

用甲基铝氧烷活化的氯化稀土催化剂合成 高顺式窄分布聚丁二烯

许 菁^{1,2} 胡雁鸣^{1,2} 李 杨^{1,2**} 史正海^{1,2} 王艳色^{1,2} 王玉荣^{1,2}

¹大连理工大学化工学院高分子材料系 精细化工国家重点实验室

²辽宁省高分子科学与工程重点实验室 大连 116024

摘 要 以 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{L}$ (配体 L 为磷酸三丁酯 TBP、磷酸三苯酯 TPP、磷酸二异辛酯 P_{204}) 为主催化剂 (简称 [Nd])、甲基铝氧烷 (MAO, 简称 [Al]) 为助催化剂和环己烷为溶剂, 进行 1,3-丁二烯聚合的研究. 考察了配体对丁二烯聚合反应活性的规律及 MAO 用量、催化剂陈化时间、溶剂种类对聚合的影响; 并对聚合物进行 NMR, IR 和 GPC 的表征. 结果表明, 3 种配体的聚合活性顺序为 $\text{TBP} > \text{P}_{204} > \text{TPP}$; 当 [Al]/[Nd] 为 30 时, 聚合物的分子量分布指数达到 1.20; 30℃ 陈化时, 聚丁二烯 *cis*-1,4 结构均大于 97%; 与正己烷、甲苯溶剂对比来看, 环己烷体系所得聚合物的分子量分布相对较窄、产率较高.

关键词 氯化稀土催化剂, 甲基铝氧烷, 高顺式聚丁二烯, 窄分子量分布

甲基铝氧烷 (MAO) 和改性甲基铝氧烷 (MMAO) 是由 $-\text{Al}(\text{R})-\text{O}$ -单元组成的低聚物, 自 20 世纪 80 年代起, 由于其在烯烃聚合中具有高活性的特点, 在稀土催化剂及过渡金属催化剂聚合烯烃领域, 应用 MAO 作为助催化剂越来越多的得到了人们的关注^[1,2]. 采用 MAO 作为助催化剂可以聚合得到具有窄分布特点的聚合物. 董为民等报道了 $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{MAO}$ 体系均聚异戊二烯的规律, 所得聚异戊二烯具有高 *cis*-1,4 结构 (>90%)、窄分子量分布指数 (2.0) 的特点^[3-5]. 侯召民^[6] 等研究了 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}/\text{MMAO}$ ($\text{R} = \text{H}$ or alkyl) 均聚丁二烯的聚合规律, 研究发现, 在 [Al]/[Ln] 为 200 时, 所得聚丁二烯具有 *cis*-1,4 结构含量高 (98.8%)、分子量分布窄 (1.8) 的特点. 金鹰泰等^[7] 报道了 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{Cp})_2\text{LnCl}/\text{MAO}$ 体系均聚丁二烯, 所得聚丁二烯 *cis*-1,4 结构含量为 72.6% ~ 75.3%. Taube 等^[8] 采用 $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{dioxane}/\text{MAO}$ 聚合得到了 *cis*-1,4 结构含量较高 (ca. 80%) 的聚丁二烯, 并且体系具有单一的活性中心. Rudolf 等^[9] 采用 $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_x \cdot n\text{THF}/\text{MAO}$ 体系在 [Al]/[Nd] 为 30 时聚合得到了 *cis*-1,4 结构含量为 95% ~ 97%、分子量分布为 1.1 ~ 1.4 的聚丁二烯, 同时体系具有活性聚合的

特征.

上述报道的催化剂均合成较困难, 成本较高, 且对空气和水份较敏感. 自 20 世纪 60 年代以来, 以氯化稀土为主催化剂, 烷基铝为助催化剂催化共轭双烯烃聚合的报道很多, 但分子量分布均较宽^[10-14]. 但以氯化稀土磷酸酯类配合物为主催化剂、甲基铝氧烷 (MAO) 为助催化剂进行丁二烯聚合的研究鲜见报道. 因此本文利用氯化稀土磷酸酯类配合物作为主催化剂, 以甲基铝氧烷 (MAO) 为助催化剂研究配体种类、助催化剂种类、MAO 用量 ([Al]/[Nd])、催化剂陈化时间及聚合溶剂对聚合活性、聚合物的分子参数、微观结构等的影响. 研究发现, 本文所采用的 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}/\text{MAO}$ 体系, 主催化剂的合成简单, 可在较低的 [Al]/[Nd] 下合成得到与侯召民等^[6] 采用的体系聚合物分子量分布指数、*cis*-1,4 结构相当的聚丁二烯.

