



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101906110 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201010255823. 0

(22) 申请日 2010. 08. 18

(73) 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

专利权人 山东玉皇化工有限公司

(72) 发明人 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

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C07F 5/00 (2006. 01)

C08F 136/06 (2006. 01)

C08F 136/08 (2006. 01)

C08F 4/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5017539 A, 1991. 05. 21, 说明书第 1-4 栏.

US 20020119889 A1, 2002. 08. 29, 说明书第 1-5 页.

CN 1347923 A, 2005. 05. 08, 说明书第 1-11 页.

Zhi QuanShen. Progress in Coordination Polymerization by Rare Earth Catalysts. 《Inorganica Chimica Acta》. 1987, 第 140 卷第 7-14 页.

审查员 刘长娥

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

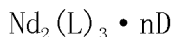
苯二甲酸钕给电子体配合物及其制备方法和稀土催化剂

(57) 摘要

本发明提供一种通式 (I) 结构的苯二甲酸钕给电子体配合物及其制备方法, 通式中, L 为苯二甲酸根, D 为给电子化合物,  $1 < n < 6$ 。本发明还提供一种含有上述配合物的稀土催化剂及其此种催化剂的制备方法, 本发明还提供了应用上述稀土催化剂制备高顺式 1, 4- 聚异戊二烯和高顺式 1, 4- 聚丁二烯的方法。实验证明, 使用本发明提供的稀土催化剂, 将异戊二烯在  $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  进行聚合反应得到的聚合产物中顺 1, 4- 聚异戊二烯的含量可达 95% 以上, 将丁二烯在  $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  进行聚合反应得到的聚合产物中, 顺 1, 4- 聚丁二烯的含量可达 99% 以上。Nd<sub>2</sub>(L)<sub>3</sub> · nD(I)。

CN 101906110 B

1. 一种具有通式(I)结构的苯二甲酸钕给电子体配合物,



(I)

其中,L为苯二甲酸根,D为二甲基亚砷, $1 < n < 6$ ;

所述具有通式(I)结构的苯二甲酸钕给电子体配合物按照如下方法制备:

将 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的用浓盐酸溶解后调节溶液pH值为1~3,得到第一反应溶液;

将苯二甲酸的钠盐用去离子水溶解后调节溶液pH值为6~8,得到第二反应溶液;

将所述第一反应溶液和第二反应溶液混合后加热至 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ,得到中间产物;

将所述中间产物和二甲基亚砷混合后在氮气保护下回流,得到上述苯二甲酸钕给电子体配合物。

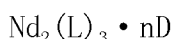
2. 一种苯二甲酸钕给电子体配合物的制备方法,包括:

将 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 用浓盐酸溶解后调节溶液pH值为1~3,得到第一反应溶液;

将苯二甲酸的钠盐用去离子水溶解后调节溶液pH值为6~8,得到第二反应溶液;

将所述第一反应溶液和第二反应溶液混合后加热至 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ,得到中间产物;

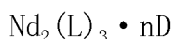
将所述中间产物和二甲基亚砷混合后在氮气保护下回流,得到具有通式(I)结构的苯二甲酸钕给电子体配合物,



(I)

其中,L为苯二甲酸根,D为二甲基亚砷, $1 < n < 6$ 。

3. 一种用于制备高顺式1,4-聚异戊二烯或高顺式1,4-聚丁二烯的稀土催化剂,其特征在于,包括:三烷基铝、氯化物和权利要求1所述的苯二甲酸钕给电子体配合物,通式中L为苯二甲酸根,D为二甲基亚砷, $1 < n < 6$ ;所述三烷基铝中的铝元素、氯化物中的氯元素和所述配合物中的钕元素的摩尔比为 $10 \sim 30:1 \sim 3:1$ ,

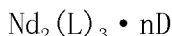


(I)。

4. 根据权利要求3所述的稀土催化剂,其特征在于,所述氯化物为氯硅烷或氯代烷基铝。

5. 一种稀土催化剂的制备方法,包括:

