

稀土络合催化炔烃和开环聚合新进展

沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州, 310027)

提要 本文综述了我国首创开拓的稀土络合催化聚合在炔烃和开环聚合方面的新进展。用稀土络合催化剂可以使乙炔、苯乙炔在室温下聚合制备高顺式含量和抗氧化稳定性良好的聚炔炔膜; 可以使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和环硫丙烷聚合制备高分子量聚合物; 可以使丙交酯聚合制备可控分子量聚合物。

关键词 稀土络合催化聚合、炔烃、环氧烷烃、环硫丙烷、丙交酯

高分子合成中探索 and 开发新的催化体系是推动高分子科学向前发展的极其重要的课题。Ziegler-Natta 催化剂的发现和发 展, 开辟了高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 Z-N 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 30 多年, 已有成千种类型, 但其主要成分是周期表第 I 至第 III 族有机金属化合物和周期表第 IV 至 VII 族过渡金属化合物组合而成。我国利用丰富的稀土资源, 首先于 60 年代初突破了传统的 Z-N 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 Z-N 催化剂对丁二烯聚合有着极高的定向性。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催化剂使各种烯烃聚合的研究, 尤其对丁二烯和异戊二烯的聚合作了大量研究。已有文集^[3]和一些综述^[4-8]记述了长春应化所 10 多年来关于共轭双烯在不同稀土催化体系下均聚和共聚合的规律、各种稀土元素在催化聚合中的行为、所得合成橡胶的结构和性能、加工硫化以及防老化等研究结果。近年这方面工作还在不断深入和扩展。继中国之后, 美、苏、意、英和德等国也开展了稀土络合催化双烯烃和烯烃聚合的研究工作。最近苏联和德国已分别生产了稀土异戊橡胶和稀土顺丁橡胶,

声称它们是性能最好的橡胶。

1981 年浙江大学化学系首先应用稀土络合催化剂使乙炔在室温下聚合^[9,10]。1982~1983 年又将这类催化剂应用到苯乙炔和烷基炔烃聚合^[11-14]。1985 年以来又在国内外首先应用稀土络合催化剂使环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷等环氧烷烃开环聚合^[15,16]。最近又成功地用稀土络合催化剂使环硫丙烷开环聚合^[17], 使丙交酯聚合制备聚乳酸^[18], 使甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯类等极性单体聚合^[19]等。

综上所述, 我国首创开拓的稀土络合催化聚合近年取得了重大进展, 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, 同时也开发了许多具有性能特点的高分子新品种。本文概要综述稀土络合催化聚合新进展, 也即近 10 年来我们在稀土络合催化炔烃、环氧烷烃、环硫丙烷和丙交酯等聚合方面取得的主要结果。

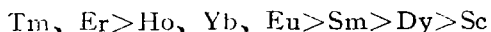


沈之荃 浙江大学教授、博士生导师、高分子科学与材料研究所所长。1952 年毕业于上海沪江大学化学系本科。1980 年前在中国科学院长春应用化学研究所从事络合催化聚合和合成橡胶研究。长期从事稀土络合催化聚合方面的研究。至今已在国内外杂志书刊上发表论文 100 余篇。

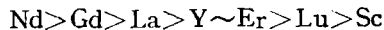
1 乙炔聚合

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,正被研究开发、应用于制作重量轻、能量密度高的塑料电池和太阳能电池等。聚乙炔有顺式和反式2种构型,都可以通过掺杂把电导率提高到金属的导电水平。顺式聚乙炔的掺杂效应比反式聚乙炔的高4至5个数量级,且富有弹性和可挠曲性,易于加工。为此近年来人们致力于合成高顺式聚乙炔薄膜。目前国际上主要用 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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年我们首创应用我国丰富的稀土化合物作催化剂于室温(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较好的聚乙炔膜,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。这几年我们详细地研究了乙炔在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^[9,10,20]、膦酸盐^[9,21,23]及三异丙醇盐^[24]等体系中的聚合规律。铈化物对双烯烃催化聚合的活性很小,但在乙炔聚合中即显示具有一定的催化活性^[25]。环烷酸稀土体系于 30°C 催化乙炔聚合的活性次序如下:



稀土膦酸盐体系的催化活性则有下列次序:

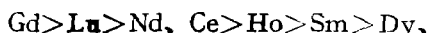


推断此活性序与离子半径和离子软硬酸的硬度有关^[22]。研究了乙炔在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - P_{204} 体系中的聚合动力学^[21,22],表明乙炔聚合速率正比于乙炔压力和催化剂浓度,活性中心可能以双分子终止失活。根据实验推断乙炔在稀土络合催化体系中是按配位阴离子机理进行聚合的。

