

·研究简报·

Fe-Al- α, α' -联吡啶催化体系催化马来酸酐与环氧丙烷开环共聚*

房江华 章哲彦

(宁波大学化学系 宁波 315020)

关键词 Fe-Al- α, α' -联吡啶催化剂, 交替共聚, 马来酸酐, 环氧丙烷

马来酸酐与环氧丙烷开环共聚, 所得聚酯具有功能团(C=C), 可以通过接枝、交联等方法改变其性能. 马来酸酐与环氧化物开环共聚合成聚酯, 所用催化剂通常有有机金属化合物^[1,2]和稀土络合物^[3,4]等. 我们在铁系催化丁二烯聚合^[5]和马来酸酐与苯乙烯共聚^[6]的基础上, 首次将 Fe(acac)₃-Al(*i*-Bu)₃- α, α' -联吡啶催化剂用于马来酸酐与环氧化物开环共聚. 发现该催化剂催化共聚反应具有时间短、收率高、共聚物交替度高等优点, 并测定了共聚合反应动力学的参数.

1 原料及试剂

马来酸酐为广州新港化工厂产品, 用三氯甲烷重结晶纯化, 环氧丙烷为上海试剂一厂产品, 用 CaH₂ 回流 4h 后, 在氮气保护下蒸馏得到, 乙酰丙酮铁用 FeCl₃ 溶液与乙酰丙酮络合产生, 用四氢呋喃重结晶制得. 三异丁基铝系瑞士 FlukaAG 公司产品, 苯、甲苯、四氢呋喃等溶剂, 为分析纯试剂, 用前经分子筛浸泡.

催化剂在室温下, 单口聚合瓶中按比例加入乙酰丙酮铁和 α, α' -联吡啶, 加入一定量溶剂溶解 (0.356g 乙酰丙酮铁加 2mL 溶剂), 溶解后用注射器加入按比例的三异丁基铝, 即得红色催化剂溶液. 本实验较好的催化剂比例是乙酰丙酮铁: α, α' -联吡啶: 三异丁基铝 = 1:1:4.

2 聚合与聚合物分析

聚合操作在氮气中进行, 采用真空抽、烤、充氮处理过的单口聚合瓶, 在瓶中加入马来酸酐、溶剂、环氧丙烷、催化剂, 在恒温下聚合数小时后, 加入含 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 共聚物用无水乙醇沉淀和洗涤, 并经真空干燥.

共聚物红外光谱用 Nicolet FTIR 10DX 光谱仪测得, 共聚物的 ¹H-NMR 图谱用 AC80 型核磁

共振仪, 以 CDCl₃ 为溶剂室温下测定. 共聚物的特性粘度 [η] 于 25℃ 测定其 CHCl₃ 溶液 (3.6g/dL) 获得.

3 共聚物的结构和性质

Fe(acac)₃-Al(*i*-Bu)₃- α, α' -联吡啶催化马来酸酐与环氧丙烷共聚, 得到的产物为白色固体, 可溶于氯仿、四氢呋喃, 不溶于乙醇和甲醇. 图 1 是马来酸酐与环氧丙烷共聚物的红外光谱, 1732 和 1211cm⁻¹ 是酯基的特征吸收峰. 在 1644 和 3063cm⁻¹ 有不饱和双键的 $\nu_{C=C}$ 和 ν_{C-H} 吸收, 表明共聚物是不饱和聚酯. 图 2 是共聚物

