

由烷氧铝合成有机铝聚合物 及其主要应用

章永化 章文贡

(福建师范大学高分子研究所, 福州, 350007)

摘要 本文就从烷氧铝合成有机铝聚合物的方法及有机铝聚合物的分类, 作较详细的综合评述, 并对其主要的应用作归纳和总结。

关键词 烷氧铝、有机铝聚合物

1944年, 美国建立了有机硅高分子的工业生产, 这就是元素有机聚合物的开端。从此, 化学家们纷纷以各种氯化物或烷氧化合物为原料, 合成了各种在主链上含M—O键的聚合物, 寻找其特殊的性能和用途, 开辟烷氧金属化合物的新天地。

许多国家对元素有机高分子的研究非常重视。原因是工业的发展对高分子材料的机械强度、耐热性、耐腐蚀性等方面提出了更高的要求, 许多元素有机聚合物恰能满足这种要求, 例如有机铝聚合物纤维适于与金属和陶瓷等结合成耐高温、高强度的复合材料。另一方面, 元素有机聚合物的研究对解决理论化学和应用化学的许多重大问题, 也起重要的作用。

地壳中金属的分布量, 铝占第一位, 它分布最广, 价格低廉, 又容易制成分离提纯十分方便的烷氧铝。烷氧铝经螯合或其它方法稳定化后, 与各种含活泼氢的二官能团化合物发生缩聚反应, 可以制得各类含铝的聚合物。

含铝的聚合物在润滑油、燃料添加剂、耐热材料、纤维防水材料以及油墨等行业中

用途十分广泛。但由于某些含铝聚合物易水解, 且分子量一般不易很高, 因此有关有机铝聚合物的文献报道虽不少, 但有机铝聚合物仍然没有得到很好的开发利用, 还在不断研究之中。

一、分类与制备

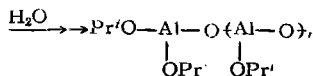
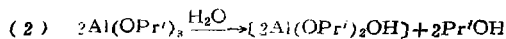
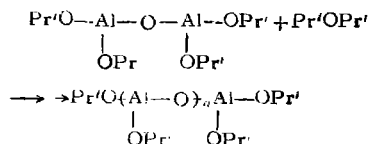
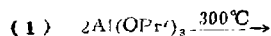
1. 主链上只含Al—O键的聚合物

烷氧铝在一定条件下, 可形成高分子化合物 —Al—O—Al—O—Al—O— , 其主链由Al—

O键所组成, 侧链通过O与烷基(R)连结, 这类聚合物被命名为聚有机铝氧烷 (Alukone)。其制法有:

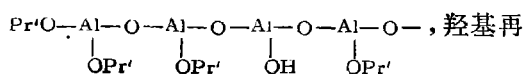


章永化 24岁, 1990年获福建师范大学高分子研究所理学硕士学位, 并留校工作。主要从事有机金属高分子的研究。



线型聚合物

如果反应程度大,链可继续下去,部分 $-\text{OPr}'$ 水解成为 $-\text{OH}$,生成

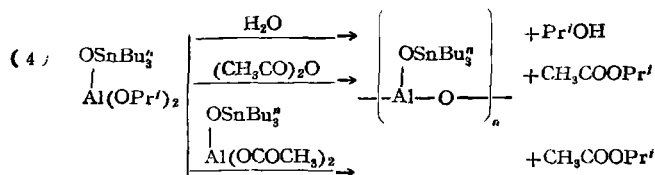
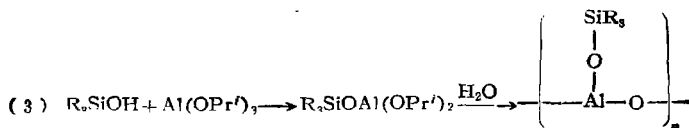
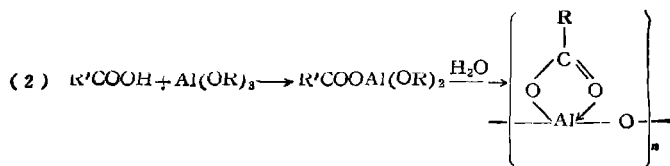
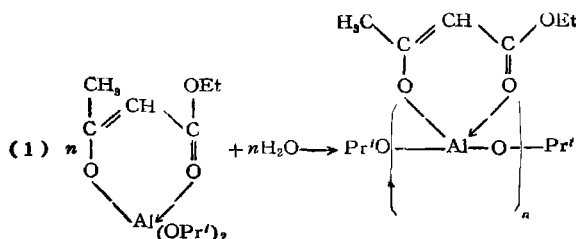


