科 学 通 报
第 39 卷 第 8 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 4 月

稀土配位催化环硫氯丙烷开环聚合研究*

沈之荃 孙维林 张一烽
(浙江大学高分子科学及工程学系，杭州 310027)

关键词 稀土配位催化剂、聚环硫氯丙烷、开环聚合

环硫氯丙烷(Chloromethylthiirane, CMT) 聚合物链中含有氯和硫原子，有可能成为具有耐热、耐油、耐溶剂及耐燃等性能的新材料，此外，侧链甲基上的氯官能团，是制备功能高分子的优良反应功能基. 1952 年 Furukawa 等[1] 报道用 H_2SO_4 催化可以使 CMT 开环聚合，获得分子量约 1000 的聚合物. 80 年代初，Zussman 等[2] 研究发现只有 $BF_3 \cdot OEt_2$, CF_3SO_3H, H_2SO_4 等几种催化剂能使 CMT 开环聚合，而这些反应必须在 −78°C 下，经几天至几星期的反应，且未提及聚合活性. 至今，也未有 CMT 开环聚合的其他研究报道. 由此表明，CMT 是一个不易开环聚合的单体. 我们在发现稀土配位催化剂是催化环硫丙烷开环聚合制备高分子量聚环硫丙烷的优良催化剂[3] 的基础上，本文首次研究稀土配位催化剂对 CMT 的开环聚合，结果表明，稀土化合物，烷基铝组成的配位催化剂能使 CMT 开环聚合，以高收率获得颇高分子量的聚合物.

1 实 验 部 分

(1) 试剂及处理. CMT 按文献[4] 方法合成，经 CaH_2 干燥处理. 其纯度由气相色谱分析表明达到 99% 以上，折光指数为 n_D^{20} 1.5261.

甲苯为 AR 试剂，用 4Å分子筛浸泡，CaH_2 回流 4h 后蒸出. $AlEt_3$ 和 $Al(iBu)_3$ 为 Roth 产品，稀土氧化物为上海跃龙化工厂产品，纯度为 99.9%，稀土化合物按文献[5] 方法合成.

(2) 催化剂的制备. 将 $Nd(P_{204})_3$ 装入已抽烤过的聚合瓶中，脱氧、充氮、加入少量甲苯溶胀片刻，加定量的 $Al(i\text{-}Bu)_3$，于适当的温度下反应制成.

(3) 聚合. 经抽烤充氮的聚合瓶中以一定的顺序加入甲苯，单体及催化剂，于恒温下聚合，反应结束后，加入石油醚及含 5% 盐酸的乙醇使聚合物沉淀，然后用乙醇洗数次，于 40°C 真空干燥，得白色软质固体.

(4) 分析测试. 聚合物的红外光谱由 IR-470 型光谱仪，测定涂在盐片上的聚合物膜得到；聚合物的核磁共振图谱用 FX-90 Q NMR 谱仪，以 $CDCl_3$ 作溶剂，TMS 作内标，于室温下测得. 聚合物的特性粘度于乌氏粘度计中，25°C 下测定其 THF 溶液粘度. 分子量分布由 WATERS 208 型 LC/GPC 仪确定. KNAUER-VPO 仪测定数均分子量.

2 结 果 与 讨 论

2.1 不同稀土催化剂的催化活性

CMT 在不同稀土化合物与 $Al(i\text{-}Bu)_3$ 组成的二组分催化体系中开环聚合的结果列于表 1.

1993-08-21 收稿，1993-10-22 收修改稿.
*国家自然科学基金资助项目.

数据表明，不同配体及不同稀土元素组成的催化剂，对聚合的影响都不大，都在较低的催化剂浓度下可使 CMT 有效地开环聚合，获得软固体聚合物.

表 1 不同催化剂对 CMT 的活性[a)]

催 化 剂	$Y(acac)_3$	$Y(P_{204})_3$	$Nd(acac)_3$	$Nd(P_{204})_3$	$Nd(P_{507})_3$
转化率(%)	55.2	64.1	72.3	69.0	67.1
$[\eta]\times10^2$ (dl/g)	4.0	2.6	3.5	3.6	4.2

a) 聚合条件：$[Ln]=1.8\times10^{-2}$ mol/L，[CMT]=4mol/L，Al/Nd=12(摩尔比)，70°C，20h，甲苯为溶剂.

