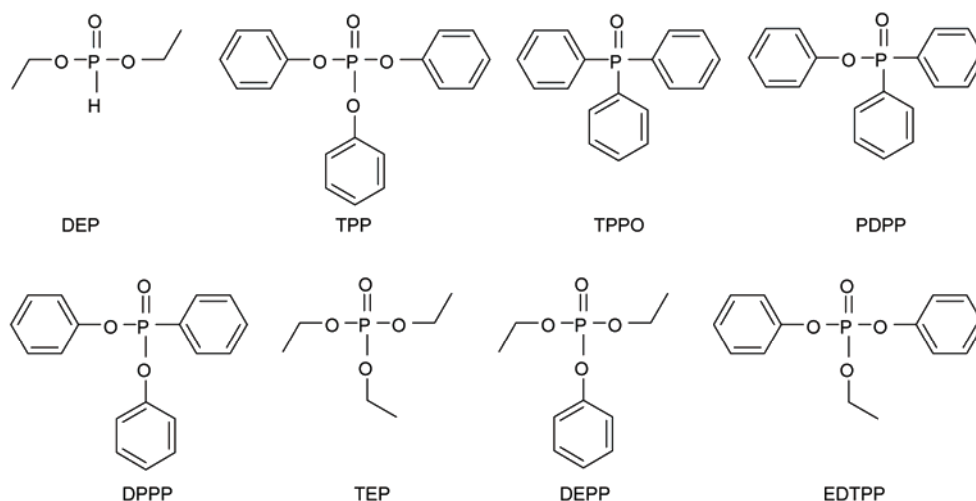


图7 磷酸酯的结构

Figure 7 The structures of phosphates

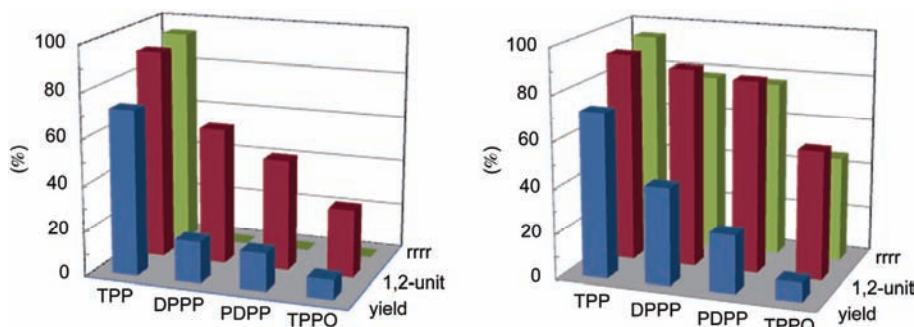


图8 (网络版彩色)磷酸酯结构对铁系催化剂活性和立构选择性的影响

Figure 8 (Color online) Effect of phosphate structure on the catalytic activity and stereoselectivity of iron-based catalyst

剂,而且聚合产物的微观结构还可在较大范围内变化(聚丁二烯:顺-1,4: 40%~98%, 1,2: 1%~49%; 聚异戊二烯:顺-1,4: 22%~94%, 3,4: 6%~78%).通过催化剂组成对聚合产物结构的研究,证明体系中存在Nd和Fe 2种活性中心,并分别按各自聚合机理进行反应.这为合成多相聚合物和提高催化剂活性开辟了新途径.

Yu等人^[41]合成了苯乙烯/丙烯酸共聚物(SAAC)负载的铁邻菲啉配合物,研究了反应因素、聚合物载体结构和组成对催化活性及聚合产物结构的影响.研究表明,高聚合物负载化二元体系的催化效率可达200 kgPB/(gFe h),三元体系催化效率也达100 kgPB/(gFe h),与非负载体系相比,催化效率提高近200倍,聚合产物具有相同的等二元结构,但存在聚合物分子量大的问题($[\eta]$ ~30 dL/g).尽管如此,此研究在铁系催化剂的发展及实用前景等方面具有一定的意义,制备载体催化剂是提高配位催化剂活性的一个有效手段.

