

·研究简报·

高分子量二氧化碳-环氧丙烷共聚物的合成条件研究*

贺 虎 宋鹏飞 吴静姝 肖 敏** 王拴紧** 孟跃中

(广东省低碳化学与过程节能重点实验室 中山大学 广州 510275)

摘 要 利用新型多配体负载戊二酸锌来催化二氧化碳和环氧丙烷合成高分子量聚碳酸(1,2-丙二醇). 通过研究反应时间和反应压力对产率以及产物的结构和性能的影响来对反应条件进行了优化. 结果表明在反应压力为 5.2 MPa, 反应时间为 40 h 时所得聚合物的数均分子量大于 23×10^4 , 玻璃化转变温度达到 38℃, 拉伸强度达到 31 MPa.

关键词 二氧化碳, 环氧丙烷, 共聚反应, 反应时间, 反应压力

二氧化碳(CO_2)被认为是导致全球变暖的最主要的温室气体之一, 二氧化碳的利用受到了越来越多人的关注. 其中, 二氧化碳和环氧化合物通过共聚合反应制备脂肪族聚碳酸酯是实现二氧化碳固定和利用的有效途径之一. 聚碳酸(1,2-丙二醇)(PPC)是由二氧化碳和环氧丙烷共聚制备的一种脂肪族聚碳酸酯^[1~9], 具有良好的生物可降解性能, 是一类极具发展前景的环境友好材料. 但是, PPC 的玻璃化转变温度低, 力学强度不高, 在一定程度上限制了它的推广应用. 提高聚合物的分子量可以在一定程度上提高其热性能和力学性能. 因此, 为了提高 PPC 的分子量, 从而提高 PPC 的热性能和机械强度, 本实验室设计并合成了多配体负载羧酸锌催化剂^[10]. 本文将该催化剂应用于二氧化碳和环氧丙烷共聚反应, 着重研究反应条件对 PPC 的产率、分子量、副产物以及热性能和机械性能的影响, 以优化高性能、高分子量 PPC 的合成反应条件.

1 原料及试剂

环氧丙烷(PO), 化学纯, 使用前经 CaH_2 回流 4 h 后, 置于装有已活化好的 4 Å 分子筛的棕色瓶中贮存, 水分值低于 20×10^{-6} ; CO_2 , 纯度大于 99.99%; 氯仿和乙醇为工业级试剂; 催化剂为实验室自制的新型多配体负载戊二酸锌 $s\text{-ZnGA}$ (锌含量为 11.6%), 参照本实验室以前的工作制备^[10].

2 测试及表征

聚合物分子量的测定由 Waters 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, 组成为 Waters515 HPLC 泵, Waters Styragel 柱, Waters2414 折光指数检测仪, 样品配制成 0.5% 的氯仿溶液. 玻璃化转变温度由德国 Netzsch 公司 DSC-204 型差示扫描量热仪测试, 氮气气氛, 升温速率 20 K/min, T_g 值为二次扫描记录值, 测温范围 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振谱测定: 美国 Varian 公司 NOVA 500NB 型核磁共振仪, 以氘代氯仿为溶剂. 热降解性能由美国 Perkin-Elmer 公司 TGS-2 型热重分析仪测试, 氮气气氛, 升温速率 20 K/min, 测温范围 $30 \sim 500^\circ\text{C}$. 聚合物的静态力学性能测定采用深圳新三思万能材料试验机(Model: CMT), 于 25°C 下测定, 按 ASTM D638 冲成 $25 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的哑铃形样条进行拉伸性能测试, 拉伸速度 10 mm/min.

