催化与分离提纯技术

$UiO\text{-}66\text{-}NH_2$/路易斯碱二元体系催化环氧化物与环酸酐开环共聚

胡从意，蓝云洪，侯琳熙，肖龙强*

（福州大学 化工学院，福建 福州 350108）

摘要：环氧化物与环酸酐的开环共聚反应（ROCOP）在聚酯的制备中起着至关重要的作用。四氯化锆和 2-氨基对苯二甲酸经水热反应制备了氨基修饰的金属有机框架材料 $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$。其作为主催化剂与助催化剂双(三苯基正膦基)氯化铵（PPNCl）组成二元路易斯酸碱（$UiO\text{-}66\text{-}NH_2$/PPNCl），用于催化环氧环己烷（CHO）和马来酸酐（MA）的开环共聚反应。采用 FTIR、XRD 对 $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ 进行了表征，通过 ^{1}HNMR 考察了主催化剂类型、反应温度、催化剂用量对 CHO 转化率、聚合物酯键含量及催化剂周转频率的影响，并探究了其反应动力学及单体普适性。通过 SEM、XRD、ICP-OES 分析了 $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ 的循环使用性能。结果表明，以 PPNCl（33.2 mg）为助催化剂，在 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶100∶100、反应温度 80 ℃、反应时间 1 h 的条件下，制备的聚酯 P(MA-CHO)中酯键含量最高可达 70.0%，CHO 转化率 78.6%，催化剂周转频率 78.6 h^{-1}。$UiO\text{-}66\text{-}NH_2$/PPNCl 催化 MA 和 CHO 开环聚合反应为一级动力学反应，表观活化能为 66.51 kJ/mol。$UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ 重复使用 3 次后，催化活性稍降低，CHO 转化率从 78.6%降至 77.5%。

关键词：金属有机框架；非均相催化剂；开环共聚；聚酯；助催化剂；催化技术

中图分类号：O621.251 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-5214 (2025) 06-1316-07

Ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides catalyzed by $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$/Lewis base binary system

HU Congyi, LAN Yunhong, HOU Linxi, XIAO Longqiang*

（*College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou* 350108, *Fujjian, China*）

Abstract: The ring-opening copolymerization reaction (ROCOP) of epoxides and epoxy anhydrides plays a crucial role in the preparation of polyesters. An amino-modified metal-organic framework material $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ was synthesized from hydrothermal reaction of zirconium tetrachloride and 2-aminoterephthalic acid, and then used as main catalyst, with co-catalyst bis(triphenylnorphosphine)ammonium chloride (PPNCl), to form a binary Lewis acid base for catalyzing the ROCOP of epoxidized epoxycyclohexane (CHO) and maleic anhydride (MA). The $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ was characterized by FTIR and XRD. The effects of main catalyst type, reaction temperature and catalyst dosage on CHO conversion, polymer ester-bond content and catalyst turnover frequency were evaluated by ^{1}HNMR, with the reaction kinetics and universality of monomers discussed. And the recycling performance of $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ was analyzed by SEM, XRD and ICP-OES. The results showed that the polyester P(MA-CHO) prepared under the conditions of PPNCl (33.2 mg) as co-catalyst, n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶100∶100, reaction temperature 80 ℃ and reaction time 1 h exhibited excellent performances, with an ester-bond content of up to 70.0%, a CHO conversion of 78.6%, and a catalyst turnover frequency of 78.6 h^{-1}. The $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$/PPNCl-catalyzed ROCOP of MA and CHO was a first-order kinetic reaction with an apparent activation energy of 66.51 kJ/mol. $UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ could be reused three times with a slight decrease in

收稿日期：2024-06-30; **定用日期：**2024-08-12; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240527

基金项目：国家自然科学基金项目（U21A20313）；福建省自然科学基金项目（2023J01265）

作者简介：胡从意(1998—)，男，硕士生，E-mail：1879592960@qq.com。**联系人：**肖龙强(1988—)，男，副教授，E-mail：xiaolq@fzu.edu.cn。

catalytic activity, with the conversion of CHO reduced from 78.6% to 77.5%.

Key words: metal-organic frameworks; non-homogeneous catalysts; ring opening copolymerization; polyesters; co-catalysts; catalysis technology

碳酸酯及其共聚物作为性能优良的可生物降解型材料，具有耐热性出色、耐光性良好、表面硬度较高、刚性较强等特点，被广泛应用于玻璃、汽车、电子、电器等行业[1-5]。目前，碳酸酯及其共聚物制备的主要方法有：二元醇与二元酸或二元酯的缩聚、环状内酯或交酯的开环聚合（ROP）和环氧化物与环酸酐的开环共聚（ROCOP）等方法[6]。缩聚法通常需要在>200 ℃的高温下才能进行，极易发生热降解、热氧化和脱羧等副反应，生产的聚合物相对分子质量（简称分子量）较低且分布较宽，限制了缩聚法的进一步应用[7]；ROP 法单体选择性较局限，生成的聚合物产物单一，并且热稳定性较差[8-12]；与前两种方法相比，ROCOP 法单体来源广泛，除了传统的石油基产品外，还有生物基产品，可以根据不同的功能要求选择不同的单体来进行聚合，以制备不同理化性能的可生物降解聚碳酸酯[13-17]。

