

双金属氰化络合物催化环氧丙烷和邻苯二甲酸酐共聚*

华正江 陈 上 方 佐 戚国荣**

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 采用双金属氰化络合物(DMC)催化环氧丙烷(PO)和邻苯二甲酸酐(PA)共聚,探讨了共聚合特征,并用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 对共聚物的结构和分子量进行了表征.发现 DMC 催化剂对该共聚反应速度快,转化率高,是该反应的有效催化剂,催化剂浓度为 60 mg/kg 时,90℃下,以 THF 作溶剂共聚反应 3 h,转化率可达 94.0%.聚合速度甚至比 DMC 催化 PO 均聚还快.该共聚反应可在多种溶剂中进行,极性溶剂更有利于共聚合,溶液聚合温度比本体共聚低,合适的溶液共聚温度在 90~100℃之间.共聚产物的分子量受催化剂用量、反应温度和体系中水份含量的影响,数均分子量在数百至数千之间.考察该共聚体系的动力学表明,该共聚反应速率对单体浓度呈一级关系.

关键词 双金属氰化络合物,邻苯二甲酸酐,环氧丙烷

在合成各种性能的聚氨酯产品时经常用到改性聚醚或聚酯多元醇.聚醚多元醇的改性方法之一就是引入第二种单体进行共聚,所以研究环氧烷烃与环状酸酐的共聚具有实际意义^[1].通常用于环氧丙烷和邻苯二甲酸酐开环共聚的催化剂有烷基金属化合物^[2],卟啉铝偶合季铵盐^[3],稀土络合物^[4]以及 Fe-Al- α , α' -联吡啶催化体系^[5].但上述催化体系都难以同时获得高收率和高交替度的共聚物.

DMC 催化剂是一类环氧化合物开环聚合的有效催化剂^[6,7].一个典型的 DMC 催化剂组成为 $M^{\text{II}}[M^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x \cdot yL \cdot z\text{H}_2\text{O}$,其中 $M^{\text{II}}X_n$ 为水溶性金属盐, M^{II} , M^{III} 为有价金属, L 为有机配体.我们在研究 DMC 催化剂引发环氧丙烷开环聚合的基础上^[8-11],将 DMC 催化剂用于引发环氧丙烷和邻苯二甲酸酐共聚.而在 DMC 催化体系下,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的共聚还鲜见文献报道.本文就该催化体系下环氧丙烷和邻苯二甲酸酐共聚的特征及影响因素进行了研究,并对共聚物结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

基于钴氰化锌($\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$)的 DMC 催化剂由本实验室制备;邻苯二甲酸酐(PA)使用前经甲苯分水回流,重结晶纯化;四氢呋喃、丙酮、环己

烷和乙醚等溶剂使用前按不同要求干燥除水;环氧丙烷(PO)使用前经 CaH_2 回流干燥后,蒸馏精制.

IR 表征采用 VECTOR-22 红外光谱仪(KBr 盐片涂膜);聚合物的分子量及分布采用 Waters150-C 凝胶渗透色谱仪测定(以四氢呋喃作淋洗液,35℃,聚苯乙烯标样普适校正);聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱采用 AVANCE DMX500 核磁共振仪测定(采用 CDCl_3 作溶剂).

1.2 共聚合及共聚物纯化

在小型高压釜中加入邻苯二甲酸酐固体粉末和 DMC 催化剂,抽真空充氮气以置换釜中空气数次,然后加入环氧丙烷单体,加热搅拌,反应数小时后终止反应.

共聚产物分别经 80℃ 去离子水和环己烷漂洗数次精制,除去未反应的单体和 PO 的均聚物,并经 60℃ 真空烘箱干燥.

2 结果与讨论

2.1 环氧丙烷-邻苯二甲酸酐共聚物的性质和结构

DMC 催化的环氧丙烷-邻苯二甲酸酐的共聚产物纯化后在常温下为乳白色蜡状物,依分子量大小呈不同的流动态,可溶于绝大多数极性有机溶剂,不溶于水和环己烷.

