

稀土催化剂在分子合成中的开拓应用

沈之荃

(浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要: 综述了 40 多年来我国在分子合成领域中开拓应用稀土催化剂, 在双烯烃、炔烃、环氧烷烃、环硫烷烃、二氧化碳共聚、丙交酯、己内酯和环碳酸酯等聚合方面取得的主要进展。

关键词: 分子合成; 稀土催化剂; 双烯烃; 炔烃; 环氧烷烃

分子合成是分子科学的基础。分子合成中探索 and 开发新的催化体系是推动分子科学向前发展的极其重要的研究课题。Ziegler-Natta 催化剂的发现和开发, 开辟了分子科学和工业的新纪元。德国 Ziegler 博士和意大利 Natta 博士由于开发 Ziegler-Natta 催化剂的贡献, 荣获 1963 年诺贝尔化学奖。Ziegler-Natta 催化剂发明至今已有半个世纪, 有成千种类型, 其主要成分是由周期表第 I 至第 II 族有机金属化合物和周期表第 IV 至 VIII 族过渡金属化合物组合而成。我国稀土元素储量丰富, 约占全世界总储量的过半。为了利用丰富的稀土元素资源, 我国首先于上世纪 60 年代初突破传统的 Ziegler-Natta 催化剂, 采用稀土氯化物和稀土 β -二酮类螯合物与烷基铝组成的非均相和均相络合催化剂聚合丁二烯成功^[1, 2], 显示出这类新 Ziegler-Natta 催化剂对丁二烯聚合有着极高的顺式定向性, 开辟了稀土催化剂在分子合成中的应用。从 1970 年起, 中国科学院长春应用化学研究所再次开展了应用稀土络合催化剂使多种烯烃聚合的研究, 尤其对丁二烯和异戊二烯的聚合作了大量研究, 取得了极其显著的成绩, 获得 1982 年国家自然科学二等奖。长春应化所的研究工作同生产部门密切结合, 稀土催化的顺丁橡胶和异戊橡胶分别在锦州石化公司和吉林化工研究院实现了中试规模的长周期运转, 合成的稀土顺丁橡胶和稀土异戊橡胶试制了轮胎并进行了轮胎里程试验, 各项性能指标达到国外同类胶种的水平。继中国之后, 前苏联、美国、意大利、日本、德国、英国等国相继开展稀土催化双烯烃聚合研究, 有的还进行了工业化生产如德国 Bayer 公司生产钨系顺丁橡胶(Buna 22-24, Buna 29), 其性能优于 Ni、Co、Ti 和 Li 等催化体系制备的聚丁二烯橡胶; 意大利 Enichem 公司也生产了钨系顺丁橡胶[BR40, BR60, BR OE, BR OE 是 BR60 的充油橡胶(充油量 37.5%)], 以及前苏联生产了牌号为 CKИ-5 的稀土异戊橡胶, 其性能优于钛系异戊橡胶(CKИ-3), 综合性能已接近天然橡胶。

为了进一步开拓稀土催化剂在分子合成领域的新应用, 1981 年浙江大学首先应用稀土络合催化剂使乙炔在室温下顺式聚合^[3, 4], 1982 和 1983 年又将这类催化剂应用到苯乙炔和烷基炔烃聚合^[5], 后来又研究成功苯乙炔直接成膜聚合^[6]。1985 年以来又在国内外首先应用稀土催化剂成功地使环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷等环氧烷烃和环硫丙烷、环硫氯丙烷等环硫烷烃开环聚合^[7-9]; 使丙交酯、己内酯和环碳酸酯开环聚合^[10-12]; 使 CO₂ 和环氧丙烷或环氧氯丙烷开环共聚^[13]; 使马来酸酐与环氧烷烃开环共聚^[14]。又成功地应用稀土络合催化剂使苯乙烯和丙烯腈或马来酸酐配位共聚^[15]; 使丙烯酸酯类聚合^[16]以及使乙烯、辛烯低聚合^[17]等。综上所述, 我国首创开拓的稀土络合催化聚合 20 多年来又取得了重大进展, 保持着国际领先地位, 不仅大大突破和发展了 Ziegler-Natta 聚合学科, 还开发了许多具备结构性能特点的高分子新品种。为此浙江大学获得了 1993 年国家自然科学三等奖及多项省部级奖。

近年来国内外对稀土金属有机化合物催化聚合的研究有了浓厚的兴趣, 取得不少进展^[18]。

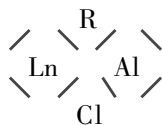
本文简述中科院长春应用化学研究所和浙江大学在分子合成领域开拓应用稀土催化剂的主要进展。

1 稀土催化双烯烃聚合

我国在稀土催化双烯烃聚合的研究中成绩显著。在催化体系、聚合规律、聚合动力学和机理、聚合工

艺、聚合物结构、性能、加工和防老化、以及共聚合等方面都开展了研究并获得很大进展, 已有文集^[19]、综述^[20~24]和专著^[25~27]记述取得的大量成果。研究发现同一稀土催化剂不仅对丁二烯聚合定向效应高, 而且也能使异戊二烯聚合高顺式聚合物。在丁二烯和异戊二烯共聚合时, 共聚物中两种单体单元的微观结构也都是高顺式的。这是合成橡胶常用的钛、钴、镍、锂等催化剂做不到的, 是稀土催化剂特有的优点。用于双烯烃聚合的稀土催化剂, 根据其组成, 可以分为二元和三元体系。二元稀土催化体系通常是由无水氯化稀土与给电子试剂形成的配合物同烷基铝组成。给电子试剂种类很多, 如醇类、四氢呋喃、中性膦酸酯(TBP、P₃₀等)、胺类、二甲基亚砷等; 另一类二元稀土催化体系是由卤素和其它基团形成的三价稀土化合物同烷基铝组成的, 如 Ln(OR)_nCl_{3-n} 或 LnCpCl₂ 同烷基铝组成的催化体系。三元催化体系是由稀土化合物—含卤素的化合物—烷基铝组成, 含卤素的化合物如烷基卤化铝(AlR₂X)、卤代烷烃、氯硅烷都可以使用。稀土化合物由于配体不同, 又有羧酸盐、酸性磷酸酯(P₂₀₄, P₅₀₇, P₂₂₉)盐类、烷氧基稀土、环戊二烯基稀土和杯芳烃稀土等不同种类。合成顺-1, 4 双烯聚合物的稀土催化剂, 要求在稀土离子周围含有卤素基团, 不同卤素原子的催化活性有所不同。氯元素是卤素中便宜易得的元素, 催化活性又很高, 因而通常使用含氯化合物。不同的 Cl/Ln 摩尔比对催化活性及催化剂的相态都有很大的影响。在三元稀土催化剂中, 研究较多的是稀土羧酸盐体系, 如 C₅₋₉ 羧酸稀土、C₉₋₁₁ 羧酸稀土[Ln(vers)₃] 和环烷酸稀土[Ln(naph)₃] 等, 环烷酸稀土在脂肪烃中溶解度较大, 制备也较方便, 选择适当的催化剂配方, 催化活性很高。另一种三元催化体系是膦酸酯稀土催化体系, 一些酸性膦酸酯如 P₅₀₇ 和 P₂₀₄ 等都是稀土分离的萃取剂, 使用比较广泛, 在 Al/Ln 摩尔比较低的情况下也具有较高的催化活性。在二元和三元催化体系中, 烷基铝的影响不尽相同。不同稀土元素催化双烯聚合的活性有很大差别, 虽然不同作者得出的结论并不完全相同, 但其活性顺序基本为: Nd > Pr > Ce > Gd > Tb > Dy > La ~ Ho > Y > Er ~ Sm > Tm > Yb > Lu ~ Sc ~ Eu。其中 Nd 和 Pr 的活性最高, Eu 和 Lu 等基本没有活性。最近作者发现 La(naph)₃-(n-Bu)₂Mg-THF 三元催化体系是丁二烯反式聚合的优良催化剂, 并研究了碘掺杂反式聚丁二烯的导电性^[28]。制备载体催化剂是提高催化剂聚合活性的一个途径。上世纪 80 年代以来, 李玉良、于广谦等开展了聚合物载体-稀土络合物催化剂聚合双烯烃的研究, 取得不少成绩^[29]。