目前，均相催化剂是 ROCOP 法最有效的催化剂，主要包括有机硼[18-21]、有机碱[22-27]、金属卟啉[28-32]、席夫碱金属配合物[33-40]、β-二亚胺金属配合物[41-43]等。现阶段，均相催化剂占据了主导地位，但均相催化剂的合成复杂、原料昂贵并且与产品分离困难，致使金属残留而对最终产品的性能产生有害影响，在一定程度上限制了该法制备的聚酯在微电子、食品包装和生物医学设备中的应用[44]。因此，开发具有高催化活性、高选择性和可回收的非均相催化剂具有重要的意义。PADMANABAN 等[45]开发了一种制备表面改性戊二酸锌（ZnGA）的简便方法，为了增加表面活性金属中心的数量，利用不同的金属盐处理 ZnGA 以形成 ZnGA-金属氯化物（ZnGA-M）复合催化剂。结果表明，这些催化剂在 CO_2 和环氧丙烷的共聚反应中具有良好的催化活性。HU 等[46]使用锌/钴双金属氰化物〔Zn-Co(Ⅲ) DMCC〕催化马来酸酐（MA）与环氧化物共聚反应，成功制得了具有高数均分子量（M_n）的交替共聚酯。这些非均相催化剂（羧酸锌、双金属氰化物）在环氧化物开环聚合反应中具有良好的催化活性，但易导致均聚反应生成聚醚，而造成催化活性的降低，活性中心在高温下脱落严重[47-51]。

金属有机框架（MOFs）是由金属离子或簇与有机配体通过配位键相互连接而形成的晶体材料，其高度可调控的孔隙结构和表面官能团为催化提供了理想的平台。MOFs 的特性包括高比表面积、可调节的孔隙大小、丰富的催化活性位点等，在多相催化反应中表现出色，因此得到广泛的关注。据文献报道[52-54]，2-甲基咪唑锌（ZIF-8）、2-甲基咪唑钴（ZIF-67）、钛基金属有机框架（Ti-MOF）等 MOFs 可用于环酯的开环聚合反应。本课题组前期的研究[55]中将锆基金属有机框架 UiO-66 用于催化环氧化物与环酸酐的共聚反应。另外，氨基修饰的 UiO-66 在催化开环聚合中可对催化中心有更好的吸附能力，有望在 ROCOP 中发挥重要的作用。

本文拟合成氨基修饰的金属有机框架材料 UiO-66-NH_2，并与路易斯碱构成二元体系，将其用于催化 ROCOP 反应。考察温度、催化剂用量、助催化剂等因素对开环共聚反应的影响规律。探讨反应动力学及催化剂的稳定性与重复使用性。以期为 ROCOP 反应催化剂的开发提供参考。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

四氯化锆（$ZrCl_4$，质量分数 98%）、环氧环己烷（CHO，质量分数 98%）、环氧丙基苯基醚（PGE，质量分数 98%）、环氧氯丙烷（ECH，质量分数 98%）、马来酸酐（MA，质量分数 99%）、邻苯二甲酸酐（PA，质量分数 99%）、降冰片烯二酸酐（CPMA，质量分数 99%）、氢化钙（CaH_2，质量分数 95%），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；2-氨基对苯二甲酸（$C_8H_7NO_4$，质量分数 98%）、苯甲酸（$C_7H_6O_2$，质量分数 99%）、4-二甲氨基吡啶（DMAP，质量分数 99%）、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯（DBU，质量分数 99%）、双(三苯基正膦基)氯化铵（PPNCl，质量分数 96%）、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯（TBD，质量分数 97%）、冰醋酸（$C_2H_4O_2$，质量分数 99.5%），上海麦克林生化科技股份有限公司；*N*,*N*-二甲基甲酰胺（DMF）、甲醇、四氢呋喃、二氯甲烷，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

X'Pert Pro 型多功能 X 射线衍射仪（XRD），荷兰 PANalytical B V 公司；Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），美国 Thermo Fisher Scientific 公司；S-4800 型场发射扫描电子显微镜（SEM），日本 Hitachi 公司；Agilent 720ES 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES），美国 Agilent 公司；STA 449 F5 型同步 TG-DSC 热分析仪（TG-DSC）、DSC214 Polyma 型差示扫描量热仪（DSC），德国 Netzsch 公司；AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪（NMR），德国 Bruker 公司；Waters 1525

型凝胶渗透色谱仪（GPC），美国 Waters 公司。

1.2 制备方法

首先，将四氯化锆（0.725 mmol，0.169 g）和 2-氨基对苯二甲酸（0.725 mmol，0.132 g）加入到 DMF（38 mL）和冰醋酸（2.1 mL）的混合溶剂中，超声（900 W）30 min 使其分散均匀。然后，将该混合溶液加入到带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中，放入 120 ℃恒温鼓风干燥箱中反应 24 h。冷却后，在 8000 r/min 下离心分离出粗产物，得到的黄色固体分别用 DMF 和甲醇各洗涤 3 次后，在 60 ℃真空干燥箱中干燥 24 h，将所得到的固体粉末在 150 ℃真空干燥箱中干燥 6 h，得到 0.14 g 黄色粉末，即活化的催化剂，记为 UiO-66-NH_2。

