

双金属氧联醇盐催化环硫丙烷的开环聚合*

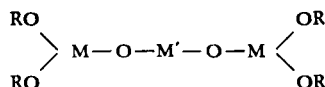
朱业湘 谢洪泉

(湖北省化学研究所, 武汉)

摘 要

研究了环硫丙烷以铝锌双金属氧联醇盐为催化剂在甲苯中的聚合动力学及分子量分布。结果表明,环硫丙烷的聚合速度对单体浓度是二级关系,对催化剂浓度是半级关系。聚合系统中催化剂存在缔合,认为环硫丙烷以双分子配位增长。测得聚合活化能为 $12.2 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ 。计算了单体及溶剂的链转移常数。通过淋洗液中加氯化锂的 GPC 工作研究了分子量及其分布随转化率的变化。

环硫丙烷可用丁基锂或萘钠作为催化剂进行阴离子聚合^[1,2],也可用四氟化硼三乙腈盐引发阳离子聚合^[3]。Teyssie^[4,5]发展了双金属氧联醇盐



作为催化剂对环氧化物、内酯及环硫化合物进行聚合。认为该聚合为配位聚合,并指出聚合速度对已内酯或环氧化物均为一级关系。本工作从聚合速度、分子量及其分布,研究了环硫丙烷的聚合动力学,并探讨可能的聚合机理。

实 验 部 分

所用试剂为分析纯或化学纯。聚合用溶剂甲苯经 4A 分子筛处理,含水量小于 50ppm。

双金属氧联醇盐催化剂由异丙醇和无水醋酸锌在十氢萘中缩合反应制得^[4],经分析铝锌摩尔比为 $2.0 \pm 0.1:1$ 。

环硫丙烷由硫氰酸钾和环氧丙烷按文献[6]方法在 20°C 以下合成。用 2% 氧化铅在 12% 氢氧化钠水溶液中的分散液摇荡数次以除去硫醇,然后减压分馏。气相色谱分析表明环硫丙烷纯度不低于 99.9%。物理性质:比重 $d_4^{20} 0.94$,沸点 74—75°C,折光指数 $n_D^{20} 1.4730$ 。

聚合动力学的试验在纯氮保护下,用玻璃膨胀计在恒温水浴中进行^[7],聚合时温升不超过 0.1°C。每一时间转化率按 $C = (\Delta V - \Delta v) / \Delta V$ 求算, ΔV 为单体完全转化成聚合物的体积收缩, Δv 为每一时间的体积收缩。算得的转化率与称量实际聚合物得到的转

* 1983 年 10 月 22 日收到。

化率比较,误差为 3%。

聚合经一定时间,用含有 1% 盐酸的乙醇终止并沉淀聚合物,再用乙醇、石油醚反复洗涤三次,于 40℃ 真空干燥。

聚合物的分子量以 η_i 表征。 η_i 系聚合物在 25℃ 的四氢呋喃中,浓度 0.001g/ml 的条件下用乌氏粘度计测得。用一点法公式 $[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}/c$ 求得特性粘度 $[\eta]$,按 $[\eta] = 2.58 \times 10^{-2} M_w^{0.66}(\text{ml})$ 公式^[8] 计算粘均分子量。聚合物的分子量分布,用国产 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪测得,柱中填料为三甲基氯硅烷醚化的硅胶,淋洗剂为四氢呋喃,操作温度 10℃。

结果与讨论

1. 聚合反应级数

(1) 聚合速度与单体浓度的关系 按二级反应将 $1/(\Delta V - \Delta v)$ 对时间作图得到直线关系(图1)。直线的斜率为聚合速度常数 k_p ,截距即为正比于起始单体浓度的全部体积收缩的倒数 $1/\Delta V$ 。聚合后期(转化率大于 60%)二级反应关系有偏离,可能是体系粘度太大或后期增加了副反应。多次重复试验所得的二级反应速度常数误差在 $\pm 5\%$ 以内。不同起始单体浓度下求得的二级反应速度常数与起始单体浓度作图为一平行于横坐标的直线,即速度常数不变(图2),这也证明该聚合反应对单体浓度为二级关系。

