

稀土络合催化合成橡胶

陈文启*, 王佛松*

中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

* 通讯作者, E-mail: wqchen@ciac.jl.cn; fswang@peoplemail.com.cn

收稿日期: 2009-06-02; 接受日期: 2009-06-17

摘要 中国是稀土资源最丰富的国家, 60 年代起为充分利用我国的稀土资源, 中国科学院长春应用化学研究所开展了稀土催化剂催化双烯烃聚合的研究, 我国在世界上是最早开展这项研究的国家之一. 自 1964 年, 我们先后发表了稀土化合物在定向聚合中的催化活性的论文. 从 1971 年开始我国率先进行稀土顺丁橡胶和异戊橡胶产业化开发工作. 至今已发表了大量论文和多部专著. 本文综述了关于稀土络合催化合成橡胶历年来的研究成果.

关键词

合成橡胶
稀土金属
镧系化合物
络合催化剂
定向聚合
镧系催化剂
丁二烯
异戊二烯

1 引言

稀土元素我国储量丰富, 约占世界总储量的 80%. 中国是用稀土元素作为络合催化剂合成橡胶最早的国家^[1]. 自 60 年代开始中国科学院长春应用化学研究所就开展了稀土络合催化丁二烯的聚合研究, 1964 年沈之荃等^[2,3]首次发表了相关论文. 接着王佛松等将稀土络合催化剂引入到合成异戊橡胶领域, 催化异戊二烯顺 1,4 定向聚合^[4]. 从 1970 年的研究起中国科学院长春应用化学研究所大规模地开展了应用稀土催化剂聚合丁二烯、异戊二烯和戊二烯及其共聚合的研究, 发表了大量的论文.

稀土催化剂催化双烯烃定向聚合的特点是: 催化聚合活性高(稀土/丁二烯或异戊二烯摩尔比=0.3 × 10⁻⁴, 转化率达 80% 以上)和顺 1,4-含量(95% 以上)^[2]. 尤其是丁二烯和异戊二烯共聚合物的顺 1,4-含量都很高(丁二烯和异戊二烯链节单元均为 95% 以上). 这一点是和含 d 电子的过渡金属元素(钛、钴、镍)有很大的不同. 因此, 含有 4f 电子的稀土元素大大地扩展了在

双烯烃定向聚合中的应用. 不仅有理论意义, 同时具有实用价值, 可用作工业化生产顺丁橡胶和异戊橡胶的络合催化剂. 实际上, 稀土顺丁充油胶在我国已有工业化生产^[5]. 稀土异戊橡胶在 70 年代已完成中试试验, 由于单体来源问题, 未能产业化, 现在单体来源问题正在解决, 产业化实现在望. 本文综述了从 60 年代至今我国稀土络合催化合成橡胶的研究成果及其产业化实践, 作为庆祝中华人民共和国成立 60 周年献礼!

本项目曾获得 1982 年度稀土催化剂定向聚合国家自然科学二等奖; 1988 年度稀土顺丁充油橡胶国家发明三等奖; 1982 年度稀土络合催化聚合的顺丁生胶的表征国家自然科学三等奖.

2 稀土络合催化剂

2.1 催化剂的类型

2.1.1 氯化稀土

典型 Ziegler-Natta 催化剂是 TiCl₄-AlR₃ 或 TiCl₃-

AlR_2Cl , 并用于双单烯烃的聚合显示出高的聚合活性, 然而用氯化稀土与三烷基铝组合催化丁二烯聚合活性不高^[2]. 杨继华等将氯化稀土与乙醇和异丙醇配位生成 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ 氯化稀土醇合物, 则聚合活性有显著提高(见表 1)^[6].

表 1 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH} \cdot \text{Et}_3\text{Al}$ 催化丁二烯聚合活性^{a)}

催化剂	转化率 (%)	聚丁二烯的微观结构(%)		
		顺 1,4-单元	反 1,4-单元	1,2-单元
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Et}_3\text{Al}$	89	97.8	0.1	2.2
$\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH} \cdot \text{Et}_3\text{Al}$	92	96.7	2.7	0.6

a) 聚合条件: $\text{Nd}/\text{单体} = 2 \times 10^{-6}$ 摩尔/g; $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Nd}$ (摩尔比)=20; [丁二烯]=10 g/100 mL; 50℃; 5 h

采用 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$ (2-乙基己醇)/ Et_3Al 为催化剂^[7], 催化异戊二烯聚合得到高顺 1,4 聚异戊二烯(96%), 该体系同样是高活性的. Al/Nd (摩尔比<20), 分子量分布窄(2.0).

与 $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ 体系相比较, $\text{LnCl}_3\text{-AlR}_3$ 体系中 LnCl_3 的 Ln-Cl 是离子键性质的, TiCl_4 中 Ti-Cl 是共价键性质的, 而 Ln-Cl 键比 TiCl_4 键难于与 AlR_3 反应发生烷基化. 但 $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ 中由于烷氧基的给电子性, 减弱了 Ln-Cl 键离子性, 有利于烷基化作用, 导致活性的提高.

用 INDO 方法计算了氯化铈异丙醇配合物的电子结构^[8], 结果表明, 醇配位后, Nd-Cl 键能降低, Nd-Cl 键削弱, 活化了 Nd-Cl 键, 有利于烷基化的进行.

在氯化稀土醇合物催化体系中, 不同烷基铝对催化聚合活性的影响如下: $\text{AlEt}_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{HAl}(i\text{-Bu})_2 \gg \text{AlMe}_3$, 而 AlR_2Cl 无活性.

此外, 氯化稀土四氢呋喃(THF)配合物($\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{THF}$)^[9] 或 $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{THF}$ ^[10] 与 AlR_3 组合对双烯聚合同样具有高聚合活性. LnCl_3 与 3P_{350} 反应可形成液态配合物与 AlR_3 组合同样具有高活性^[11].



2.1.2 羧酸稀土盐

羧酸稀土盐: 是指羧酸, 如环烷酸^[4]、2-乙基己

酸^[11]、新癸酸^[12]、三氟乙酸^[11]等的水溶液与氯化稀土在烷烃中加氨水反应制备(环烷酸稀土), 或将羧酸与碱反应生成羧酸钠或钾盐与氯化稀土反应制备^[13], 或稀土氧化物直接与羧酸在烷烃中反应制备(新癸酸稀土).

环烷酸稀土盐通常与三异丁基铝(或氢化二异丁基铝)和一氯二异丁基铝组成非均相催化体系催化双烯烃聚合^[14]. 环烷酸稀土盐油溶性好, 是聚合的主催化剂, 烷基铝是烷基化试剂并能稳定活性中心, 氯化烷基铝对稀土盐起卤化作用, 不含卤素的催化体系没有聚合活性或者活性很低. 环烷酸稀土催化剂的相态与催化组分中的 Cl/Ln 摩尔比有关. 在 Cl/Ln (摩尔比)<2 时, 催化体系呈均相, $\text{Cl}/\text{Ln}>2$ 则成非均相, 其催化活性略高于均相. 在 $\text{Cl}/\text{Ln}=3$ 时活性最高.

廖玉珍等用二氯二甲基硅烷^[15]代替一氯二异丁基铝所组成的环烷酸稀土催化剂, 不仅能形成真正的均相催化剂, 且对丁二烯具有很高的定向及催化活性, 所得聚合物具有较窄的分子量分布, 产物性能良好. 用氯化烷基铝作为第三组分在组成催化体系时, 陈化时间稍长即产生沉淀, 而 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{H} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 体系(naph 为环烷酸根)在 20℃ 时, 陈化 100 h 仍为均相. ($\text{Nd}(\text{vers})_3$ vers 为新癸酸根)组成催化体系, 可形成 $\text{Nd}(\text{vers})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{H} \cdot \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ 均相催化体系^[11]. 王佛松等总结出稀土元素由于 4f 轨道电子数目的不同对催化双烯聚合活性亦不相同, 图 1 示出: $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 体系对异戊二烯聚合活性^[16].

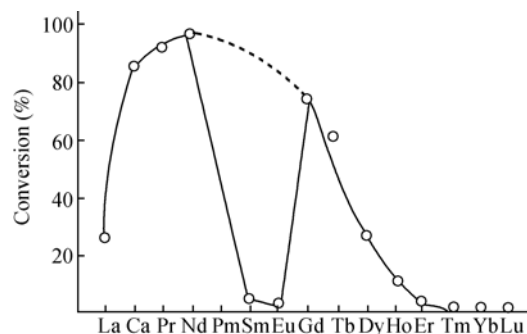
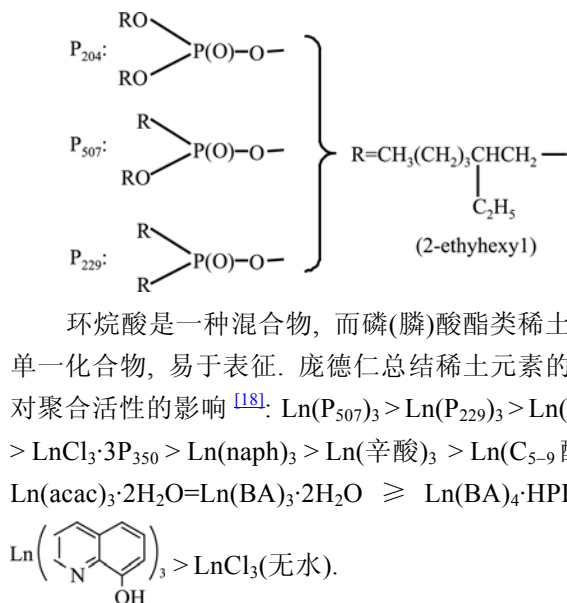


图 1 $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 体系对异戊二烯聚合活性

2.1.3 磷酸(磷酸)稀土盐

陈文启^[11]和龚志等^[17]以 $\text{Ln}(\text{P}_{204})_3$, $\text{Ln}(\text{P}_{507})_3$ 和 $\text{Ln}(\text{P}_{229})_3$ 为主催化剂与 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 组成催化体系,用 P_{204} 体系对异戊二烯聚合时,发现在 $\text{Al}/\text{Nd}=5$ 时仍有较高的催化活性.在相同条件下 P_{204} 体系的催化活性高于环烷酸体系.



环烷酸是一种混合物,而磷(膦)酸酯类稀土盐为单一化合物,易于表征.庞德仁总结稀土元素的配体对聚合活性的影响^[18]: $\text{Ln}(\text{P}_{507})_3 > \text{Ln}(\text{P}_{229})_3 > \text{Ln}(\text{P}_{204})_3 > \text{LnCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350} > \text{Ln}(\text{naph})_3 > \text{Ln}(\text{辛酸})_3 > \text{Ln}(\text{C}_{5-9}\text{酸})_3 > \text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ln}(\text{BA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq \text{Ln}(\text{BA})_4 \cdot \text{HPIP} > \text{Ln}(\text{喹啉})_3 > \text{LnCl}_3(\text{无水})$.

2.1.4 烷氧基稀土

单成基等^[19]研究了 $\text{Nd}(\text{OR})_{3-n}\text{Cl}_n\text{-AlEt}_3$ 二元催化剂中R和n对丁二烯的聚合催化活性和聚合物微观结构的影响.发现按n的数目不同(0, 1, 2),催化活性也不同.当 $n=0$ 时,催化活性最低,顺1,4-链节含量也最低;当 $n=2$ 时,对丁二烯的聚合活性比 $\text{Nd}(\text{OR})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3\text{-AlEt}_3$ 三元体系高,但聚丁二烯的微观结构相似.

表2 不同烷基对聚丁二烯顺1,4-含量的影响^{a)}

		<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	<i>n</i> -Am	<i>i</i> -Am
顺1,4 (%)	$n=1$	86.1	88.3	86.4	87.2	84.0
	$n=2$	93.6	92.7	92.9	93.8	91.8
	三元体系	94.0	93.2	93.1	89.2	92.1

a) 聚合条件: $\text{Nd}/\text{M} = 1 \times 10^{-5}$ mol/g, Al/Nd (摩尔比)=30, $\text{Cl}/\text{Nd} = 3$, 50°C , 20 h

表2说明n的影响大于R.用烷氧基稀土催化剂所得聚丁二烯的顺1,4结构含量低于前述的催化剂.

烷基结构和转化率(x)及 $[\eta]$ 的关系如图2所示.

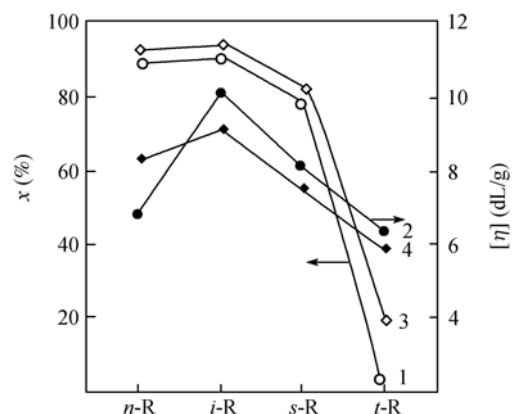


图2 烷基结构和转化率(x)及 $[\eta]$ 的关系($n=1$)

$\text{Nd}/\text{M} = 1 \times 10^{-5}$ mol/g; 50°C ; 24 h; 1,2-R=Bu; 3,4-R=Am; 1,3-x 2,4- $[\eta]$

图2说明随烷基支化度增加催化活性降低,可能是大支化烷基影响双烯与金属配位所致.

2.2 稀土络合催化剂的特性

2.2.1 稀土催化剂的活性

正确评价某一催化体系的催化双烯聚合活性一般用各体系都处在最佳条件下来比较,因不同体系最佳聚合反应条件是不一样的.如 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ 与 AlEt_3 组合活性最佳,而与 $\text{HAl}(i\text{-Bu})_2$ 组合则活性最差;而环烷酸稀土体系则相反.

