

# 稀土催化剂及其用于合成橡胶/弹性体的研究进展

朱 寒,左夏龙,张 树,马晓丽,刘雁飞,吴一弦\*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

**摘要:**分别论述了 Ziegler-Natta 型稀土催化剂、茂稀土催化剂和非茂稀土配合物催化剂在共轭二烯烃均聚及共聚反应中的特点,稀土元素的种类、配体的结构、助催化剂、活化剂等因素对催化性能、立体选择性、聚合产物微观结构、分子量及其分布等的影响起主要作用,在不同催化剂条件下,可以合成出高顺式结构的聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-异戊二烯共聚物、共轭二烯烃/苯乙烯共聚弹性体以及高反式的聚异戊二烯等。此外,采用稀土催化剂体系及一釜法工艺,可制备出结晶型高顺式共聚弹性体/苯乙烯基聚合物复合材料。

**关键词:**稀土催化剂; 共轭二烯烃; 苯乙烯; 立构规整性

## 引言

合成橡胶是三大合成材料之一,是国际公认的战略物资,在国民经济、国家支柱产业及国防事业中有着不可替代的作用。在七大合成橡胶品种中,第一是丁苯橡胶,第二是顺丁橡胶,异戊橡胶与天然橡胶具有相似的性能。采用锂系引发剂通过阴离子聚合,可以制备低顺式聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶;采用钛系催化剂催化丁二烯聚合,得到的聚合物的顺式含量在 92% 左右;采用后过渡金属钴系、镍系和稀土催化剂催化丁二烯配位聚合,能够得到高分子量高顺式聚丁二烯,特别是对于用作轮胎胎面的橡胶材料而言,应变结晶是一个极其重要的方面,这与微观顺式含量及链结构规整程度密切相关。采用稀土催化剂制备的高顺式聚丁二烯橡胶具有更高的顺式结构含量及更加完美的链结构,使得在拉伸强度、抗撕裂强度及耐磨性、低温性能、低生热性、应变结晶性等方面均优于镍系或钴系顺丁橡胶。19 世纪 60 年代,中国科学院长春应用化学研究所率先开展了使用稀土元素络合催化剂并系统研究了 Ziegler-Natta 型稀土催化剂在催化丁二烯或异戊二烯聚合制备合成橡胶方面的应用<sup>[1~3]</sup>,之后稀土催化剂的发展先后经历了 Ziegler-Natta 稀土催化剂、茂稀土催化剂和非茂稀土配合物催化剂的发展历程。本文将详细介绍这三类稀土催化剂在催化丁二烯、异戊二烯、苯乙烯均聚合及共聚中的特点。

## 1 稀土催化共轭二烯烃聚合

按照催化剂组份划分,Ziegler-Natta 型稀土催化体系可分为:(1)由稀土配合物与烷基铝组成的二元体系;(2)由稀土化合物、烷基铝与卤素化合物组成的三元体系;(3)由稀土化合物、烷基铝、卤素化合物与活化剂和/或立构调节剂组成的多元体系。Ziegler-Natta 型稀土催化体系对共轭二烯烃(如丁二烯或异戊二烯)聚合具有优异的顺式选择性,高顺式结构赋予聚合物材料更加优异的低温性能、低生热、耐曲挠龟裂、耐磨性、抗撕裂性、自粘性 & 应变结晶性能。

稀土元素的催化活性的强弱如图 1 所示<sup>[2]</sup>,稀土元素 Nd 活性最高,因此在研究中多采用稀土金属 Nd。

### 1.1 稀土配合物-烷基铝二元体系

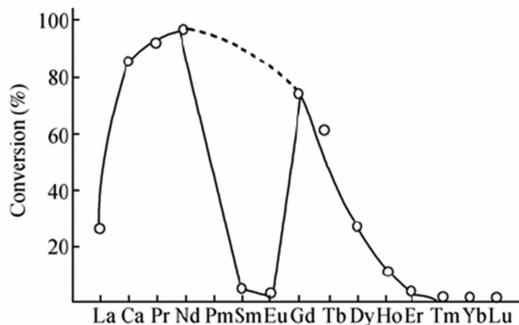
稀土配位催化二烯烃聚合的研究,始于中国科学院长春应化所使用  $YCl_3/AlEt_3$  二元体系催化丁二

收稿:2013-08-14;修回:2013-10-14;

基金项目:国家重大基础研究 973 项目(2011CB606002);国家自然科学基金(51273011);

作者简介:朱寒(1977—),副教授,主要从事配位聚合及大分子设计方面的研究;

\* 通讯联系人,E-mail:wuyx@mail.buct.edu.cn.

图 1 稀土元素对二烯烃聚合活性<sup>[2]</sup>Figure 1 Activity profile of lanthanide metals in diene polymerization catalysis<sup>[2]</sup>

烯(Bd)进行配位阴离子聚合的研究<sup>[1~3]</sup>。通过在  $\text{LnCl}_3/\text{AlEt}_3$  体系中加入氧原子或氮原子配位的配体,导致  $\text{Ln-Cl}$  的离子性下降,使得烷基化反应更易进行,从而大幅提高催化活性<sup>[4,5]</sup>,其中通过氧原子配位的配体包括 2-乙基己醇、戊醇、磷酸三丁酯、亚砷、丙酰胺、四氢呋喃等,通过氮原子配位的配体包括吡啶(Py)、联吡啶(DPy)、邻菲罗啉(Phen)、六亚甲基四胺(HMTA)、乙二胺(EDA)等<sup>[6~16]</sup>。配体的配位数对稀土配合物在烷烃中的溶解性及催化活性均有较大的影响,如对于  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{EtOH}$  (2-乙基己醇)/ $\text{AlEt}_3$  体系催化异戊二烯(Ip)聚合,当  $n=2.5$  或者  $1.5$  时, $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{EtOH}$  不溶于烷烃,而  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$  可溶于己烷,且随着  $n$  增加,催化活性提高<sup>[6,17]</sup>。配体的同分异构也会对催化剂活性产生影响,配体的空间位阻越大,催化剂活性越低<sup>[7,18]</sup>。配体结构对催化剂活性的影响也与助催化剂结构有关。当助催化剂为  $\text{AlEt}_3$  时,催化活性从高到低的顺序为:  $\text{EDA} > \text{THF} > i\text{-PrOH} > \text{Py} > \text{HMTA} > \text{DPy} > \text{Phen}$ ; 当助催化剂为  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  时,催化活性从高到低的顺序为:  $\text{EDA} > \text{THF} > i\text{-PrOH} > \text{HMTA} > \text{DPy} > \text{Py} > \text{Phen}$ ; 当助催化剂为  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  时,催化活性从高到低的顺序为:  $\text{Phen} > \text{THF} > i\text{-PrOH} > \text{EDA} > \text{HMTA} > \text{Py} > \text{DPy}$ 。采用稀土卤化物·醇/烷基铝体系催化 Bd 和 Ip 共聚合,可得到高顺式无规共聚物<sup>[19]</sup>。以  $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{PrOH}/\text{AlEt}_3$  体系在  $-70^\circ\text{C}$  下催化 Bd 进行活性聚合,并在  $30^\circ\text{C}$  下加入第二单体 Ip 进行共聚,制备了  $\text{PBd-}b\text{-PIp}$  嵌段共聚物,分子量分布呈单峰分布<sup>[20]</sup>。

含磷化合物与  $\text{NdCl}_3$  的配合物应用也较多,如甲基膦酸二-(1-甲基庚酯) ( $\text{P}_{350}$ )<sup>[2,21]</sup>、磷酸三丁酯(TBP)<sup>[8,22]</sup>、亚磷酸二烷基酯<sup>[23,24]</sup>等,其中  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$  可溶于甲苯形成均相溶液, $\text{NdCl}_3 \cdot$ 亚磷酸二烷基酯配合物可溶于己烷形成均相溶液,这有利于提高稀土元素的利用率。

除三氯化钕配合物为主催化剂的体系外,二氯及一氯化钕配合物/ $\text{AlR}_3$  二元催化体系,如  $\text{Nd}(\text{OR})_{3-n}\text{Cl}_n$  ( $\text{R}=\text{丁基, 戊基}$ )/ $\text{AlEt}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONdCl}_2 \cdot 2\text{THF}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  及  $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{EtOH}/\text{AlEt}_3$  也可用于共轭二烯烃聚合<sup>[25~28]</sup>。对于  $\text{Nd}(\text{OR})_{3-n}\text{Cl}_n/\text{AlEt}_3$  体系,随着 R 基团支化程度增加,催化活性降低,聚丁二烯的分子量增大( $n=1$ )或减小( $n=2$ )。对于  $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{EtOH}/\text{AlEt}_3$  体系,其元素分析结果表明,Nd 与 Al 的摩尔比为 1:1,晶体的红外谱图表明其中存在  $\text{Al-H}$  键( $1755\text{cm}^{-1}$ )、桥联乙基的 C—C 键伸缩振动( $1295\text{cm}^{-1}$  和  $1265\text{cm}^{-1}$ )和  $\text{Et-Nd}$ ( $430\text{cm}^{-1}$ )键<sup>[28]</sup>,由此可推测该晶体可能是双金属的活性中心<sup>[29]</sup>。

不含卤素的二元稀土催化剂体系,如稀土元素的苯(甲)酰丙酮、苯(甲)酰三氟丙酮和噻吩甲酰三氟丙酮等  $\beta$ -二酮类螯合物/烷基铝二元均相催化体系可用于 Bd 聚合,但需要很高的 Al 用量( $\text{Al}/\text{Ln}=300$ ),聚合产物的顺式含量在  $84\% \sim 97\%$  之间<sup>[30]</sup>。采用烷基苯磺酸稀土  $\text{Ln}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{RSO}_3)_3$ /烷基铝二元催化体系用于 Ip 聚合,烷基铝用量较高( $\text{Al}/\text{Ln}=20 \sim 60$ ),聚合产物的分子量相对低<sup>[31,32]</sup>。采用间硝基苯磺酸钕配合物( $\text{Nd}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{L}$ ,  $n=1-6$ )/烷基铝体系催化 Bd 聚合<sup>[33]</sup>,其中 L 为含氧或含氮的配体,即乙醇、异丙醇、正己醇、异辛醇、苯酚、乙酰丙酮、二甲基亚砷、二苯基亚砷、石油基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、乙二胺、吡啶、二联吡啶、六亚甲基四胺、邻菲罗啉等,通过改变配体 L 以及烷基铝种类,可以得到顺反结构可调节的聚丁二烯,其中顺式-1,4 含量为  $40\% \sim 98\%$ 。

在 Ziegler-Natta 型稀土催化剂中,单体以 1,4 和 1,2 两种方式插入,得到对式- $\pi$ -烯丙基和同式- $\pi$ -烯

丙基型末端结构,由对式- $\pi$ -烯丙基型末端结构可以得到 cis-1,4 结构和 1,2 结构,由同式- $\pi$ -烯丙基型末端结构可以得到 trans-1,4 结构和 1,2 结构。对式- $\pi$ -烯丙基和同式- $\pi$ -烯丙基型末端结构可以相互转化。在二元和三元体系中末端结构多为对式- $\pi$ -烯丙基型结构,产物的顺-1,4 含量高,见图 2 所示<sup>[34]</sup>。

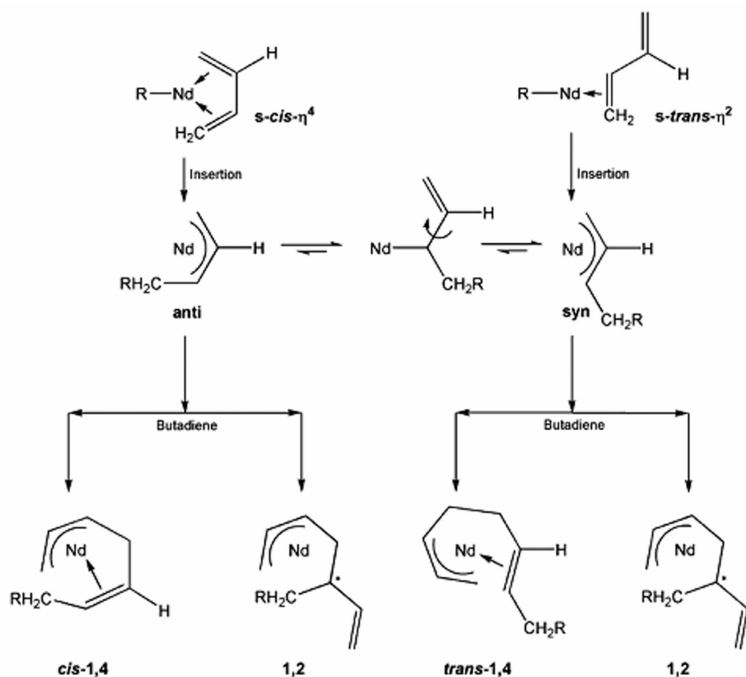


图 2 钕系 Ziegler-Natta 催化剂中丁二烯单体的 1,2 和 1,4 插入方式<sup>[34]</sup>

Figure 2 Polymerization of butadiene by 1,2 and 1,4-insertion with neodymium-based Ziegler-Natta catalysts<sup>[34]</sup>

## 1.2 稀土化合物-烷基铝-含卤化合物三元催化体系

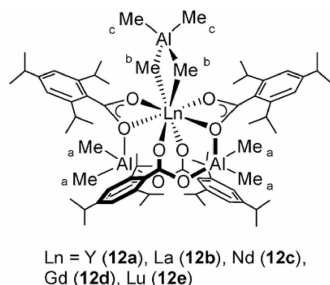
三元稀土催化体系通常由稀土化合物-烷基铝-含卤化合物组成,其中稀土化合物主要包括羧酸稀土盐、磷酸稀土盐及烷氧基稀土化合物等<sup>[35]</sup>。烷基铝主要有  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 、 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  等。卤素化合物的存在,是提高催化剂活性和顺式含量的重要因素,其化学结构、用量及加料方式对三元稀土催化体系的相态及共聚性能有明显影响,其中含氯的卤素化合物使用最多<sup>[36]</sup>。含氯化物的范围较广,从无机氯化物到有机氯化物均有涉及。三元体系中三元稀土催化体系最早使用铈(Ce)化合物/烷基铝/卤素化合物<sup>[37]</sup>,但是 Ce 在橡胶中的残留会加速橡胶的老化,目前绝大多数三元稀土催化体系是基于 Nd 元素。

多数情况下,通过合适的配制方法及烷基化反应和卤化反应,可得到均相的三元稀土催化体系。Kwag 等<sup>[38]</sup>使用 X 射线边近吸收精细结构谱(XANES)、扩展 X 射线边近吸收精细结构谱(EXAFS)法及紫外光谱法研究了  $\text{NdV}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  催化体系的烷基化和氯化反应。在烷基化作用之后生成的 Nd-C 键存在部分共价键的性质,也表明其配位环境的不对称性。

Anwander 等<sup>[39,40]</sup>采用单晶 X 射线衍射法研究了  $\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CArPr})_3\}_x$  与  $\text{AlMe}_3$  的烷基化反应生成异核双金属羧酸稀土配合物,其结构式如图 3 所示,该配合物进一步与  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  进行氯化反应,生成了对共轭二烯有催化活性的物质  $\{\text{Me}_2\text{LnCl}\}_x$ 。

鉴于第三组分含氯化物的重要作用,下面将分别从含氯化物的结构特点分别论述三元稀土催化剂及其催化特性。

1.2.1 氯化烷基铝 氯化烷基铝是三元稀土催化体系中常用的含氯化物。采用镨钕富集物环烷酸盐(Ln)/氢化二异丁基铝/氯化烷基铝(Cl)三元体系催化 Bd 聚合,当  $\text{Cl}/\text{Ln}=3$  时催化活性最高,且当采用  $\text{Ln}+\text{Cl}+\text{Al}$  的加料顺序时,所得产物的分子量最大,当催化剂溶液陈化 1h 后生成沉淀,而  $\text{Al}+\text{Cl}+\text{Ln}$  和  $\text{Al}+\text{Ln}+\text{Cl}$  两种加料方式,催化剂放置 48h 后,仍保持均相状态,产物顺式-1,4 含量  $\sim 97\%$ <sup>[41]</sup>。采用  $\text{Ln}(\text{naph})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/(\text{Al}(i\text{-Bu})_3)/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  体系催化 Bd 和 Ip 共聚,聚合产物中单体单元的质量