缩合,即可成为具有交联的高分子化合物。

以上线型聚合物的通式可写成 -(Al-O)_n , 这

种聚合物用作耐高温材料的意义不大,而且这种方法所得的线型产物的分子量不易控制^[1,9]。要想获得稳定的聚铝氧烷,可由烯醇式醇铝或能形成螯环结构的醇铝水解来制得^[2,3],或引入一个耐水解的稳定基团,与长链脂肪酸、硅醇或含Sn、P等有机物质的反应产物来制得^[4-6,9,11,13],也可用含稳定

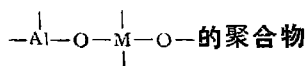
基团的化合物与 -(Al-O)_n 反应而制得^[6];



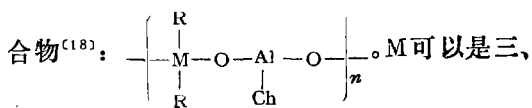
式中 Pr' 为异丙基

Henry用三丁基氢氧化锡与 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 反应的产物制得了高分子量的聚合物,可以作为防污涂料和塑料防霉剂^[4]。

2. 主链上含多种金属的

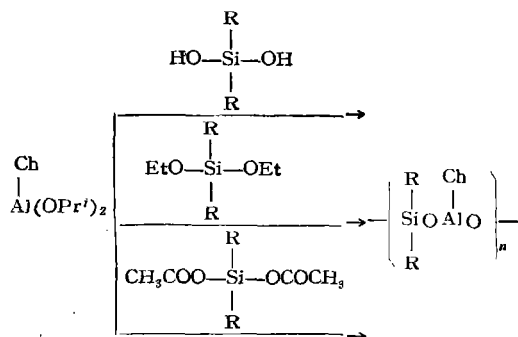


除上述的 $\text{R}_3\text{SiO}-$, $\text{R}_3\text{SnO}-$ 在侧链的双金属有机铝聚合物之外,主链也可以是Al和其它金属或非金属元素构成的铝-金属聚