影响稀土催化剂活性因素:

(1) 稀土元素. 稀土元素的性质是影响催化活性主要因素.王佛松等^[11,17]研究了所有镧系元素环烷酸盐体系($\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$)对异戊二烯聚合活性.钕元素的催化活性最大(见图1),而Eu, Sm, Er, Tm, Yb, Lu的活性小或无活性.紫外光谱定量分析证实,在 $\text{Eu}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 体系中有90%以上 Eu^{+3} 被烷基铝还原至 Eu^{+2} ,因 Eu^{+2} 不具催化活性. $\text{Sm}(\text{naph})_3$ 的聚合活性也很小,也可以认为在与烷基铝组合时 Sm^{+3} 至少被部分地还原为 Sm^{+2} . Sm^{+2} 不具活性.图1所示的结果,可通过计算三价稀土离子与单体配位形成配合物时能量变化顺序: $\Delta E(\text{Ce}^{+3}) > \Delta E(\text{Pr}^{+3}) > \Delta E(\text{Nd}^{+3}) > \Delta E(\text{Pm}^{+3}) < \Delta E(\text{Sm}^{+3}) < \Delta E(\text{Eu}^{+3}) < \Delta E(\text{Gd}^{+3}) < \Delta E(\text{Tb}^{+3}) < \Delta E(\text{Dy}^{+3}) < \Delta E(\text{Ho}^{+3}) < \Delta E(\text{Er}^{+3}) < \Delta E(\text{Tm}^{+3}) < \Delta E(\text{Yb}^{+3}) < \Delta E(\text{Lu}^{+3})$.催化活性则与此序列相反.计算结果与实验结果(图1)基本相符.

(2) 卤素. 卤素的性质不同对催化活性影响不同,而且在不同催化体系中影响大小不同.在

$\text{NdX}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{AlEt}_3$ 体系中活性顺序为: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{F}$, 其中 NdF_3 的活性最低, 只在较高 Al/Nd 摩尔比可得少量聚合物^[20]. $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-AlEt}_2\text{X}$ 催化体系催化异戊二烯时, 发现活性顺序: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{I} > \text{F}$ ^[21].

卤素的含量与催化活性有关. 在环烷酸钕催化体系催化异戊二烯聚合中在 Cl/Nd 摩尔比=2~4 间转化率最高^[18].

最近, 发展一种不含卤素三元催化剂^[22] $\text{Nd}(\text{Oi-Pr})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/\text{i-Bu}_3\text{Al}$, 并在异戊二烯聚合中显示高活性和高顺 1, 4 立体选择性(90%).

(3) 烷基铝. 烷基铝的性质对稀土催化剂活性的影响与催化体系有关. 对不同配体的稀土主催化剂同一烷基所表现活性不同. 对氯化稀土体系 $\text{NdCl}_3\text{-ROH-AlR}_3$, 烷基铝的活性次序: $\text{AlEt}_3 > \text{Al}(\text{i-Bu})_3 > \text{HAl}(\text{i-Bu})_2 > \text{AlMe}_3$, 对丁二烯、异戊二烯的均聚与共聚都是这样. 对环烷酸稀土体系催化异戊二烯的均聚合时, 烷基铝的活性次序: $\text{HAl}(\text{i-Bu})_2 > \text{Al}(\text{i-Bu})_3 > \text{AlEt}_3 > \text{AlMe}_3$.

烷基铝的用量也与催化活性密切相关. 氯化稀土体系的 Al/Nd 摩尔比通常为 20~30. P_{204} 稀土体系中 Al/Nd 摩尔比 = 7 时, 就有较好活性, 而环烷酸稀土体系 Al/Nd 摩尔比要在 15 以上.

烷基铝作用有四: 一是烷基化使形成烷基稀土 (Ln-R); 二是与稀土烷基化物组成稳定的活性体 ($\text{Ln} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{ALR}_2$); 三是消除介质中的杂质, 如水份和溶剂中含氧化物; 四是链转移作用.

(4) 溶剂. 溶剂的性质对稀土催化剂的活性影响较大^[18]. 在稀土催化体系催化异戊二烯聚合中分别试验过烷烃溶剂(碘值不同的加氢汽油、庚烷)、芳烃(苯、甲苯)和卤代烷烃(氯仿、四氯乙烷、三溴乙烷、氯丙烷、溴丙烷和环氧氯丙烷)等. 在相同聚合条件下其聚合活性顺序: 烷烃(单体聚合转化率为 81%) > 芳烃(65%) > 卤代烃. 在所试验过的烷烃溶剂中, 聚合的活性次序: 庚烷(转化率 70%) > 碘值 0.3 的加氢汽油(转化率 64%) > 碘值 0.6 的加氢汽油(转化率 31%). 芳烃溶剂的聚合活性次序: 苯 > 甲苯. 卤代烷烃中除氯丙烷、溴丙烷有较低的聚合活性外, 其它无活性. 不同溶剂所得聚合物的 $[\eta]$ 值不同, 烷烃($[\eta] = 7.86$) > 芳烃($[\eta] = 5.30$). 聚合物的顺-1,4 链节含量与溶剂性质有关. 当以氯丙烷(或溴丙烷)作溶剂时, 所得聚合物是粉末状, 其反-1,4 链节含量为 90.5%, 1,2 链节含量为 1%, 3,4 链节含量为 9%. 以烷烃或芳烃作为溶剂时, 聚合物的链结构不变, 聚异戊二烯顺 1,4 链节含量均在 94%~95%.

2.2.2 稀土催化剂的定向性

(1) 稀土催化剂定向性. d-轨道过渡金属 Ti、Co、Ni 等催化剂对催化丁二烯和异戊二烯, 聚合时只能将其中之一聚合成高顺式均聚合物, 但稀土催化剂能使两种双烯烃都聚合成高顺式的均聚物, 并能使两种双烯烃共聚物的链节单元都是高顺式的(表 3).

(2) 影响定向性因素. 稀土元素: 稀土元素对双烯烃定向性的影响如表 4 所示.

表 3 稀土催化剂和过渡金属催化剂在共聚物中微观结构比较

催化体系	溶 剂	共聚物中异戊二烯 (摩尔%)	共聚物的微观结构					文献
			丁二烯部分(摩尔%)			异戊二烯部分(摩尔%)		
			顺 1,4-	1,2	反 1,4-	总 1,4-	3,4	
TiCl ₄ -Al(Et) ₃	苯	57.0	73.7	8.6	17.7	90.3	9.7	[23]
TiCl ₄ -Al(Et) ₃	正庚烷	52.0	72.0	2.0	26.0	98.0	2.0	[24]
TiCl ₄ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃	苯	50.0	76.0	3.0	21.0	96.5	3.5	[25]
Co(acac) ₃ -Al(Et) ₂ Cl	苯	50.0	60.0			70.0		[26]
Ln(naph) ₃ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃ -Al ₂ Et ₃ Cl ₃	加氢汽油	60.1	95.9	0.8	3.3	96.8	3.2	[27]
Ce(naph) ₃ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃ -Al ₂ Et ₃ Cl ₃	加氢汽油	67.3	97.0	0.5	2.5	97.7	2.3	[27]
Pr(naph) ₃ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃ -Al ₂ Et ₃ Cl ₃	加氢汽油	65.2	97.7	0.4	1.9	97.7	2.3	[27]
Nd(naph) ₃ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃ -Al ₂ Et ₃ Cl ₃	加氢汽油	64.0	96.9	0.5	2.6	97.9	2.1	[27]

表 4 稀土元素的双烯聚合定向性 [28] a)

稀土元素	三价离子半径(Å)	双烯烃聚合物顺-1,4 含量(%)	
		丁二烯	异戊二烯
Sc	0.68	88.6	99.2
Y	0.88	91.8	97.4
Nd	0.99	94.3	94.9
La	1.04	95.1	94.1

a) 聚合条件: Ln/单体 $\times 10^{-6}$ mol/g, Al(C₂H₅)₃/Ln(摩尔比)=50

由表 4 说明不同稀土元素对双烯烃聚合物的定向性没有显著影响。

烷基铝: 不同烷基铝对双烯烃聚合物的链节结构也没有明显影响(见表 5)。

表 5 氯化稀土体系得到双烯烃聚合物的微观结构 [28]

聚合物	烷基铝	聚丁二烯链节(%)			聚异戊二烯链节(%)	
		顺 1,4	反 1,4	1,2	顺 1,4	3,4
丁二烯	三乙基铝	97.8	1.7	0.5		
	三异丁基铝	98.6	1.1	0.3		
异戊二烯	三乙基铝				96.6	3.4
	三异丁基铝				97.2	2.8
丁二烯/异戊二烯 80/20(重量%)	三乙基铝	97.7	1.6	0.7	99.5	0.5
	三异丁基铝	98.3	1.2	0.5	99.5	0.5

在一般聚合情况下, Al/Ln(摩尔比)的改变对聚合物的微观结构没有影响, 只有在Al/Ln特高的情况下, 顺式结构含量才有所降低(图 3) [3]。

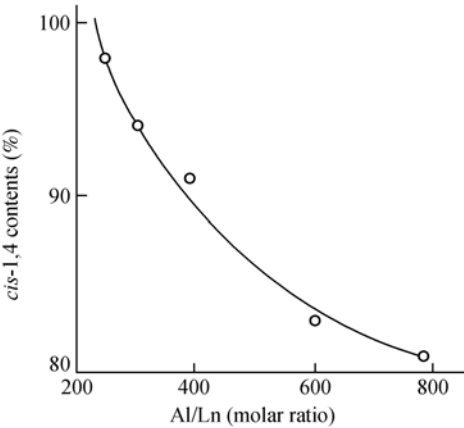


图 3 NdTTA-Al(Et)₃ 体系中聚丁二烯链结构中顺-1,4 含量与 Al/Ln 摩尔比关系

聚合条件: [丁]=2.52 M; Al/[丁](摩尔比)= 4×10^{-5} ; 22℃;
NdTTA=Nd(C₄H₃S-C(=CH₂)-CF₃)₂·C₅H₁₁N

卤素: 在稀土异戊橡胶催化剂 Nd(naph)₃ 或 [Ln(P₂₀₄)₃]-Al(i-C₄H₉)₃-Al(C₂H₅)₂X-汽油体系中, 当改变 Al(C₂H₅)₂X 中的卤素(X=Cl、Br、I、(F无活性))时, 聚合物的顺-1,4 链节含量发生显著的下降 [21], 依次由 94.9%(Cl) 下降至 92.3%(Br), 再下降至 87.5%(I), 而 Throckmorton 等在相似体系中合成聚丁二烯时, 随着 Cl、Br、I 的改变, 聚合物的顺-1,4 含量并未变化 [29]。

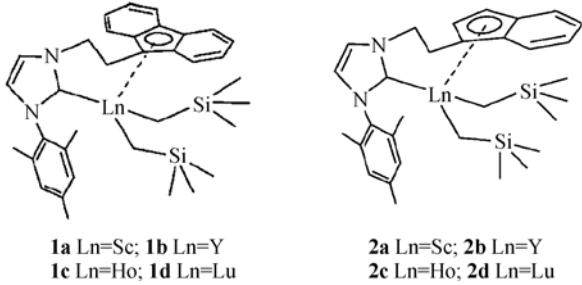
配位基团: 各种钷化物催化体系的聚异戊二烯顺-1,4 含量一般都在 94%~95% 范围内(表 6) [16], 在试验条件下配位基团的变换, 对聚合物链节结构没有明显的影响。

表 6 不同配位基团稀土化合物体系聚合物结构

稀土化合物 ^{a)}	聚异戊二烯顺-1,4 含量(%)
Ce(OR) ₄	93.7
Nd(acac) ₃ ·2H ₂ O	94.1
Nd(BA) ₃ ·2H ₂ O	94.5
Nd(BA) ₄ ·HPiP	94.6
Nd(P ₂₀₄) ₃	94.5
NdCl ₃ ·nP ₃₅₀	94.6
Ln(naph) ₃	94.6

a) acac: 乙酰基丙酮; BA: 苯酰基丙酮; HPiP: 氢化吡啶

崔冬梅等 [30] 合成了两种稀土茂配合物:



采用上述两种稀土配合物与 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Al(iBu)₃ 形成催化体系催化异戊二烯聚合得到高 3,4 含量的聚异戊二烯(见表 7)。

表 7 结果说明, 除 1a, 2a 和 2d 活性较低外, 其余催化剂聚合活性都较高。

Kaita 等 [31] 合成了 Cp₂*Ln[(μ-Me)AlMe₂(μ-Me)]₂Ln Cp₂* (Cp*=C₅Me₅; Ln=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy), 并与 Al(iBu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 组成催化体系 Cp₂*Ln[(μ-Me)AlMe₂(μ-Me)]₂Ln Cp₂*/Al(iBu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], 催化丁二烯聚合得到聚丁二烯, 由于稀土离子的不同聚丁二烯微观结构有很大的差异(表 8)。

表 7 用 $\text{Ln}[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ 体系催化异戊二烯聚合^{a)}

编号	Ln	[IP]/[Ln]	温度 (°C)	时间 (h)	收率 (%)	3,4 ^{b)} (%)	$M_n^{c)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{c)}$	T_g (°C) ^{d)}	eff ^{e)} (%)
1	1a	500	25	6	微量	Nd ^{h)}	Nd	nd	nd	nd
2	1b	500	25	4	100	98.2	4.72	1.06	41	72.2
3	1c	500	25	3	100	98.3	3.94	1.07	43	86.4
4	1d	500	25	6	100	99.0	4.08	1.05	45	83.5
5	1d	1000	25	12	100	98.6	8.61	1.11	45	79.1
6	1d	2000	25	24	100	96.6	16.7	1.12	48	81.6
7	1d	3000	25	36	100	96.7	25.1	1.22	48	81.4
8	1d	4000	25	48	100	96.5	32.9	1.27	48	82.8
9	1d	5000	25	72	93	96.2	39.4	1.29	47	80.4
10	1d	500	40	5	100	97.4	3.90	1.22	49	87.3
11	1d	500	50	4	100	97.3	3.73	1.27	48	91.3
12	1d	500	60	3	100	95.4	3.85	1.19	47	88.5
13	1d	500	70	3	100	95.4	4.02	1.19	46	84.7
14	1d	500	80	2	100	94.5	3.91	1.22	46	87.1
15	1d ^{f)}	500	25	12	100	98.1	3.86	1.38	40	88.2
16	1d ^{g)}	500	25	2	100	98.2	4.26	1.10	45	80.0
17	2a	500	25	6	微量	nd	Nd	nd	nd	nd
18	2b	500	25	6	50	89.4	2.03	1.36	23	83.9
19	2c	500	25	6	93	76.1	3.81	1.40	3	83.1
20	2d	500	25	6	15	91.0	Nd	nd	nd	nd

a) Ln: 稀土配合物; IP: 异戊二烯; M_n : 数均分子量; M_w : 重均分子量; M_w/M_n : 分子量分布; T_g : 玻璃化温度; eff: 催化剂效率. 条件: 甲苯 (3.0 mL); Ln (10 μmol); $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 μmol); $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (100 μmol). b) 用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱仪在 CDCl_3 中测定. c) 以聚苯乙烯为标准凝胶透色谱法(GPC)测定. d) 差示扫描量热计(DSC)测定. e) 催化效率 = $M_n(\text{计算})/M_n(\text{测定})$. f) 己烷溶剂. g) 氯苯溶剂. h) nd: 没有检测