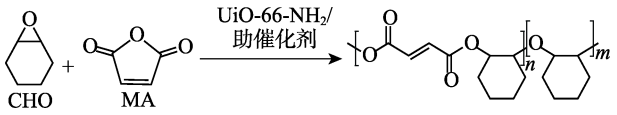
1.3 表征与测试

XRD 测试：Cu 靶，K_α 入射波长 0.0179 nm，管电压 40 kV，管电流 45 mA，扫描范围 5°~60°，步长 0.0167°。FTIR 测试：波数范围 4000~400 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}，扫描次数 32 次。SEM 测试：样品经喷金处理，低位二次电子（LEI）模式，工作电流 20 μA，加速电压 5 kV。ICP-OES 测试：射频功率 1.2 kW，样品采用硝酸消解并稀释 100 倍。TG-DSC 测试：空气气氛，升温速率 10 ℃/min，温度范围 30~800 ℃。NMR 测试：使用氘代氯仿溶解样品，以四甲基硅烷（TMS）为内标，在室温下进行测试。GPC 测试：洗脱液为色谱级 THF，流速 1 mL/min，色谱柱型号分别为 Shodex K-805、K-804 和 K-802.5，测试温度 40 ℃，使用聚苯乙烯作为校准标准品，对聚合物样品的重均分子量（M_w）和 M_n 及其分布进行测定。DSC 测试：氮气气氛，样品 5~10 mg，升温范围–30~150 ℃，升温速率 10 ℃/min。

1.4 催化剂性能测试

1.4.1 催化聚合反应实验

以 UiO-66-NH_2 为主催化剂、PPNCl 为助催化剂组成二元路易斯酸碱，在 25 mL 干净的 Schlenk 管中加入磁子，以 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶100∶100 的比例依次加入 UiO-66-NH_2（17 mg）、助催化剂〔PPNCl（33.2 mg）、或 DMAP（7.1 mg）或 DBU（8.8 mg）或 TBD（8.1 mg）〕、MA（0.57 g）、CHO（0.57 g）。在氮气保护下，利用冷冻-抽气-解冻法除去 Schlenk 管中的空气和微量水分，而后在 80 ℃的油浴锅中搅拌反应 1 h。反应结束后，取出 Schlenk 管冷却至室温，使用少量二氯甲烷作为终止剂并溶解粗产物，过滤分离催化剂，滤液在甲醇中沉淀，分离产物，所得产物在 40 ℃真空干燥箱中干燥 12 h，即可得到浅红色粉末状聚合产物，其反应式如下所示。



1.4.2 反应结果测定

CHO 转化率和产物中酯键的含量均通过聚合产物的 ^{1}HNMR 谱图，根据式（1）和（2）计算得到。催化剂的周转频率（TOF，h^{-1}）按式（3）计算得到。

$$\text{CHO 转化率}/\%=(S_2+S_3)/(S_1+S_2+S_3)\times100 \quad (1)$$

$$\text{酯键含量}/\%=S_2/(S_2+S_3)\times100 \quad (2)$$

$$\text{TOF}=n(\text{CHO})/[n(\text{UiO-66-NH}_2)\cdot t] \quad (3)$$

式中：S_1、S_2、S_3 分别为 CHO（δ 3.14）、酯键（δ 4.66~5.06）和醚键（δ 3.29~3.54）的峰面积；n(CHO)和 n(UiO-66-NH_2)分别为 CHO 转化的物质的量以及催化剂物质的量，mol；t 为反应时间，h。

1.5 单因素影响实验

1.5.1 助催化剂的影响

采用 1.4.1 节同样的步骤和方法，改变助催化剂种类（DMAP、DBU、TBD），考察其对 UiO-66-NH_2 催化 MA 和 CHO 开环聚合反应的影响。

1.5.2 反应温度的影响

采用 1.4.1 节同样的步骤和方法，以 PPNCl 为助催化剂，改变反应温度（60、70、90 ℃），考察其对 UiO-66-NH_2 催化 MA 和 CHO 开环聚合反应的影响。

1.5.3 催化剂用量的影响

采用 1.4.1 节同样的步骤和方法，以 PPNCl 为助催化剂，改变反应原料与催化剂的比例，n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶100∶100、1∶1∶250∶250、1∶1∶500∶500、1∶1∶750∶750、1∶1∶1000∶1000 比例进行反应，反应时间为 4 h，考察催化剂用量对 UiO-66-NH_2 催化 MA 和 CHO 开环聚合反应的影响。

1.6 动力学实验

对 UiO-66-NH_2/PPNCl 在 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶100∶100，温度为 60、70、80、90 ℃下催化环氧环己烷与马来酸酐的聚合反应进行研究，通过 CHO 转化率得到反应 t 时（h）CHO 的浓度，并对 $\ln[c_0(\text{CHO})/c_t(\text{CHO})]$-$t$ 进行线性拟合。通过拟合得到的曲线斜率获得该温度下的反应速率常数（K，h^{-1}）。

根据式（4）的 Arrhenius 方程计算指前因子和表观活化能。

$$\ln K=\ln A-E_a/(RT) \quad (4)$$

式中：R 为理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；A 为指前因子，h^{-1}；E_a 为表观活化能，kJ/mol；T 为绝对温度，K。