1 实验部分

1.1 原材料

TBP (磷酸三丁酯), Alderich 公司生产, 95% 纯度; TPP (磷酸三苯酯), 日本 TCI 公司生产, 99% 纯度; P_{204} (磷酸二异辛酯), Alfa aesar 公司生

* 2012-04-24 收稿, 2012-06-11 修稿; 国家自然科学基金重点项目 (基金号 21034001) 和自然科学基金 (基金号 20974016) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: liyang@dlut.edu.cn

产,99% 纯度;MAO,1.09 mol/L 甲苯溶液,美国 Albemarle 公司生产;DIBAH(二异丁基氢化铝),1.0 mol/L 正己烷溶液,Alfa aesar 公司生产;TIBA(三异丁基铝),25 wt% 正己烷溶液,Alfa aesar 公司生产;正己烷,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产,使用前用氯化钙回流 2 h 至水质量分数低于 10×10^{-6} ;甲苯,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产,使用前用钠-二苯甲酮回流 2 h 至水质量分数低于 10×10^{-6} ;环己烷,工业级,中国石油辽阳石化公司生产,使用前用氯化钙回流 2h 至水质量分数低于 10×10^{-6} ;1,3-丁二烯(Bd),中国石油锦州石化公司提供,使用前经氢氧化钠和分子筛除去阻聚剂和水分,并用正丁基锂进行破杂处理;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,北京石化研究院燕山分院提供。

1.2 主催化剂的合成及表征

$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}$ 的合成按文献[12]进行。将 0.005 mol 的 Nd_2O_3 加热溶解于一定量的浓盐酸中,加入 120 mL 无水乙醇,0.04 mol TBP,反应 1 h 后,减压蒸馏至无馏出物为止,即得透明蓝紫色黏稠液体 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}$ 。元素分析结果为计算值(%):C 43.81, H 8.27;测量值(%):C 43.37, H 8.39。

按照上述方法合成得到淡紫色固体 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TPP}$ 。元素分析结果为计算值(%):C 52.75, H 3.96;测量值(%):C 52.86, H 4.33。

同样,按照上述方法合成得到淡紫色固体 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{P}_{204}$ 。元素分析结果为计算值(%):C 49.91, H 9.16。测量值:C 49.85, H 9.02。

1.3 聚丁二烯的合成

在高纯氩气的保护下,用注射器将计量 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}$ 、MAO 及设定量 [$n(\text{Bd})/n(\text{Nd}) = 10$] 的丁二烯单体依次加入到经反复烘干、排空、充高纯氩气经过冷却处理的 50 mL 聚合瓶中,陈化一定时间后,加入定量预先配制好的丁二烯单体溶液,立即将聚合瓶放到 50℃ 的恒温水浴中进

行聚合反应。聚合一定时间后,加入单体量 1% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚/异丙醇/甲苯溶液终止聚合,用过量乙醇沉淀清洗得聚合物,置于 40℃ 真空干燥箱中至恒重待用。

1.4 分析与测试

聚丁二烯微观结构用美国 Bruker 公司生产的 AVANCE 400 型超导核磁共振分析仪测定,以氘代氯仿为溶剂,常温下记录 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

聚丁二烯的微观结构由傅里叶变换红外光谱(IR)分析确定。采用美国产 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪,波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32,分辨率 4 cm^{-1} ,以 CHCl_3 为溶剂,在溴化钾盐板上涂膜后,记录红外吸收谱图。

分子量及分子量分布由凝胶渗透色谱(GPC)分析计算得到,仪器为美国 WATERS 公司生产的 2414 型。淋洗液为四氢呋喃,内标为聚苯乙烯,流速为 1.0 mL/min,测试温度为 30℃。