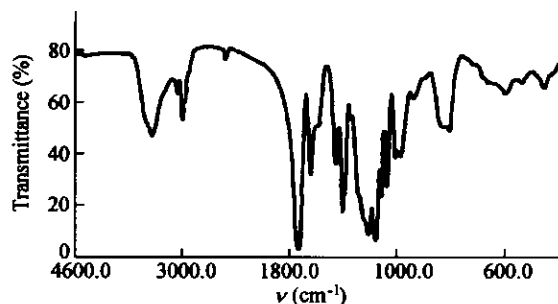


Fig. 1 Infrared spectrum of copolymer

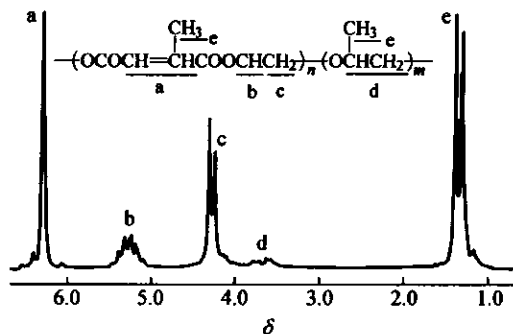


Fig. 2 ¹H-NMR of copolymer

$^1\text{H-NMR}$ 图谱, 主要显示了单元链节 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CHCOO})_n-$ 所含四种氢的吸收峰. 在共聚实验条件下, 马来酸酐不会均聚, 所以只要求得共聚物中马来酸酐含量, 即可得到交替度. 用共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱上各峰面积之比, 计算共聚物中马来酸酐的含量, 将其列于表 1. 由表 1 可见, 马来酸酐与环氧丙烷共聚可以得到高交替度共聚物. 催化剂 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha,\alpha'$ -联吡啶与稀土相比^[3], 聚合物中酸酐含量有所提高, 收率有一定的提高, 时间缩短, 与烷基金属化合物相比, 聚合时间大为缩短, 聚合物收率和粘度均有大幅度提高.

Table 1 Copolymer composition

Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)	Copolymer f_{MA}	Composition (%) f_{PO}
92.5	0.073	47.3	52.8

Solvent: toluene, Al/Fe (molar ratio) = 4, 70℃, 3h, total monomer concentration = 2mol/L, $[\text{Fe}] = 2.0 \times 10^{-2}$ mol/L, Fe/ α,α' -dipyridyl = 1 (molar ratio) $[\text{MAN}]/[\text{PO}] = 1$ (molar ratio)

4 马来酸酐与环氧丙烷共聚特征

$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha,\alpha'$ -联吡啶体系催化马来酸酐与环氧丙烷共聚反应可以在多种溶剂中进行, 但共聚物的收率在苯、甲苯中较其它溶剂四氢呋喃、苯甲醚、环己烷中高. 粘度 $[\eta]$ 以环己烷、石油醚及四氢呋喃中较大. 见表 2.

Table 2 Influence of solvent on the copolymerization

Solvent	Benzene	Toluene	THF	Cyclohexane	Petroleum ether	Anisole
Yield (%)	85.7	92.5	15.3	45.6	78.1	48.7
$[\eta]$ (dL/g)	0.071	0.073	0.079	0.076	0.085	0.063

The reaction conditions are same as in Table 1

Fe-Al- α,α' -联吡啶体系催化马来酸酐与环氧丙烷共聚时, Al/Fe 摩尔比和 Fe/ α,α' -联吡啶摩尔比对共聚收率、 $[\eta]$ 的影响列于表 3. 数据表明, Al/Fe 摩尔比在 2~6 范围内收率和 $[\eta]$ 均较大. 可能是当烷基铝比例提高时反应体系内的水分会减少, 有利于收率的提高. 当比例提高超过 6 时, 可能由于烷基铝的链转移起主要作用, 使共聚物分子量下降, 在沉淀时可溶部分增加, 收率和粘度均下降. Fe/ α,α' -联吡啶摩尔比为 1 时收率和 $[\eta]$ 较高. 比例大于 1 和比例小于 1 时收率和 $[\eta]$ 均略有下降.

用其它含氮或含氧原子配体代替 α,α' -联吡

啶对共聚影响列于表 4, 数据表明共聚物收率有所下降. 当无配体时, 收率不如 α,α' -联吡啶时高, 说明配体加入对共聚有较大作用, 且双基氮配体比其它配体好. 同时也可发现含氮原子配体比含氧原子配体催化体系的聚合物收率稍高, 这可能是氮原子与中心原子络合好于氧原子有关.

Table 3 Influence of Al/Fe and Fe/ α,α' -dipyridyl on the copolymerization

Al/Fe (molar ratio)	Fe/ α,α' -dipyridyl (molar ratio)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)
2	1	89.0	0.075
4	1	92.5	0.073
6	1	94.6	0.070
8	1	85.4	0.068
10	1	83.4	0.066
1	2	59.9	0.065
1	1.5	81.7	0.071
1	1	92.5	0.073
1	0.5	80.4	0.070

The reaction conditions are same as in Table 1

Table 4 Influence of Ligand on the copolymerization

Ligand	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)
α,α' -Dipyridyl	92.5	0.073
8-Hydroxy quinoline	84.6	0.076
Pyridine	80.5	0.068
Acetone	85.1	0.063
No	78.5	0.075

The reaction conditions are same as in Table 1

5 共聚反应动力学

图 3 为 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha,\alpha'$ -联吡啶体系催化马来酸酐与环氧丙烷共聚反应时间 (t) 对收率 (c) 作图, $\ln 1/(1-c)$ 与 t 呈线性关系, 表明共聚反应对单体浓度呈一级关系.

