

双金属氰化物络合物催化环氧烷烃开环聚合的特征*

黄亦军 戚国荣 封麟先

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 合成了 Co-Zn 双金属氰化物(DMC)络合物催化剂,以 X-射线衍射、元素分析、红外光谱等手段进行了表征,考察了该催化体系下环氧丙烷开环聚合的反应特性,并初步探讨了聚合反应的机理.研究发现,Co-Zn 双金属氰化物催化剂具有很高的催化活性,适合于中高分子量聚醚的合成,但是碱性起始剂起阻聚作用;在该催化体系下聚合物分子量可控,不饱和度很低(<0.014 meq/g),分批加料聚合所得到的聚合物分子量分布较窄($M_w/M_n < 1.4$),而一步加料聚合所得到的聚合物分子量分布变宽; ^{13}C -NMR 分析表明聚合物主链具有无规立构分布的特点,且链节分布几乎都为头-尾方式.聚合过程中活性链与非活性链之间可能存在一个交换反应;虽然聚合反应有终止,但与聚合物链长没有关系,聚合物链的终止是可逆的.

关键词 双金属氰化物络合物,开环聚合,环氧丙烷

60 年代发现双金属氰化物络合物(DMC)可以催化环氧烷烃开环聚合^[1],随后数 10 年来有许多专利相继报道^[2-6],到 90 年代国外才有这类催化剂制备的商业化聚醚多元醇产品.由 DMC 催化剂制备的聚氧化丙烯多元醇,具有低不饱和度、窄分布、低粘度等优点,性能明显优于碱催化开环聚合所得聚醚,且催化剂对环境气氛不敏感,催化活性高,对聚合条件要求较为宽松.DMC 催化剂一般是由水溶性金属氰化物络合物和其他金属化合物反应并结合有机配体制备而得,一个典型的 DMC 催化剂组成式如下: $M_L^I[M^I(CN)_6] \cdot xM^I X \cdot yL \cdot zH_2O$,其中 L 为有机配体.除了金属离子和配体类型影响催化剂的活性以外,制备条件对催化活性有很大影响.因此,即使由相同原料制成的 DMC 催化剂其催化活性也会表现出相当大的差异.除专利外,国内外有关 DMC 催化剂的其他公开研究报道很少^[7].关于 DMC 的催化机理,现在还不清楚.作者等曾对基于铁氰化锌的 DMC 催化剂进行了一些研究^[8],这类 DMC 催化剂在催化环氧丙烷开环聚合($>80^\circ\text{C}$)时所得聚合物分子量呈双峰分布,这与催化剂中存在两种络合物有关.本文制备了基于钴氰化锌的 DMC 催化剂,其催化活性远高于基于铁氰化锌的 DMC 催化剂,对其组成和结构进行了表征,考察了该催化体系下环氧烷烃开环聚合的特征,并初步探讨了反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$K_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (ACROS 公司,使用前重结晶提纯),叔丁醇、丙二醇、苯酚、尿素和 ZnCl_2 均为分析纯,正庚酸、二亚乙基三胺(DETA)和二乙醇胺(DEA)均为化学纯,环氧丙烷(PO)为聚合级,聚氧化丙烯二醇低聚物($M_n \sim 400$)用作起始剂.

催化剂的形态分析采用 D/MAX-3B 多晶 X 射线衍射仪,Zn、Co、K 等元素的含量以日立 180-50 型原子吸收分光光度计测定,C、N、H 等元素采用 EA1110 型元素分析仪(意大利)测定,催化剂分解温度以 Delta-TGA-7 测定(N_2 气氛,10 K/min).红外表征采用 VECTOR-22(中红外)和 Bio-RedWin-IR(远红外)红外光谱仪.聚合物的数均分子量测试采用 KNUER 气相渗透仪,以 Waters150-CAIC 凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量分布(四氢呋喃溶剂,25 $^\circ\text{C}$,聚苯乙烯标样).聚合物的 ^{13}C -NMR 分析采用 AVANCE DMX500 核磁共振仪,以 CDCl_3 为溶剂.

聚醚多元醇的不饱和度按国标 GB/T 12008.7-92 测定.

