

环氧化物稀土络合催化开环聚合动力学研究*

彭建德** 张一烽 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码 310027)

摘 要

用膨胀计方法研究环氧丙烷、环氧氯丙烷在稀土络合催化剂 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 作用下的聚合反应动力学, 表明聚合反应速度对催化剂浓度及单体浓度均呈一级关系。环氧丙烷、环氧氯丙烷开环聚合反应活化能分别为 61.3 kJ/mol 和 48.9 kJ/mol。在同样的聚合反应条件下, 环氧氯丙烷聚合反应速度大于环氧丙烷聚合反应速度。

研究还发现, 催化剂组成摩尔比 Al/Nd 及 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 对聚合反应速度均有一定影响; 各种稀土元素络合催化剂催化活性顺序为: $\text{Nd} > \text{La} > \text{Dy} > \text{Yb} > \text{Eu}$; 稀土络合物中配体对活性的影响为: $\text{acac} > \text{P}_{204} > \text{P}_{507} > \text{naph}$; 烷基铝的影响为: $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 > \text{AlEt}_3$ 。

关键词 稀土络合催化剂、开环聚合、聚合动力学

环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷的均聚物和共聚物是一类早为人们熟知且具有广泛应用价值的高分子, 例如高分子量聚环氧乙烷可用作水溶性薄膜、增稠剂、润滑剂、流动减阻剂等; 环氧氯丙烷均聚物及共聚物则是具有许多优良性能的橡胶^[1]。

自 1985 年起, 我们研究开发了一类崭新的由稀土化合物、烷基铝和水组成的 Ziegler 型环氧烷烃开环聚合催化剂, 它能使环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷以较高的聚合反应速度得到立构规整性很好的高分子量聚合物(达几百万)^[2,3]。

环氧乙烷的聚合反应动力学已在以前用重量法进行了研究^[4], 本文则在此基础上, 进一步用膨胀计法进行环氧丙烷、环氧氯丙烷稀土络合催化开环聚合动力学规律的研究, 考察了各种因素对聚合反应速度的影响。

实 验 部 分

环氧丙烷、环氧氯丙烷为化学纯试剂, 经 CaH_2 干燥处理, 蒸馏备用; 溶剂甲苯经钠丝处理、蒸馏; 稀土络合催化剂制备见文献 [3]。

聚合反应用的膨胀计在使用前经高温烘烤、重复抽空充氮处理, 加料及聚合均在氮气保护下进行。由于是溶液聚合, 而单体-溶剂的混合体积并非两者体积的简单加和, 聚合物-溶剂混合体积也并非两者体积的简单加和, 所以不能根据单体、聚合物的密度来确定

* 1989 年 10 月 10 日收到; 国家自然科学基金和中国石化总公司资助课题;

** 现在同济大学化学系。

转化率。聚合反应速度系由各单体的转化率与实际体积收缩的标准曲线求得。

结 果 与 讨 论

1. 环氧丙烷、环氧氯丙烷稀土络合催化聚合动力学

$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}(1:8:4)$ 是环氧丙烷、环氧氯丙烷开环聚合的良好催化剂, 本文以此为催化剂, 研究其催化环氧化物开环聚合的动力学。

(1) 聚合反应动力学方程的确定:

在以前的研究中发现^[4], 在其它条件固定时, 聚合反应速度在一定范围内随催化剂浓度增加而增大。图 1 所示为单体浓度固定, 改变催化剂浓度时, 环氧丙烷开环聚合反应 $-\ln(1-c)$ 与聚合反应时间 t 的关系。

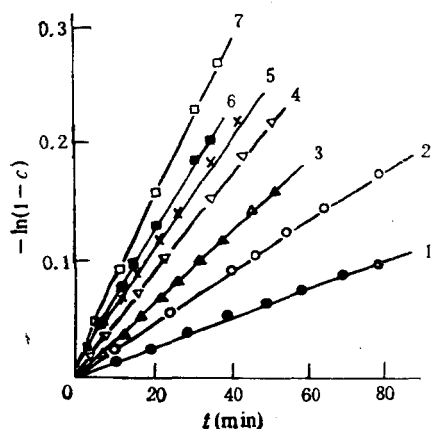


图 1 催化剂浓度对 PO 聚合的影响

条件: $[\text{PO}]_0 = 1.47(\text{M})$; 聚合温度 70°C ; 催化剂浓度 $[\text{Nd}] (\text{M})$: (1) $\bullet$ 4.5×10^{-3} ; (2) $\circ$ 6.8×10^{-3} ; (3) $\triangle$ 9.1×10^{-3} ; (4) $\blacktriangledown$ 1.13×10^{-2} ; (5) $\times$ 1.36×10^{-2} ; (6) $\blacksquare$ 1.59×10^{-2} ; (7) $\square$ 1.81×10^{-2}