2 铁系共轭二烯烃聚合物的性能

高分子材料的链结构和聚集态结构对其性能有重要的影响.无规1,2-聚丁二烯是根据聚合物微观结构与性能关系,基于分子设计技术制备的新型通用胶种,基于其侧链乙烯基含量的不同可分为中乙烯基(MVBR, 1,2含量35%~65%)和高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR, 1,2含量>70%).MVBR具有良好的牵引性能、拉伸强度、抗撕裂性和类似于丁苯橡胶的抗湿滑性,又具有较低的滚动阻力,已成为美国生产节能轮胎的首选胶种.HVBR在综合性能方面有更好的平衡,其内生热随1,2-结构含量的增加而降低,在湿路面的

抗湿滑性能显著提高,可在减小滚动损失的同时兼顾湿牵引性能.日本UBE公司生产的NipolBR1240及改性NipolBR1245 HVBR,被指定用于低滚动阻力、高抗湿滑性轮胎的胶面胶.

对比分子量(特性黏数 $[\eta]$)相近的铁系1,2-聚丁二烯(FeVBR)与日本JSR公司溶聚丁苯橡胶(SL5525)和充油溶聚丁苯橡胶(VSL)的性能(表1)^[42].FeVBR硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度及生热均优于2种溶聚丁苯橡胶,其抗湿滑性能与VSL相近,优于SL5525K.FVBR在60℃的损耗因子明显低于溶聚丁苯橡胶,预示其具有较低的滚动阻力.鉴于轮胎胎面胶为多种胶种的共混物,本课题组^[43]将不同分子量的FeVBR与天然橡胶(NR)进行共混,样品1~3的 $[\eta]$ 分别为6.85, 3.71和2.86 dL/g,并将其与溶聚丁苯橡胶(SSBR)/NR共混硫化胶的性能进行了对比.FeVBR与NR共混胶进行动态力学性能测试时,只存在单一阻尼峰,表明二者有良好的相容性,相与相间结合力较强,形成均相结构.FeVBR/NR与SSBR/NR相似,不仅具有良好的拉伸和撕裂性能,而且具有高抗湿滑性,其生热和滚动阻力均低于后者.

合成橡胶耐老化性能是作为制品使用的一个重要因素.与镍系顺丁橡胶相比,FeVBR具有相对较高的耐热分解和耐老化性能,其吸氧放热峰只有顺丁橡胶的16%^[44].老化后的FeVBR及FeVBR/NR硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和邵尔A硬度的变化均低于SSBR和SSBR/NR硫化胶,表明FeVBR具有更好的热空气老化性能.这是由于乙烯基聚丁二烯分子主链为饱和结构,而不饱和双键位于侧基,表现出优于顺丁橡胶、SBR和NR的热老化性能.

间同1,2-聚丁二烯的性质和用途与其结晶度有

表1 FeVBR与SSBR及NR并用硫化胶的性能对比

Table 1 Comparison of the properties of FeVBR, SSBR, and FeVBR/NR vulcanizates

样品	300%定伸应力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	撕裂强度 (kN/m)	阿克隆磨耗 (cm ³ /1.61 km)	生热 (℃)	湿滑指数 ^{a)} (%)	干滑指数 ^{a)} (%)
FeVBR	10.8	19.6	462	38.5	0.35	28	146.6	154.3
SL5525K	8.8	18.3	466	39.2	0.34	76	115.5	136.2
VSL	8.7	17.5	555	35.8	0.36	46	146.6	188.0
1/NR	12.5	18.9	403	40.2	0.25	24	178.2	166.3
2/NR	13.1	19.2	413	42.2	0.24	24	182.8	171.6
3/NR	12.2	19.9	453	43.1	0.21	15	169.0	158.4
SSBR/NR	11.3	19.8	470	54.9	0.21	28	178.2	158.4

