

二氧化碳与环氧化物的调节共聚合反应速率*

杨淑英 陈立班 余爱芳 何树杰

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 在二氧化碳和环氧化物共聚时加入特定的调节剂,生成有规定的分子量和端基官能度的产物.这种调节聚合的本质是调节剂所含活泼氢与活性中心之间的链转移反应.根据建议的历程,提出了调节共聚速率方程,计算结果与实验一致.

关键词 二氧化碳,环氧丙烷,调节共聚合,速率方程

近二十多年来,二氧化碳已逐渐被开发成为一种高分子合成的单体,在合适的条件下可反应得到各种缩聚或加聚产物^[1].阴离子配位的方法,是目前实现二氧化碳聚合的最有效、最现实的手段^[2].我们曾提出,二氧化碳可以象其它单体一样,在共聚时加入特定的调节剂而使反应特性得到控制,生成有规定的分子量和端基官能度的产物^[3].这种新的调聚工艺可用来合成液态脂肪族聚碳酸酯树脂,是发展一类新的聚碳酸酯聚氨酯材料^[4]的基础.该反应的历程与烯烃调聚不同而接近从环氧化物合成聚醚多醇的反应.这些调聚反应在本质上,都是通过调节剂与反应活性中心的链转移来控制分子量;但二氧化碳参加的调聚反应有一显著特点,即调节剂的加入令聚合的反应速率显著降低.本文为此进行了理论探讨,找到了这种调节共聚反应规律,解释了观察到的实验现象.

1 实验部分

1.1 原料

环氧丙烷是天津大沽化工厂工业产品,CO₂是广州氮肥厂钢瓶装产品,阴离子配位催化剂是按文献[2]方法制备,其它原料采用化学试剂.

1.2 共聚操作及速率测定

在干燥的130mL高压釜中加入催化剂和其它固体物料,用氮气置换釜内气体后,用针筒注入环氧丙烷和甲苯.从钢瓶通入CO₂,根据釜重量之差计算通入量.将釜置于调至指定温度之油浴并开动电磁搅拌.维持一定时间后排气出料,蒸发可挥发成分后记录得到聚合物重量.用同样的配方聚合不同的时间,将共聚物产量对时间作图,曲线各处的斜率就是该反应条件下在各反应瞬间的速率.

1.3 表征

在35℃测定共聚物苯溶液的特性粘数 $[\eta]$;借助特性粘数-凝胶透过色谱研究^[5]建立的关系方程计算分子量(式(1)适用于各种聚碳酸亚丙酯,而式(2)则适用于本法合成的聚

* 1997-10-21 收稿,1998-01-19 修稿;国家自然科学基金重点课题(29134103)

碳酸亚丙酯样品)。

$$\overline{M}_v = \exp(445.1 + 53.79 \ln[\eta])^{1/2} - 8.820 \quad (1)$$

$$\overline{M}_n = \exp(43.77 + 11.75 \ln[\eta])^{1/2} + 4.175 \quad (2)$$

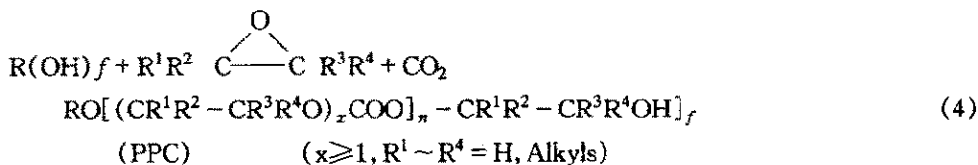
共聚物的羟基当量 E_{OH} 用常规的酰化滴定法测定。羟基官能度 f 如下计算:

$$f = \overline{M}_n / E_{OH} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 调节共聚

