

稀土膦酸酯盐-烷基铝体系催化 正辛基异氰酸酯配位聚合

杨雄发, 倪旭峰, 沈之荃

(浙江大学高分子科学研究所, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要 报道了由稀土膦酸酯盐-烷基铝组成的催化体系在温和条件下催化正辛基异氰酸酯(*n*-OctNCO)的配位聚合特征. 研究发现, 以 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 组成的稀土催化体系是正辛基异氰酸酯聚合的良好催化剂. 系统考察了正辛基异氰酸酯在该催化体系下的本体、溶液聚合的聚合规律和溶液聚合反应动力学. 用 $^1\text{H NMR}$, FTIR, DSC, TGA 和 GPC 等分析测试手段对所得到的聚合物进行了表征.

关键词 稀土膦酸酯盐; 正辛基异氰酸酯; 配位聚合

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)08-1561-05

聚异氰酸酯是一类螺旋大分子, 其主链上氮碳键的部分双键性质使聚异氰酸酯具有刚性主链, 在固态和没有氢键影响的溶液中呈螺旋构象. 聚异氰酸酯的特殊结构使得其在光学开关、手性识别、液晶及可降解材料等诸多领域具有潜在应用价值, 引起了人们极大的兴趣^[1~5]. 异氰酸酯的聚合通常是以 NaCN、萘钠、金属氨基和烷氧基化合物为引发剂的阴离子聚合, 需要在极低温度(−78 ~ −98 °C)下进行^[6~9]. Inoue 等^[10,11]报道了异丙氧基稀土引发烷基异氰酸酯的阴离子聚合, 如异丙氧基镧能够在−78 °C低温催化烷基异氰酸酯聚合得到高分子量的聚异氰酸酯; 异丙氧基钪可以在室温引发己基异氰酸酯聚合, 但聚合物产率不高. Novak 等^[12~15]发现, 有机钪(VI)催化剂可在室温配位聚合异氰酸酯, 某些体系具有活性聚合特点, 聚合 24 h 产率达到 74% ~ 95%. 最近, Mourmouris 等^[16]报道了以带功能化基团或者大分子链的茂钛催化剂合成己基异氰酸酯均聚物和共聚物. 芳氧基稀土化合物能在−40 °C单组分引发异氰酸酯聚合, 且有一定的可控性^[17], 而方便、易得的 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系可以在温和条件下使己基异氰酸酯配位聚合, 在较短时间内得到高产率、高分子量的聚合物^[18]. 本文探讨了用稀土膦酸酯盐/烷基铝体系催化正辛基异氰酸酯聚合的规律、聚合动力学和配位聚合机理.

1 实验部分

1.1 试剂

正己基异氰酸酯(*n*-HexNCO, 纯度 99%)、正辛基异氰酸酯(*n*-OctNCO, 纯度 99%)和正丁基异氰酸酯(*n*-BuNCO, 纯度 98%)采用固体光气和伯胺于 0 ~ 5 °C 按照一步法合成^[19], 产物纯度用 $^1\text{H NMR}$ 测定. 甲苯(A. R. 级, 杭州试剂有限公司)和四氢呋喃(A. R. 级, 杭州双林试剂厂)经金属钠/二苯甲酮回流至出现蓝色, 即蒸即用; 正己烷(A. R. 级, 上海化学试剂有限公司)经金属钾/二苯甲酮回流至蓝色产生, 即蒸即用; 三乙基铝(AlEt_3)、三异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-Bu})_3]$ 和一氢二异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}]$ 为 AKZO Nobel 产品, 纯度 > 99%. 稀土膦酸酯盐参照文献^[20]方法合成.

1.2 聚合

聚合反应在氩气保护下进行. 在经反复加热-抽真空-充氩气的 20 mL 安瓿瓶中加入适量的稀土膦

收稿日期: 2006-01-24.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 20434020)、国家自然科学基金(批准号: 20304011)及国家“九七三”计划项目(批准号: 2005CB623800)资助.

联系人简介: 沈之荃(1931 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事高分子化学研究.

E-mail: zhiquan_shen@163.com

酸酯盐和烷基铝, 于 50 °C 陈化 5 h 后加入单体和溶剂, 在设定条件下聚合. 聚合反应用体积分数为 5% 的 HCl 乙醇溶液终止. 聚合物经乙醇洗多次, 去除二聚体和三聚体, 真空干燥至恒重, 计算产率.

