

稀土络合催化环氧乙烷聚合*

张一烽 沈之荃
(浙江大学化学系, 杭州)

摘 要

以稀土化合物-二(2-乙基己基)磷酸钕 $[\text{Nd}(\text{P}_{204})_2]$, 三异丁基铝和水组成的络合催化剂, 引发环氧乙烷聚合。结果表明, 稀土络合催化剂是制备高分子量聚环氧乙烷的新型催化剂。聚合反应速度与环氧乙烷浓度呈一级关系, 与 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_2$ 浓度呈一级关系。聚合的总活化能 $E_a = 33.8 \text{ kJ/mol}$, 表现速率常数 $K_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ 。

关键词 稀土、配位催化剂、环氧乙烷、聚合、动力学、聚环氧乙烷

高分子量聚环氧乙烷是一类人们所熟知且有着广泛用途的高分子化合物。它可以用作水溶性薄膜、纺织浆料、增稠剂、絮凝剂、润滑剂、分散剂、水相减阻剂、水土保持助剂、食品和药物添加剂等。六十年代至今, 研究并确立了烷基锌-水、烷基铝-水-乙酰基丙酮、烷基铝-过渡金属乙酰基丙酮盐-水、烷基铝-磷酸-路易斯碱^[1,4]等为环氧烷烃开环聚合的催化剂。我们在稀土络合催化双烯烃及乙炔定向聚合基础上^[5,6], 在1985年将稀土催化剂应用于环氧烷烃的开环聚合^[7]并获得成功。本文报道 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_2$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ - H_2O 甲苯体系聚合环氧乙烷的特征及其动力学研究的结果。

实 验 部 分

实验所用甲苯、加氢汽油等都经纯化处理后使用。环氧乙烷系浙江大学化工厂提供, 含水量 $< 0.1\%$, 含醛量 $< 0.02\%$ 。

按文献[5]制备 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_2$ 。聚合瓶经 120°C 烘烤抽真空充氮处理后使用。

聚合反应在氮气氛下于25ml封口瓶中进行。聚合结束, 将聚合液注入含0.5% 264抗氧剂的加氢汽油中终止, 得到白色聚环氧乙烷固体, 经汽油多次洗涤后, 真空干燥至恒重。由产物得率计算转化率及反应速度。以水为溶剂, 测定特性粘度, 按文献[8]的公式计算分子量。

$$[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.78} \quad (\text{水}, 30^\circ\text{C})$$

* 1986年10月7日收到。;中国石油化工总公司资助项目。

结果与讨论

1. 稀土化合物对聚合的影响 首先考察稀土钕化物对环氧乙烷聚合的影响, 结果示于表 1. 由表 1 可见, 在三异丁基铝和水二元催化体系中加入 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 组成三元络合催化剂, 转化率和分子量都显著提高. 表明稀土络合催化剂是制备高分子量聚环氧乙烷的新的有效催化剂.

2. 聚合时间的影响 不同聚合时间的影响结果示于表 2. 转化率-时间曲线如图 1 所示. 表 2 和图 1 表明, 在一定温度下, 随着聚合时间的延长, 转化率不断增加, 90°C 聚合时能以较快的速度达到高转化率, 60°C 聚合转化率稍低. 在 60°C 时, 分子量随着聚合时间的延长不断上升, 24 小时后仍然有上升趋势; 90°C 时, 聚合后期分子量出现下降趋势. 上述结果可以解释为高温聚合链转移速度较快, 同时已经形成的大分子链也可能发生断裂.

表 1 稀土化合物对环氧烷烃聚合的影响

催 化 剂	单 体	聚合时间 (h)	转化率 (%)	$[\eta](\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{H}_2\text{O}$	环氧乙烷	7	31	5.6
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{H}_2\text{O}$	环氧乙烷	7	74	14.3
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{H}_2\text{O}$	四氢呋喃	12	0	

* $\text{Al}/\text{Nd} = 8$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al} = 0.5$, $[\text{EO}]/[\text{Nd}] = 300$ (摩尔比).