表 8 用 $\text{Cp}_2^*\text{Ln}[(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\mu\text{-Me})_2]\text{LnCp}_2^*/\text{Al}(\text{iBu})_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 体系催化丁二烯聚合^{a)}

编号	稀土元素	收率 (%)	微观结构 ^{b)}			$M_n^{c)}$	$M_w/M_n^{c)}$
			1,4-cis (%)	1,4-trans (%)	1,2 (%)		
1	Ce	15	38.8	59.8	1.4	12800	1.24
2	Pr	28	55.3	43.9	0.8	22800	1.27
3	Nd	63	65.9	32.5	1.6	40100	1.24
4	Sm	~100	86.0	13.2	0.8	59800	1.36
5	Gd	~100	97.3	2.0	0.7	82500	1.32
6	Tb	~100	96.2	3.0	0.8	96400	1.39
7	Dy	~100	95.3	2.9	1.8	94600	1.53
8	Ho	~100	96.6	1.6	1.8	108900	1.32
9	Tm	~100	87.5	4.7	7.8	98700	1.58
10	Yb	—	—	—	—	—	—
11	Lu	54	87.7	2.5	9.8	95800	1.66
12 ^{d)}	Gd	~100	>99.9			113700	1.70

a) 条件: 甲苯; 总体积 20 mL; 聚合温度 25°C; 时间 15 min; 丁二烯 0.5 g (1×10^{-2} mol); Ln = 5×10^{-5} mol; $[\text{Al}(\text{iBu})_3]_0/[\text{Ln}]_0 = 5$; $\{[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_0/[\text{Ln}]_0 = 1$. b) 用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 在 CDCl_3 中测定. c) 用凝胶透色谱测定(以聚苯乙烯为标准). d) 聚合温度 -40°C; 时间 5 h

在实验条件下聚丁二烯顺-1,4 含量: Gd、Tb、Dy、Ho > Sm、Tm、Lu > Ce、Pr、Nd. Kaita 等^[32] 由 $(C_5Me_5)_2Ln[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2Ln(C_5Me_5)_2$ ($Ln=Pr, Nd, Gd$) + $2[Ph_3C][B(C_6F_5)_4] \rightarrow 2[(C_5Me_5)_2Ln][B(C_6F_5)_4] + 2Ph_3CMe + 2AlMe_3$ 并测定了 $\{[(C_5Me_5)_2Pr][B(C_6F_5)_4]\}_2$ 的晶体结构(见图 4).

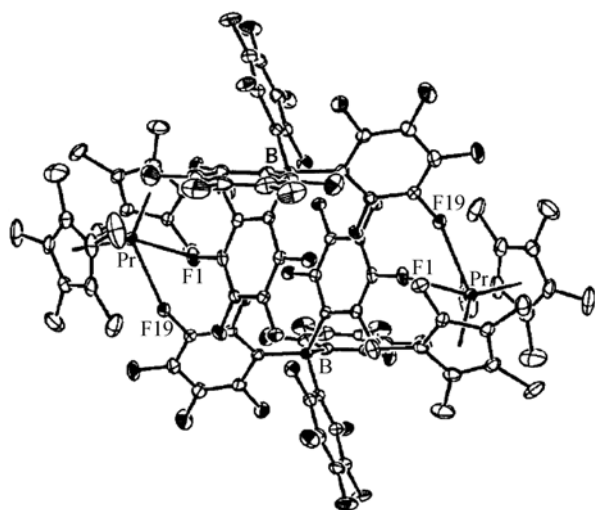


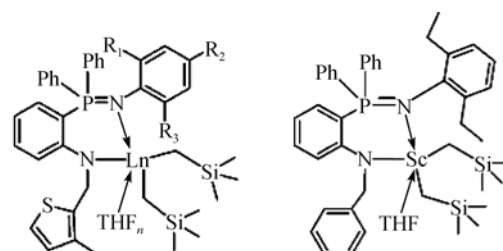
图 4 $\{[(C_5Me_5)_2Pr][B(C_6F_5)_4]\}_2$ 的晶体结构

Pr-F₁=2.549(2)Å, Pr-F₁₉=2.625(2)Å

两个 $[(C_5Me_5)_2Pr]$ 和两个 $[B(C_6F_5)_4]$ 通过 Pr-F 连接.

在 $[Al(iBu)_3]/[Ln] = 5$, 50℃ 甲苯中聚合, $[丁二烯]_0/[Ln]_0 = 500$ 时, $[(C_5Me_5)_2Ln][B(C_6F_5)_4]-Al(iBu)_3$ 催化体系可引发丁二烯聚合得到分子量高($M_n = 2.45 \sim 7.57 \times 10^5$), 分布窄聚合物($M_w/M_n = 1.37 \sim 1.73$), 聚合活性和规整性与稀土种类有关. 活性: Gd >> Nd >> Pr, 顺-1,4 选择性(50℃): Gd(97.5%) > Nd(91.3%) > Pr(90.2%).

崔冬梅等^[33] 合成了下列两类稀土主催化剂:



$R_1=R_2=R_3=Me$;
 $n=1$, $Ln=Sc$ (**1a**); $Ln=Lu$ (**1b**);
 $R_1=R_3=Et$, $R_2=H$;
 $n=1$, $Ln=Sc$ (**2a**); $Ln=Lu$ (**2b**);
 $Ln=Y$ (**2c**)
 $R_1=R_3=iPr$, $R_2=H$;
 $n=0$, $Ln=Sc$ (**3a**)

4a

这两类催化剂与 $[Me_2NHP][B(C_6F_5)_4]/AlR_3$ 组成 $Ln/[Me_2NHP][B(C_6F_5)_4]/AlR_3$ 催化体系引发 1,3-丁二烯聚合得到反-1,4-聚丁二烯为主的聚合物(表 9).

表 9 用 $Ln/[Me_2NHP][B(C_6F_5)_4]/AlR_3$ 体系聚合丁二烯结果^{a)}

编号	Cat	AlR ₃	活化 ^{b)}	转化率(%)	$M_n(1 \times 10^{-4})^c)$	M_w/M_n	微观结构 ^{d)} (%)			$T_{m1}^e)$ (℃)	$T_{m2}^e)$ (℃)
							反-1,4	顺-1,4	1,2		
1	1a	Al <i>i</i> Bu ₃	C	65	1.26	1.52	90.9	1.3	7.8	45.9	89.8
2	2a	Al <i>i</i> Bu ₃	C	41	1.34	1.44	91.3	2.6	6.1	43.2	84.5
3 ^{f)}	3a	Al <i>i</i> Bu ₃	C	23	0.57	1.28	81.2	3.4	15.4	43.3	-
4	1a	AlEt ₃	C	76	1.27	1.49	84.1	5.2	10.7	44.7	89.9
5	1a	AlMe ₃	C	30	1.62	1.57	77.4	13.7	8.9	45.3	81.9
6	2a	AlEt ₃	C	73	1.10	1.49	89.4	2.4	8.2	43.8	86.8
7	2a	AlMe ₃	C	20	1.71	1.43	81.5	8.6	9.8	42.1	80.7
8	1a	Al <i>i</i> Bu ₃	A	70	1.56	1.45	89.4	3.3	7.3	43.6	91.2
9	1a	Al <i>i</i> Bu ₃	B	65	1.48	1.44	93.7	5.7	10.6	43.5	93.0
10	2a	Al <i>i</i> Bu ₃	A	50	0.98	1.46	89.8	2.0	8.2	43.4	82.2
11	2a	Al <i>i</i> Bu ₃	B	52	0.93	1.51	90.3	1.1	8.6	43.1	83.5
12	2b	Al <i>i</i> Bu ₃	C	46	0.63	1.79	59.2	21.2	19.6		
13	2c	Al <i>i</i> Bu ₃	C	90	2.49	1.57	49.2	43.0	7.8		
14	4a	AlMe ₃	B	70	1.13	1.54	84.6	3.4	12.0	42.7	80.4
15	4a	AlMe ₃	C	73	1.32	1.51	88.5	2.3	9.2	42.3	83.1
16	4a	AlEt ₃	C	80	0.76	1.35	80.1	4.4	15.5	40.0	
17	4a	Al <i>i</i> Bu ₃	C	80	1.31	1.47	84.0	3.7	12.3	42.0	79.9

a) 条件: 稀土配合物(20 μmol), 丁二烯(0.54 g, 10.00 mmol)在甲苯中, $[AlR_3]:[Ln]:[活化剂] = 10:1:1$; Tp: 25℃; 12 h. b) 活化剂 = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (A), $B(C_6F_5)_3$ (B), $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ (C). c) 以聚苯乙烯标准 GPC 测定. d) IR 谱测定. e) DSC 测定. f) 反应时间 24 h

2.3 稀土催化聚合反应动力学

2.3.1 丁二烯聚合反应动力学

潘恩黎等^[34]用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{iBu})_2\text{Cl-Al}(\text{iBu})_3$ 催化体系催化丁二烯聚合得到的动力学曲线(图5).

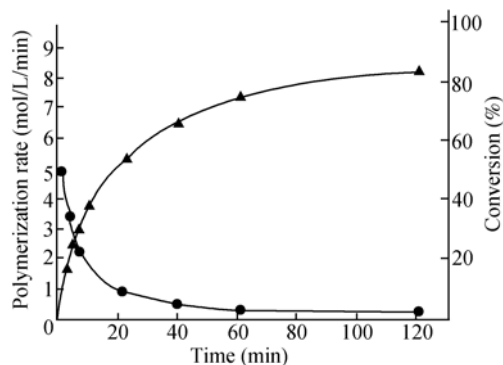


图5 丁二烯聚合动力学曲线

$[\text{M}]_0 = 0.857 \text{ mol/L}$, $[\text{Nd}(\text{naph})_3] = 8.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{Al}(\text{iBu})_2\text{Cl}] = 2.49 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{Al}(\text{iBu})_3] = 2.49 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 50°C

从图5可以看出, 引发和增长反应基本上是同时进行的, 没有诱导期. 开始时聚合反应速度最大, 30 min后速度降至常数值. 在固定温度与催化剂用量下, 改变单体浓度时, 发现起始聚合速率(R_0)与起始单体浓度($[\text{M}]_0$)的对数作图的直线斜率为1.1. 这表明单体浓度对聚合反应速率是一级关系.

潘恩黎等^[35]用放射性终止剂 CH_3OT 淬灭聚合法求得聚合物链的活性中心浓度 $[\text{C}^*]$ 由图 $\log R_0\text{-}\log [\text{C}]_0$ 得到斜率为1.03的直线, 证明聚合速率与活性中心浓度呈一级关系. 因此聚合的动力学方程可表示: $R_p = k_p[\text{C}^*][\text{M}]$, 以氟醇(CH_3OT)法测得 $[\text{C}^*]$ 代入 $R_p = k_p[\text{C}^*][\text{M}]$ 求得各种反应条件下的 k_p 值. 在 30°C 时反应的 k_p 值在88~100 $\text{L/mol}\cdot\text{s}$ 范围内. 从温度对聚合速率的影响得到增长反应活化能为8.4 kJ/mol , 表观活化能为39.4 kJ/mol .

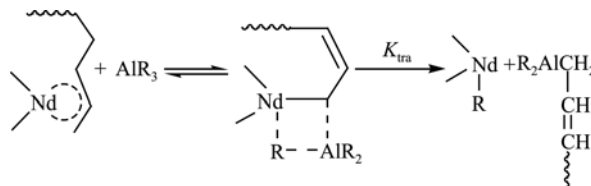
烷基铝种类对初始活性中心有一定影响(表10).

表10 烷基铝种类对初始活性中心的影响

催化剂	聚合温度 ($^\circ\text{C}$)	$[\text{C}^*]_0 \times 10^2$ (mol/mol Nd)	k_p ($\text{L/mol}\cdot\text{s}$)
$\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{iBu})_2\text{Cl-Al}(\text{iBu})_3$	30	3.9	99
	50	7.6	169
$\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{iBu})_2\text{Cl-AlEt}_3$	30	0.4	95
	50	1.1	—

烷基铝浓度对活性中心数目影响较大, 增大 Al/Nd 摩尔比, 活性中心数目增大.

烷基铝是聚合反应体系中的主要链转移剂. 烷基铝浓度增大, 则聚合物分子量降低. 用氟醇淬灭法可以测定金属聚合物键 $[\text{MPB}]$ 的变化, 从 $[\text{MPB}]$ 与时间的关系求出链转移速率(R_{tra})如图6. 烷基转移方式为:



应用下式 $[\text{MPB}]_t' = [\text{MPB}]_t - [\text{C}]$, 作出 $[\text{MPB}]_t'$ - t 图, 如图6, 再求对烷基铝链转移速率(R_{tra}) $R_{\text{tra}} = d[\text{MPB}]_t'/dt$, 式中 $[\text{MPB}]$ 为 t 时总的金属聚合物键浓度(mol/L); $[\text{MPB}]_t'$ 为 t 时由链转移产生的金属聚合物键的浓度. $[\text{C}]$ 为活性中心浓度.

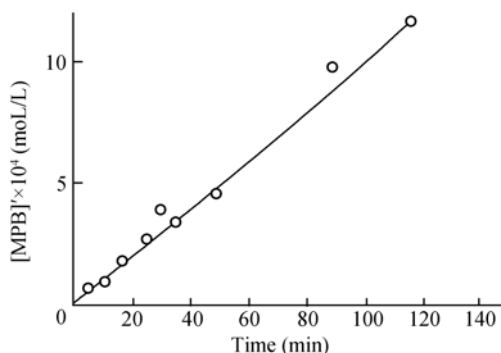


图6 $[\text{MPB}]_t'$ 与时间的关系

$M_0 = 0.857 \text{ mol/L}$, $[\text{Al}(\text{iBu})_2\text{Cl}] = 2.49 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{AlEt}_3 = 2.49 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\text{Nd}(\text{naph})_3 = 9.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 50°C

终止反应为双基终止, 可用下列双分子反应式:

$$\frac{1}{[\text{C}]_t} - \frac{1}{[\text{C}]_0} = k_t t \text{ 代入到 } R_p = k_p[\text{C}][\text{M}] \text{ 积分得}$$

$$\ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t} = \frac{k_p}{k_t} \ln(1 + k_t[\text{C}]_0 t).$$

将测得的 k_p 、 k_t 、 $[\text{C}]_0$ 及 t 值代入上式, 可计算得到 $\ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t}$ 值与实验结果比较(图7). 说明聚合反应符合双基终止机理.

