

二氧化碳、环氧丙烷及双环氧化合物三元共聚制备 高分子量聚亚丙撑碳酸酯的研究

陶友华, 王献红, 赵晓江, 王佛松

中科院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春, 130022

关键词: 二氧化碳 双环氧单体 双增长 稀土三元催化剂

二氧化碳与环氧化合物共聚生成可降解脂肪族聚碳酸酯, 对减少温室气体排放以及替代白色污染均有重要意义。目前研究最广泛的是环氧丙烷 (PO)、环氧环己烷 (CHO) 与二氧化碳共聚成脂肪族聚碳酸酯⁽¹⁻³⁾。稀土三元络合催化体系催化 PO - CO₂ 共聚, 所得聚亚丙撑碳酸酯 (PPC) 的数均分子量最高可达十几万⁽⁴⁾。本文研究在该反应体系中引入少量双环氧单体乙二醇二缩水甘油醚 (EGDE)、丁二醇二缩水甘油醚 (BGE) 或新戊二醇二缩水甘油醚 (XGE) 的三元共聚。制备了分子量超过 20 万的三元共聚物, 初步探讨了其反应机理及分子量对聚合物性能的影响。

实验部分:

催化剂配制在二氧化碳气氛下进行。先将计算量的双环氧单体加入 Glycerine - Y (CCl₃COO)₃ - ZnEt₂ 三元络合催化剂⁽⁵⁾ 中, 在 60 °C 的恒温水浴中陈化 2h, 然后在 500ml 不锈钢高压反应釜中与 PO、CO₂ 进行三元共聚。反应产物经二氯甲烷溶解, 甲醇沉淀, 沉淀产物经真空干燥至衡重。采用 DSC、TGA 表征所得聚合物的结构及热性能, 聚合物的分子量采用 GPC 和粘度法测量。

结果与讨论:

表 1 所示, 在催化剂配制过程中加入与乙基锌等摩尔量的双环氧化合物, 可得到数均分子量为二十几万的聚合物 (PPC), 其值为不添加双环氧化合物时 PPC 的两倍。聚合物数均分子量的测定公式⁽⁶⁾ 如下:

$$[\eta] (\text{dl/g}) = 1.11 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.80}$$

改变 EGDE 与 ZnEt₂ 比例的对聚合物分子量的影响, 结果如图 1 所示。随着 EGDE 与 ZnEt₂ 比例的增加, 聚合物分子量增大; 当 EGDE 与 ZnEt₂ 等摩尔量时, 聚合物分子量达到最大, 此时分子量分布最窄; 进一步增加 EGDE 与 ZnEt₂ 比例, 聚合物分子量减小。为了解释上面的现象, 我们提出了“双增长”反应机理 (图 2)。即: 双环氧单体首先与稀土三元催化剂配位, 形成“双增长”活性

中心，然后 CO₂ 和 PO 分别插入该活性中心，实现“双增长”。双环氧与 ZnEt₂ 等摩尔量时，反应体系中基本上是“双增长”活性中心，反应所得聚合物分子量加倍；双环氧与 ZnEt₂ 摩尔比小于 1 时，反应体系中同时存在“双增长”和“单增长”活性中心，导致聚合物分子量降低、分子量分布变宽；双环氧与 ZnEt₂ 摩尔比大于 1 时，聚合物分子量降低，可能与未与催化剂配位形成活性中心的双环氧具有链转移能力有关，其详情正在研究中。

固定双环氧与 ZnEt₂ 为等摩尔量，改变双环氧与 PO 的比例，对聚合物的分子量影响不大（表 1）。

Tab.1. Copolymerization of CO₂,propylene oxide(PO),and Diepoxides

Diepoxide	Diepoide	Diepoixide	Mn ^a × 10 ⁻⁴ (g/mol)	Mη ^b × 10 ⁻⁴ (g/mol)	Tg ^c ()
	ZnEt ₂ mol/mol	monomer ml/ml			
EGDE	1	1.86%	22.4	21.0	39.0
BGE	1	1.74%	23.2	22.0	39.8
XGE	1	1.95%	21	20.5	39.4
EGDE	1	4.53%	22.7	19.9	39.3

Polymerization conditions: P_{CO₂} : 3.5Mpa; Reaction time: 10h;Temperature: 65 .

a: determined by GPC; b: determined by viscometer; c: determined by DSC.