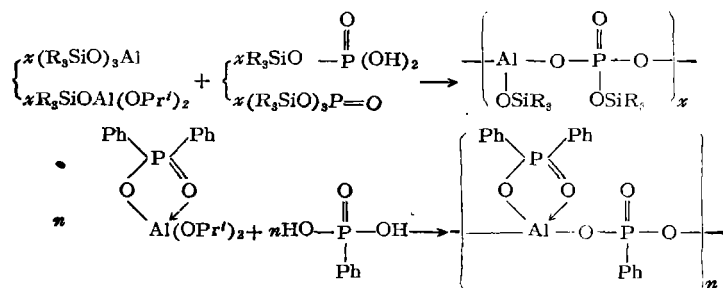


四价甚至五价的金属或非金属；R是有机基团；Ch代表螯合基。这种聚合物的耐热性一般都很高。

烷基或芳基二硅醇、烷氧基硅烷或酰氧基硅烷与 Al(OR)_3 或螯合的烷氧铝反应可生成含 Si-O-Al 链的高分子化合物^[8]。例如：

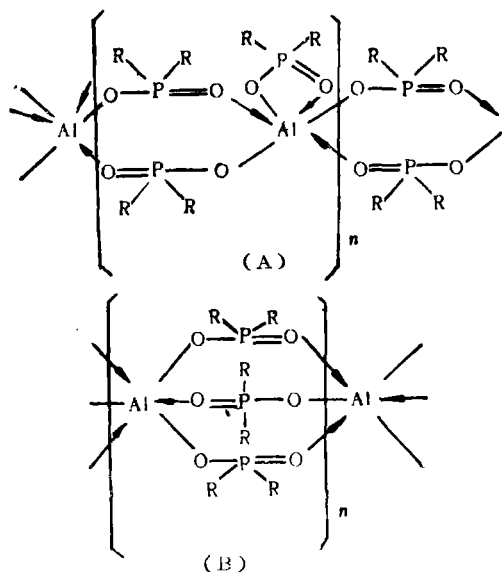


Sutton用次膦酸螯合的烷氧铝与二乙酰



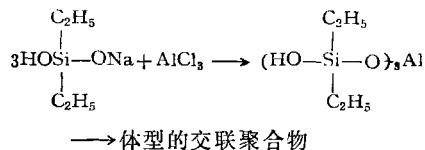
3. 次膦酸铝配聚物

烷氧铝与三分子的次膦酸反应，生成通



氧基二苯基硅反应制得的聚合物熔点高于 340°C ^[14]。

另一类合成体型的铝-硅聚合物是用多羟基硅醇与 AlCl_3 或 Al 反应生成的烷基硅氧基铝加热而得：



→体型的交联聚合物

将螯合的烷氧铝与各类取代的膦酸或亚膦酸反应，也可得到线型聚合物(如下式)，它们在 535°C 、 565°C 时失重10%和50%^[10,12,14]。除此之外，烷氧铝及其螯合物还可以和Ti、Zr、B、Ge等其它元素形成各种多金属的聚合物。

式为(A)^[20]或(B)^[21]的聚合物，分子量较高，特性粘度低，软化点在 $100\sim 130^\circ\text{C}$ ，在 535°C 和 565°C 时分别有10%和50%分解。

4. 酯交换合成三螯合环聚合物

用 Al(OR)_3 和1摩尔比的乙酰丙酮或苯甲酰丙酮反应，生成的单螯合环化合物再与2摩尔比的乙酰乙酸乙酯反应形成三螯合环的化合物(C)，然后与二醇或二胺进行酯交换反应，即可得到高分子化合物(D)。但据文献报道，所得聚合物分子量不高，抽成的丝易脆，加热至 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 易分解^[15](见表1)。

5. 由双配位基的配位体与单螯合二烷基铝形成三螯合环铝配聚物

早在1959年，Patterson就用单螯合的二烷氧铝与各种双官能团双配位基的配位体

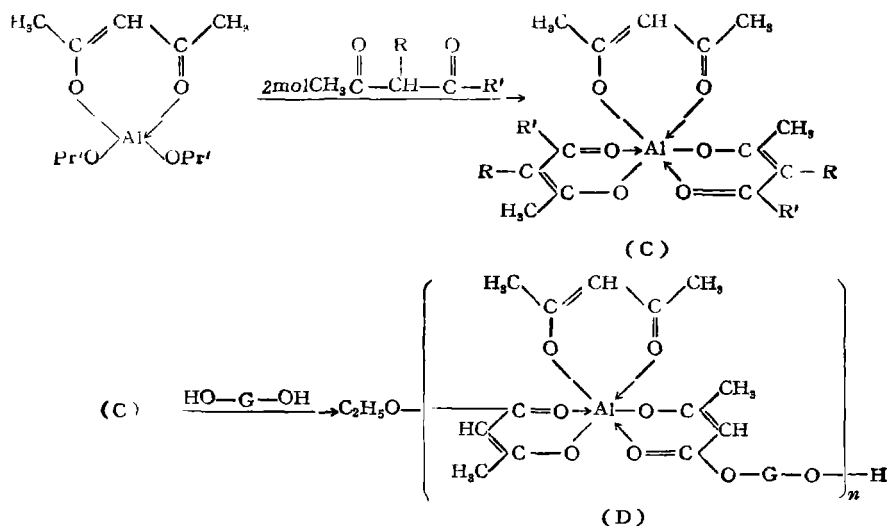


表 1 由 Al(acac)(Eacac)₂ 与不同二醇
反应制得的铝配聚物的性质关系

二醇种类	聚合物(D)的 软化温度, °C	分子量
乙二醇	105~120	1370, ①2020②
一缩二乙二醇	105~110	980②
二缩三乙二醇	75~130	1100②
1,3-丁二醇	100~110	2620②
1,4-丁二醇	95~110	940②
1,5-戊二醇	80~100	1570②

① 为端基测定法; ② 为在苯中用冰点下降测定法。

acac 为乙酰丙酮基; Eacac 为乙酰乙酸乙酯基

反应, 制得了三螯合环配聚物^[15], 产物结构如下式 E' 和 E'' 所示。由于在主链上是三个螯合环, 使得主链刚性很强, 得到的聚合物一般不溶或难熔 (见表 2)。

