双金属氰化物/稀土配合物催化 二氧化碳和环氧丙烷的共聚合

李志峰^{a,b} 秦玉升^a 赵晓江^a 王献红^{a*} 王佛松^a

(^a 中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

^b 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 使用双金属氰化物/稀土配合物复合催化剂催化二氧化碳和环氧丙烷共聚合,其催化效率比双金属氰化物催化剂有显著提高,得到了数均相对分子质量大于 1.0×10^5 的聚合物。研究了复合催化剂的组成(如稀土的种类、稀土与锌的比例(Ln/Zn)、稀土配合物中酸根离子的酸性等)对共聚合反应的影响,同时研究了反应体系的压力及反应时间对催化活性的影响。采用 $Y(CCl_3COO)_3$ 稀土金属配合物有利于共聚合反应的进行。当 $n(Y)/n(Zn) = 6$ 、聚合 4 h 后,其催化活性比单纯的双金属氰化物提高了 31.5%,聚合物的相对分子质量则没有太大变化,而副产物碳酸丙烯酯的质量分数低于 2%,而在该温度下单独采用稀土三元催化剂时副产物碳酸丙烯酯的生成量通常在 10% 以上。聚合物中碳酸酯含量低于双金属氰化物的催化产物,说明稀土配合物只是起到活化金属与环氧丙烷配位的作用,没有提高共聚物的碳酸酯含量,整个共聚合反应依然遵循双金属氰化物催化的共聚合反应机理。

关键词 双金属氰化物,稀土配合物,共聚合反应,二氧化碳,环氧丙烷,碳酸丙烯酯

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)09-0985-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00474

双金属氰化物(DMC)用于催化环氧丙烷的均聚^[1],比传统的 KOH 催化活性高,且所得聚合物的相对分子质量也较高。Krupar^[2] 首先用 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 催化二氧化碳和环氧丙烷共聚合,催化效率达到 44 g polymer/g Cat., 陈上等^[3] 用钴代替中心铁原子,催化活性大幅度提高,但是聚合反应产生的环状碳酸酯的含量较高。DMC 催化体系均需要含有活泼氢的相对分子质量低的化合物作为引发剂,但是这类化合物不仅阻碍单体在休眠活性中心配位,降低了催化剂的催化活性,而且这类化合物可以作为链转移剂降低聚合物的相对分子质量。前文^[4] 报道了直接用 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 催化二氧化碳和环氧丙烷的共聚合,催化剂的催化效率最高可达 61 kg polymer/g cat. 但是在双金属氰化物催化剂的制备过程中,需要用大量的叔丁醇和去离子水化浆洗涤,制备成本较高,为此须进一步提高其催化活性。

沈之荃等^[5] 首次采用稀土三元催化剂 $Y(P_{204})-Al(i-Bu)_3$ -甘油实现了 CO_2 与环氧化合物的共聚合,所得到的是无规共聚物,但却能以高催化活性(245 g polymer/mol Y)制备得到相对分子质量高且相对分子质量分布较窄的聚碳酸酯。Tan 等^[6] 以 $Y(F_3COO)_3$ 和 $ZnEt_2$ 分别替代 $Y(P_{204})_3$ 和烷基铝组成新的稀土三元催化剂催化二氧化碳与环氧丙烷共聚合反应,催化效率进一步提高,且所得聚合产物为交替共聚物,酯单元含量在 95% 以上。前文^[7] 报道了以 $Ln(CCl_3COO)_3$ -glycerin- $ZnEt_2$ 体系作为 CO_2 与环氧化合物交替共聚合的催化剂在 60~70 °C、3~4 MPa 的条件下,其催化活性可达到 5×10^4 g/mol Ln,催化剂中的稀土组分在减少聚合反应的引发时间、提高共聚物的产率、提高共聚物中交替结构的比例、提高相对分子质量等方面均起着极其重要的作用。但是,该催化体系下通常有少量副产物碳酸丙烯酯生成,

