

马来酸酐 - 环氧丙烷共聚物的合成及结构表征 *

陈仙海 张一烽 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州, 310027)

摘 要

本文将稀土络合物 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与烷基铝组成的二元体系催化剂用于共聚马来酸酐 (MAn) 与环氧丙烷 (PO) 获得成功, 并采用 $^1\text{H-NMR}$ 研究了共聚物三元组序列分布. 结果表明, 稀土络合催化剂为 MAn 与 PO 共聚的优良催化剂, 可得到高转化率、高交替度共聚物. 共聚物数均分子量 \overline{M}_n 和分子量分布分别为 2000—3000、1.3—1.7, 共聚物中 MAn 的摩尔含量 40% 以上. 共聚物组成及序列分布与投料比、催化剂种类、溶剂性质等有关. 理论计算表明, 序列分布符合三级马尔可夫 (Markoffian) 过程.

关键词 稀土络合物、开环共聚、马来酸酐、环氧丙烷、序列分布

马来酸酐与环氧化物开环共聚得到的不饱和聚酯主链上含有 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和双键, 因而具有广泛的用途, 如用作制造玻璃钢、涂料等. 自60年代以来, 相继报道了阳离子型(如 AlCl_3 、 BF_3 等)^[1]、阴离子型^[2] 及烷基金属化合物^[3] 体系作为马来酸酐与环氧化物开环共聚的催化剂, 但这些催化体系活性较低, 难以同时获得高催化效率和高交替度产物. 另一方面, 共聚物的结构及序列分布影响产物的性能, 同时一定程度上反映出聚合机理, $^1\text{H-NMR}$ 波谱是研究马来酸酐 - 环氧丙烷共聚物精细结构的有用工具^[4], 通过 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中 $-\text{CH}_3$ 峰的分析, 可以获得共聚物中 PO 三元组分布结果.

本文采用钷化合物与烷基铝组成的体系为催化剂合成马来酸酐 - 环氧丙烷共聚物, 着重研究共聚物三元组序列分布.


实 验 部 分

原料 单体环氧丙烷经 KOH 浸泡过夜, CaH_2 回流 4 小时后蒸馏; 马来酸酐经 CHCl_3 重结晶; 苯、1,4-二氧六环、氯苯、二氯甲烷、四氢呋喃及乙二醇二甲醚均为分析纯试剂, 经 0.4nm 分子筛浸泡 24 小时以上后使用.

催化剂制备 稀土钷化合物 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$, $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$, $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

按文献 [5] 方法合成 (其中 $\text{P}_{204} = \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \text{RO} \end{array}$, $\text{P}_{507} = \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \text{R} \end{array}$)

* 1991年11月25日收到; 国家自然科学基金资助项目

$$R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$$
;
 naph =  - $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} -$, $n = 10 - 16$;
 acac = 乙酰丙酮基). 二元体系催化剂络合物 - 烷基铝配制成苯溶液使用, 配制方法见文献 [5].

聚合方法及后处理 在除去水气及氧气的单口瓶中依次加入马来酸酐、溶剂、催化剂溶液、环氧丙烷, 60 °C 下聚合, 一定时间后加入含 5% HCl 的乙醇沉淀得聚合物. 产物经乙醇浸泡数次, 真空干燥至恒重.

聚合物分析 聚合物的红外光谱在岛津 IR-570 上记录. ¹H-NMR 核磁共振在 JEOL FX-90Q 核磁共振波谱仪上测得, 溶剂为 CDCl₃, TMS 作内标. -CH₃ 峰经放大、积分, 得到各三元组序列的含量. 共聚物分子量及其分布在 Water-208. LC/GPC 仪上测定, 聚苯乙烯作标样, 30 °C, 以 THF 为流动相.

结果与讨论

1. MAn-PO 共聚物的分子量及其分布

马来酸酐因其酸性较大, 在与环氧丙烷共聚时难以得到高分子量共聚物, 采用烷基锌体系只能得到 $\overline{M}_n = 1000 - 2000$ 的产物^[6]. 我们采用稀土络合物与烷基铝组成的体系为催化剂共聚马来酸酐与环氧丙烷, 结果如表 1. 从表中可以看出, 以 Nd (P₂₀₄)₃ - Al (i-Bu)₃ 体系为催化剂时, 产物数均分子量和重均分子量均较高, 且 [PO]₀ / [MAn]₀ 增大时, 分子量增大, 分子量分布亦变宽, 以 AlEt₃ 作为催化剂组份时, 分子量较低, 得率也较低, 这可能是因为 AlEt₃ 酸性大于 Al (i-Bu)₃, 使得体系的 Lewis 酸性更大, 从而导致低转化率和低分子量. 此外, 产物的 GPC 图均为单峰, 且分布较窄, 由此可确定产物为共聚物而不是共混物.

