

原位核磁研究环氧丙烷的开环聚合反应动力学*

杨薇蔓 汪汉卿 颜星中 黄学俭

(中国科学院兰州化学物理研究所 OSSO 国家重点实验室, 兰州, 邮政编码: 730000)

韩秀雯

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 邮政编码: 116023)

摘要

利用原位¹H-NMR (400MHz) 和¹³C-NMR (100MHz) 研究了环氧丙烷在 TPPAICI 催化剂上开环聚合的动力学行为, 包括反应级数、聚合反应速度常数、反应活化能以及活性中心数目、聚合物链的平均长度和聚合物的立规度等。

本方法的特点是原位、简单、快速和信息量丰富, 是定性和定量分析及动力学研究的有效的现代测量方法之一。

关键词 开环聚合、原位核磁、聚合反应动力学、环氧丙烷

由环氧丙烷(PO)和环氧乙烷(EO)为主要原料, 经正负离子及配位聚合可生成聚氧化烯简称聚醚。采用不同类型的催化剂聚合生成聚醚的分子量不同。通常将聚醚分成两类: 分子量几百至一万的通用性聚醚, 它是非离子表面活性剂的大众产品。而本文介绍的有机金属化合物催化体系可聚合生成分子量一万至几十万的窄分子量分布的聚醚^[1-4], 它在涤纶高速纺丝油剂, 地毯清洗剂和各类上光清洗剂方面都已进入工业化阶段^[5]。

采用新型催化剂四苯基卟啉氯化铝(TPPAICI)进行环氧丙烷开环聚合制取聚醚时, 其优点为反应温度低(室温), 转化率高以及聚醚分子量高而分布窄等。本文应用原位¹H-NMR 和¹³C-NMR 技术研究了该催化体系 PO 的开环聚合反应中, 若干动力学参数: 反应级数、聚合反应速度常数、反应活化能, 以及聚合物链的平均长度、聚合反应过程中链节的增长过程、聚合物全同、间同和无规的分布等等^[6]。本技术还可用来了解聚合反应过程中瞬间情况及反应演变过程。这些信息可为工业上开发应用提供有价值的基础性数据。

原位 NMR 方法的特点是简单、快速、方便、信息量丰富, 并且不破坏试样本身, 确实是定性定量分析及动力学研究有效的现代测量方法之一。

实验方法

(1) 样品制备: 在氮气保护下, 在 $\phi 5\text{mm}$ NMR 管内称一定量的催化剂四苯基卟啉氯化

铝^[7],然后用 CDCl_3 作溶剂配成一定浓度溶液如表1所示. 反应前,将一定体积 PO 注入 NMR 管内,控制 PO 与 TPPAlCl 克分子浓度比为10:1,摇匀封管并插至恒温的 NMR 谱仪探头内,开始计时,十分钟后测¹H-NMR 谱(400MHz)及¹³C-NMR 谱(100MHz),录制不同时间下的谱图. 然后重新配样(催化剂浓度与 PO 浓度比每次相同),改变温度(290、298、303、308、313°K),重复上述步骤录制不同温度、不同反应时间的¹H 和¹³C 谱,最后得到上述五种温度下,不同反应时间的 NMR 谱图.

Tab. 1 Preparation of sample and reaction temperature

No.	temp. (K)	Solvent(CDCl_3 , ml)	TPPALCl(m mol)	PO(m mol)
4*	290	0.60	0.277	2.77
2*	298	0.50	0.223	2.23
9*	303	0.58	0.257	2.57
3*	308	0.50	0.222	2.22
10*	313	0.60	0.267	2.67

Note PO:TPPALCl=10:1(m mol)

(2)NMR 谱图的录制:本工作使用瑞士 Bruker 公司 AM-400超导核磁仪记录¹H 谱(400MHz)和¹³C 谱(100MHz). 溶剂为 CDCl_3 ,参考 TMS 封入毛细管内以免产生对聚合反应的干扰.¹H 谱以催化剂卟啉环上 α 和 β 质子积分为基准进行定量.¹³C-NMR 采用反门控去偶技术用强度进行定量.