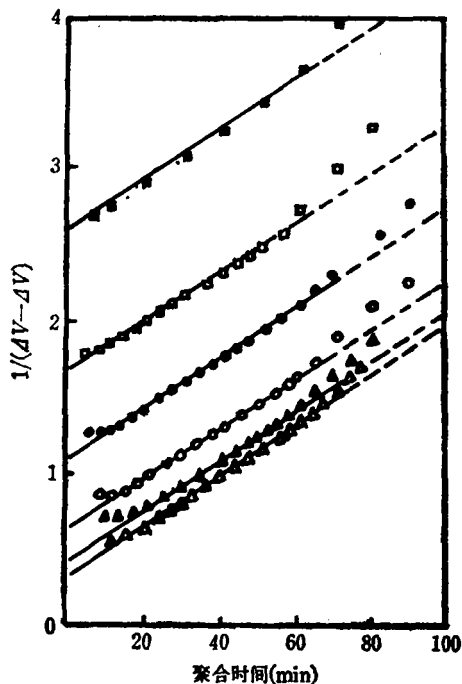


图1 环硫丙烷聚合的二级反应作图
 $[C] = 5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 50°C , $[M]_0(\text{mol/l})$:
 —■—0.25; —□—0.50; —●—0.75,
 —○—1.00; —▲—1.25; —△—1.50.

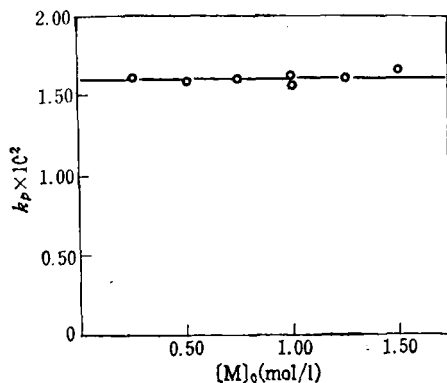


图2 聚合速度常数与起始单体浓度的关系

(2) 聚合速度与催化剂浓度的关系 催化剂浓度对聚合速度的影响见图 3。将聚合速度常数的对数与催化剂浓度的对数作图得到斜率为 0.5 的直线，可见聚合速度与催化剂浓度的关系为半级。总结以上结果，环硫丙烷用铝锌双金属氧联醇盐催化聚合的速度公式为 $R_p = -d[M]/dt = k_p[M]^2[C]^{0.5}$ 。Teysie 等^[4]曾报道用此催化剂进行环氧类单体聚合的总动力学公式为一个简单的关系 $R_p = k_p[M][C]$ ，可见环硫丙烷的聚合机理与之不同。聚合速度与催化剂浓度的半级关系说明甲苯体系中催化剂在聚合条件下是缔合方式存在的，我们用冰点下降法测得此催化剂在苯中的缔合度为 5。推测二聚的催化剂分子生成一个活性中心或四聚的催化剂分子生成二个活性中心。

(3) 聚合机理的推测 聚合速度与单体浓度的二级关系说明环硫丙烷的聚合经历了二次有效碰撞。鉴于 THF 未能用此催化剂引发聚合，因此排除了阳离子聚合的机理。Sander^[9]曾指出三元环的杂环化合物中，杂原子的电子密度顺序为 $N > O > S$ ，即相应的环硫化合物比环氧化合物与配位催化剂络合能力要弱些。因此我们设想环硫丙烷用铝锌双金属氧联醇盐催化聚合机理，是单体与催化剂形成一过渡状态，第二单体的亲核配位进攻使聚合链增长二个链节（图 4）。