3 PPC 的合成

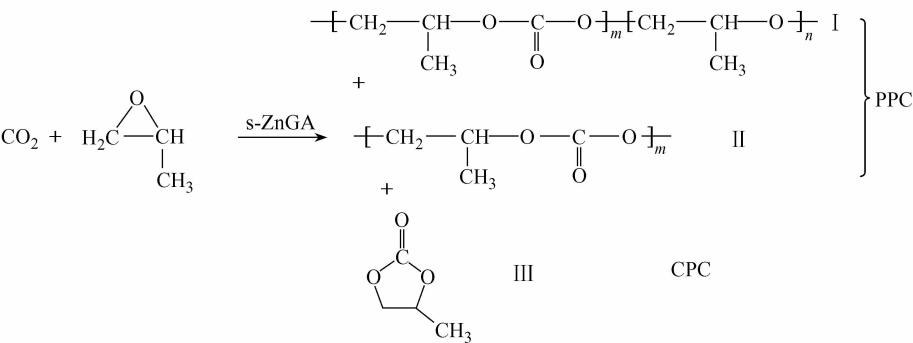
用负载戊二酸锌催化剂合成 PPC 共聚物, 其反应如示意图 1 所示.

将一定量的催化剂加入配有搅拌器的 500 mL 高压釜中, 将整个反应体系与真空系统连接, 将高压釜于 80°C 下真空干燥 24 h 后, 降温至 30°C , 注入一定量的 PO 于高压釜中, 并通入二氧化碳, 加热, 启动搅拌. 反应结束后, 释放二氧化碳, 并将釜内黏稠的混合物取出. 将此混合物溶解

* 2010-01-13 收稿, 2010-03-09 修稿; 广东省节能减排重大专项(项目号 2008A080800024)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

stxsm@mail.sysu.edu.cn; wangshj@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2010.09506



Scheme 1 Copolymerization between carbon dioxide and propylene oxide

在氯仿中,用 5% 稀盐酸溶液除去体系中的催化剂,并用蒸馏水洗 3 次. 然后将所得的共聚物的氯仿溶液调节至一定浓度后,用乙醇来沉淀,所得的白色产物为 PPC.

影响二氧化碳和环氧丙烷共聚合反应的因素主要有二氧化碳压力、反应温度和反应时间^[11~15]. CO₂ 和 PO 共聚反应过程中,往往会产生两种副产物环状碳酸酯(CPC)及聚醚(PE)链段,如示意图 1 所示. CPC 是由于单体环氧丙烷在链增长过程中发生回咬,从聚合物链段上解拉链而形成的小分子,而 PE 链段是由于环氧丙烷单体重复插入聚合物增长链段造成的^[16~18],环状碳酸酯及聚醚链段的存在会造成 PPC 的热性能和机械性能下降. 由于高温有利于聚醚链段的生成,因此 PPC 合成的温度一般不能高于 60℃^[13,15,17]. 因此本论文固定聚合温度为 60℃,主要考察反应时间和压力的影响.

4 聚合反应时间对产率及聚合物性能的影响

以新型多配体负载 s-ZnGA 为催化剂,研究了不同反应时间对聚合反应产率以及聚合物性能的影响,结果列于表 1. 从表中可以看出反应时间从 20 h 延长到 40 h,所得 PPC 的数均分子量并没有增加,反而有所下降. 造成该现象的原因是该聚合反应为本体聚合,PO 既作为反应单体又是聚合反应溶剂,而 PO 并不是 PPC 的良溶剂,当 PPC 的分子量达到一定程度时,它在 PO 中的溶解性下降而沉淀下来,聚合物链增长终止. 但是反应体系中催化剂并没有失活,它可以继续引发新的单体聚合,继而开始新的链增长,因此,随聚合反应时间延长,单体转化率提高,反应时间由 20 h 增长到 40 h,PPC 的产率由 59.9 g 聚合物/g 催化剂提高到 98.0 g 聚合物/g 催化剂. 不同聚合反应时间生成的 PPC 的性能接近,都显示出良好的热性能和机械性能.