2 结果与讨论

2.1 配体对丁二烯聚合的影响

1964 年,沈之荃等最先报道了稀土催化剂在丁二烯定向聚合中的应用,采用氯化稀土/烷基铝催化剂聚合得到了具有高 *cis*-1,4 结构的聚丁二烯,但体系活性较低^[10]。前人研究发现,氯化稀土配合物 [$\text{LnCl}_3 \cdot n\text{L}$ (L, 给电子试剂,如醇类、四氢呋喃、中性磷酸酯等)] 可以显著地提高稀土催化剂在丁二烯和异戊二烯均聚合中的活性,如 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ ^[11], $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ ^[12], $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{EHOH}/\text{Et}_3\text{Al}$ ^[13], $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{TBP}$ ($n = 3 \sim 6$)^[14]。由此可见配体对于氯化稀土的催化活性影响很大,因此,本文选用 TBP, TPP 和 P_{204} 3 种不同的配体(其结构见图 1),并合成了 3 种不同的氯化稀土催化剂。考查了配体对于氯化稀土/甲基铝氧烷体系聚合活性的影响,聚合结果见表 1。

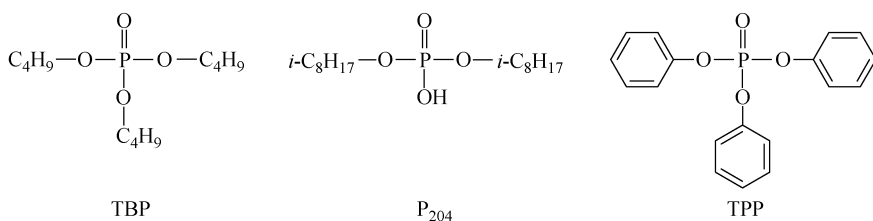


Fig. 1 The structures of three ligands

Table 1 Effect of ligands on the butadiene polymerization with Nd-based catalyst^a

Ligands	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}^b$	M_w/M_n^b	Microstructure ^c		
				<i>cis</i> -1,4 (%)	<i>trans</i> -1,4 (%)	1,2-(%)
TBP	88.3	105	1.30	97.2	0.9	1.9
P ₂₀₄	27.8	123	1.28	93.0	0.5	6.5
TPP	Trace	—	—	—	—	—

^a Conditions: catalyst aging at 30°C for 40 min, polymerization at 50°C in cyclohexane for 4 h, [Bd] = 1.02 mol/L, [Nd] = 0.24 mmol/L, [Al]/[Nd] = 50; ^b Determined by GPC (THF, PS calibration); ^c Determined by FTIR (CHCl₃ film)

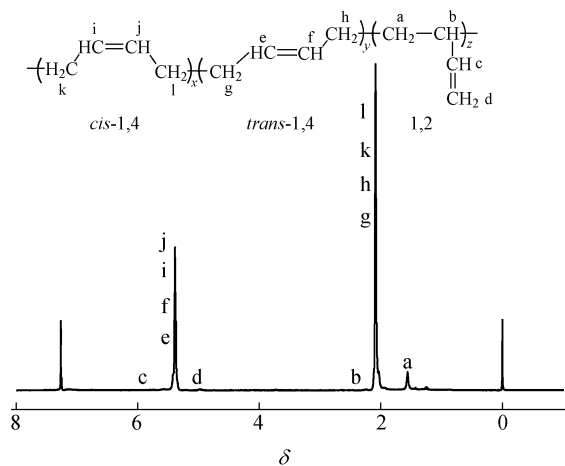


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of polybutadiene obtained with NdCl₃·4TBP/MAO catalyst

从表 1 中可以看出, 选用 TBP 为配体, 所得聚合物产率高、*cis*-1,4 结构含量高、并且分子量高、分子量分布窄, P₂₀₄ 次之, 而 TPP 几乎不聚合。故 3 种配体对聚合活性的影响大小顺序如下: TBP > P₂₀₄ > TPP。活性中心的形成是一个烷基化的过程^[15]。3 种配体的不同之处在于配体的取代基的给电子诱导效应 (+I 效应) 大小不同, 由文献 [16] 可知, *i*-C₈H₁₇ > *n*-C₄H₉ > -OH > -C₆H₅。由文献 [17] 可知, 配位引起轨道重叠, 本文所使用的配体 TPP 由于苯环的吸电子诱导效应, 使得 TPP 磷氧双键中氧的孤对电子偏离铈离子的空轨道, 铈离子上的电子密度降低, 减弱了对 Nd—Cl 键的价电子的排斥作用, 使得 Nd—Cl 键的价电子密度相应增加, 于是增强了键的强度, 增加了键能, 钝化了 Nd—Cl 键, 不利于烷基化反应的进行。P₂₀₄ 的活性介于二者之间, 可能是由于羟基与异辛基的共同作用使得其给电子诱导效应弱于正丁基, 所以活性介于 TBP 与 TPP 之间。而配体 TBP 由于正丁基的给电子诱导效应活化了 Nd—Cl 键, 利于烷基化反应的进行, 所以聚合活性较高。综上, 本文选用 NdCl₃·4TBP 体系研究其均聚丁二烯的规律, 并利用 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 及