** $[\text{Al}] = 6.0 \times 10^{-2}(\text{mol/l})$, $[\text{EO}] = 2.25(\text{mol/l})$, 70°C .

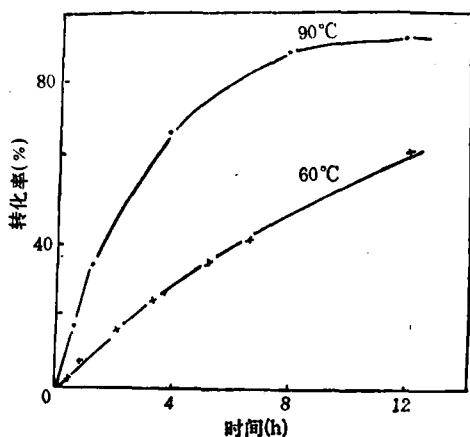


图 1 稀土络合物催化环氧乙烷的转化率-时间关系

3. 聚合反应活化能 固定单体和引发剂浓度, 在 $50-80^\circ\text{C}$ 之间以 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{H}_2\text{O}$ 催化剂引发环氧乙烷聚合得到表 3 结果. 从表 3 可知, 随着聚合温度升高转化率升高, 即反应速度加快. 欲得较高分子量 PEO, 宜在 $60-70^\circ\text{C}$ 之间聚合. 在不同温度下, 转化率与时间的关系如图 2 所示. 由图 2 的斜率求得不同温度下的 R_p 值, 将 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图(图 3), 按 Arrhenius 公式求出聚合反应的总活化能 $E_a = 33.8\text{kJ/mol}$.

4. 聚合动力学 (1) 聚合速度与钕化物浓度关系 固定单体浓度, $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 浓度在 $1.6 \times 10^{-3}-8.6 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 内变化,

聚合结果示于表 4. 由表 4 可知, 当催化剂浓度在 $1.8 \times 10^{-3}-5.4 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ (以钕化物计) 内时, 分子量随催化剂浓度升高而升高, 当大于 $6.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 时, 分子量则出现降低趋势. 反应速度随催化剂浓度升高而增加. 固定单体浓度, 改变 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 浓度, 作转化率与时间关系得图 4 直线. 由此求出相应的 R_p , 再以 $\lg R_p$ 对 $\lg[\text{Nd}(\text{P}_{204})_3]$ 作图得一直线(图 5), 其斜率为 $0.96 \approx 1.0$. 表明反应速度与钕化物浓度呈一级关系, 即

$$R_p \propto [\text{Nd}(\text{P}_{204})_3]$$

表 2 稀土络合催化环氧乙烷聚合时间影响

聚合时间 (h)	转化率(%)	$[\eta](\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
	(1) 60°C		
0.08	1.3	0.83	8
0.25	3.3	2.4	31
0.58	6.2	3.4	48
1.5	13	4.4	67
3.5	24	6.9	108
5	34	8.5	150
6	39	9.2	174
12	58	13.6	287
24	81	14.0	298
	(2) 90°C		
0.5	16	3.5	50
1	31	6.4	109
4	70	7.4	131
8	87	9.1	171
12	96	10.4	203
20	97	8.7	162

* $[\text{EO}]/[\text{Nd}] = 380$, $[\text{EO}] = 2.3(\text{mol/l})$, 其余同表 1.

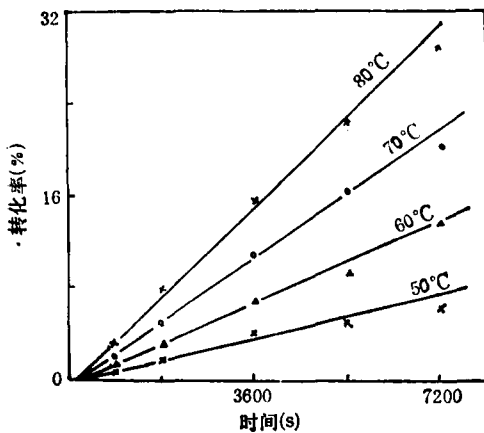
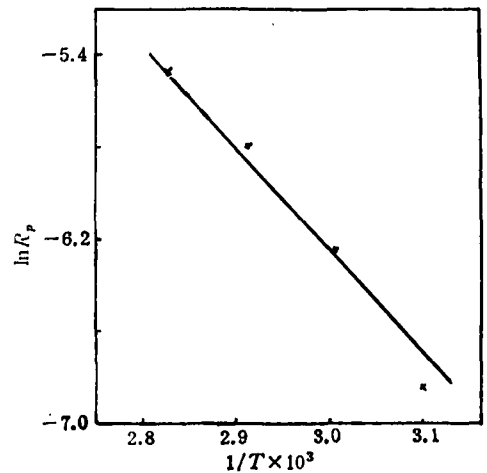


