

一氧化碳与烯烃共聚及其功能高分子*

郑荣华 张一烽 沈之荃

(浙江大学高分子系,杭州,310027)

提要 本文综述了一氧化碳与烯烃共聚合成聚酮的方法、共聚反应机理以及聚酮在合成其他功能高分子方面的应用。

关键词 一氧化碳, 烯烃, 聚酮

随着高分子材料的发展,聚烯烃的研究不断深入,聚烯烃功能化研究尤为令人瞩目。丰富而廉价的一氧化碳(CO)与烯烃共聚是制造功能性聚烯烃的一种有效途径。1941年, Bal-lauf^[1]等人尝试了一氧化碳与乙烯自由基共聚获得成功,制得了聚酮。1950年, Brubaker^[2,3]等人曾详细研究了CO与乙烯及其他烯烃的自由基共聚,稍后, Takizawa^[4,5]、Colombo^[6]等人以 γ 射线诱导共聚CO与烯烃。70年代,有不少专利采用过渡金属中性化合物催化CO与烯烃共聚^[7~9],至1982年, Sen^[10]采用过渡金属阳离子型配位化合物催化CO与烯烃共聚,制得了高分子量、高结晶的交替共聚物,这一领域的研究更渐趋活跃,取得了可喜的进展^[11~19]。

CO与烯烃共聚制得的聚酮是一类光降解材料,受280~290 nm紫外光照射时分子链会发生自由基型降解反应而碎裂成小分子,因而聚酮制品避免了废弃塑料对环境的污染。美国杜邦公司已将这种聚酮材料用于制造饮料吸管。在农业上它则用于制造覆盖薄膜,以使农作物保持一定的湿度,并抑制杂草的生长。另外,CO、烯烃、醋酸乙烯的三元共聚物还是聚氯乙烯的优良增塑剂。聚酮还是合成其他功能高分子的基质材料,通过对主链上羰基的化学修饰,合成了聚醇、聚胺、聚酰胺、聚脲、聚脘、聚脞、聚双酚等几十种功能高分子。

本文概要论述了聚酮的合成、机理及其衍

生物。

1 一氧化碳与烯烃共聚合成聚酮

CO与烯烃共聚是制备聚酮的有效方法。40年代以来,人们使许多不同的烯烃(如乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、丁二烯、醋酸乙烯、卤代乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈等)与CO共聚制得了结构各不相同的聚酮。就其所用的催化剂而言,聚酮合成可分为3类,自由基引发剂引发共聚、 γ 射线诱导共聚和过渡金属化合物催化共聚,它们的典型反应条件和聚合物性能见表1。

表1 一氧化碳与乙烯3种共聚比较

	自由基引发共聚	γ 射线诱导共聚	过渡金属化合物催化共聚
反应条件			
压/MPa	20~100	14~68	2~14
温度/°C	80~165	25~90	25~140
共聚物性能			
组成,CO/E	0.1~1	0.3~1	1
结构	无规	无规	交替
熔点/°C	25~117	100~250	125~350
分子量	280~7800	1800~22000	2800~40000

注: E 为乙烯。



郑荣华 浙江黄岩人,1986年考入浙江大学化学系学习,获理学学士学位。1991年就读于浙江大学高分子系,获理学硕士学位,主要从事烯烃与极性单体共聚合研究。现在浙江大学高分子系攻读博士学位,主要研究一氧化碳与烯烃等

单体间的共聚合。

* 国家自然科学基金资助课题。

CO 与烯烃在自由基引发剂(如过氧化物、偶氮化合物)或 γ 射线(Co^{60})诱导下的共聚产物均为无规共聚物,其组成和分子量与反应温度、反应压力、单体组成、溶剂等因素有关。如 CO 与乙烯以过氧化物引发共聚^[3,20,21],随着反应压力的增加,共聚物中 CO 含量和分子量均增加,而反应温度增加两者均下降;溶剂不同,共聚物组成、分子量也不同;若反应物中 CO 含量增加,共聚物中 CO 含量也增加。但 γ 射线诱导的 CO 与烯烃共聚,其单体组成对共聚物组成影响比较复杂,如 CO 与乙烯共聚^[6],产物中 CO 含量随着单体组成中 CO 含量的增加而增加;而 CO 与丙烯共聚中,共聚物组成不随单体组成变化而变化^[22]。