红外对合成得到的聚丁二烯进行结构表征, 见图 2 ~ 4。

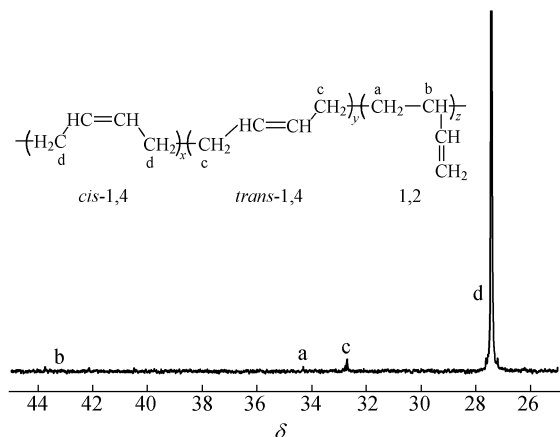


Fig. 3 ¹³C-NMR spectrum of polybutadiene obtained with NdCl₃·4TBP/MAO catalyst

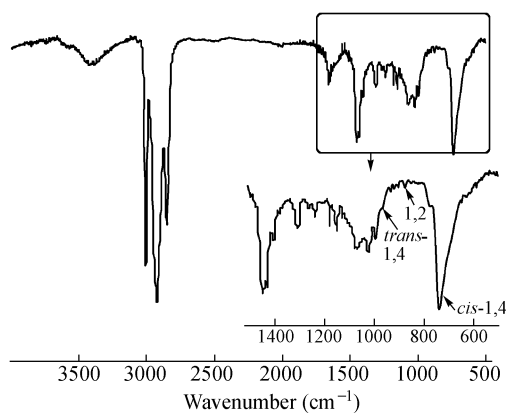


Fig. 4 IR spectrum of polybutadiene obtained with NdCl₃·4TBP/MAO catalyst

图 2 为采用 NdCl₃·4TBP/MAO 体系催化合成得到的聚丁二烯 ¹H-NMR 谱图。如图 1 所示, 化学位移 $\delta = 1.5$ 处为聚丁二烯 1,2-结构中亚甲基质子共振吸收峰; 化学位移 $\delta = 2.08$ 处为聚丁二烯 1,4-结构中亚甲基质子共振吸收峰; 化学位移 $\delta = 5.45$ 处为聚丁二烯 1,4-结构中双键质子共振吸收峰。按文献 [18] 中方法计算得 1,4-结构含量

98.5% ,1,2-结构含量 1.5% . 图 3 为采用 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}/\text{MAO}$ 体系催化合成得到的聚丁二烯 ^{13}C -NMR 谱图,并对各谱峰进行了归属,由图 3 可以看出,采用 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}/\text{MAO}$ 体系催化合成得到的聚丁二烯为高 *cis*-1,4 结构. 按文献[19]中方法计算得聚丁二烯顺式结构含量为 97.6% .

图 4 为聚丁二烯的 IR 谱图. 由图可知,其 *cis*-1,4、1,2、*trans*-1,4 结构的特征吸收峰分别在 738,911 和 967 cm^{-1} ,它们的吸光系数 K 值分别为 31.4,151.0 和 117.0 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 经吸光度比较法运算可得(D 均为扣除背景的吸光度):

$$cis-1,4: C_c = D_{738 \text{ cm}^{-1}}/K_c$$

$$1,2-: C_v = D_{911 \text{ cm}^{-1}}/K_v$$

$$trans-1,4: C_t = D_{967 \text{ cm}^{-1}}/K_t$$

则,其百分含量的计算式为^[20]:

$$C_c \% = \frac{C_c}{C_c + C_v + C_t} \times 100 \%$$

$$C_v \% = \frac{C_v}{C_c + C_v + C_t} \times 100 \%$$

$$C_t \% = \frac{C_t}{C_c + C_v + C_t} \times 100 \%$$

Table 3 Effect of cocatalyst on the butadiene polymerization with $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}$ -based catalyst^a