a) 镍系顺丁橡胶值为100%

关, 结晶度为15%~35%时为热塑性弹性体, 结晶度大于35%则呈现热固性模塑料的性质. 日本JSR公司开发了RB系列结晶度在25%左右的间同1,2-聚丁二烯, 用其制造的薄膜具有透明、透气、高抗染色性、耐磨和易光降解等优点. 高熔点、高结晶度的间同1,2-聚丁二烯短纤维作为轮胎用橡胶补强材料一直为人们所关注. 日本UBE公司研究了间同1,2-聚丁二烯短纤维与橡胶复合对轮胎性能的影响, 结果发现间同1,2-聚丁二烯不需预处理, 能很好地与橡胶牢固黏着, 赋予橡胶制品高弹性模量、高强度及保持成型尺寸稳定性等特点, 从而轮胎具有耐磨耗、低升热和高速耐久性. Bridgestone公司发现间同1,2-聚丁二烯短纤维作为制造轮胎的组分, 可提高干、湿路面抗滑性, 特别是冰路面抗滑性, 这对于制造全天候轮胎十分重要.

张林等人^[45]制备了熔点较低的铁系间同1,2-聚丁二烯(126℃), 1,2-结构含量约为90%, 并初步研究了其性能(表2). 与JSR公司产品RB820和RB830相比, 铁系间同1,2-聚丁二烯(*s*-PB)虽然断裂伸长率低于后者, 但300%定伸应力和拉伸强度均高于JSR产品. *s*-PB/顺丁橡胶(BR9000)共混物的结晶度和熔点均较

s-PB降低, 表现为热塑性弹性体性质, 力学性能亦有所下降, 但在低BR9000含量时, 共混物力学性能仍优于RB820和RB830.

3,4-聚异戊二烯(3,4-IR)由于主链中双键含量低及侧基的存在使聚合物主链活动性减小, 分子间相互作用增加. 随3,4-(或1,2)结构含量的增加, 聚合物的回弹性减小, 耐油性、耐水性及电性能提高, 在透气性和透水性方面接近丁基橡胶. Hüls公司和Goodyear公司发现将3,4-IR用作胎面胶时, 不仅可以提高轮胎的抗湿滑性能, 而且使轮胎保持了较好的低滚动阻力和耐磨耗性能. 此外, 文献[46]报道在异戊橡胶、顺丁橡胶和丁苯胶中加入5~25份的3,4-IR可降低滚动阻力9%, 提高抗湿滑性8%.

铁系3,4-IR与SBR或NR共混较的力学和黏弹性能研究表明, SBR/3,4-IR和NR/3,4-IR共混胶与SBR或NR相比, 其拉伸强度和扯断伸长率有所下降, 回弹性明显降低, 但硬度基本不变^[47]. 根据0和60℃下的损耗因子 $\tan\delta$ 可知(图9), 3,4-IR可明显提高SBR或NR硫化胶的抗湿滑性能, 并保持与SBR或NR相似的低滚动阻力.

表2 *s*-BR及其与顺丁橡胶共混物的性能

Table 2 The properties of *s*-BR and *s*-BR/high-*cis* BR blends

样品	RB820	RB830	<i>s</i> -BR	<i>s</i> -BR/BR1	<i>s</i> -BR/BR2	<i>s</i> -BR/BR3
BR9000含量(%, 重量百分比)	—	—	—	0.3	5.0	20.0
邵尔A硬度	82	86	93	93	83	63
300%定伸应力(MPa)	6	9	16	20	9	4
拉伸强度(MPa)	10	14	22	25	15	6
断裂伸长率(%)	801	661	410	400	480	380