Table 1 Effect of reaction time on the yield and properties of PPC

Reaction time (h)	Yield ^a (g/g catalyst)	$M_n/M_w/PDI^b$	T_g (°C) (N ₂)	$T_{-5\%}$ (°C) (N ₂)	T_{max} (°C) (N ₂)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
40	98.0	237 K/1214 K/5.12	38.0	260.6	290.3	31.17	517.45
30	72.5	256 K/1528 K/5.96	39.4	264.6	295.5	27.20	471.18
20	59.9	360 K/1967 K/5.45	37.5	259.9	294.1	31.93	419.71

^a Copolymerization conditions: CO₂ pressure 5.2 MPa, temperature 60℃, stirred at 100 r/min in a 500 mL autoclave; ^b Molecular weight was determined by GPC

5 聚合反应压力对产率及聚合物结构及性能的影响

表 2 列出了不同压力下,二氧化碳和环氧丙烷共聚合反应结果. 由表可见,在不同聚合反应压力下,聚合物产率基本保持恒定. 但是,随着二氧化碳压力的降低,聚合物的分子量逐渐降低,聚合物的玻璃化转变温度和分解温度也相应降低,而

聚合物的机械强度更是大幅下降. 反应压力从 5.2 MPa 降至 2.6 MPa,所得 PPC 的数均分子量从 23.7×10^4 降至 14.5×10^4 ,虽然分子量还是同一数量级,但是拉伸强度却从 31.17 MPa 降至 9.28 MPa,玻璃化转变温度从 38℃降到 35℃,5% 热分解温度低了 25.3℃. 尽管分子量的下降对聚合物性能有一定影响,但不至于影响这么大. 对反

应机理研究可知,由于二氧化碳和环氧丙烷共聚过程中除了形成交替共聚产物 PPC 外,还伴有由于环氧丙烷重复插入产生的聚醚链段以及由于单体环氧丙烷在链增长过程中发生回咬现象产生的

环状碳酸酯,这些副产物的存在对聚合物的性能影响较大,因此有必要对不同压力下的产物结构进一步分析.

Table 2 Effect of CO₂ pressure on the yield and properties of PPC

Pressure (MPa)	Yield ^a (g/g of catalyst)	<i>M_n</i> / <i>M_w</i> /PDI ^b	<i>T_g</i> (°C) (N ₂)	<i>T</i> _{-5%} (°C) (N ₂)	<i>T</i> _{max} (°C) (N ₂)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
5.2	98.0	237 K/1214 K/5.12	38.0	260.6	290.3	31.17	517.45
4.0	100.1	205 K/457 K/2.22	38.1	244.1	286.5	15.04	716.42
3.0	93.5	159 K/342 K/2.15	36.6	240.8	284.7	10.22	687.45
2.6	90.5	145 K/325 K/2.24	35.0	235.3	274.9	9.28	570.65

^a Copolymerization conditions: temperature 60°C, reaction time 40 h, stirred at 100 r/min in a 500 mL autoclave; ^b Molecular weight was determined by GPC

通过对产物的¹H-NMR 谱图进行分析,就可以计算产物中聚碳酸酯链段、聚醚链段以及环状碳酸酯的含量.图 1 列出了利用多配体负载催化剂 s-ZnGA 在 2.6 MPa 制备所得聚合物 PPC 的¹H-NMR 谱图.交替共聚 PPC 的主要讯号归属为¹H-NMR (CDCl₃,δ): 1.3 (d,3H,—CH₃),4.2 (m,2H,—CH₂CH—) and 5.0 (m,1H,—CH₂CH—).聚醚段的主要讯号归属 1.2 (d,3H,—CH₃),3.5 (m,3H,—CH₂CH—);环状碳酸酯在¹H-NMR 谱图出现的吸收峰为 1.5 (d,3H,—CH₃),4.0、4.5 (m,2H,—CH₂CH—)和 4.8 (m,1H,—CH₂CH—).根据产物¹H-NMR 相关峰的积分面积可以估算出共聚物分子链中各种单元的含量.其中包括环氧丙烷的摩尔含量(*f*_{PO})、二氧化碳的摩尔含量(*f*_{CO₂})、环氧丙烷的醚键结构(*f*_{PE})以及聚合物中环状碳酸酯的重量比(*W*_{cpc}),分别按公式(1)~(4)计算.