2.2 烷基铝种类的影响

实验结果表明，单独用烷基铝或稀土化合物不能使 CMT 聚合. 催化体系中不同烷基铝对聚合的影响见表 2. 不论 $AlEt_3$，$AlEt_2Cl$ 或者 $Al(iBu)_3$ 都能使 CMT 聚合.

表 2 不同烷基铝对 CMT 聚合的影响[a)]

烷基铝	$Al(C_2H_5)_3$	$Al(C_2H_5)_3$	$Al(C_2H_5)_2Cl$	$Al(i\text{-}Bu)_3$	$Al(i\text{-}Bu)_3$
Al/Nd (摩尔/比)	12	16	12	12	16
转化率 (%)	38.1	69.3	80.7	63.6	90.8
$[\eta]\times10^2$ (dl/g)	3.2	2.7	2.6	3.5	2.7

a) 聚合条件：$[Nd(P_{204})_3]=2.1\times10^{-2}$ (mol/L)，[CMT]=2mol/L，60°C，20h，甲苯为溶剂.

2.3 $Nd(P_{204})_3$ 催化体系的聚合特征

(1)催化剂浓度的影响. 催化剂浓度对聚合反应的转化率影响很大(见图 1). 当催化剂

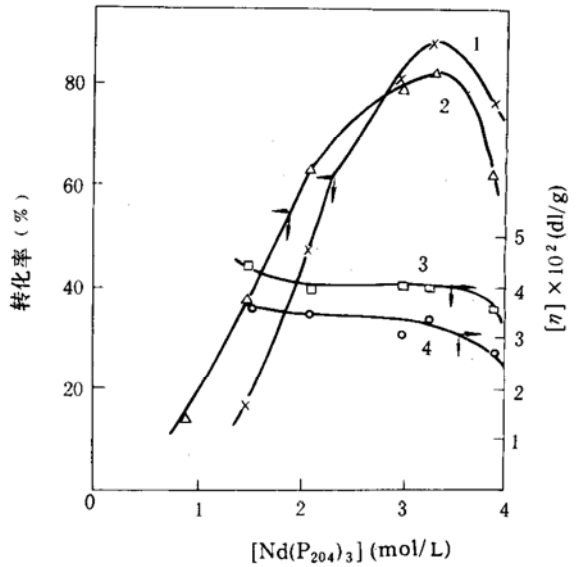


图 1 催化剂浓度对 CMT 聚合的影响

聚合条件：[CMT]=4.67 mol/L，甲苯为溶剂，60°C下聚合，20h. 曲线 1,3：Al/Nd=10(摩尔比)，曲线 2,4：Al/Nd=12(摩尔比)

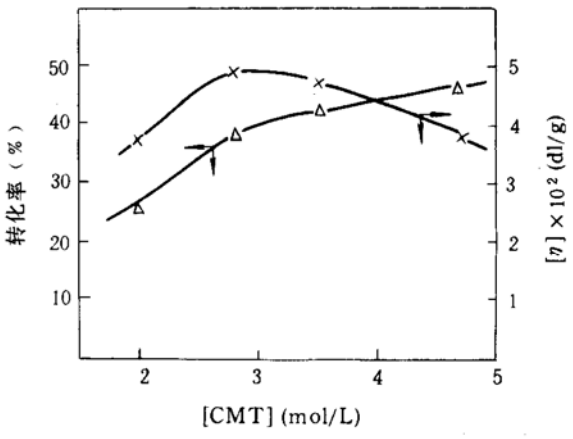


图 2 单体浓度对 CMT 聚合的影响

聚合条件：[Nd]/[CMT]=4.5×10^{-3}(倍)，Al/Nd=12，60°C 下聚合，20h，甲苯为溶剂

浓度低于 1×10^{-2}mol/L，转化率很低，催化剂浓度在[Nd]=(2—3)$\times10^{-2}$ mol/L 的范围内，能得到较高产率的聚合物. 催化剂浓度超过上述范围，由于出现部分解聚反应，并伴随着