Al	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}^b$	M_w/M_n^b	Microstructure ^c		
				<i>cis</i> -1,4 (%)	<i>trans</i> -1,4 (%)	1,2-(%)
MAO	88.3	105	1.30	97.2	0.9	1.9
TIBA	83.3	5.0	4.71	97.5	0.1	2.4
DIBAH	trace	—	—	—	—	—

^a Conditions: aging at 30°C for 40 min, polymerization at 50°C in cyclohexane for 4 h, $[\text{Bd}] = 1.02 \text{ mol/L}$, $[\text{Nd}] = 0.24 \text{ mmol/L}$, $[\text{MAO}]/[\text{Nd}] = 50$, $[\text{Al}]/[\text{Nd}] = 15$; ^b Determined by GPC (THF, PS calibration); ^c Determined by FTIR (CHCl₃ film)

性相近,产物的 *cis*-1,4 结构相差不大;而使用 DIBAH 只得到分子量很低的齐聚物. 由此可见助催化剂的选择对体系的聚合活性有一定的影响,对产物 *cis*-1,4 结构影响不大,但对数均分子量及分子量分布指数影响极大. 一方面可能是由于 MAO 的烷基化能力较弱,另一方面 MAO 一般以低聚物的形式存在,其分子链上电负性较强的氧原子又利于降低活性中心的电荷密度同时又不易于占据活性中心空轨道,从而有利于富电子的共轭双烯类单体进行插入和增长反应^[21];而二异丁基氯化铝由于烷基化能力较强,在聚合的过程中使聚合物链发生强烈的链转移作用,只能得到齐聚物. 因此只有选用 MAO 作为助催化剂,才可以合成得到具有窄分布特点的聚丁二烯橡胶.

由于 $^1\text{H-NMR}$ 不能区分聚丁二烯中的顺反结构,而利用 IR 测试得到的聚合物的微观含量与 $^{13}\text{C-NMR}$ 所得结构接近(见表 2). 由于红外测试简单易行,故本文以下均采用红外确定聚合物的微观结构含量.

Table 2 Comparison of microstructures of IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$

Microstructures	IR	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
1,2-%	1.9	1.5	2.0
<i>cis</i> -1,4%	97.2	98.5	97.6
<i>trans</i> -1,4%	0.9		0.4

2.2 助催化剂对丁二烯聚合的影响

结合上述实验结果,以 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}$ 作为主催化剂,选用 MAO, TIBA, DIBAH 3 种不同的助催化剂,研究了助催化剂对丁二烯聚合的影响. 结果见表 3.

从表 3 中看出,使用 MAO 作为助催化剂可以得到数均分子量高(105×10^4)、产物的分子量分布窄(1.30)的聚丁二烯;使用 TIBA 作为助催化剂可得到聚合物的数均分子量小(5.0×10^4)、且分子量分布很宽(4.7)的产物,但二者的聚合活

2.3 MAO 用量 ($[\text{Al}]/[\text{Nd}]$) 对丁二烯聚合的影响

从图 5(a)中可以看出,在 $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ 为 30 时,可得到分子量较高的聚丁二烯,其数均分子量可达 109×10^4 . $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ 从 30 增加到 150,数均分子量从 109×10^4 减小至 64×10^4 ,分子量分布指数从 1.20 增加至 1.58,但仍呈现窄分布的特点. 这是由于随着 $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ 的增加,链转移作用增强,因此分子量分布变宽. 从图 5(b)中可以看出, $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ 对聚合物的微观结构影响不大,所得聚丁二烯具有高 *cis*-1,4 结构,其 *cis*-1,4 结构含量均在 95.0% 以上,最高可达 97.6% ,1,2-结构均在 5.0% 以下,最低为 1.5% .