研究测定了稀土聚乙炔的密度^[26]、顺磁性^[27]、结晶性^[25]、氧化稳定性^[28]、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^[29,30]、电子显微图象^[31]、化学掺杂效应^[32~37]以及其离子注入和正电子湮灭寿命谱^[38~40]。研究了稀土聚乙炔和钽钨聚乙炔电极的电化学和电池性能^[41~43]。

2 苯乙炔聚合

1983年首次用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,所得聚苯乙炔分子量为几千,易溶于有机溶剂,是黄色或褐色粉末。改变聚合反应条件则可生成具有顺-顺式结构、室温下不溶于有机溶剂的深红色聚苯乙炔^[11,12]。最近我们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^[44,45]。研究了催化剂配制方式、铝稀土摩尔比、聚合温度、不同稀土元素等对成膜聚合反应的影响以及成膜聚合反应动力学和机理^[46]。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:



还研究了钽铁化合物协同催化苯乙炔直接成膜聚合反应^[47]。

研究测定了稀土聚苯乙炔膜的结构和性能^[48]。稀土聚苯乙炔膜具有高顺式结构,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^[49~51],有可能应用于制作光敏材料。

3 端炔烃聚合

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,其中尤以钪和铈体系的活性为高^[12,13]。这就首次发现了铈化合物在络合催化聚合-炔烃聚合中的高活性,并将会促进对铈的催化活性的研究。

稀土催化体系制得的聚炔烃具有高顺式结构,较高的分子量,并易溶于脂肪烃和芳烃等有机溶剂。

4 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年我们发现由稀土化合物、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^[15,16]。

环氧乙烷用稀土络合催化体系开环聚合,在一定条件下能制得分子量为50万至300万、转化率达80%以上的聚环氧乙烷。研究了环氧乙烷在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 甲苯体系^[52]、 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 甲苯体系^[53]和 $\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系^[54]中开环聚合时催化剂组分的摩尔比、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钪化合物浓度各呈一级关系。稀土聚环氧乙烷是含60%~70%结晶度的聚合物。

研究发现稀土三元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0.5~0.75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份,其效果都不如水^[55]。又发现稀土乙酰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为优良,环氧丙烷聚合2小时,可以获得其他体系24小时聚合同等量的聚合物,且其粘均分子量超过

300万^[56]。分析测定表明稀土聚环氧丙烷具有较高的立体规整性^[57]。

仔细考察了环氧氯丙烷在乙酰基丙酮稀土-三烷基铝-水体系中开环聚合反应与各种因素的关系^[58]。稀土聚环氧氯丙烷的结晶度在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。

采用 ^1H NMR跟踪测定环氧烷烃均聚过程中瞬间单体浓度的方法,确定环氧丙烷和环氧氯丙烷的均聚合速度都分别与单体浓度及催化剂浓度呈一级关系^[59]。研究了环氧氯丙烷在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元稀土络合体系中开环聚合动力学,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^[60]。也用膨胀计方法研究了环氧丙烷、环氧氯丙烷开环聚合动力学^[61]。

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或嵌段共聚^[62],稀土络合催化剂具有长效性。研究了环氧乙烷和环氧丙烷共聚物与 NaSCN 组成络合物后的离子电导性^[63]。

最近还研究了用 $\text{Nd}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

体系和 $\text{Nd}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系对环氧丙烷和烯丙基缩水甘油醚的二元共聚及环氧氯丙烷与烯丙基缩水甘油醚的二元共聚反应。

为了了解稀土络合催化剂: $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 活性中心的形成过程,采用紫外可见光谱、红外光谱和磷核磁共振谱等方法进行研究^[64]。发现稀土元素钆在活性中心形成过程中没有价态变化, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 间发生了烷基交换反应。

5 环硫丙烷开环聚合

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。我们首先研究了稀土络合催化剂对环硫丙烷开环聚合的规律和动力学。结果表明稀土络合催化剂可以使环硫丙烷在较低催化剂浓度下迅速开环聚

合, 获得高收率、高分子量聚环硫丙烷, 稀土络合催化剂也是环硫丙烷开环聚合的优良催化剂^[17]。在所实验的条件下, 不同稀土元素体系的活性次序为: Yb~La>Pr>Nd>Eu>Lu>Gd>Dy>Ho>Er。不同配体体系对催化活性和聚合物分子量影响不太大, 但以乙酰基丙酮为配体的体系更佳。