图 3 通过与三甲基铝烷基化反应合成异核双金属羧酸稀土配合物<sup>[39]</sup>Figure 3 Synthesis of heterobimetallic lanthanide carboxylates via alkylation with  $\text{AlMe}_3$ <sup>[39]</sup>

比与投料比相差不大,共聚物中 Bd 和 Ip 链节的顺式-1,4 含量无法达到均大于 99%<sup>[42]</sup>。采用  $\text{Nd}_2(\text{苯二甲酸})_3 \cdot n\text{L}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  催化体系,其中  $1 < n < 6$ , L 为含氧、含氮、含磷给电子化合物,顺式-1,4 聚合选择性高,聚丁二烯产物的顺式-1,4 结构含量可达 99% 以上<sup>[43]</sup>。

以羧酸钕为主催化剂的三元体系,在陈化时加入少量共轭二烯烃单体(Bd、Ip)有利于制得均相催化体系,催化 Bd 或 Ip 聚合,加入 Bd 或 Ip 共同陈化能够形成均相催化体系,可得到顺式-1,4 结构含量~98%的聚丁二烯及顺式-1,4 结构含量~96%的聚异戊二烯,分子量分布变窄<sup>[44~52]</sup>。顺式-1,4 结构含量提高,有利于应变结晶,分子量分布指数的降低有利于构建理想的硫化交联网络和减少链自由末端浓度,因此,窄分子量分布及高顺式的聚丁二烯或聚异戊二烯橡胶的 300% 定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率回弹性、生热性、永久变形、耐磨性及滚动阻力等性能相对较佳<sup>[53]</sup>。

基于磷酸稀土盐的三元催化体系通常为非均相体系,即使在催化剂配制时加入单体共陈化也未能获得均相催化剂,但该催化剂的优势在于烷基铝用量相对低,如  $\text{Ln}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  或  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  或  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  催化体系,在  $\text{Al}/\text{Nd}=5$  时即可显现高活性<sup>[54,55]</sup>。

基于烷氧基稀土盐的三元催化体系,如  $\text{Nd}(\text{OR})_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/\text{AlEt}_3$  体系,催化 Bd 聚合时,所得 PB 的顺式-1,4 含量较低( $<93\%$ )<sup>[25, 56~58]</sup>。

上述以氯代烷基铝作为含氯组份的三元稀土催化剂在共轭二烯均聚与共聚合中应用广泛,但是对于共轭二烯与苯乙烯的共聚合效果不佳。

1.2.2 含硅化合物  $\text{SiCl}_4$  及  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  等有机氯化硅是三元稀土催化剂中一类常见的含氯化合物组分<sup>[51,59~63]</sup>。采用  $\text{SiCl}_4$  配制的三元稀土催化剂呈现非均相状态,但加入单体共同陈化能够得到均相催化剂,聚丁二烯的顺式-1,4 含量在 97%~99%<sup>[62]</sup>。采用  $\text{Nd}(\text{naph})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  均相体系催化 Bd 聚合,聚丁二烯的顺式-1,4 含量可达 98%~99%,也可使异戊二烯进行快速可逆链转移和无  $\beta\text{-H}$  转移/消除的配位链转移聚合(CCTP),催化体系中大量  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  存在,起到助催化剂和可逆链转移剂的作用,使得在聚合体系中增长链在活性点上的穿梭,增长链与休眠链相互转化,得到窄分子量分布的低分子量聚异戊二烯<sup>[61,63]</sup>。

1.2.3 卤代烃 卤代烃是三元稀土催化剂中一类常见的含氯化合物组分,如氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、叔丁基氯、正丁基氯、叔戊基氯、叔丁基溴、叔丁基碘等<sup>[64~68]</sup>,也是三元均相稀土催化剂中一类常见的含卤化合物组分,并以氯化物为主。这样的三元均相稀土催化剂的顺-1,4 聚合选择性高,既可催化共轭二烯烃的均聚及共聚,亦可催化共轭二烯烃与苯乙烯类单体的共聚合<sup>[68]</sup>,并保持共聚物中共轭二烯烃链节的高顺式结构<sup>[65,68~70]</sup>。采用稀土羧酸盐/烷基铝/氯代烷均相体系催化共轭二烯烃聚合,催化活性高,即使在很低温度下(如  $-60^\circ\text{C}$ )也可启动共轭二烯烃聚合,并得到高转化率、重均分子量在  $6.8 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^6$ 、窄分子量分布(PDI 可达 1.4)的高顺式结构( $>98\%$ )的聚合产物。同时,在上述催化剂中加入共轭烯烃后,催化剂体系的相态更加稳定<sup>[65,71]</sup>。对于顺丁橡胶或异戊橡胶,其顺式-1,4 结构含量对物理机械性能和动态力学性能有明显影响,当顺式-1,4 结构含量 $>96\%$ 时,顺式-1,4 结构含量每增加 1%,可使双烯烃橡胶的性能显著提高,如拉伸强度可提高  $6\text{kg}/\text{cm}^2$ <sup>[72~74]</sup>。

催化剂组分的加料顺序对催化剂相态、催化活性及催化效果均有明显的影响。以  $\text{Nd}(\text{vers})_3(\text{Nd})/$

Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H (Al)/*t*-BuCl(Cl)三元催化体系为例,采用 Al+Nd+Cl 和 Nd+Al+Cl 两种加料方式得到了均相催化体系;采用 Nd+Cl+Al 和 Cl+Nd+Al 两种加料方式,催化剂陈化 20h 后产生沉淀;采用 Al+Cl+Nd 和 Cl+Al+Nd 两种加料方式,在催化剂配制过程中便呈现非均相;聚合初期催化活性顺序为 Al+Cl+Nd>Nd+Cl+Al>Al+Nd+Cl;聚合后期催化活性顺序为 Al+Nd+Cl>Nd+Cl+Al>Al+Cl+Nd;分子量分布指数顺序为 Cl+Al+Nd>Cl+Nd+Al>Al+Nd+Cl<sup>[64]</sup>。

1.2.4 卤代羧酸酯 采用氯代羧酸酯作为第三组分得到均相催化剂,对催化共轭二烯烃聚合具有高催化活性,并得到高转化率、高分子量、窄分子量分布和高顺式结构的聚合产物<sup>[65]</sup>。此外,在稀土催化体系中分别使用氯代烷和氯代羧酸酯可以得到双活性中心催化剂,制备双峰/肩峰分子量分布的高顺式聚丁二烯,兼具聚合物优良的物理机械性能和加工性能<sup>[75]</sup>。

1.2.5 其它无机含氯化合物 卤素单质及金属氯化物等无机化合物也可用于三元体系。采用新癸酸钕/三正辛基铝/Cl<sub>2</sub>、ICl 或 I<sub>2</sub> 组成的三元稀土催化体系用于 Ip 在己烷中聚合,聚异戊二烯的顺式-1,4 含量可达 98% 以上<sup>[66]</sup>。采用 TiCl<sub>4</sub>、PCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、BeCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub> 或 CdCl<sub>2</sub> 等氯化物作为含氯组份用于稀土催化体系中,对于在有机溶剂中溶解性差的金属氯化物通过加入给电子体方法增强其溶解性,使用 MAO 与 Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H 共同活化,反应终止时使用环氧化物进行末端改性,得到  $M_w/M_n < 3$ ,顺式-1,4~97% 的 PB<sup>[76]</sup>。

### 1.3 稀土化合物-烷基铝-含氯化合物-添加剂四元体系

四元体系是在三元体系中加入一些醇类、羧酸、含硫或含磷化合物等第四组份,可起到提高催化活性、稳定催化剂相态及提高催化剂的立构控制性的作用<sup>[50,77~86]</sup>。在稀土羧酸盐、有机铝化合物及氯代烷或氯代羧酸酯三元体系的基础上添加少量醇类或羧酸类化合物,可进一步提高催化剂顺式-1,4 选择性及聚合活性,提高顺式含量和降低分子量分布,制备出顺式-1,4 结构含量>98%、高分子量( $M_w = 1.1 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^6$ )及窄分子量分布( $M_w/M_n = 1.6 \sim 2.7$ )的聚丁二烯及两种结构单元的顺式-1,4 结构含量均大于 99% 的 Bd/Ip 无规共聚弹性体<sup>[77,78]</sup>。在聚合过程中,采用在线红外检测技术(如图 4 和图 5)研究 Bd、IP 均聚或 Bd-IP 共聚的反应动力学(见图 6),聚合反应对 Bd 或 Ip 均呈现一级动力学关系,Bd 的反应活性大于 Ip( $r_{Bd} = 1.1, r_{Ip} = 0.5$ )<sup>[79~82]</sup>,在高顺式聚丁二烯大分子链上无规地引入适量的高顺式异戊二烯结构单元,使得丁二烯与异戊二烯的共聚弹性体在低温下(如: -150℃~0℃)不结晶(见图 7),具有优异的低温弹性性能,同时还保持高顺式结构赋予的优异耐磨性和较低滚动阻力以及良好机械加工性能,适合作为高性能全天候的轮胎胎面胶使用。

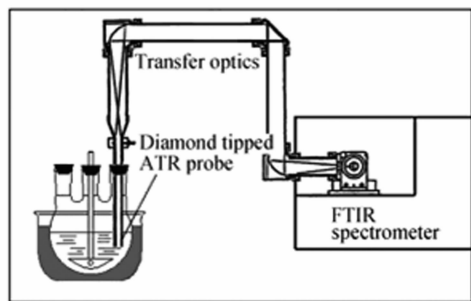


图 4 在线红外的实验装置图<sup>[82]</sup>

Figure 4 Experimental set-up for in situ monitoring polymerization process<sup>[82]</sup>

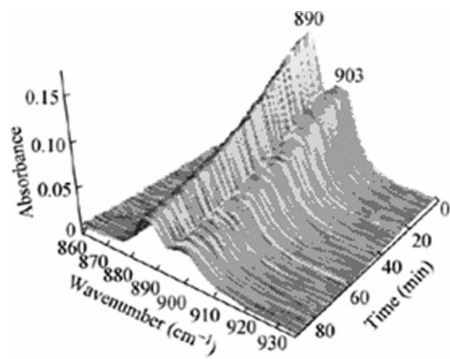


图 5 在线红外实时监测 Ip 聚合瀑布图<sup>[82]</sup>

Figure 5 Real-time FTIR waterfall plots of Ip during polymerization<sup>[82]</sup>

含磷或含硫类化合物对单体聚合的立构选择性也有重要影响。含磷或含硫或含磷硫的有机化合物中的磷或硫原子含有孤对电子,具亲核性和碱性,有利于参与活性中心的形成,有利于提高催化剂的储存稳定性;取代基的改变,也有利于调节催化剂的定向性,有利于单体进行配位及高效定向插入增长,有利于提高聚合产物的顺式-1,4 结构含量。采用稀土羧酸盐/烷基铝/卤代物/醇/含磷或含硫有机化合物组

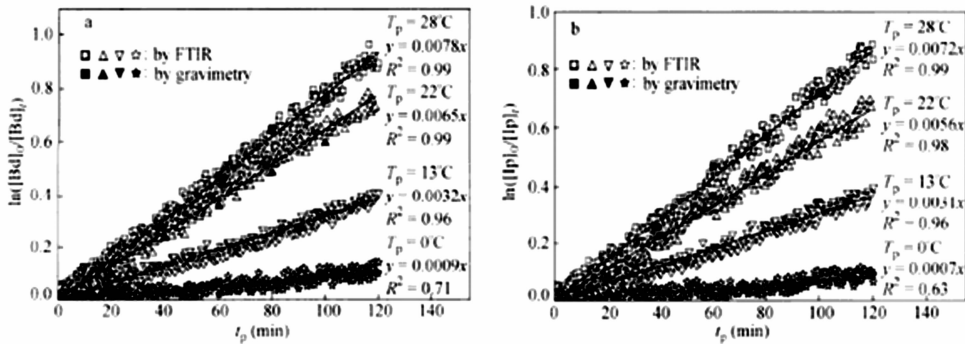


图 6 Bd(a)和 Ip(b)在不同聚合温度下的一级动力学<sup>[79]</sup>

Figure 6 First-order plots for Bd(a) and Ip(b) at various polymerization temperatures<sup>[79]</sup>

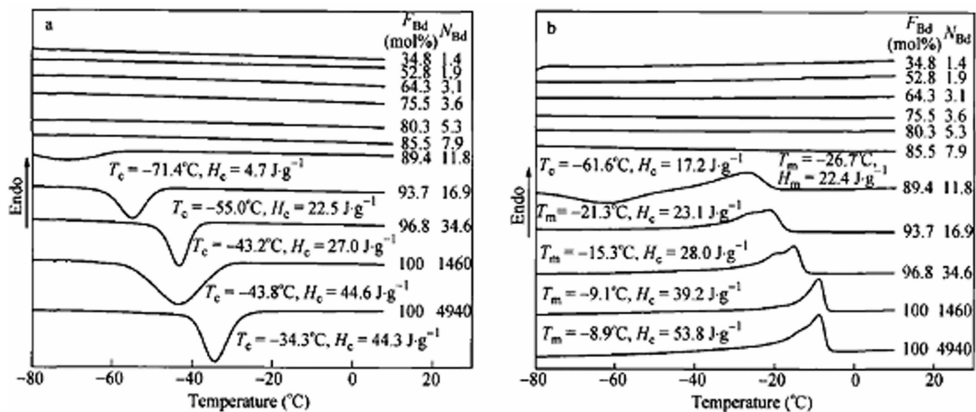


图 7 具有不同共聚组成的 Ip-Bd 共聚物的 DSC 曲线<sup>[80]</sup>

(a) 降温; (b) 升温<sup>[80]</sup>

Figure 7 DSC curves of the copolymer with 89.4 mol% Bd<sup>[80]</sup>

(a) Cooling curves; (b) Heating curves

成的均相稀土催化体系制备出  $M_w$  在  $6.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n$  为  $1.9 \sim 4.3$ , 顺式-1,4 含量  $>97\%$  (甚至  $>98\%$ ) 的 PIP, 高顺式 PIP 的诸多性能可与天然橡胶媲美<sup>[85]</sup>。采用  $Nd(vers)_3(vers)/Al(i-Bu)_3/Al(i-Bu)_2H/AlEt_2Cl$  体系催化 Bd 聚合时引入苯环上含有  $OCH_3$ 、 $CH_3$ 、 $Cl$  或  $F$  取代的三苯基磷化合物, 通过膦类化合物与活性中心相互作用, 单体 1,4 插入的速率比对式-同式转化、链转移、1,2 插入的速率快<sup>[34]</sup>, 使得聚合物的顺式-1,4 结构含量提高至  $\sim 99\%$ , 分子量提高, 分子量分布变窄<sup>[86]</sup>。

