Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 10

文章编号: 0253-9837(2010)10-1242-05

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.00425

研究论文: 1242~1246

硼氢化稀土-二乙基锌-甘油三元体系催化环氧丙烷与CO2共聚反应

刘光烜,郦 聪,陈 丹,倪旭峰,江黎明,沈之荃

浙江大学高分子科学与工程学系,高分子合成与功能构造教育部重点实验室,浙江杭州 310027

摘要:由硼氢化稀土、二乙基锌和甘油制备了三元体系Ln(BH₄)₃·3THF-ZnEt₂-Gly(甘油)用于催化环氧丙烷(PO)与CO₂共聚反 应,详细考察了催化剂组成、不同稀土元素和溶剂性质对聚合反应的影响.通过正交试验优化的催化剂组成和聚合条件为: Y(BH₄)₃·3THF-ZnEt₂-Gly(摩尔比=3:60:20)催化剂,乙二醇二甲醚溶剂,PO/Y摩尔比1000,[Y]=6.67 mmol/L,*p*(CO₂)=3.0 MPa, 80 °C, 6h. 最高催化效率可达4908 g/(mol·h); 碳酸酯含量为95.7%,数均分子量为6.97×10⁴. 关键词:环氧丙烷; 二氧化碳; 共聚反应; 聚碳酸酯; 硼氢化稀土; 二乙基锌; 甘油; 正交试验

中图分类号: O643 文献标识码: A

Copolymerization of Propylene Oxide and CO₂ Catalyzed by a Rare Earth Borohydride-Diethylzinc-Glycerine Ternary System

LIU Guangxuan, LI Cong, CHEN Dan, NI Xufeng, JIANG Liming*, SHEN Zhiquan

Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract: A ternary catalytic system composed of rare earth borohydrides, diethylzinc, and glycerine has been developed and found to be effective for the copolymerization of propylene oxide (PO) with carbon dioxide. The effect of catalyst composition and reaction conditions on the copolymerization was examined through orthogonal experiments. With $Y(BH_4)_3$ ·3THF-ZnEt₂-glycerine molar ratio of 3:60:20, the highest turnover frequency (TOF) of 4 908 g/(mol·h) was achieved at 80 °C and 3.0 MPa of CO₂ using 1,2-dimethoxyethane as solvent. The poly(propylene carbonate) had a carbonate unit content of 95.7% and number-average molecular mass of 6.97×10^4 . **Key words:** propylene oxide; carbon dioxide; copolymerization; polycarbonate; rare earth borohydride; diethylzinc; glycerine; orthogonal

Key words: propylene oxide; carbon dioxide; copolymerization; polycarbonate; rare earth borohydride; diethylzinc; glycerine; orthogonal design

在适宜的催化剂作用下,环氧化物与CO₂共聚 反应直接合成聚碳酸酯是资源化利用CO₂、控制温 室气体排放的重要途径之一,已经受到学术界和工 业界的极大关注^[1].1969年,Inoue等^[2]发现ZnEt₂/ H₂O体系可催化环氧丙烷(PO)与CO₂共聚生成脂肪 族聚碳酸酯后,人们竞相开发各种催化体系以提高 催化效率^[3~8].本课题组首次以稀土磷酸酯盐-烷基 铝-甘油三元体系用于PO和CO₂的共聚反应,合成 了高分子量聚碳酸酯^[5].文献[9,10]开发了卤代乙酸 稀土-烷基锌-甘油体系,进一步提高了上述共聚反应 的催化效率及产物中碳酸酯含量.

稀土金属硼氢化物 (Ln(BH₄)₃·3THF) 是合成镧 系金属有机化合物的重要前体^[11,12].最近,Guillaume 等^[13,14]发现硼氢化稀土是内酯开环聚合的有效催化 剂,获得了不含醚键的聚三亚甲基碳酸酯.然而,将 硼氢化稀土化合物用于催化环氧化物与CO₂共聚反 应尚未见报道,值得探索.本文制备了 Ln(BH₄)₃·3THF-ZnEt₂-Gly(甘油)三元催化体系用于 PO/CO₂共聚反应,采用正交试验优化了催化剂的组 成和反应条件.

收稿日期: 2010-04-18.

联系人: 江黎明. Tel/Fax: (0571)87953727; E-mail: cejlm@zju.edu.cn

基金来源:国家自然科学基金(20434020).

www.chxb.cn

1 实验部分

1.1 催化剂制备

环氧丙烷(AR,上海凌峰化学试剂有限公司)用 氢化钙干燥,甘油(杭州双林化学试剂厂)经减压蒸 馏精制,用于聚合反应的溶剂经二苯甲酮/钠回流数 小时后蒸出.CO₂(纯度99.9%)和二乙基锌等市售原 料直接使用.