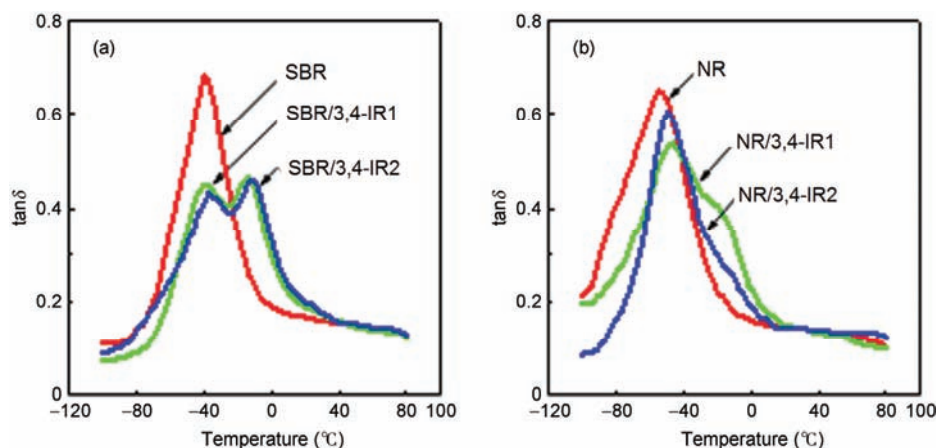


图9 (网络版彩色)3,4-IR及其与SBR(a)和NR(b)共混物黏弹性随温度变化

Figure 9 (Color online) Variation of viscoelasticity of 3,4-IR and its SBR (a) and NR (b) blends with temperature

3 总结与展望

本文综述了共轭二烯烃聚合用铁系催化剂的研究进展及铁系1,2-聚丁二烯和3,4-聚异戊二烯的性能. 经过近半个世纪的发展, 人们对铁系催化剂活性中心结构和聚合机理等已取得了一些初步研究成果. 通过改变铁系催化剂的配体结构、催化剂组成和反应条件等因素, 已经合成出具有不同链结构和立构规整性的共轭二烯烃聚合物. 铁系无规和间同1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯的性能已展现出作为高性能轮胎材料的应用前景. 由此可见, 铁系催化剂既具有理

论研究意义又有工业化开发前景, 但这一领域仍存在很大的发展空间. 设计与合成适合的配体, 从而获得高活性、高立构选择性的铁催化体系始终是这一领域的研究重点. 基于铁系催化剂准活性聚合及其对极性基团具有较强耐受性的特点, 设计合成具有特定化学结构、含极性基团的共轭二烯烃类共聚物, 从而改善纳米增强材料在橡胶基体中的分散性, 对于高性能绿色轮胎的制造十分有益. 铁系催化剂组成及聚合工艺条件与镍系顺丁橡胶的生产相近, 有望利用现有工业化装置进行生产, 这需要解决实际生产中的工程技术问题, 以期实现产业化.