### 1.4 稀土化合物-MAO-含氯化物体系

甲基铝氧烷(MAO)常被用于茂金属催化体系, 近年来也被应用到了 Ziegler-Natta 催化体系中, 但采用 MAO 或改性甲基铝氧烷(MMAO)代替  $AlR_3$ , 需要增加 Al 用量, 如  $MMAO/Nd \geq 100$  才具有较高的催化活性<sup>[87~89]</sup>。MMAO 替代 MAO, 可以改善稀土催化剂在烷烃中的溶解性<sup>[88]</sup>。采用  $Nd(OiPr)_3/MAO/tBuCl$  催化 Ip 聚合, 其催化活性提高, 聚异戊二烯分子量提高, 分子量分布变窄, 但是顺式-1,4 含量降至  $94\%$ <sup>[87]</sup>。以 MAO 代替  $Nd(vers)_3/Al(i-Bu)_2H/tBuCl$  三元稀土催化体系中的  $Al(i-Bu)_2H$ , 即使在  $MAO/Nd=264$  时, 其催化活性仍低于  $Al(i-Bu)_2H/Nd=20$  时的活性, 聚丁二烯产物的分子量提高, 分子量分布变窄 ( $MWD < 2$ ), 顺式-1,4 结构含量变化不大<sup>[89]</sup>。

### 1.5 稀土化合物-烷基镁-含氯化物体系

烷基镁与稀土化合物发生烷基化作用, 在不含有含卤素化合物时, 对二烯烃也具有聚合活性, 可以得到高反式聚二烯烃产物<sup>[90]</sup>。在稀土化合物/烷基镁二元体系中加入含卤素化合物, 得到的三元体系可以得到高顺式产物<sup>[59,91]</sup>。采用  $Nd(P_{507})_3/Mg(n-Bu)_2/CHCl_3$  催化 Bd 聚合及其与 St 的共聚, 但催化剂

活性较低,分子量相对较低<sup>[91]</sup>。

## 1.6 稀土茂金属催化剂

茂金属催化剂是由含有环戊二烯基或取代环戊二烯基配位的金属化合物与助催化剂甲基铝氧烷或硼系化合物组成的一类烯烃聚合催化剂。目前开发应用的茂金属催化剂有三种基本结构:普通茂金属结构、桥链茂金属结构和限定几何构型茂金属结构。与传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比,茂金属催化剂最显著的特点是单一活性中心,因此采用茂金属催化剂制备的聚合物分子量分布窄,PDI 在 2.0 左右。茂金属催化剂,尤其是茂钛或茂锆催化剂已广泛应用于烯烃聚合及共聚中<sup>[92]</sup>。虽然茂金属催化剂的性能优异,但是基本不用于催化共轭二烯制备橡胶,这是由于共轭二烯与稀土配位形成稳定的  $\eta^3$  烷基配合物,该配合物很难再与共轭二烯反应,从而导致该类配合物在催化共轭二烯聚合方面活性很低。直到 1999 年,茂稀土催化剂  $(C_5H_5)_2LnR/MMAO$  和  $(C_5H_5)_2LnR/AlR_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  体系首次应用于共轭二烯聚合<sup>[93]</sup>。

在配位正离子催化共轭二烯催化体系中,主催化剂为  $LnR_x \cdot L$  ( $L$  为配体,  $Ln$  为稀土金属,  $R$  为烷基),主要助催化剂有  $MMAO$ 、 $AlR_3/[R]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  (其中  $R$  为  $Ph_3C$ 、 $PhMe_2NH$ ) 和  $AlR_3/B(C_6F_5)_3$ 。助催化剂是非常重要的组分,其作用主要体现在<sup>[94]</sup>:(1)助催化剂与主催化剂作用形成活性中心;(2)从活化反应的热力学和动力学考虑,某种特定的主催化剂需要特定的助催化剂;(3)活化反应后形成正负离子对活性中心,助催化剂形成负离子,其结构影响聚合及聚合物结构。 $MMAO$ 、 $[R]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  或  $B(C_6F_5)_3$  的作用是与稀土金属上的一个烷基反应,形成正离子活性中心,如图 8 所示<sup>[94]</sup>。

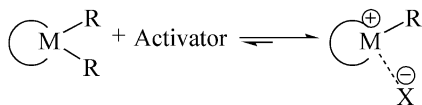


图 8 正负离子对活性中心的形成过程<sup>[94]</sup>

Figure 8 The formation of the cation-anion ion pair<sup>[94]</sup>

1999 年之前,稀土茂金属催化剂在共轭二烯聚合方面的应用很少。1999 年, Hou 等<sup>[91]</sup>通过在  $(C_5H_5)_2LnR$  配合物溶液中加入助催化剂改性甲基铝氧烷(MMAO)或  $AlR_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,助催化剂与主催化剂作用去掉金属中心上的一个烷基,形成离子对活性中心,从而实现了茂稀土催化剂第一次高选择性地催化 Bd 的聚合。目前报道的茂稀土催化剂能够催化共轭二烯顺式-1,4、反式-1,4 和 3,4-选择性聚合,没有关于 1,2-选择性聚合的报道。

1.6.1 顺式-1,4 选择性聚合催化剂 茂稀土能够催化共轭二烯聚合制备具有顺式-1,4 结构的聚合物,其中稀土元素的种类、配体的结构以及助催化剂的种类对催化活性和选择性都有很大的影响。稀土元素主要包括 Sm、Sc、Y、Gd、Nd、Pr、Dy 等,从催化剂的结构分类可分为双茂稀土、单茂稀土以及限制几何构型三种。

茂稀土催化剂主要是通过环戊二烯基盐与稀土化合物反应制备,图 9(a)给出了由环戊二烯基盐与碘化钆在四氢呋喃中反应制得双茂稀土配合物的合成方法<sup>[95]</sup>。图 9(b)给出了一类单茂稀土烷基配合物的合成方法<sup>[96]</sup>,即由含有取代基的环戊二烯与三烯丙基稀土化合物反应,脱除一分子丙烯。图 9(c)所示限制几何构型的茂稀土催化剂由含有环戊二烯基盐的配体与稀土卤化物反应制得<sup>[97]</sup>。

1.6.1.1 茂稀土配合物/MMAO 催化体系 目前报道的茂稀土配合物/MMAO 催化体系中主催化剂主要是二茂钆配合物,稀土金属的价态和配体空间位阻对催化活性和选择性都有明显影响。

Hou 等<sup>[91]</sup>首次分别采用  $(C_5H_5)_2Sm(THF)_2$  (**1**) 或  $(C_5H_5)_2SmMe$  (**2**)/MMAO 茂稀土催化剂用于 Bd 聚合,结果表明二价钆配合物(**1**)的催化活性和顺式-1,4 选择性均比三价钆配合物(**2**)高,如二价钆配合物(**1**)在 5min 内催化 Bd 聚合产率达到 65%(Bd/Sm=2500),顺式-1,4 选择性达到 98.8%。

环戊二烯基上取代基位阻对配合物结构、催化活性和选择性都有较大的影响。对于双茂钆配合物  $(C_5Me_4R)_2Sm(THF)_x$  ( $R=Me, Et, ^iPr, ^nBu, (CH_3)_3Si$ )<sup>[98]</sup>,当取代基由甲基、乙基增大到异丙基、正丁基或 TMS 时,催化活性增加。该类配合物催化 Bd 聚合,当 R 为大位阻的  $^iPr$  时催化活性最高(产率:

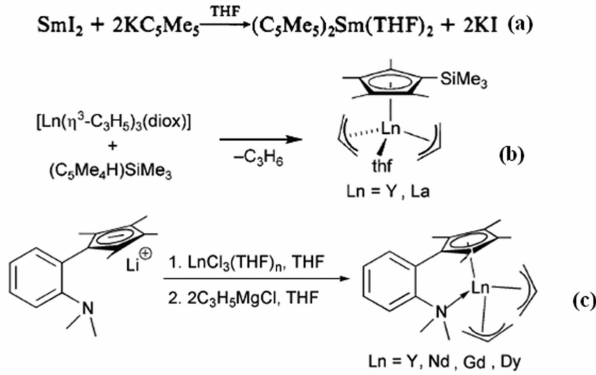


图 9 三类茂稀土配合物的合成方法

(a) 双茂稀土配合物<sup>[95]</sup>; (b) 单茂稀土配合物<sup>[96]</sup>; (c) 限制几何构型茂稀土配合物<sup>[97]</sup>

Figure 9 Synthesis of lanthanide metallocene complexes

(a) Lanthanide metallocenes<sup>[95]</sup>; (b) Rare-earth-metal half-sandwich complexes<sup>[96]</sup>; (c) CGC complexes<sup>[97]</sup>

89%, BD/Sm=25000, 反应时间 10min), 顺式-1,4 的选择性可提高至 99.1%。所得聚合物的  $M_n$  增加 ( $2.1 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$ ), 分子量分布窄 (~1.9)。

1.6.1.2 双茂稀土配合物/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlR<sub>3</sub> 催化体系 以有机硼化合物/三烷基铝为助催化剂的双茂稀土配合物催化剂用于共轭二烯聚合目前是该领域的一个主要研究方向。其中有机硼化合物与稀土烷基化合物反应生成稀土正离子和硼负离子的离子对活性中心, 稀土元素的种类和烷基铝的空间位阻是影响催化性能的主要因素。

与茂稀土配合物/MMAO 催化体系相比, 双茂稀土/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlR<sub>3</sub> 催化体系的催化活性相当, 顺式-1,4 选择性略低。如双茂钐配合物 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm(THF)<sub>2</sub> 在 [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub> 作用下催化 Bd 聚合 10min 能够达到 78% 的产率 (BD/Sm=2500), 产物的顺式-1,4 选择性为 95.0%<sup>[91]</sup>。Kaita 等<sup>[99]</sup> 研究了图 10 所示三甲基铝桥联的 Gd/Al 双金属配合物稀土化合物 (a), 在 [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (Al/Gd=10) 作用下催化 Ip 聚合得到顺式-1,4 选择性大于 99% 的产物, 该体系中活性中心的形成如图 10 所示。不同稀土元素对催化性能有显著影响<sup>[100]</sup>, 在 [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> 作用下, Ce, Pr, Nd, Sm, Lu 配合物的产物以顺式-1,4 为主 (如图 11(a) 所示), 而在 [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlMe<sub>3</sub> 作用下, 除了 Ce 配合物以顺式-1,4 产物为主外, 其余 Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu 配合物均以反式-1,4 产物为主 (如图 11(b) 所示)。烷基铝中的烷基对顺式-1,4 选择性影响很大。当 R 为大位阻的异丁基(*i*-Bu) 时选择性最高 (95.0%), R 的位阻降低如 AlMe<sub>3</sub>, 选择性降低至 ~90%, 作者对这一现象并没有给出机理上的解释。

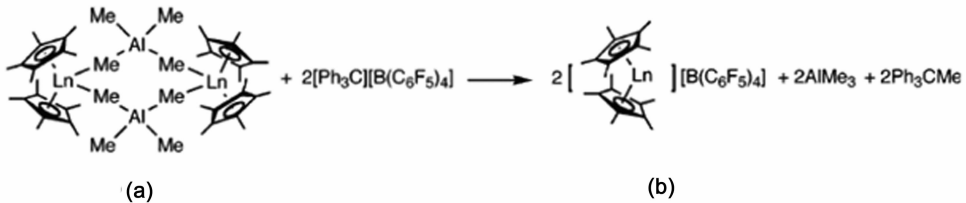


图 10 Ln/Al 双金属配合物及其活性中心结构<sup>[99]</sup>

Figure 10 Ln/Al bimetallic complexes and their active species<sup>[99]</sup>

1.6.1.3 单茂稀土/有机硼化合物/AlR<sub>3</sub> 催化体系 单茂稀土配合物催化 Bd 或 Ip 聚合制备具有相对低的顺式-1,4 选择性。Okuda 等<sup>[101]</sup> 报道的单茂 Y 和 La 配合物 (如图 12(a) 所示) 催化 Bd 聚合顺式-1,4 选择性最高达到 92.5%。在单茂稀土的基础上对催化剂结构进行改进, 采用限制几何构型催化剂 (如图 12(b) 所示) 在 [PhMe<sub>2</sub>NH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> 作用下催化 Ip 聚合, 活性最高的催化剂能够在 20min

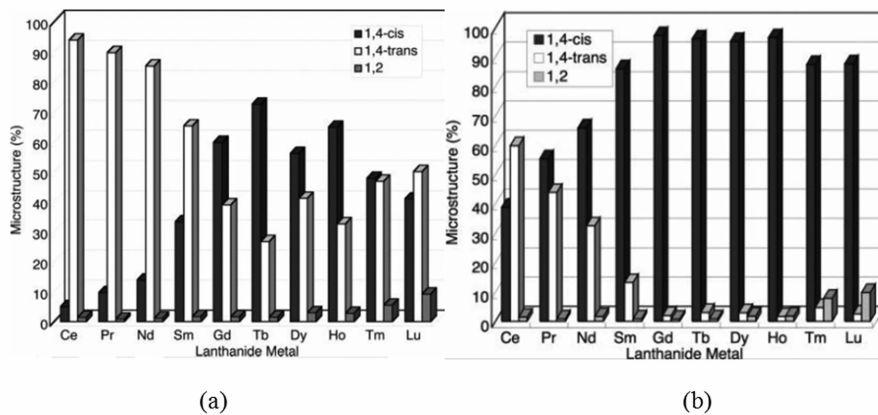


图 11  $Cp_2^* Ln[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2 LnCp_2^* / AlMe_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]^{[100]}$

(a) 和  $Cp_2^* Ln[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2 LnCp_2^* / Al^i Bu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  (b) 催化体系制备的聚丁二烯的微观结构

Figure 11 Microstructure of polybutadiene catalyzed by  $Cp_2^* Ln[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2 LnCp_2^* / AlMe_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]^{[100]}$

(a) and  $Cp_2^* Ln[(\mu-Me)AlMe_2(\mu-Me)]_2 LnCp_2^* / Al^i Bu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  (b)

内达到 100% 的产率 (IP/Ln=1000), 顺式-1,4 选择性在 97.8%~99.2%, 比单茂稀土配合物的顺式-1,4 选择性明显提高<sup>[102]</sup>。

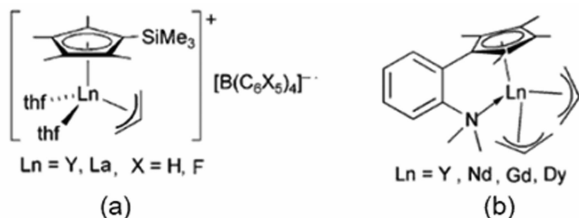


图 12 单茂稀土配合物催化剂<sup>[101,102]</sup>

Figure 12 Rare-earth-metal half-sandwich complexes<sup>[101,102]</sup>

具有顺式-1,4 选择性的茂稀土催化剂催化共轭二烯聚合催化活性较高, 所得聚合产物的分子量分布窄 (PDI<2.0), 充分体现了茂金属催化剂作为单一活性中心催化剂在分子量分布控制方面的优势。

1.6.2 反式-1,4 选择性聚合催化剂 改变烷基铝的种类和催化剂的结构能够得到反式-1,4 聚共轭二烯, 具有反式-1,4 选择性的茂金属配合物包括的类型为双茂和单茂稀土配合物, 其中双茂稀土配合物的反式 1,4-选择性低于单茂稀土配合物同样稀土元素种类及助催化剂的结构对催化性能影响显著。

对于双茂稀土配合物, 无论是环戊二烯基双茂配合物还是桥联的茚基配合物, 其催化二烯烃聚合反式-1,4 选择性都不是太高。部分双茂金属配合物在  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4] / AlMe_3$  作用下能够催化 Bd 聚合生成反式-1,4PB, 其中选择性最高的 Ce 配合物也只达到 93.8%<sup>[99]</sup>。采用桥联的茚基的 Y 配合物 (如图 13(a) 所示) 催化 Ip 聚合, 该配合物不用硼类助催化剂也能够实现 Ip 聚合, 得到具有反式-1,4 结构的 PIp (选择性 87.0%~91.5%)<sup>[103]</sup>。