6. 聚酯或聚醚型的聚合物

用 E 中的单螯合环二烷氧基铝与各类二元醇或三元醇以及二元酸来制备有机铝聚合物 (产物结构如下式 F' 和 F'' 所示), 研究得比较多, 其应用也比较广^[16,17,23,28] (见表 3)。Schlenker 用螯合的烷氧铝与二酚类化合物

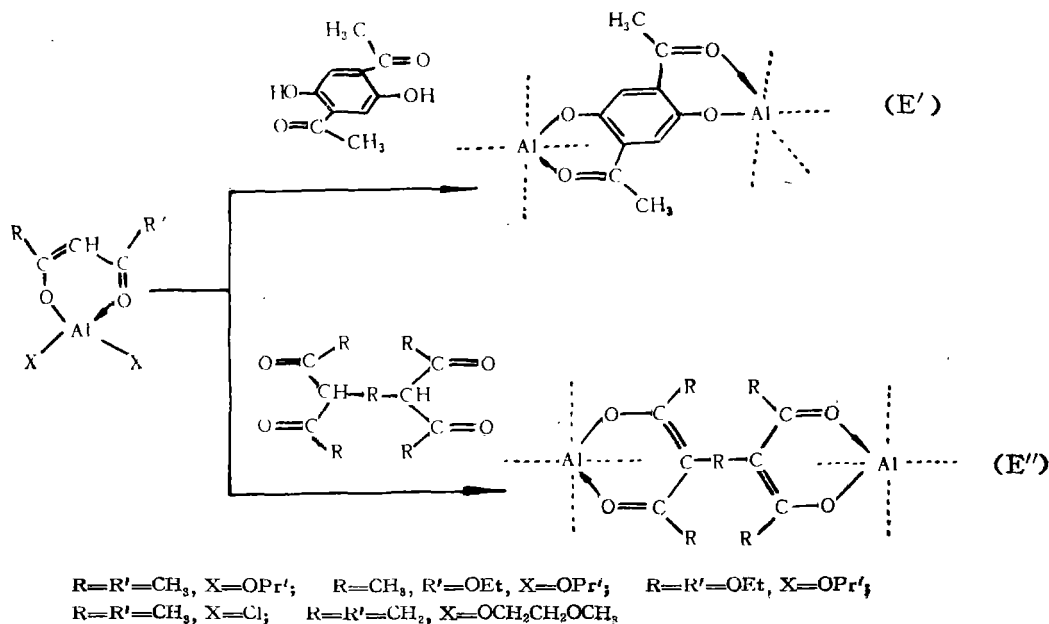
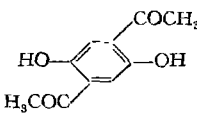
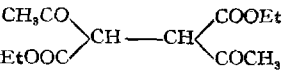
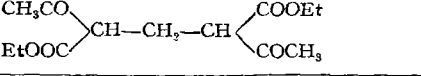
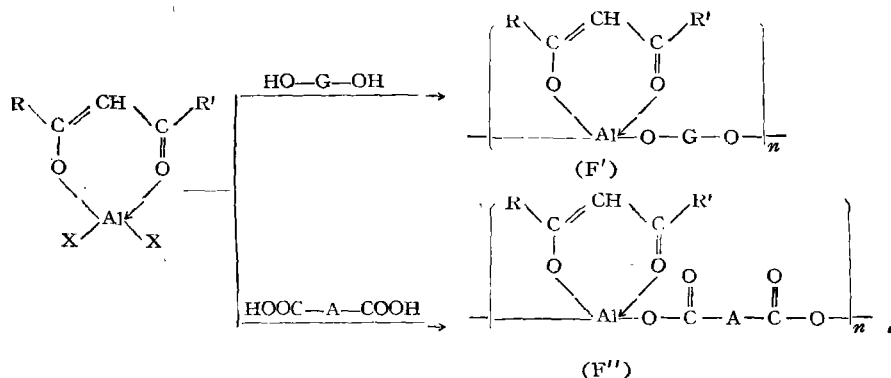


表 2 $\text{Al}(\text{acac})(\text{OPr}^i)_2$ 与不同双配位基配位体形成的铝配聚物的性质关系

不同的双螯合剂	产物外观	软化温度, $^{\circ}\text{C}$	分子量
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$	黄色透明固体	130~150	770
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$	黄色透明固体	80~150	930
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$	黄色透明固体	75~95	1160
	红褐色固体	>360	—
	红褐色固体	>360	1860
	红色固体	110~130	1275
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$	琥珀色固体	130~145	920