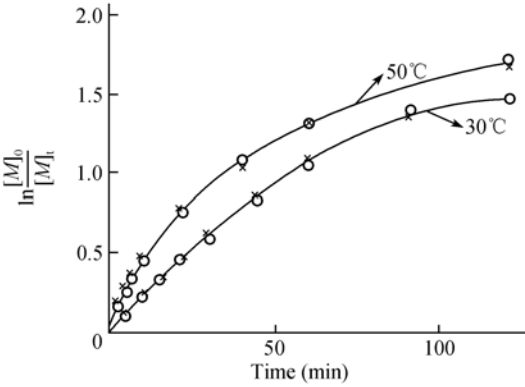
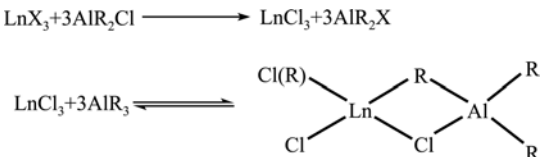


图 7 $\ln \frac{[M]_0}{[M]_t}$ 与时间(min)的关系(实测值和计算值比较)
X-实测值, O-计算值

2.3.2 异戊二烯聚合反应动力学

MOHAKOB 等 [36] 用 $\text{Ln}(\text{P}_{204})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-AliBu}_3$ 体系催化异戊二烯聚合反应动力学的研究结果表明, 动力学曲线形状与催化剂陈化时间有关, 陈化时间长聚合速率与单体浓度呈一级关系, 对催化剂浓度的反应级数为 1.75 ± 0.05 , 认为其动力学数据符合王佛松等最先提出的活性中心是一个含稀土及铝元素的双金属桥键络合物 [13], 并据此提出了双金属配合物活性中心的形成机理:



添加可使 LnCl_3 烷基化但不能形成桥键的 LiAlR_3H , LiAlR_4 和 NaAlR_4 代替 AliBu_3 时, 不能引发异戊二烯聚合, 可作为生成双金属配合物的证明. 其动力学方程为: $-\frac{d[M]}{dt} = 5.5 \times 10^{-4} [\text{Cat}]^{1.7} [M]$

表 11 双金属配合物的物理性质和元素分析^{a)}

配合物	颜色	分解温度 (°C)	元素分析 (%)			
			C	H	Ln	Al
$(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtLaClEtAlEtH}$	土黄	188	25.38 (23.83)	3.83 (4.00)	34.27 (34.41)	6.13 (6.71)
$(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtCeClEtAlEtH}$	淡黄	198	24.42 (23.76)	4.30 (3.96)	34.77 (34.67)	6.08 (6.68)
$(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtPrClEtAlEtH}$	淡绿	>172	25.60 (23.71)	4.14 (3.90)	34.17 (34.80)	6.76 (6.67)
$(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtNdClEtAlEtH}$	褐色	172	22.68 (23.56)	3.84 (3.92)	34.80 (35.40)	6.70 (6.60)
$(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtSmClEtAlEtH}$	棕黑色	—	24.35 (23.19)	4.60 (3.87)	36.83 (36.34)	6.03 (6.52)
$(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtEuClEtAlEtH}^{**}$	黄色	190~195	24.69 (23.25)	4.46 (3.36)	37.23 (37.67)	6.78 (6.47)

a) 括号内为计算值, **Eu³⁺

聚合速率与催化剂总用量为 1.7 级关系. 龚志、王佛松等 [37] 早先报道了 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AliBu}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 庚烷催化体系下聚合动力学规律, 催化剂浓度的级数与前述一致. 不同温度下与聚合时间关系为线性说明反应速率对单体为一级. 如图 8 并求得聚合活化能为 36.0 kJ/mol.

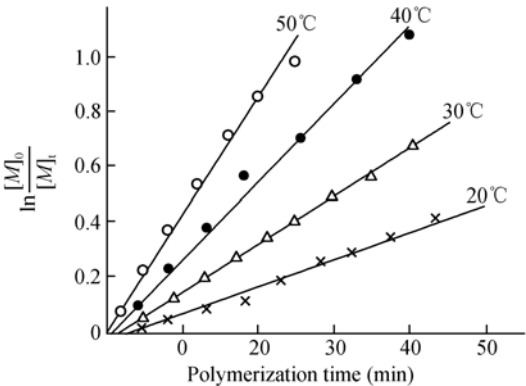


图 8 $\ln \frac{[M]_0}{[M]_t}$ 与聚合时间(min)的关系

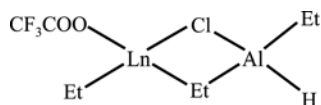
朱行浩等 [38] 用膨胀计法, 用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AliBu}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 己烷催化体系 (Ln 为镨钕富集物) 催化异戊二烯聚合, 得到动力学方程为 $R_p = k_p [C^*]^{1.75} [M]$, 表观活化能为 36.8 kJ/mol. 如 $[C^*] = [\text{Ln}]^{1.75}$ 则 $R_p = k_p [C^*]$ [M].

2.4 稀土催化聚合反应机理

2.4.1 聚合反应活性中心结构

用 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 配合物与三乙基铝在甲苯中充分反应后, 在己烷与甲苯混合溶液中分离出反应产物, 得褐色晶体.

配合物的元素分析结果(表 11)符合下式 [39]:



分解温度 $>172^{\circ}\text{C}$, 没有熔点.

这些双金配合物单独起活性体的作用, 能催化丁二烯和异戊二烯聚合, 如同 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{AlEt}_3$ 二元催化剂所呈现的聚合规律(表 11~13). 这说明二元催化剂的活性中心是双金属配合物.

表 12 双金属配合物与二元体系催化效率比较^{a)}

稀土元素	催化效率(g 聚合物/g 稀土)			
	二元催化体系		双金属配合物	
	聚丁二烯	聚异戊二烯	聚丁二烯	聚异戊二烯
La	134	96	142	110
Ce	857	809	221	259
Pr	1183	615	126	204
Nd	1759	833	522	523
Sm	22	—	5	5
Eu	0	0	0	0

a) 聚合条件: $\text{Al/Ln}=30$ (摩尔比), 催化剂浓度: 1.5×10^{-4} mol/L, 50°C , 5 h

表 13 双金属配合物与二元体系所得聚合物微观结构比较

稀土元素	二元催化体系					双金属配合物				
	顺-1,4	反-1,4	1,2	顺-1,4	3,4	顺-1,4	反-1,4	1,2	顺-1,4	3,4
La	90.9	8.4	0.7	89.5	10.5	96.1	1.4	2.5	89.7	10.3
Ce	82.0	15.6	2.4	88.4	11.6	96.4	2.4	1.2	89.1	10.9
Pr	93.0	6.4	0.6	92.2	7.8	97.8	1.3	0.9	91.4	8.6
Nd	92.4	6.9	0.7	93.3	6.7	97.5	1.9	0.5	91.3	8.7
Sm	90.8	8.5	0.8	74.7	5.3	—	—	—	92.8	7.2
Eu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

红外谱图表明, Al-H 基键(1755 cm^{-1}), Et 基桥 C-C 键伸缩振动(1295 cm^{-1} 和 1265 cm^{-1}) 和 Et-Nd (430 cm^{-1}) 键存在于 Al-Nd 双金属配合物中.

单成基等^[40,41]采用烷氧基稀土体系, 如 $\text{Nd}(\text{OiPr})_3\cdot\text{AlEt}_2\text{Cl}\cdot\text{AlEt}_3$ 体系在甲苯中得到单晶. 测得 X 射线单晶结构(图 9).

此单晶在己烷中对丁二烯具有催化聚合活性,

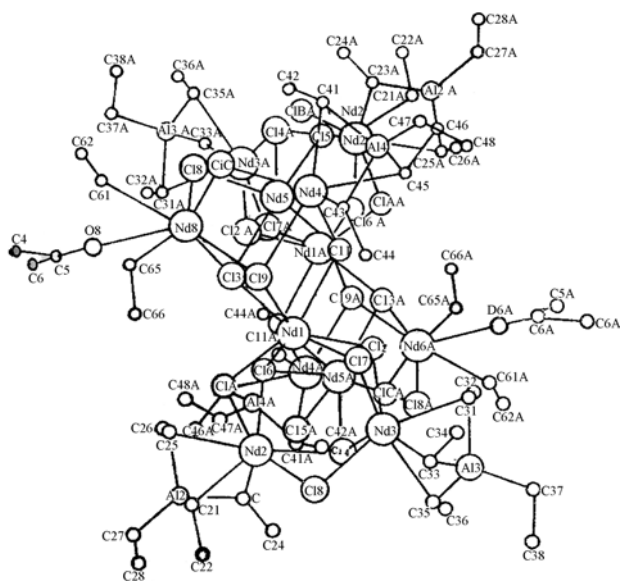
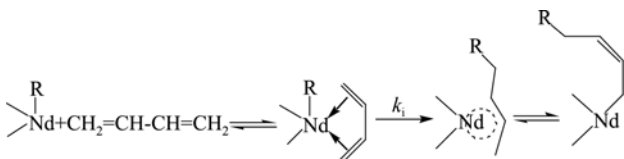


图 9 多核 Nd-Al 双金属配合物的单晶结构

丁二烯/ $\text{Nd}=5\times 10^4$ g 丁二烯/molNd, 50°C , 1 h 转化率为 89.5%, 分子量 $[\eta]=8.33$ dL/g, 顺-1, 4 为 91.1%, 反-1,4 为 7.9%, 1,2 为 1.0%.

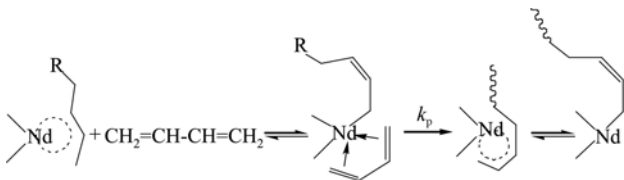
2.4.2 聚合反应机理

(1) 链引发. 单体先以 π 键与稀土离子配位, 这样削弱了活性中心的 Nd-R 键的强度, 使单体易于在 Nd-C 键插入, 形成新的金属-碳键:

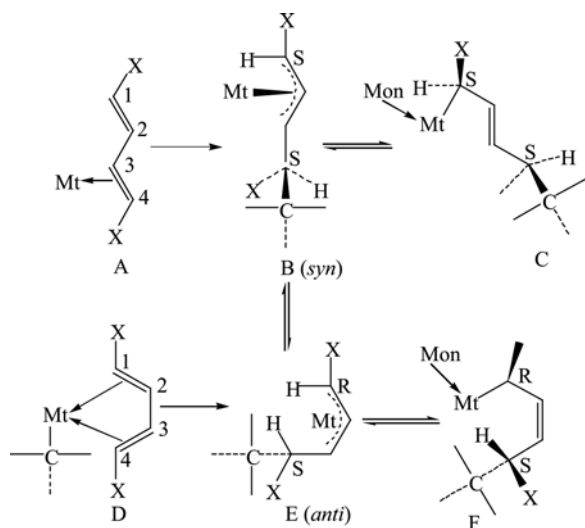


并在聚合物链的末端, $\eta^3\text{-}\pi$ -烯丙基与金属离子配位^[42].

(2) 链增长. 增长反应是按两阶段进行即单体对金属离子的配位和配位的单体插入到 Nd-C 键中:



聚丁二烯顺-1,4 或反-1,4 链节含量主要取决于链端 $\eta^3\text{-}\pi$ -烯丙基金属配合物的构型. 金属 $\eta^3\text{-}\pi$ -烯丙基结构分为对式(anti)和同式(syn):



丁二烯与金属单配位(A)形成 η^3 - π -烯丙基金属配合物, 配合物中 C_1 和 C_4 的手性(S)相同, 故为同式构型, 则生成反-1,4聚丁二烯; 丁二烯与金属配位(D)形成 η^3 - π -烯丙基金属配合物, 而 η^3 - π -烯丙基金属配合物中 C_1 和 C_4 的手性碳为R和S, 为对式构型, 则生成顺-1,4聚丁二烯. 对式 $\rightarrow$ 同式的异构化甚至在室温下或更低的温度也能自发地产生. 赵晓江、王佛松应用这一理论于稀土定向聚合^[43]. 作者研究了丁二烯浓度对聚丁二烯微观结构的影响所得结果, 如图10所示.

实验结果(图10)表明, 聚丁二烯-反-1,4链节含量随着单体浓度降低而增大, 这说明单体浓度降低,

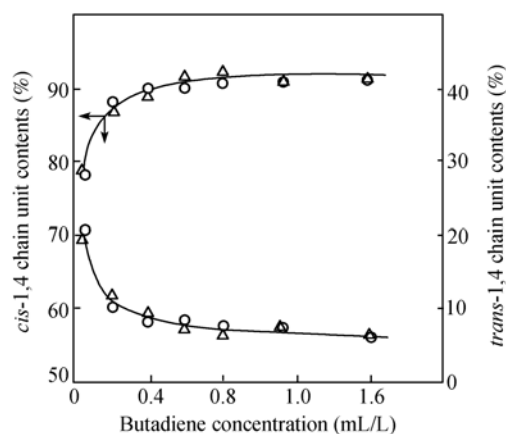


图10 丁二烯浓度对聚合链节结构的影响

聚合条件: $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-Al}i\text{Bu}_3$ 体系, $[\text{Nd}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, Al/Nd (摩尔比) = 20, Cl/Nd (原子比) = 3.0, 加氢汽油为溶剂, 50°C , 聚合 5 h

单配位单体增加, 同式烯丙基末端链节相对含量增加, 导致聚合物中反-1,4链节含量增高, 顺-1,4链节含量降低. 单成基等^[44]用分离出烷氧基铈催化剂活性体^[45]对丁二烯聚合, 发现聚合物的顺-1,4链节随着 $[\eta]$ 值增加而增加, 反-1,4链节减小(图11). 从活性体得聚合物分级的测定也得到相同结果.

