

原位负载稀土三元催化剂催化环氧丙烷和二氧化碳的共聚合研究*

路宏伟^{1,2} 秦玉升¹ 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松¹

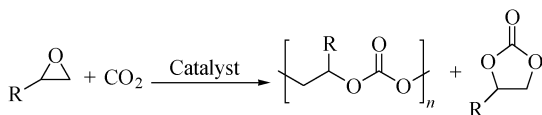
(¹中国科学院长春应用化学研究所 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 采用2种方法制备了原位负载稀土三元催化剂,即先将均相的 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin体系负载在载体上,后逐滴加入 ZnEt_2 (标记为 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin/ γ - Al_2O_3 / ZnEt_2);或先将 ZnEt_2 与载体反应,再与均相的 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin体系反应(标记为 ZnEt_2/γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin)。研究发现原位负载催化剂催化环氧丙烷和二氧化碳共聚合反应的活性比未负载前低24%~36%,通过分析催化剂制备过程中所生成的乙烷量的变化,证明原位负载时催化剂组分如 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin或 ZnEt_2 发生了向载体孔隙内的扩散渗透,使得催化剂各组分分配比与未负载催化剂相比发生了偏差,从而降低了催化活性;另一方面,表面羟基与 ZnEt_2 反应形成了低效率的活性种,也是原位负载催化剂活性不高的原因之一。提出了影响原位负载稀土三元催化剂活性的2个主要因素,即活性种的反应活性和活性种的数量。通过调节催化剂组分配比、负载化阶段的振荡研磨时间、原位负载时的活性种状态、载体的表面状态等,可使负载催化剂的活性比未负载的稀土三元催化剂提高3.5%。

关键词 二氧化碳, 共聚, 稀土三元催化剂, 负载催化剂

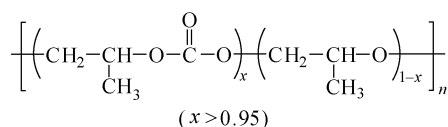
自从1969年井上祥平教授发现 ZnEt_2 - H_2O (1:1)催化体系可用于催化二氧化碳和环氧化物共聚以来^[1],以二氧化碳为原料合成高分子量的脂肪族聚碳酸酯(示意图1)已经成为目前高分子合成领域备受关注的研发方向之一。



Scheme 1 Copolymerization of carbon dioxide and epoxide

经过几十年的发展,人们相继发现了许多催化体系^[2~6],不仅包括金属卟啉、酚氧锌盐、 β -二亚胺锌和金属Salen等均相催化剂,也包括二乙基锌(ZnEt_2)/多活泼氢化合物、羧酸锌、双金属氰化物、稀土三元催化剂等非均相催化体系。与均相催化体系相比,非均相催化剂尽管难以从结构上进行详尽表征,但却具有合成方法简单、价格相对低廉、共聚产物分子量较高等特点。作为非均相催化剂的典型代表,稀土三元催化剂($\text{R}(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin- ZnEt_2 , R代表稀土金属)是能同时制备高分子量、高交替结构二氧化碳共聚物(示意图2)的催化剂之一^[7],具有明确的工业化价值。然而,

与烯烃聚合中的齐格勒-纳塔催化剂等催化体系相比,稀土三元催化剂的催化效率要低2~3个数量级。因此,迫切需要发展能提高其催化活性的新方法。



Scheme 2 Chemical structure of poly(propylene carbonate)

为了提高非均相催化剂的催化效率,负载化是最常用的方法之一。在烯烃聚合中,齐格勒-纳塔催化剂通过负载在 MgCl_2 载体上,使得活性Ti中心的比率大幅提高,从而使得催化剂的活性提高10倍以上^[8]。在二氧化碳和环氧化物共聚领域,Soga与Chen等分别用金属氧化物^[9~11]和含羧酸的聚合物^[12,13]替代多活泼氢化合物,制得了多种负载催化剂。此外,可用于二氧化碳和环氧化物共聚的负载催化剂还包括负载型双金属氰化物催化剂^[14~17],聚合物负载的卟啉铬催化剂^[18],以及氧化硅负载的 β -二亚胺锌催化剂^[19]等。