2011-10-25 收稿,2011-12-27 修回

国家自然科学基金(51021003)资助项目;国家高技术研究发展计划项目(2011AA030103)

通讯联系人:王献红,研究员;Tel:0431-85262250;Fax:0431-85262252;E-mail:xhwang@ciac.jl.cn;研究方向:二氧化碳的固定与利用,导电高分子

温度越高,其量越大,当反应温度超过 70 ℃ 时,生成的碳酸丙烯酯的质量分数通常大于 10%。

本文制备了稀土配合物-双金属氰化物复合催化剂,用其催化二氧化碳和环氧丙烷的共聚合反应,旨在高效高选择性地制备得到相对分子质量高的聚合物,并降低副产物碳酸丙烯酯(PC)的生成量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)(美国,Waters),标样为聚苯乙烯,二氯甲烷作洗脱液,流速为 1 mL/min。AV-400/300 MHz 型核磁共振谱仪(德国,Bruker),溶剂为氘代氯仿,内标为 TMS。 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$,稀土金属盐, ZnCl_2 和叔丁醇均为分析纯试剂,环氧丙烷(PO)和 CO_2 均为聚合级, CO_2 纯度为 99.99%。

1.2 Co-Zn 双金属氰化物的制备

将 1.38 g $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 溶于 20 mL 去离子水中形成溶液 I,将 1.63 g ZnCl_2 溶于 60 mL 去离子水和 30 mL 叔丁醇中形成溶液 II。将溶液 I 用 1 h 以上的时间缓慢地加入 50 ℃ 剧烈搅拌的溶液 II 中,滴加完毕后继续搅拌 1 h,混合物用离心机在 5 000 r/min 转速下离心 30 min,收集沉淀,然后加入 60 mL $V(\text{tert-BuOH}):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$ 的溶液化浆洗涤 30 min,离心分离产物,收集沉淀,再用 60 mL $V(\text{tert-BuOH}):V(\text{H}_2\text{O})$ 为 6:4、7:3、8:2 和 9:1 的溶液化浆洗涤产物,最后用 60 mL 叔丁醇化浆洗涤产物以除掉产物中多余的水分。所制备的 Co-Zn 双金属氰化物在 50 ℃ 真空干燥至恒重,备用。

1.3 稀土配合物-双金属氰化物复合催化剂用于二氧化碳-环氧丙烷的共聚合

稀土配合物-双金属氰化物复合催化剂的制备方法:在 CO_2 保护下向置有 3 mg 双金属氰化物催化剂的瓶中加入 50 mL 环氧丙烷,在室温下(23 ℃)连续搅拌(80 r/min)15 min,随后将该溶液注入到设定量稀土配合物的催化剂瓶中,在室温下连续搅拌 15 min。

二氧化碳与环氧丙烷的共聚合:在 90 ℃ 下,将高压釜反复抽空(20~40 Pa)并充 CO_2 ,处理 3 h,确保充 CO_2 气体 15 次以上。随后将高压釜冷至室温,在 CO_2 (99.99%)保护下注入由 3 mg 双金属氰化物催化剂、设定量的稀土配合物和 50 mL 环氧丙烷组成的催化剂,之后再注入 150 mL 环氧丙烷。在搅拌下(500 r/min)迅速通入 CO_2 ,使釜内压力达到 4.0 MPa。在恒压(4.0 MPa)和连续搅拌下(500 r/min)聚合一定时间,排出未反应的 CO_2 和环氧丙烷,并向反应釜内加入蒸馏水以终止聚合反应。

2 结果与讨论

2.1 不同稀土配合物对共聚合反应的影响

从表 1 可以看出,少量 $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ 的加入使得双金属氰化物的催化活性提高了 3.3%,而聚合产物的相对分子质量等没有太大变化。由于其它稀土配合物(La、Pr、Nd 和 Sm 等)的加入反而降低了催化效率,因此在以后的工作中选择 $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ 作为研究对象。