相比双茂稀土配合物催化剂, 单茂稀土配合物催化剂催化 Ip 聚合得到反式-1,4PIp 的选择性明显提高。稀土金属元素、有机硼助催化剂的种类对催化活性和选择性影响最大。Anwander 等<sup>[104, 105]</sup> 先后报道了含有五甲基环戊二烯基和四甲基环戊二烯基的稀土 (La, Nd, Y, Sm)-铝多核配合物 (如图 13(b, c) 所示) 并分别用  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  (A)、 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$  (B)、 $B(C_6F_5)_3$  (C) 对其进行活化后催化 Ip 聚合。其中 La 配合物的催化活性和选择性最高 (IP/Ln=1000, 反应时间 1h, 产率 100%, 反式-1,4 选择性 99.5%)。虽然含有助催化剂 C 的催化体系活性比 A 和 B 低 (约为 1/24), 但是所得聚合物的反式-1,4 选择性 (99.5%) 远远高于使用助催化剂 A (92.5%) 和 B (89.7%) 得到聚合物。与双茂金属配合物相比, 单茂稀土配合物催化剂的活性中心含有烷基铝。

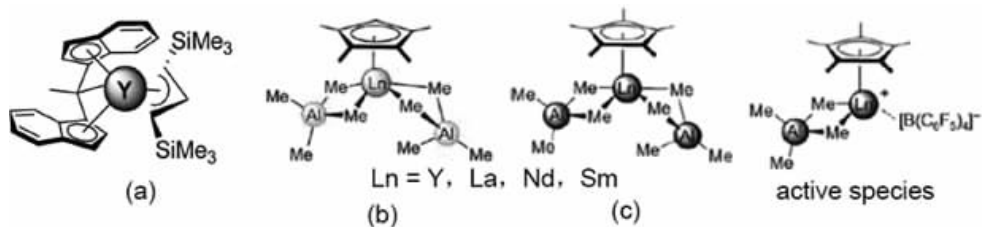


图 13 具有反式 1,4-选择性的茂稀土催化剂<sup>[103~105]</sup>

Figure 13 Metalloccenes for 1,4-trans stereospecific polymerization<sup>[103~105]</sup>

1.6.3 3,4-选择性聚合催化剂 目前报道的具有高 3,4 选择性的茂金属催化剂只有限制几何构型茂金属催化剂,其中稀土金属的种类和配体结构对选择性影响最大。

Hou 等<sup>[106]</sup>首次报道了对 Ip 聚合具有 3,4 选择性的茂稀土配合物,该配合物为如图 14(a)所示的含有五甲基环戊二烯基膦配体的限制几何构型茂稀土催化剂。该类配合物虽然催化活性不高(Ip/Ln=300,反应时间 2h,产率 100%),但是制得的聚合物具有非常高的 3,4 选择性(100%)和立构规整性(mmmm>99%)。因此该催化体系得到的 PIp 具有结晶性,熔点为 162℃。卡宾配体具有比膦配体更强的给电子性,因此 Cui 等<sup>[107]</sup>合成了含有卡宾配体的限制几何构型茂稀土配合物(如图 14(b)所示),该配合物的催化活性与 Hou 等<sup>[106]</sup>报道的图 14(a)配合物催化活性相差不大,3,4 选择性也能够达到 99%,但是所得聚合产物的立构规整性差(rr=50%)。该催化体系中,Ho 配合物的催化活性和 3,4 选择性最高,其次为 Y 和 Lu。

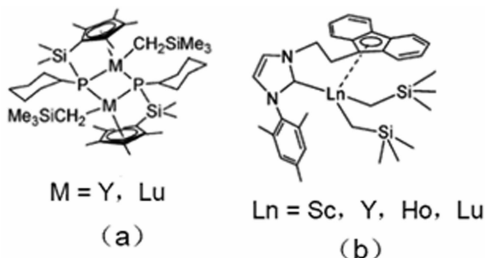


图 14 3,4-选择性聚合的茂稀土催化剂结构<sup>[106,107]</sup>

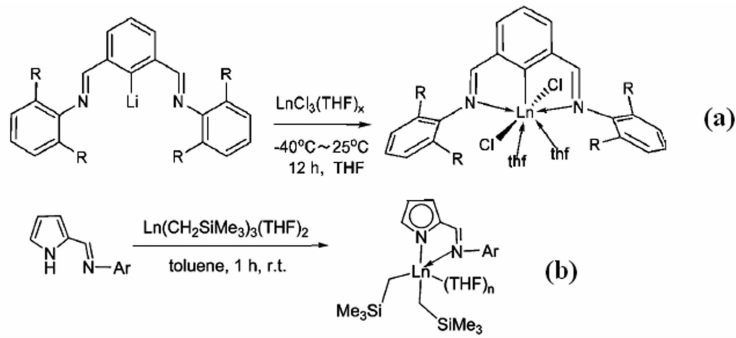
Figure 14 Metalloccene for 3,4- stereospecific polymerization<sup>[106,107]</sup>

综上所述,单一活性中心茂稀土催化剂催化共轭二烯聚合具有较高的活性和选择性,稀土金属的种类对催化活性和选择性有明显影响,通过改变助催化剂或者配体的结构能够实现顺式-1,4、反式-1,4 和 3,4 选择性的转化。从目前报道的催化体系中可以看出,双茂配合物利于制备顺式-1,4 选择性聚合物,单茂配合物反式-1,4 选择性高,3,4 选择性聚合主要采用 CGC 配合物。

### 1.7 非茂稀土配合物催化剂体系

在烯烃聚合中,继茂金属催化剂之后,非茂过渡金属配合物催化剂逐渐发展起来。非茂过渡金属配合物是指不含有环戊二烯基团,配位原子为氧、氮、硫、磷、碳等,金属中心包括所有过渡金属元素和部分主族金属元素的有机金属配合物,且能催化烯烃聚合<sup>[108]</sup>。人们习惯上将 IIIB-VIB 族的过渡金属催化剂称为前过渡金属催化剂,而将 VIIIB 族的过渡金属催化剂称为后过渡金属催化剂。这两类催化剂具有与茂金属催化剂相似的特点,通过调节催化剂的结构可以对所得聚合物进行调控,且成本相对较低。因此,在上述茂稀土催化剂出现并在共轭二烯聚合方面表现出优越性能之后,由配合物/烷基铝/有机硼组成的非茂稀土配合物催化剂催化共轭二烯聚合,制备具有顺式-1,4、反式-1,4 和 3,4 选择性的聚合物也逐渐成为研究热点。目前报道的非茂稀土配合物催化剂能够与茂稀土配合物催化剂相似。

非茂稀土配合物的合成主要有两种方法,一种是以配体的锂盐与稀土氯化物反应生成含有配体的稀土氯化物(如图 15a 所示)<sup>[109]</sup>;另一种方法是将含有活泼氢的配体前驱体与稀土烷基化合物反应,脱去一分子烷烃,生成稀土烷基配合物(如图 15b 所示)<sup>[110]</sup>。

图 15 非茂稀土配合物的合成方法<sup>[109, 110]</sup>Figure 15 Synthesis of Non-Metallocene rare earth complexes<sup>[109, 110]</sup>

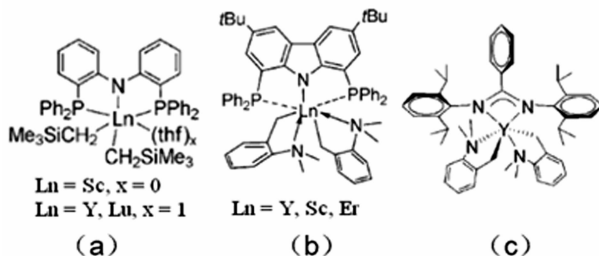
1.7.1 顺式-1,4 选择性聚合催化剂 目前报道的具有顺式-1,4 选择性的非茂配合物催化剂主要是含 N、C、P 配体的钳形稀土配合物,与稀土配位的原子主要包括 N、C、P。在催化共轭二烯聚合中,配体的结构以及稀土元素的种类对催化性能影响很大。钳形配合物由于其配体的空间结构,能够促使单体定向插入,一般都具有较好的选择性,其催化活性与配位原子的种类有关。配体相同时,稀土金属的种类是影响催化活性和选择性的主要因素。含有 N-C-N 和 C-C-C 配体的稀土配合物催化 Bd 聚合顺式-1,4 选择性都能达到 98% 以上,大部分配合物的顺式-1,4 选择性达到 99% 以上<sup>[109, 111]</sup>。在含有 N-C-N 配体的体系中,Sm、Yb、Eu 三种稀土金属形成的配合物对 Bd 没有聚合活性,而 Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y 的催化活性相近(产率:100%,反应时间:10min, BD/Ln=500),La 和 Lu 的活性较低。金属元素的种类对顺式-1,4 选择性影响不大,所有有活性的配合物催化 Bd 聚合顺式-1,4 选择性都能达到 99% 以上。含有 C-C-C 配体的配合物催化 Ip 聚合,原子半径最大的 La 和最小的 Sc、Tm、Lu 是没有催化活性的,Nd 配合物催化活性最高,15min 内单体能够完全转化成聚合物(IP/Ln=500),Gd 和 Dy 其次,Y 和 Ho 最低。

配体的结构对配合物的催化性能也有很大的影响,如果将 N-C-N 配体变为 N-N-N 配体,其催化活性和选择性有明显降低,例如吡啶二胺类钕配合物(如图 16(c)所示)在 MMAO 作用下催化 Bd 聚合,30min 内能够将 1900 当量的 Bd 转化 75%,所得 PB 顺式-1,4 的选择性很低(61.8%)<sup>[112]</sup>。膦配体与卡宾配体相似,都是能够给金属中心提供大量电子,因此,用膦配体也应该能够达到卡宾配体的效果。采用含有 P-N-P 配体的 Y 配合物(见图 16(a))能够实现 Ip 的活性聚合,5min 内能够实现单体完全转化(IP/Ln=600),这与上述含有 N-C-N 或 C-C-C 配体的稀土配合物催化活性相当<sup>[113]</sup>。该类配合物的顺式-1,4 选择性非常好,室温下聚合制备的 PIp 顺式-1,4 选择性达到 99.3%,高温下(80°C)聚合能够达到 98.5% 以上。利用该催化体系活性聚合的特征,可制备 Bd 和 Ip 的嵌段共聚物,PIp 链段和 PB 链段顺式-1,4 选择性均大于 99%。将配体中的两个苯环用单键连接起来形成 P-N-P 型咪唑配体(如图 16(b)所示),利用这类配体合成的 Sc 配合物催化活性明显改善(5min 能够将 1000 当量的单体完全转化)<sup>[114]</sup>。通过增加单体用量可提高  $M_n$  至  $1.6 \times 10^6$ (产率 100%,反应时间 150min, IP/Ln=10000),同时顺式-1,4 的选择性保持不变(> 99%)。用此类配合物还能够实现 Bd 和 Ip 的无规共聚,所得共聚物中 Ip 摩尔百分含量在 25%~69% 范围内可调,两种单体顺式-1,4 的选择性都大于 99%。

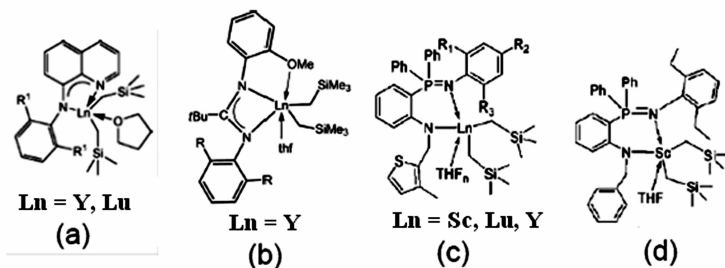
与钳形配合物相比,含有两齿配体的稀土配合物的顺式-1,4 选择性就低很多,采用含有脒基配体的 Y 配合物(如图 16(c)所示),在  $\text{AlMe}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  作用下催化 Ip 聚合得到具有顺式-1,4 结构的 PIp(产率 100%, IP/Ln=730,反应时间 10min),但是顺式-1,4 选择性较低(~91%)<sup>[115]</sup>。

利用含有 N、C、P 配体的稀土配合物能够实现共轭二烯的聚合,所得聚合产物 1,4 选择性高,分子量分布窄。利用含有 P-N-P 配体的钳形配合物还能够实现 Ip 与 Bd 无规共聚和嵌段共聚,共聚产物中两种单体顺式-1,4 的选择性都大于 99%。

1.7.2 反式-1,4 选择性聚合催化剂 与顺式-1,4 选择性催化剂相比,具有反式-1,4 选择性的非茂稀土配合物催化剂报道较少,主要含有的稀土元素为 Y、Lu、Nd、Sc,同时所包含的配体主要为两齿配体。配体的结构以及烷基铝的种类对催化性能的影响最显著。

图 16 含有 N-P-N 配体的稀土配合物<sup>[112~114]</sup>Figure 16 Rare earth metal complexes with N-P-N ligands<sup>[112~114]</sup>

在所报道的具有反式-1,4 选择性的配合物中,含有喹啉胺配体 Y 配合物的催化活性最高(见图 17 (a)),6 h 内催化 2000 当量的 Bd 聚合产率超过 99%<sup>[116]</sup>,反式-1,4 选择性在 68%~91% 范围内。虽然含有 N-N-O 配体的 Y 配合物(见图 17(b))催化 Ip 聚合能够得到较高的活性,但产物中 3,4-选择性为主(55%),反式-1,4 选择性仅占 41%<sup>[117]</sup>。不同的催化体系中,由于配体的作用,烷基铝催化性能的影响差别较大,例如含有喹啉胺类配体的 Y 配合物(见图 17a),随着所用烷基铝中烷基取代基位阻从甲基增大到异丁基,其反式-1,4 选择性是降低的( $\text{AlMe}_3$  (91%) >  $\text{AlEt}_3$  (49%) >  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (19%))<sup>[116]</sup>,而含有 NPN 型配体的 Sc 配合物(见图 17(c))催化 Bd 聚合时,这一规律却相反( $\text{AlMe}_3$  (77.4%) >  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (84.1%) >  $\text{Al}^t\text{Bu}_3$  (90.9%))<sup>[118]</sup>。将图 17(c)所示的配合物中的噻吩基团换成苯基(如图 17(d)所示),催化活性略有提高,但反式-1,4 选择性略有降低。

图 17 具有反式-1,4 选择性聚合的催化剂<sup>[116~118]</sup>Figure 17 Complexes for trans 1,4-stereospecific polymerization<sup>[116~118]</sup>

1.7.3 3,4-选择性聚合催化剂 含有两齿配体的非茂稀土配合物对异戊二烯聚合具有 3,4 选择性。在某些情况下通过改变烷基铝和稀土元素的种类能够实现 1,4 和 3,4 两种聚合方式的相互转变。含有脒基配体的 Y 配合物(如图 20(c)所示)在  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  作用下能够催化 Ip 3,4-选择性(91%)聚合,降低聚合反应温度( $-20^\circ\text{C}$ ),聚合物中 3,4-选择性产物达到 99.5%,并且具有全同结构(mmmm 达到 99%)<sup>[115]</sup>。在上述催化体系中加入  $\text{Al}^t\text{Bu}_3$  或  $\text{AlEt}_3$  对催化剂的选择性影响很小。这是由于配体的  $\text{C}_2$ -对称性和空间位阻使得单体与钇正离子活性中心配位时更倾向于 3,4- $\eta^2$  形式所致,见图 18 所示。但若在该体系中加入  $\text{AlMe}_3$ ,则形成 Y-Al 双金属结构的配合物,Ip 单体配位时以 1,4- $\eta^4$  形式与 Y 和 Al 配位,从而得到具有顺式-1,4 选择性的 PIp。

吡啉胺类稀土配合物也有类似的性质<sup>[119]</sup>。在  $\text{AlMe}_3$  存在下,PIp 产物以 3,4 结构为主,而在  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  存在下,PIp 以 1,4 结构为主。含有 N-N-N 吡啉胺配体的稀土配合物中,稀土金属的种类对产物的选择性影响最大。原子半径小的 Sc 对于 Ip 聚合具有 3,4 选择性(87%),而原子半径大的 Y 配合物对于催化 Ip 聚合具有顺式-1,4 选择性(94.1%)<sup>[120]</sup>。