为了确定稀土催化双烯烃聚合反应类型, 潘思黎等^[30]用两种标记甲醇: ¹⁴CH₃OH 和 CH₃OT 淬灭丁二烯用钹催化剂的聚合反应, 发现以 CH₃OT 淬灭的聚合物的放射性比前者大 100 倍以上, 根据这一事实, 可以推断活性链的增长是在 M^{δ+} ~ C^{δ-} 之间进行的, 即稀土被烷基化而形成活性中心, 稀土催化双烯烃聚合反应属于配位阴离子催化机理。稀土催化双烯烃聚合的活性中心结构是人们关注的另一热点。一些研究推测活性中心可能是 Al-Ln 的双金属结构:



后来从均相的三氟乙酸稀土体系(CF₃COO)₂LnCl·C₂H₅OH—AlEt₃ 分离出结晶的稀土与铝的双金属配合物, 但未培养出单晶化合物, 这种双金属配合物对丁二烯和异戊二烯都具有聚合活性, 获得的聚合物顺-1, 4 结构含量在 94% 以上^[31]。从 Nd(O-*i*-Pr)₃-AlEt₂Cl-AlEt₃ 体系中培养出了适用于 X 射线测试的单晶是研究稀土催化剂活性中心结构的一个重要进展^[31]。单晶的 X 射线分析结果表明, 单晶结构为三斜晶系, 它是由多核 Nd-Al 双金属配合物二聚分子组成: [Al₃Nd₆(μ₂-Cl)₆(μ₃-Cl)₆(μ₂-Et)₆Et₃(O-*i*-Pr)₂], 其中钹原子间以三重氯桥和二重氯桥相连接, Nd 和 Al 原子间通过 μ₂-Et 桥相连。双金属配合物单晶能在没有烷基铝存在下单独引发丁二烯顺-1, 4 聚合, 所获聚合物的微结构与三元催化体系所得者完全相同。

Ziegler-Natta 催化剂进行双烯烃聚合, 自上世纪 60 年代实现工业化生产以来, 大都采取溶液聚合方法, 单体浓度仅为 10% ~ 20%。溶液聚合的优点是聚合过程中产生的热量容易散发, 聚合比较平稳, 聚合物的质量易于控制, 适合大工业连续化生产。其缺点是聚合过程使用大量溶剂, 溶剂需要精制、干燥和回收, 要添置大量设备和增加能耗。人们早就试图采用本体聚合方法实现双烯烃聚合。中科院长春应用化

学研究所开展了丁二烯和异戊二烯本体聚合研究, 锦州石油化工公司开展了稀土催化丁二烯本体聚合工业化研究^[31]。气相聚合由于不使用溶剂, 省掉了溶液聚合所必需的复杂的凝聚和分离工序, 提高了操作安全性, 降低了投资和操作费用, 同时也降低了对环境的污染, 又避免了本体聚合体系黏度随着聚合转化率升高而增大, 反应热不易散发, 导致聚合转化率低、聚合物的质量难以控制, 而且有爆聚危险等缺点。气相聚合技术已在乙烯、丙烯聚合工业中得到广泛应用, 产生了巨大的经济和环境效益。1997 年作者在燕山石化公司研究院的支持下率先开展了丁二烯气相聚合的研究。研制成功适用于丁二烯气相聚合的负载型稀土催化剂: 采用环烷酸稀土盐、膦酸酯稀土盐等为主催化剂, 不同烷基铝为共催化剂, 含氯有机物为活化剂、无机物为载体, 经过全面筛选、组合和制备方法的研究, 得到了具有高活性、高定向性的丁二烯气相聚合负载型稀土催化剂^[34]。开展了丁二烯气相聚合动力学研究; 在成功建立了丁二烯气相聚合 Monte Carlo 模拟程序基础上, 又研究了气相聚合动力学的优化及模拟结果与实验数据的吻合。特别讨论了气相聚合中失活、引发和链转移三个基元反应的作用, 以求改进气相聚合工艺^[35]。

上世纪 70 年代长春应用化学研究所进行稀土催化丁二烯和异戊二烯均聚的同时, 也开展了两种单体共聚合的研究。在各种稀土催化体系作用下, 两种单体均可进行共聚合, 在共聚物的主链结构中, 两种单体的链节主要以顺-1, 4 结构为主, 这是其它 Ziegler-Natta 催化剂所不能实现的。系统地研究了氯化稀土醇配合物同烷基铝组成的催化体系进行丁二烯和异戊二烯的共聚合, 建立了共聚速率方程并求得两种单体的竞聚率, 丁二烯单体的竞聚率 $r_1 > 1$, 异戊二烯的竞聚率 $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 \approx 1$; 共聚物中两种单体的顺-1, 4 结构含量在 95% 以上^[36]。嵇显忠、欧阳均等采用氯化铈异丙醇配合物—三乙基铝—庚烷体系进行了丁二烯在 -70°C 和 -30°C 下的聚合, 发现聚合转化率与聚合时间几乎是通过坐标原点的线性关系, 说明没有可检出的活性中心失活即终止反应, 还发现聚合物的 M_n 与聚合时间和聚合转化率都呈线性关系; 每个 Nd 原子所产生的聚合物分子链数目和聚合时间、转化率都无关, 即在聚合时间内活性链数目几乎不变, 表明没有可检出的链转移反应。从而表明丁二烯在该体系下 -70°C 的聚合是很接近于理想活性聚合的配位活性聚合, 而 -30°C 的聚合较接近理想活性聚合。并进行了丁二烯与异戊二烯嵌段共聚合研究^[37]。上世纪 80 年代末以来, 稀土催化双烯烃与苯乙烯共聚合的研究得到关注。曾研究了 $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Nd}\cdot\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 体系和 $\text{Nd}(\text{oct})_3\cdot\text{Al}(i\text{-Bu})_3\cdot\text{CHCl}_3$ 体系对苯乙烯和丁二烯的共聚合^[38]。近年作者研究组也开展了苯乙烯与丁二烯或异戊二烯无规共聚合的研究, 取得一些新结果, 发现 $\text{Nd}(\text{naph})_3\cdot\text{Al}(i\text{-Bu})_3\cdot\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ 体系, $\text{Nd}(\text{vers})_3\cdot\text{Al}(i\text{-Bu})_3\cdot\text{CHCl}_3$ 体系和 $\text{Nd}(\text{P}_{307})_3\cdot\text{Mg}(n\text{-Bu})_2\cdot\text{CHCl}_3$ 体系对丁二烯—苯乙烯共聚合有较高活性, 产物有较高苯乙烯含量和较高分子量, 测定了典型聚合条件下共聚合的竞聚率^[39]。研究发现 $\text{Nd}(\text{acac})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Mg}(n\text{-Bu})_2\cdot\text{CHCl}_3$ 催化体系对异戊二烯、苯乙烯的均聚及共聚都有较高活性, 在合适条件下可获得苯乙烯含量 40mol% 左右, 异戊二烯单元以顺式结构为主 ($\approx 85\%$) 的共聚产物, 典型聚合条件下共聚合的竞聚率为 $r_p = 5.4$, $r_{st} = 0.38$; $\text{NdCl}_3\cdot\text{HMPA}\cdot\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系也是异戊二烯和苯乙烯共聚合的优良体系^[40]。作者还研究发现: 采用三元稀土催化体系 $[\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\cdot\text{Al}(i\text{-Bu})_3\cdot\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]$ 可以用顺序聚合方法制备异戊二烯-环氧氯丙烷嵌段共聚物、异戊二烯-甲基丙烯酸丁酯嵌段共聚物、异戊二烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物、异戊二烯-1, 2-环氧己烷嵌段共聚物和异戊二烯-丙烯腈嵌段共聚物; 可用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\cdot\text{AlEt}_3$ 催化体系合成异戊二烯-马来酸酐交替共聚物^[41]。

2 稀土催化炔烃聚合^[42]

美国加州大学圣巴巴拉分校 Heeger 教授、美国宾夕法尼亚大学 MacDiarmid 教授和日本筑波大学白川英树教授获得了 2000 年诺贝尔化学奖, 以表彰他们于上世纪 70 年代中期合作研究发现用碘可以使聚乙炔化学“掺杂”显示金属导电性的开创性贡献, 以及由此开始的 20 多年来, 他们在半导体和金属性有机聚合物(导电聚合物)领域的化学、结构、性能、物理及实际应用等方面作出的重大贡献。

聚乙炔经电子给体或受体掺杂后可以成为 P 型或 N 型半导体乃至金属, 为此被称为合成金属。聚乙炔有顺式和反式两种构型, 都可以通过掺杂把电导率提高到金属导电水平。顺式聚乙炔的掺杂效应比反