Tab. 1 Effect of catalyst on the molecular weight and molecular weight distribution of copolymer^a

Catalyst system	[PO] ₀ / [MAn] ₀	Time (h)	Yield ^b	\overline{M}_n	\overline{M}_w	MWD
Nd (P ₂₀₄) ₃ - Al (i-Bu) ₃	1 : 1	17	79%	2670	4056	1.52
Nd (P ₂₀₄) ₃ - Al (i-Bu) ₃	2 : 1	17	73%	2941	4783	1.63
Nd (naph) ₃ - Al (i-Bu) ₃	1 : 1	6	68%	2662	3766	1.41
Nd (acac) ₃ · 3H ₂ O - Al (i-Bu) ₃	1 : 1	6	64%	2547	3414	1.34
Nd (P ₂₀₄) ₃ - AlEt ₃	1 : 1	6	33%	2205	3580	1.6

a, Al / Nd = 8; [Nd] = 1×10^{-2} mol/l; [MAn] = 1.02 mol/l; in benzene: b, Based on the conversion of MAn

2. MAn-PO 共聚物结构分析

稀土络合催化剂共聚马来酸酐与环氧丙烷得到的产物都具有类似的红外光谱吸收, 如图 1. 从图中可以看出, 强吸收峰 1710 cm⁻¹ 为酯链节中 C=O 伸缩振动, 1200 和 1150 cm⁻¹ 为酯链节中 C—O 特征峰, 1630 cm⁻¹ 为 C=C 双键吸收峰, 弱吸收峰 1100 cm⁻¹ 表示共聚物主链中含有少量醚键, 由于 IR 中没有 1810 cm⁻¹ 左右 (酸酐羰基

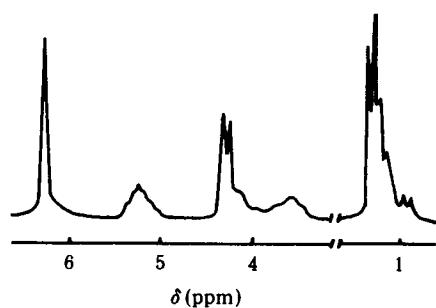
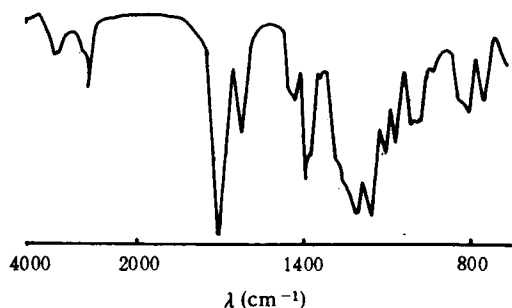


Fig. 1 IR spectrum of the MAn-PO copolymer Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the MAn-PO copolymer
 1100cm^{-1} 表示其聚合物主键中含有少量醚键, 由于 IR 中没有 1810cm^{-1} 左右(酸酐羰基特征峰)的吸收, 因而聚合链中不存在 $-\text{MAn}-\text{MAn}-$ 连接. 图 2 为共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 与其它体系具有相似的化学位移, $\delta=6.3\text{ppm}$ 为 $\text{C}=\text{C}$ 双键上的质子吸收, $\delta=5.2\text{ppm}$ 为酯链节中 CH 上的吸收, $\delta=4.2\text{ppm}$ 为酯链节中 CH_2 上的吸收, $\delta=3.5\text{ppm}$ 为醚链节中 CH 和 CH_2 上的质子吸收, 共聚物中酯链节的含量可通过下式计算:

$$\text{酯链节摩尔含量 } E.u. = \frac{A_{5.2} + A_{4.2}}{A_{5.2} + A_{4.2} + A_{3.5}}$$

共聚物中马来酸酐摩尔分数 f_{MAn} 为:

$$f_{\text{MAn}} = \frac{E.u.}{1 + E.u.}$$

从图 2 中还可以发现, $-\text{CH}_3$ 吸收具有六重峰, 从低场到高场可分为三组双重峰, 分别表示 BAB、BAA、AAA 三元组链节中 $-\text{CH}_3$ 峰(B 代表 MAn, A 代表 PO), 由峰面积即可得到三元组分布.

