

· 专 论 ·

二氧化碳-环氧丙烷共聚物的链结构控制*

周 坚^{1,2} 陶友华^{1,2} 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松^{1,3}

(¹ 中国科学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)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039) (³ 中国科学院 北京 100864)

摘 要 针对制约二氧化碳-环氧丙烷共聚物(PPC)规模化应用的玻璃化温度低的问题,提出了改进 PPC 链结构的 3 个方法,即提高共聚物的分子量、制备交联型 PPC、合成区域规整结构 PPC. 通过研究链结构变化对 PPC 热性能和机械性能的影响,证明通过共聚物链结构的设计和控制,可以大幅度增强 PPC 的分子间作用力,从而提高了 PPC 的使用温度,改善了 PPC 的使用性能.

关键词 二氧化碳, 共聚, 链结构, 分子量, 交联, 区域结构

以二氧化碳为原材料合成可生物降解的脂肪族聚碳酸酯是二氧化碳固定和利用领域的重要课题^[1~11], 其中最受关注的是由二氧化碳和环氧丙烷共聚制备聚碳酸亚丙酯(PPC), PPC 的结构如图 1 所示^[3, 6~7].

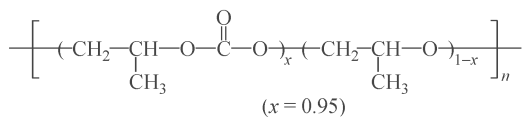


Fig. 1 Chemical structure of poly(propylene carbonate)

数均分子量大于 1×10^5 的高分子量的 PPC 可用于制备连续薄膜, 这类薄膜除了保持可生物降解性能之外, 还具有较好的透明性和很低的氧气透过率, 在食品保鲜和药品包装等方面有很大的应用价值. 内蒙古蒙西高新技术集团公司利用中国科学院长春应用化学研究所的专利技术, 率先在世界上建立了千吨级 PPC 生产线. 但是, PPC 的玻璃化温度只有 $36 \sim 38^\circ\text{C}$, 与部分结晶的聚乙烯不同, PPC 又是一种无定形材料, 因此 PPC 的热性能和机械性能较差, 存在高温 (40°C 以上) 强度迅速下降、低温 (15°C 以下) 脆性加剧等问题, 限制了 PPC 的规模化应用.

提高 PPC 的热性能和机械性能是目前 PPC 研究工作的当务之急, 尽管可通过物理共混方法改善 PPC 的性能, 但难以从根本上改变 PPC 本身

的理化性能. 显然, 只有通过改变 PPC 的链结构, 才有可能真正改变 PPC 的理化性能. 从高分子链结构来看, PPC 主要由 C—C、C=O 和 C—O—C 等化学键所组成, 大部分化学键是弱极性或非极性, 且 C—O—C 等键容易旋转, 因此 PPC 中的分子间作用力较弱, 这可能是 PPC 热性能和机械性能较差的主要原因. 通过控制共聚物的链结构来提高其分子间作用力, 进而改善 PPC 的性能是主要的思路之一, 为此我们提出了 3 个方法来提高 PPC 的分子间作用力, 即提高共聚物的分子量、制备交联型 PPC、合成区域规整结构 PPC, 下面逐一进行介绍.

1 提高 PPC 的分子量

分子量及其分布是影响聚合物物理化学性能的一个十分重要的因素. 采用稀土三元络合催化体系催化环氧丙烷和 CO_2 共聚, 所得 PPC 的数均分子量通常在 1×10^5 左右^[7, 11]. 提高 PPC 分子量一直是该领域的一个重要的努力方向. 最近, 我们提出了一个如图 2 所示的“双增长”反应机理, 即通过在环氧丙烷和 CO_2 聚合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), 在催化剂配制过程中加入适量的双环氧化合物, 使得双环氧单体首先与稀土三元催化

* 2007-06-25 收稿, 2007-07-02 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20225414)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn

剂配位, 形成“双增长”活性中心, 然后 CO_2 和 PO 分别插入该活性中心, 实现“双增长”^[12]. 当双环氧化合物与 ZnEt_2 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超过 2.0×10^5 , 不过聚合物的收率下降了近 50%^[12].