实验指出,在二氧化碳与环氧化物的配位共聚中,加入一定量的调节剂,可得到液态的脂肪族聚碳酸酯 PPC(式(4))。采用的调节剂是含有 f 个活泼氢原子的物质,如多元醇、酚或羧酸等。产物 PPC 含有 f 个链端羟基,即其官能度与所用调节剂相同;其分子量由调节剂用量决定,可用式(5)估计。



$$\overline{M}_n = W_p / N_{tr} \quad (5)$$

式中 W_p 为聚合物产量(g), N_{tr} 为投入调节剂分子数。若干实验结果列于表 1 中,表明聚合产物的官能度在测定误差范围内确实是由所用调节剂决定的。

Table 1 Typical results of regulated CO_2 copolymerization^a

No.	Regulator	$N_{tr}(\text{mol})$	$W_p(\text{g})$	$\overline{M}_n(\text{cald})^b$	$\overline{M}_n(\text{obsd})^c$	E_{OH}^d	f^e
1	H_2O	0.00406	9.7	2389	3400	1647	2.06
2	H_2O	0.00305	9.4	3082	4255	2125	2.00
3	$HO(CH_2)_4OH$	0.590	1833	3107	2857	1496	1.91
4	$HO(CH_2)_4OH$	0.659	1590	2413	3180	1505	2.11
5	$EtC(CH_2OH)_3$	0.0494	155	3138	3319	1119	2.98
6	$EtC(CH_2OH)_3$	0.593	1531	2582	4101	1286	3.19

a. Polymerization conditions: 60°C in toluene, CO_2 pressure = ca. 5MPa. N_{tr} is the number of the regulator; W_p is the weight of resulting copolymer; E_{OH} is equivalent weight of the regulator; f is the calculated OH functionality. b. According to E_q 5. c. By $[\eta]$ /GPC method⁽⁴⁾. d. E_{OH} is the equivalent weight of OH groups by titration. e. The observed OH functionality $f = \overline{M}_n(\text{obsd})/E_{OH}$.

2.2 共聚速率

一般的共聚反应速率随单体浓度提高而增加,聚合速率基本不受调节剂用量影响。二氧化碳和环氧丙烷的共聚有显著的不同,其速率 $R_p(\text{mol/L/h})$ 与液相反应物中二氧化碳的浓度 M_1 成反比,与催化剂含量 $C(\text{g/L})$ 成正比,与环氧单体浓度 $M_2(\text{mol/L})$ 的平方成正比^[6]。表 2 列出若干重要实验结果。其中 R_p 是加入不同量的各种调节剂时实测的最大

聚合速率; R_p^0 是不加调节剂时的聚合反应速率. 实验数据表明, 调节剂的加入使聚合速率随之减慢, 减慢的幅度由调节剂的种类和用量决定.

Table 2 Rate of the CO_2 -PO copolymerization^a

No.	Alcohol	W_r g	W_c g	V_L^0 mL	M_1^0 mol/L	M_2^0 mol/L	C g/L	R_p mol/L/h	R_p^0 mol/L/h ^b
1	HDO	0.2	0.40	39.3	5.44	6.33	10.2	3.58	5.26
2	HDO	0.4	0.40	39.5	5.42	6.30	10.1	2.71	5.26
3	HDO	0.8	0.40	39.9	5.37	6.25	10.0	1.80	5.26
4	HDO	1.2	0.40	40.3	5.32	6.20	9.91	1.35	5.26
5	BDO	0.41	0.20	39.5	5.42	6.30	5.06	0.55	2.63
6	H ₂ O	0.04	0.40	55.8	5.23	6.54	8.01	1.95	5.26
7	TMP	0.3	0.25	40.2	5.20	6.50	6.22	2.35	3.28
8	TMP	0.8	0.25	40.7	5.14	6.43	6.14	0.92	3.28

a. 60°C , $V_0 = 130\text{mL}$, $\text{CO}_2 = 15.0\text{g}$, $\text{PO} = 20.0\text{mL}$, $\text{PhMe} = 7.0\text{mL}$, $F_1 = \text{ca. } 0.4$. W_r is weight of regulator; W_c is weight of the catalyst; V_L^0 is the system volume; M_1^0 , M_2^0 are CO_2 , PO concentrations respectively in the liquid phase at the beginning; C is catalyst amount.

b. R_p is the observed rate of copolymerization; R_p^0 is the rate without regulators, it is calculated according to $R_p^0 = 0.0622 \text{ CM}_2^0/M_1^{[6]}$