表 1 不同稀土配合物对聚合反应的影响

Table 1 Effect of various rare earth metal complexes on the copolymerization*

Ln	CU/%	w(PC)/%	$10^{-4}M_n$	PDI	Yield/(kg·g ⁻¹ Cat)
—	48	0.5	13.0	2.9	39.7
Y	45	0.9	12.3	3.2	41.0
La	45	1.5	14.2	2.9	36.2
Pr	45	1.6	13.3	2.8	29.3
Nd	45	1.9	11.2	3.0	31.2
Sm	45	1.8	11.9	2.6	23.5

* The copolymerization reactions were carried out at 90 ℃, pressure:4.0 MPa, m(DMC) = 3 mg, V(PO) = 200 mL, n(Ln)/n(Zn) = 2, time:4 h. CU/%: carbonate unit content in the polymer.

2.2 n(Y)/n(Zn) 对于共聚合反应的影响

从表 2 可以看出,在 $n(\text{Y})/n(\text{Zn}) = 6$ 之前,催化效率随 $n(\text{Y})/n(\text{Zn})$ 值的增加显著增加,与不加稀

土盐的相比提高了 31.5%,相当于不加稀土金属盐的双金属氰化物催化体系反应 8 h 的催化活性^[4],即缩短了 4 h 时的反应时间,这对于提高合成效率具有重要的价值。在 $n(Y)/n(Zn) > 6$ 之后,随着 $n(Y)/n(Zn)$ 值的增加,催化活性反而下降,这可能是由于在 $n(Y)/n(Zn) = 6$ 之前稀土配合物和双金属氰化物可以很好的协同环氧丙烷的活化,但是加入过量的稀土配合物将使 PO 与稀土配合物配位,减弱了 PO 在双金属氰化物活性中心的配位能力,从而使催化活性下降。

表 2 $n(Y)/n(Zn)$ 对共聚合反应的影响
Table 2 Effect of $n(Y)/n(Zn)$ on the copolymerization

$n(Y)/n(Zn)$	CU/%	$w(PC)/\%$	$10^{-4}M_n$	PDI	Yield/($kg \cdot g^{-1} Cat$)
0	48	0.5	13.0	2.9	39.7
2	45	0.9	13.0	3.6	41.0
4	42	1.2	12.3	3.2	50.5
6	37	1.3	13.5	3.9	52.2
8	40	1.4	13.7	3.8	51.3
10	39	1.2	12.1	3.5	49.7
12	40	1.3	13.7	2.9	48.5
14	40	1.2	11.9	2.8	47.5

The copolymerization reactions were carried out at 90 ℃, pressure:4.0 MPa, $m(DMC) = 3\text{ mg}$, $V(PO) = 200\text{ mL}$, time:4 h.

聚合产物中碳酸酯含量随催化活性的提高而下降,这与以前报道的结果^[14]相类似,主要原因是较高的催化活性使得聚合体系较早进入粘稠状态,使二氧化碳的溶解度降低,且传质和传热过程均变得比较困难,因此产物中碳酸酯含量随着催化活性的提高而下降。反应副产物环状碳酸酯的含量也随之增加,这可能是因为催化活性的提高,使单位时间内放出的反应热增多,反应体系内局部温度过高,导致“反咬反应”的发生,因此产物中环状碳酸酯的含量增加。与不加稀土盐的体系相比,产物的相对分子质量没有太大变化,说明稀土盐的存在只是活化金属与环氧丙烷的配位,并没有根本改变催化反应的历程。

2.3 不同酸性的配位阴离子对于稀土配合物-双金属氰化物的催化活性的影响

从表 3 可以看出,稀土配合物的配位阴离子的 pK_a 值(酸性)对共聚合的影响非常显著,采用较强酸对应的酸根离子(如 $(CF_3COO)^-$ 、 $(CCl_3COO)^-$ 和 $(CCl_2HCOO)^-$ 等)的稀土配合物有利于环氧丙烷的活化,因此促进了共聚反应的进行,提高了催化活性。但是当阴离子为 CF_3COO^- 和 CCl_2HCOO^- 时,聚合物的相对分子质量有所下降。