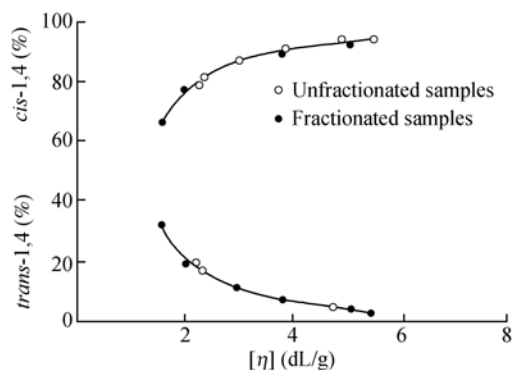
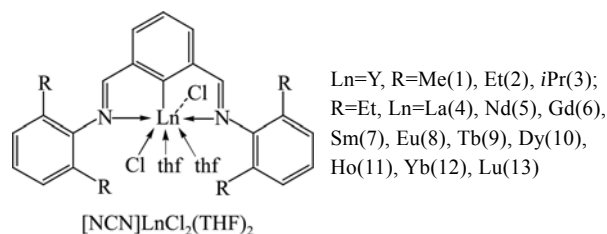


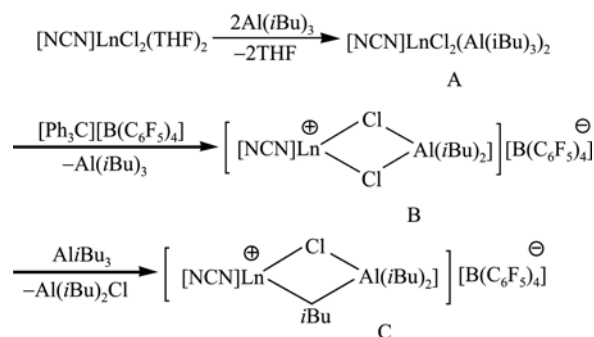
图11 聚丁二烯 $[\eta]$ 值与顺-1,4及反-1,4含量关系

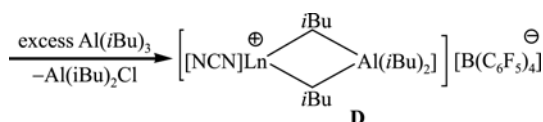
○活性体引发聚合, ●活性体引发聚合样品分级

作者用 π -烯丙基对一同式异构机理来解释这一结果. 崔冬梅等^[46]合成了芳基二亚胺NCN钳形稀土金属二氯化物:



并测定了 $[\text{NCN}]\text{LnCl}_2(\text{THF})_2$ 的晶体结构. 在 $[\text{NCN}]\text{LnCl}_2(\text{THF})_2$ 中加入 $\text{Al}i\text{Bu}_3$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 后得到可以聚合丁二烯和异戊二烯高顺1,4-聚合的活性催化剂:





D 可使丁二烯聚合为高顺-1,4 聚丁二烯(表 14).

从表 14 可知, 在许多实验条件下聚丁二烯顺-1,4 含量大多数在 99%~100%之间, 说明钳形配体的几何构型有利于对式- π -烯丙基稀土配合物的生成, 同时说明 Al iBu_3 对产生高顺-1,4 聚丁二烯具有重要作用. 聚合温度的升高可使对式 π 烯丙基异构化为同式构型^[47], 故升温则反-1,4 链节含量增加.

3 稀土顺丁橡胶

3.1 稀土顺丁橡胶工业概况^[5]

早在 20 世纪 60 年代, 中国科学院长春应用研究化学研究所就开始了稀土催化丁二烯聚合探索性研究工作. 1971 年起长春应用化学研究所与锦州石化公司合作在世界上率先进行了稀土顺丁橡胶工业化开

发. 1975 年起在千吨级装置上试生产充油稀土顺丁橡胶 700 余吨, 试制汽车轮胎 840 多条, 拖拉机轮胎 460 多条. 在我国科技成果的影响下^[48], 英国、意大利、德国、日本、韩国等国家接续开展了稀土顺丁橡胶的研究和开发工作^[49-51]. 长春应用化学研究所在 1994 年先后与北京燕山石化公司和锦州石化公司合作进行稀土顺丁橡胶生产技术开发, 在 1996 年与台湾奇美公司签订开发稀土顺丁橡胶技术咨询合同, 奇美公司于 1997 年在 100 立方米多功能聚合装置上生产, 产品牌号为 Kibipol PR-40.

锦州石化公司和长春应用化学研究所成功地开发出稀土顺丁胶万吨级生产技术. 锦州石化公司已开发出牌号分别为 BR9100-4、BR9100-47 和 BR9100-53 的系列产品, 2004 年底已累计生产 1500 余吨, 供轮胎企业试制产品, 在黏合强度、磨耗、抗疲劳, 生热等方面都比镍系顺丁胶有明显的改善^[52].

表 14 在不同条件下丁二烯聚合^{a)}

编号	配合物	[BD]/[Ln]	TP (°C)	时间 (min)	效率 (%)	M_n^c ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	微观结构 ^{b)}		
								顺-1,4	反-1,4	1,2
1	YMe(1)	500	25	60	80	3.96	1.47	98.5	1.3	0.2
2	YEt(2)	500	25	60	100	8.60	2.23	99.7	0.3	—
3	YiPr(3)	500	25	60	68	2.63	1.31	95.3	4.2	0.5
4	LaEt(4)	500	25	60	87	7.01	1.59	99.3	0.5	0.2
5	NdEt(5)	500	25	15	100	18.00	2.08	99.5	0.4	0.1
6	GdEt(6)	500	25	10	100	32.21	2.18	99.7	0.3	—
7	SmEt(7)	500	25	120	0	—	—	—	—	—
8	EuEt(8)	500	25	120	0	—	—	—	—	—
9	TbEt(9)	500	25	10	100	21.00	2.43	99.7	0.3	—
10	DyEt(10)	500	25	10	100	26.00	2.24	99.4	0.6	—
11	HoEt(11)	500	25	15	100	14.22	2.44	99.4	0.6	—
12	YbEt(12)	500	25	120	0	—	—	—	—	—
13	LuEt(13)	500	25	60	90	9.75	2.48	99.3	0.6	0.1
14	YEt(2)	1000	25	60	100	18.63	2.31	99.3	0.7	—
15 ^{d)}	YEt(2)	2000	25	60	93	39.50	2.40	99.4	0.6	—
16 ^{e)}	YEt(2)	4000	25	180	90	79.20	2.13	99.7	0.3	—
17 ^{f)}	YEt(2)	5000	25	180	85	133.00	1.79	99.9	0.1	—
18 ^{g)}	YEt(2)	500	25	60	43	31.88	2.11	66.5	31.7	1.8
19 ^{h)}	YEt(2)	500	25	60	65	17.40	1.68	51.5	47.5	1.0
20	GdEt(6)	500	0	30	85	33.10	1.89	100	—	—
21	GdEt(6)	500	40	5	100	21.35	2.03	99.3	0.7	—
22	GdEt(6)	500	60	5	100	11.70	1.87	97.6	2.1	0.3
23	GdEt(6)	500	80	5	80	10.23	1.95	96.9	2.6	0.5

a) C₆H₅Cl (5 mL), 配合物 (20 μ mol), [Ln]₀/[Al iBu_3]₀/[B]₀ = 1:20:1 (B = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]). b) 用 ¹³CNMR 谱测定. c) GPC 测定(以聚苯乙烯为标准). d) C₆H₅Cl (15 mL). e) C₆H₅Cl (20 mL). f) C₆H₅Cl (30 mL). g) [Y]₀/[AlMe₃]₀/[B]₀ = 1:20:1. h) [Y]₀/[AlEt₃]₀/[B]₀ = 1:20:1

3.2 工业用稀土催化剂

工业用稀土催化剂典型组成: 环烷酸钕为主催化剂, 氢化二异丁基铝或与其三异丁基铝的混合物作为助催化剂, 氯化二异丁基铝或一氯二乙基铝, 二氯一乙基铝及 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 为氯源^[5].

稀土催化剂聚合丁二烯反应比钛、钴、镍催化剂具有下述特点^[53]:

- (1) 以饱和烷烃己烷为溶剂, 不用苯、甲苯为溶剂, 有益于环保;
- (2) 单体转化率高达 100%, 比钛(95%)、钴(80%)、镍(85%)催化剂都高;
- (3) 不易发生分子间交联反应, 几乎没有凝胶生成;
- (4) 丁二烯在聚合反应中几乎不生成二聚物乙烯基环己烯, 比镍和钛催化剂少很多;
- (5) 聚合温度可高至 120℃, 对聚合物结构与性能影响不大;
- (6) 聚合物顺 1,4-链节含量摩尔分数可达 99%, 1, 2 链节含量摩尔分数不足 1%, 少支化, 线性结构很好.

3.3 稀土顺丁橡胶性能

3.3.1 生胶性能^[54]

由表 15 可知, 钕系聚丁二烯(NdBR)顺-1, 4 链节含量均在 97%以上, 高于镍系聚丁二烯(NiBR), 这表明 NdBR 的分子链立体规整性高于 NiBR. NdBR 的黏均分子量($\bar{M}_\eta$)也高于 NiBR, 但 NdBR 的 ML(1 + 4) 100℃却低于 NiBR, 说明 NdBR 分子链线性程度较高, 而 NiBR 分子链中有较多的长链支化和链缠结.

表 15 NdBR 和 NiBR 生胶的性质

测试项目	胶种			
	NdBR-H1	NdBR-X1	NdBR-X1	NiBR
$[\eta](\text{dL/g}^{-1})$	3.30	2.97	2.76	2.25
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	53.2	45.7	41.2	21.6
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	5.28	3.84	3.73	8.44
顺-1, 4 含量(%)	97.60	97.43	97.24	95.06
ML(1+4)100℃	46.1	44.6	40.6	48.1
ML(1+4)100℃/ $[\eta]$	13.97	15.02	14.71	21.38

3.3.2 混炼胶性能

在同样混炼条件下, NdBR 炼行为均优于 NiBR. 炭黑的加入使胶料的 ML(1+4)100℃、屈服强度和拉伸强度都比生胶有大幅度的增加, NdBR 增加幅度远远大于 NiBR(表 16), 这表明 NdBR 比 NiBR 与炭黑有更强的相互作用和更好的相容性.

表 16 NdBR 和 NiBR 的混炼胶性能

测试项目	胶种			
	NdBR-H1	NdBR-X1	NdBR-X1	NiBR
ML(1+4)100℃	103.4	99.7	61.0	91.5
ML(1+4)100℃增加率(%)	123.6	123.5	50.2	90.2
门尼松弛时间(S)	6.0	5.7	1.5	6.6
屈服强度(MPa)	0.52	0.53	0.52	0.42
屈服强度增加率(%)	247	253	121	119
拉伸强度(MPa)	0.95	0.76	0.50	0.89
拉伸强度增加率(%)	2788	2057	25000	345
断裂伸长率(%)	940	1364	1264	854

3.3.3 硫化胶性能

从表 17 可知稀土胶在摩擦生热和抗湿滑性明显优于镍胶.

表 17 NdBR 和 NiBR 硫化胶性能

测试项目	胶种			
	NdBR-H1	NdBR-X1	NdBR-X1	NiBR
邵尔 A 硬度	56	60	60	56
300%定伸应力(MPa)	8.7	7.9	7.8	7.1
拉伸强度(MPa)	17.0	19.9	22.0	17.2
断裂伸长率(%)	425	510	50.3	490
永久变形(%)	7.6	5.6	5.2	8.4
撕裂强度($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	37.1	37.3	42.3	36.3
回弹性率(%)	31.8	37.3	37.4	32.3
磨耗量(cm^3)	0.035	0.037	0.021	0.038
滚动阻力($\text{J} \cdot \text{r}^{-1}$)	2.23	1.97	1.87	2.99
动力压缩变形(cm)	0.113	0.119	0.097	0.121
生热值(℃)	10	7	14	15
抗湿滑性(%)	121.6	125.2	121.6	100
Tan δ (60℃)	0.138	0.151	0.126	0.182

3.4 窄分子量分布高顺-1,4 稀土顺丁胶^[11]

稀土高顺-1,4 聚丁二烯工业产品, 如德国 Lanxess 公司、意大利 Polimen 公司和中国锦州石化公司的产品都是宽相对分子量分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n=3.00\sim20.00$). 窄相对分子量分布(小于 3.00)的高顺-1,4 聚丁二烯具有高抗撕裂强度、低生热和滞后损失, 适于用高性能子午线轮胎.

董为民等^[55]采用新癸酸钕 $\text{Nd}(\text{Vers})_3\text{Al}(\text{Bu}_2\text{H})\text{-Al}(\text{Bu}_2\text{Cl})$ 均相催化体系, 在 Al/Nd 摩尔比为 20, Cl/Nd 摩尔比为 2.5, 在环己烷中 50℃, 4 h 聚合丁二烯, 得到高顺-1,4(97.9%)聚丁二烯的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.12$. 凝胶渗透色谱法测定其聚合物分子量分布为单峰, 推测其聚合活性中心为单一的.

表 18 列选五个稀土顺丁胶试样, 样品的顺-1, 4 链节含量都在 97.0%~97.7% 范围内. 试样 1 和 5 特性黏数相近, 而分子量分布指数相差较大, 可作力学性能对比^[56].

表 18 NdBR 生胶性质

样品	1	2	3	4	5
顺-1, 4 摩尔分数(%)	97.1	97.0	97.4	97.0	97.7
反-1, 4 摩尔分数(%)	2.0	2.0	1.7	2.3	1.6
乙烯基摩尔分数(%)	0.9	1.1	0.8	0.7	0.6
$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	3.3	3.67	3.59	3.82	3.25
$\bar{M}_n\times10^{-4}$	7.1	8.1	8.2	9.3	9.8
$\bar{M}_w\times10^{-4}$	32.8	31.0	33.9	37.2	29.0
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	4.61	3.80	4.12	4.01	2.94
ML(1+4)100℃	36.1	39.5	43.8	49.0	38.9

NdBR 硫化胶力学性能列于表 19. 由表 19 可知窄分子量分布的 NdBR 的 300%定伸应力、拉伸强度、永久变形和抗撕裂强度都优于试样 1. 此外试样 5 生热值为 40℃, 试样 1 为 50℃, 磨耗(cm^3)前者为 0.028, 后者为 0.063, 也优于试样 1.