由于廉价易得、比表面积大和表面化学性质可调等优点,无机氧化物是常用的催化剂载体种

* 2011-10-08 收稿,2011-11-16 修稿;国家自然科学基金(基金号51021003)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:xhwang@ciac.jl.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11295

类之一. 氧化物载体的表面羟基种类和数量可以通过热活化进行调控,并可进一步调控其 Lewis 酸部位和碱部位的强度和分布,使之成为催化剂在其表面吸附和反应的中心. 稀土三元催化剂在配制过程中的配位缔合^[20]效应会导致体系发生严重的团聚,致使大量潜在的活性中心被包埋. 为了减少这种团聚对催化剂活性中心的包埋,在发生团聚之前将 3 种组分中的 1 种或数种负载在载体表面,再加入剩余组分,以期在载体表面上形成活性种,使催化剂活性中心尽可能多地分布在载体表面上.

本文探讨了提高稀土三元催化剂活性的途径和潜力,首先通过研究两类负载催化剂对二氧化碳与环氧丙烷共聚催化活性的影响,考察了原位负载时催化剂配制方法对其活性的影响,并研究了提高原位负载催化剂活性的方法;此外,还考察了载体种类、表面化学及热活化温度等因素对原位负载催化剂活性的影响.

1 实验部分

1.1 原料

甘油、二氧五环、环氧丙烷均为分析纯. 二氧五环、环氧丙烷经氢化钙回流后蒸出,用 4 Å 分子筛深度脱水,经微量水分测定仪测定水分小于 20×10^{-6} (V/V). 甘油经减压蒸馏后备用,二乙基锌系本组合成并经过精馏提纯,活性锌含量 > 99%,稀土配合物由本组自行合成^[7].

1.2 载体及其表面处理

纳米 γ -氧化铝和二氧化硅均购自浙江弘晟材料科技股份有限公司, γ -氧化铝 MC2R,纯度 $\geq 99.99\%$;纳米二氧化硅 SS-1,纯度 $\geq 99.5\%$.

载体使用前需热活化,将载体在经 Ar 吹扫的马弗炉中热活化,活化温度通常为 400 ~ 800℃,时间 10 ~ 12 h. 活化后的载体顺次经过 P_2O_5 、碱石灰、氯化钙、变色硅胶、活性炭和分子筛干燥后,在纯度为 99.99% 的 Ar 保护下存放备用.

若需要完全除去载体的表面羟基,可在无水无氧的条件下,用过量的 $ZnEt_2$ 与热活化后的载体反应,之后用过量的正己烷反复洗涤,以除去未反应的 $ZnEt_2$,真空干燥后备用.

1.3 乙烷体积测量

在氩气抽空置换下,高温烘烤量气装置,待冷却至室温后用平衡气球使体系压力为 0.1 MPa. 催化剂制备阶段放出的乙烷气体,通过 -78℃ 的

干冰冷阱之后,在量气管中收集,反应结束之后,将系统压力重新调至 0.1 MPa,读取反应前后的气体差,即为反应中放出的乙烷气. 以 $\gamma-Al_2O_3$ 载体为例,具体过程是将 1.0 g 热活化后的 $\gamma-Al_2O_3$ 分散在 1,3-dioxolane 中,滴加 1.0 mL $ZnEt_2$ (9.75 mmol) 与之反应,放出的乙烷体积记为 V_1 ;将 0.36 mL 甘油与 1.0 g 的 $\gamma-Al_2O_3$ 载体在 1,3-dioxolane 中作用后,再与 $ZnEt_2$ 反应,放出的乙烷体积记为 V_2 ;将 0.36 mL 甘油与 0.285 g $Y(CCl_3OO)_3$ 在 1,3-dioxolane 形成均相溶液,并与 $\gamma-Al_2O_3$ 载体作用,之后再与 $ZnEt_2$ 反应,放出的乙烷体积记为 V_3 ;用 0.285 g $Y(CCl_3OO)_3$ 、0.36 mL 甘油和 1.0 mL $ZnEt_2$ 配制稀土三元催化剂,放出的乙烷体积记为 V_4 .