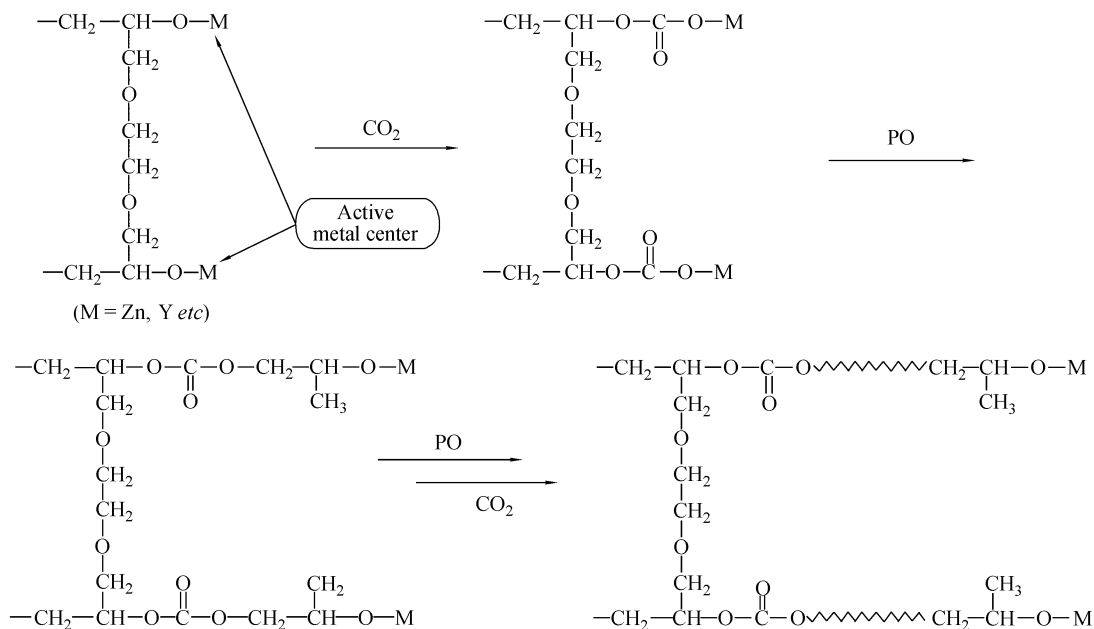


Fig. 2 Double propagation mechanism for the copolymerization of propylene oxide with CO_2

我们用动态力学分析方法研究了不同分子量的 PPC 的机械性能. 如图 3 所示, 当温度在 T_g 以下时, 共聚物的储能模量随着分子量的增加而显著增加, 数均分子量为 1.09×10^5 的 PPC 的模量仅为 4300 MPa, 而数均分子量为 2.27×10^5 的 PPC 的模量为 6900 MPa, 提高了 60%. 当温度在 T_g 以上时, 如在 50°C 下数均分子量为 2.27×10^5 的 PPC 的储能模量为 175 MPa, 与数均分子量为 1.09

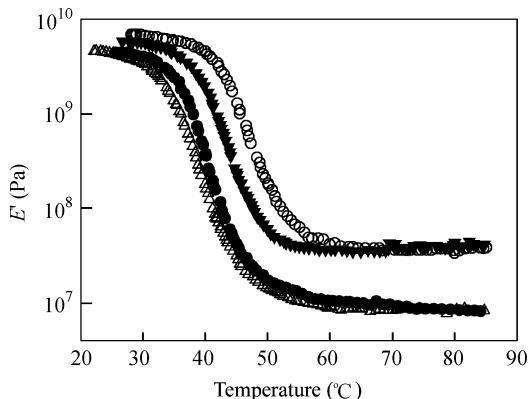


Fig. 3 Plots of storage modulus (E') against temperature of PPC with different M_n

○ $M_n = 2.27 \times 10^5$; ▼ $M_n = 1.56 \times 10^5$; ● $M_n = 1.09 \times 10^5$; △ $M_n = 8.5 \times 10^4$

$\times 10^5$ 的 PPC 的模量相比提高了 10 倍, 从而使聚合物的最高使用温度从 40°C 提高到 50°C . 此外, 当 PPC 的数均分子量从 1.09×10^5 增加到 2.27×10^5 时, PPC 的起始热分解温度增加了 37°C (图 4), 从而在一定程度上改善了 PPC 的加工性能和使用性能.

