

锌-钴双金属氰化络合物催化二硫化碳与氧化环己烯共聚研究*

张兴宏^{1**} 黄亦军² 刘 斐¹ 孙学科¹ 范志强¹ 戚国荣¹

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(²杭州师范大学钱江学院 杭州 310036)

摘 要 报道了锌-钴双金属氰化络合物(double metal cyanide complex, DMCC)催化 CS₂ 与氧化环己烯(CHO)直接共聚生成脂环族聚硫代碳酸酯的反应.傅立叶红外光谱(FTIR)及拉曼(Raman)光谱结果表明该共聚物端基为—OH 和—SH 结构;核磁共振(¹H 和¹³C-NMR)结果表明共聚物主链含碳酸酯—O(CO)O—链节和 4 种硫代碳酸酯—O(CO)S—、—S(CO)S—、—O(CS)S—和—S(CS)S—链节结构;气相色谱-质谱(GC-MS)联用结果表明产物中含有环硫环己烷及 3 种环状硫代碳酸酯.聚合物链结构和产物种类表明 CS₂/CHO 共聚反应存在氧-硫原子交换反应过程.

关键词 双金属氰化络合物, 二硫化碳, 氧化环己烯, 共聚

含硫聚合物由于具有优异的光学性能和良好的重金属离子吸附捕积能力,而在高性能光导纤维制造和含重金属离子废水处理方面有广阔的应用前景.因此含硫聚合物的合成颇受研究者关注.由于氧和硫同属第 VIA 族元素,二硫化碳(CS₂)和二氧化碳(CO₂)在分子结构上相似,同时 CS₂ 也是一种价廉易得的 C1 资源(主要源于炭和硫的反应,硫可来源于硫矿或炼油脱硫),这吸引研究者希望仿照 CO₂/环氧化物共聚制备聚碳酸酯的路线,实现 CS₂ 与环氧化物的直接共聚合成聚硫代碳酸酯^[1,2].但至今鲜有有效的催化剂催化 CS₂/环氧化物共聚.

双金属氰化络合物(double metal cyanide complex, DMCC)可高效催化环氧化物均聚^[3~10]、及环氧化物与 CO₂^[11~17]、酸酐^[18,19]等共聚反应.最近我们首次采用锌-钴双金属氰化络合物(Zn-Co^{III} DMCC)催化 CS₂/环氧丙烷(PO)直接共聚^[20](图 1 式 3),得到分子量为 1.2 × 10³ ~ 5.4 × 10³、分子量分布为 1.24 ~ 3.50 的聚硫代碳酸酯.而此前报道的它类催化剂催化 CS₂/PO 共聚的效率低,反应时间长达数天,所得产物分子量也很低(560)^[1,2].在 Zn-Co^{III} DMCC 催化 CS₂/PO 共聚过程中,我们发现了硫氧化碳(COS)的存在,表明共聚过程存在氧-硫原子交换反应现象^[20].由于这一交换反应的存在,形成了多物种的共聚体系,生成了具有复杂

链结构的聚硫代碳酸酯、及环状(硫代)碳酸酯副产物.考虑到脂环结构的氧化环己烯(CHO)与 CO₂ 共聚可得到热学和力学性能更优的聚碳酸酯,本文试图由 Zn-Co^{III} DMCC 催化 CHO 与 CS₂ 共聚合成脂环结构的聚硫代碳酸酯.

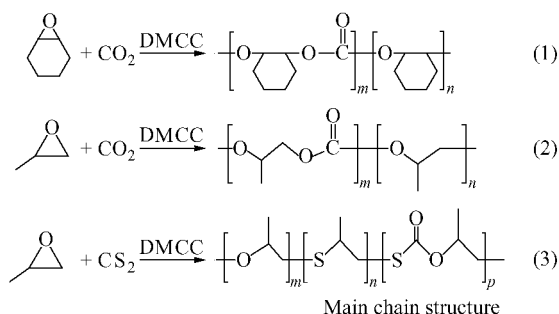


Fig. 1 Copolymerizations of CX₂ (X = O, S)/epoxides catalyzed by Zn-Co^{III} DMCC catalyst

