

调节剂存在下双金属氰化络合催化剂催化 环氧丙烷聚合的动力学*

吴立传 余爱芳 张 敏 陈立班**

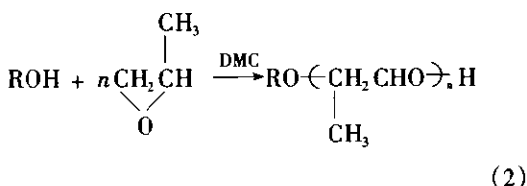
(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 研究了双金属氰化络合催化剂 DMC 催化环氧丙烷调节聚合的动力学. 通过测定反应过程体系压力的变化来决定聚合的起始速率, 发现聚合反应速率与分子量调节剂浓度 Tr 的线性函数的 -1 次方成正比. 考察了 DMC 催化剂在反应不同阶段的远红外吸收变化, 提出了聚合反应可能的反应历程, 并推导出调节聚合的动力学方程. 研究结果表明调节聚合的动力学特点在于链引发是发生在催化剂与单体之间, 而不是催化剂与调节剂之间.

关键词 双金属催化剂, 环氧化物, 调节聚合, 动力学, 环氧丙烷

用双金属氰化络合催化剂(DMC)催化环氧化物调节聚合是近年来聚醚合成的重要方向之一^[1,2]. DMC 催化剂一般是由水溶性的过渡金属氰化络合物盐(如 $K_3Co(CN)_6$ 或 $K_3Fe(CN)_6$ 等)与水溶性的金属卤化物(如 $ZnCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $CoCl_2$ 等)在有机配体和聚合物螯合剂的作用下反应制得. 其一个典型的组成式如下: $① \cdot M^I, [M^II(CN)_6]_2 \cdot x M^II X_2 \cdot y L \cdot z H_2O$, 其中 L 为有机配体, $①$ 为螯合剂. 关于其催化机理和聚合动力学鲜见系统报道. 前文^[3]研究了基于 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 的 Zn-Co DMC 催化环氧丙烷(PO)聚合, 得出聚合速率与单体浓度 M 的平方和催化剂浓度 c 成正比, 如式(1)所示. 实际的聚合反应需要加入含活泼氢的化合物作为分子量调节剂来控制产物的分子量(如式(2)所示). 本文旨在考察分子量调节剂对聚合反应的影响, 并对调节聚合的反应机理进行探讨, 求出包含调节剂项的聚合速率方程.

$$R_p = KM^2c \quad (1)$$



$Tr \quad M \quad c \quad P \quad (PPO)$

环己醇, 分析纯; 低分子量聚醚多元醇树脂, 用 $BF_3 \cdot Et_2O$ 催化环氧丙烷聚合制得, 并除去残余催化剂; 环氧丙烷(PO), 工业级; 均用活化的 0.3 nm 分子筛多次干燥, 水分含量在 150×10^{-6} 以下(质量分数). $K_3Co(CN)_6$, 工业级, 使用前提纯; $ZnCl_2$, 分析纯, 使用前脱水干燥; 聚醋酸乙烯酯, 工业级; 乙醇, 叔丁醇均为分析纯. Zn-Co 双金属氰化物络合催化剂(DMC)按文献[4]自制, 其中有机配体为叔丁醇, 聚合物螯合剂为聚醋酸乙烯酯.

各种原料中的水份按照国家标准 GB12008.6-89, 用卡尔·费休(Karl Fischer)法在 KF-1 型水份测定仪上测定. 1725X 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 PE 公司)表征催化剂的结构, 采用 KBr 负载法制样.