在氮气保护下,将三烷基铝的有机溶剂溶液、氯化物的有机溶剂溶液和权利要求1所述的苯二甲酸钕给电子体配合物混合,通式中L为苯二甲酸根,D为二甲基亚砷, $1 < n < 6$ ,所述三烷基铝中的铝元素、氯化物中的氯元素和所述配合物中的钕元素的混合比例按摩尔计为 $10 \sim 30:1 \sim 3:1$ ,将得到的混合溶液陈化得到稀土催化剂,



(I)。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述陈化温度为 $30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ ,陈化时间为3小时~5小时。

7. 一种高顺式1,4-聚异戊二烯的制备方法,包括:

在氮气保护下,在权利要求3所述的稀土催化剂存在的条件下,异戊二烯在 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 进行聚合反应,得到高顺式1,4-聚异戊二烯。

8. 一种高顺式 1,4-聚丁二烯的制备方法,包括:

在氮气保护下,在权利要求 3 所述的稀土催化剂存在的条件下,丁二烯在 0℃~80℃进行聚合反应,得到高顺式 1,4-聚丁二烯。

## 苯二甲酸钕给电子体配合物及其制备方法和稀土催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,特别涉及一种苯二甲酸钕给电子体配合物及其制备方法,和用于制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或高顺式 1,4-聚丁二烯的稀土催化剂。

### 背景技术

[0002] 顺 1,4-聚异戊二烯又称合成天然橡胶,顺 1,4-聚丁二烯又称顺丁橡胶,顺 1,4-聚异戊二烯和顺 1,4-聚丁二烯均具有高弹性、低滞后性、高抗拉强度和耐磨性,被广泛应用于汽车和飞机制造、航空航天等领域。

[0003] 在制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或高顺式 1,4-聚丁二烯过程中通常加入稀土催化剂,因为稀土催化体系相对其他金属如钛、镍等催化体系,对异戊二烯和丁二烯均具有较高的催化活性和顺 1,4 选择性。如美国专利 US2002/0119889 公开的稀土茂金属/烷基铝/有机硼盐阳离子催化体系对共轭烯烃均聚合及含卤素烯烃的共聚合有很高的催化活性,并且聚合反应有活性聚合的特点,但要获得高于 95% 的顺 1,4 结构的聚合物,聚合反应必须在低于  $-20^{\circ}\text{C}$  的温度下进行。因此,采用上述稀土催化剂体系制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或顺 1,4-聚丁二烯均需较低温度下进行,反应成本较高。

### 发明内容

[0004] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种苯二甲酸钕给电子体配合物,制备方法及其稀土催化剂。使用本发明提供的稀土催化剂制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或高顺式 1,4-聚丁二烯,可实现在较高的聚合温度下即可获得 95% 以上的顺 1,4 结构的聚合物。

[0005] 为此,本发明提供一种具有通式 (I) 结构的苯二甲酸钕给电子体配合物,

[0006]  $\text{Nd}_2(\text{L})_3 \cdot n\text{D}$

[0007] (I)

[0008] 其中,L 为苯二甲酸根,D 为给电子化合物, $1 < n < 6$ 。

[0009] 优选的,所述给电子化合物为含氧给电子化合物、含氮给电子化合物或含磷给电子化合物。

[0010] 优选的,所述给电子化合物为含氧给电子化合物、含氮给电子化合物或含磷给电子化合物。

[0011] 优选的,所述含氧给电子体化合物为乙醇、异丙醇、异辛醇、苯酚、四氢呋喃、磷酸三丁酯、甲基膦酸二甲庚酯、二苯基亚砷、二甲基亚砷或石油基亚砷;含氮给电子化合物为乙二胺、吡啶、二联吡啶、六亚甲基四胺或邻菲咯啉;含磷给电子化合物为三异丙基膦或三苯基膦。

[0012] 本发明提供一种苯二甲酸钕给电子体配合物的制备方法,包括:

[0013] 将  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  用浓盐酸溶解后调节溶液 PH 值为  $1 \sim 3$ ,得到第一反应溶液;

[0014] 将苯二甲酸的钠盐用去离子水溶解后调节溶液 PH 值为  $6 \sim 8$ ,得到第二反应溶液;