参考文献

- 1 Noguchi H, Kamkava S. New catalyst system for the polymerization of conjugated dienes. *J Poly Sci Poly Lett*, 1964, 2: 593–596
- 2 Tamai K, Saito T, Uchida Y, et al. Transition metal complex catalysts for the oligomerization of butadiene. II. The reaction of catalyst components. *Bull Chem Soc Jpn*, 1964, 38: 1575–1580
- 3 Hidai M, Uchida Y, Miscono A. The oligomerization of butadiene with an iron complex catalyst. II. The effects of additives. *Bull Chem Soc Jpn*, 1966, 39: 1357–1364
- 4 Iwamoto M. Reaction of butadiene in the presence of a three-component catalyst consisting of iron(III)acetylacetonate, a phosphorous compound, and bis(diethylaluminum)sulfate. *Bull Chem Soc Jpn*, 1968, 41: 2188–2189
- 5 Yamamoto A, Morifuji K, Ikeda S, et al. Diethylbis(dipyridyl)iron. A butadiene cyclodimerization catalyst. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 1878–1883
- 6 Swift H E, Bozik J E, Wu C Y. Special catalysis with iron coordination complexes. *J Catal*, 1970, 17: 331–340
- 7 Zhang Z Y, Liu Y D, Hu G, et al. A novel highly active catalytic system for the polymerization of conjugated diolefins (in Chinese). *Chin J Catal*, 1980, 1: 221–224 [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. 催化学报, 1980, 1: 221–224]
- 8 Zhang Z Y, Zhang H J, Ma H M, et al. A novel iron catalyst for the polymerization of butadiene. *J Mol Catal*, 1982, 17: 65–76
- 9 Zhang Z Y, Chen Q R, Zhang H J, et al. Medium vinyl polybutadiene rubber-synthesis of iron-based rubber (in Chinese). *China Synth Rubber Ind*, 1982, 5: 378–380 [章哲彦, 陈启儒, 张洪杰, 等. 中乙烯基聚丁二烯橡胶-铁胶的合成. 合成橡胶工业, 1982, 5: 378–380]
- 10 Zhang Z Y, Zhou Z N, Ma H M. ^{13}C -NMR study on the equibary polybutadiene (cis-1,4-1,2) polymerized with iron catalyst (in Chinese). *Poly Commun*, 1982, (3): 195–201 [章哲彦, 周子南, 马惠敏. ^{13}C NMR 研究铁系聚丁二烯(顺 1,4-1,2)的链结构. 高分子通讯, 1982, (3): 195–201]
- 11 Zhang Z Y, Qu S H, Wu Y. Spectrum study on the butadiene polymerization iron-based catalyst (in Chinese). *Sci Chin Ser B*, 1985, 15: 785–790 [章哲彦, 曲淑华, 吴越. 铁系丁二烯聚合催化剂的光谱研究. 中国科学 B 辑, 1985, 15: 785–790]
- 12 Wang F J, Liu G Z, Qian B G. Studies on the polymerization of butadiene in the presence of iron catalyst VI. Effects of nitrogen-containing ligands on the polymerization and the microstructure of polymer (in Chinese). *Chin J Appl Chem*, 1988, 5: 15–20 [王凤江, 刘国智, 钱保功. 铁体系催化丁二烯聚合的研究 VI. 催化剂中含氮配位体的作用机理. 应用化学, 1988, 5: 15–20]
- 13 Shen Q, Guo X G, Zhan R Y, et al. ESR studies on catalyst systems iron compounds- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -halides (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 1987, 45: 1204–1206 [沈琪, 郭小光, 詹瑞云, 等. 铁化合物- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -卤化物系催化剂的 ESR 研究. 化学学报, 1987, 45: 1204–1206]
- 14 Wang F J, Zhan R Y, Liu G Z, et al. Studies on the polymerization of butadiene in the presence of iron catalyst V. ESR, NMR and IR approach to the mechanism of polymerization (in Chinese). *Chin J Appl Chem*, 1987, 4: 1–5 [王凤江, 詹瑞云, 刘国智, 等. 铁体系催化丁二烯聚合的研究 V. ESR, NMR 和 IR 研究聚合机理. 应用化学, 1987, 4: 1–5]
- 15 Liu G Z, Wang F J. Studies on the polymerization of butadiene in the presence of iron catalyst—Alkyl iron complexes polymerized butadiene (in Chinese). *Poly Commun*, 1984, (2): 149–152 [刘国智, 王凤江. 铁体系催化丁二烯聚合的研究——烷基铁络合物聚合丁二烯. 高分子通讯, 1984, (2): 149–152]
- 16 Sun Q, Wang F S. Synthesis of crystalline 3,4-polyisoprene with Fe-based catalyst system (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 1988, (2):