表 19 NdBR 硫化胶的力学性能

样品	1	2	3	4	5
300%定伸应力(MPa)	7.38	9.22	9.02	8.94	10.22
拉伸强度(MPa)	13.82	18.04	17.67	16.00	16.47
断裂伸长率(%)	453	498	477	460	455
永久变形(%)	10.4	8.8	8.4	6.8	6.4
邵尔 A 硬度	58	60	64	64	65
撕裂强度($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	36.3	39.5	45	44.1	51.3

4 稀土异戊橡胶

稀土异戊橡胶在 70 年代中国科学院长春应用化学研究所与吉林石油化工研究院进行中试开发, 并通过化学工业部组织的中试鉴定. 近年来由于碳五馏分增量很大, 故吉林石化研究院正在中试, 准备将来在吉林石化公司建设四万吨/年规模生产装置.

4.1 工业用稀土催化剂

在 70 年代采用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{Bu}_3)$ (含 20% $\text{Al}(\text{Bu}_2\text{H})\text{-Al}(\text{Bu}_2\text{Cl})$ (或 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$)组成非均相催化体系引发异戊二烯聚合^[12]. 如果用氯代烷或氯硅烷代替烷基氯化铝可配制成功相催化体系, 但聚合活性较低^[57,58]. 最近以新癸酸钕代替环烷酸钕可配制成功相催化体系引发异戊二烯聚合^[59]. 具有加料方便准确, 反应均匀, 易于控制聚合物分子量等优点. 实验结果表明, 在 $\text{Nd}(\text{Vers})_3/\text{Al}(\text{Bu}_2\text{H})/\text{Al}(\text{Bu}_2\text{Cl})$ 催化体系配制过程中加入少量异戊二烯(IP)单体(IP/Nd 摩尔比=10), 按(IP+Nd+Al)+Cl次序配制催化剂时, 50℃在 IP 和 Nd 混合液中加入 Al 后, 溶液迅速由无色变成黄绿色, 再加入 Cl 后得到透明溶液形成均相体系. 该均相催化剂在室温下放置一年以上仍未见有沉淀析出, 具有较高的稳定性. 这样配制的催化剂与非均相环烷酸催化体系相比, 在聚合活性、顺-1,4 含量(95 以上)和聚合物分子量基本相同.

4.2 聚合物顺-1,4 含量对硫化胶强度的影响^[21]

表 20 列出了用 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{Bu}_3)\text{-AlEt}_2$ 催化体系催化异戊二烯聚合得到不同顺-1,4 链节含量的聚合物.

此外, 异戊二烯在 $\text{Gd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{Bu}_3)\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 体系中聚合, $\text{Gd}(\text{P}_{204})_3$ 用量为 $\text{mol}\times10^{-6}/\text{g}$ 单体, Al/Gd 摩尔比=25, Cl/Gd(克原子比)=3, 聚合温度为 0℃, 反应 44 h, 转化率为 84%, 顺-1, 4 含量可达 97%.

表 21 列出了聚异戊二烯顺-1, 4 摩尔含量对硫化胶强度的影响

由表 21 看出, 稀土异戊胶含炭黑硫化胶性能依赖于聚合物的链节结构. 硫化胶的抗张强度随顺-1,4 含量的增加而增加. 如 21 号和 22 号样品顺-1,4 含量已达到了 23 号日本钛胶 IR-10 的水平, 其抗张强度也达到日本钛胶的水平.

表 20 异戊二烯在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{iBu})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ 体系中聚合

编号	$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 用量 (摩尔· $10^6/\text{g}$ 单体)	Al/Nd (摩尔比)	X/Nd (克原子比)	聚合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应时间 (h)	转化率 (%)	$[\eta]$ (dL/g)	凝胶 (%)	顺-1,4 含量 (%)
1	3	10	Cl 3.0	0	24	72	11.7	8.1	95.7
2	4	10	3.0	0	22	98	9.3	3.7	95.2
3	3	15	Br 2.0	0	24	41	13.8	31.5	94.4
4	4	10	12.0	0	22	89	11.8	9.2	94.2
5	4	25	12.0	0	44	69	12.4	12.1	90.6
6	4	20	2.0	0	48	31	12.3	33.0	92.0
7	4	15	12.0	0	48	24	11.1	26.4	91.2
8	3	10	Cl 3.0	50	8	78	7.6	0.8	93.3
9	3	8	3.0	50	34	84	7.3	4.2	93.1
10	3	8	Br 2.0	50	8	82	9.9	7.9	91.2
11	3	15	2.0	50	8	82	9.2	7.4	92.5
12	4	15	12.0	50	8	65	7.9	21.3	86.3
13	4	15	12.0	50	10	74	7.7	29.6	84.5

表 21 顺-1,4 含量对硫化胶的强度的影响

编号	顺-1,4 含量 (%)	300%定伸强度 (kg/cm^2)	伸长率 (%)	抗张强度 (kg/cm^2)	永久变形 (%)	硬度
1	84.5	133	557	259	33.3	65
2	85.5	107	608	246	36.0	66
3	86.3	145	506	270	26.0	68
4	90.6	134	521	274	30.0	65
5	90.9	124	549	280	34.0	64
6	91.2	157	515	280	28.0	68
7	92.5	113	572	286	32.8	63
8	93.1	144	531	292	32.4	64
9	93.1	117	588	298	36.0	63
10	93.2	95	603	284	14.0	60
11	93.2	150	590	284	32.8	66
12	93.1	147	534	301	33.3	65
13	94.2	134	541	297	30.0	63
14	94.2	139	525	303	26.0	64
15	94.5	138	541	303	37.0	64
16	94.6	126	534	305	36.0	64
17	95.2	138	566	297	28.0	61
18	95.2	147	538	319	36.0	64
19	95.5	123	556	316	32.0	62
20	95.7	129	556	312	28.0	64
21	96.9	144	550	327	28.0	63
22	97.0	122	588	326	39.0	66
23*	96.9	167	508	320	40.0	66

*IR-10 日本

4.3 分子量对稀土异戊橡胶性能的影响

表 22 列出了分子量分布基本相同分子量不同的稀土异戊橡胶生胶及硫化胶性能^[60]。

由表 22 可知生胶的门尼黏度和屈服强度随着聚合物分子量的降低而降低,塑性随着分子量的降低

而增加。硫化胶的抗张强度则不随聚合物的分子量的不同而不同,这说明在混炼过程中聚合物分子量发生降解最后分子量接近一个水平。这与顺丁橡胶不同,顺-1,4 聚丁二烯在混炼过程不发生生胶分子量降解。

近期有关相对分子量对稀土异戊橡胶性能的影响^[61]的研究结果与前述结果的结论是一致的。

5 稀土催化丁二烯和异戊二烯共聚橡胶

用稀土催化剂催化丁二烯和异戊二烯共聚合在 70 和 80 年代间长春应用化学研究所报道了系列的研究结果^[27, 62~64]。

这些研究成果中, 主要涉及到丁戊无规共聚合嵌段共聚合和无规共聚合的竞聚率的测定及其聚合物分子链的序列分布以及聚合物的机械性能。

5.1 无规共聚合

阮埃乃等报道了采用 $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (或 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$) 体系催化丁二烯和异戊二烯共聚合一般规律^[63]。

主要研究了聚合条件对共聚物微观结构的影响。其结果如表 23 所示

由表 23 可看出, $\text{AlH/Ln}=32$ 和 $\text{Cl/Ln}=0.6$ 时, 共聚物中丁二烯单元顺-1,4 含量降低了约 2% 左右。

沈之荃等^[65, 66]研究了丁二烯-异戊二烯在氯化稀土-醇-三烷基铝催化体系中共聚规律。从聚合物的玻璃化温度和热裂解色谱证明了聚合产物系共聚物。得到共聚速率方程为 $R_p = k_p[M]^2[\text{Cat}]$ 。测定在不同溶剂催化体系中 ($\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-己烷}$) 的共聚速率常数 (在 50°C 聚合时, $k_p = 56.7 \times 10^{-3}$ (升/摩尔·分)), 表观活化能为 7.4 ± 0.5 (千卡/摩尔), 竞聚率 $r_1 = 1.24$, $r_2 = 1.09$, $r_1 r_2 = 1.35$ 。用统计方法对共聚物序列分布进行测定。

由于在共聚物链上要生成 $-n$ 单元 M_1 单体的序列, 必须有 $n-1$ 个单元加到增长链端上, 此序列的几率为 $(P_{11})^{n-1}$, 并为 $-M_2$ 单元终止, M_2 加到 M_1 上去的几率为 $P_{12} = 1 - P_{11}$ 。因此单体 M_1 重复 n 单元时的几率为: $(P_{M1})_n = P_{11}^{n-1}(1 - P_{11})$, 而 $P_{11} = \frac{K_{11}[M_1^*][M_1]}{K_{11}[M_1^*][M_1] + K_{12}[M_1^*][M_2]}$

$$= \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]}$$

据此式计算所得共聚物中不同序列长度所占百分率。表 24 列出共聚物序列分布 (加料比 $M_1/M_2 = 60/40$)。

表 22 稀土异戊橡胶生胶及硫化胶性能^{a)}

编号	[η] ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	M_w/M_n	生胶性能				硫化胶性能				
			门尼黏度 ML100 $^\circ\text{C}$ 1+4	塑性 P	屈服强度 (kg/cm^2)	300%定伸强度 (kg/cm^2)	抗张强度 (kg/cm^2)	300%定伸强度 (kg/cm^2)	伸长率 (%)	永久变形 (%)	邵尔硬度
1	9.50	2.77	82.6	0.19	3.28	2.80	304	114	580	50.4	60
2	7.96	3.04	81.7	0.18	2.65	1.90	305	98	576	48.4	58
3	7.50	3.06	77.0	0.20	2.58	2.10	314	117	539	52.0	60
4	7.20	3.32	73.5	0.195	2.72	2.46	314	107	607	48.8	59
5	6.75	3.32	59.0	0.31	2.25	1.82	306	101	560	54.0	60
6	6.06	3.68	63.5	0.30	2.06	1.53	309	119	581	55.2	60
7	5.78	3.45	56.5	0.37	1.96	1.27	294	119	519	55.2	62
8	5.04	3.45	55.0	0.43	1.98	1.65	305	114	545	48.8	62

a) 硫化配方: 生胶 100、防老 D1.0、ZnO 5.0、CZ 0.9、硫磺 2.25、炭黑 40; 硫化条件: 143°C , 40 min

表 23 聚合条件对共聚物微观结构的影响(Ln-Cl-AlH)体系

AlH/Ln (摩尔比)	Cl/Ln (克原子比)	Ln/单体 $\times 10^6$ (摩尔/克)	催化剂 陈化温度 ($^\circ\text{C}$)	陈化浓度 [AlH] $\times 10^3$ (mol/mL)	聚合温度 ($^\circ\text{C}$)	共聚物微观结构(%)				
						丁二烯单元		异戊二烯单元		
						顺-1,4	反-1,4	1,2	总-1,4	3,4
19	2.5	4.7	30	4×10^{-5} a)	50	98.0	1.2	0.8	99.8	0.2
32	2.5	4.7	30	4×10^{-5} a)	50	98.1	1.2	0.7	99.0	1.0
44	2.5	4.7	30	4×10^{-5} a)	50	96.4	2.8	0.8	99.6	0.4
32	0.6	4.7	22~24	0.6	50	96.3	2.6	1.1	99.3	0.7
32	2.5	4.7	22~24	0.6	50	98.2	1.4	0.4	99.0	1.0
32	3.8	4.7	22~24	0.6	50	99.2	0.4	0.4	99.1	0.9

a) 以 [Ln] (摩尔/mL) 表示

表 24 共聚物的序列分布

催化剂	丁二烯单元序列分布(%)					异戊二烯序列分布(%)				
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	28.7	20.5	14.6	10.4	7.4	58.2	24.3	10.2	4.3	1.8
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	34.9	22.7	14.8	9.6	6.3	58.0	24.4	10.2	4.3	1.8
$\text{NdCl}_3 \cdot n\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	31.4	21.5	14.8	10.1	7.0	52.3	25.0	11.9	5.7	2.7
$\text{NdCl}_3 \cdot i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	35.4	22.9	14.8	9.5	6.2	58.5	24.3	10.1	4.2	1.7
$\text{NdCl}_3 \cdot n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	29.7	20.9	14.7	10.3	7.3	50.7	25.0	12.3	6.1	3.0

由表 24 可见, 共聚物中同种单体两单元以下结合的链节约占 50~70%, 实质上为无规共聚物。

表 25 列出丁二烯和异戊二烯共聚物的玻璃化温度(T_g)。

表 25 丁二烯-异戊二烯共聚物的玻璃化温度(T_g)^{a)}

单体中丁二烯含量 (摩尔%)	共聚物中丁二烯含量 (摩尔%)	共聚物的 T_g (°C)
100	100	-94
80	83.2	-80
70	73.4	-85
50	54.5	-77
40	45.7	-74
20	23.2	-66
0	0	-57

a) DSC 测定

1994 年 Oehme 等^[67]报道了和上述相似的结果。结果表明, 各种不同组成的共聚物都和均聚物一样只有一个 T_g (共混物有两个 T_g), 并随共聚物中丁二烯含量降低而升高。用热裂解色谱分析, 得到丁二烯和异戊二烯结合体即 1-甲基-5-乙烯基-环己烯-1(CH_3 -)或 1-甲基-4-乙烯基-环己烯-1(CH_3 -)。这是丁二烯和异戊二烯均聚物或两种均聚物的共混物所不具有的。

沈琪等^[68]测定了几种不同温度下的伸长耐寒系数(k_f)和硬化温度, 结果证明共聚胶具有比顺丁胶好得多的耐低温性能。顺丁胶的硬化温度为-35℃左右, 丁二烯/异戊二烯 = 80/20 的共聚胶的硬化温度为-93℃, 又顺丁胶在-60℃的 k_f 几乎为 0, 在此温度下顺丁胶几乎完全失去了弹性, 而丁二烯/异戊二烯=80/20 共聚胶的 k_f 仍高达 0.82 左右(见图 12 和 13)。丁二