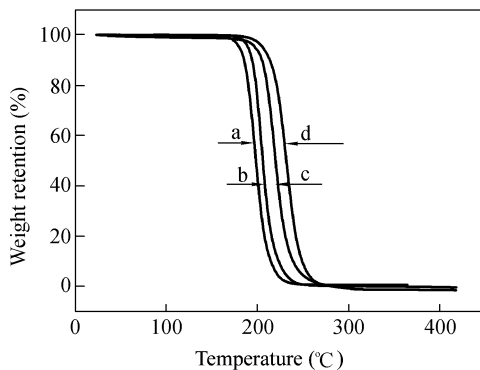


Fig. 4 TGA curves of PPC with various molecular weights

a) $M_n = 1.09 \times 10^5$; b) $M_n = 1.32 \times 10^5$; c) $M_n = 1.56 \times 10^5$; d) $M_n = 2.27 \times 10^5$

由此可见, 我们提出的利用“双增长”反应机理提高 PPC 的分子量的方法, 对提高 PPC 分子间

作用力,进而改善其热性能和机械性能非常有效,现在正进一步对这一方法的普适性开展研究,探讨将其用于提高二氧化碳-环氧环己烷共聚物(PCHC)的分子量的可能性。

2 制备交联型 PPC

如前所述,提高聚合物的分子量可以提高 PPC 的热力学性能,但分子量进一步提高的空间是有限的,而且聚合物的收率下降了近 50%。我们将提高聚合物分子量的思路进一步延伸,提出了分子量无限大的交联聚合物思路,试图采用交联方法进一步改善 PPC 的使用性能。实际上,对材料进行交联改性是改善材料的耐热性、强度、尺寸稳定性等性能的有效途径之一,交联思路已经用于聚乳酸和聚丁二酸丁二酯的改性,但由于 PPC 分子链中缺少可交联的基团,至今还很少有将交联用于 PPC 改性的报道。

交联型 PPC 的制备路线如图 5 所示,首先通过在 CO₂ 与 PO 共聚反应中引入少量侧链带双键的第三单体烯丙基缩水甘油醚(AGE),制备了可交联的 PPC^[13,14],然后通过侧链双键的自由基反应,获得交联的 PPC^[14]。如表 1 所示,通过紫外辐照,可获得不同凝胶含量的交联 PPC。当 PPC 的不

饱和度从 0.08 mol 双键/kg 聚合物增加到 0.36 mol 双键/kg 聚合物,交联 PPC 的凝胶含量从 65.3% 增加到 85%。即使是仅含有 0.08 mol 双键/kg 聚合物的聚合物 PPC1,其凝胶含量也超过 65%,表明少量双键的引入就可以使 PPC 获得足够程度的交联。

交联后,二氧化碳-环氧丙烷共聚物的尺寸稳定性得到很大程度的提高。从表 2 可以看出,随着 PPC 交联度的增加,65℃下的热伸长率和永久形变均大幅度降低,如 PPC-5 的热伸长率没有交联的 PPC-0 的一半,PPC-5 的永久形变接近 0,表明一定交联度的 PPC 在玻璃化温度以上仍然具有很好的尺寸稳定性。

Table 1 Characterization of crosslinked PPC

Sample	Unsaturation for urr crosslinked PPC ^a (mol double bonds/kg polymer)	Gel contents (%)	M _c ^b (g/mol)
PPC0	0	0	—
PPC1	0.08	65.3	14000
PPC3	0.24	77.8	12000
PPC5	0.36	85.1	8700

^a Determined by iodometry; ^b The molar mass between crosslinking site (M_c) was calculated from the hot set test

Table 2 Effect of crosslinking on the hot set elongation and permanent deformation of PPC^{*}

Sample	Hot set elongation (%)		Permanent deformation (%)	
	Urr-crosslinked	Crosslinked	Urr-crosslinked	Crosslinked
PPC0	35.3	35.3 ^a	17.2	17.3 ^a
PPC1	35.9	35.5	17.5	15.0
PPC3	36.2	30.0	18.1	9.50
PPC5	36.8	17.3	18.6	0

^{*}The hot set test was done at 65℃ using a nominal load of 0.14 MPa

^a The result of PPC0 after UV irradiation in the same conditions

3 合成规整区域结构的 PPC

环氧丙烷有一个不对称的手性碳原子,在开环反应过程中存在 α 断裂 C_α-O (CH₂-O) 和 β 断裂 C_β-O (MeCH-O) 两种可能的开环方式^[15]。因此,PPC 有头-头(H-H)、头-尾(H-T)及尾-尾(T-T) 3 种区域结构^[16]。聚合物的微观结构(立体或区域规整性)决定着聚合物材料的物理性能。因此,提高 PPC 的区域规整性是提高 PPC 性能的很好途径^[17]。最近 Coates, Lu 等用均相的 CoIII(salen)催化二氧化碳和环氧丙烷的共聚,得到了头尾联接超过 95% 的 PPC,但共聚物的分子量较低(小于 5×10⁴)^[4,5],共聚物的性能没有得到明显的改善。