表 3 $(\text{Eacac})\text{Al}(\text{OBu}^n)_2$ 与不同多元醇反应生成的含铝聚合物的性质关系

螯合基团	二醇或多元醇	聚合物外观及溶解情况	软化点 $^{\circ}\text{C}$	比浓粘度 $\times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ (1:1甲苯)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	1,3-丁二醇	黄棕色, 脆, 易溶	66	6.5
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	1,4-丁二醇	黄棕色, 脆, 易溶	64	17.5
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	己三醇	淡黄色, 脆, 易溶	63	2.0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	季戊四醇	浅色, 脆而硬, 易溶	70~75	13.0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	三甲醇基丙烷	淡黄色, 粘稠, 易溶	—	4.1
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	脆性固体	65	7.5
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	透明弹性固体	70	47.0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	脆性固体	62	17~18
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	透明, 脆, 易溶	106	10.0

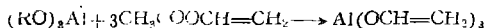
续表

螯合基团	二醇或多元醇	聚合物外观及溶解情况	软化点 ℃	比浓粘度 $\times 10^{-1} \text{Pa}\cdot\text{s}$ (1:1甲苯)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	黄色透明, 脆, 易溶	52~56	4.8

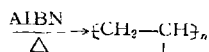
缩聚而得的高聚物可以用在印刷油墨上, 尤其可以作为耐高温的抗氧化剂^[17]。

7. 含烷氧铝的乙烯基聚合物

(1) 由低分子量的含乙烯基的烷氧铝化合物聚合而得^[22]:



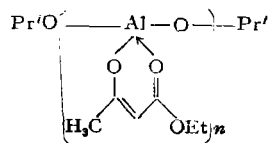
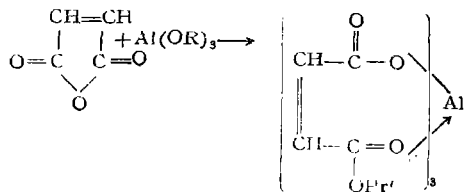
铝酸乙烯酯



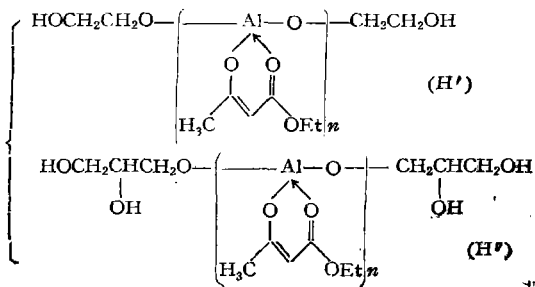
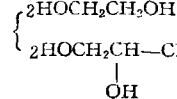
(G)

(G) 为聚铝酸乙烯酯 (线型的或交联的聚合物) 制得的聚合物, 其含Al量很高, 是无色坚硬固体, 不溶于一般的有机溶剂, 只能少量被无机酸所分解。

Rinse曾用 $\text{Al}(\text{OPr}')_3$ 与3摩尔比的马来酸酐反应, 制得的螯合物与其它的乙烯基单体在 Bz_2O_2 (过氧化二苯甲酰) 作用下发生共聚反应, 得到线型的或交联的聚合物^[27] (反应如下), 可以制得质量优良的涂料。

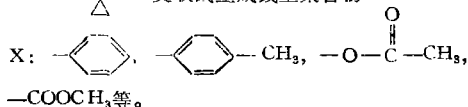
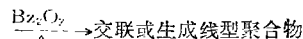
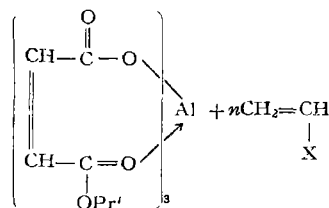


+



(H')

(H'')



(2) 高分子化合物与烷氧铝反应生成含Al的聚合物

用 NaOR 作为催化剂, 在溶剂中, 聚酯酸乙烯酯与烷氧铝进行“酯交换反应”, 得到白色的纤维状的坚硬聚合物^[27]。多羟基或多羧基的不饱和聚酯或者乙烯基树脂与 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 反应得到交联的含铝聚合物^[24, 25]。这也是 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 改性不饱和聚酯或乙烯基树脂涂料以及蓖麻油、亚麻仁油和生漆等涂料的反应原理。