3. 影响共聚反应及产物结构的因素

(1) 溶剂的影响

Tab. 2 Effect of solvent on the copolymer yield and structure^a

Solvent	Yield (%)	f_{MAn}	Relative triad concn.			$f'_{\text{MAn}}{}^b$
			BAB	BAA	AAA	
1, 4-dioxane	12	0.453	0.754	0.144	0.102	0.452
Chlorobenzene	39	0.436	0.712	0.147	0.141	0.440
Benzene	52	0.432	0.658	0.184	0.158	0.429
CH_2Cl_2	30	0.434	0.676	0.193	0.131	0.436
THF, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	0	—	—	—	—	—

a. $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3-8\text{Al}(\text{i-Bu})_3$; $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{MAn}] = 1.02 \text{ mol/l}$; 60°C ; 6 h;
 $[\text{PO}]_0 / [\text{MAn}]_0 = 2$

b. Calculated according to the relative triad concentration

表 2 表示溶剂性质对催化活性及产物结构的影响, 从中可以看出, 随着溶剂极性的增大, 得率降低, 说明聚合反应为配位聚合而不是离子型聚合; 溶剂的给电子性增大,

共聚物中 MAn 摩尔含量也随之增加, 这可能是因为(1)溶剂的 Lewis 碱性起一定的“中和”作用; (2) 给电子原子(1,4 二氧六环中的氧)与催化剂活性中心的作用抑制了环氧丙烷的配位. 此外, 根据三元组序列含量计算得到的 f'_{MAn} 与 f_{MAn} 基本一致, 这进一步证实了 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 $-\text{CH}_3$ 峰归属的正确性.

(2) 单体投料比 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ 的影响

单体投料比 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ 的改变对得率及产物组成影响较大, 从表 3 中可以看出, 当 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ 为 1 时, 得率有一最大值. 共聚物中 MAn 摩尔含量 f_{MAn} 随 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ 的增加而降低, 这显然是由于体系中 $[\text{PO}]$ 的增加引起, 同时, 随着 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ 的增加, 三元组序列含量 BAB 减少, AAA 增加, 而 BAA 无明显变化. 从表 3 中还可以发现, f_{MAn} 的变化速度远远低于 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$, 这说明二元体系稀土络合催化剂活性中心极易与 MAn 配位, 从聚合过程中颜色变化看, 当 MAn 溶液中加入催化剂后, 体系立即变为红棕色, 由此也可以断定上述推论.

Tab. 3 Effect of $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ on the copolymer yield and structure^a

$[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$	Yield	f_{MAn}	relative triad concn.			f'_{MAn}
			BAB	BAA	AAA	
0.5	8%	0.467	—	—	—	—
1.0	79%	0.450	0.723	0.198	0.081	0.451
2.0	73%	0.429	0.637	0.243	0.120	0.430
3.0	62%	0.421	0.640	0.180	0.180	0.420
4.0	50%	0.407	0.607	0.199	0.194	0.414

a. $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3 - 8 \text{Al}(\text{i-Bu})_3$; $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{MAn}] = 1.02 \text{ mol/l}$; 17 h; benzene

(3) 催化体系的影响

表 4 为钕配体及烷基铝种类对得率及产物微结构的影响. 从表中可以发现, 配体对催化剂活性的影响顺序为: $\text{P}_{507} > \text{P}_{204} > \text{naph} > \text{acac}$ ($\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 体系见表 3). 这可能与钕络合物的结构有关, 对于 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 及 $\text{Nd}(\text{naph})_3$, Nd 与配体间同时存在离子键和配位键, 而 $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中只有配位键, 键能的大小可能在一定程度上影响催化剂的活性. 从表中同样可以看出, 随着 $[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$ 的增加, f_{MAn} 下降. 烷基铝的性质对催化活性影响较大, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成的体系具有较高的催化活性.

Tab. 4 Effect of catalyst system on the copolymer yield and structure^a

Catalyst system	$[\text{PO}]_0/[\text{MAn}]_0$	Yield	f_{MAn}	relative triad concn.			f'_{MAn}
				BAB	BAA	AAA	
$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3 - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$	1	94%	0.459	0.714	0.192	0.094	0.448
	2	63%	0.445	0.690	0.162	0.148	0.435
$\text{Nd}(\text{naph})_3 - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$	1	67%	0.465	0.750	0.141	0.109	0.451
	2	68%	0.443	0.729	0.148	0.123	0.445
$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$	1	64%	0.465	0.784	0.138	0.078	0.460
	2	70%	0.439	0.672	0.179	0.149	0.432
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3 - \text{AlEt}_3$	1	33%	0.452	0.718	0.190	0.092	0.448
$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3 - \text{AlEt}_3$	1	22%	0.417	0.676	0.165	0.159	0.431

a. $\text{Al}/\text{Nd} = 8$; $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{MAn}] = 1.02 \text{ mol/l}$; 60°C ; 6 h; benzene