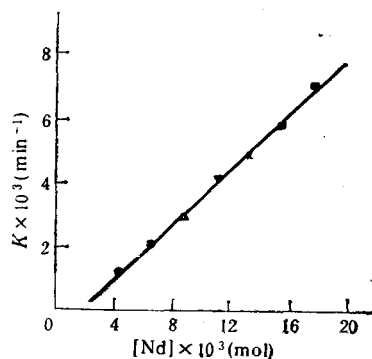


图 2 聚合速度与催化剂浓度的关系

从图 1 可以看出, 在各催化剂浓度下, $-\ln(1-c)$ 与聚合时间 t 均能成很好的直线关系, 证明聚合反应速度对单体浓度呈一级动力学关系。

由图 1 可以求得不同催化剂浓度下聚合反应的表现速率常数 $K(K = k_p[\text{Nd}])$, 以 K 对催化剂浓度作图 2。可见在钕化物浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时才开始聚合反应, 这可能与聚合体系存在着微量杂质有关; 钕化物浓度在 $4.5 \times 10^{-3} \text{—} 18 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 范围内, 聚合反应表现速率常数与催化剂浓度 $[\text{Nd}]$ 成直线关系, 说明聚合反应速度对催化剂浓度呈一级关系。

用同样的方法可以得到, 环氧氯丙烷开环聚合反应速度对单体浓度和催化剂浓度均呈一级关系(见图 3.4)。

对环氧乙烷聚合动力学研究表明^[4], 稀土络合催化环氧乙烷聚合反应速度与单体、催化剂浓度也呈一级关系。所以稀土络合催化环氧化物聚合动力学方程均可以表示为:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}][\text{Nd}]$$

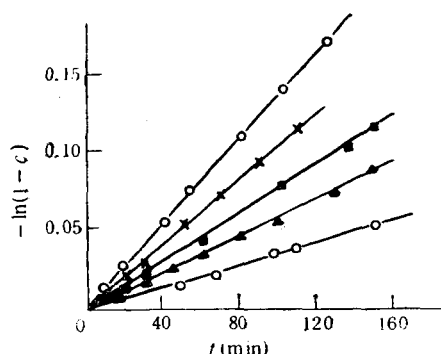


图3 环氧氯丙烷在不同催化剂浓度下的聚合

条件: $[ECH] = 1.3(M)$; 聚合温度: $70^{\circ}C$; 催化剂浓度 $[Nd](M)$: (1) $\bullet$ 4.5×10^{-3} ; (2) $\blacktriangle$ 6.8×10^{-3} ; (3) $\blacksquare$ 9.1×10^{-3} ; (4) $\times$ 1.13×10^{-2} ; (5) $\bullet$ 1.36×10^{-2}

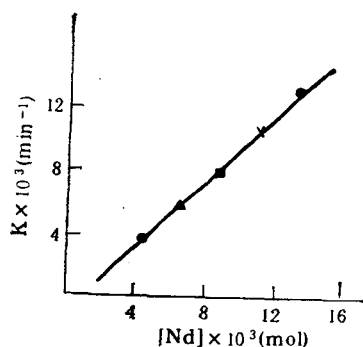


图4 聚合速度与催化剂浓度的关系

(2) 环氧丙烷、环氧氯丙烷开环聚合反应活化能

本体系中温度对 PO、ECH 聚合速度的影响分别示于图 5.6.

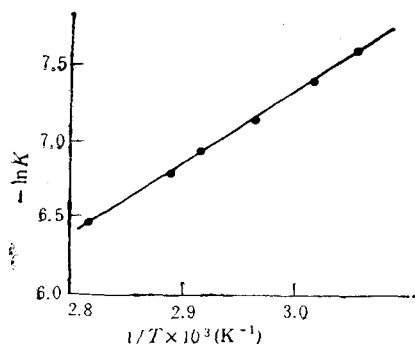


图5 温度对 PO 聚合的影响

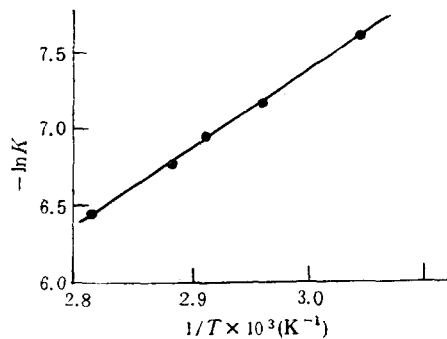


图6 温度对 ECH 聚合的影响

可以看出, 温度对聚合速率的影响符合 Arrhenius 公式, 自图中直线斜率可以求得 PO、ECH 在 $Nd(P_{204})_3-Al(i-Bu)_3-H_2O$ 体系中聚合反应活化能分别为 61.3 kJ/mol 和 48.9 kJ/mol .