二、主要应用

1. 耐热涂料原料

螯合有机铝聚合物与二元醇作用可以生成端基带羟基的聚合物。这些羟基在高温下

可以交联,如果用三元醇,则交联程度会更高,其反应如第105页下面的反应式。

这类化合物正被用作耐高温的涂料。一般油漆用铝粉作填料,最高只能耐250℃,温度过高则粘结剂被毁坏,余下的铝粉与被保护的金属表面粘结力很弱,容易脱落而失去保护层的作用。改用这种螯合聚合物做成的涂料,在高温下虽然有机基团同样被破坏了,但却生成 Al_2O_3 ,这种 Al_2O_3 与铝粉及被保护的金属表面仍起强的粘合作用,故能继续起到保护层的作用,用这种聚合物制成的涂料,能耐600℃高温。聚硅氧烷在500℃下仍不熔,以它为基料制成的涂料,能耐760~870℃的高温^[29,30]。

竹下寿雄等用乙酰乙酸乙酯稳定的异丙氧铝与

$$\text{HOCH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OR}}{\overset{\text{CH}_2\text{OR}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$$

反应制备的聚合

物,是很好的涂料原料,这种聚合物制成的涂料具有很好的硬度、光泽、耐水和耐稀碱特性^[19]。

用 $\text{Al}(\text{OPh})_3$ 与甲醛的缩合产物,或用酚醛树脂与 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 反应后的产物,不仅比原来的树脂快干,而且更耐热、耐水,强度更高^[26]。用烷氧铝或螯合的烷氧铝改性的不饱和聚酯、生漆、腰果酚、亚麻仁油、蓖麻油及环氧树脂等涂料,最终也都形成含 Al 的交联聚合物,其耐热性及其它性能都得到大大的改善。

2. 耐高温的纤维和塑料、层压塑料

Taniguchi 于1982年报道了用有机酸稳定的烷氧铝水解可制得分子量很高的聚合物,比浓粘度高达5.5,可以抽成纤维。以有机铝聚合物制备煅烧纤维的方法已引起人们对高级铝纤维的越来越大的关注^[5]。

螯合形的 Al-O 聚合物还可作为耐高温塑料以及层压塑料^[30]。清水繁夫等以双酚A和 $\text{Al}(\text{OPr}')_3$ 反应得到了赤褐色的热固性树脂,也可以作为耐高温层压塑料,或者耐高

温的抗氧化剂^[31]。

3. 耐高温环氧树脂或聚氨酯的预聚单体

螯合型的 Al-O 聚合物与二元或三元醇作用后形成的端羟基聚合物(H')和(H'')与环氧氯丙烷在碱处理下生成环氧树脂。这种环氧树脂的耐高温性能以及粘结能力都大大提高,可作为耐高温粘结剂。

4. 耐热硅橡胶

三烷基硅醇与 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 反应生成的三烷基硅氧基二烷氧基铝制得的高分子化合物,既具有硅橡胶的性能,又克服了 Al-O 聚合物的易水解^[13]。无论是在主链为 Al-O 的聚合物侧链引入有机硅基团,还是在聚有机硅氧烷的主链引入 Al-O 键,都给它们原来的性能带来很大改变。普通硅橡胶的耐热温度最高不超过450℃,在聚有机硅氧烷中引入 Al 后,其耐热性得到明显的提高,在500℃仍不熔;同时,引入 Al 可改善其胶化速度慢的缺点^[7,8,13,18]。

5. 其它方面的应用

(1) 印刷颜料和油墨的制造^[16]。

(2) 润滑油、矿物油、蜡、沥青、柏油、松香的加工利用^[32]。

(3) 燃料添加剂、防水剂等^[33]。

参 考 文 献

- [1] Schlenker, F., *Farbe u. Lack*, 1958, 64(4), 174-183.
- [2] Vaclav Kugler, *Farbe u. Lack*, 1959, 65, 378-383.
- [3] Jaroslav, K., Stanislav, P. and Zdenek, D., *Chem. Abstr.*, 1961, 55, 4005.
- [4] Henry, M. C., et. al., *Organotin Polymers in "Organotin Compounds"* (ed. by Sawyer, A. K. et. al.) 1972, 3, 983-984.
- [5] Taniguchi, I. and Kimura, Y., *U. S. Pat.*, 4514555, 1985.
- [6] Hardman & Holden Ltd. and Rinse, J., *Chem. Abstr.*, 1966, 64, 12842b.
- [7] Ercolani, C., Camilli, A. and Sartori, G., *J. Chem. Soc.*, 1966, A(6), 603-611.
- [8] Michel, B., *Acta Chim.*, 1970, 65, (3), 239-244.
- [9] Carraher, C. E., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1982, A17, (8), 1293-1356.