由前面拟合得到的 K 值计算 ln$K$ 并绘制其与 1/T 的关系图。

1.7　单体普适性实验

改变环氧化物与环酸酐的种类，在 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(环酸酐)∶n(环氧化物)=1∶1∶100∶100、反应温度 80 ℃、反应时间 1 h 的条件下，进行 UiO-66-NH_2/PPNCl 催化环氧化物与环酸酐的共聚反应。并通过聚合产物的 ^{1}HNMR 谱图，按照式（5）~（7）计算环氧化物的转化率、酯键含量和周转频率。

$$\text{环氧化物转化率}/\%=(A_2+A_3)/(A_1+A_2+A_3)\times100 \quad (5)$$

$$\text{酯键含量}/\%=A_2/(A_2+A_3)\times100 \quad (6)$$

$$\text{TOF}=n(\text{环氧化物})/[n(\text{UiO-66-NH}_2)\cdot t] \quad (7)$$

式中：A_1、A_2、A_3 分别为环氧化物、酯键和醚键的峰面积；t 为反应时间，h。

玻璃化转变温度（T_g，℃）由 DSC 测试得到。

1.8　催化剂回收使用实验

聚合反应完成后，用大量的二氯甲烷洗涤 Schlenk 管，离心收集催化剂，分别用二氯甲烷和甲醇各洗涤 3 次，在 60 ℃真空干燥箱中干燥 24 h 后，再于 150 ℃真空干燥箱中活化 6 h，得到的粉末直接用于下次反应。

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征结果

2.1.1　XRD 分析

图 1 为 UiO-66-NH_2 的 XRD 谱图。从图 1 可以看出，在 2θ=7.3°、8.5°处出现了 2 个较强的特征衍射峰，分别对应于 Zr—O 的(111)和(200)晶面的特征衍射峰[56]。由此证明催化剂 UiO-66-NH_2 被成功制备。

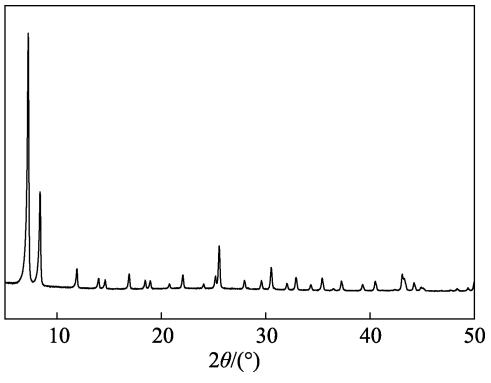


图 1　UiO-66-NH_2 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD spectrum of UiO-66-NH_2

2.1.2　FTIR 分析

图 2 为 UiO-66-NH_2 的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出，UiO-66-NH_2 在 1571 和 1386 cm^{-1} 附近出现羧酸盐的不对称和对称伸缩振动峰；在 769、664、483 cm^{-1} 附近出现 Zr—O 和 Zr—O_2 键的伸缩振动峰；在 3443 cm^{-1} 处出现 N—H 键的伸缩振动峰；在 1258 cm^{-1} 处出现 C—N 键的伸缩振动峰。UiO-66-NH_2 特异性的振动峰验证了其官能团结构，结果证明其被成功制备[57]。

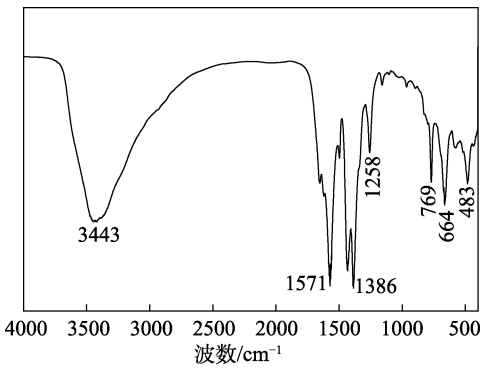


图 2　UiO-66-NH_2 的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectrum of UiO-66-NH_2

2.2　开环聚合反应影响因素考察

表 1 为助催化剂种类、反应温度和催化剂用量对 UiO-66-NH_2 催化 MA 和 CHO 开环聚合反应的影响。

从表 1 可以看出，相比于其他 3 种助催化剂组成的催化体系（序号 2~4），UiO-66-NH_2/PPNCl 具有最好的催化活性（序号 1），其 TOF 为 78.6 h^{-1}，合成的聚合物酯键含量（70.0%）远高于 UiO-66-NH_2/DBU（47.0%）和 UiO-66-NH_2/TBD（31.4%），而 DMAP 容易与底物 MA 发生交联，导致聚合物结构不可控。故后续实验采用 UiO-66-NH_2/PPNCl 作为催化体系。

从表 1 还可以看出，随着反应温度的升高，UiO-66-NH_2/PPNCl 催化 CHO 与 MA 开环共聚反应的活性逐渐升高（序号 1、5~7），90 ℃时具有最高的 TOF（95.4 h^{-1}），但聚合物的酯键含量和 M_n 随着温度的升高呈现先升高再下降的趋势。当聚合温度为 80 ℃时，合成的聚合物酯键含量（70.0%）和 M_n（1.4×10^3）最高。

从表 1 还可以看出，聚合物的 M_n 随催化剂用量的减小而增加（序号 1、8~11），当 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶1000∶1000 时，聚合物 M_n 最大，为 4.4×10^3；但随着催化剂用量的减小，聚合物酯键含量呈先降低后略微升高的趋势，表明随着催化剂用量的减小，反应体系中 CHO 的均聚加重，而在 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶1000∶1000 时有所回升，可能是因为催化剂用量较低时，CHO 的 TOF 开始降低，从而减少了 CHO 的均聚。