将乙烷的体积 V 换算成物质的量 n ,分别记为 n_1, n_2, n_3, n_4 .

1.4 负载催化剂的制备

1.4.1 原位法负载稀土三元催化剂

在高纯氩气的保护下,称取一定量的 $R(CCl_3OO)_3$ 置于装有玻璃珠的两口安培瓶中,依次加入 30 mL 的 1,3-二氧五环和计算量的甘油,剧烈震荡,在玻璃球的研磨和搅拌下,体系呈现均相. 称取一定量的载体,边剧烈摇晃两口瓶边缓慢加入载体,并用 10 mL 的 1,3-二氧五环分批次冲洗残余载体. 所得体系放入 60℃ 恒温水浴振荡器中振荡研磨 2.5 h 后取出. 然后再滴加 2.0 mL 的二乙基锌,水浴冷却防止体系过热. 待没有气体放出后,将所得的催化剂放入 60℃ 恒温水浴振荡器中振荡研磨 2.5 h 后,取出备用.

1.4.2 控制负载时活性种的状态

基本操作与上述配制过程相同,二乙基锌的总量为 2.0 mL. 向 $R(CCl_3OO)_3$ -甘油均相体系中滴加给定量的二乙基锌,控制活性种处于由均相向非均相转变区间的特定状态;再次滴加二乙基锌的量为 2.0 mL 减去此前滴加的量.

1.5 负载催化剂下二氧化碳-环氧丙烷的共聚合反应

将配制好的催化剂与定量的环氧丙烷加到事先处理至无水无氧的 500 mL 高压聚合反应釜中,开动搅拌,恒定温度下通入二氧化碳至指定压力. 反应连续进行 10 h 后,释放二氧化碳压力,注入含 1% 盐酸的甲醇溶液终止反应,使共聚物全部析出. 所获得共聚物经甲醇洗至中性后,在 40℃ 真空干燥至恒重,计算反应收率和催化效率. 聚合

物再用二氯甲烷-甲醇体系精制,真空干燥后用于结构分析和分子量测定。

2 结果与讨论

2.1 原位负载方法对原位负载催化剂的影响

为使催化剂活性中心尽可能多地分布在载体表面上,在稀土三元催化剂发生团聚之前,我们采用了如下 2 种原位负载方法。

第一种方法是先将均相的 $Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin 体系负载在载体上,振荡研磨负载之后,再逐滴加入 $ZnEt_2$,所形成的非均相催化剂 (catalyst 1) 记为 $Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin/ γ - Al_2O_3 /

$ZnEt_2$ (表 1, Run 2)。共聚合反应结果表明, catalyst 1 的催化活性比未负载的稀土三元催化剂下降了约 36%,但所得 PPC 的分子量和碳酸酯单元含量 (CU%) 均略有增加。

第二种方法是先将 $ZnEt_2$ 与载体反应,充分振荡研磨后,再与均相的 $Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin 体系反应,所形成的催化剂 (catalyst 2) 也呈非均相状态,记为 $ZnEt_2/\gamma$ - Al_2O_3 / $Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin (表 1, Run 3)。Catalyst 2 的催化活性为 478.5 g/(mol Zn h),与稀土三元催化剂相比也下降约 24%,所得 PPC 数均分子量、碳酸酯含量和分子量分布分别为 96×10^3 , 94.3% 和 4.49。

Table 1 Copolymerization of CO_2 and propylene oxide (PO) by different catalysts^a

Run	Catalyst	Catalytic activity (g/(mol Zn h))	$M_n \times 10^{-4}^b$	M_w/M_n^b	CU% ^c
1	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin- $ZnEt_2$	630.8	10.8	3.20	97.2
2	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin/ γ - Al_2O_3 / $ZnEt_2$	402.6	12.0	3.44	98.1
3	$ZnEt_2/\gamma$ - Al_2O_3 / $Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin	478.5	9.6	4.49	94.3

^a Polymerization conditions: P_{CO_2} , 4.0 MPa; Reaction time, 10 h; PO, 200 mL; Temperature, 70°C; Zn/glycerin/ Y (molar ratio), 20/10/1; $ZnEt_2$, 2.0 mL; Solvent, 1,3-dioxolane; γ - Al_2O_3 , 2.5 g, calcinated at 600°C for 10 h; ^b Measured by GPC; ^c Measured by ¹H-NMR analysis