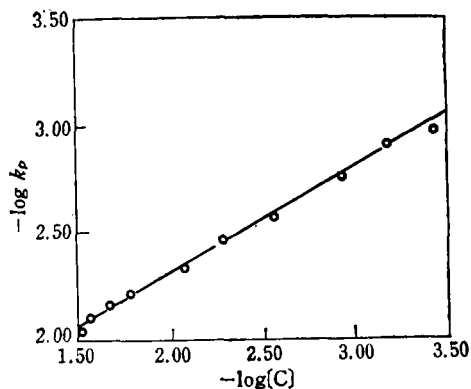


图 3 聚合速度常数与催化剂浓度关系
 $[M]_0 = 1.00(\text{mol/l})$; 50°C

2. 聚合速度与温度的关系及聚合活化能的测定

将不同温度下测得的聚合速度常数用 Arrhenius 公式作图 5，求得活化能为 $12.2 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ 。这比用同一催化剂使环氧丙烷在石油醚中聚合的活化能 (10.5 kcal/mol)^[10]

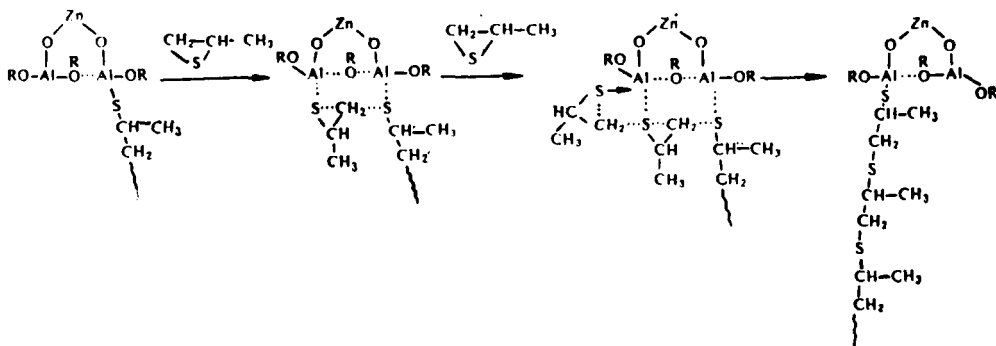


图 4 环硫丙烷聚合的双分子增长机理

和己内酯开环聚合活化能 (11.1 kcal/mol)^[4] 稍高，将求得的活化能及截距数值代入 Arrhenius 式 $\ln R = -E/RT + C$ ，求得常数 C 为 14.85 ± 0.02 ，这样包括温度因素在内，聚合速度可具体表示为 $R_p = d[M]/dt = 2.81 \times 10^5 e^{-12200/1.987T} [M]^2 [C]^{0.5} (\text{mol/l} \cdot \text{min})$ 。

3. 分子量

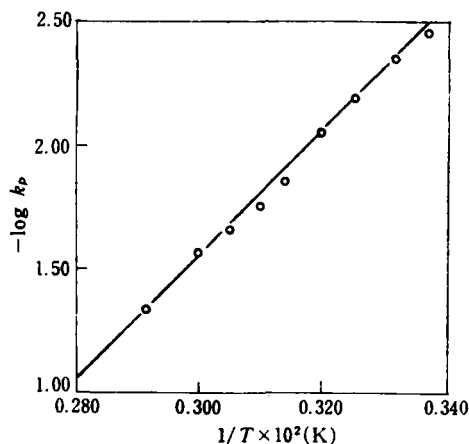


图5 速度常数与温度的关系

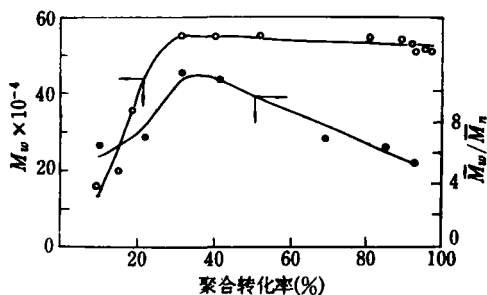
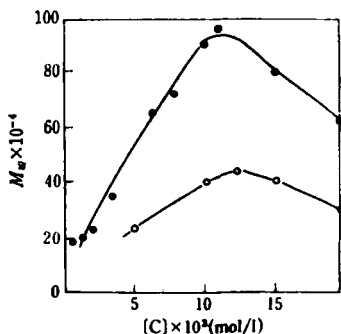
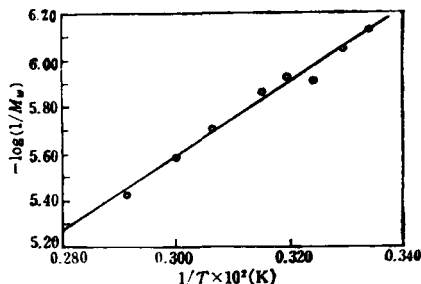
图6 聚环硫丙烷分子量和分子量分布与转化率的关系
[M]₀ = 1.00mol/l; —●— 50°C; —○— 70°C.图7 聚环硫丙烷分子量与催化剂浓度的关系
[M]₀ = 1.00mol/l; —●— 50°C; —○— 70°C.