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氨合钴(III)酸钾(Acros 公司)使用前经重结晶提纯;氧化环己烯(98%, Aldrich 公司)使用前经氢化钙干燥后直接使用;二硫化碳(分析纯),使用前经氢化钙回流干燥,蒸馏后使用;氯化锌(ZnCl₂)、二氯甲烷(CH₂Cl₂)、甲醇(CH₃OH)和叔丁醇(*t*-BuOH)均为分析纯试剂,直接使用;聚醚多元醇为聚氧化丙烯二醇(PPG400, 数均相对分子

* 2008-09-09 收稿, 2008-10-28 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20704034)和中国博士后科学基金(基金号 20060400339)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xhzhang@zju.edu.cn

质量为 400, 工业品), 60℃ 下真空干燥 24 h 后使用。

采用 PL-GPC 220 测定聚合物的分子量和分子量分布, 四氢呋喃为淋洗液, 35℃ 下测定; 采用 FTIR (Brucker Vector 22 FTIR 红外光谱仪) 测定聚合物官能团结构 (KBr 粉末压片法或溶液涂膜法); 采用 RM2000 型激光拉曼光谱仪测定聚合物巯基结构 (粉末样品, 测量范围 100 ~ 4000 cm^{-1}), 分辨率为 1 cm^{-1} ; 采用 $^1\text{H-NMR}$ (MERCURY plus NMR 300 MHz) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (Brucker 500 MHz) 表征聚合物链结构, 35℃ 下测定, 氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标; 采用 GC-MS 测定反应产物中的小分子副产物, 气相色谱 (HP6890) 条件为进样口温度 250℃, 柱温采用程序升温, 初温 60℃, 保持 3 min 后以 20 K/min 速度升至 220℃, 恒温 1 min, 再以 40 K/min 升至 280℃, 保持 7 min; 载气为高纯氦气 (99.999%), 流速 1.0 mL/min; 质谱 (HP5973) 条件为接口温度 280℃, EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 电子倍增器电压 250 V; 质量扫描范围 30 ~ 550 amu。

1.2 Zn-Co^{III} DMCC 催化剂的合成

参照本实验室方法^[11,14]合成 Zn-Co^{III} DMCC 催化剂。

1.3 CS₂/CHO 共聚反应

典型 CS₂/CHO 共聚反应过程是将 5.0 mg Zn-Co^{III} DMCC 催化剂加至高压反应釜中, 再依次加入 0.2 g PPG400, 3.8 mL CHO 和 4.5 mL CS₂ (CHO 和 CS₂ 物质的量比为 1:2)。密封反应釜, 并置于 100℃ 油浴中于自生压力下反应 6 h。反应结束后冷却至室温, 将所得混合物于通风橱中自然挥发后, 再于 60℃ 下真空干燥, 所得产物用二氯甲烷/甲醇 (体积比 1:2) 溶解沉析, 得到褐色沉淀物, 干燥后得黄褐色粉末。二氯甲烷/甲醇沉析液经静置过滤后采用 GC-MS 测试。

2 结果与讨论

2.1 Zn-Co^{III} DMCC 催化剂

DMCC 催化剂一般由金属氰酸钾 (或钠) 和水溶性金属盐 $\text{M}_u^{\text{II}} \text{X}_w$ 在水及有机配体 L 的混合溶液中反应制备而得^[21,22]。典型的 DMCC 催化剂组成为 $\text{M}_u^{\text{II}} [\text{M}(\text{CN})_n]_v \cdot x \text{M}^{\text{II}} \text{X}_w \cdot y \text{L} \cdot z \text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{II} 为二价金属, M 是过渡金属。在已报道的 DMCC 催

化剂中, 基于 $\text{Zn}_3 [\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 制备的 Zn-Co^{III} DMCC 催化剂对环氧化物均聚及环氧化物/CO₂ 共聚的催化效率最高^[3~5,8]。由于该催化剂的非均相和非化学计量比特征^[3~6], 其催化活性中心结构及其催化作用机制至今还存在争论^[3~6,10~12]。近年来, 我们根据大量实验事实, 提出了 Zn-Co^{III} DMCC 催化剂的可能活性中心结构^[13,20], 如图 2 所示。其中 Zn^{2+} 与两个 CN^- 、有机配体 (一般为叔丁醇, 水也可视为一种配体) 和一个 Cl^- 构成四面体型的四配位结构。两个 CN^- 还同时与中心金属 Co^{3+} 配位形成氰基桥键。如每个 CN^- 贡献 0.5 个负电荷给 Zn^{2+} , 那么 Cl^- 的存在使 Zn 四面体结构符合电中性原则。认为 Cl^- 可作为离去基团存在于催化剂中, 当环氧化物等单体邻近时, 可与 Zn^{2+} 配位并引发反应。