CO 与烯烃自由基引发和 γ 射线诱导共聚存在恒比点,它随反应温度、压力等变化。过氧化物引发 CO 与乙烯共聚,在 130℃ 下聚合体系压力从 100MPa 降低到 13.6MPa 时,恒比点的 CO 摩尔含量从 45% 降低到 36%;而当反应温度为 240℃、压力为 60MPa 时,恒比点的 CO 摩尔含量为 20%^[20]。 γ 射线诱导 CO 与乙烯共聚在 20℃ 和 157℃ 时恒比点的 CO 含量分别为 48.5% 和 40.8%^[6]。

CO 与烯烃共聚所用过渡金属化合物催化剂又可分为中性化合物和离子型配位化合物两类。前者包括 $\text{Pd}(\text{CN})_2^{[7]}$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{PR}_3^{[8]}$ (R 代表芳基或烷基)、 $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}](\text{PEt}_3)\text{Ph}^{[23]}$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2^{[24]}$ 等,其中 Ni 催化剂在催化 CO 与乙烯共聚时需先预聚乙烯才能引发两者共聚。离子型配位化合物催化剂包括 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n(\text{CH}_3\text{CN})_{4-n}](\text{BF}_4)_2$ ($n=1\sim 3$) (记为 Pd-I)^[10]、 $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2^{[12]}$ (记为 Pd-II) 等。

Pd-I 在相当温和条件(25℃、2MPa)下即可催化 CO 与乙烯共聚得到高熔点($>200^\circ\text{C}$)的聚合物^[10,11],其 ^{13}C -NMR 谱中出现 2 个峰: 211.8×10^{-6} 、 38.3×10^{-6} , 分别对应于羰基峰和 α - CH_2 —峰,在 24×10^{-6} 处未出现 β - CH_2 —峰,表明产物为交替共聚物。Pd-II

催化 CO 与烯烃共聚时^[12,16,17],当其中的双齿配体 $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ 的 n 为 3 或 4 时催化剂活性最高; n 为 5 时催化活性迅速下降,但催化剂的定向能力增加。溶剂对反应速度影响很大,其中以极性溶剂与甲醇混合物为最佳。无甲醇存在时聚合反应有相当长的诱导期,如 CO 与乙烯共聚,以四氢呋喃-硝基甲烷为溶剂时诱导期为 2 h。

过渡金属钯有机配位化合物催化 CO 与烯烃共聚不仅制得了高熔点交替共聚物,还可制得立构规整性共聚物^[13,14,19]。一般地说,提高 CO 与烯烃共聚物结构规整性可采用两种方法:(1) 增加配体空间位阻,提高共聚物序列规整性;(2) 使用手性配体,提高聚合物立体结构规整性。如 CO 与丙烯共聚, $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ [dppp 为 1,3- propane diylbis(diphenyl phosphine)] 为催化剂时,产物 ^{13}C -NMR 谱在羰基峰区出现 3 个峰: 215.5×10^{-6} 、 212.0×10^{-6} 、 207.8×10^{-6} 。分别对应于丙烯链节的头-头连接、头-尾连接、尾-尾连接 3 种连接方式(图 1),说明产物链结构并不规