结果与讨论

1. 定性与定量

本文讨论聚合反应是在相同的催化剂(TPPAlCl)和相同反应物(PO)浓度条件,仅改变不同的温度下进行的. 在每个温度下,经不同反应时间进行原位 NMR 测定,得到一系列的¹H 和¹³C-NMR 谱. 由每张¹H 谱可同时观察到该时间和该温度下,催化剂、聚合产物及剩余反应物 PO 的定性和定量结果. 例图1所示为290°K 温度下,经0.2和23.5h 反应的¹H-NMR 谱. 谱图综合了该时间催化剂,反应物和生成物的全部谱峰. 其定性分析如图1中所标出. 而定量依据为卟啉环上的质子,每个催化剂分子占有八个质子,因配制时它的浓度为已知,在反应过程中不会改变所以选它作基准,用积分高度对比来计算反应过程中的变量浓度(例如反应物 PO 和聚合物). 反应物 PO 除了 CH_3 外,环上尚有三个不等性的氢,其 δ 分别为1.91、2.19、2.44 ppm,它们各占 PO 分子一个氢. 由它们三者之一的积分高度与前面卟啉环上的氢的比值即可算得该时间 PO 的浓度. 对聚合产物分子来说,每个 PO 都需插入催化剂的 Al 和 Cl 原子中间方能开环聚合(后叙). 而对每个聚合物分子中都



只具有一个直接与 Al 原子相连开环的醚 $\text{Al}(\text{OCH}-\text{CH}_2)-$,其中 CH_3 的 δ 受卟啉环的强屏蔽而位于-2.33ppm,它占据每个聚合物分子中三个氢. 所以由该 CH_3 的积分高度与卟啉环上的氢的比可计算出聚合产物的浓度及反应活性中心数目. 我们选择以上这些反映各类分子的特征峰在同一张谱图上不重叠,所以通过与同一基准的积分高度比即可计算出反应过程中某一时刻催化剂,剩余反应物 PO 和聚合产物的浓度及各自的定量