图 1 为环氧丙烷和邻苯二甲酸酐共聚物的

* 2003-06-30 收稿,2003-09-26 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50273031);** 通讯联系人

IR 谱.除了 PO 均聚链节的特征吸收峰,如 1450 cm^{-1} 的甲基不对称振动, 1108 cm^{-1} 的 C—O—C 骨架振动等以外,还出现了 1729 cm^{-1} 处的邻苯二甲酸酯链节中的 C=O 特征吸收峰, 1284 cm^{-1} 处酯链节中 C—O 的特征吸收峰以及 1580 cm^{-1} 的苯环特征吸收峰.表明该聚合物是环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的共聚物.

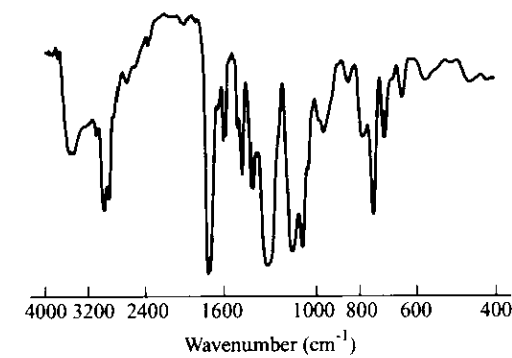


Fig. 1 IR spectrum of PO-PA copolymer

共聚物的¹H-NMR 谱如图 2 所示.化学位移在 1.13 ~ 1.27 间的质子峰对应于 PO 均聚链节上的甲基,1.34 ~ 1.42 间的质子峰则与邻苯二甲酸酐链节相邻的 PO 链节中的甲基有关,3.48 ~ 3.92 间的质子峰为 PO 自聚链节上的亚甲基和次甲基,4.26 ~ 4.48 间的质子峰对应于酯基中 PO 上的亚甲基,5.02 ~ 5.46 间的质子峰则对应于该链节的次甲基,7.53 处的质子峰对应于酯链节中苯环上处于酰基对位的两个质子,7.70 ~ 7.81 间的质子峰则与酰基邻位的两个质子有关.由此证明该聚合物是由环氧丙烷和邻苯二甲酸酐交替共聚链节及少量环氧丙烷自聚链节组成的共聚物.

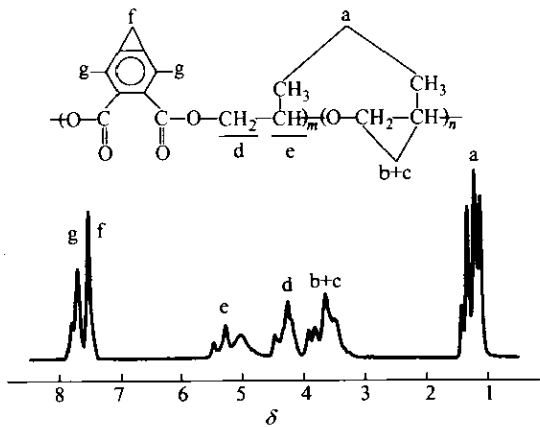


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PO-PA copolymer

2.2 环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的共聚合特征

DMC 催化 PO-PA 共聚能在本体和多种溶剂中进行,由于 PA 的熔点在 130°C 左右,在 PO 中的溶解度又不高,加之两种单体投料质量的悬殊,所以本体共聚的反应温度比较高,DMC 催化剂引发 PO-PA 本体共聚的最低温度在 110°C 左右.但聚合速度比一般的 DMC 催化 PO 均聚快很多, 120°C 下 3 h 反应就能完成.而溶液共聚的产率在极性溶剂如四氢呋喃、丙酮中较在非极性溶剂如乙醚、环己烷中要高,如表 1 所示.