1.3 聚合物表征

聚合物特性粘数 $[\eta]$ 采用一点法用乌氏粘度计 $[(25 \pm 0.1) \text{ } ^\circ\text{C}$, 四氢呋喃] 测定. 按照 $[\eta] = (1/c)\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}$ 计算聚合物的特性粘数, 其中 η_{sp} 为增比粘度, η_r 为相对粘度. 聚合物的数均分子量 (\overline{M}_n) 及分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 由 Waters-1525 凝胶渗透色谱仪测定, THF 为流动相, 以单分散聚苯乙烯为标样, 流量为 1.0 mL/min. 红外吸收光谱由 Bruker Vector 22 FTIR 红外光谱仪测定, 用 KBr 盐片涂膜法制备样品. 聚合物 ^1H NMR 谱由 Bruker Avance DMX500 (500 MHz) 超导核磁共振谱仪于 25 °C 测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 聚合物的差热分析 (DSC) 在 Perkin Elmer Pyris 1 DSC 仪 ($-60 \sim 220 \text{ } ^\circ\text{C}$) 上测定. 热失重分析 (TGA) 在 Perkin Elmer Pyris 6 TGA 仪上测定.

2 结果与讨论

2.1 本体聚合

表 1 给出不同稀土元素和助催化剂对正辛基异氰酸酯 (*n*-OctNCO) 本体聚合的影响. 可以看到, 单独的 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 或者 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 都不能催化 *n*-OctNCO 聚合, 只有稀土化合物和烷基铝陈化反应一定时间后才能有效地催化聚合正辛基异氰酸酯. 用三异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-Bu})_3]$ 为助催化剂时, 稀土元素对催化剂的活性影响较大, 轻稀土盐比重稀土盐的催化活性高, 不同稀土元素催化剂对 *n*-OctNCO 聚合的活性顺序为 $\text{Nd} > \text{La} > \text{Gd} > \text{Tm} > \text{Y}$. 对于具有相同价电子结构 $[\text{nd}^1(n+1)s^2]$ 的稀土元素, 催化活性随稀土元素的离子 (Ln^{3+}) 半径的增加而变大, 活性顺序为 $\text{La} > \text{Gd} > \text{Y}$, 表明异氰酸酯单体易与离子半径较大的稀土离子配位进而聚合. 稀土元素的价电子结构同样影响催化剂的活性, 具有 *f* 轨道电子的稀土元素对正辛基异氰酸酯的聚合更具催化活性 ($\text{Nd} > \text{La}$, $\text{Tm} > \text{Y}$). $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 为主催化剂时, 得到的聚合物具有较高的特性粘数, 尤其以 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系为最高, 远远高于其它催化体系. 不同烷基铝为助催化剂的催化聚合 *n*-OctNCO 的活性顺序为 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{AlEt}_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$, 所得聚合物特性粘数则是 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H} > \text{AlEt}_3$. 总之, 由 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 组成的催化体系催化正辛基异氰酸酯聚合, 得到聚合物的收率和特性粘数均最高, 是催化正辛基异氰酸酯聚合的优良催化体系.

Table 1 Bulk polymerization of *n*-octyl isocyanate with various catalyst systems^a

Catalyst system	Valence electron configuration of Ln	Radius of Ln^{3+}/nm	Yield (%)	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{La}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	$5d^16s^2$	0.103 2	78.0	1.65
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	$4f^46s^2$	0.098 3	88.3	15.4
$\text{Gd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	$4f^75d^16s^2$	0.093 8	64.0	1.71
$\text{Y}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	$4d^15s^2$	0.090 0	39.8	1.52
$\text{Tm}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	$4f^{13}6s^2$	0.088 0	50.5	0.80
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{AlEt}_3$			67.8	1.23
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$			39.0	6.27
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3^b$			0	
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3^c$			0	

a. Conditions: $c(n\text{-OctNCO}) = 4.96 \text{ mol/L}$, $n(n\text{-OctNCO}):n(\text{Ln}) = 100$, $n(\text{Al}):n(\text{Ln}) = 10$, polymerized at $-10 \text{ } ^\circ\text{C}$ for 10 h; b. no cocatalyst AlR_3 ; c. no rare earth catalyst LnL_3 .