图 2 温度对环氧乙烷聚合影响

$[\text{EO}] = 2.7(\text{mol/l})$; $[\text{EO}]/[\text{Nd}] = 570$.

图 3 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 的关系

(2) 聚合速度与单体浓度关系 固定催化剂浓度, 改变单体浓度对聚合的影响, 结果示于图 6。从图 6 可知, 反应速度随单体浓度的升高而增加, 浓度大于 3.6mol/l 反应速度趋于定值。

将表 2(1) 数据适当处理, 按下式

$$\ln [M]_0/[M]_t = K_p[\text{Nd}(\text{P}_{204})_2]_t$$

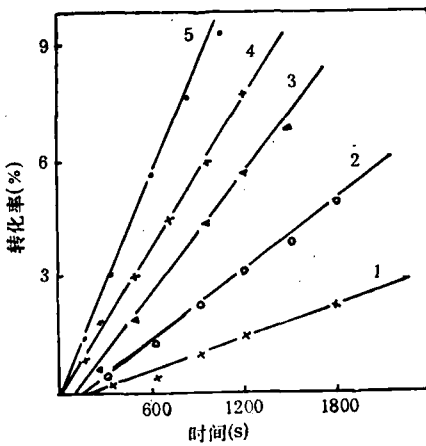
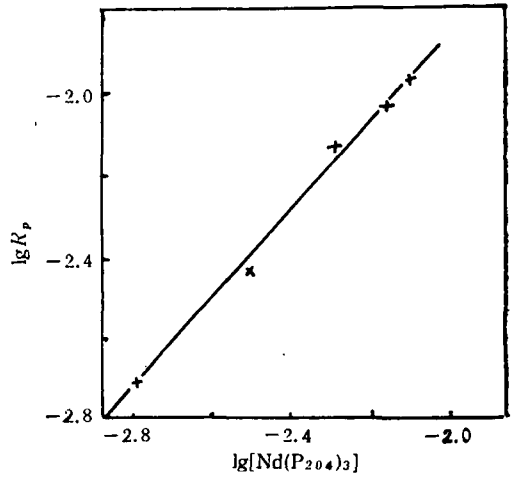
表 3 温度对环氧乙烷聚合反应的影响*

温度(°C)	50	60	70	80
转化率(%)	45	64	74	84
$[\eta](\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$	6.8	9.3	14.3	8.2

* 聚合 7 小时;其余数据同表 1.

表 4 钕化物浓度对环氧乙烷聚合反应的影响*

$[\text{Nd}(\text{P}_{204})_3] \times 10^3 (\text{mol/l})$	1.83	2.15	3.79	4.35	5.35	6.44	8.53
转化率(%)	7	28	46	55	68	87	91
$[\eta](\text{dl/g})$	/	6.8	8.8	9.9	11.5	11.4	10.9
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	/	117	163	190	232	228	215

* 70°C, 8 小时, $[\text{EO}] = 2.27 \text{ mol/l}$.图 4 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 浓度的影响浓度 $\times 10^{-3} (\text{mol/l})$: 1, 1.67; 2, 3.34; 3, 5.00; 4, 6.68; 5, 8.35. $[\text{EO}] = 2.27 (\text{mol/l})$, 60°C.图 5 $\lg R_p$ 与 $\lg[\text{Nd}(\text{P}_{204})_3]$ 的关系

以 $\ln[M]_0/[M]_t$ 对 t 作图 7, 表明聚合速度与单体浓度呈一级关系。这与 Rabagliati 等采用 $\text{Ph}_2\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ 体系催化环氧乙烷聚合^[9]的结果基本一致。若聚合过程钕化合物浓度保持恒定值, 将图 7 直线的斜率除以 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 的浓度, 则得到聚合的表观速率常数 $K_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}$ 。