综上所述，UiO-66-NH_2/PPNCl 催化 MA 和 CHO 开环聚合反应的最佳条件为 n(UiO-66-NH_2)∶n(PPNCl)∶n(MA)∶n(CHO)=1∶1∶100∶100、反应温度 80 ℃、反应 1 h，聚合物酯键含量可达 70.0%，CHO 转化率 78.6%，催化剂周转频率 78.6 h^{-1}。

表 1　UiO-66-NH_2 催化 MA 和 CHO 共聚反应的因素考察

Table 1　Investigation of factors in the copolymerization reaction of MA and CHO catalyzed UiO-66-NH_2

序号	助催化剂	n(UiO-66-NH_2)：n(助催化剂)：n(MA)：n(CHO)	反应温度/℃	$M_n/10^3$	M_w/M_n	CHO 转化率/%	酯键含量/%	TOF/h^{-1}
1	PPNCl	1：1：100：100	80	1.4	1.50	78.6	70.0	78.6
2	DMAP	1：1：100：100	80	—	—	39.5	11.2	39.5
3	DBU	1：1：100：100	80	0.8	1.26	43.9	47.0	43.9
4	TBD	1：1：100：100	80	0.7	1.33	67.8	31.4	67.8
5	PPNCl	1：1：100：100	60	0.8	1.39	30.6	64.1	30.6
6	PPNCl	1：1：100：100	70	0.9	1.42	58.1	68.0	58.1
7	PPNCl	1：1：100：100	90	1.3	1.28	95.4	69.4	95.4
8	PPNCl	1：1：250：250	80	1.4	1.61	78.7	40.5	49.2
9	PPNCl	1：1：500：500	80	3.1	1.32	72.3	19.9	90.4
10	PPNCl	1：1：750：750	80	4.0	1.37	60.2	18.1	112.9
11	PPNCl	1：1：1000：1000	80	4.4	1.38	34.1	26.7	85.3

注：“—”表示无数据；反应时间 1 h。

2.3　催化剂动力学分析

图 3 为 UiO-66-NH_2/PPNCl 催化 MA 和 CHO 的开环共聚反应动力学考察结果。

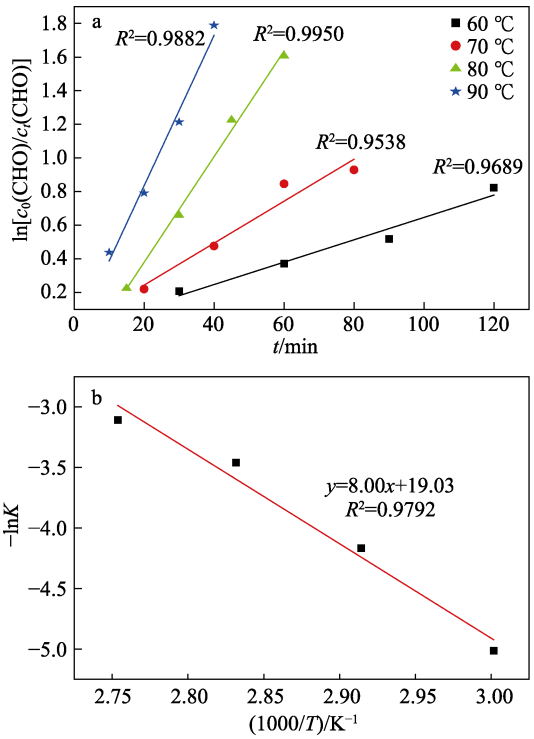


图 3　不同温度下，UiO-66-NH_2/PPNCl 催化 MA 与 CHO 共聚的 ln[c_0(CHO)/c_t(CHO)]-t 关系图（a）及 ln$K$ 与 1/T 的关系（b）

Fig. 3　ln[c_0(CHO)/c_t(CHO)]-t dependence of UiO-66-NH_2/PPNCl catalyzed copolymerization of MA and CHO (a), as well as relationship between ln$K$ and 1/T at different temperatures (b)

从图 3 可以看出，在反应温度 60~90 ℃的条件下，ln[c_0(CHO)/c_t(CHO)]与 t 具有良好的一阶线性关系，R^2>0.95（图 3a），表明 CHO 的催化反应过程符合一级动力学特征。经对 ln$K$ 和 1/T 进行线性拟合，两者具有良好的线性关系，R^2=0.9792，符合 Arrhenius 方程中反应速率与温度之间的定量关系。经计算，UiO-66-NH_2/PPNCl 催化 MA 和 CHO 的开环共聚反应的 E_a=66.51 kJ/mol，指前因子 A=$e^{23.1}$ h^{-1}。

2.4　单体普适性研究

表 2 为多种环酸酐和环氧化物的共聚反应结果。从表 2 可以看出，MA 和 CHO 共聚具有最高的 TOF（78.6 h^{-1}），说明 UiO-66-NH_2/PPNCl 对 MA 与 CHO 的共聚反应具有最好的聚合催化活性。而 P(MA-PGE)、P(MA-ECH)和 P(CPMA-CHO)均具有> 99.9%的酯键含量，说明这些反应实现了完全交替共聚，未发生环氧化物的均聚。

表 2　UiO-66-NH_2/PPNCl 催化不同环氧化合物与酸酐化合物的开环共聚反应

Table 2　UiO-66-NH_2/PPNCl catalyzed the ring-opening copolymerization of different epoxides and anhydrides