1.2 Co-Zn DMC 的制备

在快速搅拌的 30 mL ZnCl_2 溶液中(40%),先加入 15 mL $t\text{-BuOH}$,然后逐步加入 30 mL $K_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 溶液(10%),即生成白色沉淀物,10 min

* 2001-06-15 收稿,2001-08-06 修稿

内加完,整个滴加过程控制温度在 30℃ 左右.继续搅拌 20~30 min,沉淀物以离心或抽滤方式分离,以 50 mL *t*-BuOH 和 15 mL 去离子水的混合溶液重新化浆、再分离,重复该操作步骤数次,最后,沉淀物用纯 *t*-BuOH 化浆并分离,在低于 50℃ 的真空烘箱内干燥 4~8 h,得到白色的易粉碎的 Co-Zn DMC 催化剂.

作为参比样品,制备过程同上,只是始终不用 *t*-BuOH,并改用 50 mL 去离子水化浆.

1.3 聚氧化丙烯多元醇的合成

分批加料聚合反应:在不锈钢高压釜中,先加入定量起始剂(为方便操作常用低聚物多元醇作起始剂)和少量催化剂,然后加热升至一定温度(105℃),真空脱水 0.5 h,以氮气置换数次,继续升温至 120℃ 左右,用加料泵打入 12 mL 环氧丙烷单体,待出现压力突降时(表明诱导期已过),连续加入剩余单体.加料过程中维持 0.2~0.25 MPa 压力,当釜内压力变化不再明显时,停止加单体,减压脱除残余单体,得透明液态聚醚二元醇.聚合时间一般为 3~8 h.

一次加料聚合反应:高压釜以氮气置换数次后,把起始剂,催化剂和单体的混合物一起加入,温度控制在(100±3)℃.

2 结果与讨论

2.1 Co-Zn DMC 催化剂的组成和结构

本文合成的 DMC 催化剂,按元素分析结果推断其组成为 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 1.0\text{ZnCl}_2 \cdot 2.5\text{t-BuOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Zn = 26.1% (25.7), Co = 11.4% (11.6), C = 25.7% (25.9), N = 16.9% (16.5); H = 3.18% (3.25), K = 305×10^{-6} (括号内为实测值),而参比样品的组成式接近于 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, K = 105×10^{-6} . ZnCl_2 在催化剂中相当量的保留与制备过程中 *t*-BuOH 的介入有直接关系,如果不用 *t*-BuOH, ZnCl_2 难以保留.催化剂的红外图谱(图略)显示 2192 cm^{-1} 的 CN 基伸缩振动以及 470 cm^{-1} 的 Co—C 伸缩振动峰,而参比样品中的 CN 基伸缩振动以及 Co—C 伸缩振动分别为 2180 cm^{-1} 和 451 cm^{-1} ,明显向低波数位移.这与叔丁醇配体和 ZnCl_2 的存在有关. ZnCl_2 、*t*-BuOH 作为本文催化剂中必不可少的组份,对催化剂的高活性各有贡献,研究发现它们含量的变化在一定范围内对催化剂的性能影响较小,即 DMC 催化剂具有非化学计量

的特点.杂质离子(K^+)会影响催化剂的活性,所以尽量把它们洗涤干净.

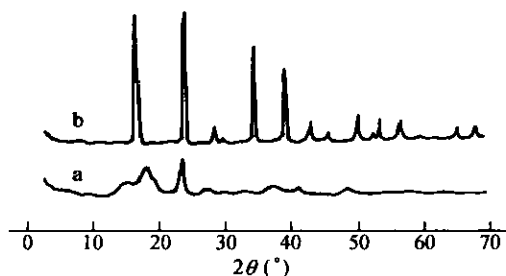


Fig. 1 WAXD patterns of DMC complexes

a) Catalyst; b) Comparative sample

图 1 为催化剂的 X-射线衍射图谱,结果表明,催化剂的结晶度很低,以无定形为主,而参比样品 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的结晶度则较高(衍射峰 *d* 值: 0.512 nm, 0.362 nm, 0.256 nm),晶体结构属立方晶型.催化剂的热重分析结果(图略)表明其分解温度大于 400℃.尽管如此,在处理催化剂的过程中还是采取较低的温度(<60℃),以免降低催化剂的活性.单一的 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 也能催化环氧丙烷开环聚合,对比试验表明以它作催化剂也可得到中高分子量的聚醚,不过催化活性相对较低.