考察了 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系中三异丁基铝和主催化剂 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 的用量对正辛基异氰酸酯本体聚合的影响, 结果示于图 1. 稀土催化的配位聚合中, 催化剂的活性中心由主催化剂和助催化剂反应后生成, 助催化剂与主催化剂通常有一个最佳配比. 从图 1(A) 可知, *n*-OctNCO 聚合时, 以 $n(\text{Al}):n(\text{Nd})$ 为 10 最好, 得到的聚合物的产率为 88.3%, 特性粘数为 15.4. 图 1(B) 表明, 聚合物的特性粘数在 $[\text{Nd}] = 4.96 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时最高. $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化异氰酸酯聚合机理为配位聚合, 大配体的空间位阻能在一定程度上抑制回咬反应, 减少二聚体和三聚体生成, 因此可以提高聚合温度. 从表 2 可看到, 在 $-50 \sim -10 \text{ } ^\circ\text{C}$ 之间, 正辛基异氰酸酯在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化下进行本体聚合, 所得聚合物的产率、特性粘数和数均分子量随着聚合温度的升高而增高, 在 $-10 \sim 40 \text{ } ^\circ\text{C}$ 之间则相反. 温

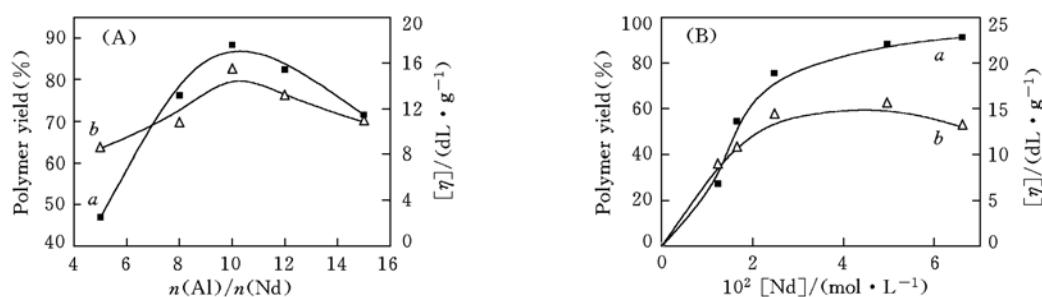


Fig. 1 Relationship between $n(\text{Al})/n(\text{Nd})$ and polymer yield (A) and effect of catalyst concentration (B) on the polymer yield (a) and $[\eta]$ (b) in bulk polymerization of $n\text{-OctNCO}$ by $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

The other conditions are the same as in Table 1.

度升高到 60 °C 后, 则得不到聚合物. 在 -10 °C 下聚合时, 各烷基异氰酸酯的聚合活性顺序为: 正辛基异氰酸酯 > 正己基异氰酸酯 > 正丁基异氰酸酯, 但所得到聚合物的分子量大小顺序则相反.

Table 2 Bulk polymerization of alkyl isocyanates by $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ at various temperatures^a

Entry	Isocyanate	$t/^\circ\text{C}$	Yield (%)	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$10^{-4} \bar{M}_n^b$	MWD ^b
1	$n\text{-BuNCO}$	-10	57.1		82.1	2.50
2	$n\text{-HexNCO}^c$	-10	82.7		39.6	2.44
3	$n\text{-OctNCO}$	-50	79.5	13.9	33.9	2.89
4	$n\text{-OctNCO}$	-30	80.5	15.4	37.4	4.08
5	$n\text{-OctNCO}$	-10	88.3	15.4	38.9	3.53
6	$n\text{-OctNCO}$	20	74.2	13.2	33.6	3.65
7	$n\text{-OctNCO}$	40	22.3	10.7	28.7	3.10
8	$n\text{-OctNCO}$	60	0		—	—

a. Conditions: $[n\text{-BuNCO}] = 7.26 \text{ mol/L}$, $[n\text{-HexNCO}] = 5.86 \text{ mol/L}$ and $[n\text{-OctNCO}] = 4.96 \text{ mol/L}$, the other conditions are the same as those in Table 1; b. determined by GPC against standard polystyrene; c. data from ref. [18].