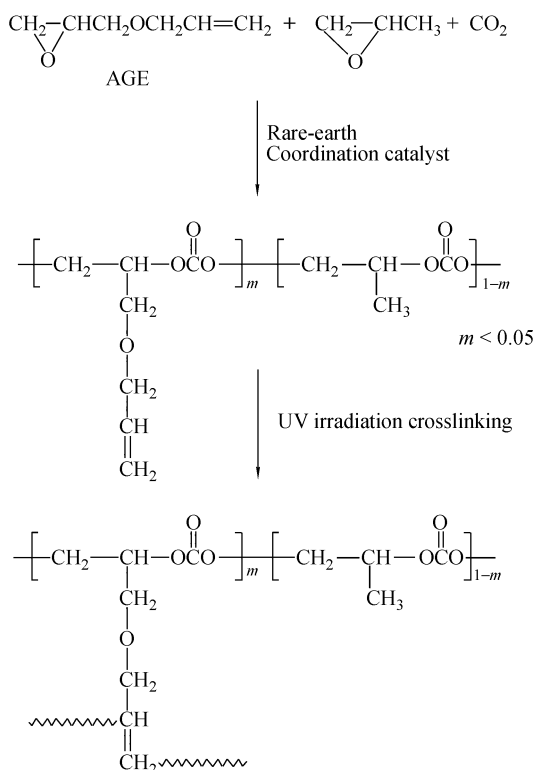


Fig. 5 Preparation of crosslinked poly(propylene carbonate)

对 PO 均聚的研究表明, 路易斯酸等正离子引发剂使得 PO 发生 α 和 β 两种开环方式, 得到的聚氧化丙烯 (PPO) 为无规结构. 路易斯碱等负离子引发剂使得 PO 发生单一的 β 开环, 得到的是完全头尾联接的 PPO. $ZnEt_2-H_2O$, $ZnEt_2$ -多元醇等配位负离子型催化剂催化 PO 均聚, 得到的 PPO 头尾联接也超过 90%^[18]. 由于 PO 和二氧化碳共聚时的催化活性中心是金属碳酸酯, 其亲核性较弱, 使得它进攻 PO 的选择性比金属烷氧差. 因此, 尽管非均相的配位负离子型催化剂催化 CO_2 和 PO 共聚时, 可以得到高分子量的 PPC (通常超过 1.0×10^5), 但所得 PPC 的头尾联接一般只有 60%~70%^[3, 6, 7, 17]. 基于对文献中 PO 均聚工作的

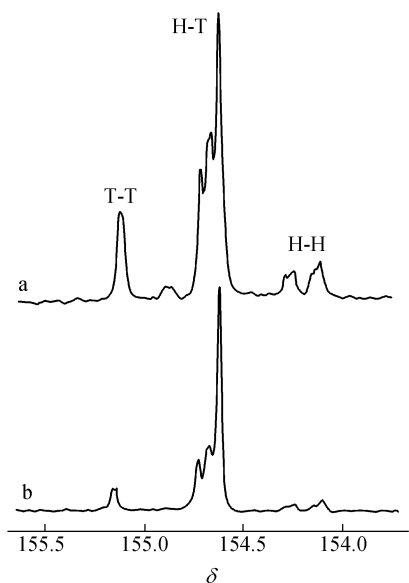


Fig. 6 The carbonate region of ^{13}C -NMR spectra of PPC
a) In the absence of Lewis base; b) Molar ratio of 1,10-phenanthroline (Lewis base) to $ZnEt_2$ was 0.2.

分析, 我们通过在稀土三元催化剂中加入适量的路易斯碱等给电子试剂, 既保持了稀土三元催化剂可以获得高分子量聚合物的特性, 又通过路易斯碱与金属活性中心的配位, 提高了金属碳酸酯活性中心的亲核性和进攻 PO 的选择性^[19], 获得了分子量超过 1×10^5 、头尾联接超过 83% 的 PPC (图 6), 改善了 PPC 的性能.

与 Coates, Lu 等合成的高头尾联接低分子量的 PPC 不同, 我们合成的高头尾联接高分子量的 PPC 性能有了很大的改善. 如图 7 所示, 当头尾联接从 69.7% 增加到 83.2% 时, PPC 的玻璃化温度增加 $8^\circ C$, 表明提高 PPC 的区域规整性的确可以提高其玻璃化温度.

