

含磷/氮给电子体铁系催化剂催化 1,3-双烯烃定向聚合

徐世亮, 赵英男, 余尧, 那丽华, 房梁,
刘恒, 张春雨, 张学全

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 先进橡胶材料教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要 考察了不同含磷/氮化合物对乙酰丙酮铁(III)/烷基铝[Fe(acac)₃/AlR₃]体系催化1,3-丁二烯和异戊二烯聚合的影响. 研究表明, 采用异氰亚氨基三苯基膦(IITP)作为给电子体的铁系催化剂可在己烷溶剂中高活性地合成间同1,2-聚丁二烯(PBd)和3,4-聚异戊二烯(PIp), 催化活性最高可达 1.52×10^6 g_{PBd}/mol_{Fe}和 1.47×10^6 g_{PIp}/mol_{Fe}. 所得聚丁二烯具有较低的熔点(T_m , 64.0~115.0 °C), 1,2-单元摩尔分数最高可达80.2%; 而聚异戊二烯则呈现中等的3,4-单元摩尔分数(48.8%~52.4%), 玻璃化转变温度(T_g)在-18.5 °C~-15.8 °C之间. 聚合物的高温凝胶渗透色谱(HTGPC)曲线呈单峰分布, 证明催化剂为单活性中心. 此外, 通过异戊二烯的动力学实验和种子聚合实验证明该催化体系具备准活性聚合特征.

关键词 配位聚合; 共轭双烯烃; 铁催化剂; 给电子体

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240542

Stereospecific Polymerization of 1,3-Dienes Catalyzed by Fe-based Catalysts with P/N Electron Donors

XU Shiliang, ZHAO Yingnan, YU Yao, NA Lihua, FANG Liang, LIU Heng,
ZHANG Chunyu*, ZHANG Xuequan

(Key Lab of Rubber-Plastics, Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber and Plastics, Key Laboratory of Advanced Rubber Material, Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract The effects of different phosphorus-nitrogen compounds on the polymerization of 1,3-butadiene and isoprene catalyzed by iron (III) acetylacetonate/aluminium alkyl [Fe(acac)₃/AlR₃] were investigated. The results show that the use of isocyanoimino-triphenylphosphorane (IITP) as an electron donor can synthesize syndiotactic 1,2-polybutadiene (PBd) and 3,4-polyisoprene (PIp) with high activity in hexane, and the highest catalytic activity achieve 1.52×10^6 g_{PBd}/mol_{Fe} and 1.47×10^6 g_{PIp}/mol_{Fe}. The obtained polybutadiene displays a low melting point (T_m , 64.0—115 °C), and the molar fraction of 1,2-unit can reach up to 80.2%. The molar fraction of 3,4-unit of polyisoprene is between 48.8%—52.4%, and the temperature of glass transition (T_g) is kept from -18.5 °C to -15.8 °C. The unimodal distribution high-temperature gel permeation chromatography (HTGPC) curve indicates that the catalytic system has a single active center. Moreover, the quasi living polymerization characteristics of the

收稿日期: 2024-12-16. 网络首发日期: 2025-03-18.

联系人简介: 张春雨, 男, 博士, 教授, 主要从事高性能聚烯烃弹性体方面的研究. E-mail: cyzhang@qust.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFB3704700)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFB3704700).

catalytic system are verified through kinetics and seeding polymerization experiments of isoprene.

Keywords Coordination polymerization; Conjugated diene; Fe-based catalyst; Electron donor

1,3-丁二烯和异戊二烯等共轭二烯类单体是合成橡胶的重要单体,通过自由基聚合^[1-5]、阴离子聚合^[6,7]、阳离子聚合^[8]或配位聚合^[9-15]可得到顺式(*cis*)/反式(*trans*)1,2-单元和1,2-单元/3,4-单元的弹性体聚合物。在聚双烯烃橡胶中引入1,2-单元或3,4-单元可以在提高材料抗湿滑性能的同时降低滚动阻力及生热性能,是制备高性能轮胎的理想材料^[16]。自从Ziegler-Natta催化剂问世以来,配位聚合已被证明是合成具有区域/立体规整性聚合物的有力工具^[17]。铁系催化剂作为一种含量丰富、生物毒性小并对极性官能团有一定耐受性的过渡金属催化剂,在制备官能化聚合物等方面显示出广阔的应用前景,引起了学术界的广泛关注。

