

文章编号:1001-5132 (2008) 02-0255-04

Fe(acac)₃-Al(i-Bu)₃- α,α' -联吡啶催化环酸酐与环氧烷烃开环共聚

史亚君¹, 沈群¹, 房江华²

(1.宁波教育学院 科学技术分院, 浙江 宁波 315016; 2.宁波工程学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要:用 Fe(acac)₃-Al(i-Bu)₃- α,α' -联吡啶(acac=乙酰丙酮)催化环酸酐(马来酸酐、邻苯二甲酸酐)与环氧烷烃(环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧环己烷及苯基环氧乙烷)进行开环交替共聚,并研究了 Fe/Al、Fe/ α,α' -联吡啶摩尔比、不同环酸酐及不同环氧烷烃对聚合的影响,以及环酸酐与环氧化物摩尔比改变对共聚合物交替度、分子量及分子量分布的影响.研究表明:催化剂对聚合反应具有较好的催化效果.

关键词: Fe-Al- α,α' -联吡啶催化剂; 交替共聚; 环酸酐; 环氧烷烃

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

环酸酐(邻苯二甲酸酐、马来酸酐)与环氧烷烃(环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧环己烷、苯基环氧乙烷)开环共聚,所得聚酯具有 C₆H₆、CH₂Cl、C=C 等功能团,因此可通过醚化、磺化、交联等方法改变其性能.环酸酐与环氧烷烃开环共聚合成聚酯,所用催化剂通常为有机金属化合物^[1,2]、卟啉铝偶合季铵盐^[3]和稀土化合物^[4,5]等,这些催化剂以稀土络合物催化效率为最好,但目前应用于共聚反应的催化剂都还存在着反应时间长、共聚物分子量小及分散度大等缺点.本文在铁系催化马来酸酐与苯乙烯共聚^[6]的基础上,首次将此类催化剂用于环酸酐与环氧化物开环共聚,发现 Fe(acac)₃-Al(i-Bu)₃- α,α' -联吡啶催化剂催化共聚反应具有时间短、收率高、共聚物交替度较高、分散度小等优点.并对

Fe(acac)₃-Al(i-Bu)₃- α,α' -联吡啶体系催化环酸酐与环氧烷烃开环聚合特征、共聚反应动力学、共聚物组成、分子量及分子量分布等进行了相关研究.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

邻苯二甲酸酐为上海化学试剂站分装厂进口分装品,用甲苯重结晶纯化;马来酸酐购自广州新港化工厂,用三氯甲烷重结晶纯化;环氧环己烷为 Acros 产品,含量为 98%;环氧丙烷购自上海试剂一厂;环氧氯丙烷购自常熟市第二试剂厂;苯基环氧乙烷在 CaH₂ 中回流 4 h 后,并在氮气保护下蒸馏得到;乙酰丙酮铁用 FeCl₃ 溶液与乙酰丙酮络合

产生,并用四氢呋喃重结晶制得;三异丁基铝系瑞士 Fluka AG 公司产品,分析纯;苯、甲苯、四氢呋喃等溶剂为上海试剂一厂产品,均为分析纯试剂,使用前均经分子筛浸泡。

催化剂的配制和组成:在室温下,在单口聚合瓶中按比例加入乙酰丙酮铁和 α,α' -联吡啶,加入一定量溶剂溶解(0.356 g 乙酰丙酮铁加 2 mL 溶剂),溶解后用注射器加入按比例的三异丁基铝,即得红色催化剂溶液。本实验较好的催化剂比例为乙酰丙酮铁: α,α' -联吡啶:三异丁基铝=1:1:8。

1.2 聚合与聚合物分析

聚合操作在氮气氛围中进行,采用真空抽、烤、充氮处理过的单口聚合瓶,在瓶中加入酸酐、溶剂、环氧烷烃及催化剂,在恒温下聚合数小时后,加入含 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应,共聚物用无水乙醇沉淀和洗涤,并经真空干燥。

共聚物红外光谱系用 PARAGON-1000 光谱仪测得;共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 图谱系用 Avance-300 型核磁共振仪,以 CDCl_3 为溶剂且室温的条件下测定;分子量是在室温且流动相为四氢呋喃的条件下,使用 DAWN DSC 型凝胶色谱仪测得。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构和性质