表 3 不同配位阴离子对催化活性的影响
Table 3 Effect of anionic ligand in the rare earth complexes on the catalytic activity

Anion	pK_a	CU/%	$w(PC)/\%$	$10^{-4}M_n$	PDI	Yield/($Kg \cdot g^{-1} Cat$)
CF_3COO^-	0.23	40	1.1	7.3	3.1	51.1
CCl_3COO^-	0.52	42	1.2	12.3	3.2	50.5
CCl_2HCOO^-	1.26	45	1.2	10.0	2.7	47.6
$CClH_2COO^-$	2.87	48	1.3	8.7	3.1	14.8

Note; the copolymerization reactions were carried out at 90 ℃, pressure:4.0 MPa, $m(DMC) = 3\text{ mg}$, $V(PO) = 200\text{ mL}$, $n(Ln)/n(Zn) = 4$, rare earth metal:Y, time:4 h.

2.4 反应压力对于稀土配合物-双金属氰化物的催化活性的影响

从表 4 可以看出,聚合压力对催化活性有较大影响,产物中碳酸酯的含量随着反应体系压力的增大而增加,而聚合物的相对分子质量和环状碳酸酯的含量没有太大的变化。催化活性随着反应体系中二氧化碳压力的增大而降低,当反应体系的压力为 3 MPa 时,反应非常剧烈,在反应进行 1 h 以上时将出现 1 次剧烈的升温,而后恢复至 90 ℃,这与不加稀土化合物的双金属氰化物催化剂在 2 MPa 时的反应情况相同^[4],主要原因是双金属氰化物催化剂催化环氧丙烷聚合的反应常数大于二氧化碳,因此当二氧化碳压力较低时,催化剂活性中心的环氧丙烷浓度比较高,有利于环氧丙烷的均聚,反应比较剧烈。

含稀土化合物的双金属氰化物复合催化剂体系中,剧烈聚合反应时的压力可提高到 3 MPa,这也说明稀土配合物的加入提高了双金属氰化物催化剂的催化活性。

表 4 聚合压力对催化活性的影响
Table 4 Effect of reaction pressure on the catalytic activity

Pressure/MPa	CU/%	w(PC)/%	$10^{-4}M_n$	PDI	Yield/(kg·g ⁻¹ Cat)
3	20	3.0	0.9	1.9	12.5
4	42	1.6	12.3	3.2	50.5
5	46	1.3	11.2	3.1	52.5
6	53	1.8	10.6	2.7	38.5

Note;the copolymerization reactions were carried out at 90 ℃ , pressure:4.0 MPa, m(DMC) = 3 mg, V(PO) = 200 mL, n(Y)/n(Zn) = 4, time:4 h.

2.5 反应时间对于稀土配合物-双金属氰化物的催化活性的影响

表 5 列出了在 n(Y)/n(Zn) = 4、聚合温度为 90 ℃、压力 4.0 MPa、3 mg DMC 和 200 mL 环氧丙烷的条件下,聚合时间对共聚合反应的影响。从表 5 可以看出,在 6 h 之前双金属氰化物的催化活性随着反应时间的延长而增加,6 h 之后继续延长反应时间对催化活性贡献不大。

表 5 反应时间对催化活性的影响
Table 5 Effect of reaction time on the efficiency of copolymerization

Time/h	CU/%	w(PC)/%	$10^{-4}M_n$	PDI	Yield/(kg·g ⁻¹ Cat)
4	42	1.5	12.3	3.2	50.5
6	36	1.3	11.5	2.8	60.8
8	36	1.9	11.2	2.8	62.1
10	34	1.6	10.9	3.1	63.6

Note;the copolymerization reactions were carried out at 90 ℃ , pressure:4.0 MPa, m(DMC) = 3 mg, V(PO) = 200 mL, n(Y)/n(Zn) = 4.