铁催化剂在双烯烃聚合反应中的应用可以追溯到20世纪60年代。早期的铁系催化剂主要采用二元催化体系,催化活性及选择性均较低,并且需要在低温下聚合,所得产物主要为低聚物^[18]。随着研究的深入,研究者发现,在催化体系中加入一些含氮类给电子体(如氰基吡啶和联吡啶等)能够调控活性中心的空间位阻及电子效应,从而提高对单体的催化活性及区域和立构选择性。然而,此类催化剂仅可得到中等规整度的聚丁二烯及等二元的聚异戊二烯,并且在高温下催化活性较低^[19-22]。对给电子体化合物结构的创新是开发高活性新型Fe催化剂的有效途径。例如,Zhang等^[23,24]和Gong^[25]等开发了以磷酸酯类化合物为给电子体的铁催化剂,不仅催化活性高、高温耐受性好,而且聚合物立构规整度高,使铁系催化剂具有工业应用的价值;Gong等^[26]通过动力学实验验证了乙酰丙酮铁(III)/亚磷酸二乙酯/三异丁基铝[Fe(acac)₃/DEP/Al(*t*Bu)₃]催化体系的准活性聚合特征,并在此基础上成功制备了聚丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物;Zheng等^[13]则通过调控烷基铝的用量并采取顺序进料的方式制备了具有不同软硬段长度的立构嵌段聚丁二烯共聚物。本文考察了不同含磷/氮化合物对铁催化剂催化双烯烃聚合的影响,发现以异氰亚氨基三苯基膦(IITP)为给电子体的乙酰丙酮铁(III)/烷基铝[Fe(acac)₃/AlR₃]催化体系可以高效催化丁二烯和异戊二烯聚合,并深入研究了催化剂的组成和配比等对催化活性和聚合物微观结构及热性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮铁(III)[Fe(acac)₃],纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;异氰亚氨基三苯基膦(IITP)、异氰基乙酸甲酯、异氰基乙酸乙酯、异氰基叔丁酯、氰甲基磷酸二乙酯和防老剂2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT),纯度97%,上海麦克林生化科技有限公司;三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)和二异丁基氢化铝(DIBAH),浓度为1 mol/L的甲苯溶液,上海麦克林生化科技有限公司;1,3-丁二烯,纯度>99.9%,青岛鲁东气体有限公司,使用前经装有KOH和分子筛的柱子纯化;异戊二烯,纯度99%,安徽泽升科技股份有限公司,使用前经CaH₂蒸馏处理;正己烷、环己烷、甲苯和二氯甲烷,分析纯,天津富宇精细化工有限公司,使用前均经除水干燥和重蒸处理。

Bruker Avance NEO 400 MHz型核磁共振波谱仪(NMR)和Bruker Vertex-70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;Agilent 1260 infinity II型高温凝胶渗透色谱仪(HTGPC),美国安捷伦公司;Netzsch 3500 Sirius型差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch公司;Instron-5869型万能试验机,美国Instron公司。

1.2 实验过程

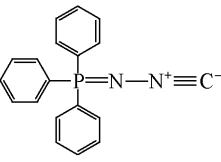
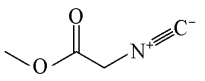
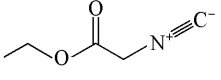
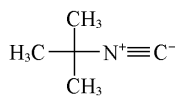
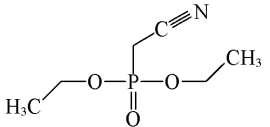
聚合反应在经真空烘烤且充N₂气处理的聚合瓶中进行。将预先配制的丁二烯溶液(浓度为1.85 mol/L)或异戊二烯溶液(浓度为2.3 mol/L)用注射器注入聚合瓶中,随后按照Fe、P和Al的顺序将所需量的催化剂注入聚合瓶中,在50 °C的水浴中反应2 h后,使用含有1%的BHT及少量盐酸的乙醇溶液终止反应。将所得聚合物经乙醇多次洗涤后于50 °C下真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 不同给电子体化合物对丁二烯聚合的影响

对于三元铁系催化剂,给电子体化合物的性质直接影响着催化剂的催化性能.因此,对有效给电子体的探索是开发新型铁催化剂的有效途径.表1示出了不同给电子体化合物对Fe(acac)₃/TIBA体系催化丁二烯聚合的影响.结果显示,在相同的聚合条件下,以IITP和氰甲基磷酸二乙酯为给电子体的铁系催化剂均能催化丁二烯聚合,并且其中以IITP为给电子体时单体转化率接近100%,成功制备了低熔点($T_m=82.4\text{ }^\circ\text{C}$)和低结晶度($\chi_c=19.9\%$)的间同聚丁二烯(表1中Run 1).当以氰甲基磷酸二乙酯为电子体时催化活性较差,单体转化率只有14.1%,并生成高熔点($T_m=127.2\text{ }^\circ\text{C}$)的聚合物(表1中Run 5).而以异氰基乙酸甲酯、异氰基乙酸乙酯和异氰酸叔丁酯为给电子体时均未能获得聚合物(表1中Runs 2~4).这可能是因为IITP含有多个可供配位的杂原子(P和N),与金属中心Fe螯合后能够更好地稳定活性中心,防止其在与三异丁基铝烷基化后进行还原分解时被过度还原,从而失去催化活性.IITP与活性中心配位后改变了活性中心的电子云密度,有利于单体的配位和插入,这可能是该催化体系具有高活性的原因.同时,IITP与金属中心配位后也增大了活性中心的空间位阻,使得丁二烯在插入的过程中更容易以1,2-单元的方式插入,使催化体系表现出较好的立构选择性,所得聚合物为结晶的间同1,2-聚丁二烯.因此,本文详细考察了以IITP作为给电子体时铁催化剂催化丁二烯和异戊二烯聚合的规律.