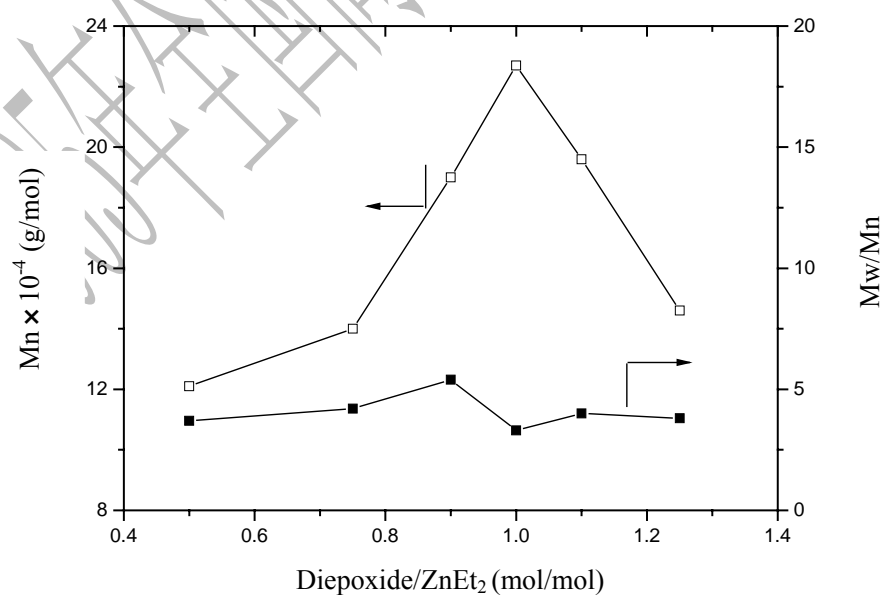


Fig.1. Effect of the ratio of diepoxide and ZnEt₂ on the Mn and Mw/Mn of the copolymer.