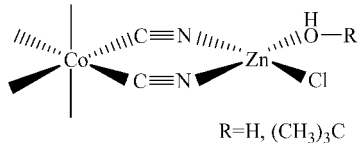


图 2 The proposed active site of the Zn-Co^{III} DMCC catalyst (*t*-BuOH used as a complexing agent)

2.2 CS₂/CHO 共聚反应

Zn-Co^{III} DMCC 催化 CS₂/CHO 共聚反应的结果列于表 1。当 CHO 和 CS₂ 等物质的量反应时, 反应产物及聚合物产率较低 (表 1, Run 4), 而当 CS₂ 用量为 CHO 的 3 倍时, 反应产物及聚合物产率显著降低 (表 1, Run 5), 表明较多 CS₂ 用量对共聚反应也不利。由表 1 可知较高反应温度 (120℃) 和较长反应时间 (12 h) 也均不利于反应收率和聚合产物的增加, 而低温 (80℃)、相对较短反应时间 (3 h) 可获得相对较多的反应产物, 其中聚合产物也相对较多。另外所考察的反应条件中, CHO 与 CS₂ 反应产物中聚合物含量均不足 50%, 副产物主要为环状硫代碳酸酯或低聚物 (见图 6 的 GC-MS 表征结果), 表明 Zn-Co^{III} DMCC 催化 CS₂/CHO 反应更倾向于生成环状的硫代碳酸酯产物。不同催化剂用量、共聚单体配比、反应时间及温度条件下, 聚合产物的 GPC 曲线均为单峰 (图略), 相应的重均分子量和分子量分布差别不大, 分别为 $1.1 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^3$ 和 1.6 ~ 1.7。这表明反应条件下可能存在聚合-环化、聚合-解聚等平衡反应, 且在热力学上更易生成小分子环状化合物及导致

低分子量的聚合产物.上述共聚结果与 CS₂/PO 共聚^[20]不同,主要是由于 CHO 和 PO 单体结构不同的缘故.

Table 1 CS₂/CHO copolymerization catalyzed by Zn-Co^{III} DMCC^a

Run	Catalyst (amount/mg)	CHO:CS ₂ (molar ratio)	Temperature (℃)	Reaction time (h)	Total products ^b (g)	Polymer content ^c (%)	<i>M</i> _w ^d × 10 ⁻³	PDI ^e
1	2.5	1:2	100	6	0.89	34.3	1.3	1.7
2	3.8	1:2	100	6	1.69	45.3	1.2	1.6
3	5.0	1:2	100	6	1.28	32.0	1.2	1.6
4	5.0	1:1	100	6	0.87	20.5	1.2	1.6
5	5.0	1:3	100	6	0.24	6.3	1.1	1.6
6	5.0	1:2	80	6	1.86	44.6	1.2	1.6
7	5.0	1:2	120	6	1.38	30.9	1.1	1.6
8	5.0	1:2	100	3	2.13	48.0	1.1	1.6
9	5.0	1:2	100	12	1.61	35.6	1.1	1.6

^a0.2 g PPG400 used as a starting material [8], 3.8 mL CHO and 4.5 mL CS₂; ^bTotal products: not containing the generated COS. CO₂ released after the reaction; ^cPolymer content: the weight ratio of polymer (precipitated from CH₂Cl₂/CH₃OH solution) and total products; ^d*M*_w and PDI were determined by gel permeation chromatography (GPC).

2.3 聚合产物结构分析

如果 CS₂/CHO 也同 CO₂/CHO 一样发生交替共聚反应,则应生成—S(CS)O—链节结构.有趣的是在 CS₂/CHO 共聚物的红外谱图(图 3a)中 1638、1706 和 1742 cm⁻¹处存在可辨别的 3 个吸收峰,可分别归属为—S(CO)S—、—S(CO)O—和—O(CO)O—链节的羰基特征吸收峰^[20],而 CO₂/CHO 共聚物—O(CO)O—链节的羰基特征吸收峰存在于 1744 cm⁻¹处^[14].CS₂/CHO 共聚物在 3435

cm⁻¹处出现了宽吸收峰,主要可归属于聚合物的末端羟基(或羧基)结构,而在 2659 cm⁻¹处出现的较弱但可辨的吸收峰则可归属于聚合物的端巯基(—SH).该聚合物的拉曼光谱(图 3b)在 2652 cm⁻¹处有巯基的特征吸收峰,进一步证实了末端巯基的存在.CS₂/CHO 共聚物的末端羟基和巯基结构使其在替代聚醚多元醇制备新型含硫聚氨酯材料方面有潜在的应用价值.