2. 催化剂组成对聚合反应速率的影响

(1) 催化剂组份比的影响

当催化剂浓度固定时, 反应体系的催化活性与主、助催化剂组份的克分子比有一定关系. 表 1 所示结果为 $Nd(P_{204})_3-Al(i-Bu)_3-H_2O$ 催化环氧丙烷聚合时, 催化活性与 Al/Nd 比的关系.

表1 Al/Nd 比对环氧丙烷聚合反应速度的影响*

Al/Nd	2	5	8	12	16	20
$K \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	0.088	0.28	3.73	7.90	11.0	17.9

* 条件: $[Nd] = 6.04 \times 10^{-3}(M)$; $[PO]_0 = 1.47(\text{mol})$; Temp. $70^{\circ}C$.

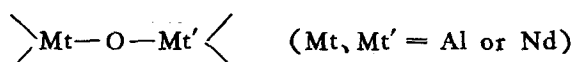
从表 1 可以看到, Al/Nd 比较低时, 聚合反应速度很小, Al/Nd 比的提高能够明显地加快聚合反应速度。

在研究环硫丙烷^③、环氧丙烷稀土络合开环聚合时发现, 在 Al/Nd 比较低时, 体系仅有一个活性中心; 而 Al/Nd 比较高时, 则反应体系除有稀土三元活性中心外, 还有 Al(i-Bu)₃-H₂O 二元活性中心。所以, Al/Nd 比提高, 增加了体系中有效活性中心的数目, 聚合反应速度相应提高。

在稀土络合催化剂中, 水作为第三组份, 起着与 Nd(P₂₀₄)₃-Al(i-Bu)₃ 络合物反应形成三元活性中心的作用。因此 H₂O/Al 克分子比必定影响催化剂的活性。图 7 所示为 Al/Nd 比为 8 时, H₂O/Al 比改变对环氧丙烷开环聚合反应速度的影响。

从图 7 可以看出, H₂O/Al 摩尔比小于 0.5 时, 聚合反应速度随 H₂O/Al 比的提高而增大; H₂O/Al 比大于 0.5 时, H₂O/Al 比的升高反而使得催化剂活性下降。这与环硫丙烷用稀土络合催化聚合的结果类似^③。

由此可见, 少量水的存在有利于催化剂活性的提高, 加快聚合反应速度。稀土络合催化剂活性中心结构为:



过量的水能够进一步与其发生作用, 使活性中心失活, 有效活性中心数目下降, 聚合反应速度也相应下降。

(2) 稀土金属元素对聚合反应速度的影响

由于聚合反应活性中心含有稀土金属元素, 所以催化剂中稀土元素的改变必定影响活性中心的活性, 从而影响聚合反应速度。

表 2 所示为环氧丙烷在 Nd(P₂₀₄)₃、La(P₂₀₄)₃、Dy(P₂₀₄)₃、Eu(P₂₀₄)₃、Yb(P₂₀₄)₃ 分别与三异丁基铝及水组成的三元催化剂中的聚合结果:

表 2 稀土元素对聚合反应速度的影响*

Rare Earth	La	Nd	Eu	Dy	Yb
$K \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	2.23	3.72	0.38	2.12	0.90

* 聚合条件: Al/Ln=8; H₂O/Al=0.5; [Ln]=6.04×10⁻³(mol/L); [PO]₀=1.47(mol/L) Temp. 70℃.