参照文献[12,15]方法合成硼氢化稀土化合物. 用 Schlenk 技术在 N₂保护下制备催化剂.在甘油溶 液中小心加入定量的二乙基锌,待乙烷释放完全后, 将生成的悬浮液与硼氢化稀土溶液混合,并在一定 温度下陈化 1.5h,即制得所需催化剂.

1.2 共聚反应及表征方法

共聚反应在配置搅拌的 450 ml 高压釜中进行. 反应前将反应釜在 100 ℃ 下减压抽烤 4h 以上.依 次加入所需量催化剂和 PO 单体,迅速通入 CO₂ 至 预定压力.在设定温度下反应一定时间后,快速降 温, 泄压, 向釜中加入盐酸/甲醇稀溶液, 粗产物经 CH₂Cl₂溶解-甲醇沉淀重复数次后纯化, 于 60 °C 真 空干燥至恒重. 以每摩尔稀土金属上生成的聚合物 质量 (TON) 或每小时每摩尔稀土金属上生成的聚 合物质量 (TOF) 表示催化效率.

聚合物的红外光谱 (FT-IR) 采用溶液涂膜法在 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪上测定; ¹H NMR 在 Bruker Avance DMX 400 型超导核磁共 振谱仪上测定,溶剂为 CDCl₃;相对分子量用 Waters 208 型凝胶渗透色谱仪测定,流动相为 THF (流 速 1.0 ml/min),聚苯乙烯标样校正.

2 结果与讨论

2.1 共聚产物的结构

在 80 °C 和 3.0 MPa 下, Ln(BH₄)₃·3THF-ZnEt₂-Glycerine 三元体系催化 PO/CO₂ 共聚可获得预期的 脂肪族聚碳酸酯.聚合反应如图式 1 所示.



图式 1 环氧丙烷 (PO) 与 CO₂ 共聚反应 Scheme 1. Copolymerization of propylene oxide (PO) with CO₂.

图 1 为 PO/CO₂ 共聚反应产物纯化前后的 FT-IR 谱. 由图可见,未经纯化的产物在 1 750 和 1 800 cm⁻¹ 处出现两个强吸收峰,分别归属于聚碳酸 酯和副产物环碳酸酯的 C=O 伸缩振动. 环碳酸酯



Fig. 1. FT-IR spectra of the product obtained in PO/CO_2 copolymerization. (1) Before purification; (2) After purification.

是共聚反应过程中伴随的增长链回咬反应所形成 的^[16]. 纯化后,环碳酸酯特征吸收峰消失,表明纯化 的聚酯样品中已除去副产物.

图 2 为 PO/CO₂ 共聚反应产物纯化后的 ¹H NMR 谱. 由图可见, 于 δ =4.2 和 5.0 处出现碳酸酯 单元中亚甲基和次甲基质子, 位于 δ =3.5 附近极小 的宽峰对应于聚醚单元中的亚甲基和次甲基质子^[9].



共聚物碳酸酯含量可以根据氢谱中碳酸酯单元和聚 醚单元信号积分面积计算^[5].

2.2 硼氢化稀土金属种类对共聚反应的影响

表1为硼氢化稀土对 PO/CO₂ 共聚反应的影响. 由表可见,以 ZnEt₂-Gly 为催化剂,几乎没有共聚产物.这与文献[9]结果一致.另外,单组分硼氢化稀 土或硼氢化稀土/甘油双组分体系也不能催化 PO/CO₂ 共聚合反应.当硼氢化稀土、二乙基锌和甘 油以适当比例组成三元体系时,对共聚反应表现出 良好的催化效果,而且具有交替共聚倾向,可获得较 高分子量的聚合产物(其碳酸酯含量均在 95% 以 上).其中,硼氢化钇体系的催化效率达到 2 529 g/mol,比其它稀土体系高 6~8 倍.

2.3 催化剂组成和反应条件的优化

为了考察催化剂组成和溶剂性质对共聚反应的 影响,设计了4因素3水平正交试验,结果见表2. 由于在正己烷、甲苯等烃类溶剂中催化效率低而未 对这类溶剂加以考察.