含有 NPN 型配体的 Sc、Lu、Y 配合物<sup>[121,122]</sup>(如图 19(a)所示)与  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  或  $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  组成稀土催化剂,对 Ip 呈现 3,4 选择性,催化活性较高,15min 内能够催化 1000 当量的 Ip 完成聚合反应。由于配体对金属中心的屏蔽作用,催化剂的选择性不仅与稀土金属原子半径有关,还与配

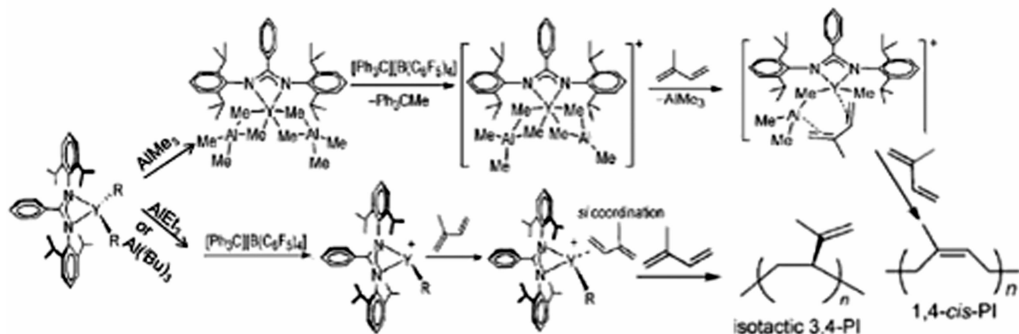


图 18 不同烷基铝条件下的聚合机理<sup>[115]</sup>

Figure 18 Different mechanism for isoprene polymerization with different trialkylaluminium<sup>[115]</sup>

体的位阻效应有关。大位阻的配体对原子半径小的金属屏蔽作用最为明显,容易进行 I<sub>p</sub> 的 η<sup>2</sup> 配位,因而实现 3,4 选择性聚合。另一方面,供电子配体使金属中心电子云密度增加,导致单体容易进行 η<sup>2</sup> 配位,因而 3,4 选择性高。这一规律虽然能够解释 NPN 型稀土配合物催化 I<sub>p</sub> 聚合规律,与同样 N·N 配位如图 19(b)所示的亚胺-胺稀土配合物催化剂规律不同,即含有大位阻的异丙基配合物其 3,4 选择性反而低(48%~82%),而含有小位阻的甲基配合物催化剂的 3,4 选择性很高(90%~100%)<sup>[123]</sup>。

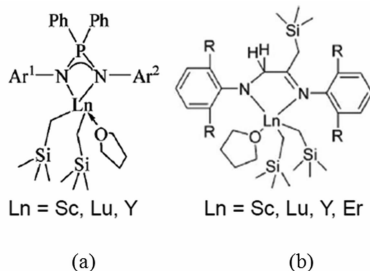


图 19 用于 3,4 选择性的配合物结构式<sup>[122, 123]</sup>

Figure 19 Complexes for 3,4-stereospecific polymerization<sup>[122, 123]</sup>

与茂稀土配合物相比,非茂稀土配合物催化剂能够实现 3,4-选择性聚合的催化剂种类更多。同时,通过调节配体、稀土金属中心或烷基铝的种类,可实现 3,4-选择性聚合和 1,4-选择性聚合的转化。

综上所述,与茂稀土催化剂类似,单一活性中心的非茂稀土配合物催化剂催化共轭二烯聚合具有较高的活性和选择性,稀土金属的种类对催化活性和选择性有明显影响,通过改变助催化剂或者配体的结构能够实现顺式-1,4、反式-1,4 和 3,4 选择性的转化。从目前报道的催化体系中可以看出,钳形稀土配合物利于制备顺式-1,4 选择性聚合物,含有两齿配体的稀土配合物利于实现反式-1,4 和 3,4 选择性聚合。

## 2 稀土催化共轭二烯烃与苯乙烯共聚合

Bd/St 无规共聚物(简称丁苯橡胶)是第一大成橡胶,通常采用自由基乳液聚合方法和阴离子溶液聚合方法来制备。在乳聚丁苯橡胶(ESBR)中,Bd 结构单元的顺式-1,4 含量为~18%、St 质量含量约为 23.5%;在溶聚丁苯橡胶(SSBR)中,Bd 单元的顺式-1,4 含量为 34%~36%、St 质量含量约为 23.5%~25%<sup>[124]</sup>。丁苯橡胶具有优良的高抗湿滑性,但因顺式-1,4 含量较低,分子链中侧基(如乙烯基和苯基)的存在使大分子链柔性较差,分子链间摩擦增大,导致其弹性和耐寒性较差、滞后损失大、生热高、耐曲挠龟裂性和黏着性相对较差。高顺 1,4-聚丁二烯橡胶具有优异的弹性、耐寒性、耐磨性、滚动阻力低、滞后损失及生热小等优点,但存在拉伸强度低、撕裂强度低,抗湿滑性差等不足。研究者希望通过制备高分子量、高顺式含量共轭二烯烃与苯乙烯的共聚物,来赋予材料优良的回弹性、耐磨性、低温性能、低滚动阻力

等综合性能。要想合成出高顺式丁苯共聚合物,只能采用配位聚合方法。采用 Ziegler-Natta 型过渡金属催化剂体系难以实现 Bd 与 St 的有效共聚合。本节主要介绍稀土催化剂用于 Bd 与 St 共聚的研究进展。

## 2.1 共轭二烯烃/苯乙烯无规共聚合反应

有些稀土催化剂体系对于共轭二烯烃聚合具有较高的活性,但对于共轭二烯烃与 St 的共聚合活性非常低,对于共轭二烯烃催化性能优异的稀土催化体系  $\text{Nd}(\text{OCOR})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ )<sup>[125]</sup>、 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3/\text{AlEt}_3/\text{CHCl}_3$ <sup>[91]</sup> 却难以催化 Bd 与 St 共聚,共聚合产率低于 5%。对 Ip 有较高的催化活性的  $\text{GdCl}_3\cdot\text{HMPA}$ (六甲磷酰三胺)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 、 $\text{NdCl}_3\cdot\text{HMPA}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  或  $\text{AlEt}_3$  稀土催化体系<sup>[126,127]</sup>,却对 Ip 及 St 的共聚合反应显示低活性,共聚合产率低于 8%;对 Ip 聚合具有较高催化活性(211kg/mol)和高选择性(顺式-1,4~95%)的催化剂体系  $\text{NdCl}_3\cdot 2\text{DOP}$ (亚磷酸二异辛酯)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ <sup>[23]</sup>,催化 St 与 Ip 无规共聚时催化活性降低( $\leq 136\text{kg/mol}$ ),且 St 难以参与聚合,共聚合物中 St 含量低于 4%(mol)。

**2.1.1 稀土元素** 稀土元素的种类对于催化共轭二烯烃及 St 的均聚合和两者共聚合的活性有较大的影响<sup>[125]</sup>。通常认为催化剂的活性与稀土金属的电离电位有关,轻稀土金属(如 Pr 和 Nd)与重稀土金属(如 Dy、Gd 及 Yb)具有不同的电离电位。采用  $\text{Ln}(\text{OCOCCl}_3)_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  催化剂体系催化 Bd 聚合,当稀土金属为电离电位较低的轻稀土金属(如 Pr 和 Nd)时,催化 Bd 聚合活性较高;当稀土金属为电离电位较高的重稀土金属(如 Dy、Gd 及 Yb)时,催化 Bd 聚合活性较低;而稀土金属种类对于 St 聚合活性影响不大。采用  $\text{Nd}(\text{OCOCCl}_3)_3/\text{Al}(i\text{Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  中稀土元素对 St 与 Bd 共聚合的影响,共聚合转化率相对较高(67%),Ln 为其余稀土金属时,共聚合转化率均低于 32%,且共聚合物中 Bd 链节顺式-1,4 含量均低于 80%, $M_w < 5.5 \times 10^4$ <sup>[128]</sup>。 $\text{Ln}(\text{OCOCF}_3)_3/\text{AlR}_m\text{H}_{3-m}/(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$  稀土催化体系的催化共聚合的活性也证实了上述观点<sup>[129~133]</sup>,相同配位基团不同 Ln 系金属催化剂对 St/Bd 共聚合活性的顺序为  $\text{Nd} > \text{Pr} \sim \text{Ce} \sim \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{Yb} \sim \text{Y} > \text{Tm} > \text{Er} > \text{Ho} > \text{Sm} > \text{La} > \text{Lu} \sim \text{Eu}$ ;对 St/Ip 共聚合活性顺序为  $\text{Nd} > \text{Gd} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{Y} > \text{La} \sim \text{Er} > \text{Tm} > \text{Sm} > \text{Yb} > \text{Eu}$ 。 $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_3$  的共聚活性最高,而  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$  的共聚活性最低。当主催化剂为  $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_3$  时,催化 St/Bd(Ip)共聚合转化率虽然可达 60%~70%,但所得共聚物的分子量非常低( $[\eta] \leq 0.23\text{dL/g}$ )<sup>[129]</sup>。当采用三元催化剂体系  $\text{Ln}(\text{P}_{507})_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{CHCl}_3$ <sup>[91]</sup> 时,稀土元素活性顺序为  $\text{La} \sim \text{Nd} > \text{Gd} \gg \text{Yb}$ ;且顺式-1,4 结构含量较低( $< 88\%$ ),共聚合物分子量低( $[\eta] < 0.96\text{dL/g}$ )。

因此,不同稀土元素催化二烯烃与 St 共聚合的活性有很大差别,其中 Nd 系催化剂的活性最高,也是目前主要用于催化二烯烃与 St 共聚合的稀土催化剂。

**2.1.2 配体** 稀土催化剂中配体结构也是影响共轭二烯烃与 St 共聚合的主要因素。对于三元稀土催化剂体系  $\text{NdL}_3/\text{Al}(i\text{Bu})_3/(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$  催化 St 与 Bd 共聚合时,共聚合活性顺序为  $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_3 > \text{Nd}(\text{P}_{507})_3 > \text{Nd}(\text{naph})_3 \sim \text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3$ ,以  $\text{OCOCF}_3$ -为配位基团的钕化合物共聚合活性最高(60%~70%),共聚合物中顺式-1,4 结构含量及 St 含量相对较高,但所得共聚合物分子量很低( $[\eta] = 0.19\text{dL/g}$ );以  $\text{naph}$ -及  $\text{OCOC}_7\text{H}_{15}$ -为配位基团的钕化合物共聚合活性最低(转化率低于 5%)<sup>[129~133]</sup>。当催化剂体系为  $\text{NdL}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{CHCl}_3$  时,稀土金属盐为  $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{vers})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{PhCOO})_3$  时,催化活性很低,共聚合转化率 $< 5\%$ 。若改变稀土金属的配体,即为  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  及  $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  时,共聚合转化率 $< 32.0\%$ ,共聚合物分子量低( $[\eta] < 1.9\text{dL/g}$ ),顺式-1,4 结构含量~90%。当催化体系为  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{CHCl}_3$  时, $r_{\text{St}} = 0.36$ , $r_{\text{Bd}} = 36$ <sup>[91]</sup>。

**2.1.3 助催化剂** 烷基铝作为稀土催化剂的烷基化试剂参与活性中心的形成,烷基铝的种类、取代基的大小及烷基铝的用量均对共聚合活性、聚合物分子量及分子量分布、聚合物的微观结构都有明显的影响。采用  $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_3/\text{AlR}_m\text{H}_{3-m}/\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  催化体系对 St 与 Bd 及 Ip 共聚合,对于 St-Bd 共聚合的活性顺序为  $\text{Al}(\text{oct})_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{AlMe}_3 > \text{AlEt}_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ ;对于 St-IP 共聚合的活性顺序为  $\text{AlMe}_3 > \text{Al}(\text{oct})_3 > \text{AlEt}_2\text{H} > \text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H} > \text{AlEt}_3$ 。所得共聚物的顺式-1,4 结构含量可达 77%以上,但分子量均很低( $[\eta] < 0.5\text{dL/g}$ )<sup>[129~133]</sup>。

当催化体系为  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ /助催化剂/ $\text{CHCl}_3$  时,对比研究了不同助催化剂对共聚合的影响,当助催化剂为  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  及  $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$  时,比  $\text{AlEt}_3$  时的催化活性有明显提高,共聚物中 St 结合量可提高至 22.3% (mol) 及 28.5% (mol),顺式-1,4 结构含量分别为 94.7% 及 85.4%,但共聚物分子量仍偏低<sup>[91]</sup>。

当采用  $\text{NdCl}_3 \cdot \text{HMPA}$ /烷基铝催化体系进行 Ip 和 St 的共聚时 ( $[\text{Ip}]/[\text{St}] = 7/3$ ),使用不同助催化剂的催化活性依次为  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H} \gg \text{AlEt}_3 \sim \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ <sup>[126,127]</sup>。随 Al/Nd 摩尔比、聚合温度及单体配比中 St 量的增加,共聚物中的结合 St 量增大,分子量分布加宽。由 Ziegler-Natta 聚合机理可知,单体首先配位至中心金属,然后发生移位开始链增长,其中移位是控制步骤。移位速率决定于碳-金属的强度,即与中心金属的电子云密度有关。活性中心 I 由于与 2 个氯原子相连,中心金属电正性较强,并且碳-金属与 2,1-插入的 St 的苯环有共轭作用,St 配位后的移位较困难,因而聚合速率随着 St 的用量增加明显变慢,聚合物相对分子质量下降。在  $c(\text{Al})/c(\text{Nd})$  较高时,部分活性中心 I 与 Al 作用转化为活性中心 II,金属中心电正性变弱,有利于提高 St 的移位速率,因而随着  $c(\text{Al})/c(\text{Nd})$  增大,共聚物中的 St 含量增加。

2.1.4 第三组分 对三元稀土催化剂体系,第三含卤组分的结构也影响共聚活性及共聚效率。

催化剂体系  $\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ /第三组分中选择含有不同氯原子数及不同碳链长度的氯代烷烃作为第三组分进行 St 及 Bd 共聚合研究<sup>[68]</sup>,随着第三组分中氯原子数的增加,溶剂极性参数 ( $E_T$ ) 减小,克分子极化度 ( $P$ ) 增大,所组成的催化剂对 St 的聚合活性提高,对聚合物中 Bd 单元的微观结构影响不大。对比了氯代叔丁烷及氯代正丁烷对丁苯共聚合的影响,结果发现选用氯代叔丁烷为第三组分时,对 St 聚合活性较低,共聚物中 St 含量相对较低,这是由于三个甲基的推电子效应,使氯原子的电负性大大增加,有利于参与活性中心的配位络合,三个甲基的空间位阻效应也体现出来,使得 St 单体配位增长阻力增大。当采用空间位阻较小的氯代正丁烷时,与  $\text{CHCl}_3$  相比,聚合转化率稍低,共聚物的  $[\eta]$  及 Bd 单元微观结构含量相当,但聚合物中均聚 St 含量相对较高,共聚物中结合 St 含量在 Cl/Nd 增大后明显提高。对于  $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_3/\text{AlR}_m\text{H}_{3-m}$  稀土催化体系<sup>[129~133]</sup>,第三组分 RX 为  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  及  $\text{SnCl}_4$  时,催化 Bd 与 St 共聚合活性较高(转化率  $\sim 80\%$ ),但顺式-1,4 结构含量为 74.4% 及 13.5%,且共聚物分子量很低 ( $[\eta] < 0.3\text{dL/g}$ )。而  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$  为第三组份时几乎无活性。催化剂体系  $\text{Nd}(\text{naph})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ <sup>[134]</sup> 催化 Bd 与 St 共聚合反应,随着单体配比中 St 比例由 37.1% (mol) 增加至 60.6% (mol),共聚合转化率为 30%  $\sim$  51%,比上述  $\text{Nd}(\text{OCOCCl}_3)_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  催化剂体系活性有所提高,共聚物中 St 含量由 14.1% (mol) 增加至 23.2% (mol),且 Bd 链节顺式-1,4 结构含量保持较高的水平 ( $\sim 93\%$ )。采用氯代烷烃作为第三组分的催化剂体系如  $\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{CHCl}_3$ <sup>[68]</sup> 或  $\text{CCl}_4$ <sup>[135]</sup>、 $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{CHCl}_3$ <sup>[136]</sup> 等,各催化剂体系单体竞聚率如表 1 所示,可见 St 的聚合活性远低于 Bd 的聚合活性,可得到无规丁苯共聚物,且在无规共聚物中存在着较长的 PB 链段。