从表 2 可以看出, 稀土元素对聚合反应速度确实有一定影响。在所试验元素中, 以 Nd(P₂₀₄)₃ 与 Al(i-Bu)₃ 及水所组成的催化剂活性最高。该结果与在聚合瓶中反应所得结果相一致(见表 3)。

各种稀土元素所组成的络合催化剂活性顺序为:

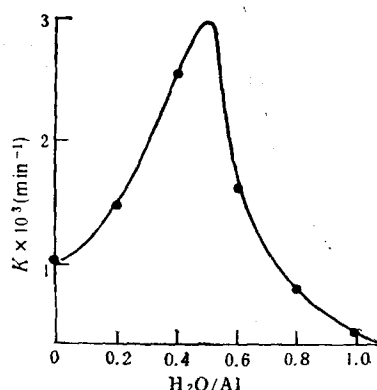
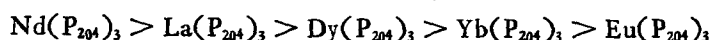


图 7 H₂O/Al 比的影响

表 3 聚合转化率与稀土元素的关系*

Rare Earth	La	Nd	Eu	Dy	Yb
yield (%)	98.8	100	72.1	95.5	84.0

* 聚合条件: Temp. 80℃; 时间: 8h; 其它同表 2.

(3) 不同配体钕盐形成的络合催化剂的活性

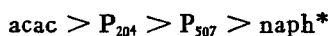
不同配体钕盐与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 及水所组成的稀土络合催化剂对环氧丙烷开环聚合速度的影响示于表 4.

表 4 配体对聚合速度的影响*

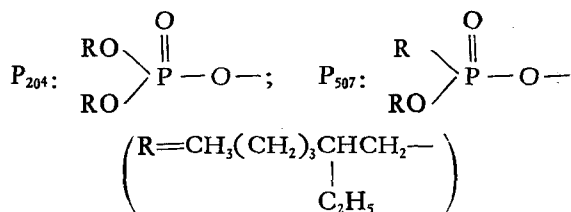
Ligand	acac	P_{204}	P_{507}	naph
$\text{K} \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	5.20	3.72	3.17	1.93

* 聚合条件同表 2.

从表 4 可以看出,各种稀土配体盐均有一定催化活性,它们活性的大小顺序为:



* acac: 乙酰基丙酮基; naph: 环烷酸根;



(4) 烷基铝对聚合反应速度的影响

用 AlEt_3 代替催化剂 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3 - \text{Al}(\text{i-Bu})_3 - \text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, 环氧丙烷开环聚合结果示于表 5.

表 5 烷基铝对聚合速度的影响*

Alkylaluminum	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	AlEt_3
$\text{K} \times 10^3 (\text{min})$	3.72	2.28

* 聚合条件同表 2.

表 5 显示 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3 - \text{AlEt}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 也能聚合环氧丙烷,但活性稍低于 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3 - \text{Al}(\text{i-Bu})_3 - \text{H}_2\text{O}$.

参 考 文 献

- [1] Inoue S. and Aida T., in "Ring-opening polymerization", Elsevier Applied Science publishers, London and New York Ch. 4. 1984.
- [2] 沈之荃、张一烽、彭建德,浙江大学学报, 1985, 19(5), 172.
- [3] 沈之荃、张一烽、王国平,浙江大学学报, 1987, 2(5), 114.
- [4] 张一烽、沈之荃,高分子学报, 1988, 6, 467.
- [5] 沈之荃、张一烽、彭建德、凌琰,中国科学 B 辑, 1989, 10, 1028.

A KINETIC STUDY OF RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDE BASED ON RARE EARTH COORDINATION CATALYSTS

PENG Jiande, ZHANG Yifeng and SHEN Zhiquan

(Zhejiang University, Hangzhou, Post code 310027)

ABSTRACT

The kinetics of polymerization of PO and ECH using rare earth coordination catalyst composed of Neodymium 2-Ethylhexyl Phosphonate triisobutyl Aluminum-water in toluene have been studied by a dilatometer method. It has been shown that the rate of polymerization is first order with respect to both monomer and catalyst concentrations. According to Arrhenius equation, it was found that polymerization activation energies for PO and ECH are 61.3 KJ/mol and 48.9 KJ/mol respectively. Under the same conditions, propylene oxide polymerization proceeded faster than ECH polymerization.

Al/Nd molar ratio and H_2O/Al molar ratio also have some effects on the polymerization rate, and the same is catalyst composition. The activity sequence for different rare earth element catalyst systems decreases in the following order: $Nd > La > Dy > Yb > Eu$; activity sequence of catalysts containing different ligands decreases in the order: $acac > P_{204} > P_{507} > naph$; and the activity of $Al(i-Bu)_3$ system is higher than that of catalyst with $AlEt_3$.

Key words Rare earth coordination catalysts, Ring-opening polymerization, Kinetics of polymerization