表 3 的试验结果和极差分析数据表明,催化体 系各组分配比和溶剂种类对聚合反应的影响很大,

表 2 催化剂组成正交试验因素-水平表 Table 2 $L_9(3^4)$ table of factor-level for the catalyst composition

			,	1	
Laval	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	
Level	[ZnEt ₂]/[Gly]	$[ZnEt_2]/[Y]$	[PO]/[Y]	Solvent	
1	2.0	20	650	THF	
2	1.5	5	300	DME	
3	3.0	30	1000	<i>n</i> -Bu ₂ O	

 $[Y] = 6.67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, p(CO_2) = 3.0 \text{ MPa}, 80 \text{ °C}, 6 \text{ h}.$

表1 不同催化体系下 PO/CO₂ 共聚反应结果

Table 1 PO/CO2 copolymerization	in different catalyst systems
---------------------------------	-------------------------------

Catalyst system (molar ratio)	TON (g/mol)	TOF (g/(mol·h))	CU (%)	$M_{\rm n}(10^4)$	PDI (M_w/M_n)
ZnEt ₂ -Gly (2:1)	Trace	—	_	—	_
La(BH ₄) ₃ ·3THF-ZnEt ₂ (1:20)	Trace	—	—	—	_
La(BH ₄) ₃ ·3THF-ZnEt ₂ -Gly (1:20:10)	402	67	95.0	4.90	2.57
Y(BH ₄) ₃ ·3THF-ZnEt ₂ -Gly (1:20:10)	2529	422	97.0	7.40	2.62
Nd(BH ₄) ₃ ·3THF-ZnEt ₂ -Gly (1:20:10)	310	52	97.4	4.43	2.63
Yb(BH ₄) ₃ ·3THF-ZnEt ₂ -Gly (1:20:10)	337	56	98.2	4.87	2.99

Reaction conditions: $[Ln] = 6.67 \text{ mmol/L}, [PO]/[Ln] = 650; p(CO_2) = 3.0 \text{ MPa}, 60 °C, 6 h, tetrahydrofuran (THF). Gly—Glycerine. TON—Turnover number defined as the grams of polymer produced by per mole of Ln. TOF—Turnover frequency defined as the grams of polymer produced by per mole of Ln per hour. CU—Carbonate unit content determined by ¹H NMR. <math>M_n$ —Number average molecular mass determined by gel permeation chromatography (GPC). PDI—Polydispersity index.

表 3 催化剂组成正交试验结果及极差分析

Table 3 Experimental results and extreme deviation analysis of the orthogonal test for catalyst compositions

Run	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	TOF	CU
	[ZnEt2]/[Glycerine]	[ZnEt ₂]/[Y]	[PO]/[Y]	Solvent	(g/(mol·h))	(%)
1	2.0	20	650	THF	1967	91.7
2	2.0	5	300	DME	0	0
3	2.0	30	1000	<i>n</i> -Bu ₂ O	880	88.0
4	1.5	20	300	<i>n</i> -Bu ₂ O	0	0
5	1.5	5	1000	THF	0	0
6	1.5	30	650	DME	0	0
7	3.0	20	1000	DME	3071	95.8
8	3.0	5	650	<i>n</i> -Bu ₂ O	0	0
9	3.0	30	300	THF	433	98.1
Extreme	deviation analysis for TOF	7				
k_1	2846	5037	1967	2399		
k_2	0	0	433	3071		
k_3	3503	1313	3951	880		
R	7.71×10 ⁵	15.2×10 ⁵	6.92×10 ⁵	2.81×10 ⁵		
Extreme deviation analysis for CU						
k_1	185.0	192.8	97.0	195.1		
k_2	0	0	98.1	95.8		
k_3	193.9	186.1	183.8	88		
R	2663	2661	564	789		

不同因素的组合导致催化效率的差异极大, 甚至丧 失催化活性. 根据极差 R, 各因素对催化效率 (TOF) 的影响程度是 B>A>C>D, 对碳酸酯含量的影响程 度是 A \approx B > D > C. 最佳条件为 A₃B₁C₃D₂, 即 Y:Zn:Gly = 3:60:20, PO:Y = 1 000. 以乙二醇二甲醚 (DME) 为溶剂时, 催化效率较高, 而以 THF 为溶剂 有利于提高碳酸酯含量.

在确定了适宜的催化剂组成和溶剂的基础上, 采用 L₉(3⁴) 正交实验来优化聚合时间、温度、压力 和稀土浓度等反应条件.因素-水平设计、实验结果 及极差分析分别见表 4 和表 5.可以看出,各因素对 催化效率的影响程度为 E>>G>H>F.由于反应时 间 (A) 的影响最为显著,其它因素可以根据实际所 需 (如成本等) 进行选取. 另一方面, 各因素对碳酸 酯含量的影响程度为 F>E>>H>G, 即 E 和 F 对碳 酸酯含量的影响程度远远大于 G 和 H, 其中, F₁ 和 F₂ 对 CU% 的影响大致相当. 综合上述分析可确定 E₁F₁G₃H₂ 为最佳组合.