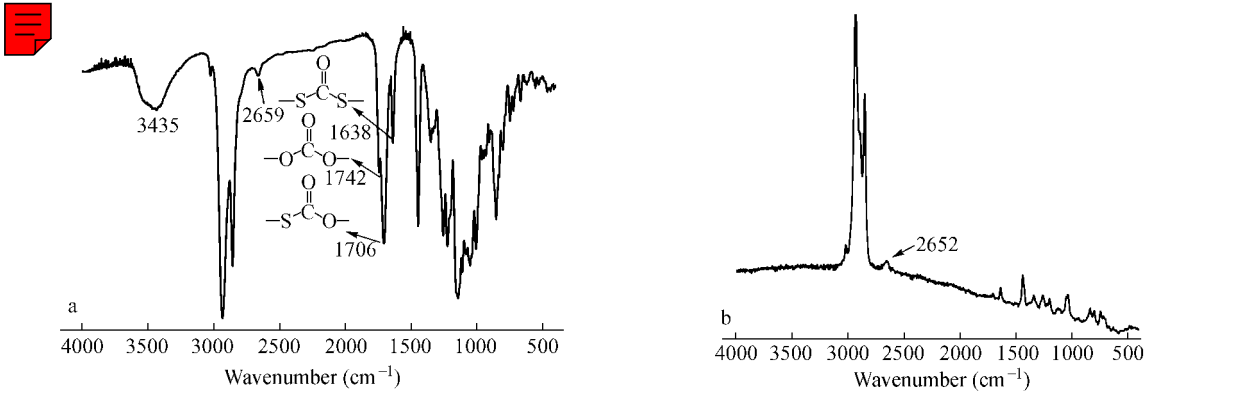


Fig. 3 The FTIR spectrum (a) and Raman spectrum (b) of CS₂/CHO copolymer

通过¹³C-NMR 谱图可确定 CS₂/CHO 共聚物骨架碳的结构和种类.由图 4(a)可见在¹³C-NMR 谱图低场处,于 δ = 154.21、169.45、187.41、212.38 和 222.62 处出现了 5 组共振吸收峰,可分别归属于聚合物主链上—O(CO)O—、—O(CO)S—、—S(CO)S—、—O(CS)S—和—S(CS)S—链节中的碳原子^[20].前 3 组碳的共振吸收峰积分面积比约

为 2.8:9.0:1.5,与红外谱图中相应峰面积比(约 2.8:8.8:1.5)基本吻合.上述链结构与 Zn-Co^{III} DMCC 催化制备的 CS₂/PO 共聚物的结构相似,表明两反应体系应有基本相同的反应历程.在¹³C-NMR 谱图高场处存在 4 组吸收峰,其中 δ = 70 ~ 80 处吸收峰主要来源于与聚碳酸酯和聚醚链节相连的次甲基碳,而 δ = 72.6 处吸收峰为与聚醚

链节连接的次甲基碳吸收峰, 可见共聚物中聚醚链节含量较少; $\delta = 40 \sim 55$ 处主要为聚硫代碳酸酯链节相连的次甲基碳共振吸收峰, 其中 $\delta = 41.5$ 处为与聚硫醚链节相连的次甲基碳吸收峰, 可见共聚物中聚硫醚链节含量也很少. 而 CS_2/PO 共聚物中的聚醚和聚硫醚链节在聚合物中的含量分别约为 30% (摩尔分数). 这主要是由于刚性环结构的 CHO 单体在 $\text{Zn-Co}^{\text{III}}$ DMCC 催化作用下均聚倾向小的缘故. 另外谱图上 $\delta = 20 \sim 35$ 处两组吸收峰主要为环己基环上亚甲基碳的吸收峰.