式聚乙炔的高 4.5 个数量级, 且富有弹性和可挠曲性, 易于加工。为此人们致力于合成高顺式聚乙炔薄膜。国际上主要用 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化剂于 -78°C 低温下使乙炔聚合制备高顺式 ($\sim 95\%$) 聚乙炔薄膜。

1981 年作者首创应用稀土络合催化剂于室温 (30°C 左右) 使乙炔聚合, 获得顺式含量高、热稳定性和抗氧化稳定性好的聚乙炔膜, 从而制得了聚乙炔新品种——稀土聚乙炔, 以及开发了一类新的可以在室温下合成高顺式聚乙炔的优良催化剂。作者详细研究了乙炔在 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 等 16 种稀土元素的环烷酸盐、膦酸酯盐及三异丙醇盐等体系中的聚合规律, 钪化物对双烯烃催化聚合的活性很小, 但在乙炔聚合中却显示一定的催化活性^[343]。环烷酸稀土体系于 30°C 催化乙炔聚合的活性次序如下: Y, Ce > Nd, Yb > Pr > La > Lu, Gd > Tm, Er > Ho, Yb, Eu > Sm > Dy > Sc。稀土膦酸酯体系的催化活性则有下列次序: Nd > Gd > La > Y ~ Er > Lu > Sc, 推断此活性次序与离子半径和离子软硬酸的硬度有关。乙炔在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-P}_{204}$ 体系中的聚合动力学研究表明: 乙炔聚合速率正比于乙炔压力和催化剂浓度, 活性中心以双分子终止失活, 乙炔以配位阴离子机理进行聚合^[44]。研究测定了稀土聚乙炔的密度、顺磁性、结晶性、氧化稳定性、顺式、反式稀土聚乙炔的 FTIR 光谱及其热异构化动力学和机理、电子显微图、化学掺杂效应以及其离子注入和正电子湮灭寿命谱^[45]。研究了稀土聚乙炔电极的电化学和电池性能^[45]。

1983 年作者首次用 Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的环烷酸盐和三烷基铝组成的络合催化剂使苯乙炔聚合成功^[5]。1987 年作者又研究成功用环烷酸稀土盐-三异丁基铝络合催化剂在己烷-甲苯混合溶剂中于室温下使苯乙炔直接聚合成膜, 测定了稀土聚苯乙炔膜结构和性能^[6]。研究了催化剂配制方式、铝/稀土摩尔比、聚合温度、不同稀土元素对成膜聚合反应的影响以及成膜聚合反应动力学和机理, 实验结果表明聚合反应具有典型的链锁反应特征, 为慢引发、快增长和自动终止的过程, 与单体浓度和活性中心浓度都呈一级关系。不同稀土体系催化苯乙炔聚合的活性次序为: Gd > Lu > Nd ~ Ce > Ho > Sm > Dy > Eu > Er > Pr >> La > Y ~ Tm > Yb。还研究了钹铁化合物协同催化苯乙炔直接成膜聚合反应。稀土聚苯乙炔具有高顺式结构, 经 ^{60}Co γ 射线或电子束辐照或者采用敏化剂可以提高其光敏性, 有可能应用于制作光敏材料^[49]。

稀土环烷酸盐、三烷基铝和乙醇组成的络合体系对 1-己炔、1-戊炔、3-甲基-1-戊炔、4-甲基-1-戊炔和 3-甲基-1-丁炔等烷基取代端炔烃有相当高的催化聚合活性, 其中尤以钹和钪体系的活性为高。这是首次发现了钪化合物在络合催化聚合——炔烃聚合中的高活性, 并将会促进对钪的催化活性的研究^[9]。

3 稀土催化环氧烷烃开环聚合

聚环氧烷烃是一类有广泛用途的高分子。1985 年作者发现由稀土化合物、烷基铝和水组成的 Ziegler 型催化剂是一类崭新的环氧烷烃开环聚合催化剂。这类稀土新催化剂对环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷的开环聚合和共聚合有相当高的聚合活性和聚合速度, 可以高收率制备高分子量 (高达数百万) 聚合物^[7]。

用稀土络合催化体系催化环氧乙烷开环聚合, 在一定条件下能制得分子量为 50 万至 300 万、转化率 80% 以上的聚环氧乙烷。研究了环氧乙烷在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-(i-Bu)}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中开环聚合时催化剂组分摩尔比、催化剂浓度、聚合反应温度等的影响。研究表明环氧乙烷聚合反应速度与单体浓度和钹化物浓度各呈一级关系, 其表观活化能为 $33.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。稀土聚环氧乙烷是含 60% ~ 70% 结晶度的聚合物^[47]。

研究发现上述三元稀土络合体系也是合成高分子量聚环氧丙烷的优良催化剂。催化剂中微量水的存在是必要的, 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 摩尔比为 0.5 ~ 0.7 时, 聚合物的产率和分子量都较高。以甲醇、乙醇、异丙醇、乙酰基丙酮等代替水作第三组分, 其效果都不如水。又发现稀土乙酰基丙酮盐与部分水解三乙基铝 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ 组成的体系的催化活性最高, 环氧丙烷聚合 2h, 可以获得其它体系 24h 聚合同等量的聚

合物,且其黏均分子量超过 300 万。分析测定表明稀土聚环氧丙烷具有高的立体规整性^[48]。用膨胀计方法研究环氧丙烷在稀土络合催化体系 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 作用下的聚合反应动力学,表明聚合反应速度对单体浓度及催化剂浓度均呈一级关系,环氧丙烷开环聚合反应表观活化能为 $61.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。为了了解上述稀土络合催化体系活性中心的形成过程,采用紫外可见光谱、红外光谱及磷核磁共振谱等方法进行研究,发现钕在活性中心形成过程中没有价态变化, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 与 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 间发生了烷基交换反应,少量水的加入形成了稀土三元活性中心: $\left\langle \text{Nd}-\text{O}-\text{Al} \right\rangle$ ^[49]。作者还研究了壳聚糖固载稀土催化体系对环氧丙烷的开环聚合反应及其动力学,发现这个体系有高的活性、高的立体定向性,并能制备高分子量聚环氧丙烷(分子量为 2×10^6)。动力学研究表明聚合反应速率对单体浓度和催化剂浓度各呈一级关系,聚合反应表观活化能为 $37.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[50]。杯[4]芳烃衍生物钕配合物- $\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系也可以使环氧丙烷聚合,聚环氧丙烷的收率和立构规整性良好^[51]。

乙酰基丙酮稀土—三异丁基铝—水体系是环氧氯丙烷开环聚合的优良催化剂,聚合速度快,聚环氧氯丙烷的分子量高达 100 万,且其结晶度在 10%~20% 范围内,比其它体系所得聚环氧氯丙烷的结晶度低,这是优良橡胶材料所希望的^[52]。研究了 $\text{Nd}(\text{acac})_3$ 体系中 Al/Nd 摩尔比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 摩尔比、溶剂种类、聚合温度等因素对聚合反应的影响。并用 ^1H NMR 跟踪测定环氧氯丙烷聚合过程中瞬间单体浓度的方法,确定环氧氯丙烷均聚速度与单体浓度和催化剂浓度都呈一级关系。采用膨胀计法研究了环氧氯丙烷在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系中开环聚合动力学,得到反应速度与单体浓度和催化剂浓度都呈一级关系的同样结论,其聚合反应活化能为 $48.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,初步提出了快速引发、活性中心双基失活和向烷基铝发生转移的机理^[49,52]。 $\text{Nd}(\text{O}-i\text{-Pr})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系可在 $-22\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下使环氧氯丙烷聚合制得分子量为 10 万至 30 万的聚环氧氯丙烷^[53]。壳聚糖固载钕配合物($\text{CS}\cdot\text{Nd}$)与三异丁基铝和苯甲酸甲酯(IID)可以组成对环氧氯丙烷聚合有很高活性的催化体系,可以制备得到分子量高达 2.82×10^6 低结晶度聚环氧氯丙烷^[51]。

研究发现 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系也可以使环氧乙烷和环氧丙烷进行无规共聚和嵌段共聚,求得两单体的竞聚率为: $r_1(\text{EO})=1.60\pm 0.04$, $r_2(\text{PO})=0.45\pm 0.02$ ^[54]。研究了环氧乙烷和环氧丙烷共聚物与 NaSCN 组成配合物后的离子电导性,共聚物中环氧丙烷含量在 27% 时 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的离子电导率最高,达到 $5\times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[54]。还研究了氧化苯乙烯用杯[6]芳烃钕配合物- $\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{-P}_{204}$ 体系的开环聚合反应,研究了 Al/Nd 摩尔比、溶剂、聚合温度、聚合时间的影响,表征了聚合物的结构^[55]。