表 4 聚合反应条件正交试验因素-水平表 Table 4 L₉(3⁴) table of factor-level for polymerization conditions

Level	Factor E	Factor F	Factor G	Factor H
Level	Time (h)	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	[Y] (mol/L)
1	6	80	10	1.0×10^{-2}
2	12	60	20	6.67×10 ⁻³
3	24	100	30	5.0×10 ⁻³

Reaction conditions: $Y(BH_4)_3$ ·3THF-ZnEt₂-Gly (molar ratio = 3:60:20), DME; [PO]/[Y] = 1000.

	表 5 聚合条件正交试验结果及极差分析
Table 5	Experimental results and extreme deviation analysis of the orthogonal test for the polymerization conditions

Run	Factor E	Factor F	Factor G	Factor H	TOF	CU	
	Time (h)	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	[Y] (mol/L)	(g/(mol·h))	(%)	
1	6	80	10	1.0×10^{-2}	2323	92.1	
2	6	60	20	6.67×10 ⁻³	2516	95.1	
3	6	100	30	5.0×10 ⁻³	2735	82.6	
4	12	80	20	5.0×10 ⁻³	1532	93.1	
5	12	60	30	1.0×10^{-2}	1399	91.5	
6	12	100	10	6.67×10 ⁻³	1499	83.6	
7	24	80	30	6.67×10 ⁻³	1417	84.4	
8	24	60	10	5.0×10 ⁻³	838	87.4	
9	24	100	20	1.0×10^{-2}	968	71.5	
Extreme de	viation analysis fo	or TOF					
k_1	7574	5272	4660	4690			
k_2	4430	4753	5016	5432			
k_3	3223	5202	5551	5105			
R	112×10 ⁴	1.77×10^{4}	4.47×10 ⁴	3.08×10^4			
Extreme deviation analysis for CU							
k_1	269.8	269.6	263.1	255.1			
k_2	268.2	274.0	259.7	263.1			
k_3	243.3	237.7	258.5	263.1			
R	48.9	87.6	1.21	4.86			

在正交试验得到的优化条件下反应,催化剂效率最高可达 4 908 g/(mol·h),聚合物碳酸酯含量 (CU)为 95.7%,数均分子量为 6.97×10^4 , $M_w/M_n = 4.4$.

3 结论

硼氢化稀土-二乙基锌-甘油三元催化体系可有效催化 PO 与 CO₂ 共聚反应,获得的脂肪族聚碳酸酯具有较高的分子量和碳酸酯单元含量.正交试验

表明,催化剂组成、反应时间和温度对共聚反应催化效率和聚合物碳酸酯含量影响显著.在优化的条件下,Y(BH₄)3·3THF-ZnEt₂-Gly的催化效率可达 4 908 g/(mol·h),是一类有应用前景的共聚催化体系.

参考文献

- 1 Darensbourg D J. Chem Rev, 2007, 107: 2388
- 2 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1969, 7: 287
- 3 Rokicki A, Kuran W. J Macrmol Sci Rev Macromol Chem,

1981, **21**: 135

- 4 Aida T, Inoue S. J Am Chem Soc, 1983, **105**: 1304
- 5 Chen X H, Shen Zh Q, Zhang Y F. *Macromolecules*, 1991, **24**: 5305
- 6 Cheng M, Lobkovsky E B, Coates G W. J Am Chem Soc, 1998, 120: 11018
- 7 Darensbourg D J, Yarbrough J C. J Am Chem Soc, 2002, 124: 6335
- 8 陈上, 张兴宏, 戚国荣. 催化学报 (Chen Sh, Zhang X H, Qi G R. Chin J Catal), 2006, 27: 355
- 9 Tan C S, Hsu T J. Macromolecules, 1997, 30: 3147
- 10 Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. J Polym Sci Po-

lym Chem, 2001, 39: 2751

- 11 Barbier-Baudry D, Blacque O, Hafid A, Nyassi A, Sitzmann H, Visseaux M. *Eur J Inorg Chem*, 2000: 2333
- 12 Cendrowski-Guillaume S M, Le Gland G, Nierlich M, Ephritikhine M. *Organometallics*, 2000, **19**: 5654
- 13 Guillaume S M, Schappacher M, Soum A. Macromolecules, 2003, 36: 54
- Palard I, Schappacher M, Belloncle B, Soum A, Guillaume S M. Chem-Eur J, 2007, 13: 1511
- 15 Taylor M D, Carter C P. J Inorg Nucl Chem, 1962, 24: 387
- 16 Darensbourg D J, Mackiewicz R M, Phelps A L, Billodeaux D R. Acc Chem Res, 2004, 37: 836

《催化学报》第四届编委会新增成员简介

为进一步促进学术期刊的国际化发展,提高期刊的学术质量和国际影响力,经《催化学报》主编林励吾院士及部分编委提名和推荐,《催化学报》第四届编委会现增补 宋春山教授(美国)为顾问,杨启华研究员和李微雪研究员 为编委.