- 145–147 [孙菁, 王佛松. 结晶 3,4-聚异戊二烯的合成. 高分子学报, 1988, (2): 145–147]
- 17 Hsu W L, Halasa A F. Preparation and characterization of crystalline 3,4-polyisoprene. *Rubber Chem Technol*, 1994, 67: 865–870
 - 18 Bazzini C, Giarrusso A, Porri L. Diethylbis(2,2'-bipyridine)iron/MAO. A very active and stereospecific catalyst for 1,3-diene polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 922–927
 - 19 Ricci G, Morganti D, Sommazzi A, et al. Polymerization of 1,3-dienes with iron complexes based catalysts. Influence of the ligand on catalyst activity and stereospecificity. *J Mol Catal A Chem*, 2003, 204: 287–293
 - 20 Ricci G, Italia S, Giarrusso A, et al. Polymerization of 1,3-dienes with the soluble catalyst system methylaluminoxanes-[CpTiCl₃]. Influence of monomer structure on polymerization stereospecificity. *J Organomet Chem*, 1993, 451: 67–72
 - 21 Ricci G, Sommazzi A, Masi F, et al. Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 661–676
 - 22 Ricci G, Bertini F, Boccia A C, et al. Synthesis and characterization of syndiotactic 1,2-poly(3-methyl-1,3-pentadiene). *Macromolecules*, 2007, 40: 7238–7243
 - 23 Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169–1204
 - 24 Britovsek G J P, Bruce M, Gibson V C, et al. Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands: Synthesis, structures, and polymerization studies. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8728–8740
 - 25 Kerns M L, Bowen D E, Rodewald S. Transition metal catalysts for diene polymerization. US Patent, US6479601, 2002-11-12
 - 26 Nakayama Y, Baba Y, Yasuda H, et al. Stereospecific polymerizations of conjugated dienes by single site iron complexes having chelating *N,N,N*-donor ligands. *Macromolecules*, 2003, 36: 7953–7958
 - 27 Raynaud J, Wu J Y, Ritta T. Iron-catalyzed polymerization of isoprene and other 1,3-dienes. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1–5
 - 28 Gong D, Jia X, Wang B, et al. Highly *trans*-1,4 selective polymerization of 1,3-butadiene initiated by iron(III) bis(imino)pyridyl complexes. *Inorg Chim Acta*, 2011, 373: 47–53
 - 29 Gong D, Jia X, Wang B, et al. Synthesis, characterization, and butadiene polymerization of iron(III), iron(II) and cobalt(II) chlorides bearing 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridyl or 2,6-bis(pyrazol)pyridine ligand. *J Organomet Chem*, 2012, 702: 10–18
 - 30 Wang B, Bi J, Zhang C, et al. Highly active and *trans*-1,4 specific polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by 2-pyrazolyl substituted 1,10-phenanthroline ligated iron (II) complexes. *Polymer*, 2013, 54: 5174–5181
 - 31 Steven L. Process for producing syndiotactic 1,2-polybutadiene and iron-based catalyst compositions for use therein. US Patent, US6180734, 2001-03-06
 - 32 Steven L. Iron-based catalyst for producing high-vinyl polybutadiene. US Patent, US6576725, 2003-06-10
 - 33 Lu J, Hu Y, Zhang X, et al. Fe(2-EHA)₃/Al(*i*-Bu)₃/hydrogen phosphite catalyst for preparing syndiotactic 1,2-polybutadiene. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 4265–4269
 - 34 Gong D, Dong W, Hu Y, et al. Living polymerization of 1,3-butadiene by a Ziegler-Natta type catalyst composed of iron(III) 2-ethylhexanoate, triisobutylaluminum and diethyl phosphate. *Polymer*, 2009, 50: 2826–2829
 - 35 Hu Y M, Dong W M, Jiang L S, et al. Investigation on synthesis of high vinyl polybutadiene with iron-based catalysts I. Effect of triphenyl phosphate (in Chinese). *Chin J Catal*, 2004, 25: 664–668 [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. 催化学报, 2004, 25: 664–668]
 - 36 Gong D, Dong W, Hu Y, et al. Syndiotactically enriched 1,2-selective polymerization of 1,3-butadiene initiated by iron catalysts based on a new class of donors. *Polymer*, 2009, 50: 5980–5986
 - 37 Hu Y M, Dong W M, Jiang L S, et al. Polymerization of isoprene using an iron-based catalyst with diethyl phosphate as third component (in Chinese). *Chin Synth Rubber Ind*, 2004, 27: 344–347 [胡雁鸣, 董为民, 姜连升, 等. 以亚磷酸二乙酯为第三组分的铁系催化体系催化异戊二烯聚合. 合成橡胶工业, 2004, 27: 344–347]
 - 38 Hu Y M, Dong W M, Jiang L S, et al. Modified methylaluminoxaneactivated iron-based catalyst for isoprene polymerization (in Chinese). *Polym Mater Sci Eng*, 2005, 21: 106–109 [胡雁鸣, 董为民, 姜连升, 等. 改性甲基铝氧烷活化的铁系催化剂聚合异戊二烯. 高分子材料科学与工程, 2005, 21: 106–109]
 - 39 Shen Q, Guo X G, Xu Y L, et al. A highly active novel iron-based catalyst for butadiene polymerization—Fe(naph)₂-Al(*i*-Bu)₃-halides (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 1987, 32: 841–842 [沈琪, 郭小光, 许有龙, 等. 对丁二烯聚合有高活性的新型铁催化剂——Fe(naph)₃-Al(*i*-Bu)₃-卤化物. 科学通报, 1987, 32: 841–842]
 - 40 Ji X Z, Pang S F, Sun T, et al. Polymerization of conjugated dienes with mixed catalyst of rare-earth and other transition metals III. Study on two type active centers and their polymerization mechanism (in Chinese). *Chin J Catal*, 1989, 10: 409–415 [嵇显忠, 逢东芬, 孙涛, 等. 稀土-其它过渡金属混合催化剂用于共轭双烯烃的聚合. III. 关于两种活性中心及其聚合机理的探讨. 催化学报, 1989, 10: 409–415]
 - 41 Yu G, Li Y, Yang Z, et al. Characterization of Fe complexes supported on polymer and their catalytic activity in BD polymerization. *Chin J Polym Sci*, 1990, 8: 247–252