表 1 第三组分 RX 为氯代烷烃时的催化剂体系及单体竞聚率

Table 1 Catalyst system with chloroalkane as the third components and the monomer reactivity ratios

催化体系	$r_{\text{St}}$	$r_{\text{Bd}}$	$r_{\text{IP}}$
$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{CHCl}_3$ <sup>[91]</sup>	0.36	36	/
$\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{CCl}_4$ <sup>[135]</sup>	0.5	4.3	/
$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{CHCl}_3$ <sup>[136]</sup>	0.38		5.4
$\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{CHCl}_3$ <sup>[68]</sup>	0.06	9.4	/

通过对共聚物中的顺式-1,4 结构、反式-1,4 结构、3,4-结构及 St 链节的键合几率进行了分析<sup>[129]</sup>,结果表明,与 St 单元键合的顺式-1,4 结构 ( $\text{C}_4^*-\text{S}$ ) 的几率为 42%,而与 Ip 单元键合的顺式-1,4 结构 ( $^*\text{C}_4-\text{C}$ ) 的几率为 87.1%,这说明 St 链节的存在强烈地影响共聚物中 Ip 部分的微观结构,导致了共聚物中顺式-1,4 结构含量降低,以及反式-1,4 结构和 3,4-结构含量升高。可以使用返扣配位机理来解释这种现象<sup>[129,132]</sup>,即催化体系的活性中心可能具有三价离子结构,如图 20 所示,单体 Bd/Ip 首先配位于中心离子  $\text{M}^{3+}$  上引发聚合,如果前末端 Bd (Ip) 和中心离子返扣配位,易形成顺式-1,4 结构,若前末端为 St 链节,可

以认为有较大的配位能力,但同时由于苯环的较大空间位阻,不易形成返扣配位,顺式-1,4 结构含量降低,更易形成反式-1,4、1,2-(3,4-)结构。

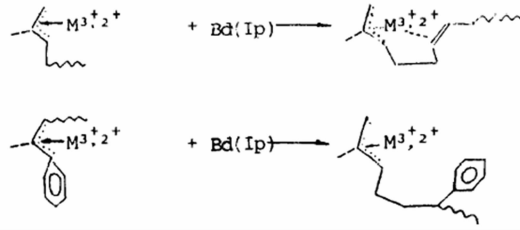


图 20 St/Bd(Ip)共聚合机理<sup>[129,132]</sup>

Figure 20 copolymerization mechanism of the copolymerization of St/Bd(Ip)<sup>[129,132]</sup>

采用稀土金属羧酸盐/烷基铝/含卤素的烃类化合物/含卤素的羧酸酯类化合物/ $C_6$ - $C_{10}$ 的羧酸/ $C_1$ - $C_{10}$ 的醇类的复合体系催化 St 和共轭二烯烃进行配位共聚合,具有较高的催化活性和立构选择性,单体转化率可达到 80%以上,制备高分子量、高顺式含量的共轭二烯烃与 St 的共聚物,赋予材料优良的回弹性、耐磨性、低温性能以及剪切结晶性能。得到的共轭二烯烃与 St 共聚物的  $M_w = 7.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ , St 含量在 4%~60%之间,共轭二烯烃结构单元的顺式-1,4 结构含量在 95%以上,解决了在提高 St 含量的情况下共轭二烯烃顺式结构含量下降的问题<sup>[137]</sup>。

此外,还有采用茂稀土或其它结构的催化体系用于共轭二烯烃与 St 共聚合的报道,但不能得到高顺式-1,4 结构的共聚物,如  $(C_5Me_5)_2Sm(\mu-Me)_2AlMe_2/Al(i-Bu)_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  催化体系<sup>[138]</sup>,催化丁苯共聚时,共聚合产率仅在 20%左右,随着单体配比中 St 比例的增加,共聚物中顺式-1,4 结构含量由 95%下降为 80%;催化体系  $Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3/Al(i-Bu)_3/AlEt_2Cl$ <sup>[139]</sup> 催化 Bd 与 St 共聚合反应,当单体配比中 St 含量 > 50%(mol)时,共聚合产率低于 37%,且所得共聚物的  $M_n$  较低 ( $< 4.8 \times 10^4$ ),顺式-1,4 结构含量 < 83.5%。通过改变稀土金属种类及配体结构,共聚物中共轭二烯的选择性发生根本性改变。如钪催化体系  $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)(1)/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ <sup>[140]</sup> 催化 Ip 和 St 共聚合,共聚物中 Ip 链节 3,4-结构较高 (~40%)。单组分催化剂  $(CpCMe_2Flu)Nd(C_3H_5)(THF)$  或  $rac-[Me_2C(Ind)_2]Y(1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3)$ <sup>[141,103]</sup> 对 St 和 Ip 的共聚合,得到的共聚物 PIP 链段以反式-1,4 结构为主(可达 65.3%)。

## 2.2 高分子量高顺式丁二烯/异戊二烯/苯乙烯三元无规共聚弹性体

提高汽车安全性、降低油耗及提高轮胎耐用性是对新型轮胎提出的要求,其主要途径就是降低轮胎的滚动阻力、提高轮胎的耐磨性和抗湿滑性,但这三者之间存在着明显的矛盾。通常采用高顺式聚丁二烯橡胶、高顺式聚异戊二烯橡胶和丁二烯/苯乙烯共聚橡胶三胶并用来平衡和综合这一“魔三角”。但三种不同性质的高分子量弹性体难以达到均匀的微观混合,这对共混胶料的硫化和硫化胶的性能都会产生不利的影响。集成橡胶是以 St、Ip 和 Bd 为单体聚合而成的三元共聚物。通过阴离子聚合合成的集成橡胶不能有效控制共聚物微观结构。金鹰泰等<sup>[130]</sup>采用  $LnL_3-AlR_mH_{3-m}Bsk$  催化体系得到较高 St 含量的 Bd/St 或者 Ip/St 的二元嵌段共聚物,未提及 St、Bd 以及 Ip 三元共聚的序列结构,只在实施例 3 中提到玻璃化转变温度达 62.6°C,因而不能作为弹性体材料使用。吴一弦等<sup>[137]</sup>采用稀土金属羧酸盐/烷基铝/含卤素的烃类化合物/含卤素的羧酸酯类化合物/ $C_6$ - $C_{10}$ 的羧酸/ $C_1$ - $C_{10}$ 的醇类的复合催化体系,催化 St 和共轭二烯烃进行配位共聚合,得到的高顺式含量的共轭二烯烃与 St 共聚物,  $M_w$  为  $7.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ ,且在 St/Ip/Bd 的三元无规共聚物中,Ip 以及 Bd 的结构单元的顺式-1,4 结构含量在 97%以上,St 含量可在 4%~60%(wt)之间,其余为 Bd 和 Ip 的结构单元,两者比例可在任意范围内调节,且共聚物中 St 含量的增大对共轭二烯烃的顺式-1,4 结构含量影响不大,从而将高顺式聚丁二烯链段、高顺式聚异戊二烯链段、丁二烯/苯乙烯共聚结构、异戊二烯/苯乙烯共聚结构通过化学键连接在同一分子链中,达到分子水平的混合,有望将高顺式聚丁二烯橡胶、高顺式聚异戊二烯橡胶(异戊橡胶或天然橡胶)、丁苯橡胶三者的优异性能发挥出来,还可能赋予这一新材料更新颖更特殊的性能,这是目前在制造轮胎时使用顺丁

橡胶、天然橡胶/异戊橡胶、丁苯橡胶通过物理机械共混无法比拟的。李杨等<sup>[142,143]</sup>也采用稀土羧酸盐或稀土磷酸盐/有机铝氧烷/环戊二烯基衍生物/共轭二烯烃组成的稀土催化剂体系催化苯乙烯和共轭二烯烃进行配位共聚合,得到 Bd 及 Ip 链节顺式-1,4 含量通常为~80%的 St/Bd/Ip 无规共聚物。

### 2.3 稀土催化共轭二烯烃/苯乙烯嵌段共聚合

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SB 或 SBS)是采用阴离子聚合的方法合成的,St 及 Bd 的聚合均具有活性聚合的特征,有利于控制共聚物的分子量及共聚组成,但传统阴离子聚合的方法难以控制 St 及 Bd 链节的微观结构,由于含有无定形的聚苯乙烯相,当使用温度超过 60℃时,材料的物理机械性能就会有明显的降低,不能够作为轮胎材料使用,而且其中聚丁二烯链段的顺式-1,4 含量仅为 35%~40%,其低温性能及回弹性、耐磨性等不如高顺式聚丁二烯橡胶(顺式-1,4 含量>94%)。

为了提高丁苯嵌段共聚物的使用温度及物理机械性能,设计合成出一种含有高顺式聚丁二烯链段及立构规整聚苯乙烯链段的新型丁苯弹性体材料,其中高顺式聚丁二烯链段可赋予材料顺丁橡胶的优异性能,而且其中的结晶聚苯乙烯微区可以起到增强顺丁橡胶物理机械性能及改善其抗湿滑性的作用,并能够大幅度提高材料的使用温度。这需要实现 St 与 Bd 的定向/活性聚合,以及活性中心在 St 及 Bd 单体之间的成功转化来制备具有立构规整结构的丁苯嵌段共聚物。

茂金属催化剂体系,如 CpTiX<sub>3</sub>/MAO(Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl, F; Cp=C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, X=Me)用于制备间规聚苯乙烯具有较高的活性,但对于 Bd 的聚合活性较低<sup>[144~148]</sup>。当催化 Bd 及 St 在 25℃~70℃条件下共聚合时,少量 Bd 的引入(Bd/St 摩尔比为 0.1)会导致聚合活性由 St 均聚合时的 570kg·(molTi·h)<sup>-1</sup>迅速降低至 2.7kg·(molTi·h)<sup>-1</sup>,所得共聚物的分子量及聚苯乙烯段的立构规整度降低,仅得到含有间规立构聚苯乙烯链段与 1,4-结构含量~80%聚丁二烯链段的丁苯嵌段共聚物(sPS-*b*-PB),共聚物的 M<sub>w</sub> 仅为 5.5×10<sup>3</sup>,不能够作为弹性体材料使用。

采用改进的茂金属催化剂体系 CpTiX<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/Al(oct)<sub>3</sub>(Cp=C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, X=Me),在聚合温度为-25℃及-40℃的条件下进行 St 及 Bd 的嵌段共聚合,可制备聚苯乙烯段间规度([rrrr])>95%、PB 段 1,4-结构含量~80%、M<sub>n</sub> 分别为 1.1×10<sup>5</sup>~2.4×10<sup>5</sup> 及 2.0×10<sup>5</sup>~2.9×10<sup>5</sup> 的两嵌段及三嵌段共聚物<sup>[149~151]</sup>。但催化剂体系对于 Bd 聚合的活性仍然很低,导致共聚合的转化率仅约为 10%,聚合温度为-25℃及-40℃,能耗高,所得共聚物中 Bd 含量通常在 40%(wt)以下,甚至仅为 15%(wt),不能作为弹性体材料使用。

与稀土催化 Bd 聚合的研究相比,稀土催化 St 定向/活性聚合方面的研究较少。采用 Nd(naph)<sub>3</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O、Nd(P<sub>204</sub>)<sub>3</sub>/Mg(*n*-Bu)<sub>2</sub>·AlEt<sub>3</sub>/HMPA、杯芳烃钪/Mg(*n*-Bu)<sub>2</sub>/HMPA 及 Nd(P<sub>507</sub>)<sub>3</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 体系催化 St 聚合,可得到含有间规、等规结构或无规/间规立构多嵌段的 PS<sup>[152~159]</sup>。

通常稀土催化共轭二烯烃在 St 存在条件下聚合时,共轭二烯烃链节随 St 含量的增加而降低,如何实现在 St 中的共轭二烯烃的选择性聚合是制备高顺式嵌段共聚物的前提。采用 Nd(P<sub>507</sub>)<sub>3</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H/Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 在 St 中催化 Bd 聚合,当聚合温度在 50℃以下时,Bd 转化率在 90%以上,聚合物组成中 St 链节含量<4%(mol),但 Bd 链节顺式-1,4 结构含量仅在 90%左右<sup>[160]</sup>。采用稀土羧酸盐/烷基铝/含卤素的烃类化合物、含卤素的羧酸酯类化合物或两者的混合物/C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>的羧酸/C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>的醇/共轭二烯烃催化剂体系对于共轭二烯烃在芳烃介质中聚合具有较高的催化活性及定向选择性,共轭二烯烃单体转化率可达 90%以上,所得共轭二烯烃结构单元的顺式-1,4 结构含量高达 97%以上,所得聚共轭二烯烃分子量高,而苯乙烯几乎不参与共聚合反应,通过分段聚合的方法可制备具有较高分子量([η]~1.9dL/g)、顺式-1,4 结构含量~94%、苯乙烯含量~16%(mol)的丁苯两嵌段共聚物<sup>[137,157,161~163]</sup>。

利用茂稀土金属催化剂以及非茂稀土配合物催化剂催化共轭二烯或苯乙烯均聚具有活性剂聚合的特征,可以制备嵌段共聚物。采用对 Ip 和 St 均具有活性聚合特征的钪催化体系(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],采用顺序聚合的方法可以合成两嵌段或三嵌段共聚物,其中 St 链段为间规结构,间规度[rrrr]可达到 99%,体现了该类催化剂在控制苯乙烯立构规整性方面的优势,但 PIp 链段中主要含有 3,4-结构(72.4%),1,4 结构含量仅为 27.6%<sup>[164]</sup>。采用对于 Bd 具有聚合活性的催

化剂体系  $(C_5Me_5)_2Sm(\mu-Me)_2AlMe_2/Al(i-Bu)_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  在催化 Bd 均聚后将 St 单体引入,  $M_n$  由 45000 继续增大至 46000, 但共聚物中 St 含量较低, 仅为 5.5% (mol)、顺式-1,4 结构含量为 99%<sup>[138]</sup>。采用  $Nd(CF_3CO_2)_2Cl/AlMe_3/C_3H_5Br$  稀土催化体系, 发现该催化体系对 St 聚合具有活性聚合特征, 采用分步加料法, 首先合成 PS 活性链(转化率达 100%), 然后将 Ip 单体引入, 合成 St-Ip 两嵌段共聚物, 但其中 PIp 链段主要以反式-1,4 结构为主(85.2%)<sup>[165]</sup>。

采用羧酸钕/三异丁基铝/含氯化合物催化剂及顺序聚合的方法, 首先合成带有活性链末端的 PS 链段, 之后加入 Bd 单体, 使得 Bd 在活性链末端继续增长, 进而制备 St-Bd 两嵌段共聚物, 共聚物中 St 含量为 18.1% (mol)~29.8% (mol), 在高 St 含量的情况下, PB 链段顺式-1,4 结构含量仍旧保持在 ~97%。共聚物典型的 GPC 谱图如图 21 所示<sup>[166,167]</sup>。