Table 1 Effect of different donors on the butadiene catalyzed by Fe-based catalysts^a

Run	Donor	Chemical structure of donor	Yield(%)	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$\chi_c^b(\%)$
1	Isocyanoinino triphenylphosphorane		98.7	82.4	19.9
2	Methyl isocynoacetate		— ^c	—	—
3	Ethyl isocynoacetate		—	—	—
4	Tert-butyl isocyanide		—	—	—
5	Diethyl cyanomethylphosphonate		14.1	127.2	3.4

a. Polymerization conditions: [BD]=1.85 mol/L, [BD]/[Fe]=10000, [Donor]/[Fe]=2, [TIBA]/[Fe]=25, at 50 °C for 2 h, in hexane; b. data were determined by DSC; c. not determined.

2.2 烷基铝和溶剂对丁二烯聚合的影响

首先考察了以三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)和二异丁基氢化铝(DIBAH)作为助催化剂对丁二烯聚合的影响(表2中Runs 1~6).由表2可见,对于Fe(acac)₃/IITP/AlR₃催化体系,所有烷基铝化合物作为助催化剂均实现了对丁二烯的高活性聚合.值得注意的是,DIBAH具有较强的还原性,在与金属中心反应时会生成不稳定中间体,导致活性下降^[27].根据文献[23]报道,DIBAH作为助催化剂与Fe(2-EHA)₃/DEP配合使用时,在[Al]/[Fe]=5~30的范围内才能催化丁二烯聚合,并且活性较低.尽管

与TEA和TIBA相比,在该体系中采用DIBAH为助催化剂时活性略有下降,但仍明显高于文献报道的体系,这说明IITP与金属中心Fe的配位亲和性较强,能够有效稳定活性种. Runs 13和14考察了不同催化剂用量对聚合的影响. 当 $[BD]/[Fe]=30000$ 时,催化活性达到 $1.52 \times 10^6 \text{ g}_{\text{PBd}}/\text{mol}_{\text{Fe}}$. 进一步提高单体比,会导致催化活性和聚合速率下降,这是因为催化剂使用量太低时反应中生成的活性中心太少,致使聚合速率显著下降,并且体系中的微量杂质对活性中心的毒化作用更明显,致使催化活性下降.

Table 2 Effects of AlR_3 and solvents on butadiene polymerization catalyzed by Fe-based catalysts^a

Run	Solvent	Cocat.	$[\text{Al}]/[\text{Fe}]$	Yield(%)	$10^{-4}M_n^b$	PDI	$T_m^c/^\circ\text{C}$	$\chi_c^c(\%)$	$m_{1,2\text{-unit}}^d(\%)$	$rr^d(\%)$
1	<i>n</i> -Hexane	TEA	15	98.9	76.4	1.9	83.6	12.8	76.2	65.8
2	<i>n</i> -Hexane	TEA	25	49.0	100.4	1.8	87.3	23.8	79.2	68.9
3	<i>n</i> -Hexane	TIBA	15	95.9	103.0	2.0	80.3	11.3	77.3	67.5
4	<i>n</i> -Hexane	TIBA	25	21.5	110.2	1.9	93.0	13.9	—	68.4
5	<i>n</i> -Hexane	DIBAH	15	96.4	69.4	2.0	115.0	3.0	76.5	64.5
6	<i>n</i> -Hexane	DIBAH	25	49.4	80.2	1.9	104.6	8.5	80.2	66.7
7	Cyclohexane	TEA	15	95.9	72.5	1.9	70.9	6.2	71.0	—
8	Cyclohexane	TEA	25	38.4	85.3	1.8	81.1	11.7	78.8	65.4
9	Dichloromethane	TEA	15	—	—	—	—	—	—	—
10	Dichloromethane	TEA	25	16.5	50.4	2.1	69.7	6.4	77.7	67.6
11	Toluene	TEA	15	0.4	—	—	—	—	—	—
12	Toluene	TEA	25	93.3	83.3	1.9	64.0	2.5	72.2	61.7
13 ^e	<i>n</i> -Hexane	TEA	15	93.8	—	—	79.9	8.0	75.4	—
14 ^f	<i>n</i> -Hexane	TEA	15	52.3	—	—	74.2	7.8	74.5	—
15 ^g	<i>n</i> -Hexane	TEA	15	34.5	—	—	73.6	7.6	74.2	63.7