序号	单体	反应时间/h	M_n/10^3	M_w/M_n	环氧化物转化率/%	酯键含量/%	TOF/h^{-1}	T_g/℃
1	MA、CHO	1	1.4	1.50	78.6	70.0	78.6	69.5
2	MA、PGE	3	4.8	1.57	85.5	>99.9	28.5	27.3
3	MA、ECH	2	2.7	1.41	85.3	>99.9	42.7	3.1
4	CPMA、CHO	5	1.5	1.57	51.8	>99.9	10.4	111.1
5	PA、CHO	1.5	2.6	1.26	91.9	88.5	61.3	86.5

图 4 为不同聚合物的 DSC 曲线。从图 4 可以看出，P(CPMA-CHO)具有最高的 T_g（111.1 ℃），而 P(MA-ECH)具有最低的 T_g（3.1 ℃），表明可选择聚合单体，从而调控所得聚合物的 T_g。

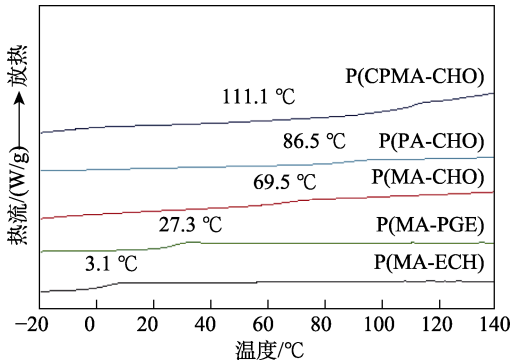


图 4　不同聚酯的 DSC 曲线

Fig. 4　DSC curves of different polyester

2.5　催化剂循环使用性分析

表 3 为 UiO-66-NH_2/PPNCl 催化 MA 和 CHO 反应的循环使用实验结果。从表 3 可以看出，在重复使用 3 次后，UiO-66-NH_2 催化剂仍然具有良好的催化效率，CHO 的转化率（77.5%）并没有明显下降，合成的聚合物酯键含量约 70%。

表 3　UiO-66-NH_2/PPNCl 催化剂的循环使用性

Table 3　Recyclability of UiO-66-NH_2/PPNCl catalyst

循环次数/次	$M_n/10^3$	M_w/M_n	CHO 转化率/%	酯键含量/%
1	1.4	1.50	78.6	70.0
2	1.3	1.31	78.6	68.0
3	1.3	1.36	77.5	69.0

图 5 为使用 3 次前后 UiO-66-NH_2 的 SEM 图。从图 5 可以看出，UiO-66-NH_2 正八面体形貌仍然保持良好，说明 UiO-66-NH_2 在反应中形貌没有被破坏。

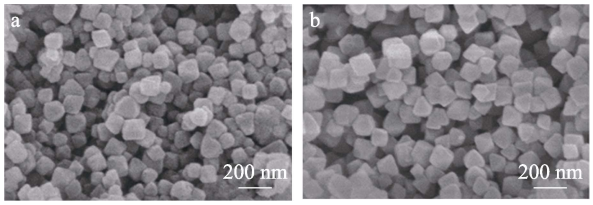


图 5　UiO-66-NH_2 使用前（a）后（b）的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of UiO-66-NH_2 before (a) and after (b) use

经 ICP-OES 对反应前后的 UiO-66-NH_2 进行元素含量分析，发现在使用 1 次后，Zr 质量分数从使用前的 24.2%下降至 21.3%，同比下降 2.9%，但绝大部分金属离子仍保留在框架中。

图 6 为 UiO-66-NH_2 不同使用次数的 XRD 谱图。

从图 6 可以看出，循环使用 3 次后，样品仍保持 UiO-66-NH_2 所属的特征衍射峰，说明 UiO-66-NH_2 的基本晶体结构在循环 3 次后未被破坏，具有良好的稳定性。与 SEM 表征结果一致（图 5）。结果表明，UiO-66-NH_2/PPNCl 催化体系能够高效引发 ROCOP，反应结束后 UiO-66-NH_2 易于回收利用，重复使用 3 次后仍具有良好的晶体结构和催化活性。

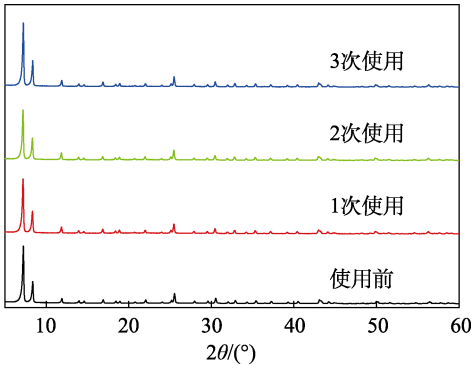


图 6　UiO-66-NH_2 循环使用前后的 XRD 谱图

Fig. 6　XRD patterns of UiO-66-NH_2 before and after recycling

3　结论

通过氨基修饰制备了金属有机框架材料 UiO-66-NH_2，研究了 UiO-66-NH_2/路易斯酸碱二元体系催化的环氧化物与环酸酐开环共聚反应。

（1）UiO-66-NH_2/PPNCl 具有最佳的催化 MA 和 CHO 开环聚合反应的活性，PPNCl 的存在能够显著抑制 CHO 的均聚反应，从而提高酯键含量。最佳条件为 n(UiO-66-NH_2) ∶ n(PPNCl) ∶ n(MA) ∶ n(CHO)= 1∶1∶100∶100、反应温度 80 ℃、反应时间 1 h，此时，酯键含量最高可达 70.0%，CHO 转化率 78.6%，催化剂周转频率 78.6 h^{-1}；此反应为一级动力学反应，表观活化能为 66.51 kJ/mol。