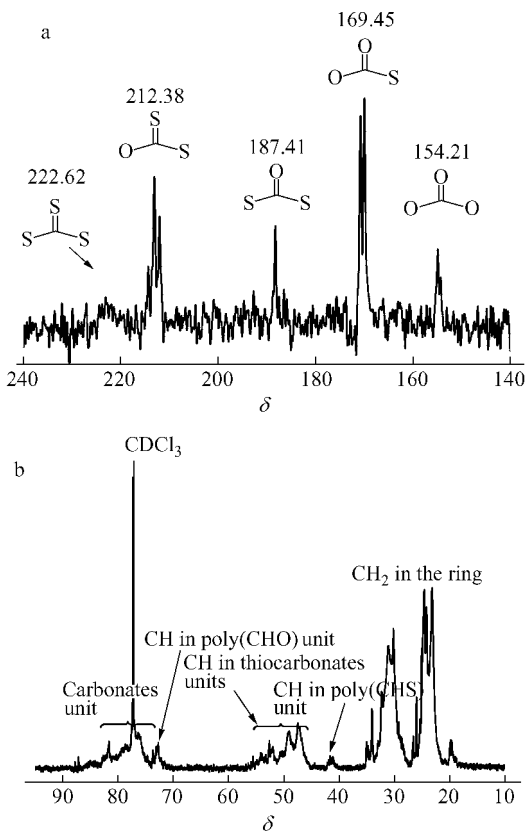


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of CS_2/CHO copolymer

由于 CS_2/CHO 共聚物链结构复杂、存在较多种类不同化学环境的质子, 相应 ^1H -NMR 谱图(图 5)的质子峰重叠严重, 难以精细区分. 谱图中 $\delta = 2.5 \sim 4.0$ 处的宽吸收峰主要来源于与硫代碳酸酯链节相连的次甲基氢的共振吸收峰, 表明聚合物的主链以硫代碳酸酯链节为主要链节结构. 此外, CS_2/CHO 共聚物的氢谱中于 $\delta = 5.5 \sim 6.0$ 处存在弱的宽峰, PO/CS_2 共聚物也有类似宽峰^[20]. 而相应的环氧化物/ CO_2 共聚物^[11~17]的 ^1H -NMR 谱图中在 $\delta = 5.5 \sim 6.0$ 处不存在该吸收峰, 推测此处共振吸收峰来源于 CS_2/CHO 共聚物的末端巯基或

羟基氢.

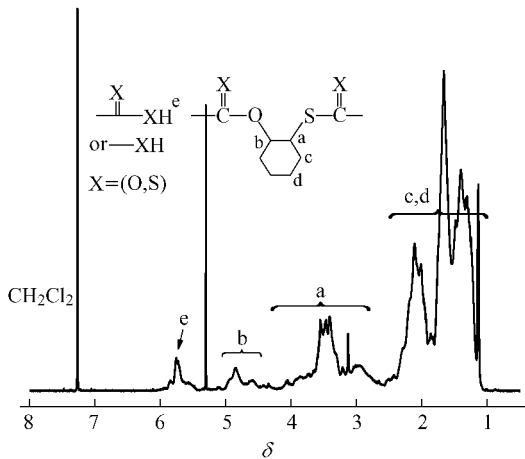


Fig. 5 ^1H -NMR spectrum of CS_2/CHO copolymer

2.4 反应产物的 GC-MS 结果及分析

由于共聚反应的起始反应物仅有 CHO 和 CS_2 , 因此聚合物主链中碳酸酯和硫代碳酸酯链节中的 $\text{C}=\text{O}$ 键的氧原子只可能来源于 CHO. 我们认为反应过程中 CHO 中的氧原子与 CS_2 的硫原子发生了交换^[20], 生成了环硫环己烷 (CHS) 和 COS, 后者既可与 CHO (或 CHS) 发生共聚反应生成单或双硫代碳酸酯链节, 也可继续与 CHO 发生交换反应生成 CHS 和 CO_2 , 而 CO_2 也可与 CHO (或 CHS) 共聚反应生成聚碳酸酯或单硫代碳酸酯链节. ^{13}C -NMR 结果证实了上述过程的存在. 在 CS_2/PO 共聚反应过程中, 通过 GC-MS 手段捕获到 COS, 但未能捕获到环硫丙烷, 主要是由于环硫丙烷环张力大、一经生成即转化的缘故^[20]. 本文采用 GC-MS 技术检测了反应产物的二氯甲烷/甲醇沉析过滤液, 发现了 CHS (见图 6, 流出峰 $t = 5.047 \text{ min}$), 获得了 CS_2 /环氧化物共聚反应存在氧-硫原子交换反应的另一直接证据. 由上述交换过程可知, 在这一反应体系中同时存在 CHO、CHS、 CS_2 、COS 和 CO_2 5 个物种, 前两者可能与后 3 个物种发生反应. 各种可能的聚合反应或(和)环化反应、相应聚合物的可能链节结构(a ~ f)及环状化合物种类(A ~ F)和实际的产物分析结果列于表 2.