图8 聚环硫丙烷分子量与聚合温度的关系

环硫丙烷聚合时分子量与转化率的关系见图6, 随转化率增加, 分子量开始逐步上升, 然后缓慢下降。

催化剂用量对聚合物分子量的影响如图7所示, 不论在50或70°C聚合, 催化剂浓度在11—12 × 10⁻³mol/l 时生成聚合物分子量最高。此时催化剂与单体的摩尔比为1.1—1.2:100, 说明催化剂效率不是很高。Teyssie^[4]也认为此催化剂在环氧丙烷聚合中, 实际有用的活性中心仅占催化剂总量的4%以下。这是因为在紧密缔合的催化剂束中, 仅表面上空间因素(方向、几何形状等)刚好有利于单体分子配位络合的点才能生成活性中心。

随着聚合温度增高, 聚合物分子量下降, 将分子量倒数的对数与绝对温度的倒数作图为一一直线(图8)。按 Arrhenius 式可自直线的斜率求得活化能为 0.7kcal/mol。分子量的倒数正比于链终止及转移速度/链增长速度, 所以求得的活化能相当于链转移及终止活化能与链增长活化能之差。这样链终止活化能约为 12.9kcal/mol。

将聚合度的倒数与起始单体浓度的倒数作图得一直线(图 9), 表达式为 $1/DP = 8 \times 10^{-7} + 5.9 \times 10^{-7}/[M]_0$, 考虑到聚合度的倒数为链终止及转移速度与链增长速度之比^[11], 即

$$1/DP = (k_{tm}[M]^2[C]^{0.5} + \sum k_{ti}[I]^a[C]^{0.5}[M])/k_p[M]^2[C]^{0.5}$$

则前式截距 8×10^{-7} 相当于 k_{tm}/k_p 即单体链转移系数, 斜率 5.9×10^{-7} 则为包括溶剂的其它链转移剂转移系数。将聚合度的倒数与溶剂浓度和起始单体浓度之比 $[S]/[M]_0$ 作图也得一直线(图 9), 斜率为溶剂的链转移系数 6.4×10^{-8} , 约为前面求得单体以外链转移剂转移系数的十分之一。

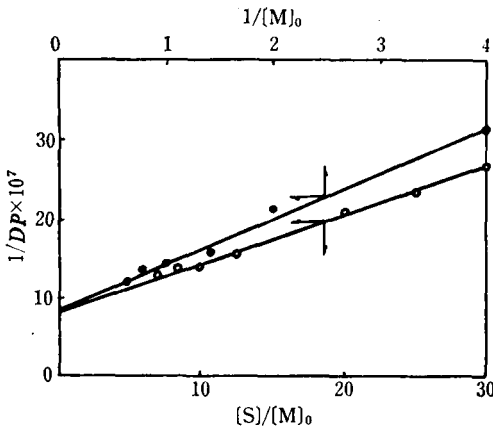


图 9 单体或溶剂浓度对聚合度的影响

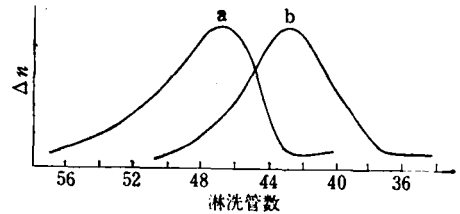


图 10 聚环硫丙烷的 GPC 图
(a) 未加 LiCl; (b) 加 LiCl.

