

综 述

用双金属催化剂合成聚醚的研究进展

颜再荣, 杨淑英, 余爱芳, 陈立班^{*}

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要: 简要概括了阳离子和阴离子催化剂制备聚醚的情况, 详细综述了双金属催化剂的结构变化、制备技术以及用双金属催化剂合成聚醚的最新进展, 并预测了今后研究的发展方向。

关键词: 聚醚; 环氧化物; 双金属催化剂; 合成

前言

聚醚是一种应用广泛的化工原料, 可作为合成聚氨酯(PU)、非离子表面活性剂和水基功能液体等的重要中间体, 广泛用于造纸、纺织、印染、合成革、粘合剂、涂料、润滑剂、冷却剂、弹性体、泡沫制品、密封胶及石油开发等工业部门, 而且在高科技航空航天领域(如导弹推进剂)也得到应用^[1,2]。目前, 聚醚多元醇的需求量以 5.8% 的年增长率持续上升, 预计 2000 年全球达到 350 万吨以上, 国内达到 40 万吨左右^[3,4]。

合成聚醚多元醇用催化剂按聚合方法一般可分为阳离子(如 BF_3)、阴离子(如 KOH)和配位(如碱土金属络合物)等三个类型^[1,5]。用阳离子聚合催化剂如 Lewis 酸催化环氧化物, 产生很多低分子量齐聚物; 产物分子中除有正常的头-尾结构外, 还有头-头、尾-尾结构, 对性能有影响^[6,7]。国内工业化生产的聚醚多元醇大多是用阴离子聚合催化剂(如 KOH)制备的, 在其开环聚合过程中, 通过丙烯醇金属盐形成数量可观的不饱和端基^[8](碱法聚醚优级品和一级品的不饱和度分别为 0.05 和 0.08 mol/kg^[10]), 羟基官能度因此降低, 并形成一定量对制备聚氨酯特别有害的单羟基分子, 它们起终止剂的作用, 使理想的交联网络无法形成。要制备聚醚的分子量越高, 不饱和度越大, 羟基官能度越得不到保证^[9], 故过去有实用价值的聚醚二醇的分子量一般不超过 4000, 聚醚三醇则不超过 6500^[10]。

60 年代美国通用轮胎橡胶公司在聚醚制备中开始应用双金属氰化络合催化剂(简称 DMC, 即 Double Metal Cyanide Complex Catalysts)。80~90 年代, 在美、日、德等少数发达国家带动下, 国际上加强了对 DMC 催化剂的研究, 在催化剂制备和聚醚合成工艺诸方面都取得了很大进展^[11]。DMC 属于配位型聚合催化剂^[12], 合成的聚醚具有低不饱和度(可达 0.005~0.008 mol/kg), 可在保证官能度接近理论值的前提下产生高分子量(10000~20000)树脂, 其分子量分布很窄, 可达到 1.2 以下, 甚至

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(基金号 990924);

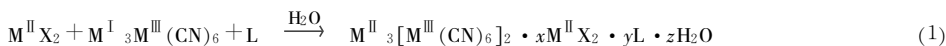
作者简介: 颜再荣(1975—), 男, 1999 年毕业于湘潭大学化学化工学院, 获理学学士学位。同年 9 月, 考入中国科学院广州化学研究所高分子化学与物理专业攻读硕士学位至今, 师从陈立班研究员。现从事用双金属催化剂合成聚醚及其应用的研究工作;

^{*} 通讯联系人。

低至 1.0~1.1, 催化活性高、用量少(最低加入量以制成的聚醚质量计, 少于 25×10^{-6}), 通常可免去后处理工序, 需要除去剩余催化剂也较容易^[13]。因此 DMC 催化剂显示了巨大的优越性, 近年在国外 DMC 聚醚得到迅速发展并普遍商业化^[14, 15]。市场上出现的产品包括美国 ARCO 公司的 Ac-clain 系列、Dow 公司的 HPP 系列、Olin 公司的 Poly-L 系列、德国 BASF 公司的 Pluracol PH 系列和日本旭硝子公司的 PML 系列等。这类新聚醚的问世, 不但是聚醚多元醇的制造工艺的变革, 而且是聚氨酯制品向高质量发展的新的基础。但 DMC 催化剂仍然还存在一些不完善的地方, 例如在使用它们制备分子量小于 10000 的聚醚时, 有时产生一些(2%~10%)超高的分子量($M_n=10$ 万以上)的副产物, 多少会影响合成聚氨酯的性能^[16, 17, 18]。

1 DMC 催化剂

DMC 催化剂一般是通过如下反应制备的:



式中 M^I 为 1 价金属, 如 K, Na 等; M^{II} 为 2 价金属, 如 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等; M^{III} 是 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等过渡金属; X 为卤素; L 是有机配体; x, y, z 代表催化剂中 $M^{II}X_2$, L 和 H_2O 的相对量。

1.1 催化剂成份的影响及其发展

60 年代第一次出现的 DMC 催化剂中, 只有氰高钴酸锌、氰高铁酸锌等简单无机盐, 不含有有机配体^[19, 20]。当时用 DMC 催化剂比用碱法制备的聚醚醇的单元醇含量要低, 不饱和度为 0.018~0.02mol/kg。但催化剂活性还不高, 耗量较多, 经 X 射线粉末衍射(XRD)分析表明为高度结晶形式(高结晶度曾被认为对 DMC 催化剂的活性不利)^[21]。

70~80 年代, 曾有人在 DMC 制备中使用了过量的 $M^{II}X_2$ 盐, 并加入大量水溶性的甘醇二甲醚或二甘醇二甲醚, 以帮助排除固体沉淀物中的水份。结果发现所得含有机配体的催化剂活性显著提高^[20, 22]。此催化剂经 XRD 分析表明, 是含有至少约 35%(重)高结晶度的 DMC 化合物与无定形组分的混合物。近年来更多地选用叔丁醇作有机配体^[23], 可以制得含至少约 70%以上的非晶组分的催化剂, 具有良好的活性, 同时还使产物树脂具有很低的不饱和度(0.015~0.018mol/kg)。

1989 年起 DMC 催化剂中的有机配体有较大的发展。中科院广州化学研究所^[24]在发明专利中首次公布在双金属络合催化剂中引入聚合物组分。若干年后, 国外也开始在 DMC 催化剂中引入聚丙二醇等聚合物组分, 与叔丁醇共用, 形成高活性双金属催化剂^[21, 25]。新出现的包囊的双金属氰化物配合物催化剂也引入聚合物组分, 它们是叔丁醇或它与若干种低聚醚多元醇的组合^[26]。新发明的一种 DMC 催化剂^[27]除含上述各组分外, 还增添了羟烷基取代的内酰胺或内酯类环状二齿化合物。最新公开专利^[28]公布的 DMC 催化剂, 还包括离子型表面活性剂或者缩水甘油醚、多元醇的碳酸酯等有机配体成分。由于这些高活性催化剂引入聚合物组分, 具有非常高的催化活性, 催化剂用量少。由于在最终产品中过渡金属的含量极低(少于 5×10^{-6}), 经常不需要后处理; 在对产物树脂纯度要求很高时也可以通过简单的过滤的方法将残剩余的催化剂去除。

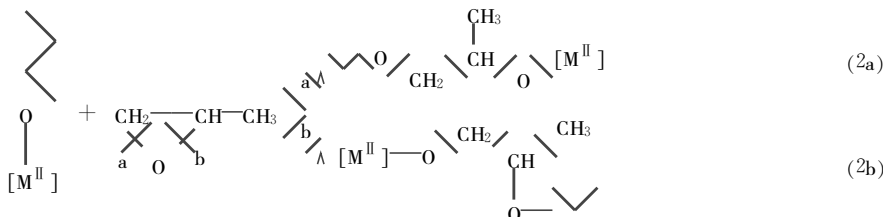
1.2 DMC 催化剂制备中的混料工艺

早期只将式(1)中各个成分简单混合, 通常是把 2 价金属盐 $M^{II}X_2$ 溶液加入络氰盐 $M^I{}_3M^{III}(CN)_6$ 溶液中, 然后加入有机配体的水溶液, 这样制成的催化剂含结晶组分多一些。为使反应物均匀混合, 需要在称为“均化器”的特别设备中通过反复的高剪切搅拌和撞击来增进反应物间的接触^[15, 23]。中科院广州化学所提出试剂的添加次序对制备的双金属催化剂有极大的影响, 首次采用