CO_2 和 PO 的共聚反应是按配位阴离子交替共聚机理进行的,聚合反应的速率可表示为:

$$R = \frac{2k_2k_3[M_1][M_2]C_0}{k_3[M_1] + k_2[M_2]}$$

从式中可知,在单体浓度一定的情况下,聚合反应速率与反应速率常数 k 和催化剂有效活性中心数 C_0 两个因素有关。

如前所述,原位负载催化剂的活性低于未负载前的稀土三元催化剂,其原因一方面与负载后活性种的催化能力 (即反应速率常数 k) 有关,另一方面则是由于参与反应的活性中心数目 (C_0) 下降。

通过测量催化剂制备过程中放出的乙烷的量 (表 2) 可以发现,未负载前稀土三元催化剂的制备

过程所放出的乙烷 (n_4) 为 13.46 mmol,原位负载 ($Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin + 1,3-dioxolane + γ - Al_2O_3 + $ZnEt_2$) 时放出乙烷的量 (n_3) 为 12.11 mmol,而稀土三元催化剂与 $ZnEt_2$ 反应及载体与 $ZnEt_2$ 反应放出的乙烷气体量之和 ($n_1 + n_4$) 为 15.61, n_3 比 ($n_1 + n_4$) 下降了 22%,说明原位负载时,催化剂组分可能向载体孔隙内发生了扩散渗透,降低了乙烷气体的生成。另外,原位负载时放出乙烷的量 n_3 为 12.11 mmol,而将甘油与 γ - Al_2O_3 载体在 1,3-dioxolane 中作用后,再与 $ZnEt_2$ 反应所放出的乙烷 (n_2) 为 13.72 mmol,说明 $Y(CCl_3OO)_3$ 的加入改善了甘油在 1,3-dioxolane 中的溶解性,使得催化剂组分向载体孔隙的扩散加剧。

Table 2 Ethane evolution during preparation of the *in situ* supported catalyst

No.	Order of addition of components	Ethane evolution (mmol)
1	γ - Al_2O_3 + 1,3-dioxolane + $ZnEt_2$	2.15
2	Glycerin + 1,3-dioxolane + γ - Al_2O_3 + $ZnEt_2$	13.72
3	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin + 1,3-dioxolane + γ - Al_2O_3 + $ZnEt_2$	12.11
4	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin + 1,3-dioxolane + $ZnEt_2$	13.46

Notes: Zn/glycerin/ Y (molar ratio), 20/10/1; $ZnEt_2$, 1.0 mL; Solvent, 1,3-dioxolane, 20 mL; γ - Al_2O_3 , 1.0 g, calcinated at 600°C for 10 h

以第一种方法负载时 (catalyst 1), 均相的 $Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin 不仅可以吸附在热活化后

的 γ - Al_2O_3 载体表面,还可以扩散到载体的孔隙内。随着 $ZnEt_2$ 的加入,吸附在载体表面的

$Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin与之发生反应,形成非均相的催化剂“壳”层,其结果是载体孔隙内的 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin被封闭,不能有效参与活性中心的生成过程.这不仅会使总的活性中心数目减少,还会导致催化剂各组分的配比在局部发生变化,对活性中心的催化性能产生不利影响.

以第二种方法负载时(catalyst 2), ZnEt_2 除了与载体的表面羟基反应之外,其分子也足够小到可以渗入载体的孔隙内^[10].当 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin加入时,会与 ZnEt_2 反应并形成非均相的催化剂“壳”层,将 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin与壳内的 ZnEt_2 分隔开来,导致活性中心数目的下降.此外,Soga等曾报道, ZnEt_2 与载体的表面羟基反应的产物也具有催化二氧化碳和环氧丙烷共聚的能力,但其催化活性很低^[9,10].也就是说,部分 ZnEt_2 参与了低活性中心的生成,也可能是导致负载催化剂整体活性较低的原因之一.