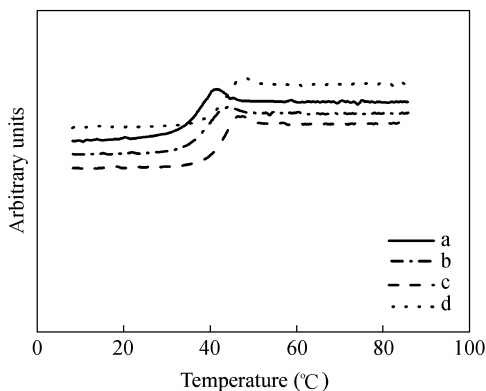


Fig. 7 DSC curves of different PPC sample

- a) H-T linkages: 69.7%; b) H-T linkages: 76.6%;
c) H-T linkages: 79.2%; d) H-T linkages: 83.2%

综上所述, 通过提高共聚物的分子量, 制备交联型以及合成区域结构规整的共聚物, 控制了二氧化碳环氧丙烷共聚物的链结构, 改善了其热性能和机械性能, 为 PPC 的进一步规模化使用创造了良好的条件.

REFERENCES

- Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci Part B: Polym Lett*, 1969, 7: 287~292
- Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. *Macromolecules*, 1991, 24: 5305~5308
- Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2751~2754
- Cohen C T, Chu T, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10869~10878
- Lu X B, Shi L, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1664~1674
- Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. *Polymer*, 2003, 44: 1803~1808
- Quan Z L, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Polymer*, 2003, 44: 5605~5610
- Xie D, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23: 671~674
- You Jinxi (尤金秀), Cui Qi (崔奇), Zhang Min (张敏), Liu Baohua (刘保华), Chen Liban (陈立班), Zhang Songwei (张松伟). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (6): 815~818
- Cui Qi (崔奇), Zhang Min (张敏), Xu Shouping (徐守萍), Liu Baohua (刘保华), Chen Liban (陈立班). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*,

2006, (3): 541 ~ 544

11 Quan Z L, Min J D, Zhou Q H, Xie D, Liu J J, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Macromol Symp*, 2003, 195: 281 ~ 286

12 Tao Y H, Wang X H, Zhao X J, Li J, Wang F S. *Polymer*, 2006, 47: 7368 ~ 7373

13 Zhang Nairong(张乃荣), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Xianhong(王献红), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (4): 571 ~ 573

14 Tao Y H, Wang X H, Zhao X J, Li J, Wang F S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44: 5329 ~ 5336

15 Price C C. *Acc Chem Res*, 1974, 7(9): 294 ~ 301

16 Lednor P W, Rol N C. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1985, 598 ~ 599

17 Chisholm M H, Zhou Z J. *Am Chem Soc*, 2004, 126: 11030 ~ 11039

18 Borgne A L, Spassky N, Jun C L, Morrtaz A. *Makromol Chem*, 1988, 189: 637 ~ 650

19 Darensbourg D J, Yarbrough J C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6335 ~ 6342

CHAIN STRUCTURE REGULATION OF CARBON DIOXIDE-PROPYLENE OXIDE COPOLYMERS

ZHOU Jian^{1,2}, TAO Youhua^{1,2}, WANG Xianhong¹, ZHAO Xiaojiang¹, WANG Fosong^{1,3}

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039) (³ Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract This review summarizes our achievements in controlling the chain structures of carbon dioxide-propylene oxide copolymers(PPC). PPC with number average molecular weight(M_n) over 2×10^5 was obtained by double propagation mechanism, the resulted higher M_n copolymers showed improved thermal and mechanical performance than common copolymers with M_n lower than 1.5×10^5 . Another way to regulate chain structures was employing crosslinking strategy. PPC bearing small moiety of pendant $C=C$ groups was synthesized by terpolymerization of allyl glycidyl ether, propylene oxide and carbon dioxide. Once subjected to UV radiation crosslinking, the dimension stability of the crosslinked copolymer was improved. The third way to regulate chain structures of PPC was controlling its region structure. Lewis base modification strategy on rare earth ternary catalyst was disclosed to enhance nucleophilic ability of active center, PPC with H-T linkages over 83% and M_n up to 1.0×10^5 , was synthesized at room temperature using $Y(CCl_3OO)_3-ZnEt_2$ -glycerine catalyst and 1,10-Phenanthroline cocatalyst. When H-T linkages increased from 69.7% to 83.2%, a 8 °C increase of T_g was found, indicating that increase of H-T structure in PPC did raise its T_g .

Key words Carbon dioxide, Copolymerization, Chain structures, Molecular weight, Crosslinking, Region-regular structure