Table 1 Effect of solvent on PO-PA copolymerization

Solvent	Yield (g)	Conversion (%)
Ether	18.2	78.1
THF	22.4	96.1
Cyclohexane	17.6	75.5
Acetone	21.7	93.1

PA = 15 g; PO = 10 mL, Temperature = $(100 \pm 2)^{\circ}\text{C}$; Reaction time = 3 h; Total monomer concentration = 5 mol/L
Catalyst level (concentration in a mixture of monomer PA and PO on a solid $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ weight basis) = 80 mg/kg

水对该共聚体系的影响较大,原料经严格纯化后我们通过外加微量水的方法研究了水份对共聚反应的影响,结果如表 2 所示.从表中可见,水份对共聚物产率影响不大,但对分子量有明显影响,随着体系水份含量的增加,分子量直线下降.我们用 DMC 引发 PO 均聚时曾用水作起始剂,用水量来控制聚醚的分子量^[10].在此共聚体系中,水可能也起了“链转移剂”或“起始剂”的作用使分子量下降.

Table 2 Influence of micro-water on M_n of PO-PA copolymer

Water (10^{-2} mmol)	Conversion (%)	M_w/M_n	M_n
5.56	94.0	1.52	2538
11.11	97.8	1.31	1320
16.67	96.2	1.18	987

PA = 10 g; PO = 10 mL, Solvent: THF; Total monomer concentration = 5 mol/L; Temperature = $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$; Reaction time = 3 h; catalyst level = 60 mg/kg

改变聚合温度、催化剂浓度和聚合时间等对该共聚反应的影响结果列于表 3.从表中可以看出,在溶液共聚中,反应温度比本体共聚要低, 70°C 就可引发溶液共聚,而较佳的共聚温度则在 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间.无论是本体共聚还是溶液共聚,随着温度的提高,反应速度和转化率都随之提高.在溶液共聚中,随着温度的升高共聚物分子

量逐步提高.在本体共聚中,分子量随温度的提高不及溶液共聚明显.比较表3中Run10~14,在相同的反应条件下,反应前3 h,共聚物分子量增加700多,而到了后期,反应时间从3 h到5 h,分子量变化不大,这表明该共聚体系的活性中心在聚合初期,链增长速率相对链转移和链终止速率占主导优势,而到了聚合后期,情况刚好相反.

催化剂的用量对分子量也有影响,除催化剂用量在20,30,40 mg/kg,转化率较低的以外,当转化率在90%以上时,催化剂用量大分子量就下降,这与每个活性种能分配到的单体数下降有关,见Run18~20.综上所述,反应温度,催化剂用量在一定程度上能控制共聚物的分子量,但分子量

还相对较低,要得到高分子量的聚合物需要在DMC中添加第三组分,进一步的工作还在研究中.

DMC催化剂引发PO-PA共聚合比其它已知催化体系,如烷基金属化合物^[2],卟啉铝偶合季铵盐^[3],稀土络合物^[4]以及Fe-Al- α , α' -联吡啶催化体系^[5]的活性高很多.这些催化剂的催化效率都在1 kg polymer/g catalyst(10 h)以下.而DMC催化剂的浓度在30 mg/kg时即可引发PO-PA共聚合.当催化剂浓度达到60 mg/kg时,在3 h内转化率可达到94.0%.催化效率可达25 kg polymer/g catalyst(3 h).与上述催化剂相比,DMC是该共聚体系的有效催化剂.