- [10] Andrianov, K. A. and Zhdanov, A. A., *J. Polym. Sci.*, 1958, 30, 513-524.
- [11] Rinse, J., *Chem. Abstr.*, 1961, 64, 12241c.
- [12] Sutton, R. A., *Brit. Pat.*, 1016821 1966.
- [13] Woods, W. G., Iverson, M. L. and Kitasaki, K., *Chem. Abstr.*, 1965, 63, 4476c.
- [14] Sutton, R. A., *Chem. Abstr.*, 1965, 63, 4489b.
- [15] Patterson, T. R., *Org. and Bio. Chem.*, 1959, 4213-4217.
- [16] Chemische Werke Albert, *Brit. Pat.*, 804981 1958.
- [17] Schlenker, F., *Ger. Pat.*, 1045093, 1958.
- [18] Bartholin, M., *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus.*, 1970, 65 (3), 239-244.
- [19] 竹下寿雄, 宫内德之, 今井玲子, 工业化学杂志, 1965, 68(6).
- [20] Sutton, R. A., *Brit. Pat.*, 1018456, 1966.
- [21] Sheats, J. E., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1981, A15(6), 1173-1199.
- [22] Lane, E. S., *U. S. Pat.*, 907775, 1961.
- [23] Kemp, S. G., *Chem. Abstr.*, 1959, 53, 12741j.
- [24] Chemische Werke Albert, *Chem. Abstr.*, 1955, 50, 10448f.
- [25] Chemische Werke Albert, *Brit. Pat.*, 740576, 1953.
- [26] Schlenker, F., *Chem. Abstr.*, 1957, 54, 115816.
- [27] Rinse, J., *Chem. Abstr.*, 1958, 54, 962.
- [28] Lang, V. R. F., *Makromol. Chem.*, 1964, 78, 1-15.
- [29] 盖秉洁, 涂料工业, 1981, 6, 27-29.
- [30] Николас, А. Ф., 高分子通讯, 1959, 3(6), 308-316.
- [31] 清水繁夫, 特许公报, 昭38-26100.
- [32] Harson, S. E., *Chem. Abstr.*, 1959, 54, 12652.
- [33] Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister Lucius & Bruning, *Chem. Abstr.*, 1957, 51, 12549f.

Organo-aluminium Polymers Prepared From Aluminium Alkoxides and Their Major Applications

Zhang Yonghua and Zhang Wengong

(The Institute of Polymer Science, Fujian Teachers' University, Fuzhou, 350007)

Summary Preparation of organo-aluminium polymers from aluminium alkoxides and the types of organo-aluminium polymers are reviewed. Their major applications are also summarized.

Key words Aluminium alkoxides, Organo-aluminium polymers

保鲜涂料 这类涂料可涂在水果、蔬菜、肉食上,使其保鲜。水果的贮存和保鲜是一个大问题,现在有多种水果保鲜涂料,例如紫胶涂料、氧化聚乙烯蜡水分散涂料和干酪素等,涂在水果上能防止水果腐烂变质,起保鲜和防干作用,可以贮存较长时间。有人曾做过试验,将柑桔涂上紫胶涂料,在室温下贮存95天之后,好果率为66.5~74%,而不涂涂料的好果率仅为17.6%。将去皮的小苹果片浸入干酪素保鲜涂料中,几天后,这些苹果片仍然能保持新鲜(加入少量维生素C还可以防止褐变),而未加保护的同样苹果片则在数小时内即起皱并呈现出褐色。蔬菜保鲜涂料能使蔬菜保持新鲜并保持天然色泽。肉食保鲜涂料涂在肉食表面上能使肉食久存不坏,例如涂在牛肉表面,保鲜期为50天,涂在羊肉表面,保鲜期可达70天之久。

(蒋孟华)