2.2 起始剂对聚合反应的影响

不同含质子化合物作起始剂的聚合反应情况列在表 1 中.结果显示庚酸、酚、醇类和水都是合适的起始剂,而以尿素和胺类作起始剂时则得不到聚合物.有趣的是未加起始剂时,聚合反应仍能顺利进行,且反应速度比较快.我们认为这是由于聚合体系中不可避免的水分(如单体中的水分)在充当实际的起始剂.在 DMC 催化体系下,起始剂用量多,反应速度反而下降(具体研究将在另文中进行),以至于出现加入水作起始剂后反应速度相对变慢这一现象,通常碱性催化体系下,如果没有起始剂加入,聚合反应几乎不能进行,而尿素和胺类这些碱性化合物却是合适的起始剂.这一事实说明了 DMC 催化剂的活性中心可能是阳离子型的(受电子型).

2.3 聚合物的分子量控制和分子量分布

不同起始剂/转化单体比例下获得的聚合物的分子量及分布列在表 2 中.结果表明,实测分子量与计算值基本一致,这意味着聚合过程中聚合物链的总数与起始剂基本相同,因此聚合物的分子量可由起始剂/转化单体的比例来控制,这在实

际工作中很有意义.DMC 催化体系下,聚合物分子量的控制与催化剂没有直接关系,这与传统意义上的配位催化剂有明显不同.分批加料条件下获得的聚合物具有较窄的分子量分布,而一次加料聚合所得聚合物的分子量分布则较宽(Run5, Run6),这一点与基于铁氰化锌的 DMC 催化剂相似.这一现象在其他已知催化体系(环氧烷烃聚合)中没有如此明显.但是无论分子量分布如何,本文催化剂所制备的聚合物其分子量分布都呈对称的单峰分布(图略),聚合物的不饱和度都很低,且随着分子量的提高,不饱和度变化较小,这与 KOH 催化剂形成鲜明的对照,说明在整个聚合过程中,类似于 KOH 催化体系中的链转移反应很少发生^[9-11]

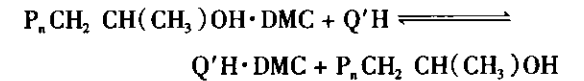
Table 1 Effect of initiator on the bulk polymerization of propylene oxide*

Initiator	Catalyst level ^b (mg/kg)	Reaction time (h)	Conversion (%)
Heptanoic acid	50	5	78
Phenol	50	4.5	70
H ₂ O	50	4.5	62
PPO-400	50	4.5	60
PG	50	5	58
Ally alcohol	50	5	55
Urea	50	6	—
Urea	100	6	—
DEA	50	6	—
DEA	100	6	—
DETA	50	6	—
DETA	100	6	—
—	50	2.5	73

*Polymerization proceeded with one-step addition of monomer: at (100 ± 2) °C, amounts of initiators were kept same, monomer/initiator(equivalent ratio) = 150.

^bConcentration in the mixture of initiator and monomer on Zn₃ [Co(CN)₆]₂ weight basis

这里需要强调的是反应体系中催化剂的摩尔数远远小于起始剂的摩尔数(摩尔比小于 10⁻³),每个活化的催化剂引发这么多聚合物链增长,且保持较窄的分子量分布的原因,我们推测反应体系中的活性链与非活性链之间存在一个交换平衡,如下所示(P 表示一个 CH₂CH(CH₃)O 链节,Q' H 表示一条非活性链).



即一条非活性链经交换成为又一条活性链(Q' H · DMC).当交换反应的相对速度大于链增长时,聚

合物的分子量分布就有可能保持较窄的水平.一次加料聚合过程中,由于单体浓度过高,催化剂(或活性链)浓度相应降低,导致该交换反应的速度变慢,不利于聚合物分子量的窄分布.分批加料聚合时结果则刚好相反.

Table 2 Relationship between the number-average molecular weight and M/I*

Run	M/I (W/W)	M _n (VPO)	M _w /M _n	M _{n,calc}	Unsaturation (meq/g)
1	4.3	1985	1.23	2120	0.008
2	5.5	2329	1.25	2600	0.011
3	7.7	3326	1.28	3480	0.012
4	23	8541	1.35	9600	0.014
5	7.5	3515	2.81	3400	0.009
6	16.2	6258	3.47	6880	0.011

* Initiator (PPO-400) 40 g. Run1 ~ 4, polymerization proceeded with stepwise addition of monomer: at (120 ± 3) °C, catalyst: 0.05 g;

Run5, 6 Polymerization proceeded with one-step addition monomer: at (100 ± 3) °C, catalyst concentration 0.055 g/kg

M/I: weight ratio of monomer to initiator, M_{n,calc} = M_{n,init}(1 + M/I)

2.4 聚合反应的终止过程

图 2 显示了逐步聚合过程中单体消耗与时间的关系.从图中可以看出,反应诱导期较短(几分钟),而通常 DMC 催化体系都有明显的诱导期,有的甚至长达到 5 h 以上^[6].