Tab. 5 PO-MAn addition probability parameters calculated according to a third-order Markoffian process

[PO]₀ / [MAn]₀	f _{MAn}	y	z	x	f'' _{MAn}
1 : 1	0.450	0.215	0.334	0.184	0.434
2 : 1	0.429	0.276	0.387	0.216	0.415
3 : 1	0.421	0.219	0.618	0.382	0.410
4 : 1	0.407	0.247	0.609	0.375	0.402

4. 三级Markoffian 过程计算

Markoffian 统计计算有助于研究聚合反应机理, 先假设MAn-PO 共聚符合三级 Markoffian 过程, 定义 $x = P_{AAA/A}$, $y = P_{ABA/A}$, $z = P_{BAA/A}$, 则三元组的相对浓度

$$\begin{cases} \eta_{AAA} = cyz \\ \eta_{BAA} = \eta_{AAB} = cy(1-x) \\ \eta_{ABA} = C(1-x) \\ \eta_{BAB} = C(1-y)(1-x). \end{cases} \quad C \text{ 为常数} \quad (1)$$

定义 $R_1 = \eta_{BAB} / 2\eta_{BAA}$; $R_2 = \eta_{AAA} / \eta_{BAA}$; $R_3 = 2\eta_{BAA} / \eta_{AAA}$, 消除方程组(1) 中的常数 c 可得:

$$\begin{cases} y = 1 / (1 + 2R_1) \\ z = [-R_2 + (R_2^2 + 2R_2R_3)^{1/2}] / R_3 \\ x = 1 - zR_3 / 2 \end{cases} \quad (2)$$

共聚物中, $f''_{PO} / f''_{MAn} = 1 + y + yz(1-x)$ (3)

采用以上公式对表 3 中的数据进行计算, 结果如表 5, 由表中可见, 由三级 Markoffian 统计计算得出的 f''_{MAn} 与 f_{MAn} 基本一致. 由 x, y, z 定义可知, 聚合过程可用二级或更低级 Markoffian 过程描述的条件为 $x = z$, 从表 5 数据看, x 与 z 值相差较大, 因而不能采用二级或二级以下 Markoffian 统计描述. 但对于单金属或单组分催化体系, 当共聚物接近交替时, 聚合过程可用一级 Markoffian 过程描述. 采用稀土络合催化剂得到的 MAn-PO 共聚物接近交替, 这似乎可以说明催化体系共聚 MAn-PO 时的活性种由双金属组成, 这方面的研究还有待于进一步深入.

参 考 文 献

- [1] Hilt, A., Reichert, K., Hamann, K., *Makromol. Chem.*, **1967**, 101, 246
- [2] Luston, J., Vass, F., *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 56, 91
- [3] Kuran, W., Nieslochowski, A., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **1981**, A15(8), 1567
- [4] Kern, R. J., Schaefer, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (1), 6
- [5] 欧阳均、沈之荃, 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 北京, **1980**, p 113
- [6] Kuran, W., Nieslochowski, A., *Polym. Bull.*, **1980**, 2, 411

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MAN-PO COPOLYMER PREPARED BY RARE EARTH COORDINATION CATALYST

CHEN Xianhai, ZHANG Yifeng, SHEN Zhiqian

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

ABSTRACT

Ring-opening copolymerization of maleic anhydride (MAN) with propylene oxide (PO) was successfully carried out by using rare earth complexes (i. e., $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$, $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$, $\text{Nd}(\text{naph})_3$ and $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in combination with aluminum alkyls as catalysts for the first time. The relative concentration of triads of the MAN-PO copolymer obtained was investigated on the basis of $^1\text{H-NMR}$ in detail. The results showed that the rare earth coordination systems were favourable catalysts for the copolymerization of MAN with PO, giving high yield and almost alternating copolymer. The number-average molecular weight and molecular weight distribution were in the range of 2000 — 3000 and 1.3 — 1.7 respectively. The composition and the monomer distribution were affected by the monomer charge ratio, the sort of catalyst, and the property of solvent. It was also found that the monomer composition of copolymer predicted from the third-order Markoffian process fit the observed $^1\text{H-NMR}$ data perfectly.

Key words Rare earth complex, Ring-opening copolymerization, Maleic anhydride, Propylene oxide, Sequence distribution