[0015] 将所述第一反应溶液和第二反应溶液混合后于加热至 70℃～90℃,得到中间产物;

[0016] 将所述中间产物和给电子化合物混合后在氮气保护下回流,得到具有通式 (I) 结构的苯二甲酸钕给电子体配合物,

[0017]  $\text{Nd}_2(\text{L})_3 \cdot n\text{D}$

[0018] (I)

[0019] 其中, L 为苯二甲酸根, D 为给电子化合物,  $1 < n < 6$ 。

[0020] 本发明提供一种用于制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或高顺式 1,4-聚丁二烯的稀土催化剂,包括:三烷基铝、氯化物和具有通式 (I) 结构的苯二甲酸钕给电子体配合物,通式中 L 为苯二甲酸根, D 为给电子化合物,  $1 < n < 6$ ;所述三烷基铝中的铝元素、氯化物中的氯元素和所述配合物中的钕元素的摩尔比为 10～30 : 1～3 : 1,

[0021]  $\text{Nd}_2(\text{L})_3 \cdot n\text{D}$

[0022] (I)。

[0023] 优选的,所述氯化物为氯硅烷或氯代烷基铝。

[0024] 本发明提供一种稀土催化剂的制备方法,包括:

[0025] 在氮气保护下,将三烷基铝的有机溶剂溶液、氯化物的有机溶剂溶液和具有通式 (I) 结构的苯二甲酸钕给电子体配合物混合,通式中 L 为苯二甲酸根, D 为给电子化合物,  $1 < n < 6$ ,所述三烷基铝中的铝元素、氯化物中的氯元素和所述配合物中的钕元素的混合比例按摩尔计为 10～30 : 1～3 : 1,将得到的混合溶液陈化得到稀土催化剂,

[0026]  $\text{Nd}_2(\text{L})_3 \cdot n\text{D}$

[0027] (I)。

[0028] 优选的,所述陈化温度为 30℃～50℃,陈化时间为 3 小时～5 小时。

[0029] 本发明提供一种高顺式 1,4-聚异戊二烯的制备方法,包括:

[0030] 在氮气保护下,在权利要求 5 所述的稀土催化剂存在的条件下,异戊二烯在 0℃～80℃进行聚合反应,得到高顺式 1,4-聚异戊二烯。

[0031] 本发明提供一种高顺式 1,4-聚丁二烯的制备方法,包括:

[0032] 在氮气保护下,在权利要求 5 所述的稀土催化剂存在的条件下,丁二烯在 0℃～80℃进行聚合反应,得到高顺式 1,4-聚丁二烯。

[0033] 本发明提供一种稀土催化剂,该催化剂对异戊二烯和丁二烯均具有较高的催化活性和顺 1,4 选择性,相对于现有稀土催化剂,使用该催化剂在较高温度下便可制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或高顺式 1,4-聚丁二烯。实验证明,使用本发明提供的稀土催化剂,将异戊二烯在 0℃～80℃进行聚合反应得到的聚合产物中顺 1,4-聚异戊二烯的含量可达 95% 以上,将丁二烯在 0℃～80℃进行聚合反应得到的聚合产物中,顺 1,4-聚丁二烯的含量可达 99% 以上。

### 具体实施方式

[0034] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0035] 本发明实施例公开了一种用于制备高顺式 1,4-聚异戊二烯或高顺式 1,4-聚丁二烯的稀土催化剂,包括:三烷基铝、氯化物和具有通式(I)结构的苯二甲酸钕给电子体配合物,通式中,L为苯二甲酸根,D为给电子化合物, $1 < n < 6$ ;三烷基铝中铝元素、氯化物中氯元素和配合物中钕元素的摩尔比为  $10 \sim 30 : 1 \sim 3 : 1$ 。

[0036]  $Nd_2(L)_3 \cdot nD$

[0037] (I)

[0038] 所述苯二甲酸钕给电子体配合物是苯二甲酸钕和给电子化合物通过配位键形成的化合物,它是本发明提供的稀土催化剂体系中的主催化剂。上述配合物是按照如下方法制备的:

[0039] 将  $Nd_2O_3$  的用浓盐酸溶解后调节溶液 PH 值为  $1 \sim 3$ ,得到第一反应溶液;

[0040] 将苯二甲酸的钠盐用去离子水溶解后调节溶液 PH 值为  $6 \sim 8$ ,得到第二反应溶液;

[0041] 将所述第一反应溶液和第二反应溶液混合后于加热至  $70^\circ C \sim 90^\circ C$ ,得到中间产物;

[0042] 将所述中间产物和给电子化合物混合后在氮气保护下回流,得到上述苯二甲酸钕给电子体配合物。

[0043] 按照本发明,给电子化合物优选采用含氧给电子化合物、含氮给电子化合物或含磷给电子化合物。含氧给电子化合物优选为乙醇、异丙醇、异辛醇、苯酚、四氢呋喃、磷酸三丁酯、甲基膦酸二甲庚酯、二苯基亚砷、二甲基亚砷或石油基亚砷,更优选采用二甲基亚砷;含氮给电子化合物优选为乙二胺、吡啶、二联吡啶、六亚甲基四胺或邻菲咯啉;含磷给电子化合物优选为三异丙基膦或三苯基膦。

[0044] 稀土催化剂体系中的三烷基铝优选采用三异丁基铝,用以提高催化活性;氯化物优选采用氯硅烷或氯代烷基铝,其中,氯代烷基铝优选为  $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlCl$  或  $t-BuCl$ 。

[0045] 本发明还提供了上述稀土催化剂的制备方法,包括:

[0046] 在氮气保护下,将三烷基铝的有机溶剂溶液、氯化物的有机溶剂溶液和上述配合物混合,三烷基铝中的铝元素、氯化物中的氯元素和所述配合物中的钕元素的摩尔比为  $10 \sim 30 : 1 \sim 3 : 1$ ,将得到的混合溶液陈化得到稀土催化剂。

[0047] 按照本发明,陈化时间优选设为为 3 小时  $\sim$  5 小时,陈化温度优选控制为  $30^\circ C \sim 50^\circ C$ 。

[0048] 本发明还提供了应用上述稀土催化剂制备高顺式 1,4-聚异戊二烯的方法,包括:

[0049] 在氮气保护下,在上述稀土催化剂存在的条件下,异戊二烯在  $0^\circ C \sim 80^\circ C$  进行聚合反应,得到高顺式 1,4-聚异戊二烯。

[0050] 稀土催化剂的摩尔数数钕的摩尔数计,聚合过程中,异戊二烯与稀土催化剂的摩尔比优选为  $5000 : 1 \sim 1000 : 1$ 。聚合反应进行 0.5 小时  $\sim$  12 小时后用 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,用过量的乙醇凝聚合产物。

[0051] 本发明还提供了应用上述稀土催化剂制备高顺式 1,4-聚丁二烯的方法,包括:

[0052] 在氮气保护下,在上述稀土催化剂存在的条件下,丁二烯在  $0^\circ C \sim 80^\circ C$  进行聚合反应,得到高顺式 1,4-聚丁二烯。

[0053] 稀土催化剂的摩尔数以铈的摩尔数计,聚合过程中,丁二烯与稀土催化剂的摩尔比优选为 5000 : 1 ~ 1000 : 1。聚合反应进行 0.5 小时~ 12 小时后用 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,用过量的乙醇凝聚合产物。

[0054] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供稀土催化剂进行描述。以下实施例中的苯二甲酸铈给电子体配合物和稀土催化剂的摩尔数均以铈的摩尔数计。

[0055] 实施例 1

[0056] 制备苯二甲酸铈给电子体配合物

[0057] a、称取 3.3640gNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将其用 5ml 浓盐酸溶解后加入去离子水至总体积为 100ml,再用浓盐酸调节溶液 PH 值为 2。