由表 2, 结合上面 CS_2/CHO 共聚物链节结构可知不存在链节 f, 而相应的环状产物中也不含有化合物 F. 这主要是由于 COS 中的 S 原子在热力学上更易与催化剂的 Zn 中心配位, 而使得 $\text{C}=\text{S}$ 易被邻近基团进攻而断裂的缘故^[20, 23, 24]. 尽

管 CHO 和 PO 单体结构不同, CS₂/CHO 共聚反应结果也表明链节 **f** 和环状化合物 **F** 的产生在热力学上是不利的, 即表 2 中 Run 6 假设的反应没有

发生. 基于同样原因, 推测表 2 中 Run 4 的 CHS 和 COS 的反应也没有发生.

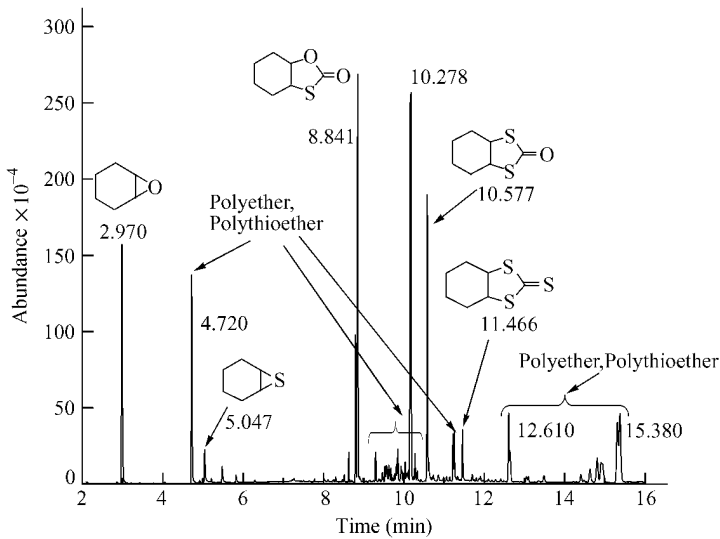


Fig. 6 GC-MS results of the by-products from CS₂/CHO copolymerization

Table 2 Thiocarbonate units in copolymer and cyclic thiocarbonates from one-pot reaction of CS₂/CHO

Run	Possible reactions	Possible (thio)carbonate structure	Found (13C-NMR, δ)	Possible cyclic thiocarbonates	Found (RT and m/z)
1	CHO + CO ₂		154.21		No
2	CHS + CO ₂ CHO + COS ¹		169.45		8.841 min 158
3	CHS + COS ¹		187.41		10.577 min 174
4	CHO + CS ₂ CHS + COS ²		212.38		No
5	CHS + CS ₂		222.62		11.466 min 190
6	CHO + COS ²		No		No

¹Supposed the sulfur atom of COS is preferential to coordinate with zinc center thermodynamically; ² Supposed the oxygen atom of COS is preferential to coordinate with zinc center thermodynamically; ³ Thiocarbonate unit **b** was mainly generated from the reaction of PO/COS for that the amount of produced CO₂ was small in the reaction system; ⁴ Thiocarbonate unit **f** were not found from ¹³C-NMR spectrum of the copolymer; ⁵ Compound **F** was not detected by GC-MS.

由于 CHO 和 CHS 为对称性环氧化物, 不象 PO 那样存在两种开环方式 (α-cleavage 或 β-cleavage), 因此应产生 5 种环状产物 (不计化合物 **F**), 即表 2 中化合物 **A** ~ **E**. 然而我们未能在 GC-

MS 中发现环状化合物 **A** 和 **D** 的存在. 一般认为 CO₂/环氧化物共聚过程中由于聚合物链末端“回咬”^[11,14]或环氧化物与 CO₂ 的偶合生成环状碳酸酯副产物. 实验表明 Zn-Co^{III} DMCC 可高效催化