a. Polymerization conditions: $[\text{BD}]=1.85 \text{ mol/L}$, $[\text{BD}]/[\text{Fe}]=20000$, $[\text{IITP}]/[\text{Fe}]=1.5$, at 50°C for 2 h; b. determined by HTGPC in trichlorobenzene; c. determined by DSC; d. determined by NMR, rr : syndiotactic index; e. $[\text{BD}]/[\text{Fe}]=30000$; f. $[\text{BD}]/[\text{Fe}]=35000$; g. $[\text{BD}]/[\text{Fe}]=40000$.

图1(A)为表2中Run 1条件下所得聚丁二烯的FTIR谱图. 910 cm^{-1} 处为聚合物分子链1,2-单元的特征吸收峰; 668 cm^{-1} 处为间同1,2-单元的特征吸收峰,表明聚合物具有一定的间同立构规整度; 720 cm^{-1} 处为 *cis*-1,4-单元的特征吸收峰,在 961 cm^{-1} 处未观察到归属于 *trans*-1,4-单元的吸收峰,表明所得聚丁二烯为间同1,2-聚丁二烯,同时含有少量的 *cis*-1,4-单元. 图1(B)为间同1,2-聚丁二烯(表2中Run 1)的¹H NMR谱图. $\delta 5.1$ 和 5.6 处为聚丁二烯侧链乙烯基中 $\text{CH}_2=$ 和 $=\text{CH}-$ 和 $\text{CH}_2=$ 和 $=\text{CH}-$ 的质子特征峰, $\delta 5.4$ 处为聚合物主链中顺式1,4-单元双键中的质子特征峰. 此外,还通过¹³C NMR谱[图1(C)]分析了所得聚合物的间同度(rr). $\delta 113.8\sim 116.0$ 处为聚合物1,2-单元中侧链乙烯基中碳的特征峰, $\delta 114.82$ 处则为间同结构的特征峰. 因此,根据文献[28]方法可分别计算出聚合物的1,2-单元

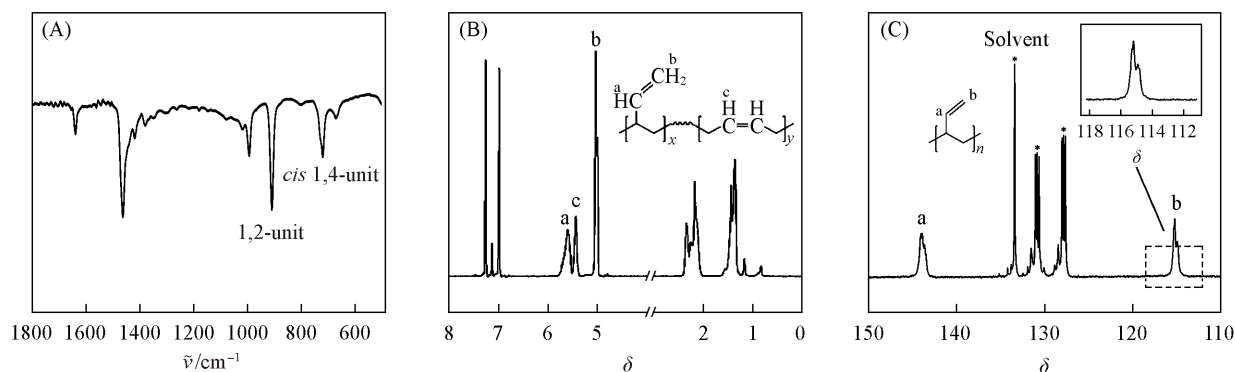


Fig. 1 FTIR(A), ¹H NMR(B) and ¹³C NMR(C) spectra of polybutadiene(Table 2, Run 1)

摩尔分数($m_{1,2\text{-unit}}$, %)和 rr (%):

$$m_{1,2\text{-unit}} = A_{5,1} / (A_{5,6} + A_{5,4} + A_{5,1}/2) \times 100\% \quad (1)$$

$$rr = A_{114.82} / A_{113.8-116.0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_x 均为 δ_x 处的特征峰面积.

根据式(1)和(2)可以计算出表2 Run 1条件下所得聚合物的 $m_{1,2\text{-unit}}$ 为76.2%, rr 为65.8%. 由表2可以看出, 烷基铝种类对聚合物的区域和立构选择性影响不大. 当以正几烷为溶剂时, 聚合物的 $m_{1,2\text{-unit}}$ 和 rr 分别在76.2%~80.2%和64.5%~68.9%之间. 所得聚合物的HTGPC曲线均呈单峰分布, 说明该催化剂具有单活性位点的特征.