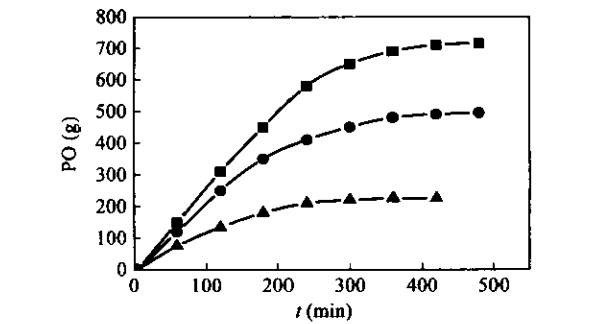


Fig.2 Polymerization of propylene oxide with different amounts of catalyst(PPO-400 as initiator, at (120 ± 3) °C)

■ 0.038 g; ● 0.024 g; ▲ 0.012 g

反应前期速度较快,以后逐渐变慢,最后不能再消耗单体,聚合反应终止.终止过程与催化剂用量有直接关系,在其他条件保持相同的情况下,催化剂用量越大,反应终止的出现就越迟,即聚合物链越长(见表 3),同时聚合物产率(单位质量的催化剂所获得聚合物的重量)也随之增大一些,即聚合终止时催化剂在聚合物中的浓度反而有些下降.有意思的是在一个已经终止反应的聚合体系中(表 3, Run 3)补加一些催化剂,聚合反应又能继

续进行(Run4, Run5),且没有诱导期,聚合物的分子量也随着增长,而分子量分布基本保持不变.以上事实说明,一方面,终止与聚合物链长(分子量)没有直接关系,实际上,制备高分子量的聚合物时,聚合物产率(催化效率)更高.另一方面,聚合物链的终止是可逆的或者说是暂时的.

Table 3 Characteristic features of termination of polymerization^a

Run	Cat(g)	<i>M_n</i> (VPO)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Polymer yied kg/(g cat)	Catalyst level ^b (g/kg) × 10 ³
1	0.04	7261	1.37	20.5	48.7
2	0.03	5350	1.36	19.8	50.5
3	0.015	2315	1.26	17.5	57.1
4	+ 0.01	4128	1.29	18.5	54.1
5	+ 0.005	5126	1.39	19.0	52.2

^aPolymerization proceeded with stepwise addition of monomer: at (120 ± 3) °C, initiator PPO-400; Run5 proceeded after 0.005 g catalyst was added to terminated Run 4.

^b Concentration in the finished polymer

关于聚合反应终止的原因,起初认为只与催化剂浓度有关,设想随着单体的不断加入,催化剂的浓度越来越低,最后到达某一临界浓度,失去活性,但是随后的实验证明结果并非完全如此.从表4中可以看出,虽然一步加料的起始催化剂浓度都明显低于分批加料聚合终止时体系中催化剂的浓度(表4),但是聚合反应都能顺利进行,且聚合物的产率相差不大,这一结果可能说明两点,一是浓度降低也不是催化剂失活的唯一原因,二是单体中的杂质等也与终止没有直接关系.有关终止的真正原因还待进一步研究.

Table 4 Effect of concentration of catalyst on polymerization^a

Run	Catalyst level ^b (mg/kg)	Conversion (%)	Polymer yield kg/(g cat)
1	25	36	13.1
2	30	43	14.3
3	40	56	14.9

^aPolymerization proceeded with one-step addition of monomer: at (100 ± 3) °C, reaction time 5 h, PPO-400 as an initiator, *I*/*M* (weight ratio) = 1/35