2.2 溶液聚合

由于溶液聚合较本体聚合易于控制, 将正辛基异氰酸酯在不同溶剂中聚合, 考察了溶剂极性对聚合的影响. 结果(表 3)表明, 在非极性溶剂如正己烷、四氯化碳和甲苯中聚合, 得到聚合物收率高于 80%, 特性粘数大于 15 dL/g, 均高于极性溶剂四氢呋喃和氯仿中的聚合物. 在极性更大的溶剂 DMF 中, 正辛基异氰酸酯不能聚合, 符合配位聚合的规律. 考察了正辛基异氰酸酯在甲苯溶液聚合中单体浓度和聚合时间的影响(图 2). 由图 2(A)可见, 在甲苯中聚合的最佳单体浓度为 2.48 mol/L. 图 2(B)表明, 聚合 30 min 时, 聚合物产率和特性粘数(49.2% 和 9.1 dL/g)较高, 然后两者缓慢增长.

Table 3 Polymerization of $n\text{-octyl isocyanate}$ by $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ in various solvents^{*}

Solvent	ϵ	μ/D	Yield (%)	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Solvent	ϵ	μ/D	Yield (%)	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
CCl_4	2.24	0	79.7	15.4	CHCl_3	4.81	1.15	23.1	10.2
$n\text{-Hexane}$	2.28	0	88.0	15.5	THF	7.60	1.73	56.5	12.3
Toluene	2.38	0.43	91.8	15.3	DMF	36.70	3.86	0	—

* Conditions: $[n\text{-OctNCO}] = 2.48 \text{ mol/L}$, the other conditions are the same as those in Table 1.

2.3 聚合物的表征

对照正辛基异氰酸酯单体和对应的聚合物红外吸收光谱, 发现在聚合之后, 单体中 2300 cm^{-1} 附近的 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的特征峰消失, 而在 1700 cm^{-1} 处有酰胺特征吸收峰. 由此推断, 聚合是通过 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的 $\text{N}=\text{C}$ 双键断开而不是 $\text{C}=\text{O}$ 双键断开进行的. 聚合物的 $^1\text{H NMR}$ 分析进一步证实了上述推测, 即聚合物的 $^1\text{H NMR}$ 谱中仅有与 N 相连的亚甲基 ($\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-$) 的质子信号 ($\delta 3.68$). 聚正辛基异氰酸酯的 $^1\text{H NMR}$ 谱中各质子的化学位移 δ 归属为 0.87 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.29 [$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 1.59 [$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 3.68 ($-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$).

DSC 分析表明, 聚烷基异氰酸酯没有明显的熔点, 一般聚合物在达到熔融温度后就开始分解. 聚合物的热分析结果见表 4, 烷基异氰酸酯聚合物的热稳定性随单体中烷基长度的增加而提高.

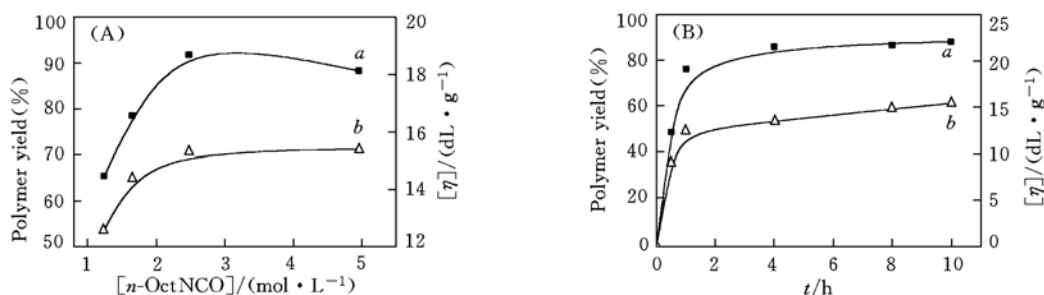


Fig. 2 Effects of monomer concentrations(A) and polymerization time(B) on polymer yield(a) and $[\eta]$ (b) of solution polymerization of *n*-OctNCO in toluene

The other conditions are the same as in Table 3.

Table 4 TGA analysis of polyalkyl isocyanates*

Polyalkyl isocyanate	Temperature corresponding to mass loss/°C			Polyalkyl isocyanate	Temperature corresponding to mass loss/°C		
	2%	5%	10%		2%	5%	10%
Poly(<i>n</i> -BuNCO)	179.0	194.0	203.6	Poly(<i>n</i> -OctNCO)	211.3	224.3	256.9
Poly(<i>n</i> -HexNCO)	207.6	213.9	218.4				

* Heating rate: 10 °C/min. The samples of poly(*n*-BuNCO), poly(*n*-HexNCO), and poly(*n*-OctNCO) are entries 1, 2 and 5 in Table 2.