4 稀土催化环硫烷烃开环聚合

环硫丙烷聚合物具有优良的耐油性、耐热性和机械性能,可用作橡胶和塑料。作者首次发现稀土化合物、烷基铝和水组成的络合催化剂是环硫丙烷开环聚合的优良催化剂^[8]。镧、镨、钕和镱等稀土体系能在较低催化剂浓度下使环硫丙烷迅速开环聚合,以颇高的收率制备分子量 200 万以上的聚环硫丙烷。在实验条件下,不同稀土元素体系的活性次序为: $\text{Yb} \sim \text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Eu} > \text{Lu} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{Er}$ 。不同配体对催化活性和聚合物分子量影响不大,但以乙酰基丙酮为配体的体系更佳。仔细研究了环硫丙烷在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中聚合时催化剂组成、催化剂陈化时间和聚合时间对环硫丙烷聚合的影响及聚合反应动力学。环硫丙烷聚合反应速度对单体浓度和催化剂浓度各呈一级关系,聚合反应活化能为 $61.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。用 ^{13}C NMR、X 衍射、GPC 和 DSC 等研究了稀土聚环硫丙烷的链结构,表明环硫丙烷开环聚合以 β 方式开环为主,聚合物链中全同结构超过 60%,再次显示了稀土络合催化剂的高定向性^[8]。

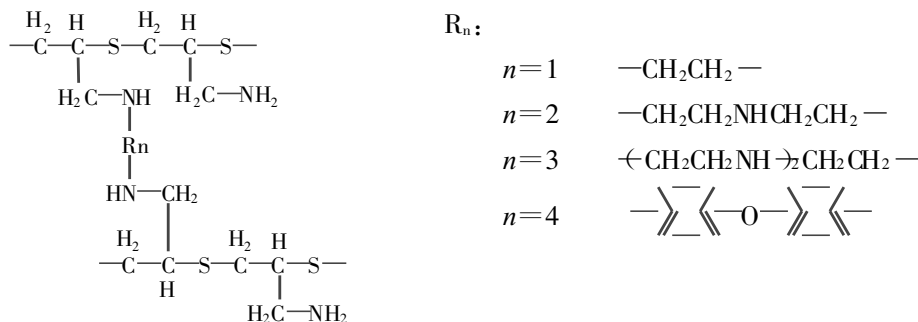
环硫氯丙烷(CMT)侧链甲基上有氯官能团是制备功能高分子的优良反应基,是一个不易开环聚合的单体。至今只有 $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 等少数催化剂在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下经过相当长的聚合时间才能获得少量分子量很低的聚合物。经过研究,作者首次发现稀土化合物和三异丁基铝组成的络合催化剂能使环硫氯丙烷聚合,获得颇高收率颇高分子量的白色软质固体状聚合物。不同配体和不同稀土元素组成的催化剂对聚合

影响不大^[9]。研究了环硫氯丙烷在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系中聚合的特征,也即催化剂浓度、催化剂组成比、聚合温度和聚合时间等的影响。聚合反应动力学研究表明聚合反应对单体浓度和催化剂浓度都各呈一级关系,聚合反应表观活化能为 $28.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。研究发现采用 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 作助催化剂可以制备比 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系分子量高的聚环硫氯丙烷。也研究了环硫氯丙烷在 $\text{Nd}(\text{acac})_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 体系中聚合的情况。进一步研究发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ 固体超强酸是当前环硫氯丙烷开环聚合最好的催化剂,可以制备颇高转化率及文献上最高分子量(粘均分子量为 4 万)的聚环硫氯丙烷。环硫氯丙烷在固体超强酸体系中的聚合是以阳离子机理进行的,其活性中心是一个螯合双配位 Brønsted 酸^[59]。

研究发现稀土乙酰基丙酮盐或稀土环烷酸盐与三异丁基铝的络合催化剂对难于开环均聚合和共聚的环硫氯丙烷与环氧氯丙烷(ECH)共聚有良好的催化活性,能制备得到类交替共聚物。至今文献上未见这种共聚报道。详细考察了 $\text{Nd}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系的共聚特征。 $\text{Nd}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系的最大催化效率达到 $10,000\text{ g}$ 共聚物/ mol Nd 以上。测定了 CMT(1)和 ECH(2)共聚的竞聚率为 $r_1=0.022$, $r_2=0.097$ 。又研究发现 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 催化体系是环硫氯丙烷和环氧丙烷(PO)开环共聚的优良催化剂,最大催化效率达到 6000 g 共聚物/ mol Y 以上。测得环硫氯丙烷(1)的竞聚率为 $r_1=0.014$, 环氧丙烷(2)的竞聚率为 $r_2=1.37$ ^[57]。

聚环硫氯丙烷和环硫氯丙烷与环氧氯丙烷共聚物,在少量二乙烯三胺存在下先制得交联预聚物,再将交联预聚物分别与硫代硫酸钠、叠氮化钠、2-氨基嘧啶、4-氨基氨基吡啶、乙基原磺酸钾、硫氰化钾等试剂反应,合成了主链和侧链上都具有功能基的十二种新型功能螯合树脂。这些树脂对贵金属 $\text{Au}(\text{III})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 和 Ag^+ 有较高的吸附性和较好的选择性^[58]。

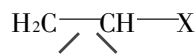
又研究合成了以聚硫醚为主链的伯胺型树脂(CAn),其结构为:



CAn 树脂再与 CS_2 反应制成 CDTC 树脂,与二醛基化合物反应制得席夫碱型 CSB 树脂,及以聚硫醚预交联物与硫氰化钠、叠氮化物等构成了其它几类树脂共 19 种。系统测定了这些树脂对贵金属离子的吸附性能,发现 CA 树脂对 $\text{Au}(\text{III})$ 和 Ag^+ , CDTC 树脂对 Ag^+ 有突出的捕获性能,表明它们有可能被用来从金属离子溶液中分离和富集贵金属离子^[59]。

5 稀土催化二氧化碳和环氧烷烃开环共聚合

二氧化碳的固定从资源利用和保护环境考虑是一个引人注目的课题。 CO_2 与环氧烷烃共聚制备脂肪族聚碳酸酯是催化固定 CO_2 的一个方法,至今报道的共聚催化剂只有以有机锌和含活泼氢化合物如水、二元或三元酚组成的催化剂,而且共聚物的收率和分子量等尚待改进。经过研究,作者首先发现稀土磷酸酯盐 $[\text{Ln}(\text{P}_{204})_3]$ 、三异丁基铝与甘油(第三组分)组成的催化剂是一类新的能使二氧化碳和环氧丙烷共聚的催化剂。 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-甘油}$ 体系活性最高,生成聚碳酸酯的分子量高达 47 万,而且共聚物的热分解温度在 300°C 以上,即具有优良的热稳定性。研究了 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3$ 体系中第三组分种类、溶剂种类、催化剂组成、聚合温度和聚合时间等的影响^[13a]。在此基础上,后来又有一些工作报道^[60]。



文献报道在以有机锌为基础的催化剂存在下, CO_2 与单取代环氧烷烃()共聚时,单

取代环氧烷烃(—X)基团共聚合活性次序为: $\text{ClCH}_2 - < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - < \text{C}_6\text{H}_5 - < \text{ROCH}_2 -$ (R 为丁基或苯基) $< \text{CH}_3 -$ 。可见环氧丙烷活性最大, 环氧氯丙烷(ECH)活性最小。至今还没有合适的催化剂可以使环氧氯丙烷与 CO_2 很好地共聚。然而, 作者研究发现 $\text{Ln}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 稀土络合催化体系可以使 ECH 与 CO_2 很好地共聚, 以颇高得率制得含有 30mol% CO_2 单元的高分子量 ECH- CO_2 共聚物, 其分解温度为 $320^\circ\text{C}^{[131]}$ 。Lu 体系所得共聚物的得率和特性黏数都最高。研究了 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系和 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系的溶剂种类、催化剂浓度、聚合温度和添加第三组分等的影响。结果表明 ECH- CO_2 共聚的稀土二元催化体系以不加第三组分和 1, 4-二氧六环作溶剂为好^[13c]。还首次用 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系合成了环氧氯丙烷-马来酸酐-二氧化碳三元共聚物^[13d]。