$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha,\alpha'$ -联吡啶催化邻苯二甲酸酐(PA)、马来酸酐(MA)分别与环氧丙烷(PO)、环氧氯丙烷(ECH)、环氧环己烷(CHO)、苯基环氧乙烷(SO)共聚,得到的产物为淡黄色固体,均溶于氯仿和四氢呋喃,而不溶于甲醇和乙醇。表 1 为不同单体比例下的共聚物组成,组成是由各聚合物酸酐与环氧烷烃不同氢在核磁共振中的积分面积计算得到。从表 1 可知,马来酸酐与环氧烷烃所得共聚物比邻苯二甲酸酐与环氧烷烃所得共聚物中所含酸酐量高,即交替度高。而且共聚反应达到收率最高所需的时间:马来酸酐一般在 3 h 左右,而邻苯

二甲酸酐一般在 5 h 左右,共聚反应达到收率最高所需时间马来酸酐比邻苯二甲酸酐少,这可能与马来酸酐环比邻苯二甲酸酐环较易打开有关,而邻苯二甲酸酐由于苯环与羰基共轭使环相对稳定。共聚物收率以单体摩尔比为 1:1 时最高,这可能与酸酐不会开环均聚,而聚合以交替共聚为主有关。表 1 数据还反映出,相同酸酐与不同环氧化物得到的共聚物中,交替度以环氧氯丙烷、环氧丙烷、环氧环己烷、苯基环氧乙烷顺序下降,收率情况也类似,这可能与环氧乙烷上所取代的基团有关,取代基团的供电子性顺序分别为 $-\text{CH}_2\text{Cl} < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- < -\text{C}_6\text{H}_5$,取代基团的体积顺序则为 $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{Cl} < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- < -\text{C}_6\text{H}_5$,这说明取代基团供电性大小、体积大小都将影响共聚

表 1 不同单体比例下共聚物组成

单体	摩尔比	产率/%	共聚物成分/%	
			酐 ⁽¹⁾	氧化物 ⁽²⁾
PA/PO	1/2	81.4	42.5	57.5
PA/PO	1/1	87.9	46.7	53.3
PA/PO	2/1	72.3	47.1	52.9
PA/ECH	1/2	83.7	43.0	57.0
PA/ECH	1/1	90.3	48.1	51.9
PA/ECH	2/1	73.1	48.6	51.4
PA/CHO	1/2	72.1	26.5	73.5
PA/CHO	1/1	80.2	31.2	68.8
PA/CHO	2/1	65.3	33.5	66.5
MA/PO	1/2	85.3	44.6	55.4
MA/PO	1/1	92.5	47.3	52.8
MA/PO	2/1	77.5	47.9	52.1
MA/ECH	1/2	85.8	45.9	54.1
MA/ECH	1/1	93.8	48.6	51.4
MA/ECH	2/1	76.4	48.8	51.2
MA/CHO	1/2	76.9	16.0	84.0
MA/CHO	1/1	85.4	33.8	66.2
MA/CHO	2/1	73.8	42.3	57.7
MA/SO	1/2	-	32.0	68.0
MA/SO	1/1	-	40.8	59.2
MA/SO	2/1	-	39.3	60.7

注:(1)共聚物中酸酐含量;(2)共聚物中环氧烷烃含量。

反应与共聚物的组成.

2.2 共聚物分子量与分子量分布

表2列示了 Fe(acac)₃-Al(i-Bu)₃- α,α' -联吡啶催化马来酸酐、邻苯二甲酸酐与环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧环己烷、苯基环氧乙烷在不同的环酸酐与环氧烷烃单体摩尔比例下所得共聚物分子量与分子量分布. 从表2可知, 单体比的改变对分子量和分子量分布的变化影响不大, 3种单体比所合成的共聚物分子量均处于同一数量级上. 但是酸酐的量对共聚物分子量和分子量分布影响很大, 邻苯二甲酸酐和环氧烷烃共聚得到的共聚物分子量变化较大, 分子量变化在 $3.4 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^5$ 之间, 共聚物分子量大小顺序为 PA-SO>PA-PO>PA-CHO>PA-ECH. 邻苯二甲酸酐和环氧烷烃共聚得到的共聚物分子量分布变化不大, 极大多数在 1.03 ~ 1.50