1.2 起始速率的测定

在干燥的带压力表的 0.1 L 高压釜内, 加入适量的 DMC 催化剂和分子量调节剂 ROH, 抽真空, 充氮气. 将釜放置恒温油浴中, 经充分预热至设定温度(均为 105℃)后, 用压力针筒迅速注入计量的甲苯和 PO, 开动电磁搅拌, 记录釜内压力 p 随时间 t 的变化. 如前文^[3]所述, 取系统压力开始下降的时间为诱导期. 诱导期刚过时压力下降的速率最大($\rho = -dp/dt$), 由此值按 $R_p = K_s \rho$ 计算该条件下的最大聚合速率, K_s 为与溶剂和温度有关的常数, 对于 105℃ 下 PO 的甲苯溶液聚合 $K_s = 31.1 L^{-1} \cdot MPa^{-1}$.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2 结果与讨论

2.1 分子量调节剂对聚合诱导期的影响

实验结果发现,升高聚合温度,增加催化剂用量和单体浓度,均可缩短聚合反应的诱导期.本文固定 PO 和催化剂用量,分别采用环己醇,分子量为 500 的聚氧化丙烯二醇(PPO_500Diol),和分子量为 300 的聚氧化丙烯三醇(PPO_300Triol)作为调节剂,观察聚合诱导期随调节剂浓度 Tr (以每升反应溶液中羟基摩尔数计)的变化.得到如图 1 所示曲线.环己醇是单官能调节剂,它对诱导期影响很小.其它调节剂官能度越大,影响越大;且诱导期随调节剂浓度增加而变长.三官能度调节剂如果用得太多,还使反应受到明显的阻碍.环己醇对诱导期的影响很小的原因可能是它分子本身的空间位阻(分子中含有环结构、且所含羟基为仲羟基)妨碍了它与活性中心配位,从而有利于 PO 单体与催化剂接触,进行反应.而聚醚二醇、三醇,其长链分之中的有配位功能的氧原子,易与催化剂配位结合,阻碍了 PO 与催化剂的作用,尤其对于聚醚三醇,其羟基在分子链端较为密集,因而使得其诱导期更长.

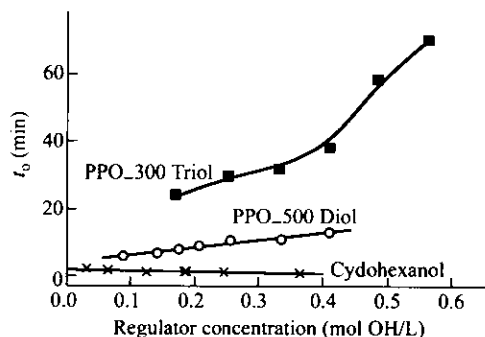


Fig. 1 Dependence of induction period on regulator concentration (Tr)

PO: 9 mL; DMC content 0.05 wt% based on PO

2.2 分子量调节剂对反应速率的影响

实验结果表明,在排除单体浓度和催化剂用量的影响后,聚合速率与调节剂浓度 Tr 的线性函数成反比.采用函数 $M^2 c/p$ 对调节剂浓度 Tr 作图(如图 2),三种调节剂的实验数据各自成一条直线,3 条直线在 Tr 等于 0 处交于一点.图中引用了前文在无调节剂存在下研究聚合速率得到的 9 个数据点;它们全部重叠出现在图 2 中 3 条直线的交点附近.数据拟合结果见图注.值得注意的

是环己醇尽管对诱导期影响很小,但对聚合速率的影响仍然很显著.这与它属于小分子化合物有关,一般小分子化合物有过强的链转移能力,不宜作调节剂使用.