2.3 链转移

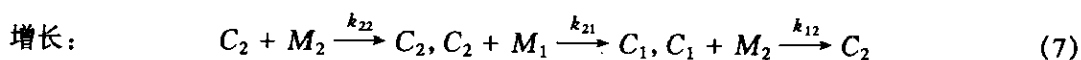
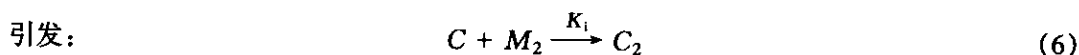
已经指出^[7], 二氧化碳在共聚中的特殊表现, 是由聚合的特殊机理决定的. 所用的配位催化剂含有的 Zn 原子, 须经与环氧单体络合引发方能形成活性中心(式(6)). 聚合的增长过程(式(7))与普通的配位聚合类似, 是单体向活性中心的 Zn-O 键的反复插入. 所不同的是当环氧单体插入后, 任何一种单体均可引起下一步增长; 而当 CO_2 插入后, 下一次插入的只能是环氧单体而不能是另一个 CO_2 , 否则引起活性中心的封闭失活(式(8)). 以上机理很好地解释了实验观察到的速率规律, 也说明了 CO_2 不能均聚的原因.

引入含活泼氢化合物作调节剂, 则聚合中将发生链转移反应(式(9)), 增长链脱离活性中心, 使分子量得到调节. 同时每个聚合链包含了一个调节剂分子, 故聚合物具有和调节剂相同的官能度. 原活性中心经转移后结构与未活化的催化剂相近, 除非再经引发, 将不再有活性. 因为 $k_i \ll k_p$, 聚合速率降低. 整个历程参见图 1.

图 1 中的 R-OH 表示调节剂. 注意 R 中还可含有更多的 OH 基. 此外 ROH 也可以是端羟共聚物分子, 故产物与活性中心间的链转移也是一种可能的竞争反应. 其结果是使调聚物分子数减少, 分子量升高.

2.4 动力学

上述机理可以表示为下面各单元反应:



了实验得到的 R_p 对两种不同单体和催化剂的依赖关系,也解释了调节剂的加入有降低反应速率的作用.在调节剂浓度 T_r 为 0 时该方程自然复原为文献[6]给出的共聚速率方程的形式.

2.5 试验结果

用表2中各试验配方聚合不同时间,所得聚合物产率如图2~4的实验点所示.在实

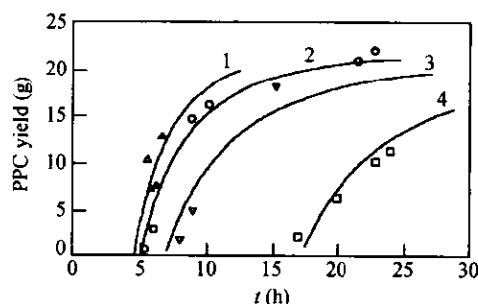


Fig. 2 CO_2 -PO copolymerization regulated by $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}(\text{HDO})$

Dots: Experimental results; Curves: Theoretical calculation by Eq. 12

Conditions: $T = 60^\circ\text{C}$, $V_0 = 130\text{mL}$, $\text{CO}_2 = 15.0\text{g}$, $\text{PO} = 20.0\text{mL}$, $\text{PhMe} = 7.0\text{mL}$,

1: $\text{HDO} = 0.2\text{g}$, 2: $\text{HDO} = 0.4\text{g}$, 3: $\text{HDO} = 0.8\text{g}$, $\text{HDO} = 1.2\text{g}$

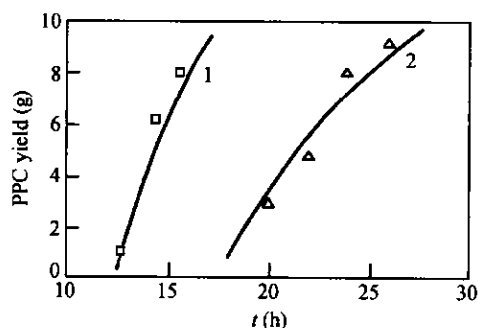


Fig. 3 CO_2 -PO copolymerization regulated by trimethylolpropane(TMP)