^b Concentration in starter mixture of monomer and initiator

2.5 聚合物微结构的表征

聚合物的结构和序列分布与催化剂活性中心的性质有直接关系.¹³C-NMR 是研究聚氧化烯烃微观结构的十分有效的方法.图3是氧化丙烯均聚物的¹³C-NMR 谱, I 区, II 区和 III 区分别与聚合物链上的甲基,亚甲基和次甲基相对应, I 区主要的双重峰(δ = 17.06 和 δ = 17.16)表明聚合物主链的链节排布几乎都为头-尾方式,与典型的碱性

阴离子聚合体系下获得的聚合物非常相似, II 区的双重峰(δ = 72.62 和 δ = 73.07)分别对应于外消旋和内消旋二元序列组(→P→P, →P表示一个—CH₂CH(CH₃)O链节,具有方向性,由仲碳指向叔碳),而 III 区的四重峰:δ = 74.83, (δ = 75.02, δ = 75.06)和 δ = 75.21 则分别对应于间同,杂同和全同三元序列组(→P→P→P),基于四重峰强度相近,可以认为聚合物主链具有无规立构分布的特点,这一点也与碱性阴离子聚合相似^[12].

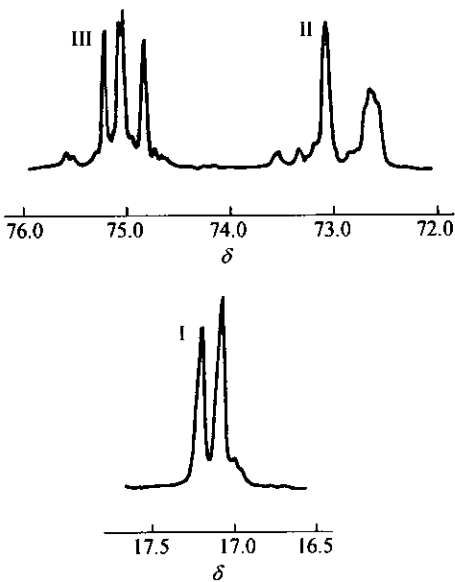


Fig. 3 500 MHz ¹³C-NMR spectra of polymer (*M_n* = 6880)

2.6 关于 DMC 的催化机理

从该催化剂体系对起始剂酸碱性的相容性考虑,DMC 催化剂的活性中心偏向于阳离子型,而从聚合物的微结构来看,聚合机理与阴离子有相似之处;实际上,阳离子型催化剂如 AlEt₃-H₂O^[13] 和 (PhCHOCH₃)⁺ (SbCl₆)⁻^[14] 所获得的聚合物,其主链上还包含一些不规则的链节链接方式(如头-头和尾-尾);再从催化剂的组成特点考虑,倾向于配位催化剂.综合起来,我们推测 DMC 催化体系的开环聚合机理属于弱阳离子配位聚合.通常的离子配位聚合按照经典的配位-插入机理,为考察是否与这类机理相似,我们设计了一个模板反应:由不含配体及 ZnCl₂ 的 DMC,即纯 Zn₃[Co(CN)₆]₂ · *n* H₂O 作催化剂, H₂O 作起始剂,按催化剂/单体/起始剂(重量比) = 1/2/0.05 的比例投料,进行一步聚合.反应结束后真空脱除残留单体,所得混合物立即以红外光谱进行检测.从图4中可以看出除了催化剂的特征吸收谱带,如尖