这2种方法配制的负载催化剂的催化活性较未负载的稀土三元催化剂相比下降了24%~36%.其中第一种方法制得的负载催化剂仅在催

化活性上有所降低,而所得聚合物的分子量和碳酸酯单元含量与稀土三元催化剂相比均有所提高;而第二种方法制得的负载催化剂在上述指标上均劣于未负载的稀土三元催化剂.因此,下面主要分析第一种方法制备的原位负载催化剂,寻找其催化活性较低的原因所在,并试图予以改善.

2.2 提高原位负载催化剂活性的方法

2.2.1 负载催化剂制备过程中振荡研磨时间的影响

原位负载催化剂过程中,负载阶段的振荡研磨时间分为两部分,第一部分时间(t_1)是 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应,第二部分时间(t_2)是上述反应的产物与 ZnEt_2 反应.

当 t_1 从2.5 h延长到5 h时,原位负载催化剂的活性从402.6 g/(mol Zn h)进一步下降到389.8 g/(mol Zn h),原因在于延长振荡研磨时间使得催化剂组分的扩散渗透更加严重,从而导致了催化剂配比的进一步偏差,使原位负载催化剂的活性进一步下降,这也从另一个侧面证实扩散渗透是导致负载催化剂活性降低的原因之一.

Table 3 Influence of grinding-stirring time on catalyst performance^a

Run	Catalyst		Catalytic activity (g/(mol Zn h))	$M_n \times 10^{-4}^c$	PDI ^c	CU% ^d
	t_1^b (h)	t_2^b (h)				
1	2.5	2.5	402.6	12.0	3.44	98.1
2	5	2.5	389.8	11.6	3.21	96.4
3	2.5	5	418.0	10.7	3.52	96.8
4	2.5	10	466.7	10.2	3.63	97.1
5	2.5	20	524.1	9.8	3.15	96.3

^a Polymerization conditions: P_{CO_2} , 4.0 MPa; Reaction time, 10 h; PO, 200 mL, Temperature, 70°C; Zn/glycerin/Y (molar ratio), 20/10/1; ZnEt_2 , 2.0 mL, Solvent, 1,3-dioxolane; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2.5 g, calcinated at 600°C for 10 h; ^b t_1 : Grinding-stirring time of $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; t_2 : grinding-stirring time of ZnEt_2 reacted with $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ^c Measured by GPC; ^d Measured by ¹H-NMR analysis

另一方面,从表3可见, t_2 从2.5 h逐渐增加到20 h后,原位负载催化剂的活性由402.6 g/(mol Zn h)增加到524.1 g/(mol Zn h),增加了30%.可见,通过延长 ZnEt_2 与前一阶段反应产物($Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的反应时间(t_2),可以有效提高催化剂的活性.虽然所得聚合物的分子量和碳酸酯单元比之前有所下降,但仍然属于高分子量、高碳酸酯单元含量的共聚物.

2.2.2 调节催化剂组分的配比

稀土三元催化剂的各组分配比对其催化性能有很大影响^[7].配制原位负载催化剂时,由于部分 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin向载体孔隙内的扩散,

在形成催化剂活性中心时,各组分的用量和配比发生变化,从而改变催化剂活性种的数量和催化能力,使负载催化剂的活性下降.

在保持 ZnEt_2 用量及 $Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ 与甘油比值不变的前提下,调节Glycerin/ ZnEt_2 配比,研究催化剂组分配比对原位负载催化剂的催化性能的影响.

实验结果如表4所示,当Glycerin/ ZnEt_2 配比低于0.5时,负载催化剂的活性很低,所得聚合物的分子量和碳酸酯单元含量也明显降低.当Glycerin/ ZnEt_2 从0.5增加到0.625时,催化剂活性随着甘油量的逐渐增加先增加后降低,但始终

高于 0.5 时的活性,但是所得聚合物的分子量和碳酸酯单元含量随 Glycerin/ ZnEt_2 配比变化不大.当 Glycerin/ ZnEt_2 为 0.563 时,原位负载催化剂的活性最高,值得注意的是,负载前的稀土三元催化剂在 Glycerin/ ZnEt_2 为 0.5 时活性最高^[7],这说明增加 $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin 的量可以提高原

位负载催化剂的活性.而当 Glycerin/ ZnEt_2 为 0.375 时,催化剂活性很低,这是因为该比例下的稀土三元催化剂活性本来就远低于 0.5 时的催化活性,而原位负载过程中的组分渗透无疑进一步加剧了该比例的失衡.