- 42 Zhang X H, Li B L, Dong W M, et al. The properties of vinyl-polybutadiene by iron-based catalyst and SSBR made in JSR (in Chinese). Special Purpose Rubber Prod, 2008, 29: 1–3 [张新惠, 李柏林, 董为民, 等. 铁系乙烯基聚丁二烯与日本溶聚丁苯橡胶的性能. 特种橡胶制品, 2008, 29: 1–3]
- 43 Zhang X H, Li B L, Zhang X Q, et al. Properties of blends of vinyl polybutadiene by iron catalyst with natural rubber (in Chinese). China Synth Rubber Ind, 2007, 30: 50–52 [张新惠, 李柏林, 张学全, 等. 铁系乙烯基聚丁二烯橡胶/天然橡胶共混物的性能. 合成橡胶工业, 2007, 30: 50–52]
- 44 Zhang X H, Liu Y D, Zhan M. Study of the thermal aging properties of 1,2-polybutadiene rubber vulcanizates (in Chinese). China Synth Rubber Ind, 1984, 7: 295–298 [张新惠, 刘亚东, 战敏. 1,2-聚丁二烯硫化胶热老化性能的研究. 合成橡胶工业, 1984, 7: 295–298]
- 45 Zhang L, Hua L S, Song Y P, et al. Performance evaluation and modification of 1,2-polybutadiene with iron catalyst (in Chinese). Chin Elastomerics, 2009, 19: 11–14 [张林, 华伦松, 宋玉萍, 等. 间同 1,2-聚丁二烯性能评价及改性研究. 弹性体, 2009, 19: 11–14]
- 46 Standstrom P H, Massie J D, Verthe J J A, et al. Rubber blend and tire with tread thereof. US Patent 5087668, 1992-02-11
- 47 Ge J N, Li B L, Dong W M, et al. The properties of iron based 3,4-polyisoprene (in Chinese). China Elastomerics, 2009, 17: 45–47 [葛建宁, 李柏林, 董为民, 等. 铁系 3,4-聚异戊二烯橡胶的性能. 弹性体, 2009, 17: 45–47]