$$f_{PO} = (A_{5.0} + A_{4.2} + A_{3.5} - 2A_{4.5}) / [2(A_{5.0} + A_{4.2} - 2A_{4.5}) + A_{3.5}] \times 100\% \quad (1)$$

$$f_{CO_2} = 1 - f_{PO} \quad (2)$$

$$f_{PE} = A_{3.5} / [2(A_{5.0} + A_{4.2} - 2A_{4.5}) + A_{3.5}] \times 100\% \quad (3)$$

$$W_{cpc} = (102 \times 3A_{4.5}) / [102 \times (A_{5.0} + A_{4.2} + A_{4.5}) + 58 \times A_{3.5}] \quad (4)$$

计算结果列于表 3,结果表明随着聚合体系反应压力降低,所得聚合物 PPC 中聚醚链段和环状碳酸酯含量逐渐增加.这是由于随着二氧化碳压力的降低,反应体系中二氧化碳就难以接近聚合增长链并插入,因此容易发生环氧丙烷的重复插入,或链末端环氧丙烷链段回咬而造成聚醚链

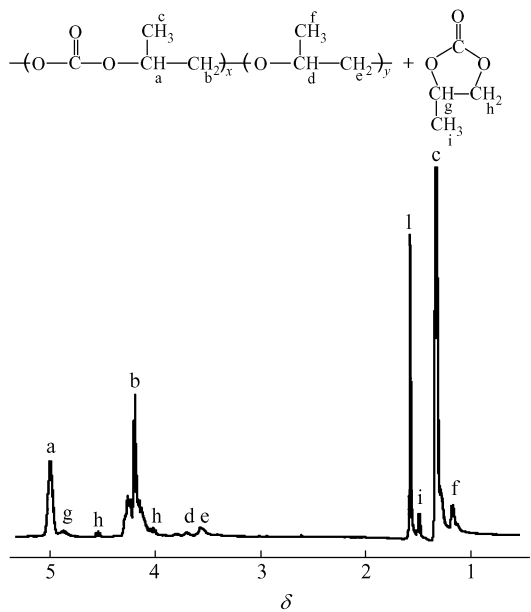


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of polymer with reaction pressure as 2.6 MPa

段和环状碳酸酯含量增加.因此,随反应压力的降低,聚合物分子量下降和副产物增多是引起 PPC 的热性能和机械强度大幅降低的主要原因.

Table 3 Effect of reaction pressure on the composition of PPC

Pressure (MPa)	Composition (molar fraction in %)			<i>W</i> _{CPC} (weight fraction in%)
	<i>f</i> _{PO}	<i>f</i> _{CO₂}	<i>f</i> _{PE}	
5.2	51.42	48.58	2.84	1.95
4.0	51.44	48.56	2.88	2.33
3.0	51.82	48.18	3.64	2.77
2.6	52.33	47.67	4.66	3.26

6 结论

利用多配体负载催化剂能够高产率得到高分子量的 PPC. 聚合反应时间主要对聚合反应的产率有影响,反应时间降低,聚合产率下降;反应压力对聚合反应产率没有影响,但是反应压力降低,所得 PPC 的分子量降低,聚合物中聚醚和环状碳酸酯含量增加,从而 PPC 的热性能和机械性能出现大幅下降趋势. 对比实验结果表明,要获得热性能和机械性能最佳的产物反应条件为 5.2 MPa 和 40 h.