测定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。

6 丙交酯聚合

聚乳酸具有无毒、生物可相容和生物可降解等特点, 广泛地用作生物降解材料如药物可控释放载体和外科缝线等。聚乳酸一般通过丙交酯的开环聚合来合成。新近我们研究发现稀土络合催化剂也是交酯聚合催化剂, 这类新催化剂能有效地控制聚乳酸的分子量, 并可制备分子量分布为1.5的窄分布聚乳酸^[18]。

7 结束语

随着稀土络合催化聚合科学研究进一步向纵深方面推进, 可以预期我国首创开拓的稀土络合催化聚合将会在分子化学、有机金属化学、催化和稀土化学等方面作出更大贡献。

8 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 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. 科学出版社, 北京, 1980
- 4 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
- 5 沈之荃. 催化学报. 1980, 1(1):15
- 6 Shen Zhiquan, Ouyang Jun, Wang Fosong, Hu Zhenya, Yu Fusheng and Oian Baogong. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1980, 18:3345
- 7 Ouyang Jun. Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Tokyo, Japan, Oct. 26-29, 1981, Reprints, p 67
- 8 Shen Zhiquan, Ouyang Jun. Handbook on the Physics and chemistry of rare earths, NorthHolland Elsevier Science Publisher, vol. 9, chapter 61, 1987
- 9 Shen Zhiquan, Yang Mujie, Shi Mingxiao, Cai Yiping. Jour. Polym. Sci. Polymer Letters Edition, 1982, 20:411; 28th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Preprints, 1982, p. 431
- 10 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
- 11 Shen Zhiquan, Faron M F. Polymer Bulletin, 1983, 10:8
- 12 Shen Zhiquan, Faron M F. Polymer Bulletin, 1983, 10:298
- 13 Shen Zhiquan, Faron M F. J. Polym. Sci. Polymer Chem. Ed, 1984, 22:1009
- 14 Shen Zhiquan, Yang Mujie, Inorganic Chimica, 1983, 94:26
- 15 沈之荃, 张一烽, 彭建德. 浙江大学学报. 1985, 19(5):1721
- 16 沈之荃, 张一烽. 国家发明专利第507号. 1988
- 17 沈之荃, 张一烽, 彭建德, 凌琬. 中国科学B辑. 1989 (10):1028; Scientia Sinica, 1990, B33:553
- 18 沈之荃, 孙俊全, 吴良江, 吴兰亭. 化学学报. 1990, 48:686
- 19 王征, 王文, 林龙平, 沈之荃. 浙江大学学报. 1991, 25(1):114
- 20 Shen Zhiquan, Yu Ping, Yang Mujie. Inorganica Chimica Acta, 1985, 109:55
- 21 俞陆平, 杨慕杰, 沈之荃. 催化学报. 1985, 6:280
- 22 Yu Luping, Shen Zhiquan, Yang Mujie. Synthetic Metals, 1985, 11:53
- 23 张一烽, 蔡一平, 杨慕杰, 沈之荃. 高分子通讯. 1986 (2):125; Polymer Communication, 1985, 4:367
- 24 杨慕杰, 蔡一平, 沈之荃. 中国稀土学报. 1984, 2:8
- 25 Shen Zhiquan, Yu Luping, Yang Mujie, Inorganica Chimica, 1985, 109:55
- 26 杨慕杰, 陈忠心, 庄丽, 孙俊全, 沈之荃. 浙江大学学报. 1986, 20(3):39
- 27 杨慕杰, 万荣星, 陈忠心, 王树沅, 沈之荃. 高分子通讯. 1986(1):52
- 28 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
- 29 Chen Zhongxin, Liu Min, Shi Mingxiao, Shen Zhiquan, Hummel D O. Makromol. Chem, 1987, 188:2687
- 30 Chen Zhongxin, Shen Zhiquan, Liu Min, Shi Mingxiao, Hummel D O. Makromol. Chem, 1987, 188:2697
- 31 杨慕杰, 张一烽, 沈之荃, 张来有, 王子卿, 蔡继炯, 芦华荣. 浙江大学学报. 1984, (4):54
- 32 杨慕杰, 蔡一平, 王征, 孙俊全, 沈之荃. 应用化学. 1983, 1:79
- 33 沈之荃, 陈忠心, 杨慕杰. 化学学报. 1986, 44:575
- 34 陈忠心, 陈昌生, 沈之荃. 浙江大学学报. 1986, 20(4):143
- 35 Chen Zhongxin, Shen Zhiquan, Makromol. Chem, 1987, 188:349; 万荣星, 陈忠心, 沈之荃. 物理化学学报. 1988, 4(2):221