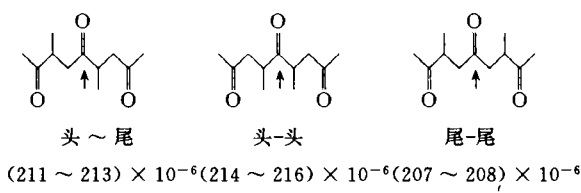


图 1 CO-丙烯共聚物中丙烯链节的 3 种连接方式

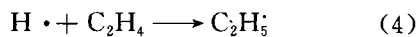
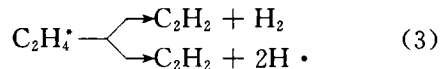
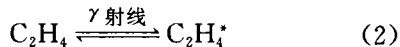
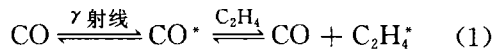
整。而采用 $[\text{Pd}(\text{dipp})](\text{CF}_3\text{COO})_2$ [dipp 为 1,3-propanediyl bis(diisopropylphosphine)] 时,产物 ^{13}C -NMR 谱在羰基峰区只出现一个峰(212.0×10^{-6}),表明丙烯链节仅以头-尾方式连接,因而产物为序列规整聚合物。

2 共聚合反应机理

Coffman、Barb 等人认为^[20,25],CO 与乙烯在自由基引发剂引发共聚时,CO 并非直接参与反应,而是形成复合物($\text{CO}/\text{E}=1$)后再与游离的乙烯共聚。由共聚物的 Mayo-Lewis 组成方程可知存在恒比点: $[\text{CO}]/[\text{E}]=1-r$ (r 为

乙烯的竞聚率)。

γ 射线能诱导烯烃产生自由基,故其链增长过程与自由基型引发剂引发共聚类似。其吸收 γ 射线产生自由基过程如下(以 CO 与乙烯共聚为例)^[26]



过渡金属有机化合物催化聚合机理研究得较多的是钯化合物。钯配位化合物为平面四边形结构(见图 2)^[12,15]。一般认为,顺式结构为催化剂的活性结构,反式结构没有催化活性。在

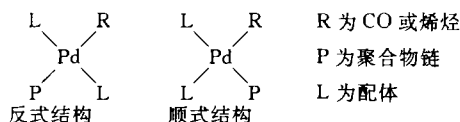
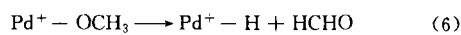
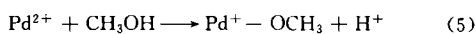


图 2 钯配位化合物结构

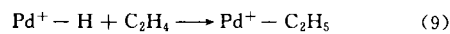
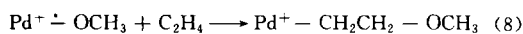
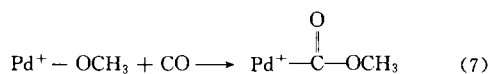
[Pd(PPh₃)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ 中,PPh₃ 为单齿配体,可形成顺式和反式两种配位结构,聚合过程中两者之间的异构化会导致聚合链的终止。而在 [Pd(Ph₂P)(CH₂)₃PPh₂](CH₃CN)₂](BF₄)₂ 中,Ph₂P(CH₂)₃PPh₂ 为双齿配体,它只能形成顺式配位结构,故催化活性较高。

钯化合物催化 CO 与烯烃共聚反应历程包括活化、引发、增长和链转移 4 个过程:

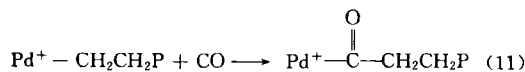
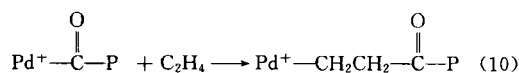
活化:



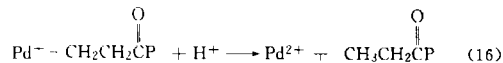
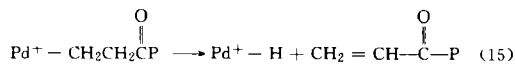
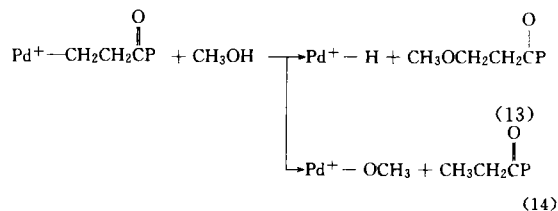
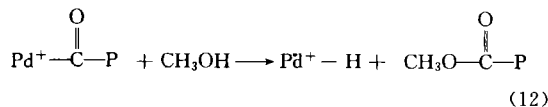
引发:



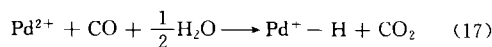
增长:



链转移:



催化剂活化若有甲醇存在时迅速完成,若没有甲醇时,则有一较长的诱导期。活化在微量水存在时也能完成(式 17)。链增长反应为 CO、乙烯



交替插入金属-碳键过程。链转移反应主要通过与甲醇反应实现。

镍、钨化合物催化剂的催化机理类似于钯化合物催化剂^[23,27]。

3 聚酮的化学修饰及其功能高分子

聚酮的重要用途是用来制备其他功能高分子。由于其主链上含有容易化学修饰的羰基,通过与适当的有机试剂反应可以制备聚醇、聚胺、聚酰胺、聚肟、聚磷酸(酯)、聚双酚等。

CO 与乙烯的共聚物在亚铬酸铜催化剂下通入高压 H₂ 则被还原为聚醇^[3],得到的聚醇可进一步与脂肪酸反应转化为聚酯。对于 1:1 的 CO-乙烯共聚物,其溶解性差,可配制成甲醇悬浮体后用 NaBH₄ 还原^[5],所得聚醇的 IR 图与聚乙烯醇非常相似,但其溶解性不同。CO-乙烯、CO-乙烯-丙烯共聚物在 200℃、80MPa 并有 H₂ 和硫、硫化钴存在下可还原成聚硫醇^[28];CO-乙烯共聚物在氰化钾存在下加入过量氰化氢可得淡黄色的聚氰醇^[3]。

- 15 Zhao A X, Chien J C W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 2735~2747
- 16 Chien J C W, Zhao A X, Xu F. *Polym Bull(Berlin)*, 1992, 28: 315~318
- 17 Jiang Z Z, Sen A, et al. *Macromolecules*, 1992, 25: 2999~30001
- 18 Lian D J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31: 309~316
- 19 Sen A, Jiang Z Z. *Macromolecules*, 1993, 26: 911~915
- 20 Coffman D D, Pinkney P S, et al. *J Am Chem Soc*, 1952, 74: 3391~3393
- 21 Cairns T L, Coffman D D, et al. *ibid*, 1954, 76: 3024~3028
- 22 Hamanoe K, Tabata Y, Sobue H. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1965, 68: 700~702
- 23 Klabunde U, Tulip T H, et al. *J Organomet Chem*, 1987, 334: 141~156
- 24 Consiglio G, Studer B, et al. *J Mol Catal*, 1990, 58: L9~L12
- 25 Barb W G. *J Am Chem Soc*, 1953, 75: 224~226
- 26 Russo S, Munari S, Biagini E. *J Phys Chem*, 1969, 73: 378~381
- 27 Sen A, Brumbaugh J S. *J Organomet Chem*, 1985, 279: C5~C10
- 28 Scott S L. US, 2495292. 1950
- 29 Coffman D D, Hoehn H H, Maynard J T. *J Am Chem Soc*, 1954, 76: 6394~6399
- 30 Sen A, Jiang Z Z, Chen J - T. *Macromolecules*, 1989, 22: 2012~2014
- 31 Michel R H, Murphey W A. *J Polym Sci*, 1961, 55: 741~751
- 32 Kim S J, Takizawa T. *Makromol Chem*, 1974, 175: 125~136
- 33 Mortenson C W. US, 2396963. 1946
- 34 Upson R W. US, 2599501. 1952
- 35 Fitko C W, Ravve A. US, 3317472. 1967

The Copolymerization of Carbon Monoxide with Olefins and the functionalized Polymers

Zheng Ronghua, Zhang Yifeng, Shen Zhiquan

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Summary This article reviews briefly the copolymerization and mechanism of carbon monoxide with olefins and the derivatives of the copolymers obtained above.

Key words Carbon monoxide, Olefins, Polyketone