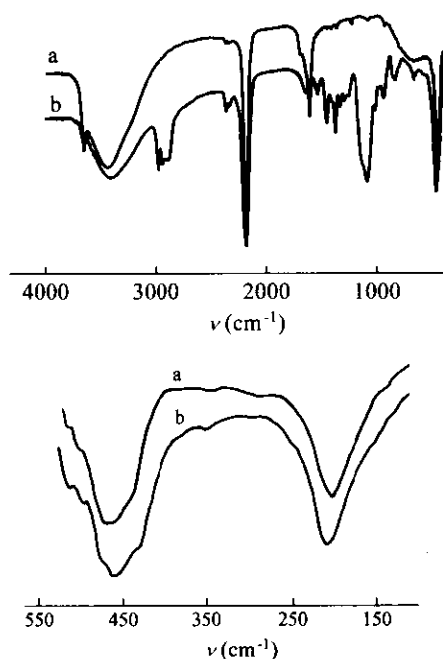


Fig.4 Infrared spectra of mixture of model reaction

a) Neat catalyst; b) Catalyst mixture

锐的 CN 基伸缩振动峰 (2184 cm^{-1}), 较强的

Co—CN 伸缩振动峰 (471 cm^{-1}), 还出现了聚醚的一些吸收谱带, 较强的 C—O—C 骨架振动峰 (1088 cm^{-1} , 聚合度很低), —CH₂— 的反对称伸缩振动峰 (2930 cm^{-1}) 以及 —CH₃— 的不对称伸缩振动峰 (2973 cm^{-1}) 等. 比较该混合物和纯 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的远红外图谱 (其中 209 cm^{-1} 左右的吸收峰可能与 CN—Zn 的伸缩振动有关), 没有发现与新化学键 (如 Zn—C, Zn—O, Co—O 等) 有关的特征吸收谱带. 这表明 DMC 催化体系下的开环聚合机理不同于其它配位聚合的配位-插入机理. 因此, 对于复杂的 DMC 催化机理, 研究工作 (特别是波谱方面的研究) 还有待进一步深入.

综上所述, Co-Zn·DMC 催化剂具有很高的催化活性, 在该催化体系下聚合物分子量可控, 不饱和度很低, 分子量分布则与聚合方式有关. 聚合物主链具有无规立构分布的特点, 且链节分布几乎都为头-尾方式. 聚合过程中活性链与非活性链之间可能存在一个交换反应; 聚合反应的终止与催化剂用量有直接关系, 与聚合物链长没有关系, 聚合物链的终止是可逆的. 聚合反应机理不同于一般的阴离子、阳离子和配位机理.

REFERENCES

- 1 Herold R J. US patent, 3278459. 1966-02-01
- 2 Kuyper J, Struykenkamp V S. EP C08g, 4472560. 1984-10-05
- 3 Hinney H R, Wardius D S. US patent B01j, 5158922. 1992-10-27
- 4 Le-Khac. Bi. EP B01j 0755716. 1997-01-29
- 5 McDaniel, Kenneth G, Perry Mark J, Hayes John E. WO C08g 99 14258. 1999-03-17
- 6 Hofmann Jorg, Gupta Pramod, Pielartzic Harald. EP C08g 0892002. 1999-01-20
- 7 Robert R J. Macromol Synth, 1974, 5: 9 ~ 14
- 8 Huang Yijun (黄亦军), Qi Guorong (戚国荣), Qian Jinwen (钱锦文), Feng Linxian (封麟先). Acta Polymerica Sinica (高分子学报). 2001, (2): 210 ~ 214
- 9 Exner J H, Steiner E C. J Am Chem Soc, 1974, 96: 1782
- 10 Ding J F, Price C, Booth C. Eur Polym J, 1991, 27: 891 ~ 894
- 11 Ding J F, Heathy F, Price C. Eur Polym J, 1991, 27: 895 ~ 899
- 12 Schilling F C, Tonelli A E. Macromolecules, 1986, 19: 1337 ~ 1343
- 13 Oguni N, Lee K, Tani H. Macromolecules, 1972, 5: 819 ~ 820
- 14 Iijima T, Sakamoto Y, Kakiuchi H. J Polym Sci Polym Chem, 1988, 26: 3189 ~ 3198

CHARACTERISTIC FEATURE OF RING-OPENING POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE CATALYZED BY DOUBLE METAL CYANIDE COMPLEX

HUANG Yijun, QI Guorong, FENG Linxian

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

Abstract A double metal cyanide(DMC) complex based on $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ is prepared and it is characterized by IR, XRD, TGA. This catalytic system is highly active for the ring-opening polymerization (ROP) of propylene oxide, and gives polymers that have narrow MWD (< 1.40) and low unsaturation ($< 0.014 \text{ meq/g}$). The molecular weight of polymer is entirely controlled by reacted monomer to initiator molar ratio (M/I). The polymers prepared with stepwise addition of monomer exhibit narrower MWD compared with those prepared by one-step addition of monomer. The polymerization involves a rapid exchange equilibrium between the active species and inactive chains. It has also been proved that chain termination of this catalytic system is reversible or temporary. The active centre of catalyst is electron-accepting. The microstructure of the polymer is determined with ^{13}C -NMR spectroscopy. The polymer has a random distribution of the configurational sequences and head-to-tail regiosequence. It is assumed that the polymerization proceeds via a cationic coordination mechanism.

Key words Double metal cyanide complex, Ring-opening polymerization, Propylene oxide