2.4 聚合动力学及机理

研究了聚合初期低转化率 (<30%) 时, 稀土催化体系 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化辛基异氰酸酯在甲苯中溶液聚合的动力学. 设单体初始浓度为 $[\text{M}]_0$, 催化剂浓度为 $[\text{Nd}]$, 以 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 对聚合时间作图, 得到一条直线[图 3(A)], 表明聚合反应与单体浓度为一级关系.

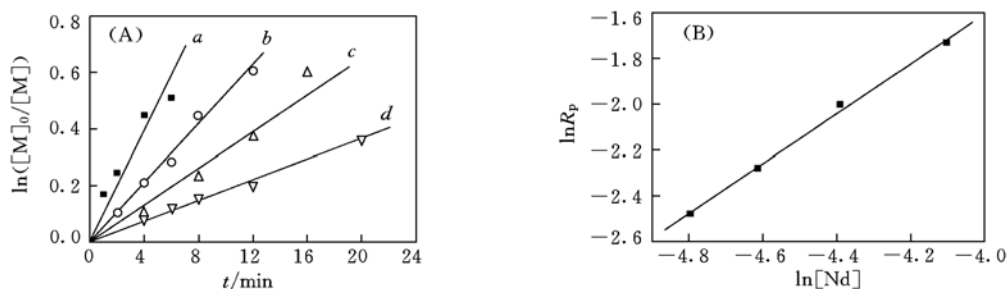


Fig. 3 Kinetics plots of *n*-OctNCO polymerization at various catalyst concentrations(A) and the plot of $\ln(R_p)$ vs. $\ln[\text{Nd}]$ (B)

Conditions: $[\text{n-OctNCO}] = 2.48 \text{ mol/L}$, $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{Al})/n(\text{Nd}) = 10$, toluene as solvent. a. $[\text{Nd}] = 16.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;

b. $[\text{Nd}] = 12.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; c. $[\text{Nd}] = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; d. $[\text{Nd}] = 8.27 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

图 3(B) 为不同催化剂浓度 $[\text{Nd}]$ 下 $\ln R_p$ 与 $\ln[\text{Nd}]$ 的关系, 直线斜率为 1.06, 因此聚合反应对催化剂浓度是一级反应. 计算得到在 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{n-OctNCO}] = 2.48 \text{ mol/L}$ 时聚合反应的表现速率常数 k_p 为 $4.39 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$, 因此, 在本实验条件下正辛基异氰酸酯聚合反应速率方程为 $R_p = -d[\text{M}]/dt = k_p [\text{n-OctNCO}] \cdot [\text{Nd}]$. 不同温度的聚合反应速率见图 4. 通过图 4(B) 的直线斜率求得聚合反应

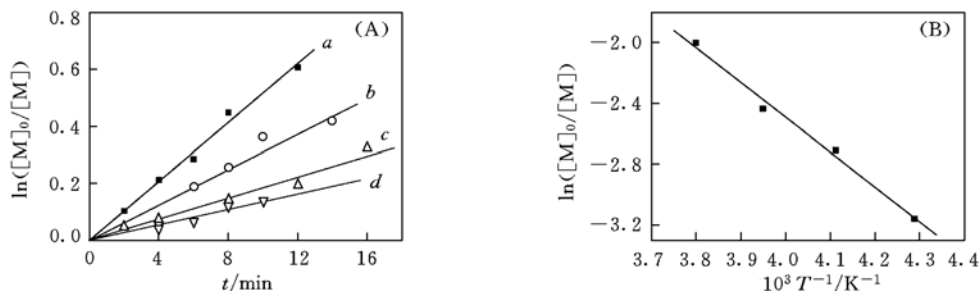


Fig. 4 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ as a function of time at various temperature(A) and the effect of polymerization temperature on polymerization rate(B)

Conditions: $[\text{n-OctNCO}] = 2.48 \text{ mol/L}$ in toluene, $[\text{Nd}] = 12.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $n(\text{Al})/n(\text{Nd}) = 10$.

a. $-10 \text{ }^\circ\text{C}$; b. $-20 \text{ }^\circ\text{C}$; c. $-30 \text{ }^\circ\text{C}$; d. $-40 \text{ }^\circ\text{C}$.

