科学通报
第40卷 第9期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年5月

# 稀土配位催化异戊二烯与环氧氯丙烷嵌段共聚*

张一烽 郑荣华 沈之荃
(浙江大学高分子科学与工程学系，杭州 310027)

关键词 嵌段共聚 异戊二烯 环氧氯丙烷 稀土配位催化剂

异戊二烯与环氧烷烃的配位嵌段共聚迄今未见报道．Deore等曾以阴离子型萘-钾体系催化二烯烃与环氧乙烷共聚，合成固体聚电解质[1]．在稀土催化异戊二烯定向聚合[2]和环氧烷烃开环聚合[3]基础上，本文首次研究稀土配位催化异戊二烯与环氧氯丙烷嵌段共聚，发现$Nd(P_{204})_3$-i-$Bu_3Al$-卤化物三元配位催化剂能以高转化率获得高分子量嵌段共聚物．它具有二个玻璃化温度，分别为－76℃和－32℃，聚异戊二烯段的顺-1,4结构含量为95%，3,4-结构含量为5%左右．

## 1 实验部分

### 1.1 嵌段共聚物制备

所有实验操作都在纯氮氛中进行．$Nd(P_{204})_3$的合成同文献[3]．经严格净化的聚合瓶中加入溶剂、催化剂、单体$M_1$，恒温聚合一定时间后再加单体$M_2$继续聚合．反应结束后用含5%盐酸的乙醇终止．

### 1.2 嵌段共聚物表征

试样分别经甲苯、环己酮抽提除均聚物PIP和PECH．红外光谱用Shimadzu IR-470仪测得．玻璃化转变温度由PE DSC-7型差动热分析仪测量．分子量以特性粘度表示，测定30℃甲苯-DMF溶液的粘度．嵌段共聚物PIP段的顺-1,4和3,4-结构含量根据IR谱按文献[4]计算．

## 2 结果和讨论

### 2.1 嵌段共聚合反应方式

$Nd(P_{204})_3$-i-$Bu_3Al$-卤化物三元体系催化异戊二烯(IP)与环氧氯丙烷(ECH)嵌段共聚合的关键在于共聚反应方式，结果示于表1．可见方式B和C都甚差，A较优．稀土配位催化体系必须首先引发IP聚合直至耗尽，然后继续引发ECH共聚，才能以高转化率获得高分子量嵌段共聚物，反之则只能获得少量低分子量聚合物．共聚物组成的元素分析表明，由方式A所得

1994-09-05 收稿，1995-01-03 收修改稿
*国家自然科学基金资助项目

表 1 共聚合反应方式影响

| 方式 | 第一段 | | 第二段 | | c/% | $[\eta]$/dl·g$^{-1}$ | $\frac{[IP]^*}{[ECH]^*}$ a) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_1$/℃ | 时间/min | $T_2$/℃ | 时间/min | | | |
| A | 40 | 10 | 70 | 470 | 59 | 0.39 | — |
| [Cat+S+IP]+ECH | 40 | 120 | 70 | 360 | 84 | 0.72 | 0.941 |
| B | 25 | 1440 | 25 | 2880 | 100 | 1.08 | — |
| [Cat+S+ECH]+IP | 40 | 10 | 70 | 470 | 16 | 0.23 | |
| C | 40 | 120 | 70 | 360 | 28 | 0.25 | 0.009 |
| Cat+S+[IP+ECH] | 70 | 480 | — | — | 35 | 0.24 | 0.013 |

a) 共聚物组成(元素分析), S: 环己烷, [IP]/[ECH]=1(投料), [Nd]=$8.0\times10^{-3}$ mol/L, Al/Nd=16, Br/Nd=3(摩尔比)

共聚物的组成比与单体投料比基本相同,而由方式 B 或 C 所得聚合物中异戊二烯的含量甚低,即使提高 IP 的投料比也无济于事. 进一步探讨分段共聚合反应特征表明,$Nd(P_{204})_3$-$(i\text{-}Bu)_3Al$-$BrCH_2CH_2Br$ 体系 25℃ 先引发异戊二烯聚合 24 h 呈凝胶态,以环已烷稀释,然后加环氧氯丙烷继续聚合 48 h,两段聚合的转化率都达 100%,但经第二段聚合后产物的收率和特性粘度均较第一段聚合物成倍增长. 说明三元稀土催化剂先引发异戊二烯聚合然后加环氧氯丙烷继续反应的分段共聚是合成嵌段共聚物的有效方法.