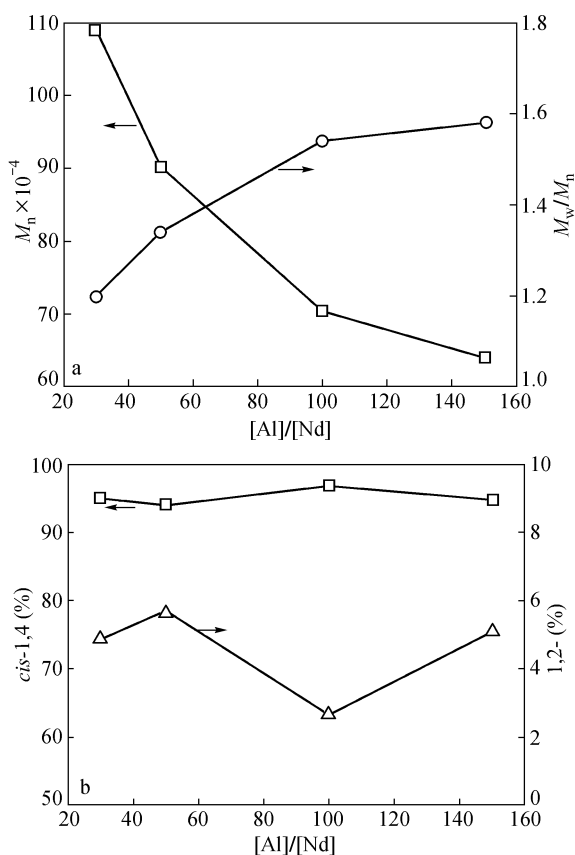


Fig. 5 Effect of $[Al]/[Nd]$ on the butadiene polymerization with $NdCl_3 \cdot 4TBP/MAO$ catalysts

Polymerization conditions: in cyclohexane, at $50^\circ C$, 6 h, $[Bd] = 1.85 \text{ mol/L}$, $[Nd] = 0.24 \text{ mmol/L}$

2.4 催化剂陈化时间对丁二烯聚合的影响

选用 $[Al]/[Nd]$ 为 50, 催化剂陈化温度 $30^\circ C$, 考查了陈化时间对丁二烯聚合的影响. 结果见图 6.

从图 6 中可以看出, 随着陈化时间的延长, 聚合收率先增加后降低. 这是由于随着陈化时间的延长, 体系中活性种的浓度逐渐增大, 对于 $NdCl_3 \cdot 4TBP/MAO$ 体系, 陈化时间 40 min 左右, 体系中活性种的浓度达到极大值, 体系活性最高, 而后继续延长陈化时间体系因活性种的失活使体系活性下降. 从表 4 中可以看出, 陈化时间从 1 min 增加到 20 min 可以显著提高产物的数均分子量, 分子量分布指数变窄; 但陈化时间从 20 min 继续延长到 40 min, 对数均分子量及分子量分布指数没有明显影响. 随着陈化时间的继续延长, 体系活性下降. 但是陈化时间对聚丁二烯的顺式结构含量影响不大, 顺式含量均在 97.0% 以上. 因此, 陈化时间只改变了体系的活性种数量 (体系活性随着陈

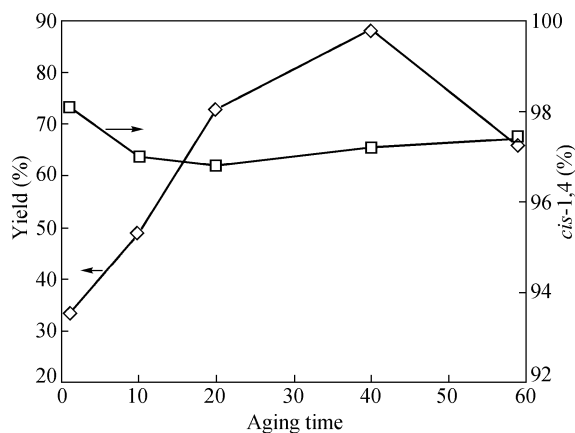


Fig. 6 Effect of aging time on the butadiene polymerization with $NdCl_3 \cdot 4TBP/MAO$ catalyst (aging at $30^\circ C$)

Polymerization conditions: in cyclohexane, at $50^\circ C$, 6 h, $[Bd] = 1.85 \text{ mol/L}$, $[Nd] = 0.24 \text{ mmol/L}$

化时间的延长先增加后降低), 对体系活性种的种类影响不大 (产物结构变化不大).