的表观活化能为 19.1 kJ/mol.

综上所述, 可认为辛基异氰酸酯在本稀土催化剂作用下按以下机理聚合: $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 先由助催化剂烷基化, 形成催化剂活性中心^[21]. 单体在活性中心上配位, $\text{C}=\text{N}$ 双键断开, 插入、增长, 形成高分子.

参 考 文 献

- [1] Bur A. J., Fetters L. S. . Chem. Rev. [J], 1976, **76**: 727—746
- [2] Mayer S., Zentel R. . Prog. Polym. Sci. [J], 2001, **26**(10): 1973—2013
- [3] Green M. M., Park J. W., Sato T. *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**: 3138—3154
- [4] Green M. M., Peterson N. C., Sato T. . Science[J], 1995, **268**: 860—866
- [5] Park J. W., Thomas E. L. . Adv. Mater. [J], 2003, **15** (7/8): 585—588
- [6] Shashoua V. E. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1959, **81**: 3156
- [7] Lee J. S., Ryu S. W. . Macromolecules[J], 1999, **32**(6): 2085—2087
- [8] Shin Y. D., Kim S. Y., Ahn J. H. *et al.* . Macromolecules[J], 2001, **34** (7): 2048—2059
- [9] Ahn J. H., Shin Y. D., Nath G. Y. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 4132—4133
- [10] Fukuwatari N., Sugimoto H., Inoue S. . Macromol. Rapid Commun. [J], 1996, **17**(1): 1—7
- [11] Ikeda T., Sugimoto H., Inoue S. . J. Macro. Sci. Pure Appl. Chem. A[J], 1997, **34** (10): 1907—1920
- [12] Goodson S. H., Novak B. M. . Macromolecules[J], 2001, **34**(12): 3849—3855
- [13] Pattern T. E., Novak B. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1991, **113**(13): 5065—5066
- [14] Pattern T. E., Novak B. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**(8): 1906—1916
- [15] Pattern T. E., Novak B. M. . Macromolecules[J], 1993, **26**(3): 436—439
- [16] Mourmouris S., Kostakis K., Pitsikalis M. *et al.* . J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 2005, **43**: 6503—6514
- [17] Xu X. Y., Ni X. F., Xu H. *et al.* . Chemical Research in Chinese Universities[J], 2005, **21**(2): 224—226
- [18] Xu X. Y., Ni X. F., Shen Z. Q. . Polymer Bulletin[J], 2005, **53**: 81—88
- [19] XU Xiao-Yan(徐小燕). Homopolymerization and Copolymerization of Isocyanates by Novel Rare Earth Catalysts(稀土催化剂催化异氰酸酯均聚合与共聚研究)[D], Hangzhou: Zhejiang University, 2005
- [20] SHEN Zhi-Quan(沈之荃), OUYANG Jun(欧阳均). Collection of Synthetic Rubber Catalyzed by Rare-Earth Catalysts(稀土催化合成橡胶文集)[M], Beijing: Science Press, 1980: 113—115
- [21] PENG Jan-De(彭建德), ZHANG Yi-Feng(张一烽). Journal of Zhejiang University, Natural Science Edition(浙江大学学报, 自然科学版)[J], 1990, **11**: 810—815

Coordination Polymerization of *n*-Octyl Isocyanate Catalyzed by Rare Earth Phosphonate/Alkylaluminium System

YANG Xiong-Fa, NI Xu-Feng, SHEN Zhi-Quan*

(Institute of Polymer Science, Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract Coordination polymerization of *n*-octyl isocyanate catalyzed by rare earth phosphonate catalyst $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ using $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ as cocatalyst was carried out at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ to obtain poly(*n*-octyl isocyanate) with a high molecular weight and narrow molecular weight distribution. Under the optimal polymerization conditions: $n(\text{Al})/n(\text{Nd}) = 10$ aging at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h, $n(n\text{-OctNCO})/n(\text{Nd}) = 100$, polymerized at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h in bulk, producing a polymer with 88.3% yield, $\overline{M}_n = 38.9 \times 10^4$, and $\text{MWD} = 3.53$. The kinetics and mechanism of the polymerization were investigated.

Keywords Rare earth phosphonate; *n*-Octyl isocyanate; Coordination polymerization

(Ed.: W, Z)