齐聚物的生成，随石油醚一起带走，使转化率降低．聚合物[η]在此聚合条件范围内变化不大．

(2) Al/Nd 的影响．Al/Nd 摩尔比常是聚合的重要因素，结果列于表 3．数据表明，Al/Nd 小于 8，CMT 很难开环聚合，随着 Al/Nd 比增大聚合转化率增加而[η]下降．这主要是在高 Al/Nd 比时，游离的烷基铝是链转移剂．

表 3　Al/Nd 对聚合的影响[a)]

Al/Nd (摩尔比)	6	8	10	12	16	20
转化率 (%)	2.6	20.2	44.1	69.3	90.8	89.4
$[\eta]\times10^2$ (dl/g)	—	4.2	3.9	3.5	2.7	2.1

a) 聚合条件：除[CMT]=4.67mol/L，其余同表 2.

(3) 单体浓度的影响．单体浓度对聚合产率及分子量的影响(见图2)．当单体浓度低于 2mol/L，反应的转化率较低，[η]也不大．随着单体浓度的提高，转化率及[η]相应增大，但当单体浓度大于 4mol/L，[η]要下降．

(4) 温度的影响．温度对聚合转化率和[η]的影响都很大，如表 4 所示．当温度较低时，反应慢、产率低，当温度大于 90°C 时，有大量的齐聚物 (Oligomer) 生成，使产率降低．实验表明，聚合反应在 60—70°C 进行较为有利．

表 4　温度对聚合的影响[a)]

T (°C)	40	50	60	70	80	90
转化率 (%)	26.2	34.4	59.4	58.3	54.2	7.5
$[\eta]\times10^2$ (dl/g)	—	4.3	4.6	3.6	3.2	—

a) 聚合条件：[CMT]=4.67mol/L，Al/Nd=10(摩尔比) 12h，其余同表 2.

(5) 反应时间的影响．实验结果表明，聚合转化率随反应时间增长而提高．当反应达 20h 时，转化率约达 70%，而反应时间小于 6h，则转化率较低．整个过程中[η]变化不大．

2.4 CMT 聚合物的表征

聚合物的红外光谱图中，呈现了 $-CH_2-$ 特征吸收峰 ($2900cm^{-1}$)，C—S 伸缩振动峰 ($1410cm^{-1}$) 及特征吸收峰 ($700cm^{-1}$)，C—Cl 特征吸收峰 ($740cm^{-1}$)；与单体的 IR 谱图比较，两者波数相吻合．聚合物 H'-NMR 谱图中，分别在 $\delta=3.04$ppm (3H, $-CH-CH_2-$) 和 $\delta=3.85$ppm (2H, CH_2Cl) 处出现二个宽峰，与文献[3]一致，表明该聚合物是聚环硫氯丙烷．

采用蒸气压渗透 (VPO) 法测定了几个典型聚合物的数均分子量，结果是：$\overline{M}_n=4300$ ($[\eta]=4.7\times10^{-2}$ dl/g)；$\overline{M}_n=3700$ ($[\eta]=4.2\times10^{-2}$ dl/g)，$\overline{M}_n=2700$ ($[\eta]=3.2\times10^{-2}$ dl/g) 和 $\overline{M}_n=1800$ ($[\eta]=2.0$ dl/g).

参　考　文　献

[1] Furukawa, K., Oda, R., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1952, **30**: 50.

[2] a. Zussman, M. P. *et al.*, *Macromolecules*, 1981, **14**:1148; b. Zussman, M. P. *et al.*, *Polym. Prepr.* (Am. Chem. Soc.), 1981, **22**(1): 239.

[3] 沈之荃、张一烽、彭建德等，中国科学，B 辑，1989, (10): 1028.

[4] Tabushi, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**(6): 1445.

[5] 欧阳均、沈之荃编，稀土催化合成橡胶文集，科学出版社，北京，1980, 113, 318.