（2）UiO-66-NH_2/PPNCl 具有良好的通用性，其中 P(MA-ECH)、P(MA-PGE)、P(CPMA-CHO)具有近乎完全交替的聚酯结构（酯键含量>99.9%），而 P(MA-CHO)、P(PA-CHO)结构中包含有聚酯和聚醚链段。

（3）UiO-66-NH_2 催化剂循环使用 3 次后形貌没有发生明显的变化，催化性能未见明显下降。

本文可以为 MOF 催化环氧化物与环酸酐的共聚反应以及控制聚合物产品提供思路。

参考文献：

[1] LONGO J M, SANFORD M J, COATES G W. Ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides with discrete metal complexes: Structure-property relationships[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(24): 15167-15197.

[2] YANG X F (杨黠凤), WANG G Y (王公应), LONG X (龙鑫), *et al*. Progress on preparation methods and performance regulation of isosorbide based polycarbonate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(6): 1161-1169.

[3] HILLMYER M A, TOLMAN W B. Aliphatic polyester block polymers: Renewable, degradable, and sustainable[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(8): 2390-2396.

[4] GROSS R A, KALRA B. Biodegradable polymers for the environment[J]. Science, 2002, 297(5582): 803-807.

[5] RAGAUSKAS A J, WILLIAMS C K, DAVISON B H, *et al*. The

path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484-489.
[6] PAUL S, ZHU Y Q, ROMAIN C, *et al*. Ring-opening copolymerization (ROCOP): Synthesis and properties of polyesters and polycarbonates[J]. Chemical Communications, 2015, 51(30): 6459-6479.
[7] TSCHAN M J L, BRULÉ E, HAQUETTE P, *et al*. Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(4): 836-851.
[8] PANG X, DUAN R L, LI X, *et al*. Breaking the paradox between catalytic activity and stereoselectivity: *Rac*-lactide polymerization by trinuclear salen-Al complexes[J]. Macromolecules, 2018, 51(3): 906-913.
[9] PAYNE J M, KOCIOK-KÖHN G, EMANUELSSON E A C, *et al*. Zn(Ⅱ)-and Mg(Ⅱ)-complexes of a tridentate {ONN} ligand: Application to poly(lactic acid) production and chemical upcycling of polyesters[J]. Macromolecules, 2021, 54(18): 8453-8469.
[10] WANG B (王彬), JI H Y (季鹤源), LI Y S (李悦生), *et al*. Lewis pairs catalytic ring-opening polymerization of cyclic ester and ring-opening alternating copolymerization of cyclic anhydride/epoxide[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2020, 51(10): 1104-1120.
[11] SARAZIN Y, CARPENTIER J F. Discrete cationic complexes for ring-opening polymerization catalysis of cyclic esters and epoxides[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(9): 3564-3614.
[12] GUO Z J, DUAN R L, DENG M X, *et al*. Schiff base aluminum catalysts containing morpholinomethyl groups in the ring opening polymerization of raclactide[J]. Science China Chemistry, 2015, 58(11): 1741-1747.
[13] HAQUE F M, ISHIBASHI J S A, LIDSTON C A L, *et al*. Defining the macromolecules of tomorrow through synergistic sustainable polymer research[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(6): 6322-6373.
[14] LIDSTON C A L, SEVERSON S M, ABEL B A, *et al*. Multifunctional catalysts for ring-opening copolymerizations[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(18): 11037-11070.
[15] DUAN R L, ZHOU Y C, HUANG Y Z, *et al*. A trinuclear salen-Al complex for copolymerization of epoxides and anhydride: Mechanistic insight into a cocatalyst-free system[J]. Chemical Communications, 2021, 57(1): 133-136.
[16] DIMENT W T, LINDEBOOM W, FIORENTINI F, *et al*. Synergic heterodinuclear catalysts for the ring-opening copolymerization (ROCOP) of epoxides, carbon dioxide, and anhydrides[J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(15): 1997-2010.
[17] JESKE R C, DICICCIO A M, COATES G W. Alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides: An improved route to aliphatic polyesters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(37): 11330-11331.
[18] CHEN C, GNANOU Y, FENG X S. Borinane-based organoboron catalysts for alternating copolymerization of CO_2 with cyclic ethers: Improved productivity and facile recovery[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(45): 6312-6321.
[19] ZHAO M J, ZHU S S, ZHANG G C, *et al*. One-step synthesis of linear and hyperbranched CO_2-based block copolymers *via* organocatalytic switchable polymerization[J]. Macromolecules, 2023, 56(6): 2379-2387.
[20] WANG Y, ZHANG J Y, YANG J L, *et al*. Highly selective and productive synthesis of a carbon dioxide-based copolymer upon zwitterionic growth[J]. Macromolecules, 2021, 54(5): 2178-2186.
[21] ZHANG B R, LI H, LUO H T, *et al*. Ring-opening alternating copolymerization of epichlorohydrin and cyclic anhydrides using single-and two-component metal-free catalysts[J]. European Polymer Journal, 2020, 134(10): 109820.
[22] LI H, HE G C, CHEN Y, *et al*. One-step approach to polyester-polyether block copolymers using highly tunable bicomponent catalyst[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(8): 973-978.