Table 4 Influence of glycerin/ ZnEt_2 (mol/mol) on catalytic performance^a

Run	Glycerin (mL)	Glycerin/ ZnEt_2 ^b (mol/mol)	Catalyst activity (g/(mol Zn h))	$M_n \times 10^{-4}$ ^c	PDI ^c	CU% ^d
1	0.53	0.375	71.7	9.0	3.52	95.2
2	0.71	0.500	402.6	12.0	3.34	98.1
3	0.80	0.563	469.2	12.2	3.87	96.5
4	0.89	0.625	411.8	12.3	3.64	97.6
5	1.07	0.750	333.4	11.3	3.59	96.6

^a Polymerization conditions: P_{CO_2} , 4.0 MPa; Reaction time, 10 h; PO, 200 mL; Temperature, 70°C; ^b Glycerine/ $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ (molar ratio) = 10; ZnEt_2 : 2.0 mL; Solvent: 1,3-dioxolane; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2.5 g, calcinated at 600°C for 10 h; ^c Measured by GPC; ^d Measured by ¹H-NMR analysis

2.2.3 活性种状态对负载催化剂的影响

在 ZnEt_2 向 $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin 中逐渐滴加过程中,体系由起初的均相状态逐渐向非均相变化,并在 0.3 mL 到 0.4 mL 之间达到临界点.如表 5 所示,当第一阶段向 $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{OO})_3$ -Glycerin 中滴加的 ZnEt_2 为 0.3 mL 时催化活性最高,达到 493.4 g/(mol Zn h).当滴加的 ZnEt_2 小于 0.3 mL 时,原位负载所得的催化剂活性随着 ZnEt_2 加入量的增加而增强;而当此滴加量大于 0.4 mL 时,原位负载催化剂的活性则随 ZnEt_2 加入量的增加而减弱.这可能是由于临界点附近时,活性种已具有一定的缔合度,从而减少了向载体孔隙的扩散和渗透;当继续滴加 ZnEt_2 时,活性种的缔合度进一步增大,包埋现象则越来越严重,从而影响了催化剂活性.

Table 5 Influence of state of active centers on catalytic performance^a

Run	ZnEt_2 ^b (mL)		Catalytic activity (g/(mol Zn h))
	I	II	
1	0	2.0	402.6
2	0.1	1.9	439.5
3	0.2	1.8	462.6
4	0.3	1.7	493.4
5	0.4	1.6	456.5
6	0.5	1.5	425.7

^a Polymerization conditions: P_{CO_2} , 4.0 MPa; Reaction time, 10 h; PO, 200 mL; Temperature, 70°C; Zn/glycerine/ Y (molar ratio), 20/10/1; Solvent: 1,3-dioxolane; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2.5 g, calcinated at 600°C for 10h; ^b I, ZnEt_2 added to react with glycerin and $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{OO})_3$; II, ZnEt_2 added after reaction of pre-catalyst and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3 原位负载时载体表面化学对催化性能的影响

前文已述,由于表面羟基与 ZnEt_2 反应形成了低效率的活性种,是原位负载催化剂活性不高的原因之一.如表 6 的 Run 4 所示,完全除去载体的表面羟基之后,原位负载催化剂的活性达到了 653.4 g/(mol Zn h),比未完全脱除表面羟基的载体化催化剂提高了 62%,也比未负载的稀土三元催化剂提高了 3.5%,表明载体化对提高催化活性具有积极的价值,值得进一步深入研究.载体的表面化学对负载催化剂的性能通常会产生影响,它与热活化温度密切相关.以完全除去表面羟基的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体时,催化剂的活性和分子量随着载体热活化温度的升高而增加,600°C 时达到最大值,之后随热活化温度的升高而稍有降低.碳酸酯单元含量则变化不大,所得的聚合物为高分子量、高碳酸酯单元含量的聚碳酸酯.