宋春山,美国宾夕法尼亚州立大学能源研究所所长, 地球与矿物科学学院能源与矿物工程系燃料学科终身教 授,化学工程系教授和能源与环境研究院副院长.2010年 2月被美国宾夕法尼亚州立大学选为该校杰出教授. 宋春 山教授由于在清洁燃料、催化和二氧化碳捕集及利用方面 的原创性工作而闻名国际学术界.他设计了由萘出发合 成高性能聚合物的择形烷基化催化剂,开发了纳米级超高 表面积硫化物催化剂水热合成新方法. 对于超洁净燃料 和燃料电池,设计了在固体表面从烃类燃料中脱除硫的选 择吸附新方法,不使用氢气.他的研究组最近发明了由纳 米孔基质和功能聚合物组成的分子筐吸附剂捕集二氧化 碳新方法,容量大,选择性高.他的研究组还开创了利用二 氧化碳的三重整制造合成气的催化转化新工艺,用于液体 燃料的低温水蒸气重整的耐硫和抗积炭的多金属催化剂, 氧辅助型水汽变换反应的双金属催化剂,煤的低温催化加 氢液化,以及由煤炭制取化工产品和有机材料以及合成航 空燃料的新的催化研究方向. 最近, 他又提出了用于低温 加氢处理和脱芳烃的耐硫贵金属催化剂新概念. 作为清 洁燃料与催化领域的活跃领导者,他孜孜不倦的工作和奉 献精神受到了学术界的广泛尊重,因此被选为美国化学会 石油化学分会主席,国际匹茨堡煤科技会议理事会主席, 以及美国化学会燃料化学分会主席.他曾担任35个国际 会议的主席或执行主席,目前是9个国际及中国期刊的编 委,如 Energy & Fuels, Catalysis Today, Applied Catalysis B: Environmental, RSC Catalysis Series, Research on Chemical Intermediates,《燃料化学学报》,《石油学报(石 油加工)》,《煤炭转化》以及《中国科技论文在线(化学/ 化工卷)》.

杨启华,中国科学院大连化学物理研究所催化基础国 家重点实验室有机-无机催化材料研究组组长,研究员,博 士生导师.主要从事有机-无机杂化材料的合成及其在催 化制备精细化学品领域中的应用研究.(1)通过有机-无机 杂化最小纳米基元 POSS 实现了有机-无机介孔材料的组 装.(2)合成了一系列具有高手性基团含量及手性基团分 布均匀的手性有机-无机介孔材料,并将其应用于手性合 成.(3)通过特殊的封口技术将均相络合手性催化剂限阈 在介孔材料笼形纳米孔道中,同时反应物和产物分子可以 在纳米孔道中自由进出.采用这一方法合成了可用于手 性开环反应和手性氢转移反应的高效手性纳米反应器. 研究还发现纳米反应器中的手性催化剂显示双中心活化 偶合反应加速效应.

李微雪,中国科学院大连化学物理研究所催化基础国 家重点实验室理论催化研究组组长,研究员,博士生导师. 主要从事理论与计算材料催化化学及其多相催化反应理 论.主要研究兴趣为从微观的纳米和原子尺度上,以基于 量子力学的密度泛涵理论和大规模并行计算为手段,研究 (纳米)材料组分、尺寸和形貌等与催化反应活性、选择性 的构效关系和调变规律.致力于发展适合于描述原位反 应条件下的多尺度的微观动力学理论方法,揭示多相催化 反应的微观本质,为催化新材料、新反应的探索和设计提 供有益的指导.近期的研究方向包括:(1)量子尺寸效应及 其对表面物理、化学性质的影响;(2)表面化学反应的调控 理论,包括一氧化碳选择性氧化、甲醇重整制氢、费-托选 择性转化;(3)纳米氧化物尺寸、形貌控制及其对(光、热) 催化化学反应的调控;(4)催化材料非贵金属替代的研究, 碳材料催化理论.

(《催化学报》编辑部)