Dots: Experimental results; Curves: Theoretical calculation by Eq. 12

Conditions: $T = 60^\circ\text{C}$, $V_0 = 130\text{mL}$, $\text{CO}_2 = 15.0\text{g}$, $\text{PO} = 20.0\text{mL}$, $\text{PhMe} = 7.0\text{mL}$,

1: $\text{TMP} = 0.3\text{g}$, 2: $\text{TMP} = 0.8\text{g}$

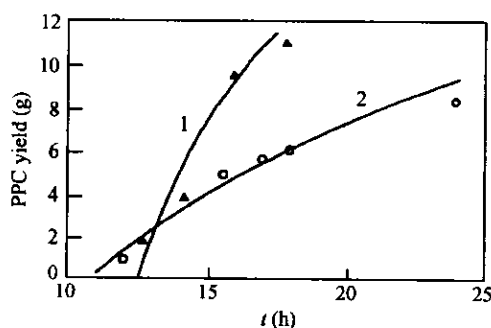


Fig. 4 CO_2 -PO copolymerization regulated by H_2O and $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$

Dots: Experimental results; Curves: Theoretical calculation by Eq. 12

Conditions: $T = 60^\circ\text{C}$, $V_0 = 130\text{mL}$, $\text{CO}_2 = 15.0\text{g}$, $\text{PO} = 20.0\text{mL}$, $\text{PhMe} = 7.0\text{mL}$,

1: $\text{H}_2\text{O} = 0.04\text{g}$, 2: $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} = 0.4\text{mL}$

验条件(60°C , 低剪切搅拌)下, $k_p = 0.0622$; 由所得数据求出转移常数 K_{tr} 的值, 对乙二醇、三羟甲基丙烷、水和丁二醇分别是 1162、27.0、36.0 和 100.0. 以式(12)为基础计算了不同时间聚合物的理论产量(计算方法参阅文献[7]), 画成图2~4中的曲线. 由图可见计

算值与实测值非常一致.说明调节剂的加入确实降低了反应速率,而且在整个聚合过程观察,速率降低的程度都与按式(12)预测的相接近,这从一个方面说明了本文建议的机理和方程是客观规律的反映.

REFERENCES

- 1 Chen Liban(陈立班). Polymer Bulletin(China) 1991, (1):46~49
- 2 Chen Liban(陈立班). Makromol Chem, Macromol Symp, 1992, 59:75~82
- 3 Chen Liban(陈立班). Huang Bin China Invention Patent, ZL91109459. 1991-09-19
- 4 Peng Han(彭 汉), Lin Xinxin(林欣欣), Huang Bin(黄 斌), et al. Chemical World (China), 1995, 36(8):426~428
- 5 Chen Liban(陈立班), Ni Erjia(倪尔霞), Yang Shuying(杨淑英), et al. Journal of Instrumental Analysis(China) 1995, 14(3):24~28
- 6 Chen, Liban(陈立班), Fang Xinggao(方兴高). Journal of Natural Gas Chemistry, 1994, 3(3):255;1994, 3(4):368
- 7 Chen Liban(陈立班), Yang Shuying(杨淑英), He Shujie(何树杰), et al. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程) in press

RATE OF REGULATED COPOLYMERIZATION OF CO₂ AND PROPYLENE OXIDE

YANG Shuying, CHEN Liban, YU Aifang, HE Shujie

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Abstract In the copolymerization of CO₂ and propylene oxide, the copolymers with designed molecular weight and OH-functionality can be obtained by addition of certain regulators. The copolymerization was found slower than that without regulators. The regulation is recognized to be the chain transfer reaction between the active hydrogen and the active centers of the catalyst. Mechanism for this copolymerization was suggested and a rate equation was accordingly deduced. The transfer constants were determined for regulators such as H₂O, 1, 4-butanediol, 1, 6-hexanediol, and 1, 1, 1-trimethanolpropane. Yields of the copolymerization in the presence of such regulators at various reaction time were calculated according to the developed principle. The results were consistent with the experimental data.

Key words Carbon dioxide, Propylene oxide, Regulated copolymerization, Rate equation