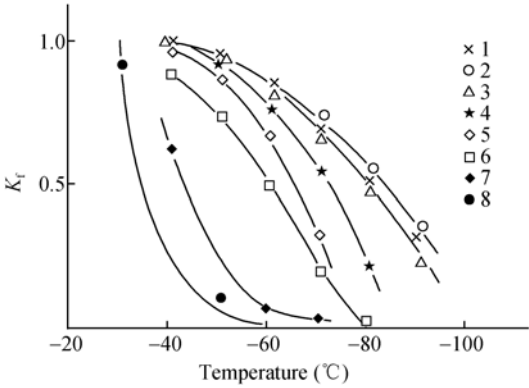


图 12 共聚物组成与 k_f 的关系
丁/异戊(重量比): 1, 90/10; 2, 80/20; 3, 70/30; 4, 50/50; 5, 40/60; 6, 30/70; 7, 95/5; 8, BR-01 镍顺丁

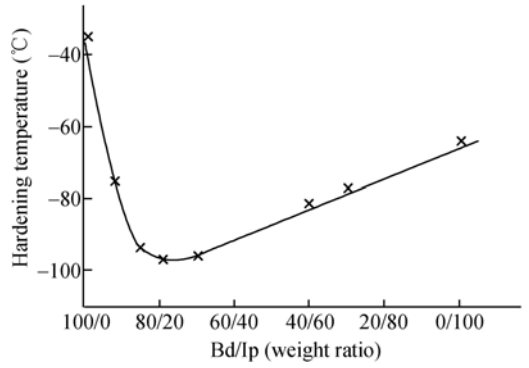


图 13 共聚物组成与硬化温度的关系

烯和异戊二烯的共混胶耐寒性能也远不如共聚胶好。
该文作者还研究了共聚物组成、 $[\eta]$ 和低分子量共聚物含量(WL)对硫化胶机械性能的影响(表 26)。
表 26 说明共聚物的 $[\eta]$ 和 WL 对硫化胶物性能影响不大, 共聚胶丁二烯/异戊二烯的重量比对抗张强度和伸长率有影响。随共聚物中丁二烯含量降低, 抗张强度和伸长率增加。

表 26 共聚物组成、 $[\eta]$ 和 WL 对硫化胶物理机械性能的影响^{a)}

丁二烯/异戊二烯 (重量比)	$[\eta]$ (dL/g)	ML_{3+4}^{100}	WL (%)	凝胶 (%)	抗张强度 (kg/cm ²)	300%定伸强度 (kg/cm ²)	伸长率 (%)	永久变形 (%)	硬度 (邵氏)
90/10	4.32	54	—	1.2	184	103	442	—	65
80/20	4.10	41	25.3	0.7	166	103	413	—	65
70/30	5.92	68.5	17.2	0.2	177	93	498	9.2	65
40/60	3.97	37	28.9	0.9	207	104	548	12.8	62
30/70	2.77	33.5	—	0	229	107	521	—	64

a) $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-A}(\text{iBu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 体系聚合

5.2 嵌段共聚合

王佛松、沈琪等^[69]以 $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-A}(\text{iBu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{-Cl}_3$ 催化体系聚合丁二烯或异戊二烯得到聚合物的分子量与转化率呈线性关系(图 14)。

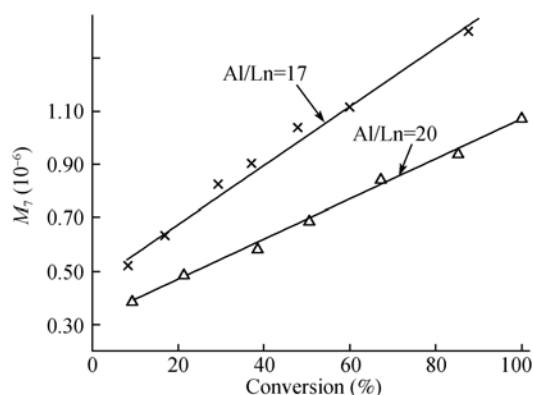


图 14 分子量与转化率的关系

聚合条件: Cl/Ln (克原子比)=3.5; $\text{Ln}=7.0 \times 10^{-4}$ (摩尔/升); 异戊二烯浓度 = 8 g/100 mL, 50℃ 聚合

这说明, 丁二烯或异戊二烯的聚合反应是按活性链机理进行的, 即在聚合反应过程中基本上不存活性链失活和链转移反应。并且合成了丁二烯和异戊二烯嵌段共聚物给予证明。

表 27 列出丁二烯和异戊二烯的嵌段共聚合结果。结果表明, 加入第二批单体后 $[\eta]$ 值都有显著增高。

丁二烯/异戊二烯(30/70 重量比)的嵌段共聚物的生胶性能与共混胶有明显不同, 共聚胶具有很大的

伸长率, 达到 4000% 试样未拉断, 而聚丁二烯/聚异戊二烯(30/70 重量比)共混胶, 在相同测试条件下只有 1600~2300% 左右; $[\eta]$ 为 6.0 共聚胶(丁二烯/异戊二烯重量比为 50/50)的生胶强度等于 8.77 kg/cm², 而 $[\eta]$ 为 6.50 共混胶(聚丁二烯/聚异戊二烯的重量比为 50/50)的生胶强度只有 2.70 kg/cm², 因此认为得到了丁二烯和异戊二烯嵌段共聚物。

嵇显忠等^[62]以 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{iPrOH-Et}_3\text{Al}$ 体系催化丁二烯在 -70℃ 聚合得到图 15 所示的结果。即转化率和数均分子量与时间的关系是通过原点的线性关系, 最终证明该体系是活性聚合, 在聚合条件下体系没有活性中心失活和链转移反应, 因此可以制备丁二烯和异戊二烯嵌段共聚物。在 -70℃ 和 30℃ 制得丁二烯和异戊二烯嵌段共聚物, 用 GPC 测定结果为一单峰。

Hou 等^[70]报道了一种新的基于烷基阳离子稀土活性物质催化体系。该体系具有二苯基膦取代苯基氨基配体(PNP)。这种催化体系提供极高的顺-1,4 选择性(99%)和优异活性聚合($M_w/M_n=1.05\sim1.13$), 不需要助催化剂烷基铝, 对异戊二烯和丁二烯聚合显示出高活性和高选择性, 也可用于异戊二烯-丁二烯嵌段共聚合。

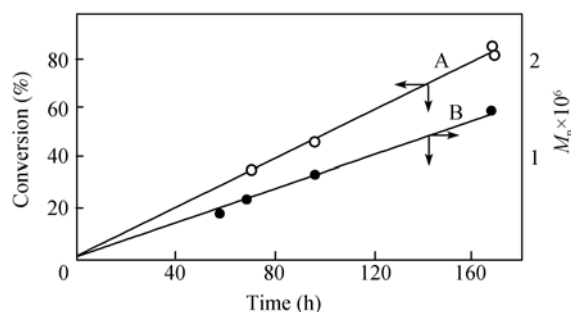
稀土催化剂的合成按下列过程:

$\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$ 与等量的 $(2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{NH}$ 反应得到 $[(\text{PNP}^{\text{ph}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_x](1:\text{Ln}=\text{Sc}, \text{X}=0; 2:\text{Ln}=\text{Y}, \text{X}=1; 3:\text{Ln}=\text{Lu}, \text{X}=1)$, 催化收率高。

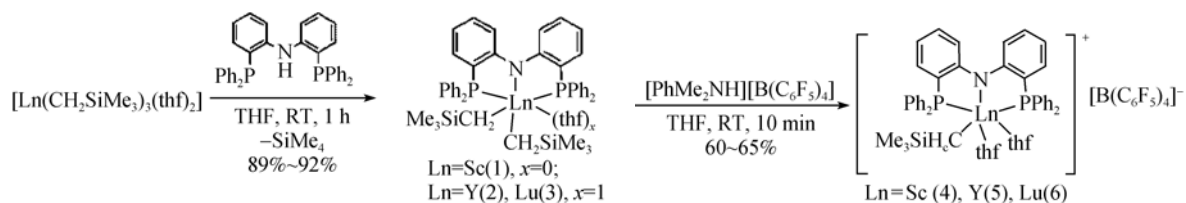
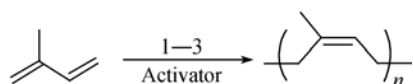
表 27 丁二烯和异戊二烯的嵌段共聚合^{a)}

第一批单体	单体浓度 (摩尔/升)	转化率 (%)	$[\eta]$ (dL/g)	凝胶 (%)	第二批单体	单体浓度 (摩尔/升)	转化率 (%)	$[\eta]$ (dL/g)	凝胶 (%)
异戊二烯	0.29	100	4.22	5.4	丁二烯	0.87	90	9.55	8.2
异戊二烯	0.59	100	4.61	1.4	丁二烯	0.74	90	6.0	4.0
丁二烯	0.63	100	6.50	2.2	异戊二烯	0.34	92	8.2	3.2

a) 聚合条件: Al/Ln (摩尔比)=17; Cl/Ln (克原子比)=3.0; $\text{Ln}=3.0 \times 10^{-4}$ (摩尔/升)

图 15 转化率和 $\bar{M}_n$ 与聚合时间的关系

从表 28 可以看出, 与此相反地在配合物 1~3 中不加活化剂和有四氢呋喃(THF)配位的阴离子配合物, 4~6 在同样条件下是没有活性的. 这些结果表示本催化体系真正的活性物种可能是烷基阳离子活性物种, 类似于 $[(PNP^{\text{ph}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_x](X \leq 1)$, 每个中心金属有一个或没有 THF 配体. 更显著的是本聚合体系是优异的活性聚合体系和具有高顺-1,4 选择性, 甚至在高温下仍然保持着(在 50~80℃ 聚合, $M_w/M_n = 1.05 \sim 1.08$, 顺-1,4 选择性 > 98.5%).

表 28 异戊二烯的顺-1,4 活性聚合^{a)}

编号	催化剂	温度 (℃)	时间 (min)	收率 (%)	M_n^b ($\times 10^5$)	M_w/M_n^b	结构 ^{c)} (%)	Tg ^{d)} (℃)	催化效率 ^{e)} (%)
							顺-1,4	3,4	
1	1~3	RT	60	0	—	—	—	—	—
2	1/A ^{f)}	RT	60	100	1.6	1.10	96.5	3.5	26
3	2/A ^{f)}	RT	60	100	2.3	1.10	99.3	0.7	18
4	3/A ^{f)}	RT	60	100	1.9	1.09	97.1	2.9	22
5	2/B ^{f)}	RT	60	79	3.2	1.11	99.3	0.7	10
6	2/C ^{f)}	RT	60	0	—	—	—	—	—
7	2/C ^{g)}	RT	10	40	0.5	1.05	99.3	0.7	33
8	2/A ^{g)}	RT	15	90	1.0	1.05	99.3	0.7	37
9	2/A ^{g)}	RT	20	100	1.2	1.07	99.3	0.7	34
10	2/A ^{g,h)}	RT	40	150	1.8	1.08	99.3	0.7	34
11	2/A ^{g,h)}	RT	60	200	2.3	1.08	99.3	0.7	36
12	2/A ^{g)}	0	180	100	1.3	1.06	99.3	0.4	31
13	2/A ⁱ⁾	50	10	90	0.7	1.05	99.6	1.3	53
14	2/A ^{i,j)}	50	20	188	1.4	1.05	98.7	1.3	55
15	2/A ⁱ⁾	80	2	66	0.6	1.05	98.5	1.3	45
16	2/A ⁱ⁾	80	5	100	0.8	1.05	98.5	1.3	51

a) 条件: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (10 mL); Ln (25 μmol); $[\text{IP}]_0/[\text{Ln}]_0 = 600$; $[\text{Ln}]_0/[\text{活化剂}]_0 = 1:1$, (活化剂= $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (A), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (B), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (C), 除非另有说明. b) 用 GPC 测定以聚苯乙烯为标准. c) 用 ^1H 和 ^{13}C NMR 测定. d) 用 DSC 测定. e) 催化效率= $\text{Mn}(\text{计算})/\text{Mn}(\text{实测})$. f) 编号 2~6 中异戊二烯加到 2 的混合物和活化剂中. g) 编号 7~12 活化剂 A 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液加到中性配合物溶液和 IP 中. h) 30 min 聚合 1.022 g(600 当量)异戊二烯后; 另加 1.022 g 异戊二烯并搅拌混合物 10(10 号)或 30 min(11 号). i) 编号 13~16, 2 和异戊二烯的混合物在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 3 mL 中加到预热的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ A 溶液(7 mL)中. j) $[\text{IP}]_0/[2]_0 = 1200$