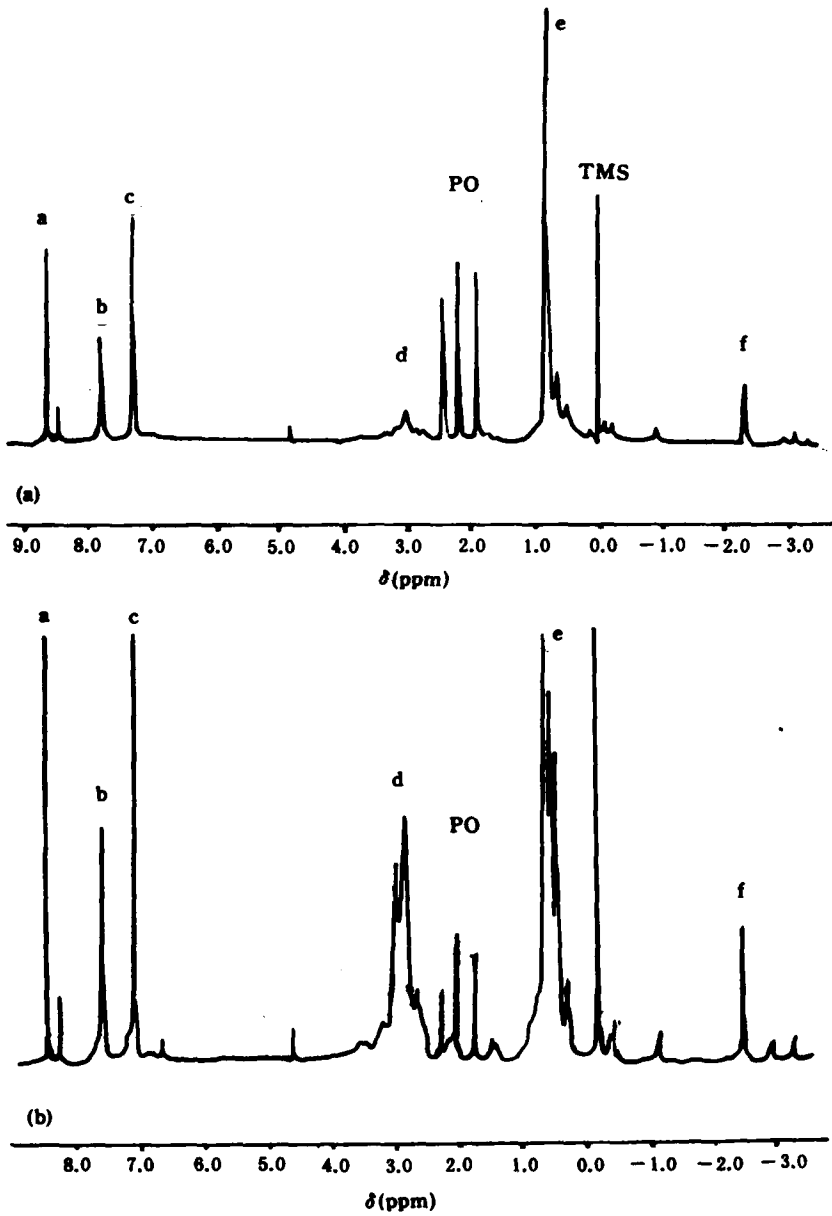
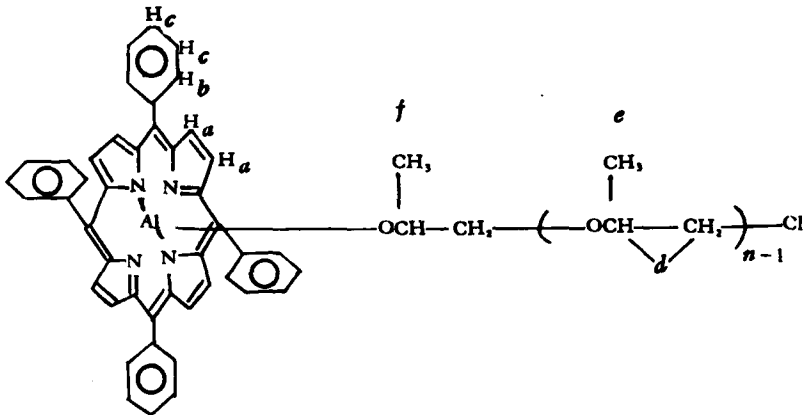


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum at 290 k

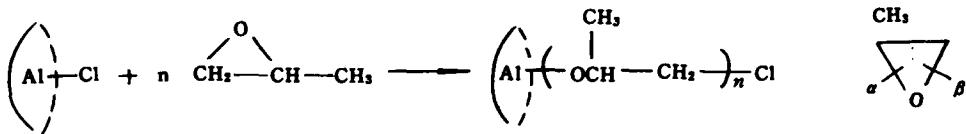
(I) reaction for 0.2h; (II) reaction for 23.5h

结果,并由此还可推算出聚合反应过程中一系列有价值的信息,兹举例说明如下:

(1) 聚合反应活性中心数目或浓度. 因为 PO 开环聚合反应发生在催化剂 Al 和 Cl 键之间,因此聚合反应的活性中心数目可由 ^1H 谱中与 Al 原子相连开环之 PO 中的 CH_3 的数目来确定,该 CH_3 所处位置受卟啉环强屏蔽而 δ 位于 -2.33ppm 的特殊位置. 本文利用它的积分与卟啉环上八个氢的比值而计算出活性中心数目(或浓度). 实验表明,反应 10 分钟后,其活性中心浓度与催化剂浓度保持相同,说明反应开始 PO 分散地插入每个催化剂



分子,随反应进行 PO 不断插入,使聚合物的链不断增长,如下式:



在此开环聚合反应中,对单体 PO 有两种开裂方式即 α 和 β 开裂:

如果先设 PO 为 β 开裂,则 f 峰的甲基数应为活性中心数,并与卟啉环数相等,另外, f 峰因受邻位 CH 影响分裂成两重峰,实验表明 CH_3 位于卟啉环中心上方而受卟啉大环强屏蔽作用化学位移 δ 移向高场为 -2.33ppm ,同时 f 为二重峰,算得 $S_{f/3} = S_{\alpha/3}$ 即活性中心数等于卟啉大环数目.因此可认为 PO 为 β 开裂.至于 PO 在 Al-O 间插入的机理后面再进行讨论.

(2) 聚合产物链的长度和链节增长过程 PO 以 β 方式开环聚合,应得到四种头-尾相接的立体构型即全同型 RRR 或 SSS、间同型 RSR 或 SRS、无规型 RRS or SSR、SRR 或 RSS. 图(2)为 ^{13}C -NMR 谱,从中可看出此聚合物亦为四种构型,并从归属甲川基碳的三组峰^[7]强度求得二元和三元立构组分(表2).

Tab. 2 Tacticity of polymers

No.	Tacticity					$r(K_{RR}/K_{RS})$
	Dyads		Triads			
	I	S	I	H	S	
Reaction for 24 h. at room temp.	67.5	32.5	46	43	11	2.07
In-situ reaction in sealed NMR tube	64.5	35.5	43	43	14	1.80

以上结果与文献相近^[6],由此可推测聚合物链不符合无规立构共聚所遵循的统计规律,而满足一级 Markovian 统计规律,即证明链增长机理为增长链端基控制机理.并从理论上推出竞聚率 $r = k_{RR}/k_{RS}$ 与二元及三元立构组分的关系,由立构组分求得对映体竞聚率 $r = 2.07$. 图(2)上为原位 ^{13}C -NMR 局部图,从其甲川碳三组峰强度定量计算结果列入表2上排,并求得 $r = 1.80$. 也符合增长链端基控制机理.由此可知 PO 开环聚合是以插入

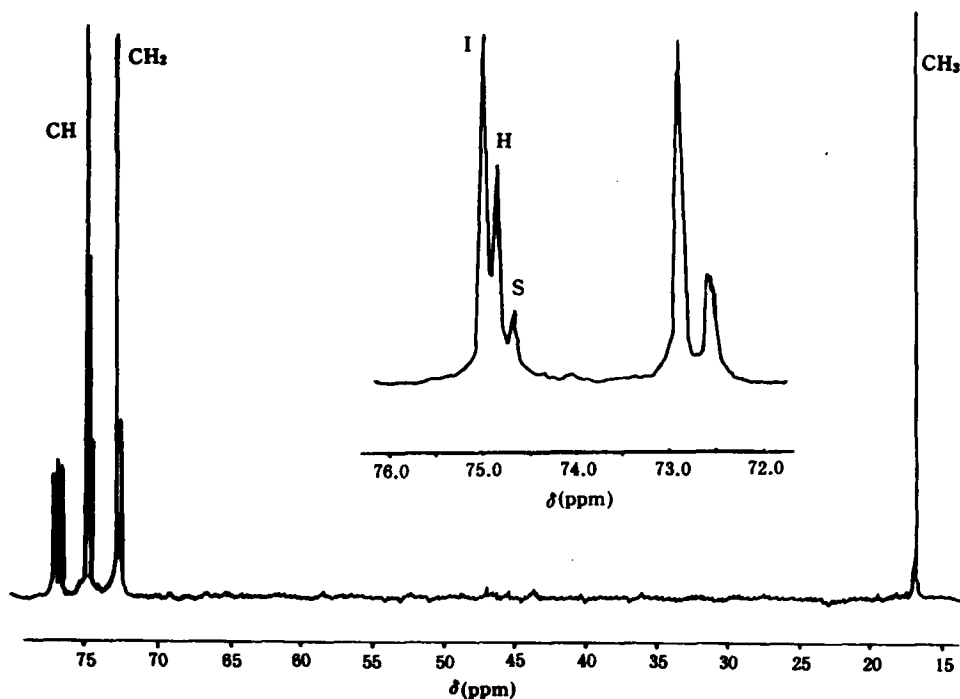


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum and local expanded signals