[0058] b、称取 6.1269g 苯二甲酸钠后加去离子水至总体积为 50ml,加氨水调节溶液 PH 值为 7。

[0059] c、将步骤 a 和 b 得到溶液混合后放入 300ml 的烧瓶中,于 80℃ 水浴中加热搅拌 2 小时,溶液产生淡紫色沉淀,抽滤并用去离子水洗涤 3 次后得到淡紫色固体,放入真空烘箱中,于 40℃ 下干燥 24 小时,得到中间产物苯二甲酸铈·5H<sub>2</sub>O。

[0060] d、取 1.9g 步骤 c 制得苯二甲酸铈·5H<sub>2</sub>O 化合物和 45ml 无水 DMSO 加入到 100ml 圆底烧瓶中,在氮气保护的条件下,回流 2 小时,得到淡粉色邻苯二甲酸铈·DMSO 配合物。

[0061] 以下实施例均使用本实施例制备的苯二甲酸铈·DMSO 配合物。

[0062] 实施例 2

[0063] 1、制备稀土催化剂

[0064] 在氮气保护下,向干燥的催化剂反应瓶中依次加入 0.01mol 邻苯二甲酸铈·DMSO 配合物、0.1molAl(i-Bu)<sub>3</sub> 和 0.01mol(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>,将催化剂反应瓶置于 50℃ 水浴中陈化 4 小时,得到稀土催化剂。

[0065] 2、制备高顺式 1,4-聚异戊二烯

[0066] 在氮气保护下,向聚合瓶中加入 17ml 己烷、3ml 异戊二烯和上步得到的稀土催化剂,异戊二烯与稀土催化剂的摩尔比为 1000 : 1,40℃ 聚合反应 5 小时后,用 0.01g/ml 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,用过量的乙醇凝聚异戊二烯。聚合物的收率为 13.8%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95%,重均分子量为 3.73×10<sup>5</sup>,分子量分布指数为 2.61。

[0067] 实施例 3

[0068] 本实施例与实施例 2 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸铈·DMSO 配合物 Al(i-Bu)<sub>3</sub> 和 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> 的摩尔比为 1 : 20 : 1,其余步骤均与实施例 2 相同,得到的聚合物收率为 80.3%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95.4%,重均分子量为 4.31×10<sup>5</sup>,分子量分布指数为 3.07。

[0069] 实施例 4

[0070] 本实施例与实施例 2 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸铈·DMSO 配合物 Al(i-Bu)<sub>3</sub> 和 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> 的摩尔比为 1 : 30 : 1,其余步骤均与实施例 2 相同,得到的聚合物收率为 100%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95%,重均分子量为 6.79×10<sup>5</sup>,分子量分布指数为 3.85。

[0071] 实施例 5

[0072] 本实施例与实施例 4 的区别在于步骤 2 中异戊二烯与稀土催化剂的摩尔比为 3000 : 1, 其余步骤均与实施例 2 相同, 得到的聚合物收率为 100%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 96.3%, 重均分子量为  $4.29 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 2.88。

[0073] 实施例 6

[0074] 本实施例与实施例 4 的区别在于步骤 2 中异戊二烯与稀土催化剂的摩尔比为 5000 : 1, 其余步骤均与实施例 2 相同, 得到的聚合物收率为 45.3%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.2%, 重均分子量为  $6.49 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 3.65。

[0075] 实施例 7

[0076] 本实施例与实施例 2 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钕 • DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 20 : 0.67, 其余步骤均与实施例 2 相同, 得到的聚合物收率为 95.2%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.2%, 重均分子量为  $3.79 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 2.85。

[0077] 实施例 8

[0078] 本实施例与实施例 2 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钕 • DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 20 : 0.34, 其余步骤均与实施例 2 相同, 得到的聚合物收率为 81.1%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.8%, 重均分子量为  $3.26 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 2.43。

[0079] 实施例 9

[0080] 本实施例与实施例 8 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钕 • DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 20 : 1, 其余步骤均与实施例 8 相同, 得到的聚合物收率为 81.1%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.8%, 重均分子量为  $3.26 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 2.43。