CHO/CO₂ 共聚产生聚碳酸酯结构(同链节 **d**), 但其产物中却未发现环状产物 **A**^[13, 14]. 对于 Zn-Co^{III} DMCC 催化的 CHO/CS₂ 体系, 由氧-硫交换反应产生的 CO₂ 与 CHO 反应也如上述 CO₂/CHO 共聚体系一样, 即产生聚碳酸酯结构(链节 **d**), 而无环状产物 **A** 生成. 表明该共聚体系中生成环状化合物 **A** 的反应在热力学上是不利的. 基于同样理由, CS₂ 与 CHO 直接共聚反应行为(同时也有氧-硫原子交换反应存在)应与 CO₂/CHO 相似, 即可生成链节 **d** 的结构(NMR 证实存在), 但不能生成环状产物 **D**(GC-MS 未能检测). 在 CHS 和 COS 参与的反应中, 均可生成硫代碳酸酯链节(**b**、**c** 和 **e**)和相应的环状化合物(**B**、**C** 和 **E**), 可归因于反应单体结构改变的缘故.

值得注意的是单硫代碳酸亚丙酯(**B**)的 GC 信号峰相对强度峰最大. 这一结果与聚合物中—S(O)CO—链节含量最高的结果一致. 表明 CS₂/CHO 共聚过程中优先生成单硫代碳酸酯链节结构和环状单硫代碳酸酯. 另外在图 6 中流出时间为 $t = 4.720$ ($m/z = 130$), 10.278 ($m/z = 212$) 和 1.255 ($m/z = 212$) 等峰, 主要为少量聚醚、聚硫醚或聚硫代碳酸酯等的二聚体或三聚体产物的碎片峰. 这主要是因为通过沉析方法难以将这些二聚

体或三聚体与环状产物分离开来.

由上述分析可知, 通过氧-硫原子交换配位聚合机理^[20], 可以合理解释所得聚合物的链结构和环状化合物种类和结构. 然而 Zn-Co^{III} DMCC 作用下氧-硫原子发生交换的机制还不清楚. 我们知道碳酸酐酶的化合物模型 [L_3Zn-OH]⁺ X⁻ (其中 L 为中性胺配体, 如氨、咪唑等, X⁻ 为负离子)中 Zn-OH 在少量水存在下可转化 CS₂ 为 COS 乃至 CO₂^[23, 24]. 我们认为当水分子与 Zn-Co^{III} DMCC 的锌中心配位形成 Zn-OH₂ (图 2 中 R = H 时)时也可能发生同样的转化过程.

3 结论

实现了 Zn-Co^{III} DMCC 催化 CHO 和 CS₂ 共聚, 合成了脂环族聚硫代碳酸酯. 该聚合物主链含有一O(CO)O—、—O(CO)S—、—S(CO)S—、—O(CS)S—和一S(CS)S—链节, 端基为羟基和巯基, 因而在替代聚醚多元醇制备新型含硫聚氨酯材料方面有非常好的应用价值; 副产物中只含有单、双和三硫代环状碳酸酯; 发现可证明氧-硫原子交换反应的另一重要证据——环硫环己烷. 进一步改进催化剂、提高催化剂的催化效率和聚合物分子量将是 CS₂/CHO 共聚研究工作的重点.

REFERENCES

- 1 Adachi N, Kida Y, Shikata K. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1977, 15: 937 ~ 944
- 2 Aksoy S, Balkan M, Alyuruk K. Eur Polym J, 1989, 25(9): 935 ~ 938
- 3 Huang Y J, Qi G R, Wang Y H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 1142 ~ 1150
- 4 Huang Y J, Qi G R, Chen L S. Appl Catal A: General, 2003, 240: 263 ~ 271
- 5 Zhang X H, Hua Z J, Chen S, Qi G R. Appl Catal A: General, 2007, 325: 91 ~ 98
- 6 Huang Y J, Qi G R. Chinese J Polym Sci, 2002, 20(5): 453 ~ 459
- 7 Huang Yijun(黄亦军), Qi Guorong(戚国荣), Qian Jinwen(钱锦文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (2): 210 ~ 214
- 8 Huang Yijun(黄亦军), Qi Guorong(戚国荣), Feng Lingxian(封麟先). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (3): 271 ~ 276
- 9 Huang Yijun(黄亦军), Qi Guorong(戚国荣). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2002, 23(2): 113 ~ 117
- 10 Kim I, Byun S H, Ha C S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 4393 ~ 4404
- 11 Chen S, Hua Z J, Fang Z, Qi G R. Polymer, 2004, 45: 6519 ~ 6524
- 12 Dharman M M, Ahn J Y, Lee M K, Shim H L, Kim K H, Kim I, Park D W. Green Chem, 2008, 10: 678 ~ 684
- 13 Sun X K, Zhang X H, Liu F, Chen S, Du B Y, Wang Q, Fan Z Q, Qi G R. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46: 3128 ~ 3139
- 14 Chen S, Hua Z J, Qi G R. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 5284 ~ 5291
- 15 Chen Shang(陈上), Zhang Xinghong(张兴宏), Qi Guorong(戚国荣). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2006, 27(4): 355 ~ 360
- 16 Zhang X H, Chen S, Wu X M, Qi G R. Chinese Chem Lett, 2007, 18(7): 887 ~ 890
- 17 Chen S, Zhang X H, Qi G R. React Kinet Cataly Lett, 2007, 91(1): 69 ~ 75
- 18 Hua Z J, Qi G R, Chen S. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 1788 ~ 1792
- 19 Hua Zhengjiang(华正江), Chen Shang(陈上), Qi Guorong(戚国荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (4): 551 ~ 555
- 20 Zhang X H, Liu F, Sun X K, Chen S, Du B Y, Qi G R, Wan K M. Macromolecules, 2008, 41(6): 1587 ~ 1590
- 21 Herold R J. US patent, 3, 278, 459. 1966-10-11