综上所述, $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3-\text{Al}(\text{i-Bu})-\text{H}_2\text{O}$ 、甲苯催化体系, 60°C 催化环氧乙烷聚合的反应速度方程式为:

$$R_p = K_p[\text{EO}][\text{Nd}(\text{P}_{204})_3]$$

其中表观速率常数 $K_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}$ 。总活化能 $E_a = 33.8 \text{ kJ/mol}$ 。

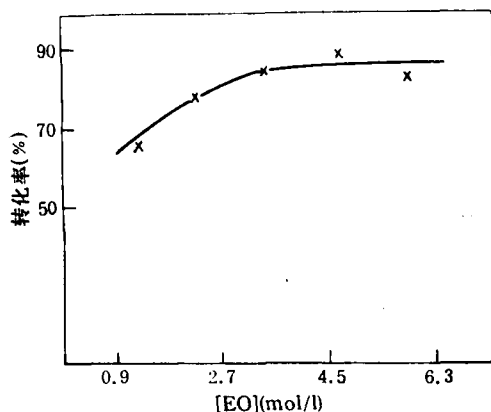
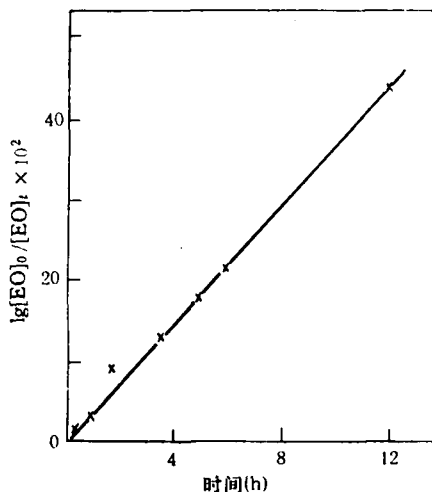


图6 单体浓度的影响

$[Nd] = 5.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l}), 70^\circ\text{C}, 7\text{h}.$

图7 $\ln[M]_0/[M]$ 对 t 的关系

参 考 文 献

- [1] SHU. Kambara and And Akio Takahashi, *Makromol. Chem.*, 1963, 53, 89.
- [2] Vandenberg E. J., *J. Polym. Sci.*, 1969 A-1, 7, 525.
- [3] Hsieh H. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 2425.
- [4] Yasuji Kida, Yuichi Miura, Kazuo Shikata, Keiichi Azuma, *J. Polym. Sci.*, A-1, 1975, 13[12], 2837.
- [5] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室,《稀土催化合成橡胶文集》,科学出版社,1980.
- [6] 张一烽、蔡一平、杨慕杰、沈之荃,《高分子通讯》,1986,(2),125-130.
- [7] 沈之荃、张一烽、彭建德,《浙江大学学报》,1985,5,172.
- [8] Edgar Bortel, Stanislaw Hodorowicz, and Ryszard Lamoc, *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 2491.
- [9] Rabagliati F. M. and Bradley Chem. *Abstr.*, *Eur. Polym. J.*, 1984, 20, 6, 571.

ETHYLENE OXIDE POLYMERIZATION USING THE RARE-EARTH COORDINATION CATALYSTS

ZHANG Yifeng and SHEN Zhiqian

(Department of Chemistry; Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

Ring opening polymerization of ethylene oxide by using coordination catalysts composed of neodymium 2-ethylhexyl phosphonates-triisobutyl aluminium-water in toluene have been studied. It was found that the catalytic activity of rare-earth coordination catalysts and viscosity-average molecular weights of PEO obtained both are high. The kinetics for the polymerization of EO with $Nd(P_{204})_3 - Al(i-Bu)_3 - H_2O$ system in toluene at 60°C has been studied. The overall polymerization activation energy E_a measured was 33.8 kJ/mol . and the rate equation could be expressed as $R_p = K_p [EO] [Nd(P_{204})_3]$, where $K_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Key words Rare-earth, Coordination catalyst, Ethylene oxide, Polymerization, Kinetics, Poly (ethylene-oxide)