Table 3 Influence of reaction conditions on PO-PA copolymerization

Run	Temperature(℃)	Catalyst level(mg/kg)	Reaction time(h)	Yield(g)	Conversion(%)	M_w/M_n	M_n
1	100*	100	10	—	—	—	—
2	110*	80	5	8.6	47.0	2.01	2879
3	120*	60	3	14.9	81.4	1.74	3315
4	130*	60	3	17.1	93.4	1.82	3395
5	60	100	10	—	—	—	—
6	70	60	5	8.8	48.1	1.87	2955
7	80	60	3	13.3	72.7	1.68	3447
8	90	60	3	17.2	94.0	1.55	3974
9	100	60	3	17.8	97.3	1.64	4017
10	90	60	1	7.2	39.3	1.77	3258
11	90	60	2	14.0	76.5	1.72	3543
12	90	60	3	17.2	94.0	1.55	3974
13	90	60	4	17.5	95.6	1.53	4004
14	90	60	5	17.6	96.2	1.52	4033
15	90	20	10	—	—	—	—
16	90	30	5	6.4	35.0	1.71	2890
17	90	40	3	11.8	64.5	1.66	3654
18	90	60	3	17.2	94.0	1.55	3974
19	90	80	3	17.7	96.7	1.56	3145
20	90	100	3	18.0	98.4	1.62	2357

PA = 10 g; PO = 10 mL; Solvent: THF; Total monomer concentration = 5 mol/L

* Polymerization without solvent

根据¹H-NMR谱中PA苯环上质子的特征吸收峰和PO中甲基的特征吸收峰的面积之比可以求出共聚物中邻苯二甲酸酐链节的含量,我们选了五种不同PA、PO起始投料比的共聚体系进行反应,考察单体投料比对该共聚合体系的产率及共聚物组成的影响.结果列于表4.

从表4中可看出,共聚物中PA的含量(F_{PA})随起始物料中PA的增加而提高,表观上看,在起始投料比PA/PO < 1时,该共聚物中PA链节的比例和PA在起始料中的含量很接近,即共聚物中PA链节的含量可以由PA的起始投料比直接控制.当两者起始投料比增大到1以后(PA/PO ≥ 1),

继续增加PA,而共聚物的组成比都为1.

Table 4 Effect of monomer charge ratio of PA and PO on composition of the copolymer

PO/PA(mol)	Yield(g)	Conversion(%)	Copolymer composition(%)	
			F_{PA}	F_{PO}
3	19.5	89.9	23.7	76.3
2	16.2	91.0	32.4	67.6
1.5	14.2	89.6	39.3	60.7
1	12.1	87.1	49.4	50.6
0.8	10.8	82.4	50.1	49.9
0	—	—	—	—

Polymerization without solvent; Temperature = (120 ± 2)℃; Catalyst level = 60 mg/kg

不论是溶液共聚还是本体共聚, PO-PA 共聚物分子的端基难以控制, 是个随机过程.

2.3 共聚合反应的动力学

按单体摩尔比 PA/PO = 0.5 投料, 催化剂浓度为 50 mg/kg, 以 THF 作溶剂, 90℃ 下进行共聚合反应, 研究该体系的共聚反应动力学. 以共聚反应时间和共聚产物的量作图, 如图 3 所示. 反应在 3 h 内基本完成, 并且诱导期比相应的 PO 均聚还要短^[10,11], 小于 0.5 h. 考察前 3 h 反应的转化率 (C) 与反应时间 (t) 的关系, 以 $\ln 1/(1-C)$ 对 t 作图, 呈线性关系, 如图 4 所示. 表明共聚反应速率对单体浓度呈一级关系.

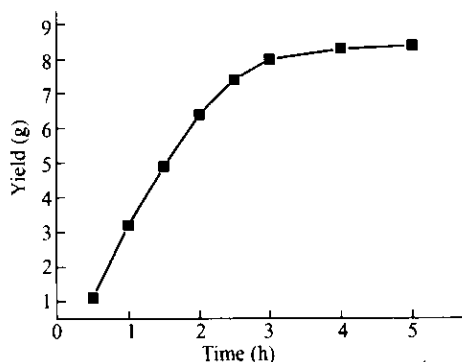


Fig. 3 Dependence of copolymer yield on reaction time

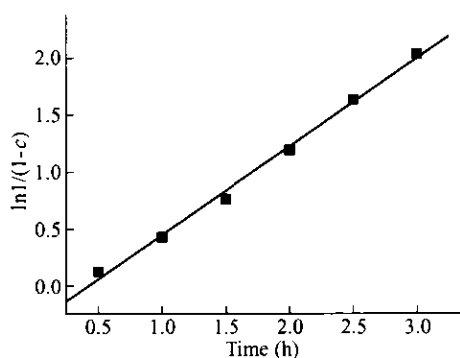


Fig. 4 Dependence of monomer conversion on reaction time
Temperature = 90℃, Catalyst level = 50 mg/kg; Monomer charge: PA = 5 g; PO = 5 mL; the others were same as in Table 2.