6 稀土催化丙交酯、己内酯和环碳酸酯开环聚合

聚丙交酯、聚己内酯和聚环碳酸酯具有优良的生物相容性、生物降解性、无毒等特点, 广泛地用作生物降解医用材料, 如药物可控释放载体和外科缝线等。因此丙交酯、己内酯和环碳酸酯等开环聚合研究是近年高分子合成中的热点课题。

6.1 丙交酯开环聚合

作者研究发现稀土化合物、三烷基铝和水组成的络合催化剂是一类全新的丙交酯开环聚合催化剂, 不同的稀土元素、配位基团及不同的三烷基铝组成了许多种可供选用的催化剂。这类催化剂种类多, 聚合条件温和, 所得聚丙交酯分子量稳定可控, 且分子量分布窄 ($M_w/M_n=1.5$), 是一类很有特点的丙交酯聚合催化剂^[14]。又发现异丙氧基稀土(La、Nd、Dy 和 Y)单组分在甲苯溶剂中能催化聚合 *D, L*-丙交酯获得较高分子量的聚丙交酯 ($M_n=4\times 10^4$)。聚合反应速度与单体浓度和催化剂浓度均成一级关系, 聚合反应表观活化能为 $67.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[61]。

新近研究发现了三类新的优良的单组分引发剂, 即: 三(4-叔丁基苯氧基)稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{OTBP})_3]$ 、三(2, 6-二甲基苯氧基)稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{ODMP})_3]$ 、三(2, 4, 6-三甲基苯氧基)稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{OTMP})_3]$ 都可以引发 *D, L*-丙交酯和 *L*-丙交酯的均聚或共聚。单组分三(2, 6-二甲基苯氧基)稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{ODMP})_3]$ 催化 *D, L*-丙交酯开环聚合时稀土元素配合物的活性顺序为: $\text{La} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Er} > \text{Y}$ 。对 $\text{La}(\text{ODMP})_3$ 在甲苯中催化 *D, L*-丙交酯聚合行为的研究表明适宜的聚合条件为: $[\text{DLIA}] = 2.0\text{mol/L}$, $[\text{DLIA}]/[\text{La}] = 1000$, 100°C , 45min。考察了 $\text{La}(\text{ODMP})_3$ 在甲苯溶剂中催化 *D, L*-丙交酯聚合动力学, 表明反应速率与单体和催化剂浓度皆成一级关系, 其聚合反应的活化能为 69.6kJ/mol 。聚合物的端基分析证实了 $\text{La}(\text{ODMP})_3$ 催化 *D, L*-丙交酯聚合机理是按“配位-插入”方式进行。

研究了单组分三(2, 6-二甲基苯氧基)稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{ODMP})_3]$ 催化 *L*-丙交酯 $[\text{LLA}]$ 的聚合。探索了稀土元素、单体浓度、单体与催化剂摩尔比以及聚合温度和时间对聚合反应的影响。结果表明, $\text{La}(\text{ODMP})_3$ 是 *L*-丙交酯溶液聚合的良好催化剂, 通过改变反应条件可以控制聚合物的分子量和分子量分布。聚合反应的适宜条件为: 甲苯作溶剂, $[\text{LLA}] = 2.0\text{mol/L}$, $[\text{LLA}]/[\text{La}] = 1000$, 80°C 聚合 40min, 单体的转化率可达 97%, 聚合物的粘均分子量为 5.2×10^4 , 分子量分布是 1.54。将单组分 $\text{La}(\text{ODMP})_3$ 用于 ϵ -己内酯与 *L*-丙交酯的嵌段共聚, 发现加料方式对共聚影响很大, 采用顺序聚合法, 只有先加 ϵ -己内酯在一定条件下聚合至单体的转化基本完全以后, 再加入 *L*-丙交酯聚合, 才能合成相应的嵌段共聚物, 而其它的加料方式只能得到 *L*-丙交酯的均聚物。对于该共聚反应较适宜的聚合条件为: 甲苯作溶剂, $[\text{CL}] = 1.0\text{mol/L}$, $[\text{LLA}] = 1.0\text{mol/L}$, $[\text{CL}+\text{LLA}]/[\text{La}] = 200$, ϵ -己内酯在 60°C 聚合 0.5h 后, 再加入 *L*-丙交酯在 80°C 聚合 2h。共聚物的热分析表明有两个结晶熔融峰 ($T_m=55.8$ 和 155.4°C)。IR 和 ^{13}C NMR 分析证实该共聚物为 ϵ -己内酯与 *L*-丙交酯的嵌段共聚物^[61]。

单组分三(4-叔丁基苯氧基)稀土配合物 $[\text{Ln}(\text{OTBP})_3]$ 用于 *D, L*-丙交酯开环聚合时, 发现 $\text{La}(\text{OTBP})_3$ 、 $\text{Gd}(\text{OTBP})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{OTBP})_3$ 在合适的催化剂用量下都能有效地催化 *D, L*-丙交酯聚合, $\text{La}(\text{OTBP})_3$ 的活性最高。 $\text{La}(\text{OTBP})_3$ 催化 *D, L*-丙交酯聚合的适宜条件为: $[\text{D, L-LA}] = 1.0\text{mol/L}$, $[\text{D, L-LA}]/[\text{La}] = 1000$ (摩尔

比), 甲苯, 90℃, 50min。在此聚合条件下, 可获得数均分子量约 5.3 万的聚 *D, L*-丙交酯。La(OTBP)₃ 催化 *D, L*-丙交酯聚合的反应速率与 *D, L*-丙交酯和催化剂浓度皆成一级关系, 甲苯中 La(OTBP)₃ 催化 *D, L*-丙交酯聚合的表观活化能为 81.7 kJ/mol。单组分三(4-叔丁基苯氧基)稀土配合物[Ln(OTBP)₃] 用于 *L*-丙交酯的开环聚合时发现 La、Gd、Nd、Y 的 4-叔丁基苯氧基配合物都能制备出 100% 光学纯度的聚 *L*-丙交酯。稀土元素的催化活性顺序为: La > Gd > Nd > Y > Er。La(OTBP)₃ 催化 *L*-丙交酯聚合的最佳条件为: [L-LA] = 1.5 mol/L, [L-LA] / [La] = 1000 (摩尔比), 甲苯, 70℃, 110min。聚合反应速度与 *L*-丙交酯和催化剂浓度皆成一级关系。在甲苯中 *L*-丙交酯聚合的表观活化能为 79.2 kJ/mol。La(OTBP)₃ 催化 *L*-丙交酯和 *D, L*-丙交酯聚合都是按配位-插入、单体酰氧键断裂机理进行^[6]。

6.2 ε-己内酯开环聚合

作者第一次发现膦酸酯稀土或环烷酸稀土或乙酰基丙酮稀土或苯酰基丙酮稀土与三烷基铝组合的体系对 ε-己内酯开环聚合具有高的活性。乙酰基丙酮稀土体系的催化活性和所制备的聚己内酯的分子量都更高一些^[11] Nd(acac)₃·3H₂O-AlEt₃ 催化 ε-己内酯开环聚合反应速度与单体浓度呈一级关系, 与催化剂浓度呈 1/2 级关系, 表观活化能为 59.4 kJ·mol⁻¹。经 IR、UV-vis、NMR 等方法研究聚合反应机理, 表明开环聚合反应为配位-插入机理, ε-己内酯在 Nd-Al 双金属配合物上配位, 而后以酰氧键断裂开环聚合。

又研究发现单组分异丙氧基稀土金属化合物的 CCl₄ 溶剂体系是制备数均分子量高达 15 万聚己内酯的高活性催化剂^[6]。

无水稀土卤化物是制备其它稀土化合物的起始原料, 易于制备, 比较稳定。研究发现在适当条件下稀土卤化物单组分能催化 ε-己内酯开环聚合。如在 100℃, 所有稀土氯化物和溴化钕、碘化钕都有催化活性, 可以制得分子量约 5 万的遥爪聚合物。如向聚合体系添加少量环氧化合物, 可大大提高稀土卤化物的催化活性^[11b, 11d]。环氧化合物的种类和添加量对聚合反应有影响。稀土氯化物-环氧丙烷(PO)体系有很高的催化活性。NdI₃、NdBr₃ 体系活性大于 NdCl₃ 体系。催化效率随聚合温度提高而提高。NdCl₃-PO 体系在 30℃每摩尔钕可制备黏均分子量为 28 万的聚己内酯 440kg, 在 60℃时可制备分子量为 42 万的聚己内酯 1000kg。重稀土氯化物可在甲苯中与环氧化合物反应形成均相催化剂溶液催化 ε-己内酯溶液聚合。而轻稀土氯化物-环氧化合物体系都不能进行 CL 的溶液聚合, 由于得不到催化剂溶液。发现轻稀土氯化物-环氧化合物可以溶于 γ-丁内酯(γ-BL)生成均相催化剂溶液, 然后在甲苯中 60℃催化 ε-己内酯溶液聚合制得分子量为 40 万的聚己内酯^[11d]。研究表明稀土卤化物-环氧化合物体系的聚合机理为稀土卤化物与环氧化合物首先反应生成卤化稀土烷氧化合物(式 1):