载体热活化温度对催化剂活性的影响,可能与其对载体表面化学的影响有关.按照 Konziger 的模型^[21], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的热活化温度从 400°C 逐渐增加到 700°C 时,其表面羟基种类和 Lewis 酸、碱部位均随之变化,其中 Lewis 酸、碱部位的变化历程为弱的 Lewis 酸、碱部位的生成;Lewis 酸、碱部位的强化与 Lewis 酸-碱离子对的形成;强 Lewis 酸、碱及强 Lewis 酸-碱离子对的形成;强 Lewis 酸、碱及强 Lewis 酸-碱离子对的逐渐成对消失.在 600°C 热活化下,载体表面同时含有强 Lewis 酸位、碱位及强 Lewis 酸-碱离子对,这些基

团可以影响活性中心的电负性,其中强的 Lewis 金属-烷氧键,这正是这类载体具有研究价值的重
酸位有助于环氧丙烷的配位活化,而 Lewis 碱位 要原因.
可使与之配位的二氧化碳更容易地进攻催化剂的

Table 6 Influence of surface chemistry of support on catalytic performance^a

Run	Support	Thermal activation temperature (°C)	Catalyst activity (g/(mol Zn h))	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	PDI ^b	CU% ^c
1 ^d	γ -Al ₂ O ₃	600	402.6	12.0	3.34	98.1
2	γ -Al ₂ O ₃	400	525.7	8.6	3.68	97.4
3	γ -Al ₂ O ₃	500	577.5	9.2	3.89	97.2
4	γ -Al ₂ O ₃	600	653.4	10.6	3.25	97.6
5	γ -Al ₂ O ₃	700	622.1	10.4	4.09	96.7

^a Polymerization conditions: PCO₂, 4.0 MPa; reaction time, 10 h; PO, 200 mL; Temperature, 70°C; Zn/glycerine/Y (molar ratio) = 20/10/1; ZnEt₂, 2.0 mL; Solvent, 1,3-dioxolane; Support, 2.5 g, calcinated at 600°C for 10 h, dehydroxylated by ZnEt₂ and washed throughly by *n*-hexane; ^b Measured by GPC; ^c Measured by ¹H-NMR analysis; ^d γ -Al₂O₃ calcinated at 600°C for 10 h, and used without dehydroxylation by ZnEt₂

3 结论

采用 2 种方法制备了原位负载稀土三元催化
剂,但催化活性均低于未负载的稀土三元催化剂,
其中 Y (CCl₃OO)₃-Glycerin/ γ -Al₂O₃/ZnEt₂ 的催
化 活 性 略 小 于 ZnEt₂/ γ -Al₂O₃/Y (CCl₃OO)₃-
Glycerin,但所得 PPC 的分子量和碳酸酯单元含量
明显高于后者. 研究了影响原位负载催化剂的活
性的主要因素,发现延长活性种形成阶段的振荡

研磨时间有助于活性的提高,改变稀土三元催化
剂的各组分的配比,当 Y (CCl₃OO)₃/Glycerin =
0.1, Glycerin/ZnEt₂ = 0.563 时,载体催化剂活性
最高. 除去 γ -Al₂O₃ 载体的表面羟基有助于提高
载体催化剂的活性,600°C 热活化时, γ -Al₂O₃ 的表
面化学性质对于提高催化剂活性的效果最为明显,
比未负载的稀土三元催化剂提高了 3.5%,表明稀
土三元催化剂的载体化仍将是改善其催化活性的
重要途径.