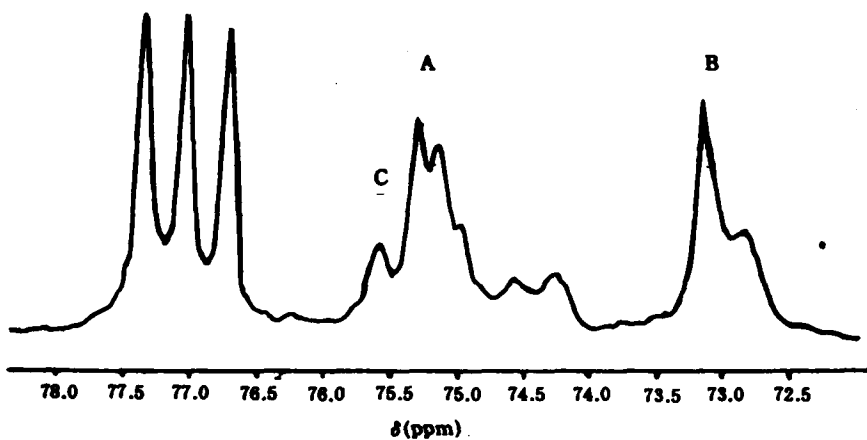
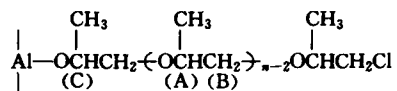


Fig. 3 ^{13}C -NMR local expanded spectrum



方式, 逐个 PO 插在 Al-O 端基进行的。

确定了反应机理之后, 聚合物链的长度的计算很容易从原料 PO 的转化率及催化剂

浓度来获得聚醚链的平均长度 n 。例图1中,反应0.2小时时,PO 的剩余浓度为1.36 m mol,而原先配制者为2.77 m mol,故反应0.2小时后 PO 转化了1.41m mol,已知催化剂浓度为0.277m mol,对该插入反应而言,可算得平均每个催化剂分子中间聚合五个开环的 PO 分子,即 $n=5$ 。反应23.5小时时,算得 $n=9$ 。依次类推,由每张图谱即可算得不同温度下,某一时刻聚合产物链的平均长度。图4为290K 时,链长随时间的变化情况,曲线上每一点的切线反映了该时聚合产物链增长的速率。很明显反应初始链的增长速率很快,以后逐渐减慢。

2. 聚合反应的动力学性质

(1)反应时间对转化率的影响:将同一温度不同反应时间下录制的一系列¹H-NMR 谱经计算和整理后可得图5,它例举了290K 和298K 下聚合反应转化率随时间的变化情况,反应初始转化率都大于50%,属于引发阶段,以后逐步平稳,此时反应时间与 $\lg(1-c)$ 呈直线关系,故属一级反应,为聚合物链增长过程。由曲线的斜率可看到聚合反应速率大小及速率随时间的变化过程。反应初始速率较大随时间增加速率逐渐减小以至平稳。这与以上聚合物链的增长情况完全一致。

(2)反应速度常数与活化能:用微机将不同温度下转化率与反应时间的关系进行最小二乘法回归,可得到不同温度下的反应速度常数 K 列入表3内。再由阿仑尼乌斯公式计算可求得聚合反应活化能。图6为 $\lg k \sim \frac{1}{T}$ 关系图,用最小二乘法处理即可得到环氧丙烷在 TPPAICI 催化剂上开环聚合反应活化能为12 kCal. mol⁻¹。