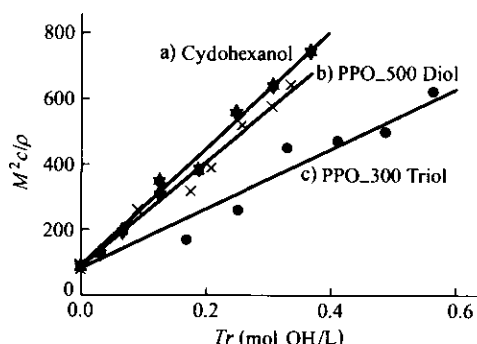


Fig. 2 Influence of regulator on the rate of polymerization

a) (Cyclohexanol): PO 13 mL; DMC 0.0047 g,

$M^2 c/p = 88.4 + 1795 Tr$, RegCoef = 0.997, RelDev = 2.0%;

b) (PPO_500 diol): PO 10 mL, DMC 0.0043 g;

$M^2 c/p = 89.6 + 1597 Tr$, RegCoef = 0.995, RelDev = 2.7%;

c) (PPO_300 triol): PO 10 mL; DMC 0.0042 g;

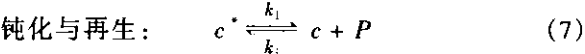
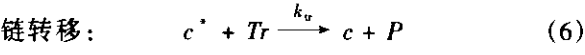
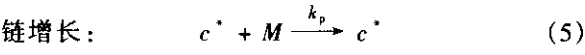
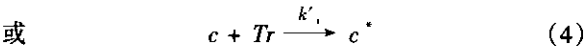
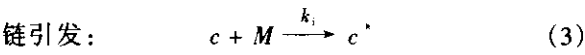
$M^2 c/p = 84.8 + 913 Tr$, RegCoef = 0.986, RelDev = 4.7%

2.3 水份对聚合的影响

水份在原料中不可避免地存在,它是一种分子量很小的二官能度羟基化合物,对聚合反应产生影响(图 3).当其浓度较小时是一种调节剂;随着浓度的增加,聚合的诱导期延长,反应速率降低,在一定范围内速率倒数与水份的浓度成线性关系(图 3 实线部分,其中水份浓度接近于 0 时重合了前文的 9 个数据点).当水份浓度超过一定值时,聚合反应的诱导期明显延长,反应速率大大降低(图 3 虚线部分),最后使反应不能进行.可见过多的水份成为催化剂的失活剂,使之转化为某种不活泼的形式而不能正常进行链引发和链增长.这说明了聚合反应中严格控制原料中的水份含量的必要性.

2.4 关于反应活性中心

用 DMC 合成聚醚时,活性中心的形成主要与催化剂中的锌离子有关,钴离子只起着辅助活化作用^[5].有的作者因未观察到链增长过程中产生的 Zn—O 键,怀疑 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^[6].笔者在反应前、引发阶段、和链增长阶段测定了催化剂的红外光谱(图 4).除在 472 cm^{-1} 和 445 cm^{-1} 处发现较强的 Co—CN 伸缩振动峰外,反应中还在 336 cm^{-1} 附近逐渐形成一个清晰的峰.该峰与碳酸



假设恒稳状态下活性中心 c^* 的浓度不变:

$$\begin{aligned} dc^*/dt &= k_i cM + k'_i cTr + \\ &k'_i cP - k_u c^* Tr - k_i c^* = 0 \end{aligned}$$

得

$$c^* = (k_i M + k'_i (Tr + P)) c / (k_i + k_u Tr) \tag{8}$$

因为
$$R_p = -dM/dt = k_p c^* M$$

以式(8)代入,如果 $k_i M < k'_i (Tr + P)$,解得聚合速率为:

$$R_p = k_p k'_i (Tr + P) M c / (k_i + k_u Tr)$$

粗略认为 $P = k'' Tr$, k'' 为常数.

记
$$K' = k_p k'_i (1 + k'') / k_u$$

则
$$R_p = k' M c / (1 + k^{-1} Tr^{-1}) \tag{9}$$

反之,如果 $k_i M > k'_i (Tr + P)$,解得聚合速率为:

$$R_p = k_p k_i M^2 c / (k_i + k_u Tr)$$

记 $K = k_p k_i / k_t$, $k = k_u / k_i$, $k = k_u / k_i$, 则

$$R_p = K M^2 c / (1 + k Tr) \tag{10}$$

式(9)表示聚合随调节剂增加而加速,与事实矛盾.(实际应用中多用调节剂则聚合速率减慢,这一特性限制了 DMC 催化合成低分子量聚醚).式(10)表达的动力学规律与所有实验事实完全一致,而且正确地解释了图 2~5 所阐明的各个浓度依赖关系.故式(10)是 DMC 催化环氧化物聚合的关键的动力学方程.它说明了有关链引发过程主要是在催化剂与单体间发生(式(3)),而不是在催化剂与调节剂或聚合物末端的活泼氢之间发生(式(4)).因此分子量调节剂并不是聚合起动的必要条件,俗称之为“起始剂”实际上是不恰当的.当体系中调节剂的浓度为零时,式(10)还原为式(1).把上述测定的速率常数和活化能数据代入式(10),得到:

$$R_p (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) =$$

$$4.28 \times 10^7 \times e^{-7110/T} \times M^2 c / (1 + k Tr) \tag{11}$$

其中,系数 k 的值与温度、调节剂种类等因素有关,在 105℃ 时,由图 2 计算得 PPO_300 三醇、PPO_500 二醇、环己醇和水的 k 值分别为 8.6、15.0、16.8、178.8 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明水的链转移能力远远大于其它调节剂.

综上所述,DMC 催化环氧化物调节聚合时,因为链引发必须有环氧单体的参与,而调节剂则起了链转移的作用,所以形成了本文所述的各种特征,并显示为式(11)所示的动力学方程.

REFERENCES

1 Kuran W. Prog Polym Sci, 1998, 23: 919 ~ 992
2 Kuyper J, Boxhoorn G. Journal of Catalysis, 1987, 5: 163 ~ 174
3 Wu Lichuan (吴立传), Yu Aifang (余爱芳), Zhang Min (张敏), Chen Liban (陈立班). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (6): 871 ~ 874
4 Chen Liban (陈立班), Yan Zairong (颜再荣), Zhang Min (张敏), Wu Lichuan (吴立传). CN patent, 021150680. 2002-04-12
5 Liu Xiaohua (刘晓华), Kang Maoqing (亢茂青), Wang Xinkui (王心葵). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2000, 11: 1748 ~ 1750
6 Huang Yijun (黄亦军), Qi Guorong (戚国荣), Feng Linxian (封麟先). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (3): 271 ~ 275
7 Yang Shuying (杨淑英), Chen Liban (陈立班), Yu Aifang (余爱芳), He Shujie (何树杰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1998, (3): 338 ~ 343

KINETICS OF DMC CATALYZED POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE IN THE PRESENCE OF REGULATORS

WU Lichuan, YU Aifang, ZHANG Min, CHEN Liban

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract In a previous paper, the rate of propylene oxide (PO) polymerization catalyzed by double metal cyanide complexes (DMC) had been determined to be proportional to the catalyst amount c and the square of monomer concentration M . The same reaction in the presence of substances containing active hydrogens which were applied to regulate the molecular weights of the produced polyethers was investigated in this paper. All the reactions were carried out in 0.1 L autoclaves equipped with manometers and the induction period t_0 and polymerization rate R_p were determined by means of pressure measurements. It was found that regulators with higher OH functionality showed greater influence on t_0 , which was prolonged with addition of regulators except cyclohexanol. It was also found that the polymerization rate depended on the type of regulators and was inversely proportional to a linear function of the regulator concentration Tr . Moreover, a limited amount of water behaved as a strong bifunctional regulator which intensively influenced t_0 and R_p ; the presence of excess water deactivated the catalyst and hindered the polymerization. It was revealed that the DMC catalyst and the monomer both were necessary for the initiation of the polymerization. Based on this understanding, a possible mechanism was proposed for the polymerization and a kinetic equation as following was deduced, which was in well accordance with experimental results.

$$R_p = KM^2c/(1 + kTr)$$

Key words Double metal cyanide complex, Regulated polymerization, Kinetics, Mechanism, Propylene oxide