产物中环状碳酸酯的含量和反应时间没有太大的关系,聚合物中碳酸酯的含量随着反应时间的增加而降低,主要是由于反应体系中二氧化碳浓度的降低和传质困难造成的,聚合物的相对分子质量不随反应时间而变化,说明共聚合过程中链转移反应非常快,且链转移后的聚合物不再参与聚合反应。

3 结 论

将稀土金属盐-双金属氰化物催化剂用于二氧化碳和环氧丙烷共聚合,极大提高了双金属氰化物催化剂的催化效率,且所得产物的相对分子质量大于 1.0×10^5 。稀土金属盐-双金属氰化物催化剂的催化活性与稀土金属盐种类、Ln/Zn、稀土配合物中阴离子的酸性、反应体系的压力及反应时间等均有较大关系,通过优化催化剂,双金属氰化物催化剂的催化活性可大幅度提高,与不加稀土金属配合物相比最高可提高 31.5%。

参 考 文 献

[1] Belner R J. Method of Making a Polyether Using a Double Metal Cyanide Complex Compound;US,3278458[P]. 1966-10-11.

[2] Kruper W J. Carbon Dioxide Oxirane Copolymers Prepared Using Double Metal Cyanide Complexes;US,4500704[P]. 1985-08-15.

[3] Chen S, Hua Z J, Fang Z, *et al.* Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide with Highly Effective Zinc Hexacyanocobaltate(Ⅲ)-Based Coordination Catalyst[J]. *Polymer*,2004, **45**:6519-6524.

[4] Li Z F, Qin Y S, Zhao X J, *et al.* Synthesis and Stabilization of High-Molecular-Weight Poly(propylene carbonate) from Zn-Co-Based Double Metal Cyanide Catalyst[J]. *Eur Polym J*,2011, **47**:2152-2157.

[5] Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. New Catalytic-Systems for the Fixation of Carbon-Dioxide;1. Copolymerization of CO₂ and Propylene-Oxide with New Rare-Earth Catalysts-Re(P₂₀₄)₃-Al(*i*-Bu)₃-R(OH)_n[J]. *Macromolecules*, 1991, **24**:5305-5308.

- [6] Tan C S, Hsu T J. Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide with a Rare-Earth-Metal Coordination Catalyst[J]. *Macromolecules*, 1997, **30**:3147-3150.
- [7] Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, *et al.* Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide with $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ -Based Catalyst: The Role of Rare-Earth Compound in the Catalytic System[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, **39**:2751-2754.

Copolymerization Between Propylene Oxide and Carbon Dioxide under Rare Earth Metal Complex/Double Metal Cyanide Complex Catalyst

LI Zhifeng^{a,b}, QIN Yusheng^a, ZHAO Xiaojiang^a, WANG Xianhong^{a*}, WANG Fosong^a

(^aKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bGraduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Double metal cyanide/rare earth metal complex was used to catalyze the copolymerization between propylene oxide and carbon dioxide. It was found that the catalytic activity was much higher than that using rare earth ternary catalyst alone. The method could produce resultant polymer with average relative molecular mass above 1.0×10^5 using the as-prepared catalyst with less than 2% propylene carbonate by product, which was remarkably decreased from over 10% mass fraction using the rare earth ternary catalyst alone. The effects of complex catalyst component, including the category of rare earth metal, the molar ratio of $n(\text{Y})/n(\text{Zn})$, the acidity of the ligand of rare earth metal salt, as well as the reaction pressure and reaction time on the copolymerization were investigated. It was found that $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ could improve catalytic activity of double metal cyanide, when $n(\text{Y})/n(\text{Zn}) = 6$ and reaction time was 4 h, compared with the double metal cyanide, the catalytic activity was increased by 31.5% while the carbonate unit content in the polymer was reduced. Our results indicate that the rare earth metal complexes only activated the complexation of propylene oxide, and the catalytic process still followed that of the double metal cyanide complex.

Keywords double metal cyanide complex, rare earth complex, copolymerization, carbon dioxide, propylene oxide, propylene carbonate