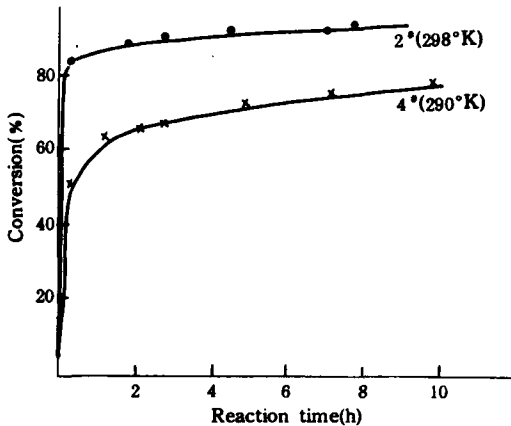


Fig. 5 Variation of conversion with reaction time

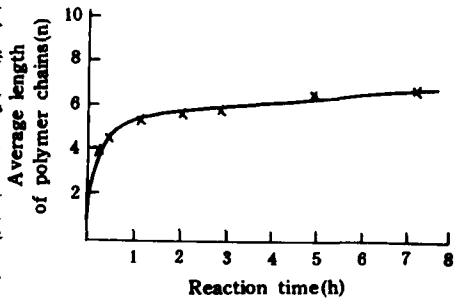


Fig. 4 Variation of average length of polymer chain with reaction time

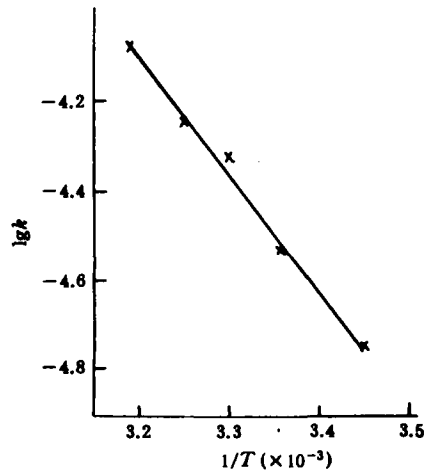


Fig. 6 $\lg k$ Depends on $1/T$

Tab. 3 Reaction rate constants at various temperature

No.	Reaction temp. (K)	Rate constant ($k \times 10^{-4}/s$)
4*	290	18.2
2*	298	33.5
9*	303	48.3
3*	308	52.0
10*	313	85.1

(3)误差:本实验用400MHz 超导 NMR 谱仪进行原位测试,方法误差为1—3%。每组温度均做二次以上的重复试验,相对误差(实验重复性)为±3%左右。

参 考 文 献

- [1] Takuzo Aida and Shohel Inoue, *Macromolecule*, 1981, 14,1162.
 [2] Takuzo Aida and Shohel Inoue, *Macromolecule*, 1981,14, 1166 .
 [3] Takuzo Aida *et al*, *Macromol. Chem. ,Rapid Commun. ,1980,1677—1680*
 [4] Takuzo Aida *et al*, *Macromol. chem. ,1981, 182,1073* .
 [5] 胡耿源、王新灵,表面活性剂工业,1985,4,1
 [6] Alain Le Borgne *et al*,*Macromol. Chem. , 1988,189,637*
 [7] Martha D. Bruch *et al*, *Macromol. 1985,18,1253*

NMR STUDY ON REACTION KINETICS OF RING-OPENING POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE(PO)

YANG Weiman, WANG Hanqing, YAN Xingzhong, HUANG Xuejian

(Laboratory of Oxosynthesis and Selective Oxidation, Lanzhou

Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Post code: 730000)

HAN Xiuwen

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, Post code: 116023)

ABSTRACT

In this paper the reaction kinetics of ring-opening polymerization of propylene oxide (PO) by using a catalyst of tetraphenylporphyring AlCl complex (TPPAI₃Cl) has been studied by NMR at various temperatures, which includes reaction order, reaction rate constants, activation energy, number of active center, average length of polymer chains and polymer tacticity.

The NMR method, which is simple and rapid, gives a wealth of real information. It can be applied to qualitative or quantitative analysis and is one of modern measuring methods in kinetic research.

Key words Ring-opening polymerization, NMR in-situ, PO, Kinetics of polymerization