然后按配位-插入机理使 ε-己内酯的酰氧键断裂而开环聚合。

活性聚合可以控制聚合物的结构和分子量等, 成为高分子合成中重要和备受关注的课题。在稀土烷氧化物催化 CL 开环聚合反应显示一定活性聚合特征基础上, 作者进一步研究发现可以采用 (EA)₂LnO-*i*-Pr 或异丙氧基钕-给电子体加合物实现 CL 的活性聚合。从而制备了 ε-己内酯与碳酸三甲基酯(TMC)嵌段共聚物 [P(CL-*b*-TMC)] 以及 ε-己内酯与 *D, L*-丙交酯(*D, L*-LA)嵌段共聚物^[11d]。

稀土氯化物-环氧化合物体系或稀土异丙氧化合物可以很少的催化剂用量、高收率地制备窄分子量分布的 ε-己内酯和碳酸三甲基酯(TMC)无规共聚物。稀土氯化物-环氧丙烷体系也是制备 ε-己内酯与 *D, L*-丙交酯无规共聚物的高效催化剂。ε-己内酯和 *D, L*-丙交酯的竞聚率为: $r_{\text{CL}} = 0.37$, $r_{\text{LA}} = 10.8$ ^[6d]。

新近作者发现三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)稀土配合物 Ln(OAr)₃ 单组分能高效引发 ε-己内酯开环聚合。重均分子量 21 万、分子量分布 2.27 的聚己内酯可由 La(OAr)₃ 以单体/引发剂 = 3000 摩尔比在甲苯中 30℃聚合 90min 制得^[6d]。

发现三(4-叔丁基苯氧基)稀土配合物、三(2,6-二甲基苯氧基)稀土配合物和三(2,4,6-三甲基苯氧

基)稀土配合物都是 ϵ -己内酯开环聚合的有效催化剂,研究了钐苯氧基配合物的电子效应和立构效应对 ϵ -己内酯开环聚合活性的影响^[66]。

6.3 环碳酸酯开环聚合

研究发现稀土卤化物单组分是碳酸三亚甲基酯(TMC)本体聚合的优良催化剂,无论是轻稀土氯化物还是重稀土氯化物、溴化钐或碘化钐都可以单体/催化剂摩尔比 3000 的低用量使 TMC 在 80 °C 快速聚合,其催化活性远比 ϵ -己内酯的情况高。探讨了其差别的原因,认为是由于这两个体系的聚合机理不同所致,稀土氯化物催化 TMC 开环聚合反应是按阳离子聚合机理进行^[67]。

稀土氯化物单组分也可以使碳酸三亚甲基酯与 *D, L*-丙交酯开环共聚合。可见不同稀土氯化物有如下活性次序: $\text{LaCl}_3 > \text{YCl}_3$, $\text{PrCl}_3 > \text{NdCl}_3 > \text{DyCl}_3$ 。研究了聚合温度和时间对共聚合反应的影响,测得它们的竞聚率为: $r_{\text{TMC}} = 0.19$, $r_{\text{LA}} = 15.4$ ^[68]。

第一次发现杯^[8]芳烃钕氯化物 $\{\text{C}[8]\text{NdCl}\}$ 单组分是 TMC 开环聚合的优良催化剂,其适宜的聚合条件为: TMC/催化剂=2000 摩尔比, 80 °C, 本体聚合 5h, 可以得到收率 70%, 黏均分子量为 6 万的聚碳酸三亚甲基酯。初步认为这个反应也是按阳离子聚合机理进行^[69]。

三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)镧 $[\text{La}(\text{OAr})_3]$ 单组分也是 TMC 开环聚合的优良催化剂。在甲苯中单体/催化剂=1000 摩尔比, 15 °C 聚合 30min, 可以得到收率 94%、重均分子量 1.6 万, 分子量分布 2.45 的聚合物(PTMC)^[63]。

研究发现三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)稀土配合物(简称芳氧基稀土配合物)单组分能高效催化 2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯(DTC)开环均聚合、它与 TMC 无规共聚合及它与 CL 无规共聚合^[12a, 66]。芳氧基稀土催化剂制备简便, 价格低廉、性质稳定、易于储存、毒性低。

不同稀土配合物活性的差异似乎与芳氧基稀土配合物中心原子半径有关,即稀土元素原子半径大,则周围配体中三个酚原子间空隙也大,DTC 单体挤入与稀土元素配合容易,引发 DTC 聚合活性就大。聚合机理研究表明其按“配位插入阴离子机理”进行聚合,即 DTC 单体首先和引发剂的稀土元素原子配位,羰基双键被加成,然后酰氧键断裂开环,插入到 $\text{Ln}-\text{O}$ 键中增长^[12a]。

DTC 与 CL 共聚合的竞聚率为: $r_{\text{CL}} = 0.2$, $r_{\text{DTC}} = 13.4$ 。为了更仔细地了解 DTC 和 CL 开环共聚合生成高分子链的链结构,开展了共聚合多分散体系 Monte Carlo 仿真算法的研究。在凝胶色谱(GPC)测试高聚物分子量和分子量分布的实验基础上,建立了一个共聚合多分散体系的 Monte Carlo 计算机仿真算法,模拟共聚合过程中每个单体链节的形成,记录每条长度不等的高分子链的链节结构和微观序列分布。应用于 2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯和 ϵ -己内酯开环共聚合的高分子链链节结构研究中,模拟结果较好地重现了实验数据,并且深入地显示了共单体链节的微观分布^[70]。

杯芳烃是一类新发展的多羟基大环配体,已在主客体化学、配位化学、分析化学等各方面获得应用。用异丙氧基稀土配合物和对叔丁基杯芳烃反应,首次在室温下反应合成了不含卤素、不含异丙氧基配体的对叔丁基杯 $[n]$ 芳烃稀土化合物($n = 4, 6, 8$; 稀土 = Nd, Y)。结构表征发现对叔丁基杯芳烃中都包含有溶剂甲苯分子,各种对叔丁基杯芳烃 $[\text{C}_n(\text{OH})_n]$ 分别与稀土(Ln)形成 $[\text{C}_4(\text{OH})\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5] \text{Ln}$ 、 $[\text{C}_6(\text{OH})_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_3 \text{Ln}_4$ 和 $[\text{C}_8(\text{OH})_2\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5] \text{Ln}_6$ 型配合物。首次研究了对叔丁基杯芳烃稀土配合物引发 DTC 开环聚合,发现各种对叔丁基杯芳烃稀土配合物都能单组分引发 DTC 溶液聚合,得到相应的聚合产物。对叔丁基杯 $[6]$ 芳烃钐配合物在 80 °C 引发 DTC 聚合 6h 可达到 69.1% 的产率,聚合物分子量为 5,700、分子量分布为 1.11。GPC、NMR、DSC 等方法表征了聚合物结构,聚合物不含聚醚链节,没有稀土或对叔丁基杯芳烃等引发剂残片。研究 DTC 聚合机理发现,聚合能在甲苯、三氯甲烷等弱极性溶剂中进行,但不能在强极性的硝基苯溶液中进行;聚合时不发生脱除 CO_2 的副反应;单体通过酰氧键断裂开环;对叔丁基杯 $[6]$ 芳烃钐配合物引发 DTC 聚合活性链结构的核磁分析进一步证明了聚合反应以配位插入机理进行^[12]。新近还进行了杯芳烃稀土配合物单组分对 DTC 和 TMC 共聚合的研究。

7 结束语

展望未来,稀土催化剂在分子合成领域更加广泛深入的研究开拓,必将进一步推进高分子科学和

催化科学等的发展。

致谢 深切感谢国家自然科学基金会多年来的资助(如重点项目 20434020 等);深切感谢参加本项目研究的老师和同学。

参考文献:

- [1] 沈之荃, 龚仲元, 仲崇祺, 欧阳均. 科学通报, 1964, 335; Scientia Sinica, 1964, 8, 1339.
- [2] 沈之荃, 龚仲元, 欧阳均. 高分子通讯, 1965, 7, 193.
- [3] Shen Z Q, Yang M J, Shi M X, Cai Y P. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1982, 20, 411; 28th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Preprints, 1982, 431.
- [4] 沈之荃, 杨慕杰, 蔡一平, 石明孝. 中国科学 B 辑, 1983, 120; Scientia Sinica, 1983, B26(8), 785.
- [5] (a) Shen Z Q, Farona M F. Polym Bull, 1983, 10, 8; (b) Shen Z Q, Farona M F, Polymer Bulletin, 1983, 10, 298; (c) Shen Z Q, Farona M F. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22, 1009.
- [6] 杨慕杰, 赵健, 沈之荃. 中国稀土学报, 1987, 5(2), 9; 中国稀土学报, 1987, 5(3), 31.
- [7] 沈之荃, 张一烽. 国家发明专利 第507号 (1988).
- [8] 沈之荃, 张一烽, 彭建德, 凌珑. 中国科学 B 辑, 1989, 10, 1028; Scientia Sinica, 1990, B33, 553.
- [9] 沈之荃, 孙维林, 张一烽. 科学通报, 1994, 39(8), 717.
- [10] 沈之荃, 孙俊全, 吴良江, 吴兰亭. 化学学报, 1990, 48, 686.
- [11] (a) Shen Z Q, Chen X H, Shen Y Q, Zhang Y F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32, 597; (b) Shen Y Q, Shen Z Q, Shen J L, Zhang Y F, Yao K M. Macromolecules, 1996, 29, 3441; (c) 申有青, 沈之荃, 沈建良, 张富尧, 张一烽. 高等学校化学学报, 1995, 16(5), 820; (d) Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang Y F, Yao K M. Macromolecules, 1996, 29, 8289; (e) Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang Y F. Polymer Bulletin, 1996, 37, 21.
- [12] (a) Ling J, Shen Z Q, Huang Q H. Macromolecules, 2001, 34, 7613; (b) Ling J, Shen Z Q, Zhu W P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41(9), 1390; (c) Ling J, Zhu W P, Shen Z Q. Macromolecules, 2004, 37(3), 758.
- [13] (a) Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. Macromolecules, 1991, 24, 5305; (b) 张一烽, 陈仙海, 沈之荃. 科学通报, 1992, 37(11), 1054; (c) Shen Z Q, Chen X H, Zhang Y F. Macromol Chem Phys, 1994, 195, 2003; (d) Chen X H, Zhang Y F, Shen Z Q. Chin J Polym Sci, 1994, 12(1), 28.
- [14] (a) Shen Z Q, Chen X H, Zhang Y F. Polym Bull, 1992, 29, 57; (b) Chen X H, Zhang Y F, Shen Z Q. Makromol Chem, 1992, 193, 2989.
- [15] (a) Yang M J, Xu J L, Shen Z Q. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1990, 28, 3231; (b) 杨慕杰, 郑豪, 沈之荃. 中国科学 B 辑, 1991, 10, 1017; Science in China B, 1992, 35(6), 641.
- [16] 张一烽, 苏祺, 张勤, 沈之荃. 高分子学报, 1994, 653.
- [17] (a) 陈忠心, 沈之荃, Keim W. 催化学报, 1991, 12(1), 52; (b) Keim W, Chen Z X, Shen Z Q. J Chem Soc, Chem Comm, 1989, 1923; (c) Yang M J, Zhang X J, Li J F, Shen Z Q. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1992, 30, 63.
- [18] (a) Yasuda H. Prog Polym Sci, 1993, 18, 1097; (b) Yasuda H. Prog Polym Sci, 2000, 25(5), 573; (c) Hou Z, Wakatsuki Y. Coord Chem Rev, 2002, 231, 1.
- [19] 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).
- [20] 中国科学院长春应用化学研究所四室三组, 中国科学, 1974, 17, 651.
- [21] 沈之荃. 催化学报, 1980, 1(1), 115.
- [22] Shen Z Q, Ouyang J, Wang F S, Hu Z Y, Yu F S, Qian B G. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1980, 18, 3345.
- [23] Ouyang J. Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Tokyo, Japan, Oct. 26-29, Reprints, 1981, 67.
- [24] 杨继华, 欧阳均. 化学通报, 1994, 5, 1.
- [25] (a) Shen Z Q, Ouyang J. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North Holland Elsevier Science Publisher, Vol. 9, Chapter 61 (1987); (b) Ouyang J, Wang F S, Shen Z Q. Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, Beijing, 387 (1981).
- [26] 欧阳均. 稀土催化剂与聚合, 吉林科学技术出版社 (1991).
- [27] 龚志. 烯烃双烯烃配位聚合进展, 第 8 章, 北京: 科学出版社, 1998, 208.
- [28] (a) 史辰君, 张一烽, 沈之荃, 高分子学报, 2001, (3), 333; (b) Shi C J, Xue H G, Shen Z Q, Zhang Y F, Li Y F, Yang C H. Chin J Chem, 2001, 19, 976.
- [29] (a) Li Y L, Ouyang J. J Macromol Sci Chem, 1987, A24(3&4), 227; (b) Li Y L, Liu G D, Yu G Q. J Macromol Sci Chem, 1989, A26(203), 405; (c) Yu G Q, Li Y L, Qu Y H, Li X L. Macromolecules, 1993, 26(25), 6702.
- [30] 潘思黎, 仲崇祺, 谢德民, 欧阳均. 化学学报, 1982, 40(4), 301.
- [31] 金鹰泰, 李兴民, 孙玉芳, 欧阳均. 科学通报, 1982, 1, 32.