REFERENCES

1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. J Polym Sci, Part B: Polym Lett, 1969, 7: 287 ~ 292
2 Rokicki A, Kuran W. J Macromo Sci Rev Macromo Chem Phys, 1981, C21 (1): 135 ~ 186
3 Darensbourg D J, Holtcamp M W. Coord Chem Rev, 1996, 153: 155 ~ 174
4 Coates G W, Moore D R. Angew Chem Int Ed, 2004, 43 (48): 6618 ~ 6639
5 Sugimoto H, Inoue S. Pure Appl Chem, 2006, 78 (10): 1823 ~ 1834
6 Li Guofa (李国法), Qin Yusheng (秦玉升), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (1): 107 ~ 113
7 Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. Polymer, 2003, 44 (6): 1803 ~ 1808
8 Böhm L L. Angew Chem Int Ed, 2003, 42 (41): 5010 ~ 5030
9 Soga K, Hyakkoku K, Ikeda S. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1978, 16 (9): 2383 ~ 2392
10 Soga K, Hyakkoku K, Ikeda S. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1979, 17 (7): 2173 ~ 2180
11 Listos T, Kuran W, Siwiec R. J Macro Sci Pure Appl Chem, 1995, A32 (3): 393 ~ 403
12 Zhu H, Chen L B, Jiang Y Y. Chinese Chem Lett, 1995, 6 (12): 1029 ~ 1032
13 Chen L B. Makromo Chem Macromo Symp, 1992, 5975 ~ 5982
14 Chen Liban (陈立班), Peng Han (彭汉), Lin Xinxin (林欣欣), Su Yue (苏跃), Chen Haishen (陈海生). Chinese patent, CN1044663. 1989-02-02
15 Yang S Y, Fang X G, Chen L B. Macromol Symposia, 1996, 105: 17 ~ 25
16 Zhang Nanyan (张南燕), Chen Liban (陈立班), Yang Shuying (杨淑英), Yu Aifang (余爱芳), He Shujie (何树杰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (6): 741 ~ 745
17 Zhang Xinghong (张兴宏), Chen Shi (陈士), Qi Guorong (戚国荣). Chinese patent, CN101003622. 2007-01-18
18 Stamp L M, Mang S A, Holmes A B, Knights K A, de Miguel Y R, Mcconvey I F. Chem Commun, 2001, 23: 2502 ~ 2503

- 19 Yu K Q, Jones C W. *Organometallics*, 2003, 22: 2571 ~ 2580
- 20 Turova N Y, Turevskaya E P, Kessler V G, Yanovskaya M I. *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. 107 ~ 125
- 21 Knozinger H, Ratnasamy P. *Catal Rev Sci Eng*, 1978, 17: 31 ~ 70

COPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE AND PROPYLENE OXIDE UNDER *in situ* SUPPORTED RARE EARTH TERNARY CATALYST

Hong-wei Lu^{1,2}, Yu-sheng Qin¹, Xian-hong Wang¹, Xiao-jiang Zhao¹, Fo-song Wang¹

(¹ Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide to form poly(propylene carbonate) was carried out under *in-situ* γ -Al₂O₃ supported rare earth ternary catalyst. Two *in situ* supporting routes were employed, one was dropping ZnEt₂ into γ -Al₂O₃ pre-supported Y(CCl₃OO)₃-Glycerin system (Y(CCl₃OO)₃-Glycerin/ γ -Al₂O₃/ZnEt₂), the other was reacting γ -Al₂O₃ pre-supported ZnEt₂ with Y(CCl₃OO)₃-Glycerin system (ZnEt₂/ γ -Al₂O₃/Y(CCl₃OO)₃-Glycerin). However, the two supported catalysts showed unexpected 24% ~ 36% lower catalytic activity than their unsupported analog. By monitoring the ethane evolution during catalyst preparation, it was observed that the diffusion of three components of rare earth ternary catalyst into pores of γ -Al₂O₃ leading to molar ratio disparity of the components and decrease in number of active species, and subsequently loss of the catalytic activity. Moreover, the surface hydroxyl groups react with ZnEt₂ forming low active species, also leading to catalytic activity loss. Therefore, two main factors were proposed for improving the catalytic activity of supported catalysts, one was the activity of the active species, the other was the number of active species. By adjusting the molar ratio of three components, the time for grinding-stirring during supporting process, the active species of the *in situ* supported catalyst, the surface chemistry of the support, the catalytic activity of the supported catalyst may be improved significantly, a state-of-the-art optimal catalytic activity for the *in situ* supported catalyst showed 3.5% increase over the unsupported analog.

Keywords Carbon dioxide, Poly(propylene carbonate), Rare earth ternary catalyst, Supported catalyst