- 22 Kuyper J, Hoon G B, J Catal, 1987, 105: 163 ~ 171
23 Schenk S, Kesselmeier J, Anders E. Chem Eur J, 2004, 10: 3091 ~ 3105
24 Schenk S, Notni J, Köhn U, Wermann K, Anders E. Dalton Trans, 2006, 4191 ~ 4206

COPOLYMERIZATION OF CARBON DISULFIDE AND CYCLOHEXENE OXIDE WITH A DOUBLE-METAL CYANIDE COMPLEX CATALYST

ZHANG Xinghong¹, HUANG Yijun², LIU Fei¹, SUN Xueke¹, FAN Zhiqiang¹, QI Guorong¹

(¹ Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Qianjiang College, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036)

Abstract A novel alicyclic polythiocarbonate with a complex structure sequence has been synthesized by a convenient one-pot polymerization of carbon disulfide (CS_2) and cyclohexene oxide (CHO) with $\text{Zn-Co}^{\text{III}}$ double-metal cyanide complex (DMCC) as the catalyst. The catalytic activity of the $\text{Zn-Co}^{\text{III}}$ DMCC could reach to 445 g polymer/g catalyst when the reaction temperature was 100°C and molar ratio of CHO/ CS_2 was 2. Further increasing or decreasing the temperature resulted in a decrease in the catalytic activity. The weight-average molecular weight (M_w) of the obtained copolymer was in the range of $1.1 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^3$ with a molecular weight distribution (MWD) of $1.57 \sim 1.71$. The copolymer has terminated $-\text{OH}$ and $-\text{SH}$ groups from the results of FTIR spectrum and Raman spectrum. Furthermore, one carbonate unit $-\text{O}(\text{O})\text{CO}-$, and four thiocarbonate units $-\text{S}(\text{O})\text{CO}-$, $-\text{S}(\text{O})\text{CS}-$, $-\text{S}(\text{S})\text{CO}-$, and $-\text{S}(\text{S})\text{CS}-$ in the copolymer were found from ^1H and ^{13}C -NMR spectra, and the monothiocarbonate unit ($-\text{S}(\text{O})\text{CO}-$) was the main unit in the copolymer, which was consistent with the results from FTIR spectrum. Cyclohexene sulfide, which was a direct evidence for $\text{O}-\text{S}$ atom-exchange reaction, was detected by GC-MS technique from the products. Only hexahydro-benzo[1,3]oxathiol-2-one, hexahydro-benzo[1,3]dithiol-2-one, and hexahydro-benzo[1,3]dithiole-2-thione(theoretically six five-membered cyclic products) were detected due to the monomer structural factors and thermodynamical factors. The copolymer chain structure and variety of cyclic products indicates that an $\text{O}-\text{S}$ atom-exchange reaction existed in the copolymerization. Further efforts and experiments are on going in order to further explore the mechanism of the atom-exchange copolymerization and with a view to synthesizing a sulfur-containing polymer with high molecular weights, controllable stereochemical structures, as well as high catalytic activity.

Keywords Double metal cyanide complex, Carbon disulfide, Cyclohexene oxide, Copolymerization