采用DSC考察了所得间同1,2-聚丁二烯的熔点和结晶性能. 由表2可以看出, 烷基铝种类和溶剂对聚合物的熔点和结晶影响较大. 在相同聚合条件下, 不同种类烷基铝聚合得到的间同1,2-聚丁二烯的熔点高低顺序为DIBAH > TIBA > TEA. 总体来看, 所得聚合物为低熔点间同1,2-聚丁二烯, T_m 可在64.0~115.0 °C之间调节. 较低的熔点不仅意味着在生产加工过程中橡胶更容易完全熔融和均匀分散, 同时还能有效降低加工温度过高导致聚合物侧链乙烯基老化交联的风险.

此外, 考察了溶剂对该催化剂催化1,3-丁二烯聚合的影响. 除了二氯甲烷外, 该催化体系在正己烷、环己烷和甲苯中均表现出较高的催化活性, 活性顺序依次为正己烷 > 环己烷 > 甲苯 > 二氯甲烷, 并且溶剂的改变并未对聚合物的微观结构造成明显影响. 极性溶剂甲苯和二氯甲烷会导致催化活性降低, 这可能是因为在丁二烯配位和插入过程中, 溶剂和单体与活性种竞争配位, 从而降低了活性. 提高 $[Al]/[Fe]$ 可以适当提高活性, 聚合物收率分别为93.3%和16.5%(表2中Runs 10和12). 图2谱线a为所得丁二烯的应力-应变曲线. 由于间同1,2-聚丁二烯为半结晶聚合物, 其生胶的力学强度较高, 拉伸强度达到了(13.36±0.39) MPa, 断裂伸长率为(348±25)%.

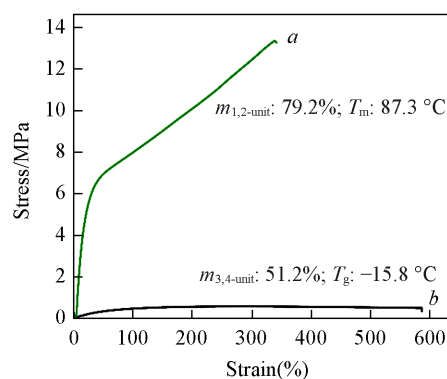


Fig. 2 Stress-strain curves of polybutadiene(a, Table 2, Run 1) and polyisoprene(b, Table 3, Run 1)

2.3 异戊二烯聚合

鉴于该以IITP为给电子体的铁催化剂在催化丁二烯聚合时展现了罕见的高活性, 进一步考察了其催化异戊二烯聚合的效果. 首先研究了助催化剂对异戊二烯聚合的影响(表3). 在 $[IP]/[Fe]=15000$, $[Al]/[Fe]=20$ 的条件下, 使用TIBA和TEA作为助催化剂, 催化体系表现出极高的活性, 即使采用还原性较强的DIBAH为助催化剂, 聚合物收率也能达到96.9%. 在聚合物的红外光谱(图3)中, 890 cm^{-1} 处为3,4-单元的特征吸收峰, 836 cm^{-1} 处特征峰的出现表明聚合物含有一定比例的 cis -1,4-单元, 而

Table 3 IP polymerization catalyzed by Fe-based catalysts^a

Run	Cocat.	Solvent	$[IP]/[Fe]$	Yield(%)	$10^{-4}M_n^b$	PDI	$m_{3,4\text{-unit}}^c$ (%)	$m_{1,2\text{-unit}}^c$ (%)	$m_{1,4\text{-unit}}^c$ (%)	T_g^d
1	TIBA	Hexane	15000	97.7	91.3	1.9	51.2	3.2	45.6	-15.8
2	TEA	Hexane	15000	97.8	65.0	2.0	51.1	2.6	46.3	-17.2
3	DIBAH	Hexane	15000	96.9	64.5	2.0	48.8	5.0	46.2	-16.0
4	TIBA	Hexane	10000	99.8	70.2	1.9	51.2	2.6	46.2	-17.3
5	TIBA	Hexane	30000	72.0	100.3	1.9	50.3	3.7	46.0	-16.3
6	TIBA	Hexane	50000	42.0	102.7	1.9	50.8	3.9	45.3	-16.1
7	TIBA	Cyclohexane	15000	97.5	81.4	2.1	50.6	3.8	45.6	-16.1
8	TIBA	Toluene	15000	6.6	46.3	1.9	52.4	3.0	44.6	-16.5
9	TIBA	Dichloromethane	15000	2.2	23.1	1.8	50.7	3.3	46.0	-18.5

a. Polymerization conditions: $[IP]=2.3$ mol/L, $[IITP]/[Fe]=3$, $[Al]/[Fe]=20$, at 50 °C for 4 h; b. determined by HTGPC in trichlorobenzene; c. determined by NMR; d. determined by DSC.