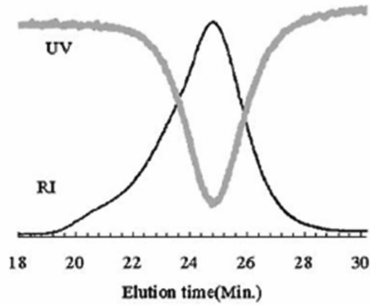


图 21 典型丁苯嵌段共聚物的 GPC 谱图(UV 和 RI)<sup>[166]</sup>

Figure 21 The representative GPC trace (UV and RI) of the copolymer<sup>[166]</sup>

丁苯嵌段共聚物可形成明显的相分离状态, 浅色的 PS 相的尺寸 ~40nm (见图 22(a) 所示), 将其与 PS 及 cis-PB 共混, 如图 22(b) 所示, 尺寸较大(100nm~300nm)的椭圆形 PB 相可均匀分散至 PS 相中, 且两相边界清晰; 加入 8% 的嵌段共聚物后, 尺寸为 10nm~50nm 的 PB 相均匀分散在 PS 相中, 且两相边界模糊 (见图 22(c)), 表明丁苯嵌段共聚物可以作为非常有效的 PB 及 PS 的增容剂。

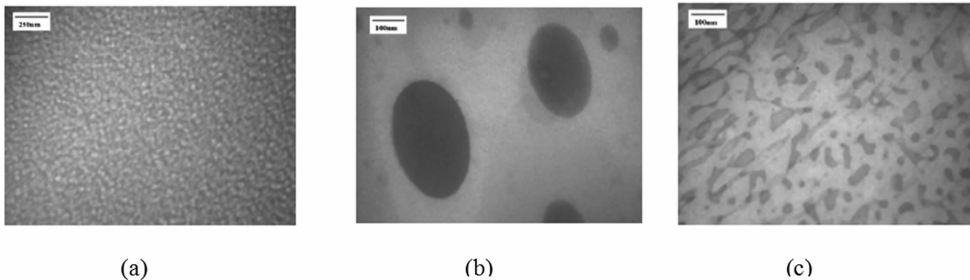


图 22 丁苯嵌段共聚物及其与 PB 及 PS 共混物的 TEM 照片<sup>[166]</sup>

(a) SB copolymer; (b) PS/Cis-PB(90/10wt%); (c) PS/Cis-PB/SB (75/17/8 wt%)

Figure 22 TEM images of the SB copolymer, binary PS/cis-PB (90/10wt%) blend and binary PS/ cis-PB (75/17 wt%) blend with the addition of PS-*b*-cis-PB copolymer (8wt%)<sup>[166]</sup>

(a) SB copolymer; (b) PS/Cis-PB(90/10wt%); (c) PS/Cis-PB/SB (75/17/8 wt%)

在此工作基础上, 进一步合成出硬段为含有间规立构可结晶 PS 段而软段为高顺式 PB 段的丁苯共聚弹性体新材料(*syn*-SB)<sup>[168]</sup>, 所得共聚物为 St 含量 ~12% (wt) 的 Bd-St 两嵌段共聚物, 其中硬段 PS 段的间规度( $[r_{rrrr}]$ ) ~65%; 软段 PB 段的顺式-1,4 结构含量 ~97mol%。嵌段共聚物 *syn*-SB 中含有间规立构的 PS 链段, 其玻璃化温度( $T_g$ )和熔融温度( $T_m$ )分别为 71°C 和 256°C, 能够有效提高材料的使用温度; 高顺式 PB 链段的  $T_g$  和  $T_m$  分别为 -109°C 和 -11°C, 保持了高顺式聚丁二烯橡胶的优异性能。

两嵌段丁苯共聚物 LnSBR I 与小嵌段兼无规分布的 LnSBR II 对通用聚苯乙烯(GPPS)有明显的改性作用, 添加少量 LnSBR 时, 共混物的拉伸强度及冲击强度随用量增加而逐渐提高, 当用量为 8%~12% 时, 二者均佳; 当用量超过一定量后, 力学性能下降。在 St 结合量相近的情况下, 分子量大的两嵌段

共聚物的增韧效果比分子量小的小嵌段兼无规分布共聚物的增韧效果好。将 3% (wt)~5% (wt) 的丁苯嵌段共聚物 ( $M_w = 3.6 \times 10^5 \sim 5.9 \times 10^5$ 、St 含量为 14.3% (wt)~35.9% (wt)) 加入至 GPPS 中,对于物理机械性能的影响如图 23 所示,加入少量丁苯嵌段共聚物后,GPPS 的韧性得到明显改善,特别是有些样品的强度也有所增加,达到了增强增韧的效果<sup>[162,167,169]</sup>。

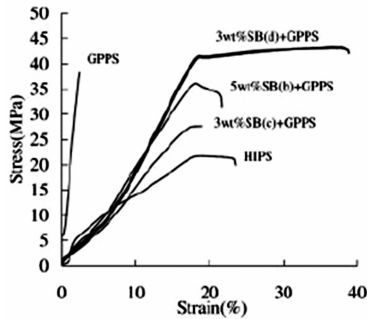


图 23 GPPS、HIPS 及 GPPS/SB 的应力-应变曲线<sup>[167]</sup>

Figure 23 Stress-strain curves of GPPS, HIPS and GPPS/SB<sup>[167]</sup>

为了进一步研究丁苯嵌段共聚物对 GPPS 力学性能的改善,对嵌段共聚物进行了 TEM 表征(见图 24)。HIPS 中形成明显的互穿网络结构,尺寸 $\sim 2\mu\text{m}$  的 PB 相均匀分布在 PS 相中两相之间界面清晰;与之不同的是,GPPS/SB 共混物中 10~30nm 的 PB 相均匀分布在 PS 相中,且两相之间界面模糊,这是能够达到增强增韧效果的重要因素。

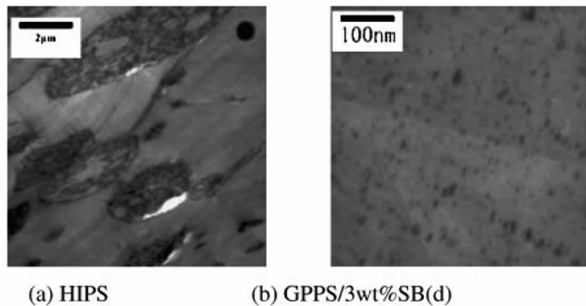


图 24 HIPS 及 GPPS/SB 的 TEM 照片<sup>[167]</sup>

Figure 24 TEM images of HIPS and GPPS/SB<sup>[167]</sup>

溶胶法制备 HIPS 或 ABS 的生产工艺复杂,溶胶耗时,因此简化生产工艺流程一直是工业界和学术界追求的目标,如采用“一釜法”聚合工艺,即先使丁二烯在苯乙烯中进行配位或阴离子聚合,原位生成聚丁二烯,直接进行下一步的苯乙烯自由基聚合,得到 HIPS 或 ABS。提高共轭二烯烃(如丁二烯、异戊二烯)在苯乙烯中的高效选择性聚合,使得共轭二烯烃全部聚合或基本全部聚合,并抑制苯乙烯参与共聚,且获得高顺式、高分子量的聚共轭二烯烃,才可能使“一釜法”工艺具有实用性。此外,通常弹性体增韧苯乙烯基聚合物时,会导致其拉伸强度明显下降,因此在使用弹性体增韧苯乙烯基聚合物的同时,进一步改善拉伸强度也是极其重要的。吴一弦等<sup>[170]</sup>采用“一釜法”首先使用高活性稀土酸盐的复合催化剂催化共轭二烯烃在 St 中聚合,再进行与 St 的嵌段共聚,制备出结晶型高顺式嵌段共聚物,然后引入自由基引发剂或采用热引发的方式,引发 St 自由基聚合,制备出结晶型高顺式共聚弹性体/苯乙烯基聚合物复合材料,其  $M_w$  为  $2.0 \times 10^5 \sim 3.8 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n$  为 2~4。PS 链段具有一定的结晶性,聚共轭二烯烃链段中的顺式-1,4 结构含量大于 95%。苯乙烯基聚合物为聚苯乙烯或苯乙烯与丙烯腈的共聚物。该复合材料在其冲击强度达到  $11.7\text{kJ/m}^2$  及断裂伸长率达到 59% 时,拉伸强度仍可达到 31MPa,可明显改善苯乙烯聚合物的韧性,而且和相同条件下采用高顺式聚丁二烯溶胶法技术制备的 HIPS 相比,在断裂伸长率或断裂吸收能指标相近的情况下,拉伸强度能高出 41%。

### 3 结论与展望

控制分子链的化学结构、微观立构、链规整性、分子量及其分布是制备高性能共轭二烯烃类弹性体的基础,主要源于稀土催化剂的进展。稀土元素种类、配体结构、助催化剂、活化剂等因素对催化性能、立体选择性、聚合产物微观结构、分子量及其分布等的影响起主要作用,通过改变稀土元素种类、配体结构、助催化剂、活化剂等的条件下,可以合成出高顺式聚丁二烯及聚异戊二烯弹性体、高顺式丁二烯/异戊二烯共聚弹性体、高顺式共轭二烯烃/苯乙烯共聚弹性体、高反式聚异戊二烯,聚 3,4-异戊二烯、高顺式共聚弹性体/苯乙烯基聚合物复合材料等。开发新型高活性高定向性配位催化体系,设计合成具有特定化学结构和的微观立构高度规整的聚合物弹性体新材料、高性能复合材料是发展的方向。

### 参考文献:

- [1] Shen Z Q, Gong Z Y, Zhong C Q, Ouyang J. *Sci Sin*, 1964, 13:1339.
- [2] (a) 王佛松, 庞德仁, 沙人玉, 沈之荃. 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室, 稀土催化合成橡胶文集. 北京: 科学出版社, 1980: 100~112.  
(b) 陈文启, 王佛松. *中国科学 B: 化学*, 2009, 39 (10): 1006~1027.
- [3] 沈之荃, 龚仲元, 仲崇祺, 欧阳均. *科学通报*, 1964, 4: 335~336.
- [4] 杨继华, 逢束芬, 扈晶余, 谢德民, 潘恩黎, 欧阳均. 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室, 稀土催化合成橡胶文集. 北京: 科学出版社, 1980. 224~229.
- [5] Gallazzi M C, Bianchi F, Depero L, Zocchi M. *Polymer*, 1988, 29(8): 1516~1521.
- [6] Ren C Y, Li G L, Dong W M, Jiang L S, Zhang X Q, Wang F S. *Polymer*, 2007, 48(9): 2470~2474.
- [7] Rao G S S, Upadhyay V K, Jain R C. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(4): 595~602.
- [8] Iovu H, Hubca G, Simionescu E, Badea E, Hurst J S. *Eur Polym J*, 1997, 33(6): 811~814.
- [9] 逢束芬, 李玉良, 丁伟平, 薛建伟, 欧阳均. *应用化学*, 1984, 1(3): 50~52.
- [10] Rafikov S R, Monakov Y B, Marina N G, Duvakina N V, Tolstikov G A, Krivonogov V P, Nurmukhametov F N, Kovalev N F, Tikhomirova G A. *USSR*, 730710. 1980. 04. 30.
- [11] Monakov Y B, Rafikov S R, Bezgina A S, Tolstikov G A, Duvakina N V, Marina N G, Murinov Y I, Nikitin Y E, Berg A A. *USSR*, 726110. 1980. 04. 05.
- [12] 曲雅焕, 于薇, 李玉良, 于广谦. *应用化学*, 1998, 5: 21~23.
- [13] Yang J H, Tsutsui M, Chen Z H, Bergbreiter D E. *Macromolecules*, 1982, 15(2): 230~233.
- [14] Kwag G, Kim D, Lee S, Bae C. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(3): 1279~1283.
- [15] Kwag G, Kim D, Jang Y. *EP 0994131A1*. 2000. 04. 19.
- [16] 杨继华, 逢束芬, 李瑛, 欧阳均. *催化学报*, 1984, 5(3): 291~294.
- [17] Rao G S S; Upadhyay V K, Jain R C. *Angew Makromol Chem*, 1997, 251: 193~205.
- [18] 杨继华, 扈晶余, 逢束芬, 潘恩黎, 谢德民, 仲崇祺, 欧阳均. *中国科学*, 1980, 2: 127~135.
- [19] 沈之荃, 宋襄玉, 肖淑秀, 杨吉坡, 阚香兰. *中国科学 B 辑*, 1981, 11: 1340~1349.
- [20] 稽显忠, 逢束芬, 李玉良, 欧阳均. *中国科学 B 辑*, 1985, (2): 120~127.
- [21] 陈文启, 宋襄玉, 张玉明. 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室, 稀土催化合成橡胶文集. 北京: 科学出版社, 1980: 113~123.
- [22] Iovu H, Hubca G, Simionescu E, Badea EG, Dimonie M. *Angew Makromol Chem*, 1997, 249: 59~77.
- [23] 张欠, 杨凤, 毕吉福, 张学全, 方庆红. *合成橡胶工业*, 2012, 35(1): 26~30.
- [24] 毕吉福, 张学全, 姜连升, 蔡洪光, 王蓓, 张春雨, 那丽华, 代全权, 范长亮. CN 101824050A, 2010. 09. 08.
- [25] 单成基, 李玉良, 逢束芬, 欧阳均. *化学学报*, 1983, 41(6): 490~497.
- [26] 于广谦, 陈文启, 王玉玲, 关洪. *高分子通讯*, 1985, 6: 452~456.
- [27] 金鹰泰, 李兴民, 孙玉芳, 欧阳均. *科学通报*, 1982, 1: 32~33.
- [28] 金鹰泰, 李兴民, 孙玉芳, 欧阳均. *高分子通讯*, 1984, 5: 358~362.
- [29] 单成基, 李玉良, 逢束芬, 欧阳均. *化学学报*, 1983, 41(6): 498~504.
- [30] 沈之荃, 龚仲元, 欧阳均. *高分子通讯*, 1965, 7(3): 193~200.
- [31] 蔡洪光, 张旭, 张学全, 姜连升, 毕吉福, 代全权, 张春雨, 那丽华, 范长亮, 贾翔宇. CN 101607212A. 2009. 12. 23.
- [32] 蔡洪光, 张旭, 张学全, 姜连升, 毕吉福, 代全权, 张春雨, 那丽华, 范长亮, 贾翔宇. CN 101608003A. 2009. 12. 23.
- [33] 代全权, 闻寄勤, 蔡洪光, 范长亮, 张旭, 张春雨, 毕吉福, 那丽华, 张学全. CN101717460A. 2010. 06. 02.
- [34] Thiele S K H, Wilson D R. *J Macromol Sci, Part C, Polym Rev*, 2003, 43(4): 581~628.