Table 4 Effect of aging time on the M_w , M_n and M_w/M_n of polybutadienes polymerized with $NdCl_3 \cdot 4TBP/MAO$ catalyst^a

Aging time (min)	1	10	20	40	60
$M_w \times 10^{-4} \text{ }^b$	130	135	136	136	121
$M_n \times 10^{-4} \text{ }^b$	92	98	105	105	90
$M_w/M_n \text{ }^b$	1.41	1.38	1.30	1.30	1.34

^a Conditions: aging at $30^\circ C$ for 40 min, polymerization at $50^\circ C$ in cyclohexane for 4 h, $[Bd] = 1.02 \text{ mol/L}$, $[Nd] = 0.24 \text{ mmol/L}$, $[MAO]/[Nd] = 50$, $[Al]/[Nd] = 15$; ^b Determined by GPC (THF, PS calibration)

2.5 溶剂对丁二烯聚合的影响

表 5 为 3 种不同溶剂对丁二烯聚合的产率、分子参数和微观结构的影响. 可以看出, 溶剂种类不同对丁二烯聚合活性的影响较大, 其中, 使用甲苯作为聚合溶剂聚合活性最低. 可能是甲苯对活性中心有一个较明显的配位作用, 降低了其引发丁二烯聚合的机率^[3]; 而使用正己烷作为聚合溶剂的聚合活性较低, 其原因在于助催化剂 MAO 在正己烷中溶解性较差, 使得烷基化反应进行不完全, 因此聚合活性较低. 3 种溶剂活性顺序为环己烷 > 正己烷 \approx 甲苯. 上述结果表明, 对于 $NdCl_3 \cdot 4TBP/MAO$ 体系, 环己烷为聚合最佳溶剂.

3 结论

选用 3 种取代基不同的膦酸酯 (TBP, TPP 和 P_{204}) 作为配体, 合成得到了 3 种不同的氯化稀土配合物, 并以这 3 种配合物为主催化剂, 以甲基铝

Table 5 Effect of solvent on butadiene polymerization with $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}/\text{MAO}$ catalyst^a

Solvent	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}^b$	M_w/M_n^b	Microstructure ^c		
				<i>cis</i> -1,4 (%)	<i>trans</i> -1,4 (%)	1,2-(%)
Cyclohexane	88.3	105	1.30	97.2	0.9	1.9
Hexane	10.0	87	1.36	95.7	3.6	0.7
Toluene	9.5	84	1.38	98.7	0.9	0.4

^a Conditions: aging at 30°C for 40 min, polymerization at 50°C for 4 h, $[\text{Bd}] = 1.02 \text{ mol/L}$, $[\text{Nd}] = 0.24 \text{ mmol/L}$, $[\text{MAO}]/[\text{Nd}] = 50$;

^b Determined by GPC (THF, PS calibration); ^c Determined by FTIR

氧烷(MAO)为助催化剂,以环己烷为聚合溶剂进行1,3-丁二烯聚合.3种配体的活性顺序为TBP > P₂₀₄ > TPP.研究结果表明利用MAO为助催化剂可在较低的 $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ 下聚合得到数均分子量大(最高可达 109×10^4),分子量分布窄(1.20 ~ 1.58)的聚丁二烯;利用 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TBP}$ 为主催化

剂,所得聚丁二烯的分子量分布随着 $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ 比的增加变宽,但仍具有窄分布的特点;陈化时间只影响体系的聚合活性,对聚丁二烯的微观结构影响不大;溶剂对聚丁二烯的微观结构影响不大,采用环己烷为聚合溶剂时,体系活性较高,因此环己烷为聚合最佳溶剂.