910 cm^{-1} 处的吸收峰则可归因于聚合物链中存在的少量 1,2-单元. 在所得聚异戊二烯的 ^1H NMR 谱图 [图 4(A)] 中, δ 4.93 处为 1,2-单元乙烯基的质子信号, δ 5.71 处特征峰来源于主链中 *cis*-1,4-单元的氢原子, δ 4.75 处的共振信号可归因于 3,4-单元中的双键氢原子. 通过各特征峰的积分强度可以算出聚合物不同结构单元的摩尔分数. 由其 ^{13}C NMR 谱 [图 4(B)] 可见, 在 δ 111.9 和 147.8 处出现分别归属于 3,4-单元中的 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 的共振峰. δ 23.6, 26.6, 32.4, 125.3 和 135.1 处出现归属于 *cis*-1,4-单元的信号峰, 并未在 δ 15.9 和 40.1 处观察到 *trans*-1,4-单元的信号峰, 这说明所得聚合物以 3,4+1,2-单元和 *cis*-1,4-单元为主. 与催化丁二烯聚合类似的是, 催化剂的区域选择性受烷基铝用量的影响较小. 同时, 聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 也变化不大, 基本稳定在 $-18.5\sim 15.8$ $^{\circ}\text{C}$ 之间. HTGPC 测试结果表明聚合物分子量较高, 分子量分布为单峰分布.

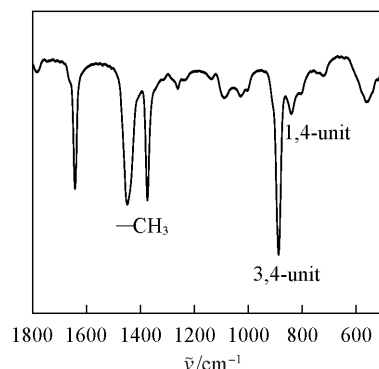


Fig. 3 FTIR spectrum of polyisoprene (Table 3, Run 1)

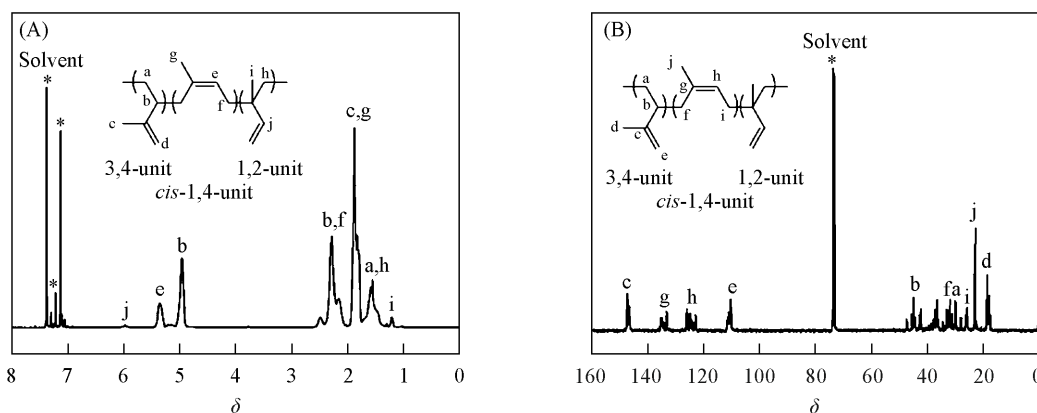


Fig. 4 ^1H NMR(A) and ^{13}C NMR(B) spectra of polyisoprene (Table 3, Run 1)

在 $[\text{Al}]/[\text{Fe}]=20$ 的条件下, 进一步考察了 $[\text{IP}]/[\text{Fe}]$ 对催化活性和聚合物微观结构的影响 (表 3 中 Runs 2, 4~6). 结果表明, 随着 $[\text{IP}]/[\text{Fe}]$ 的提高, 聚合活性逐渐下降, 但仍保持较高活性, 即使 $[\text{IP}]/[\text{Fe}]$ 达到 50000, 收率仍然达到 40% 以上, 展现了对 IP 的高催化活性 (最高可达 1.47×10^6 $\text{g}_{\text{PI}}/(\text{mol}_{\text{Fe}})$). 与丁二烯相比, 由于侧甲基的存在, 异戊二烯的聚合较困难, 因此这种高活性在后过渡金属催化剂中是罕见的. 提高单体比时聚合物的 3,4-单元摩尔分数基本不变. DSC 结果显示, 在升温曲线上并未观察到明显的熔融峰, 表明所得聚异戊二烯为无规聚合物.