[0081] 实施例 10

[0082] 本实施例与实施例 8 的区别在于步骤 2 中聚合反应的温度为 0°C, 其余步骤均与实施例 8 相同, 得到的聚合物收率为 100%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.0%, 重均分子量为  $3.08 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 2.67。

[0083] 实施例 11

[0084] 本实施例与实施例 8 的区别在于步骤 2 中聚合反应的温度为 80°C, 其余步骤均与实施例 8 相同, 得到的聚合物收率为 100%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.0%, 重均分子量为  $3.69 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 3.55。

[0085] 实施例 12

[0086] 本实施例与实施例 8 的区别在于步骤 2 中聚合反应的时间为 0.5 小时, 其余步骤均与实施例 8 相同, 得到的聚合物收率为 10.3%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.3%, 重均分子量为  $3.41 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 4.55。

[0087] 实施例 13

[0088] 本实施例与实施例 8 的区别在于步骤 2 中聚合反应的时间为 12 小时, 其余步骤均与实施例 8 相同, 得到的聚合物收率为 10.3%, 红外光谱表征的聚合物顺 -1,4 结构含量为 95.8%, 重均分子量为  $7.36 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 5.25。

[0089] 实施例 14



[0090] 1、制备稀土催化剂

[0091] 在氮气保护下,向干燥的催化剂反应瓶中依次加入 0.01mol 邻苯二甲酸钕·DMSO 配合物、0.25mol Al(i-Bu)<sub>3</sub> 和 0.03mol t-BuCl,将催化剂反应瓶置于 50℃水浴中陈化 4 小时,得到稀土催化剂。

[0092] 2、制备高顺式 1,4-聚异戊二烯

[0093] 此步骤与实施例 2 相同,得到的聚合物收率为 100%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95.7%,重均分子量为  $5.79 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 4.38。

[0094] 实施例 15

[0095] 1、制备稀土催化剂

[0096] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 1 中采用的氯化物为 Al(i-Bu)<sub>2</sub>Cl,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 73.8%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95.7%,重均分子量为  $5.37 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 3.26。

[0097] 实施例 16

[0098] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 1 中采用的氯化物为 AlEt<sub>2</sub>Cl,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 25.4%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95.9%,重均分子量为  $2.31 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 8.65。

[0099] 实施例 17

[0100] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 1 中采用的氯化物为 Me<sub>3</sub>SiCl,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 25.4%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95.9%,重均分子量为  $2.31 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 8.65。

[0101] 实施例 18

[0102] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 1 中采用的氯化物为 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 72.9%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 96.2%,重均分子量为  $3.56 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 6.82。

[0103] 实施例 19

[0104] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 1 中采用的氯化物为 MeSiCl<sub>3</sub>,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 26.2%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 96.0%,重均分子量为  $9.78 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 5.91。

[0105] 实施例 20

[0106] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 1 中采用的氯化物为 SiCl<sub>4</sub>,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 13.7%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 95.5%,重均分子量为  $2.61 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 7.18。

[0107] 实施例 21

[0108] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 2 中使用的有机溶剂为甲苯,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 75.8%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 96.8%,重均分子量为  $3.9 \times 10^5$ ,分子量分布指数为 2.1。

[0109] 实施例 22

[0110] 本实施例与实施例 14 的区别在于步骤 2 中使用的有机溶剂为环己烷,其余步骤与实施例 14 相同,得到的聚合物收率为 82.8%,红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为

96.1%，重均分子量为  $5.39 \times 10^5$ ，分子量分布指数为 4.10。

[0111] 实施例 23

[0112] 1、制备稀土催化剂

[0113] 在氮气保护下，向干燥的催化剂反应瓶中依次加入 0.01mol 邻苯二甲酸钕·DMSO 配合物、0.15mol  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和 0.01mol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ，将催化剂反应瓶置于 50℃ 水浴中陈化 4 小时，得到稀土催化剂