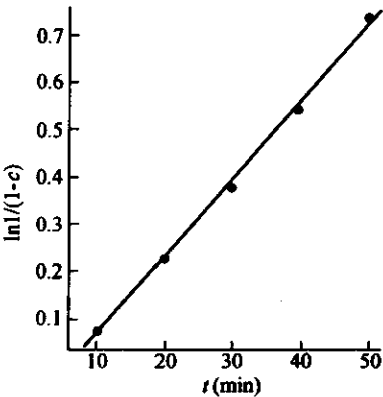


Fig. 3 Dependence of copolymer yield on the reaction time The reaction conditions are same as in Table 1.

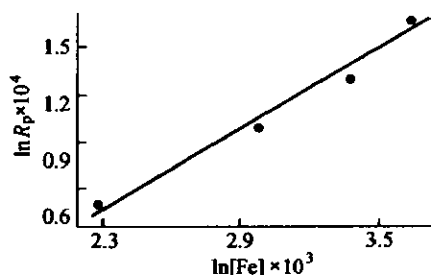


Fig. 4 Dependence of copolymerization rate on the catalyst concentration

The reaction conditions are same as in Table 1.

图 4 表明马来酸酐与环氧丙烷共聚反应速度与催化剂浓度呈线性关系,且其斜率近似等于 1,表明共聚反应对催化剂浓度呈一级关系。

不同反应温度下的反应速率常数 K_p 对 $1/T$ 作图, $\ln K_p$ 与 $1/T$ 呈线性关系,依据直线斜率,用阿仑尼乌斯公式求得共聚反应表观活化能为 89.6 kJ/mol (图 5)。

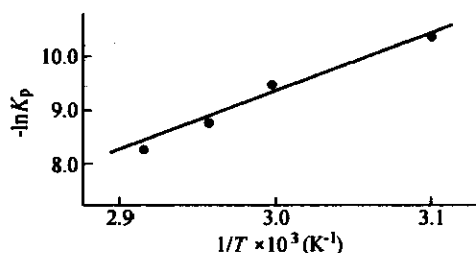


Fig. 5 Dependence of copolymerization rate on the reaction temperature

The reaction conditions are same as in Table 1.

$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha, \alpha'\text{-联吡啶}$ 体系是催化马来酸酐与环氧丙烷共聚的新型有效催化剂,具有聚合快、收率高、共聚物交替度高的优点。从实验结果可以得出,产物收率以芳烃溶剂较好,催化剂组成以 Al/Fe 摩尔比为 2~6、 $\text{Fe}/\alpha, \alpha'\text{-联吡啶}$ 摩尔比为 1 较好,反应时间 3h,聚合反应对单体浓度为一级关系。

REFERENCES

- 1 Nieslochowska Kuran w. Polym Bull, 1982, 2: 411~416
- 2 Shinnanyo Shi, Yamaguchi Ken. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1973, 11(9): 2247~2255
- 3 Fang Jianghua(房江华), Chen Xianhai(陈仙海), Zhang Yifeng(张一峰), Shen Zhiquan(沈之荃). J Chin Cat(催化学报), 1994, 15(1): 45~49
- 4 Ye Yuhua(叶玉汉), Fang Jianghua(房江华), Shen Zhiquan(沈之荃). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, 13(1): 119~122
- 5 Zhang Z Y, Zhang H J, Ma H M, Wu Y. J Molecular Catalysis, 1982, 17: 65~76
- 6 Fang Jianghua(房江华), Huang Shili(黄土力), Ge Congxin(葛从辛), Zhang Zheyuan(章哲彦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (4): 474~478

RING-OPENING COPOLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE AND PROPYLENE OXIDE BY $\text{Fe-Al-}\alpha, \alpha'\text{-DIPYRIDYL}$ CATALYST

FANG Jianghua, ZHANG Zheyuan

(Department of Chemistry, Ningbo University, Ningbo 315020)

Abstract The characteristics and structure of the titled copolymer are presented and discussed in the present paper. The copolymer is characterized by IR and $^1\text{H-NMR}$. The copolymer is a product of high alternation. The content of maleic anhydride is 47% in the copolymer. The copolymerization can be realized in solvents such as aromatic hydrocarbon and alkane. The yield is higher in aromatic hydrocarbon than that in the others. The suitable Al/Fe molar ratio is 2~6. The suitable $\text{Fe}/\alpha, \alpha'\text{-dipyridyl}$ molar ratio is 1. From kinetic studies the activation energy of copolymerization is evaluated to be 89.6 kJ/mol.

Key words $\text{Fe-Al-}\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl}$ catalyst, Alternating copolymerization, Maleic anhydride, Propylene oxide