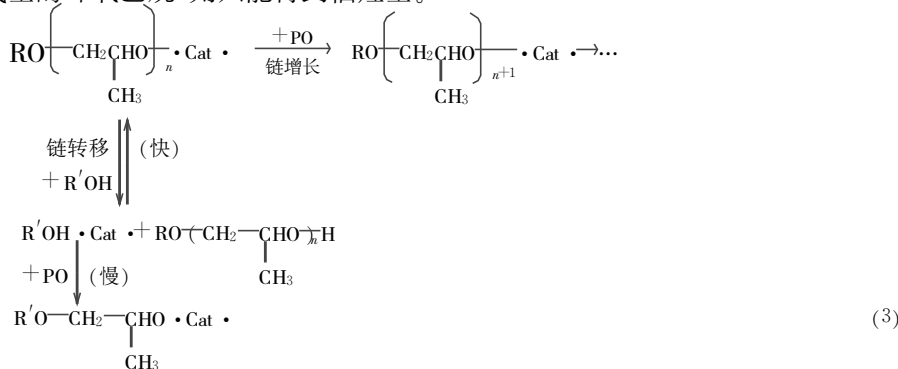
将络氰盐溶液加入锌盐和有机配体混合溶液的方法并显示出优越性^[24]。若干年后国外也提出了采用类似的试剂添加次序,即有机配体在两种反应物水溶液结合形成 DMC 配位物之前被加入其中之一或二者之中,无须高强度均化也能获得好的混合效果^[21,23,25]。

2 用 DMC 催化剂合成聚醚

2.1 反应机理



由双金属催化剂合成聚醚的主要反应历程如下:首先催化剂中形成以 2 价金属为主的活性中心,然后环氧化物单体靠近该金属离子发生络合,继而开环插入包含此金属离子的一个化学键中,从而实现聚合物的链增长^[29]。在链增长的过程中,单体插入反应有一级插入和二级插入两种。一级插入使环在取代较多的碳原子和氧间的键打开,利于形成伯羟基(式 2b)。相反是二级插入,最后形成仲羟基(式 2a)。根据实验发现^[20],对于环氧丙烷,一级插入与二级插入之比为 1:10,主要产生仲羟基。对于无取代基的环氧乙烷,则只能得到伯羟基。



DMC 聚醚产品有一个较窄的分子量分布^[30],有人认为是由于体系中羟基与活性中心存在高速链转移(式 3),同时也消除了聚合中的端基重排,避免了羟基官能度的降低。

2.2 合成操作的进展

2.2.1 原料的改变及其影响 起始剂是含活泼氢的化合物^[31]。其它催化体系多采用丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油等小分子醇,而 DMC 体系须改用低分子量 ($M_n=500\sim1000$) 的聚醚多元醇作起始剂方能获得理想效果。用小分子利于提高构筑比(build ration),即产物聚醚的重量与起始剂的重量之比^[32],但引发时间长,经常导致催化剂失活。为了能用小分子化合物作起始剂,Pazos 等人^[16]改进了连续法生产,在反应中连续添加单体、起始剂、催化剂,如此可以直接使用除甘油以外小分子化合物(如丙二醇、一缩二丙二醇等)作起始剂。Mcdaniel 等人^[32]在聚合前将甘油酸化,中和其中含有的残余碱性物质,也能直接使用甘油而避免 DMC 催化剂失活。

在用 DMC 合成聚醚时,与催化剂一起或在最终产物中加入抗氧剂,如烷基苯酚类化合物、吩噻嗪类化合物或芳香胺类化合物等,加强聚醚的稳定性,提高聚醚的起始热分解温度,减少或杜绝聚

氨酯泡沫体烧心现象^[33,34]。

近来,也有人加入一定量的溶剂,如分析纯的液态烃、卤代烃或芳烃,使聚合反应相对平稳,降低反应过程中产生的聚醚的粘度,环氧化物与活性中心接触的机率增加,转化率提高,导致分子量增加,使实际分子量与理论分子量的偏差减少^[29,34,36,37]。

2.2.2 单体加入方式的变化及其影响 早期聚醚合成采用一次投料法^[38],即当起始剂与催化剂加入热压釜内之后,一次性将反应时所需的单体投入。由于该反应放出大量的聚合热(PO 与 EO 的开环聚合热分别为 95.9kJ/mol 和 83.4kJ/mol),操作压力高,反应难以控制,对反压釜的热交换能力要求也更高。故此法只适用于实验室以及小规模生产范围。

后来为了将反应热能及时移出,使聚合操作较安全,采用分批加料法^[31],即将氧化丙烯单体分多批加入。但所用的聚合时间稍长,产品质量不稳定,聚醚分子量分布较宽。

现在普遍采用的是连续加料法^[16],首先在釜中加入催化剂和少量单体,催化剂被激活后,再将其余单体连续地输至聚合釜内,维持反应处在恒定状态。这种方法最适合于制备高分子量的聚醚醇,特别是环氧化物的用量超过起始剂的用量 40~50 倍的情况^[31]。