- [35] Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. *Adv Polym Sci*, 2006, 204: 1~154.
- [36] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. *中国科学*, 1974, 5: 486~491.
- [37] Throckmorton M C. *Kautsch Gummi Kunstst*, 1969, 22(6): 293~297.
- [38] Kwag G, Lee H, Kim S. *Macromolecules*, 2001, 34: 5367~5369.
- [39] Fischbach A, Perdih F, Herdtweck E, Anwander R. *Organometallics*, 2006, 25: 1626~1642.
- [40] Fischbach A, Meermann C, Eickerling G, Scherer W, Anwander R. *Macromolecules*, 2006, 39: 6811~6816.
- [41] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. *稀土催化合成橡胶文集*. 北京: 科学出版社, 1980, 25~37.
- [42] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. *稀土催化合成橡胶文集*. 北京: 科学出版社, 1980, 174~189.
- [43] 张学全, 贾翔宇, 蔡洪光, 范长亮, 代全权, 毕吉福, 张春雨, 那丽华, 姜连升. CN 101906110A. 2010.12.08.
- [44] 姜连升, 张学全, 柳希春. CN 1347923A. 2001.10.12.
- [45] 姜连升, 张学全, 董为民, 柳希春, 毕吉福. CN 1528794A. 2003.09.25.
- [46] 吴一弦, 朱寒, 王静, 郭青磊, 武冠英. CN 100448898C. 2005.03.30.
- [47] 李波, 张志强, 刘峰, 董为民, 石路颖, 姜连升, 张学全. *合成橡胶工业*, 2008, 31(5): 358~361.
- [48] 董为民, 李桂连, 柳希春, 任长友, 姜连升, 张学全, 王佛松. CN 101045768A. 2007.10.03.
- [49] Dong W M, Jiang L S, Zhang X Q. *China Synthetic Rubber Ind.* 2005, 28(5): 388.
- [50] Kwag G. *Macromolecules*, 2002, 35: 4875~4879.
- [51] Ansell P J, Williams H D. US 005686371A. 1997.11.11.
- [52] 姜连升, 张学全, 柳希春. CN1342719A. 2001.10.12.
- [53] 张新惠, 李柏林, 董为民, 于琦周, 张学全, 张志强, 林曙光, 石路颖. *合成橡胶工业*, 2007, 30(5): 391~394.
- [54] Laubry P. CN 1484657A. 2004.03.24.
- [55] Laubry P. US 6838534B2. 2005.01.04.
- [56] 单成基, 林永华, 金松春, 欧阳均, 樊玉国, 杨光第, 于景生. *化学学报*, 1987, 45(10): 949~954.
- [57] Shan C J, Lin Y H, Ouyang J, Fan Y G, Yang G D. *Makromol Chem*, 1987, 188: 629~635.
- [58] 单成基, 林永华, 王明义, 史恩栋, 欧阳均. *科学通报*, 1986, 2: 123~125.
- [59] Jenkins D K. *Polymer*, 1985, 26(1): 152~158.
- [60] Quirk R P, Kells A M. *Polym Int*, 2000, 49: 751~756.
- [61] 廖玉珍, 张守信, 柳希春. *应用化学*, 1987, 4(1): 13~17.
- [62] Ansell P J, Williams H D. WO93/05083. 1993.03.18.
- [63] Fan C L, Bai C X, Cai H G, Dai Q Q, Zhang X Q, Wang F S. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 4768~4774.
- [64] Wilson D J, Jenkins D K. *Polym Bull*, 1992, 27: 407~411.
- [65] 吴一弦, 朱寒, 王静, 郭青磊, 武冠英. ZL 200510058831.5. 2006.10.04.
- [66] Halasa A F, Hsu W L, Ryba A M, Zhou J P, Jasiunas C A, Sandstrum P H. US2005/0137338A1. 2005.06.23.
- [67] Wilson D J, Jenkins D K. *Polym Bull*, 1995, 34: 257~264.
- [68] 吴一弦, 武冠英, 戚银城, 魏永康. *合成橡胶工业*, 1993, 16(3): 149~151.
- [69] 吴一弦, 朱寒, 赵姜维. ZL 200610113348.71, 2010.05.12.
- [70] 王丕新, 金鹰泰, 裴奉奎, 景凤英, 孙玉芳. *合成橡胶工业*, 1994, 17(4): 220~223.
- [71] 吴一弦, 武冠英, 戚银城, 魏永康. *合成橡胶工业*, 1992, 15(3): 154~159.
- [72] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. *稀土催化合成橡胶文集*. 北京: 科学出版社, 1980, 250~254.
- [73] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室. *稀土催化合成橡胶文集*. 北京: 科学出版社, 1980, 255~265.
- [74] Pires N M T, Ferreira A A, de Lira C H, Coutinho P L A, Nicolini L F, Soares B G, Coutinho F M B. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 88~99.
- [75] 吴一弦, 郭青磊, 朱寒, 赵姜维. CN101085818A. 2007.12.12.
- [76] Sone T, Hattori I, Yamazaki D, Nonaka K. EP 1099710, 2001.05.16.
- [77] 吴一弦, 白志欣, 朱寒. CN101927186A. 2010.12.29.
- [78] 吴一弦, 赵姜维, 朱寒. CN101955567A. 2011.01.26.
- [79] Zhao J W, Zhu H, Wu Y X, Jian R, Wu G Y. *Chin J Polym Sci*, 2010, 28(3): 385~393.
- [80] Zhao J W, Zhu H, Wu Y X, Zhou W W, Wu G Y, Xu R W. *Chin J Polym Sci*, 2010, 28(4): 475~482.
- [81] 赵姜维, 朱寒, 吴一弦, 简睿, 杨万泰, 武冠英. *高分子学报*, 2010, 2: 211~216.
- [82] 朱寒, 白志欣, 赵姜维, 零萍, 吴一弦. *高分子学报*, 2012, 5: 571~579.
- [83] 徐端端, 胡雁鸣, 李杨, 张学全, 王玉荣, 张春庆. *合成橡胶工业*, 2011, 34(4): 272~276.
- [84] Jang Y C, Kim P, Lee H. *Macromolecules*, 2002, 35: 1477~1480.
- [85] 吴一弦, 零萍, 朱寒. CN102532368A. 2012.07.04.

- [86] Kwag G, Kim P, Han S, Choi H. *Polymer*, 2005, 46: 3782~3788.
- [87] Dong W M, Endo K, Masuda T. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(1): 104~110.
- [88] Dong W M, Masuda Toshio. *Polymer*, 2003, 44: 1561~1567.
- [89] Wilson D J. *Polym Int*, 1996, 39: 235~242.
- [90] Gromada J, Pichon L, Mortreux A, Leising F, Carpentier J F. *J Organomet Chem*, 2003, 683: 44~55.
- [91] Zhang Q S, Ni X F, Shen Z Q. *Polym Int*, 2002, 51: 208~212.
- [92] Geoffrey W C, *Chem Rev*, 2000, 100: 1223~1252.
- [93] Kaita S, Hou Z M, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 9078~9079.
- [94] Chen E Y X, Marks T J. *Chem Rev*, 2000, 100: 1391~1434.
- [95] Evans W J, Grate J W, Choi H W, Bloom I, Hunter W E, Atwood J L. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 941~946.
- [96] Robert D, Abinet E, Spaniol T P, Okuda J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 11937~11947.
- [97] Jian Z B, Cui D M, Hou Z M, Li X F. *Chem Commun*, 2010, 46: 3022~3024.
- [98] Kaita S, Takeguchi Y, Hou Z M, Nishiura M, Doi Y, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 7923~7926.
- [99] Kaita S, Doi Y, Kaneko K, Horiuchi A C, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 5860~5862.
- [100] Kaita S, Yamanaka M, Horiuchi A C, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 1359~1363.
- [101] Robert D, Abinet E, Spaniol T P, Okuda J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 11937~11947.
- [102] Jian Z B, Cui D M, Hou Z M, Li X F. *Chem Commun*, 2010, 46: 3022~3024.
- [103] Annunziata L, Duc M, Carpentier J F. *Macromolecules*, 2011, 44: 7158~7166.
- [104] Zimmermann M, Törnroos K W, Anwender R. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 775~778.
- [105] Zimmermann M, Volbeda J, Törnroos K W, Anwender R. *C R Chim*, 2010, 13: 651~660.
- [106] Zhang L X, Luo Y, Hou Z M. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14562~14563.
- [107] Wang B L, Cui D M, Lv K. *Macromolecules*, 2008, 41: 1983~1988.
- [108] Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, 103: 283~315.
- [109] Gao W, Cui D M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4984~4991.
- [110] Yang Y, Liu B, Lv K, Gao W, Cui D M, Chen X S, Jing X B. *Organometallics*, 2007, 26: 4575~4584.
- [111] Lv K, Cui D M. *Organometallics*, 2010, 29: 2987~2993.
- [112] Sugiyama H, Gambarotta S, Yap G P A, Wilson D R, Thiele S K H. *Organometallics*, 2004, 23: 5054~5061.
- [113] Zhang L X, Suzuki T, Luo Y, Hou Z M, Nishiura M. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1909~1913.
- [114] Wang L F, Cui D M, Hou Z M, Li W, Li Y. *Organometallics* 2011, 30: 760~767.
- [115] Zhang L X, Nishiura M, Yuki M, Luo Y, Hou Z M. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2642~2645.
- [116] Liu D T, Cui D M. *Dalton Trans*, 2011, 40: 7755~7761.
- [117] Rad'kov V Y, Skvortsov G G, Lyubov D M, Cherkasov A V, Fukin G K, Shavyrin A S, Cui D M, Trifonov A A. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 2289~2297.
- [118] Wang D, Li S H, Liu X L, Gao W, Cui D M. *Organometallics*, 2008, 27: 6531~6538.
- [119] Jian Z B, Cui D M. *Dalton Trans*, 2012, 41: 2367~2373.
- [120] Wang L F, Liu D T, Cui D M. *Organometallics*, 2012, 31: 6014~6021.
- [121] Li S H, Miao W, Tang T, Dong W M, Zhang X Q, Cui D M. *Organometallics* 2008, 27: 718~725.
- [122] Li S H, Cui D M, Li D F, Hou Z M. *Organometallics*, 2009, 28: 4814~4822.
- [123] Du G X, Wei Y L, Ai L, Chen Y Y, Xu Q, Liu X, Zhang S W, Hou Z M, Li X F. *Organometallics*, 2011, 30: 160~170.
- [124] 凌绳, 王秀芬, 吴友平. 聚合物材料. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 06, 86.
- [125] Kobayashi E, Hayashi N, Aoshima S, Furukawa J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 241~247.
- [126] 许晓鸣. 新型稀土催化异戊二烯均聚合及其与苯乙烯共聚合研究. 浙江: 浙江大学, 2004.
- [127] Xu X M, Ni X F, Shen Z Q. *Chin J Chem*, 2004, 22: 764~767.
- [128] Kaita S, Kobayashi E, Sakakibara S, Aoshima S, Furukawa J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 3431~3434.
- [129] Jin Y T, Wang P X, Pei Feng K, Cheng G L, Cui L Q, Song C L. *Polymer*, 1996, 37(2): 349~352.
- [130] 金鹰泰. CN1057058A, 1991. 12. 18.
- [131] 金鹰泰, 李刚, 李学, 张喜田. *高分子学报*, 1991, 3: 361~363.
- [132] 金鹰泰, 李刚, 李学, 张喜田. *高分子学报*, 1994, 4: 392~397.
- [133] 金鹰泰, 裴奉奎, 景凤英, 孙玉芳. *合成橡胶工业*, 1994, 17(4): 220~223.
- [134] Zhang Q S, Li W S, Shen Z Q. *Eur Polym J*, 2002, 38: 869~873.
- [135] Oehme A, Gebauer U, Gehrke K. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 563~569.
- [136] Zhang Q S, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22 (18) : 1493~1496.

- [137] 吴一弦, 郭鑫, 朱寒, 徐日炜. CN 102268120A, 2011,12,07.
- [138] Kaita S, Hou Z M, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 2001, 34: 1539~1541.
- [139] Monteil V, Spitz R, Boisson C. *Polym Int*, 2004, 53: 576~581.
- [140] Zhang H, Luo Y J, Hou Z M. *Macromolecules*, 2008, 41: 1064~1066.
- [141] Rodrigues A S, Kirillov E, Vuillemin B, Razavi A, Carpentier J F. *Polymer*, 2008, 49: 2039~2045.
- [142] 李杨, 许蕾, 申凯华, 史正海, 王艳色, 王玉荣. CN 102786621A, 2012.07.19.
- [143] 李杨, 胡雁鸣, 李婷婷, 张春庆, 李战胜, 赵忠夫, 申凯华, 王玉荣. CN 101914183B, 2010.09.04.
- [144] Zambelli A, Caprio M, Grassi A. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(4): 393~400.
- [145] Zambelli A, Grassi A, Caprio M, Bowen D E. US 6,271,313B1, 2001.08.07.
- [146] Caprio M, Serra M C, Bowen D E. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9315~9322.
- [147] Naga N, Imanishi Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 939~946.
- [148] Buonerba A, Cuomo C, Speranza V, Grassi A. *Macromolecules*, 2010, 43: 367~374.
- [149] Ban H T, Tsunogae Y, Shiono T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 2698~2704.
- [150] Ban H T, Tsunogae Y, Shiono T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 1118~1195.
- [151] Ban H T, Kase T, Kawabe M. *Macromolecules*, 2006, 39: 171~176.
- [152] Yang M J, Cha C X, Shen Z Q. *Polym J*, 1990, 22(10): 919~923.
- [153] Jiang L M, Shen Z Q, Yang Y H. *Polym Int*, 2001, 50: 63~66.
- [154] 聂建, 张一烽, 江黎明, 沈之荃. *高分子学报*, 2002, 2:203~207.
- [155] 刘丽, 郑玉莲, 龚志. *应用化学*, 1997, 14(5):115~116.
- [156] Liu L, Gong Z, Zheng Y L, Jing X B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36:1773~1778.
- [157] Wang J, Wu Y X, Xu X, Zhu H, Wu G Y. *Polym Int*, 2005, 54:1320~1325.
- [158] 赵姜维, 吴一弦, 王静, 朱寒, 武冠英, 杨万泰. *高分子化学*, 2007, 3: 204~245.
- [159] 吴一弦, 王和金, 朱寒. CN 102260362A, 2010.05.28.
- [160] 贾忠明, 张学全, 李杨, 董为民, 姜连升, 张春庆, 王玉荣. *合成橡胶工业*, 2010, 33(1): 11~15.
- [161] 吴一弦, 朱寒, 零萍, 周为为. CN 102532356A, 2010.12.10.
- [162] 吴一弦, 武冠英, 戚银城, 魏永康. *合成橡胶工业*, 1993, 16(5): 302~304.
- [163] 胡雁鸣, 孔春丽, 李杨, 常丽, 徐端端, 王玉荣. *高分子材料科学与工程*, 2011,27(12): 9~15.
- [164] Zhang H, Luo Y J, Hou Z M. *Macromolecules*, 2008, 41: 1064~1066.
- [165] 崔立强, 巴晓薇, 宋春雷, 滕洪祥, 应来强, 金鹰泰. *合成橡胶工业*, 1998, 21(6): 325~329.
- [166] Zhu H, Wu Y X, Zhao J W, Guo Q L, Huang Q G, Wu G Y. *J Appl Polym Sci*, 2007, 106:103~109.
- [167] Zhu H, Wu Y X, Zhao J W, Xu R W, Huang Q G, Wu G Y. *Macromol Symp*, 2008,261:130~136.
- [168] 朱寒, 吴一弦, 王和金. 2009年全国高分子学术论文报告会, 中国天津, 2009.8.18.
- [169] 黄葆同, 沈之荃. *烯烃双烯烃配位聚合进展*, 北京, 科学出版社, 1998: 223~223.
- [170] 吴一弦, 周为为, 朱寒, 简睿, 徐日炜. CN 102766303A, 2011.05.06.

## Progress in Rare Earth Catalysts and their Use in the Synthesis of Rubber and Elastomer

ZHU Han, ZUO Xia-long, ZHANG Shu, MA Xiao-li, LIU Yan-fei, WU Yi-xian\*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The homopolymerization and copolymerization of conjugated dienes using rare earth Ziegler-Natta catalysts, lanthanide metallocene catalysts and non-metallocene rare earth complex catalysts were reviewed. The catalytic behavior, stereoselectivity, microstructure, molecular weight and molecular weight distribution of the obtained polymers were greatly affected by the type of rare earth metals, structure of ligands, cocatalyst and promoters. Polybutadiene, polyisoprene, butadiene-isoprene copolymer, conjugated diene/styrene copolymer with various microstructures could be prepared by these catalysts at different reaction conditions. In addition, the novel composites of crystallizable high-cis butadiene-styrene elastomer with styrene-based polymer could be achieved and the “three steps in one-pot” polymerization technique had been also developed.

**Key words:** Rare earth catalyst; Conjugated dienes; Styrene; Stereospecificity