REFERENCES

- 1 Imanishi Y, Naga N. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1147 ~ 1198
- 2 Ricci G, Sommazzi A, Masi F, Ricci M, Boglia A, Leone G. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254(5-6): 661 ~ 676
- 3 Dong W, Masuda T. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2002, 40(11): 1838 ~ 1844
- 4 Dong W, Masuda T. Polymer, 2003, 44(5): 1561 ~ 1567
- 5 Dong W, Endo K, Masuda T. Macromol Chem Phys, 2003, 204(1): 104 ~ 110
- 6 Kaita S, Hou Z, Wakasaki Y. Macromolecules, 1999, 32(26): 9078 ~ 9079
- 7 Cui L Q, Ba X W, Teng H X, Ying L Q, Li K C, Jin Y T. Polym Bull, 1998, 40(6): 729 ~ 734
- 8 Maiwald S, Weißenborn H, Windisch H, Sommer C, Müller G, Taube R. Macromol Chem Phys, 1997, 198(10): 3305 ~ 3315
- 9 Maiwald S, Sommer C, Müller G, Taube R. Macromol Chem Phys, 2001, 202(8): 1446 ~ 1456
- 10 Shen Zhiquan(沈之荃), Gong Zhongyuan(龚仲元), Zhong Chongqi(仲崇祺), Ou Yangjun(欧阳均). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1964, (4): 335 ~ 336
- 11 Yang Jihua(杨继华), Hu Jingyu(扈晶余), Jiang Sufen(逢束芬), Pan Sili(潘恩黎), Xie Demin(谢德民), Zhong Chongqi(仲崇祺), Ouyang Jun(欧阳均). Science China(中国科学), 1980, (2): 27 ~ 135
- 12 Yang J H, Tsutui M, Chen Z, Bergreiter D E. Macromolecules, 1982, 15(2): 230 ~ 233
- 13 Ren C Y, Li G L, Dong W M, Jiang L S, Zhang X Q, Wang F S. Polymer, 2007, 48(9): 2470 ~ 2474
- 14 Sha Renyu(沙人玉), Wang Yuling(王玉玲), Wang Fosong(王佛松). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1980, (3): 8 ~ 15
- 15 Friebe L, Nuyken W, Obrecht W. Adv Polym Sci, 2006, 204: 1 ~ 154
- 16 Yuan Lubing(袁履冰), Gao Zhanxian(高占先), Chen Hongbo(陈宏博), Jiang Wenfeng(姜文凤). Organic Chemistry(有机化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 2000. 12 ~ 13
- 17 Li Zhenxiang(李振祥), Wang Shenglong(王生龙), Wang Fosong(王佛松). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1985, 1(5): 420 ~ 423
- 18 Tanaka Y, Takeuchi Y, Kobayashi M, Tadokoro H. J Polym Sci: Part B, 1971, 9(1): 43 ~ 57
- 19 Sato H, Takebayashi K, Tanaka Y. Macromolecules, 1987, 20(10): 2418 ~ 2423
- 20 Yu Baoshan(于宝善). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1974, 2(4): 311 ~ 322
- 21 Dong Weimin(董为民), Yang Jihua(杨继华), Shan Chenji(单成基), Jiang Sufen(逢束芬), Huang Baotong(黄葆同). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1998, 15(4): 1 ~ 4

SYNTHESIS OF HIGH *cis*-CONTENT AND NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION POLYBUTADIENE WITH NEODYMIUM CHLORIDE COMPOUNDS ACTIVATED BY METHYLALUMINOXANE

Qiang Xu^{1,2}, Yan-ming Hu^{1,2}, Yang Li^{1,2}, Zheng-hai Shi^{1,2},
Yan-shai Wang^{1,2}, Yu-rong Wang^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering;

² Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract By using the neodymium chloride compounds ($[Nd][NdCl_3 \cdot 4L, L: TBP$ (tributyl phosphate), TPP (triphenyl phosphate), P_{204} (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid)] as the catalyst while the methylaluminumoxane ($[Al]$) as the cocatalyst, the polymerization of 1,3-butadiene could be carried out in cyclohexane to obtain high *cis*-content and narrow molecular weight distribution polybutadienes. In this article, the polymerization activities, and the molecular weight, the molecular weight distribution and the microstructure of the products were examined on the basis of the effects of the ligands, the amounts of the methylaluminumoxane, the aging time and the solvents on the 1,3-butadiene polymerization. It was considered that the polymerization activities of the ligands were in the order of $TBP > P_{204} > TPP$, which was attributed to the differences among the electron donor group inductive effect of the ligands; when the $[Al]/[Nd]$ was 30, the GPC curve was unimodal, indicating the single-active-site in the polymerization process, which revealed that the molecular weight distribution was narrow (1.20). By means of aging at 30°C, the *cis*-content of polybutadienes were over 97.2% which was determined by IR and confirmed by NMR. Compared with toluene and hexane, by using cyclohexane as the polymerizing solvents, high *cis*-content and narrow molecular weight distribution polybutadienes were obtained and the catalyst system was at the highest polymerization activity, which revealed that the cyclohexane was the proper solvent for the polymerization.

Keywords Neodymium chloride compounds, Methylaluminumoxane, High *cis*-content polybutadienes, Narrow molecular weight distribution