REFERENCES

1 Inoue S,Koinuma H,Tsuruta T. J Polym Sci: Polym Lett Ed,1969,7(4):287~292
2 Beckman E. J. Science,1999,283(5404):946~947
3 Soga K,Imai E,Hattori I. Polym J,1981,13(4):407~410
4 Darensbourg D J,Holtcamp M W. Macromolecules,1995,28(22):2577~2579
5 Zhu Quan,Meng Yuezhong,Tjong S C,Chen Yulin. Polym Inter,2002,51(10):1079~1085
6 Wang S J,Du L C,Zhao X S,Meng Y Z,Tjong S C. J Appl Polym Sci,2002,85(11):2327~2334
7 Zhu Q,Meng Y Z,Tjong S C,Zhang Y M,Wang W. Polym Int,2003,52(5):799~804
8 Wang J T,Zhu Q,Lu X L,Meng Y Z. Eur Polymr J,2005,41(5):1108~1114
9 Wang J T,Shu D,Xiao M,Meng Y Z. J Appl Polym Sci,2006,99(1):200~206
10 Song P F,Xiao M,Du F G,Wang S J,Gan L Q,Liu G Q,Meng Y Z. J Appl Polym Sci,2008,109(6):4121~4129
11 Rokicki A,Kuran W. J Macromol Sci Rev Macromol Chem,1981,C21(1):135~186
12 Cheng M,Lobkovsky E B,Coates G W. J Am Chem Soc,1998,120(42):11018~11019
13 Tan C S,Hsu T J. Macromolecules,1997,30(11):3147~3150
14 Chisholm M H,Navarro-Llobet D,Zhou Z P. Macromolecules,2002,35(17):6494~6504
15 Ree M,Hwang Y,Kim J S,Kim H,Kim G,Kim H. Catalyst Today,2006,115(1-4):134~145
16 Super M,Berluche E,Costello C,Beckman E. Macromolecules,1997,30(3):368~372
17 Darensbourg D J,Yarbrough J C,Ortiz C,Fang C C. J Am Chem Soc,2003,125(25):7586~7591
18 Zhu Quan. Synthesis and Properties of Alternating Poly(propylene carbonate)s from Carbon Dioxide and Propylene Oxide (负载催化合成二氧化碳全降解塑料及其性能研究). Doctoral Dissertation of Sun Yat-sen University(中山大学博士学位论文). 2003. 67~88

EFFECTS OF REACTION TIME AND PRESSURE ON THE COPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE AND PROPYLENE OXIDE USING SUPPORTED ZINC GLUTARATE CATALYST

HE Hu, SONG Pengfei, WU Jingshu, XIAO Min, WANG Shuanjin, MENG Yuezhong

(The Key Laboratory of Low-Carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Poly(propylene carbonate)(PPC) with high molecular was synthesized by copolymerization of carbon dioxide(CO₂) with propylene oxide(PO) using a supported muti-components zinc glutarate catalyst. The resulting polymers synthesized under different reaction conditions were characterized by ¹H-NMR, GPC, DSC and TGA. The effects of reaction time and reaction pressure on the yields and the properties of the polymers were investigated. With reaction time increasing from 20 h to 40 h, the yield of polymer increased from 59.9 to 98.0 g polymer/g catalyst. However, reaction time had little influence on thermal and mechanical properties, as well as molecular weight of the polymers. With the reaction pressure decreasing from 5.2 to 2.6 MPa, the thermal and mechanical properties of the polymer decreased significantly. According to the GPC and NMR results, this phenomenon can be explained by the fact that the molecular weight of polymer decreased, and the content of polyether(PE) unit in the backbone and cycle propylene carbonate(CPC) increased with the reaction pressure decreasing. Polymer with high molecular weight of 237 × 10³, a glass transition temperature of 38℃ and a tensile strength of 31.17 MPa was obtained at the optimal reaction conditions with 5.2 MPa, 40 h.

Keywords Carbon dioxide, Propylene oxide, Copolymerization, Reaction time, Reaction pressure