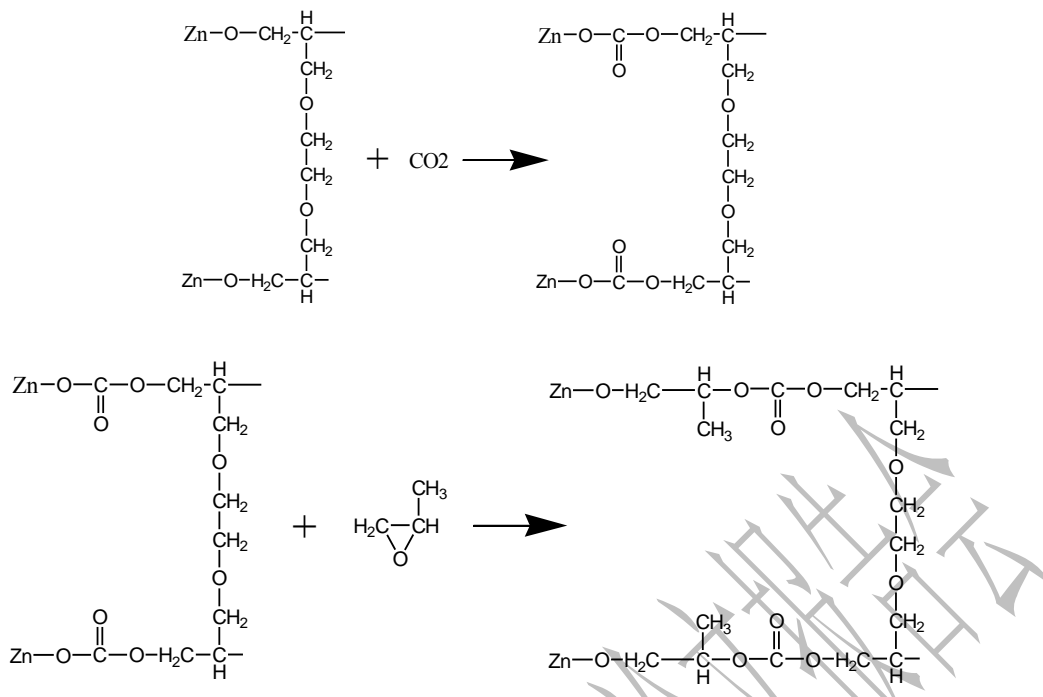


Fig.2. The proposed mechanism of polymerization

高分子量的 PPC ($M_n > 20$ 万), 其玻璃化温度为 39-40 (表 1)。图 3 示出了四种不同样品的热失重曲线。由图可以看出, 分子量加倍后, PPC 的起始热分解温度显著提高, 这对改善 PPC 的加工性能有实际意义。

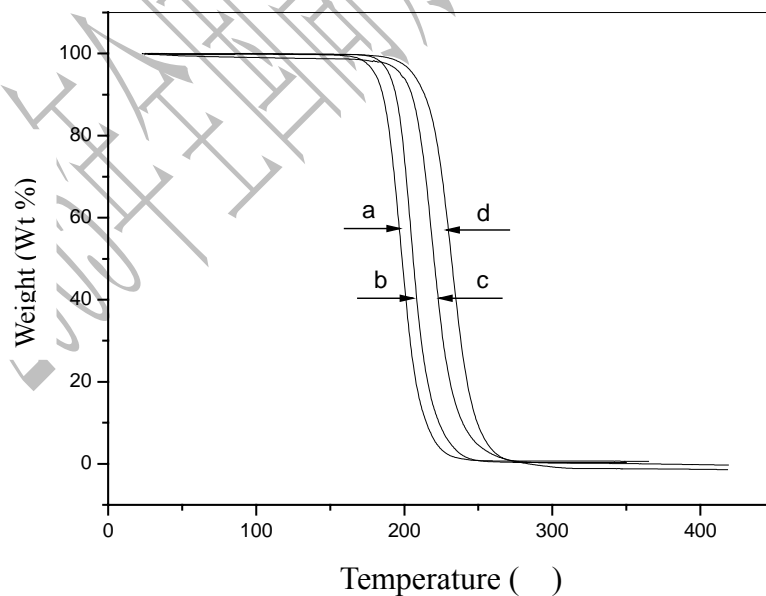


Fig.3. TGA diagram of different samples.

a: PPC; b: PPC contain XGE unit; c: PPC contain BGE Unit; d: PPC contain EGDE Unit.

致谢：本工作得到国家自然科学基金(grant No.50003009)、国家杰出青年科学基金资助项目(批准号:20225414)和中国科学院知识创新工程方向性项目(grant No. KJCX2-206A)的支持。

参考文献:

- (1) Inoue,S.; Koinuma,H.; Tsuruta,T. *Polym.lett.* **1969**,7,287.
- (2) Kuran,W.; Rokicki,A. *J.Macromol.Sci.,Rev.Macromol.Chem.* **1981**,C21,135.
- (3) Beckman,E.J. *Science* **1999**,283,946.
- (4) Liu,B.Y.; Zhao X.J.; Wang X.H.; Wang F.S. *Polymer* **2003**,44,1803.
- (5) Zhao X.J.; Wang X.H.; Wang F.S. *US patent.* **6, 815, 529 B2, 2004.**
- (6) M. Kobayashi, Y. L. Tang, T. Tsuruta, and S. Inoue, *Makromol. Chem.*, 1973,169:69.

Studies on the Terpolymerization of Carbon Dioxide and epoxides

Youhua Tao, Xianhong Wang , Xiaojiang Zhao, Fosong Wang

State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Science, Changchun 130022,China

Abstract Terpolymerization of carbon dioxide,propylene oxide(PO) and diepoxides was carried out using rare earth ternary coordination catalyst. Mn of the resulted copolymer are more than 20,000. a “double propagation” mechanism was proposed.

Key words carbon dioxide diepoxides double propagation rare earth ternary catalyst