表2 共聚物分子量与分子量分布

单体	摩尔比	产率/%	M_n	M_w/M_n
PA/PO	1/2	81.4	4.8×10^3	1.07
PA/PO	1/1	87.9	5.5×10^3	1.07
PA/PO	2/1	72.3	-	-
PA/ECH	1/2	83.7	4.6×10^3	1.41
PA/ECH	1/1	90.3	3.9×10^3	1.44
PA/ECH	2/1	73.1	3.4×10^3	2.26
PA/CHO	1/2	72.1	4.7×10^3	1.03
PA/CHO	1/1	80.2	4.5×10^3	1.03
PA/CHO	2/1	65.3	4.8×10^3	1.03
PA/SO	1/2	-	1.2×10^5	1.79
PA/SO	1/1	-	1.3×10^5	1.39
PA/SO	2/1	-	4.7×10^4	1.39
MA/PO	1/2	85.3	8.4×10^3	3.10
MA/PO	1/1	92.5	9.1×10^3	2.06
MA/PO	2/1	77.5	5.1×10^3	4.77
MA/ECH	1/2	85.8	2.4×10^4	2.05
MA/ECH	1/1	93.8	1.3×10^4	2.25
MA/ECH	2/1	76.4	2.2×10^4	1.32
MA/CHO	1/2	76.9	3.5×10^3	1.02
MA/CHO	1/1	85.4	4.2×10^3	1.09
MA/CHO	2/1	73.8	5.6×10^3	1.16

之间, 属于窄分散性聚合物. 马来酸酐和环氧烷烃共聚得到的共聚物分子量变化不大, 分子量变化在 $3.5 \times 10^3 \sim 2.4 \times 10^4$ 之间, 共聚物分子量大小顺序是为 MA-ECH>MA-PO>MA-CHO. 但是马来酸酐和环氧烷烃的共聚物分子量分布变化很大, 在 1.02 ~ 4.77 间波动. 马来酸酐和环氧烷烃共聚得到的共聚物分子量分布变化比邻苯二甲酸酐和环氧烷烃共聚得到的共聚物分子量变化大, 而且单体比的改变对分子量分布的变化影响马来酸酐比邻苯二甲酸酐也大.

综上所述, Fe(acac)₃-Al(i-Bu)₃- α,α' -联吡啶催化马来酸酐与环氧烷烃所得共聚物比邻苯二甲酸酐与环氧烷烃所得共聚物中所含酸酐量高, 即其交替度高, 而且共聚反应达到收率最高所需时间马来酸酐比邻苯二甲酸酐少, 单体比的改变对分子量和分子量分布的变化影响不大, 且其共聚物属于窄分散性聚合物.

参考文献:

- [1] Kuran W, Nieslochowski A. Investigations on organozinc catalysts for the maleic anhydride-propylene oxide copolymerization[J]. Polym Bull, 1980, 2(6):411-416.
- [2] Tsuruta T, Tsuura M A K, Inous S. Preparation of some polyesters by organometallic-catalyzed ring opening polymerization[J]. Makronol Chem, 1964, 75:211-214.
- [3] Aida T, Sanu K, Inoue S. Well-controlled polymerization by metalloperphyrin synthesis of copolymer with alternating sequence and regulated molecular weight from cyclic acid anhydride and epoxide catalyzed by the system of aluminum porphyrin coupled with quaternary[J]. Organic Salt, 1985, 18(6):1 049-1 054.
- [4] 房江华, 陈仙海, 张一烽, 等. Nd(naph)₃-Al(i-Bu)₃ 催化马来酸酐与环氧丙烷交替共聚[J]. 催化学报, 1994, 15(1):45-49.
- [5] 房江华, 胡富陶. Fe-Al- α,α' -联吡啶催化体系催化马来酸酐与环氧环己烷开环共聚[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18:66-68.
- [6] 房江华, 黄士力, 葛从辛, 等. Fe-Al 络合催化苯乙烯与马来酸酐交替共聚[J]. 高分子学报, 1999(4):465-469.