Iron-based catalysts for conjugated diene polymerization and the polymer properties

HU YanMing, YU QiZhou, JIANG LianShen & ZHANG XueQuan

Key Laboratory of Synthetic Rubber, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

This review concerns the progress in the design and synthesis of iron-based catalysts for the polymerization of conjugated dienes and the properties of the produced polymers. The development of new transition metal-based catalysts for conjugated diene polymerization is a long-standing research subject since the diene polymers are the most important elastomers widely used in our modern life. As the most abundant transition metal in the earth's crust, iron is an ideal candidate for application of catalysis from the viewpoint of economic and environmental benefits. While iron-based catalysts were known to polymerize conjugated dienes even in the late 1950s, they have not been extensively studied due to the low activity and poor selectivity. The recent discovery that late-transition metal catalysts are effective for ethylene polymerization and oligomerization rejuvenated the academic and industrial interests. Many efforts have also been made in the field of conjugated diene polymerization with iron-based catalysts, and it was found that addition of appropriate electron donors could improve the catalytic performance. As a result, a variety of iron-based catalysts with nitrogen- and phosphine-containing compounds as a ligand or a catalyst component were developed, and these catalysts exhibited high activity and selectivity in the polymerization of conjugated dienes. Polymers with versatile microstructures and tacticity have been synthesized from 1,3-butadiene, isoprene, and 1,3-pentadiene.

A key feature lies in the electronic and steric influences of the environment of the active center, which had a significant influence on the activity and selectivity of the catalysts. For instance, $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{nitrogen-containing compound}$ (1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridine) are effective catalysts for 1,3-butadiene polymerization and give equivalent *cis*-1,4 and 1,2 polybutadiene. The catalysts with dialkylphosphite or phosphate as a donor exhibit high activity and afford syndiotactic- and atactic-1,2 polybutadienes depending the catalyst formulation. Moreover, living polymerization of 1,3-butadiene with iron(III) ethylhexanoate/ $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{diethyl phosphite}$ is achieved. In the cases of other conjugated diene polymerizations, these systems are also highly active for isoprene, 1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, and 3-methyl-1,3-pentadiene polymerizations, affording polyisoprene and poly(1,3-pentadiene) having predominant 3,4- or 1,2-contents and highly stereoregular polymers such as crystalline 3,4-syndiotactic polyisoprene, *cis*-1,4 poly(2,3-dimethyl-1,3-butadiene), and syndiotactic 1,2-poly(3-methyl-1,3-pentadiene). Some of them could not be prepared with other transition metal-based catalytic systems. The formation of stereoregular polymers indicates that the ligand structure plays an important role in determining the selectivity of iron-based catalyst. Although these catalysts have provided some valuable information of iron catalysts, the systematic studies of the structure/performance relationship are needed to develop new catalysts with desired performances. Nevertheless, taking the advantage of the commercial availability of recently developed iron-based catalysts, high catalytic activity, and high selectivity, they are promising as practically useful catalysts. Moreover, the produced polymers, atactic 1,2-polybutadiene, syndiotactic 1,2-polybutadiene, and 3,4-polyisoprene exhibited excellent wet-skid resistance, low heat build-up and rolling resistance as well as good mechanical properties, suggesting these polymers are attractive materials for high performance tires.

iron-based catalyst, conjugated diene, synthetic rubber, coordination polymerization, high performance tire

doi: 10.1360/N972015-00804