此外, 溶剂对该体系催化异戊二烯聚合活性有显著影响. 与丁二烯聚合相似, 采用脂肪烃溶剂进行聚合时, 催化体系催化 IP 聚合的催化活性最高. 选择甲苯作为溶剂时, 由于与单体竞争活性中心配位, 导致活性明显下降. 采用极性更强的二氯甲烷作为溶剂时, 聚合物收率仅为 2.2%, 所得聚合物的分子量也低. 改变溶剂对聚合物的微观结构影响不大, 3,4+1,2-单元摩尔分数保持在 54.0%~55.4% 之间. 由聚异戊二烯的应力-应变曲线 (图 2 谱线 b) 可以看出, 其力学强度较差, 拉伸强度仅为 (0.58 ± 0.28) MPa, 断裂伸长率为 $(586 \pm 37)\%$, 再次说明所得 3,4-聚异戊二烯为无规聚合物, 强度较差.

进一步在 $[\text{IP}]/[\text{Fe}]=15000$, $[\text{P}]/[\text{Fe}]=3$, $[\text{Al}]/[\text{Fe}]=20$ 的条件下, 考察了该催化体系催化 IP 聚合的动力学. 由图 5 的聚合反应动力学曲线可以看出, 在聚合的初期阶段, 聚合物收率与聚合时间呈现较好的线性关系. 由图 6 可以看出, 聚合物的数均分子量随着收率的增加而线性增加, 并且直线经过原点, HTGPC 流出曲线始终保持单峰分布, 分子量分布 (PDI) 在 2.0 左右. 这表明聚合过程中活性中心

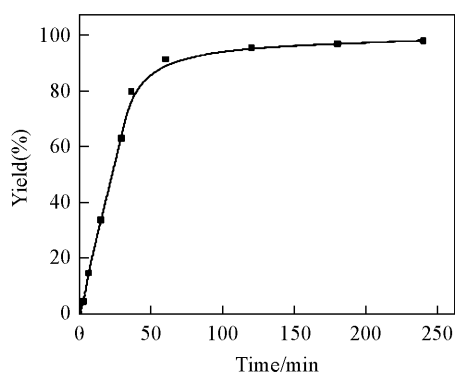


Fig. 5 Plots of polyisoprene yield against polymerization time

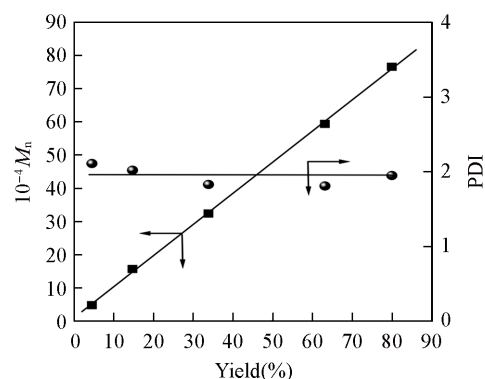


Fig. 6 Plots of polyisoprene M_n and PDI against yield

的浓度保持不变,不存在不可逆的链转移和链终止反应,催化体系具有活性聚合的特征.活性聚合的另一个特征是存在活性链末端,种子聚合可进一步证实催化体系的活性特征.在第一段聚合反应中, $[IP]/[Fe]=600$, $[P]/[Fe]=3$, $[Al]/[Fe]=20$,聚合反应在1 h内转化率即可达到100%.聚合得到的聚异戊二烯的 $M_n=2.16 \times 10^5$, $PDI=1.9$.将反应体系静置8 h后,加入与第一段等量的异戊二烯溶液,继续反应3 h后终止聚合,所得产物 $M_n=3.65 \times 10^5$, $PDI=2.0$.由HTGPC曲线(图7)可以看出,加入第二段单体后,HTGPC曲线向高分子量区域移动,分子量分布仍然保持单峰分布.表明该催化体系具有准活性聚合特征,这是因为单体在聚合的过程中,形成的活性聚合物链末端为配位阴离子性质的Fe—C键,Fe原子的电负性比碳原子的小,电子云偏向碳原子,末端铁原子呈阳离子性质而碳原子呈阴离子性质,难以双基终止或链转移终止,因此聚合物链始终保持活性,聚合结束后加入单体仍可引发聚合.这为合成各种具有不同性质和功能的嵌段共聚物或者端基官能化的聚双烯烃弹性体提供了有力理论支持,能够极大拓展材料的应用领域.