- [32] 单成基, 林永华, 金松春, 欧阳均, 樊玉国. 化学学报, 1987, 46, 949.
- [33] (a) 杨彩云, 郑玉莲, 王佛松. 合成橡胶工业, 1987, 10(6), 409; (b) 廖玉珍, 赵立群, 柳希春. 应用化学, 1988, 5(2), 34; (c) 乔三阳. 合成橡胶工业, 1993, 16(1), 11.
- [34] 沈之荃, 张一烽, 刘青, 李维实, 倪旭峰, 曾年初, 梁爱民. CN ZL 99101536 3; (b) 张一烽, 倪旭峰, 李维实, 沈之荃. 高等学校化学学报, 2003, 24(8) 1499.
- [35] (a) 沈之荃, 李维实, 张一烽. 中国科学(B辑), 2000, 30(3), 277; Science in China (Series B), 2000, 43(5), 477; (b) Ling J, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. Polymer, 2000, 41, 8703; (c) Ling J, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. Polymer International, 2003, 52, 213.
- [36] 沈之荃, 宋襄玉, 杨吉坡, 肖淑秀, 阚香兰. 中国科学, 1981, 1340; Scientia Sinica 1982, B25, 124.
- [37] 嵇显忠, 逢束芬, 李玉良, 欧阳均. 中国科学 B 辑, 1985, 2, 120.
- [38] Jin Y T, Wang P X, Pei F K, Cheng G L, Cui L Q, Song C L. Polymer, 1996, 37, 349.
- [39] (a) Zhang Q S, Li W S, Shen Z Q. Eur Polym J, 2002, 38(5), 869; (b) Zhang Q S, Ni X F, Shen Z Q. Polymer Int, 2002, 51, 208; (c) Zhang Q S, Ni X F, Shen Z Q. J Macromol Sci-Pure Appl Chem 2004, A41, 39.
- [40] (a) Zhang Q S, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. Macromol Rapid Comm, 2001, 22(18), 1493; (b) Xu X M, Ni X F, Shen Z Q. Chin J Chem, 2004, 22(7):764.
- [41] (a) 郑荣华, 张一烽, 沈之荃. 高分子学报, 1998, (1), 107; (b) 胡志国, 张一烽, 薛怀国, 沈之荃. 应用化学, 2001, 18(5), 373; (c) 胡志国, 张一烽, 郑荣华, 沈之荃. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3), 57; (d) 胡志国, 张一烽, 沈之荃. 高等学校化学学报, 2001, 22(6), 1049.
- [42] Shen Z Q. Macromol Symp, 1994, 84, 5.
- [43] (a) Shen Z Q, Wang Z, Cai Y P. Inorganica Chimica Acta, 1985, 110, 55; (b) 俞陆平, 杨慕杰, 沈之荃. 催化学报, 1985, 6, 280; (c) 张一烽, 蔡一平, 杨慕杰, 沈之荃. 高分子通讯, 1986, 2, 125; Polym Commun, 1985, 4, 367; (d) 杨慕杰, 蔡一平, 沈之荃. 中国稀土学报, 1984, 2, 8; (e) Shen Z Q, Yu L P, Yang M J. Inorganica Chimica Acta, 1985, 109, 55.
- [44] Yu L P, Shen Z Q, Yang M J. Synthetic Metals, 1985, 11, 53.
- [45] (a) 杨慕杰, 乔亦男, 项信珍, 陈忠心, 沈之荃. 高分子材料科学与工程, 1985, (1), 53; (b) Chen Z X, Liu M, Shi M X, Shen Z Q, Hummel D O. Makromol Chem, 1987, 188, 2687; (c) Chen Z X, Shen Z Q, Liu M, Shi M X, Hummel D O. Makromol Chem, 1987, 188, 2697; (d) 沈之荃, 陈忠心, 杨慕杰. 化学学报, 1986, 44, 576; (e) Chen Z X, Shen Z Q. Makromol Chem, 1987, 188, 349; (f) Chen Z X, Shen Z Q. Inorganica Chimica Acta, 1988, 122, 249; (g) 乔亦男, 张一烽, 俞陆平, 杨慕杰, 沈之荃. 中国科学 B 辑, 1986, 897; Scientia Sinica, 1987, B30, 673; (h) 俞陆平, 乔亦男, 沈之荃. 化学学报, 1985, 43, 688.
- [46] (a) 赵健, 杨慕杰, 袁永明, 沈之荃. 中国稀土学报, 1988, 6(4), 17; (b) 赵健, 杨慕杰, 刘敏, 沈之荃. 中国稀土学报, 1990, 8(1), 30; (c) 赵健, 杨慕杰, 张文德, 沈之荃. 高分子学报, 1990, (4), 447; (d) Yang M J, Zhao J, Li A B, Shen Z Q. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1989, 27, 3829; (e) Zhao J, Yang M J, Liu M, Shen Z Q. J Chinese Rare Earth Society, 1990, 8(3), 176; (f) Yang M J, Zhao J, Zhang W D, Shen Z Q. Makromol Chem, 1991, 192, 1255.
- [47] (a) 张一烽, 沈之荃. 高分子学报, 1988, 6, 469; (b) Zhang Y F, Chen X H, Shen Z Q. Inorganica Chimica Acta, 1989, 155, 263.
- [48] (a) Wu J, Shen Z Q. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28, 1995; (b) 王国平, 张一烽, 沈之荃, 叶鸿伟. 浙江大学学报, 1988, 22(1), 69.
- [49] (a) 彭建德, 张一烽, 沈之荃. 高分子学报, 1991, (2), 184; (b) 彭建德, 张一烽, 沈之荃, 李赜冰. 浙江大学学报, 1990, 24(6), 810.
- [50] Zeng X B, Zhang Y F, Shen Z Q. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35(11), 2177.
- [51] Zheng Y S, Ying L Q, Shen Z Q. Polymer, 2000, 41(4), 1641.
- [52] (a) Wu J, Shen Z Q. Polymer J, 1990, 22(4), 326; (b) 孙俊全, 胡培战, 沈之荃. 催化学报, 1989, 10(3), 302.
- [53] (a) Liu J F, Sun J Q, Shen Z Q. Chinese Polym Sci, 1994, 12(2), 153; (b) Shen Z Q, Jiang D L, Zhang Y F. Chem Res in Chin Univ, 1995, 11(3), 238.
- [54] Shen Z Q, Wu J, Wang G P. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28, 1965.
- [55] Ge L, Huang Q H, Zhang Y F, Shen Z Q. Eur Polym J, 2000, 36(12), 2699.
- [56] (a) Sun W L, Zhang Y F, Shen Z Q. Chin Chem Lett, 1994, 5(2), 157; (b) Li W S, Shen Z Q, Zhang Y F. Chin Chem Lett, 1998, 9(2), 149; (c) Li W S, Shen Z Q, Zhang F Y, Zhang Y F, Shen L F. Polymer J, 1997, 29(12), 1037; (d) Shen Z Q, Li W S, Zhang F Y, Zhang Y F. Macromol Rapid Commun, 1997, 18, 769; (e) 李维实, 张富尧, 沈之荃, 张一烽. 高分子学报, 1997, (4), 393; (f) Li W S, Shen Z Q, Zhang Y F. Eur Polym J, 2001, 37, 1185.
- [57] (a) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 高等学校化学学报, 1996, 17(10), 1638; (b) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 高等学校化学学报, 1996, 17(1), 137.
- [58] (a) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 功能高分子学报, 1996, 9(3), 324; (b) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 功能高分子学报, 1996, 9(4), 516; (c) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 高分子学报, 1996, (2), 216; (d) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 离子交换与吸附, 1997, 13(1), 23.
- [59] (a) 李维实, 沈之荃, 张一烽. 高等学校化学学报, 1998, 19(2), 322; (b) Li W S, Shen Z Q, Zhang Y F. J Macromol Sci Pure Appl Chem,

- 1998, A35(6), 955; (c) Shen Z Q, Li W S, Sun W L, Zhang Y F. Chin J Chem, 2002, 20, 299.
- [60] (a) Tan C S, Hsu T J. Macromolecules, 1997, 30, 3147; (b) Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 2001, 39(16), 2751.
- [61] (a) Zhang L F, Shen Z Q, Yu C P, Fan L. Polymer Int, 2004, 53(8), 1013; (b) Zhang L F, Shen Z Q, Yu C P, Fan L. J Mol Catal A: Chem, 2004, 214 (2), 199.
- [62] (a) Yu C P, Zhang L F, Tu K H, Shen Z Q. Polym Bull, 2004, 52(5), 329; (b) Yu C P, Zhang L F, Ni X F, Shen Z Q. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42, 6209.
- [63] (a) 沈之荃, 申有青, 孙俊全, 张富尧, 张一烽. 科学通报, 1994, 39(11), 1005; Chin Sci Bull, 1994, 39(13), 1096; (b) Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang F Y, Zhang Y F. Polymer J, 1995, 27(1), 59.
- [64] (a) Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang Y F, Huang Q H, Shen L F. J Appl Polym Sci, 1997, 69(10), 2131; (b) Shen Y Q, Zhu K J, Shen Z Q, Yao K M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34, 1799.
- [65] (a) Shen Z Q, Zhu G X, Ling J. Chin J Chem, 2002, 20, 1369; (b) Ling J, Shen Z Q. Macromol Chem Phys, 2002, 203, 735.
- [66] (a) Yu C P, Zhang L F, Shen Z Q. Eur Polym J, 2003, 39 (10), 2035; (b) Zhang L F, Yu C P, Shen Z Q. Polym Bull, 2003, 51, 47; (c) Fan L, Zhang L F, Shen Z Q. Chem Res Chin Univ, 2003, 19 (4), 516; (d) Peng F, Ling J, Shen Z Q, Zhu W W. J Mol Catal A: Chem, 2005, 230, 135.
- [67] Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang Y F, Huang Q H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35(8), 1339.
- [68] Huang Q H, Shen Z Q, Zhang Y F, Shen Y Q. Polymer J, 1998, 30(3), 168.
- [69] Ge L, Shen Z Q, Zhang Y F, Huang Q H. Chin J Polym Sci, 2000, 18(1), 77.
- [70] 凌君, 沈之荃, 陈万里. 中国科学 B 辑, 2002, 32 (4), 308; Science in China Ser B 2002, 45, 243.

Studies on Rare Earth Catalysts in Polymer Syntheses

SHEN Zhi-quan

(*Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Studies on rare earth catalysts in polymer syntheses are reviewed. The article reports the systematic studies including polymerization characteristics, polymerization parameter influences, polymerization mechanism and polymer structure and property on polymerizations of diene, acetylenes, alkylene oxides, alkylene sulfides, carbon dioxide copolymerization, lactide, caprolactone and cyclocarbonates by rare earth catalysts.

Key words: Polymer syntheses; Rare earth catalysts; Diene; Acetylene; Alkylene oxide