综上所述双金属氰化络合物(DMC)是催化环氧丙烷和邻苯二甲酸酐共聚的有效催化剂. 催化效率比已知催化体系高很多, 催化剂浓度为 60 mg/kg 时, 90℃ 下, 以 THF 作溶剂共聚反应 3 h, 转化率可达 94.0%. 该共聚体系可在多种溶剂中进行, 并且极性溶剂更有利于共聚合, 聚合温度也比本体共聚低, 合适的溶液共聚温度在 90 ~ 100℃ 之间. 研究该体系的共聚反应动力学, 表明该共聚反应速率对单体浓度呈一级关系.

REFERENCES

- 1 Aida T, Inoue S. J Am Chem Soc, 1985, 107: 1358 ~ 1364
- 2 Tsuruta T, Matsuura K, Inoue S. Makromol Chem, 1964, 75: 211 ~ 214
- 3 Aida T, Sanuki K, Inoue S. Macromolecules, 1985, 18(6): 1049 ~ 1054
- 4 Fang Jianghua(房江华), Huang Shili(黄士力), Shen Zhiquan(沈之荃). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 1998, 19(1): 92 ~ 94
- 5 Fang Jianghua(房江华), Zhang Zheyang(章哲彦). J Molecular Catalysis(分子催化), 2000, 2: 129 ~ 132
- 6 Kuyper J, Bokhoorn G. Journal of Catalysis, 1987, 105: 163 ~ 174
- 7 B Le - Khac. US patent, 5470813, 1995 ~ 11 ~ 28
- 8 Huang Yijun, Qi Guorong, Chen Linshen. Applied Catalysis A: General, 2003, 240: 263 ~ 271
- 9 Huang Yijun(黄亦军), Qi Guorong(戚国荣), Feng Linxian(封麟先). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2002, 23(2): 113 ~ 117
- 10 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 ~ 276
- 11 Huang Yijun, Qi Guorong, Wang Yuhua. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40: 1142 ~ 1150

RING-OPENING COPOLYMERIZATION OF PHTHALIC ANHYDRIDE WITH PROPYLENE OXIDE BY DOUBLE-METAL CYANIDE

HUA Zhengjiang, CHEN Shang, FANG Zuo, QI Guorong

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

Abstract Ring-opening copolymerization of phthalic anhydride (PA) with propylene oxide (PO) was successfully carried out by using double-metal cyanide (DMC). The characteristics of the copolymerization were presented and discussed. The structure of the copolymer was characterized with IR and $^1\text{H-NMR}$. The number-average molecular weight (M_n) and molecular weight distribution of the copolymer were measured by GPC. The results showed that DMC was a highly active catalyst for the copolymerization of PA and PO, giving high yield with a rate much higher than that of PO homopolymerization with the same catalyst at a low catalyst level of 60 mg/kg. This copolymerization can be also carried out in many organic solvents, and it was easier to be carried out in polar solvents such as THF and acetone than in non-polar solvents such as ether and cyclohexane. The proper temperature for reactions carried out in solutions was in the range of 90 ~ 100 °C. That was lower than the temperature range for bulk-copolymerization. The M_n was affected by the catalyst level, reaction temperature and trace water. M_n was in a range of 2500 ~ 4000 under firm polymerization conditions by removing trace water and other impurities. The kinetics of the copolymerization was also studied. The results indicated a first order relationship between the copolymerization rate and the monomer concentration.

Key words Double-metal cyanide, Phthalic anhydride, Propylene oxide