[0114] 2、制备高顺式 1,4-聚丁二烯

[0115] 在氮气保护下，向聚合瓶中加入 10.117g 己烷、1.647g 丁二烯和上步得到的稀土催化剂，丁二烯与稀土催化剂的摩尔比为 1000 : 1，50℃ 聚合反应 0.5 小时后，用 0.01g/ml 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应，用过量的乙醇凝聚丁二烯。聚合物的收率为 36.8%，红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.6%，1,2 结构的含量为 0.3%，反 1,4 结构的含量为 0.1%，重均分子量为  $2.51 \times 10^5$ ，分子量分布指数为 2.34。

[0116] 实施例 24

[0117] 本实施例与实施例 23 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钕·DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 20 : 1，其余步骤与实施例 23 相同，得到的聚合物收率为 49.2%，红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99%，1,2 结构的含量为 0.4%，反 1,4 结构的含量为 0.6%，重均分子量为  $1.95 \times 10^5$ ，分子量分布指数为 2.09。

[0118] 实施例 25

[0119] 本实施例与实施例 23 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钕·DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 25 : 1，其余步骤与实施例 23 相同，得到的聚合物收率为 61.3%，红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.1%，1,2 结构的含量为 0.5%，反 1,4 结构的含量为 0.4%，重均分子量为  $2.36 \times 10^5$ ，分子量分布指数为 2.27。

[0120] 实施例 26

[0121] 本实施例与实施例 23 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钕·DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 30 : 1，其余步骤与实施例 23 相同，得到的聚合物收率为 70.9%，红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.1%，1,2 结构的含量为 0.3%，反 1,4 结构的含量为 0.6%，重均分子量为  $2.51 \times 10^5$ ，分子量分布指数为 2.34。

[0122] 实施例 27

[0123] 1、制备稀土催化剂

[0124] 在氮气保护下，向干燥的催化剂反应瓶中依次加入 0.01mol 邻苯二甲酸钕·DMSO 配合物、0.15mol  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和 0.01mol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ，将催化剂反应瓶置于 50℃ 水浴中陈化 4 小时，得到稀土催化剂。

[0125] 2、制备高顺式 1,4-聚丁二烯

[0126] 在氮气保护下，向聚合瓶中加入 20.234g 己烷、3.294g 丁二烯和上步得到的稀土催化剂，丁二烯与稀土催化剂的摩尔比为 2000 : 1，50℃ 聚合反应 0.5 小时后，用 0.01g/ml 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应，用过量的乙醇凝聚丁二烯。聚合物的收率为 21.1%，红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.0%，1,2 结构的含量为 0.4%，反 1,4 结构的含量为 0.6%，重均分子量为  $4.4 \times 10^5$ ，分子量分布指数为 5.08。

[0127] 实施例 28

[0128] 本实施例与实施例 27 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钼·DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 20 : 1, 其余步骤与实施例 27 相同, 得到的聚合物收率为 38.6%, 红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.1%, 1,2 结构的含量为 0.4%, 反 1,4 结构的含量为 0.5%, 重均分子量为  $6.53 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 7.73。

[0129] 实施例 29

[0130] 本实施例与实施例 27 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钼·DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 25 : 1, 其余步骤与实施例 27 相同, 得到的聚合物收率为 55.8%, 红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.2%, 1,2 结构的含量为 0.5%, 反 1,4 结构的含量为 0.3%, 重均分子量为  $4.38 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 6.18。

[0131] 实施例 30

[0132] 本实施例与实施例 27 的区别在于步骤 1 制得的稀土催化剂中苯二甲酸钼·DMSO 配合物  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  的摩尔比为 1 : 30 : 1, 其余步骤与实施例 27 相同, 得到的聚合物收率为 61.0%, 红外光谱表征的聚合物顺-1,4 结构含量为 99.0%, 1,2 结构的含量为 0.5%, 反 1,4 结构的含量为 0.5%, 重均分子量为  $2.56 \times 10^5$ , 分子量分布指数为 6.35。

[0133] 由上述结果可知, 使用本发明提供的稀土催化剂, 异戊二烯或丁二烯在  $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  进行聚合反应得到的聚合产物中顺 1,4-聚异戊二烯的含量可达 95% 以上, 顺 1,4-聚丁二烯的含量可达 99% 以上。

[0134] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0135] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。