## 2.2 催化剂的陈化

所谓陈化是指适量卤化物添加到 $Nd(P_{204})_3$-$(i\text{-}Bu)_3Al$ 体系中所放置的时间. 表 2 例示在不同温度下陈化时间与催化特性关系. 结果表明,$Nd(P_{204})_3$-$(i\text{-}Bu)_3Al$-$BrCH_2CH_2Br$ 三元催化剂,50℃ 陈化 1 h 左右体系由棕红色溶液变成黄色糊状、胶体状而具有优良的催化性能. 当陈化温度降至 20℃,则陈化时间延长至 10 h 以后催化体系才呈淡黄色糊状、胶体状,才具有高催化活性. 可见催化剂的陈化是十分重要的因素之一.

表 2 催化剂陈化的影响

| T/℃ | 50 | | | | | | 20 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 陈化时间/min | 5 | 10 | 30 | 60 | 120 | 960 | 10 | 30 | 1200 | 1440 |
| c/% | 59 | 76 | 82 | 90 | 93 | 96 | 58 | 76 | 82 | 92 |
| $[\eta]$/dl·g$^{-1}$ | 0.43 | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.78 | 0.75 | 0.41 | 0.54 | 0.67 | 0.72 |
| 催化剂形态 | 棕红溶液 | 白色沉淀 | 沉淀增加 | 淡黄糊状 | 淡黄胶体 | 淡黄胶体 | 棕红液体 | 白色沉淀 | 淡黄糊状 | 淡黄胶体 |

## 2.3 卤化物影响

在 $Nd(P_{204})_3$-$(i\text{-}Bu)_3Al$ 二元体系中添加适量卤代烃或 $AlEt_2Cl$ 能有效地提高催化活性和共聚物的分子量. 结果例示于表 3. 不同卤化物对催化活性的影响次序为

$$AlEt_2Cl > BrCH_2CH_2Br > CCl_4 > ClCH_2CH_2Cl.$$

考察嵌段共聚物中聚异戊二烯段的微结构,以不同卤化物为第三组分时其顺 -1, 4 结构含量都达 90% 以上,但 $AlEt_2Cl$、$CCl_4$ 稍高于 1, 2- 二氯乙烷或 1, 2- 二溴乙烷. 实验发现适量 $AlEt_2Cl$ (Cl/Nd=3) 能有效地提高催化活性,但增加 $AlEt_2Cl$ 添加量以致取代三异丁基铝 (Al/Nd 值不变),其催化活性显著下降,结果与 $Nd(P_{204})_3$-$(i\text{-}Bu)_3Al$ 体系相似. 这也说明在 Al-Nd 体系中添加适量卤代烃或 $AlEt_2Cl$, 在一定条件下陈化才能形成有效的催化活性中心.

表 3　卤化物影响

| 卤化物 | III/Nd | $c$/% | $[\eta]$/dl·g$^{-1}$ | PIP 段微结构/% | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | cis-1, 4 | 3, 4-结构 |
| 无 | 0 | 28 | 0.37 | — | — |
| $AlEt_2Cl$ | 3 | 100 | 0.78 | 96.8 | 3.2 |
| $CCl_4$ | 3 | 86 | 0.48 | 95.6 | 4.4 |
| $ClCH_2CH_2Cl$ | 3 | 81 | 0.59 | 93.8 | 6.3 |
| $BrCH_2CH_2Br$ | 3 | 94 | 0.72 | 93.0 | 7.0 |

## 2.4　聚合条件影响

$Nd(P_{204})_3$-$(i\text{-}Bu)_3Al$-卤化物催化异戊二烯与环氧氯丙烷嵌段共聚合除与共聚反应方式、催化剂的陈化，卤化物种类有关外，Al/Nd 比率，溶剂性质及稀土元素也是影响嵌段共聚的重要因素．试验表明，Al/Nd 比率不仅影响嵌段共聚物的收率也影响其分子量．在 Al/Nd＝5～40 范围内，共聚合转化率随着 Al/Nd 比的增加而增加，但共聚物分子量在比值为 12 达最高值，当 Al/Nd 比高达 20 后分子量急剧下降．这可能是在高 Al/Nd 比时，过量的三异丁基铝一方面是增长反应的链转移剂，同时它也可能引发环氧氯丙烷开环聚合，形成新的活性种使所得聚合物分子量降低．有关的研究在环氧丙烃开环聚合中已得到证实[5].