[23] LI H, LUO H T, ZHAO J P, *et al*. Well-defined and structurally diverse aromatic alternating polyesters synthesized by simple phosphazene catalysis[J]. Macromolecules, 2018, 51(6): 2247-2257.
[24] HU S Y, DAI G X, ZHAO J P, *et al*. Ring-opening alternating copolymerization of epoxides and dihydrocoumarin catalyzed by a phosphazene superbase[J]. Macromolecules, 2016, 49(12): 4462-4472.
[25] ZHANG D Y, BOOPATHI S K, HADJICHRISTIDIS N, *et al*. Metal-free alternating copolymerization of CO_2 with epoxides: Fulfilling "green" synthesis and activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(35): 11117-11120.
[26] SHEN Y, ZHANG J B, ZHAO Z C, *et al*. Preparation of amphiphilic poly(ethylene glycol)-*b*-poly(*γ*-butyrolactone) diblock copolymer *via* ring opening polymerization catalyzed by a cyclic trimeric phosphazene base or alkali alkoxide[J]. Biomacromolecules, 2019, 20(1): 141-148.
[27] MA Y K (马钰琨), LIU S F (刘绍峰), LI Z B (李志波). Organocatalytic CO_2/epoxy/anhydride alternating copolymerization into polycarbonate/polyester and its copolymers[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2022, 53(9): 1041-1056.
[28] SHENG X F, WU W, QIN Y S, *et al*. Efficient synthesis and stabilization of poly(propylene carbonate) from delicately designed bifunctional aluminum porphyrin complexes[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(26): 4719-4724.
[29] WANG Y, ZHAO Y J, YE Y S, *et al*. A one-step route to CO_2-based block copolymers by simultaneous ROCOP of CO_2/epoxides and RAFT polymerization of vinyl monomers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(14): 3593-3597.
[30] DENG J Y, RATANASAK M, SAKO Y, *et al*. Aluminum porphyrins with quaternary ammonium halides as catalysts for copolymerization of cyclohexene oxide and CO_2: Metal-ligand cooperative catalysis[J]. Chemical Science, 2020, 11(22): 5669-5675.
[31] ZHOU Z Z (周振震), LIU S J (刘顺杰), LANG T T (郎涛涛), *et al*. Aluminum porphyrin folding catalysts catalyzing carbon dioxide/epoxide copolymerization[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2024, 55(4): 396-406.
[32] ZHOU Q H (周庆海), JIA F (贾凡), CAO H (曹瀚), *et al*. Control of kinetic process of ternary copolymerization reaction of carbon dioxide and epoxide[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2022, 53(11): 1365-1371.
[33] LIU F P, LI J, LIU Y, *et al*. Alternating copolymerization of *trans*-internal epoxides and cyclic anhydrides mediated by dinuclear chromium catalyst systems[J]. Macromolecules, 2019, 52(15): 5652-5657.
[34] DRISCOLL O J, STEWART J A, MCKEOWN P, *et al*. Ring-opening copolymerization using simple Fe(Ⅲ) complexes and metal- and halide-free organic catalysts[J]. Macromolecules, 2021, 54(18): 8443-8452.
[35] CHEN X L, WANG B, PAN L, *et al*. Synthesis of unsaturated (*co*)polyesters from ring-opening copolymerization by aluminum bipyridine bisphenolate complexes with improved protonic impurities tolerance[J]. Macromolecules, 2022, 55(9): 3502-3512.
[36] POPOWSKI Y, LU Y Y, COATES G W, *et al*. Stereocomplexation of stereoregular aliphatic polyesters: Change from amorphous to semicrystalline polymers with single stereocenter inversion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(18): 8362-8370.
[37] HAN B, LIU B Y, DING H N, *et al*. CO_2-tuned sequential synthesis of stereoblock copolymers comprising a stereoregularity-adjustable polyester block and an atactic CO_2-based polycarbonate block[J]. Macromolecules, 2017, 50(23): 9207-9215.
[38] BESTER K, BUKOWSKA A, MYSLIWIEC B, *et al*. Alternating ring-opening copolymerization of phthalic anhydride with epoxides catalysed by salophen chromium(Ⅲ) complexes. An effect of substituents in salophen ligands[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(16): 2147-2156.
[39] LI S (李帅), WANG Y B (王昱博), JI H Y (季鹤源), *et al*. Ring-opening alternating copolymerization of epoxides/cyclic anhydrides catalyzed by (salen)$Ti^{Ⅳ}Cl_2$ complexes[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2020, 51(9): 1039-1049.
[40] WANG L Y, GU G G, REN B H, *et al*. Intramolecularly cooperative catalysis for copolymerization of cyclic thioanhydrides and epoxides: A dual activation strategy to well-defined polythioesters[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(12): 6635-6644.
[41] D'AURIA I, SANTULLI F, CICCONE F, *et al*. Synthesis of semi-aromatic di-block polyesters by terpolymerization of macrolactones, epoxides, and anhydrides[J]. ChemCatChem, 2021, 13(14): 3303-3311.

（下转第 1384 页）