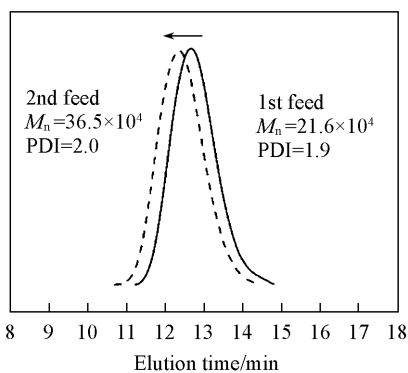


Fig. 7 HTGPC curves of polyisoprenes obtained from seeding polymerization of IP

3 结 论

研究了一系列给电子体化合物对 $Fe(acac)_3/AlR_3$ 催化丁二烯和异戊二烯聚合的影响,发现异氰亚氨基三苯基膦是实现高活性催化的有效给电子体,聚合所得产物分别为间同1,2-聚丁二烯和3,4-聚异戊二烯,其中间同1,2-聚丁二烯 T_m 在64.0~115.0 °C之间,1,2-单元摩尔分数最高可达80.2%,结晶度在2.5%~23.8%之间可调.聚异戊二烯3,4-单元摩尔分数在50%左右, T_g 最高为-15.8 °C.通过异戊二烯的动力学及种子聚合实验验证了该催化体系具备准活性聚合特征.此外,该催化体系制备简单、反应条件温和、催化活性高并且有稳定的选择性,具有很好的工业应用前景.

参 考 文 献

- [1] Gridnev A. A., Ittel S. D., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3611—3660
- [2] Jitchum V., Perrier S., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1408—1412
- [3] Ajellal N., Thomas C. M., *Polymer*, **2008**, *49*, 4344—4349
- [4] Harrison S., Couvreur P., Nicolas J., *Macromolecules*, **2011**, *44*, 9230—9238
- [5] Vasu V., Kim J. S., Yu H. S., Bannerman W. I., Johnson M. E., *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 2389—2406
- [6] Bywater S., *Progress in Polymer Science*, **1994**, *19*, 287—316
- [7] Jérôme R., Tong J. D., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1998**, *3*, 573—578

- [8] Ouardad S., Deffieux A., Peruch F., *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 2065—2080
- [9] Endo K., Uchida Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *78*, 1621—1627
- [10] Ricci G., Forni A., Boglia A., Motta T., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2005**, *226*, 235—241
- [11] Ashitaka H., Ishikawa H., Ueno H., Nagasaka A., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **1983**, *21*, 1853—1860
- [12] Gong D. R., Ying W. L., Zhao J. Y., Li W. X., Xu Y. C., Luo Y. J., Zhang X. Q., Capacchione C., Grassi A., *J. Catal.*, **2019**, *377*, 367—377
- [13] Zheng W. J., Wang F., Bi J. F., Zhang H. X., Zhang C. Y., Hu Y. M., Bai C. X., Zhang X. Q., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2015**, *53*, 1182—1188
- [14] Fu Y., Tang J., Hua J., *Dalton Trans.*, **2023**, *52*, 13146—13153
- [15] Hu Y. M., Dong W. M., Masuda T., *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2172—2180
- [16] Meng J. Q., *Pe. Tech.*, **2023**, *52*, 571—583(蒙俊权. 石油化工, **2023**, *52*, 571—583)
- [17] Yang J. S., Zhang Y. X., Jiun Z. B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(5), 797—802
- [18] Noguchi H., Kambara S., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, **1964**, *2*, 593—596
- [19] Swift H. E., Bozik J. E., Wu C. Y., *J. Catal.*, **1970**, *17*, 331—340
- [20] Zhang Z. Y., Liu Y. D., Hu G., Ma H. M., Wu Y., *Chinese J. Catal.*, **1980**, *1*, 221—224(章哲彦, 刘亚东, 胡刚, 马惠敏, 吴越. 催化学报, **1980**, *1*, 221—224)
- [21] Liu G. Z., Wang F. J., *Acta Polym. Sin.*, **1985**, (4), 252—257(刘国智, 王凤江. 高分子学报, **1985**, (4), 252—257)
- [22] Liu G. Z., Wang F. J., *Acta Polym. Sin.*, **1984**, (2), 71—74(刘国智. 王凤江. 高分子学报, **1984**, (2), 71—74)
- [23] Lu J., Hu Y. M., Zhang X. Q., Bi J. F., Dong W. M., Jiang L. L., Huang B. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *100*, 4265—4269
- [24] Gong D. R., Dong W. M., Hu Y. M., Bi J. F., Zhang X. Q., Jiang L. L., *Polymer*, **2009**, *50*, 5980—5986
- [25] Hu Z. H., Xu Y. C., Hu W. H., Luo W. W., Zhao Y., Huang W. Z., Gong D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, *138*, 1—8
- [26] Gong D. R., Dong W. M., Hu J. C., Zhang X. Q., Jiang L. L., *Polymer*, **2009**, *50*, 2826—2829
- [27] Guo X. G., Shen Q., *Chinese J. Catal.*, **1987**, *8*, 324—327(郭小光, 沈琪, 刘国智. 催化学报, **1987**, *8*, 324—327)
- [28] Ashitaka H., Inaishi K., Ueno H., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **1983**, *21*, 1973—1988

(Ed.:W, K, M)