2.2.3 操作工序的优化及其影响 利用 DMC 制造聚醚时,反应的初始阶段存在诱导期^[11,14]。诱导期为 1~10h,与 DMC 的制造工艺、组成结构,以及使用时的激活步骤有关^[39]。增加单体的浓度或提高温度,只能有限地缩短诱导期,但同时带来不利的副效应^[23]。聚合前将催化剂与起始剂在反应釜中真空加热处理,对于激活催化剂有一定的效果^[16]。Hayes 等人^[39]提出在加热(温度为 80~150℃)和真空(压力小于 27kPa)的条件下,从起始剂与催化剂的混合物液面下,充惰性气体或有机溶剂(如四氢呋喃或 PO),来脱除水份含量,以便快速激活催化剂。

有人提出用连续式生产装置进行此反应,比用间歇式装置能取得较好的效果^[16,32,40],还能使用小分子物质作起始剂,减少产物中特别高分子量的组分等。

2.3 高伯羟基聚醚的制备

环氧乙烷(EO)最早用于聚醚合成,端基全部是伯羟基;环氧丙烷(PO)使用较方便,现在用得更为普遍,但 PO 在 DMC 作用下,主要产生仲羟基^[5,31]。由于伯羟基的反应活性约为仲羟基的 3 倍,对聚氨酯合成十分有利^[31],故端伯羟基 PO 聚醚一直是追求的目标。曾设想在 PO 完成聚合之后补加 EO 单体来提高伯羟基含量,实际上效果并不理想。这是因为少量伯羟基一旦形成,则在活性上占尽优势而抢先与其余 EO 反应,结果使个别聚醚分子含有很长的聚氧化乙烯嵌段链,而大部分仲羟基无法得到转化^[41]。

现在制备高伯羟基聚醚有一种方法^[42]:在 DMC 催化 PO 反应之后,加入一定量的碱使 DMC 钝化,并形成聚醚多元醇醇盐。然后加入 EO 进行碱聚合,中和、过滤后即得富伯羟基聚醚。此法缺点是使聚醚的不饱和度略有增加,可能要超过 0.01mol/kg,但也比普通碱聚醚的不饱和度要低一些。

3 DMC 聚醚的后处理

如果 DMC 催化剂的加入量能少于 25×10^{-6} ,可不必进行后处理^[28,43]。在对聚醚产物要求较高而需要将残留催化剂从中除去的情况,可在聚醚中加入碱性物质(如 KOH、NaOH、甲醇钾、氯化钠等)或 pH 缓冲液、氧化剂 H_2O_2 、螯合剂、极性溶剂氨水等,使催化剂钝化或沉淀,随后加入吸附剂过滤,获得精制聚醚(含锌、钴不超过 10×10^{-6})^[44]。缺点是可能使聚醚色度的增加和被处理剂沾污。

也可以不加碱而仅加入己烷等非极性溶剂使催化剂沉淀后再加入助滤剂(硅藻土)过滤除之,能获得锌和钴含量低于 5×10^{-6} 的低色度的精制聚醚,回收的催化剂还可能再次使用^[45]。

4 展望

用 DMC 催化剂合成的聚醚各项技术指标明显优于传统的产品,代表了当今聚醚发展的趋势,特别适合高分子量的聚醚,发展前景广阔。由于我国开展 DMC 聚醚的研究较晚,需要对 DMC 催化剂的结构、性质和使用还须作更深入的了解和研究。希望在用 DMC 催化剂制备较低分子量聚醚形成同样明显的优势,缩短诱导期,减少或消除 DMC 聚醚中特高分子量组分,采取更优越的工艺合成 DMC 高伯羟基聚醚,以及在直接使用小分子物质(如甘油、丙二醇等)作引发剂方面取得进展。

参考文献:

- [1] Shohei Inoue, Tokuzo Aida. Handbook of Polymer Synthesis. New York: MARCEL DEKKER INC, 1992, Part A-8, 481~509.
- [2] 于剑昆. 中国聚氨酯工业协会第九次年会论文集. 洛阳: 中国聚氨酯工业协会出版, 1998, 58.
- [3] 于剑昆. 化学推进剂与高分子材料, 2000, (1): 1.
- [4] 李正西. 现代化工, 1998, (10): 37.
- [5] 张鸿志. 高分子通报, 1989, (4): 38.
- [6] Inoescu M, Zugravu V. Cellular Polymers, 1995, 14(3): 203~229.
- [7] Zhang Afang, et al. Chinese Science Bulletin, 1990, 35(22): 1881.
- [8] Brunelle D J. Ring-Opening Polymerization. New York: Carl Hanser Verlag, INC, 1993, 87~89.
- [9] Thomas Fishback, et al. Adhesives Age, 1996, 39(7): 20.
- [10] 张武最, 罗益峰 等主编. 化工产品手册: 合成树脂与塑料·合成纤维. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1999, 558.
- [11] Schuchardt J L. Preparation of High Molecular Weight Polyols Using Double Metal Cyanide Catalysts. In: Polyurethane 89, Proceedings of the SPI-32nd Annual Technical/Marketing Conference. San Francisco. 1989, 360.
- [12] Inoescu M, Gosa K, et al. Cellular Polymer, 1994, 13(3): 339.
- [13] Arco Chemical Technology, L. P. High Performance Polyether Polyol Seminar, 1995, 11.
- [14] Masciol R L. Urethane Application for Novel High Molecular Weight Polyols. In: Polyurethane 89, Proceedings of the SPI-32nd Annual Technical/Marketing Conference. San Francisco. 1989, 360.
- [15] Bi Le-Khac. US, 5482908, 1996-1-9.
- [16] Pazos J F, Shih T T. US, 5689012, 1997-11-18.
- [17] Lear J J, Sloan O D, Pazos J F. US, 5958994, 1999-9-28.
- [18] Bi Le-Khac, Wang W, Faraj M K. US, 6063897, 2000-5-16.
- [19] Milgrom J, Belner R J, Herold R J. US, 3278457, 1966.
- [20] Kuyper J, Bokhoorn G. Journal of Catalysis, 1987, (105): 163-174.
- [21] Bi Le-Khac. EP 743093, 1996(Appl. 1995).
- [22] Muzzin John A. US, 4137398, 1979-1-30.
- [23] Hinney H R, Wardius D S. US, 5158922. 1992-10-27.
- [24] 陈立班, 彭汉, 林欣欣, 等. 中国发明专利 ZL89100701 (CN10044663A), 1989-2-2.
- [25] Bi Le-Khac, Pa W C. USP 5627120. 1997.
- [26] D. W. 西姆斯, X. H. 周, C. V. 罗斯. 中国发明专利 ZL96118548 (CN1156731A), 1997-8-13.
- [27] Bi Le-Khac, Faraj M K, et al. US, 6013596, 2000-1-11.
- [28] Hofmann J, Ooms P, Gupta P. WO, 0047650, 2000-8-17.
- [29] Herold R J, Livigni R A, in Adv Chem Ser 128, Polymerization Kinetics and Technology. Platzner N A edited, ACS: Washington, D. C., 1973, Chan, 15, P208.

- [30] 李正梅, 陈玉贤, 等. 中国聚氨酯工业协会第九次年会论文集. 洛阳: 中国聚氨酯工业协会出版, 1998, 82.
- [31] 李俊贤, 主编. 塑料工业手册: 聚氨酯. 北京: 化学工业出版社, 1999, 41.
- [32] McDaniel K G, Perry M J, Hayes J E. US, 6077978, 2000-6-20.
- [33] 陈立班, 苏跃, 彭汉. 用负载双金属催化剂合成聚醚, 广州化学, 1993, (3); 21.
- [34] Hatano S, Yansuda N, et al. Journal of Cellular Plastics, 1992, (3); 149.
- [35] 吴国才, 刘筠, 等. 聚氨酯工业, 1999, 14(1); 22.
- [36] Harper Stephen D. US, 4843054, 1989-7-27.
- [37] 李正梅, 陈玉贤, 等. 聚氨酯工业, 1999, 14(2); 12.
- [38] 李绍雄, 朱吕民, 等编著. 聚氨酯树脂. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1992, 121.
- [39] Hayes J E, Langsdorf L J, et al. US, 5844070, 1998-12-1.
- [40] Bi Le-Khac, Holeschovsky U B, et al. US, 6028230, 2000-2-22.
- [41] Pazos J F. US, 5563221, 1996-10-8.
- [42] Hager S L, Va C W. US, 5605939, 1997.
- [43] Televantos Y, Bi Le-Khac. US, 5767323, 1998-6-16.
- [44] 宣美福. 化学推进剂与高分子材料, 1998(3); 10.
- [45] Hinney H R, Wardius D S. US, 5248833, 1993-9-28.

Recent Development in the Synthesis of Polyether from Double Metal Cyanide Catalysts

YAN Zai-rong, YANG Shu-ying, YU Ai-fang, CHEN Li-ban

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The recent development in the research of polyether prepared with ionic polymerization catalysts and double metal cyanide catalysts are reviewed briefly and in detailed, respectively. The structural change, novel synthesis technique of the double metal cyanide catalysts are also summarized. The research trend in the area is predicted.

Key words: Polyether, Double metal cyanide catalyst, Epoxide, Synthesis