溶剂对嵌段共聚合反应影响的研究发现，介电常数较小的环己烷是良溶剂，而介电常数较大的 THF 等不宜作溶剂．

考察 Pr, Nd, Pr-Nd 富集稀土金属，Sm, Er, Yb, Y 等不同金属元素的膦酸盐与三异丁基铝、1, 2-二溴乙烷组成配位催化剂催化 IP-ECH 嵌段共聚合都具有良好的催化性能，其活性次序为

Pr-Nd(富集稀土金属)＞Nd＞Pr＞Er＞Y～Yb～Sm.

值得指出的是 Pr-Nd 富集稀土金属活性非常高，这可能是由于富集稀土金属中含有其它微量过渡金属元素所致．

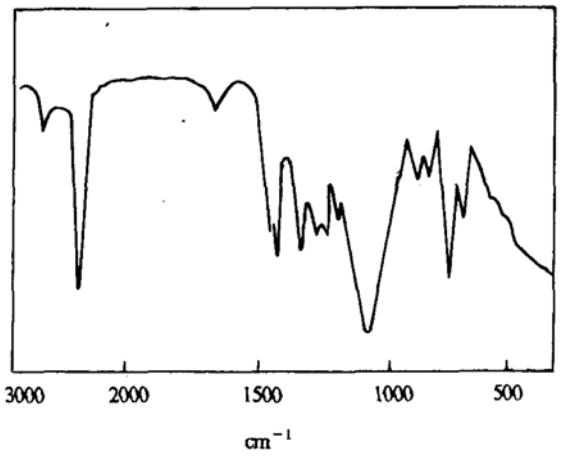


图 1　嵌段共聚物的 IR 图

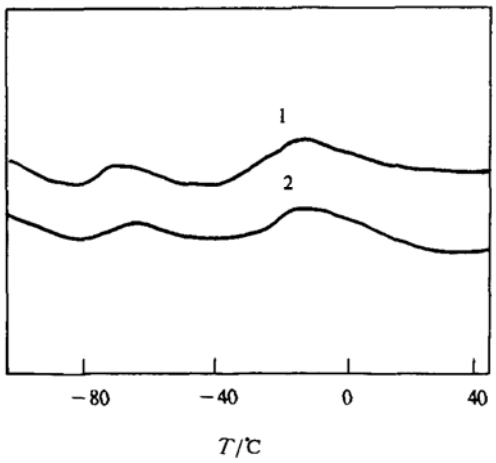


图 2　嵌段共聚物的 DSC 曲线图
1 为粗产物，2 为精制后试样

## 3 嵌段共聚物表征

嵌段共聚物的IR分析结果显示产物是由IP和ECH组成. 其特征吸收峰及其归属为: 1640 $cm^{-1}$ 为 $\nu_{C=C}$, 838和895 $cm^{-1}$ 为PIP段的cis-1,4和3,4-结构双键碳原子上C—H键的振动吸收, 744和705 $cm^{-1}$ 为 $\nu_{C-Cl}$, 1100 $cm^{-1}$ 为 $\nu_{C-O-C}$, 3500 $cm^{-1}$ 为 $\nu_{-OH}$, 说明产物中含IP和ECH, 末端为—OH(如图1). 产物的低温DSC曲线显示共聚物含二个玻璃化转变温度, 分别为 −76℃和−32℃(如图2). 这表明产物确系嵌段共聚物.

## 参 考 文 献


1 Deore C L, Hamaide T, Masson P. Sythesis of Poly (ethlene exide-diene-ethylene oxide) triblock copolymers, characterization and use as solid polmer electrolytes. Eur Polym J, 1991, 27(11): 1279

2 中国科学院长春应用化学研究所四室三组. 用稀土催化剂的异戊二烯顺式-1,4定向聚合. 中国科学, 1974, (5): 486

3 Nhgng yi-feng, Chen xia-hai, Shen zhi-quan. Ring opening polymerization of ethylene oxide by the $Y(P_{204})_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$-$H_2O$ Catalyst. Inorganica Chimica Acta, 1989, 155: 263

4 沈之荃, 宋襄玉, 肖淑秀等. 丁二烯和异戊二烯在氯化稀土-醇-三烷基铝催化体系中的共聚合. 中国科学, 1981, (11): 1340

5 Wu jian, Shen zhi-quan. Rare earth corrdination catalysts for the polymerization of alkylene oxide 1. Polymerization of epichlorohydrin. Polym J, 1990, 22(4): 326