- 36 Chen Zhongxin, Shen Zhiqun. *Inorganica Chimica Acta*, 1986, 122: 249
- 37 陈忠心, 沈之荃, 杨慕杰, 刘清. 高分子材料科学与工程. 1987(5): 38
- 38 林森浩, 荣廷文, 沈之荃, 杨慕杰. 高分子学报. 1987, (4): 317
- 39 Lin Senhao, Sheng Kanglong, Shen Zhiqun, Yang Mujie. *Nuclear Instruments and methods in physics research*, 1989, B39: 778
- 40 陈昌生, 熊北恒, 陈忠心, 沈之荃. 高分子材料科学与工程. 1989, (6): 68
- 41 张一烽, 乔亦男, 施杰, 沈之荃. 浙江大学学报. 1986, 20(4): 14
- 42 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, 30B: 673
- 43 俞陆平, 乔亦男, 沈之荃. 化学学报. 1985, 43: 688
- 44 杨慕杰, 赵健, 沈之荃. 中国稀土学报. 1987, 5(2): 9
- 45 赵健, 杨慕杰, 袁永明, 沈之荃. 中国稀土学报. 1988, 6(4): 17
- 46 赵健, 杨慕杰, 刘敏, 沈之荃. 中国稀土学报. 1990, 8(1): 30; *J. Chinese Rare Earth Society*, 1990, 8(3): 176
- 47 赵健, 杨慕杰, 肖战卫, 沈之荃. 高分子学报. 1990, (4): 447
- 48 杨慕杰, 赵健, 沈之荃. 中国稀土学报. 1987, 5(3): 31
- 49 Yang Mujie, Zhao Jian, Li Aibing, Shen Zhiqun. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1989, 27(11): 3829
- 50 Yang Mujie, Zhao Jian, Li Aibing, Shen Zhiqun. *Polymer Journal*, 1990, 20(10): 919
- 51 Yang Mujie, Zhao Jian Zhang Wende, Shen Zhiqun. *Makromol. Chem*, 1991, 192: 1255
- 52 张一烽, 沈之荃. 高分子学报. 1988: 469
- 53 张一烽, 段清国, 沈之荃. 精细石油化工. 1988, (4): 18
- 54 Zhang Yifeng, Chen Xianhai, Shen Zhiqun. *Inorganica Chimica Acta*, 1989, 155: 263
- 55 沈之荃, 张一烽, 王国平. 浙江大学学报. 1987, 21(6): 114
- 56 Wu Jian, Shen Zhiqun. *Polymer Journal*, 1990, 22(4): 326
- 57 王国平, 张一烽, 沈之荃, 叶鸿伟. 浙江大学学报. 1988, 22(1): 69
- 58 Wu Jian, Shen Zhiqun, J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1990, 28: 1995
- 59 吴健, 博士论文, 吴健, 何向东, 沈之荃. 待发表
- 60 孙俊全, 胡培战, 沈之荃. 催化学报. 1989, 10(3): 302
- 61 彭建德, 张一烽, 沈之荃. 高分子学报. 1991, (2): 184
- 62 Shen Zhiqun, Wu Jian, Wang Guoping, J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1990, 28, 1965
- 63 Wu Jian, Shen Zhiqun. *Polymer Journal*, 1990, 22(3): 283
- 64 彭建德, 张一烽, 沈之荃, 李渴冰. 浙江大学学报. 1990, 24(6): 810

Progress In Alkyne and Ring Opening Polymerization by Rare Earth Coordination Catalysts

Shen Zhiqun

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary This article reviews briefly the progress in acetylene, phenylacetylene etc alkynes polymerization and ring opening polymerization of alkylene oxides, propylene sulfide and lactide by rare earth coordination catalysts.

Key word Coordination polymerization, Rare earth catalysts, Acetylene, Phenylacetylene, Alkylene oxides, Propylene sulfide, Lactide

(上接第59页)

在国际上的学术影响, 都具有重要的意义。

这次会议得到了国家自然科学基金委员会

的大力支持和帮助。此外, 中国化学会也给了大力支持。

(南开大学高分子化学研究所 车荣睿)