4. 聚合物的分子量分布

以 THF 为淋洗剂测得聚环硫丙烷分子量分布的淋洗曲线如图 10(a), 由此算得的重均分子量与粘度法求得的分子量相差甚大。Nash^[8] 曾报道用阴离子聚合得到的窄分布聚环硫丙烷用常规 GPC 测分子量分布时所得结果十分混乱。峰宽且拖尾很长, 分子量明显地比光散射和蒸气渗透压测得的低得多, 这与我们看到的现象一样。推测这种现象是由硅胶填料与聚合物之间极性吸附造成淋洗滞后所引起, 因此我们试图添加强极性无机盐如氯化锂来消除这种吸附。用含 LiCl 200ppm 的 THF 为淋洗剂, 得到淋洗曲线如图 10(b)。与未加 LiCl 的比较, 曲线前移, 拖尾减弱, 峰形趋于对称。由曲线计算的重均分子量与粘度计稀释法测得的分子量相对误差在 12% 以内。用此法测得的环硫丙烷聚合中分子量分布随转化率的变化见图 6。在聚合初期分子量分布较快变宽, 转化率 30% 时 d 最大, 随后分子量分布逐步变窄。这说明聚合初期引发速度比增长速度慢, 并且由于链转移的存在使聚合物分子量分布加宽。当单体消耗到一定量后, 聚合物与单体竞聚相与活性中心反应, 引起高聚物降解^[12]。这种降解现象在环氧丙烷用同一催化剂进行的均聚和与烯丙基缩水甘油醚的共聚中也观察到^[10]。高分子量聚合物链比低分子量的链断裂机率要大, 这将造成平均分子量的降低并使分子量分布变窄。

如果向聚合瓶内补加单体仍可继续定量聚合, 聚合完毕后, 分子量稍有下降或基本不

变。这说明环硫丙烷用双金属氧联醇盐催化聚合具有所谓“长生”的性质,也即具有链转移过程的活性高分子。对此现象的机理还需进一步研究。

致谢 本工作中凝胶渗透色谱分析得到李绵贵同志帮助,谨致感谢。

参 考 文 献

- [1] Boileau, S., Champetier, G. and Sigwalt, P., *J. Polym. Sci.*, **1967**, C16, 3021.
- [2] Sigwalt, P. and Boileau, S., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1978**, 62, 51.
- [3] Octeghan, D. V. and Goethals, E. J., *Makromol. Chem.*, **1974**, 175, 1513.
- [4] Teyssie, P., Ouhadi, T. and Boileau, J. P., *Phys. Chem., Ser. II, Macromol. Sci., ed. by Bawn, C. E. H.*, **1975**, 8, 191.
- [5] Teyssie, P., *ACS Polym. Preprints*, **1977**, 18, 65.
- [6] Snyder, H. R., Stewart, J. M. and Ziegler, J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 2627.
- [7] 谢洪泉、单新忠, *高分子通讯*, **1965**, (1), 18.
- [8] Nash, D. W. and Pepper, D. C., *Polymer*, **1975**, 16, 105.
- [9] Sander, M., *Chem. Rev.*, **1966**, 66(3), 297.
- [10] 谢洪泉、李红, *合成橡胶工业*, **1981**, 4(1), 97.
- [11] 谢洪泉、单新忠、曾树藩, *高分子通讯*, **1965**, 7(3), 201.
- [12] Yamashita, Y., *Adv. Polym. Sci.*, **1978**, 25, 3.

RING-OPENING POLYMERIZATION OF PROPYLENE SULFIDE CATALYZED BY BIMETALLIC ALKOXIDE

ZHU Yiexiang and XIE Hongquan

(*Research Institute of Chemistry of Hubei Province, Wuhan*)

ABSTRACT

It was shown that the polymerization rate of propylene sulfide is second order with respect to monomer concentration and half order with respect to catalyst concentration. A mechanism of bimolecular coordinated propagation of propylene sulfide and association of the catalyst in the polymerization system was proposed. The activation energy of polymerization was measured as 12.2 ± 0.5 kcal/mole. Chain transfer constant to monomer and solvent were calculated. The change of molecular weight and molecular weight distribution with conversion was followed by GPC which was improved by adding LiCl to eluant.