参考文献

- 1 欧阳均. 稀土催化剂与聚合. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991. 1—3
- 2 沈之荃, 龚仲元, 仲崇祺, 欧阳均. 稀土化合物在定向聚合中的催化活性. 科学通报, 1964, (4): 335—336
- 3 沈之荃, 龚仲元, 仲崇祺, 欧阳均. 稀土化合物在定向聚合中的催化活性 II: 稀土螯合物与三烷基铝组成的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性. 高分子通讯, 1965, 7(3): 193—200
- 4 王佛松, 庞德仁, 沈之荃, 沈琪, 陈启儒, 宋襄玉, 杨国洁, 郑玉莲, 单新忠. $\text{Ce}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 催化体系: 异戊二烯模型连续聚合. 稀土催化合成橡胶文集, 北京: 科学出版社, 1980, 83—89
- 5 李波, 董为民, 石路颖, 姜连生, 张学全. 中国稀土顺丁橡胶的工业化开发. 合成橡胶工业, 2008, 31(1): 1—4
- 6 杨继华, 扈晶余, 逢束芬, 潘恩黎, 谢德民, 仲崇祺, 欧阳均. 对共轭双烯定向聚合活性较高的氯化稀土催化剂. 中国科学, 1980, (2): 127—135
- 7 Ren C Y, Li G L, Dong W M, Jiang L S, Zhang X Q, Wang F S. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization. Polymer, 2007, 48: 2470—2474 [DOI](#)
- 8 李振祥, 王生龙, 王佛松. 氯化铈异丙醇配合物的电子结构与络合活化的研究. 物理化学学报, 1985, 1(5): 420—423
- 9 Yang J H, Tsutui M, Chen Z, Bergreiter D E. New binary lanthanide catalysts for stereospecific diene polymerization. Macromolecules, 1982, 15(2): 230—233 [DOI](#)
- 10 陈文启, 金钟声, 邢彦, 樊玉国, 杨光第. $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{THF}$ 的晶体结构及其催化双烯烃聚合活性. Organica Chimica Acta, 1987, 130: 125
- 11 王佛松, 庞德仁, 沙人玉, 沈之荃, 沈琪, 陈文启, 杨国洁, 宋襄玉, 郑玉莲, 金鹰泰, 龚志. 异戊二烯在稀土催化剂作用下顺-1, 4-定向聚合的某些规律. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 100—112
- 12 李波, 张志强, 刘峰, 董为民, 石路颖, 姜连升, 张学全. 均相铈系催化剂合成窄相对分子质量分布的高顺式-1, 4-聚丁二烯. 合成橡胶工业, 2008, 31(5): 358—361
- 13 王佛松, 沈之荃, 陈文启, 赵洪任. 直接萃取法制备环烷酸稀土盐. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 381—387
- 14 王佛松(中国科学院吉林应用化学研究所四室三组). 用稀土催化剂的异戊二烯顺式-1, 4 定向聚合. 中国科学, 1974, (5): 486—491; 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. 稀土定向聚合络合催化剂的研究. 催化学报, 1980, 1(1): 15—25
- 15 廖玉珍, 张守信, 柳希春. 以氯代硅烷为第三组份的丁二烯稀土催化聚合. 应用化学, 1987, 4(1): 13—17
- 16 陈文启, 宋襄玉, 张玉明. 不同配位基团稀土化合物在异戊二烯聚合中的催化活性. 稀土合成橡胶文集, 1980, 113—123
- 17 王佛松, 金恕, 龚志. 异戊二烯在 P_{507} 稀土化合物催化体系中的聚合. 稀土合成橡胶文集, 1980, 134—140
- 18 庞德仁. 用稀土催化剂合成顺-1, 4 聚异戊二烯橡胶的研究. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 70—82;
- 19 单成基, 李玉良, 逢束芬, 欧阳均. $\text{Nd}(\text{OR})_3\text{-}n\text{Cl}_n\text{-AlEt}_3$ 催化体系对丁二烯的聚合 I. 聚合的一般规律, $\text{Nd}(\text{OR})_3\text{-}n\text{Cl}_n\text{-AlEt}_3$ 催化体系对丁二烯的聚合 II. 聚合物微观结构和催化剂诱导效应指数的关系. 化学学报, 1983, 41(6): 490—504
- 20 杨继华, 逢束芬, 谢德民, 欧阳均, 潘恩黎, 边胜哲. $\text{LnX}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中不同稀土元素和不同卤素对双烯定向聚合影响. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 230—237
- 21 陈文启, 宋襄玉, 赵洪刚, 王俊芬, 张江海. 稀土异戊橡胶顺-1, 4 结构与性能的研究. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 255—265
- 22 Taniguchi Y, Dong W M, Katsumata T, Shiotuki M, Masuda T. Novel neodymium-based ternary catalyst $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ for isoprene polymerization. Polymer Bulletin, 2005, 54(3): 173—178
- 23 古川淳二, 三枝武夫, 伊良子光一, 宏岡昇, 宮恒昭. ハロゲン化チタントアルキルアルミニウム系触媒によるブタジエンとインプレンの共重合. 工業化学雑誌(日), 1962, 65: 2074—2078
- 24 佐々木毅一, 山崎升, 神原尚, チグラ型触媒によるブタジエンとインプレンの共重合. 高分子化学(日), 1964, 21: 9—16
- 25 Бреслер П С, Молгопоск Б А, Колечкова М Ф, Кропачева Е Н. Сополимеризация Бутадиена Изопреном под Влиянием Комплексных Металлоорганических Катализаторов. Высокомолекул, Соед, 1963, 5: 357—362
- 26 Weber V H, Schleimer B, Winter H. Die stereoregulierte homo- und copolymerisation des butadiens. Makromol Chem, 1967, 101: 320—336 [DOI](#)
- 27 逢束芬, 扈晶余, 谢德民, 欧阳均. 丁二烯与异戊二烯在不同稀土催化体系下的共聚合. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 161—173
- 28 欧阳均. 稀土催化剂与聚合. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991. 38—41
- 29 Throckmorton M C. Comparison of cerium and other transition metal catalyst systems for preparing very high *cis*-1,4-polybutadiene.

- Kaut Gummi Kunst, 1969, 22(6): 293—297
- 30 Wang B L, Cui D M, Lv K. Highly 3,4-selective living polymerization of isoprene with rare earth metal fluorenyl *N*-heterocyclic carbene precursor. *Macromolecules*, 2008, 41: 1983—1988[DOI]
- 31 Kaita S, Yamanaka M, Horiuchi A C, Wakatsuki Y. Butadiene polymerization catalyzed by lanthanide metal-dependent control of 1,4-*cis*/*trans* stereoselectivity and molecular weight. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1359—1363[DOI]
- 32 Kaita S, Hou Z M, Nishiura M, Doi Y, Kurazumi J, Horiuchi A C, Wakatsuki Y. Ultimately specific 1,4-*cis* polymerization of 1,3-butadiene with a novel gadolinium catalyst. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24: 179—184[DOI]
- 33 Wang D, Li S H, Liu X L, Gao W, Cui D M. Thiophene-NPN ligand supported rare-earth metal bis(alkyl) complexes. Synthesis and catalysis toward highly *trans*-1,4-selective polymerization of butadiene. *Organometallics*, 2008, 27: 6531—6538[DOI]
- 34 潘恩黎, 仲崇祺, 谢德民, 欧阳均. 丁二烯在某些钕催化剂体系中聚合活性中心数的测定和动力学的研究 I. 聚合条件对活性中心浓度的影响. *化学学报*, 1982, 40(4): 301—309
- 35 潘恩黎, 仲崇祺, 谢德民, 欧阳均. 丁二烯在某些钕催化剂体系中聚合活性中心数的测定和动力学的研究 II. 聚合链增长、链转移及链终止过程的研究. *化学学报*, 1982, 40(5): 395—405
- 36 МОНАКОВ Ю Б, БИШЕВ Я Х, БЕР А А, РАФИКОВ С Р. ДАН СССР, 1997, 234(5): 1125
- 37 龚志, 李柏林, 杨国洁, 王佛松. 异戊二烯在 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 催化体系作用下聚合动力学. *高分子学报*, 1983, (2): 116—121
- 38 朱行洁, 乔玉芹, 韩东霓. 稀土催化异戊二烯聚合动力学的研究. *高分子学报*, 1984, (3): 207—213
- 39 金鹰泰, 李兴民, 孙玉芳. 欧阳均, 对双烯有聚合活性的结晶双金属稀土络合物. *科学通报*, 1982, 27(1): 32—32
- 40 单成基, 林永华, 金松春, 欧阳均, 樊玉国, 杨光第, 于景生. $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu_2\text{Cl})_6(\mu_3\text{Cl})_6(\mu_2\text{Et})_9\text{Et}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 的单晶结构. *化学学报*, 1987, 45(10): 949—954
- 41 Shan C J, Lin Y H, Ouyang J, Fan Y G, Yang G D. Single crystal structure of a polymerization active Nd-Al bimetallic complex. *Makromol Chem*, 1987, 188: 629—635[DOI]
- 42 Destri S, Gallazzi M C, Giarrusso A, Porri L. On the stereochemistry of monomer insertion in the 1,4-polymerization of conjugated diolefins. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1980, (1): 293—296[DOI]
- 43 赵晓江, 王佛松. 稀土催化双烯聚合中活性链端性质及聚合机理. *科学通报*, 1982, (12): 731—732
- 44 单成基, 嵇忠忠, 逢束芬, 孙涛, 杨继华. 多核 Nd-Al 双金属配合物对丁二烯的聚合——I. 聚合物的分子量与微观结构间的关系及其聚合机理的讨论. *高分子学报*, 1989, (6): 709—713
- 45 单成基, 林永华, 王明义, 史恩栋, 欧阳均. 有催化聚合活性的 Nd-Al 双金属络合物单晶. *科学通报*, 1986, 31(2): 123—123
- 46 Gao W, Cui D M. Highly *cis*-1,4 selective polymerization of dienes with homogeneous Ziegler-Natta catalysts based on NCN-pincer rare earth metal dichloride precursors. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(14): 4984—4991[DOI]
- 47 Tobisch S. Theoretical investigation of the mechanism of *cis*-*trans* regulation for the alkylnickel(II)-catalyzed 1,4 polymerization of butadiene. *Acc Chem Res*, 2002, 35(2): 96—104[DOI]
- 48 Shen Z Q, Ouyang J, Wang F S. The characteristics of lanthanide coordination catalysts and the *cis*-polydienes prepared therewith. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18 (12): 3345—3357
- 49 Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Neodymium-based Ziegler-Natta catalysts and their application in diene polymerization. *Adv Polym Sci*, 2006, 204(11): 1—154[DOI]
- 50 Marina N G, Monokov Y B, Sabiov Z M. Lanthanide compounds-catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers (Review). *Polym Sci USSR (Engltrans)*, 1991, 33(3): 387—417[DOI]
- 51 Wilson D J. Recent advances in the neodymium catalysed polymerization of 1,3-dienes. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1993, 66(96): 273—288
- 52 杨树田, 许广森, 包喜英, 谷永明, 刘玉茹. 钕系BR的基本性能与实用性能研究. *轮胎工业*, 2001, 21(12): 713—719
- 53 赵世权, 董为民, 石路颖, 姜连升, 张学全. 合成顺丁橡胶用稀土催化剂的开发进展. *合成橡胶工业*, 2008, 31(2): 81—86
- 54 张新惠, 李柏林, 张学全, 姜连升, 陆彪, 石路颖, 顾振楣, 陆贵根, 李波. 国产稀土顺丁橡胶的性能. *合成橡胶工业*, 2006, 29(1): 11—13
- 55 Dong W M, Jiang L S, Zhang X Q. Synthesis of *cis*-1,4-polybutadiene with narrow relative molecular mass distribution by using homogeneous neodymium catalyst. *China Synthetic Rubber Industry*, 2005, 28(5): 388—388
- 56 张新惠, 李柏林, 董为民, 于琦周, 张学全, 张志强, 林曙光, 石路颖. 相对分子质量及其分布对稀土顺丁橡胶性能的影响. *合成橡胶工业*, 2007, 30(5): 391—394

- 57 杨采云, 郑玉莲, 王佛松. 异戊二烯均相聚合催化剂. 合成橡胶工业, 1991, 14(3): 183—187
- 58 龚志, 郭春玲, 郑玉莲, 赵立群, 王佛松. 用 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 作第三组分催化异戊二烯本体聚合的研究. 催化学报, 1991, 12(1): 47—51
- 59 李桂连, 董为民, 姜连升, 张学全, 王佛松. 均相 $\text{Nd}(\text{vers})_3/\text{AlBu}_2\text{H}/\text{AlBu}_2\text{Cl}$ 催化聚合异戊二烯. 合成橡胶工业, 2006, 29(3): 181—185
- 60 王佛松, 王玉玲, 沙人玉, 沈之荃, 庞德仁, 张新惠, 龚志. 稀土异戊橡胶的分子量和分子量分布及其对性能的影响. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 250—254
- 61 于琦周, 李柏林, 李桂连, 张学全, 张新惠. 相对分子质量对稀土异戊橡胶性能的影响. 特种橡胶制品, 2008, 29(4): 4—7
- 62 嵇显忠, 逢束芬, 李玉良, 欧阳均. 丁二烯在稀土配位催化剂下的“活性”聚合. 中国科学, B 辑, 1985, (2): 120—127
- 63 阮埃乃, 仲崇祺, 杨继华, 逢束芬, 扈晶余, 谢德民, 潘恩黎. 用稀土催化剂制备丁-异戊共聚橡胶. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 174—189
- 64 黄葆同, 沈之荃等. 烯烃及双烯烃配位聚合进展. 北京: 科学出版社, 1998, 219—245
- 65 沈之荃, 宋襄玉, 肖淑秀, 杨吉坡, 阚香兰. 丁二烯和异戊二烯在氯化稀土-醇-三烷基铝催化体系中的共聚合. 中国科学, B 辑, 1981, 1340—1349
- 66 Shen Z Q, Song X Y, Yang J P, Kan X L. Coordination copolymerization of butadiene and isoprene with rare earth chloride-aluminium trialkyls catalytic systems. J Appl Poly Sci, 1983, 28: 1585—1592[DOI]
- 67 Oehme A, Gebauer U, Gehrke K, Beyer P, Hartmann B, Lechner M D. The influence of the catalyst preparation on the homo and copolymerization of butadiene and isoprene. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 3773—3781[DOI]
- 68 于亚莉, 方天如, 沈琪, 宋襄玉, 肖淑秀, 李今芳, 杨国洁, 金鹰泰, 陈启儒, 高淑珍, 张玉明. 以稀土催化体系合成丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的研究. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 190—201
- 69 王佛松, 沈琪, 宋襄玉, 肖淑秀, 杨国洁. 在稀土催化体系中双烯烃聚合过程中的研究. 稀土催化合成橡胶文集, 1980, 238—245
- 70 Zhang L X, Suzuki T, Luo Y, Nishiura M, Hou Z M. Cationic alkyl rare-earth metal complexes bearing an ancillary bis(phosphinophenyl) amido ligand: A catalytic system for living *cis*-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 1909—1913[DOI]

Synthetic rubbers prepared by lanthanide coordination catalysts

CHEN WenQi, WANG FoSong

Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

Abstract: China is rich in rare earth resources. Rare earth elements, also named lanthanides, that are the number 58 to number 81 elements in the elemental periodic table, have unique electronic structures and may form various coordination compounds. In early 1960s, researchers in Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CIAC) found the catalytic activities of lanthanide compounds in stereospecific polymerization of conjugate dienes and published the first paper in the world in 1964 on this topic. Based on this finding, CIAC launched extensive research activities on lanthanide compounds as diene polymerization catalysts, from a series of fundamental researches to the efforts of industrializing the rare earth catalyzed *cis*-1,4-polybutadiene rubber and *cis*-1,4-polyisoprene rubber. This review is attributed to summarizing the progress in this field in the past half a century.

Keywords: synthetic rubber, polybutadiene, polyisoprene, rare earth, lanthanide, coordination catalysts, stereospecific polymerization