

聚碳酸 1,2-丙二酯的碱催化水解研究*

马庆伟 秦玉升 赵晓江 王献红** 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 研究了高分子量聚碳酸 1,2-丙二酯的碱催化水解反应,并通过核磁共振谱仪和气相色谱质谱联用仪对降解反应产物的解析,发现碱催化聚碳酸 1,2-丙二酯水解是无规断链反应和解拉链反应共同作用的结果.结果表明高分子量聚碳酸 1,2-丙二酯的碱催化水解是制备低分子量聚碳酸 1,2-丙二酯的方法之一.

关键词 聚碳酸 1,2-丙二酯,碱催化水解,低分子量聚碳酸 1,2-丙二酯

聚碳酸 1,2-丙二酯(PPC)是由二氧化碳和环氧丙烷共聚合成的可生物降解的脂肪族聚酯^[1-3]. PPC 分子量对其理化性能有很大影响,与数均分子量大于 5 万的高分子量 PPC 相比,低分子量 PPC 的力学性能、热稳定性差,不具备塑料材料的基本力学性能.但是低分子量 PPC 的熔体黏度较低,且与高分子量 PPC 结构相近,可以作为增塑剂使用.黄玉惠等^[4]利用 PPC 端羟基的反应活性,与各类橡胶共混,通过加入过氧化二异丙苯作为交联剂,在 PPC 和橡胶基间形成交联互穿网络结构,改善了复合材料的力学性能.

制备低分子量聚合物主要有两种方法,一是从单体出发直接合成低分子量聚合物,如陈立班等通过二氧化碳与环氧化合物的调节共聚合反应,合成了一定分子量和端基官能度的 PPC^[5].二是利用高分子量聚合物的降解反应来制备,文献上已经对 PPC 的热降解反应进行了系统研究,如 Ionue^[6]和 Dixon^[7]等研究了 PPC 的热降解反应,发现 PPC 热降解主要发生解拉链反应,主要产物是碳酸 1,2-丙二酯,低分子量 PPC 的收率较低.Kuran^[8]等研究了金属配位催化剂下 PPC 的热降解反应,发现热降解主要发生解拉链反应,主要产物仍是碳酸 1,2-丙二酯.尽管 PPC 可以发生碱催化水解反应,但鲜见详细研究高分子量 PPC 水解反应的工作.本文重点研究高分子量 PPC 的碱催化降解反应,在此基础上提出碱催化降解反应有可能成为制备低分子量 PPC 的一种相对简单、便捷的方法,所得的低分子量 PPC 仍为无毒、无味、可生物降解的高交替共聚物.

1 实验部分

1.1 原料

PPC 由内蒙古蒙西高新技术集团公司生产,数均分子量 55000,其中因催化剂引入的氧化锌含量为 0.3%. 样品在使用前纯化以去除残余氧化锌,纯化过程是将 PPC 配制成 5% 的二氯甲烷溶液,待聚合物充分溶解后用 1% 的盐酸甲醇溶液沉淀.沉淀出的聚合物用甲醇反复洗涤至中性,40℃ 下真空干燥至恒重后使用,纯化后 PPC 中的金属氧化物含量低于 0.003%. PPC 的封端反应采用马来酸酐作为封端剂.反应过程为,取 5 g PPC 样品溶于 100 mL 三氯甲烷中,搅拌使之溶解完全,然后缓慢加入 0.05 mol 封端剂和少量吡啶,在 60℃ 水浴中加热反应 6 h,反应结束后,在搅拌的条件下,向反应液中缓慢滴加 300 mL 甲醇,收集所得沉淀,再按前面所述方法纯化干燥.1,4-二氧六环(分析纯,北京化工厂)在 N₂ 保护下,用 CaH₂ 回流 48 h 后蒸出备用.氢氧化钠(北京化工厂产品)为分析纯直接使用.

1.2 实验方法

称取一定量纯化后的 PPC 样品溶解在 1,4-二氧六环中,恒温后加入预制好的氢氧化钠溶液,待反应一定时间后用蒸馏水中止反应.反应产物反复用蒸馏水浸泡洗涤后,真空干燥至恒重后进行测试.

1.3 测试

PPC 的数均分子量由以下公式算得^[9]:

$$[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} M_n^{0.8}$$

其中 PPC 溶液的黏度用乌氏黏度计测定,溶剂为苯,温度为(35 ± 0.1)℃.

聚合物中碳酸酯单元(CU)的含量用下式估算^[10]:

CU% = (A_{5.0} + A_{4.2}) / (A_{5.0} + A_{4.2} + A_{3.4-3.9})

其中 A_{5.0}和 A_{4.2}分别是 PPC 的¹H-NMR 谱图中碳酸酯单元—CH 和—CH₂ 峰的积分强度;A_{3.4-4.9}是 PPC 中环氧丙烷均聚单元的—CH 和—CH₂ 在¹H-NMR 谱图中混合讯号的积分强度.

¹H-NMR 谱图采用 Bruker AV-300 NMR 核磁共振谱仪测得,溶剂为氘代氯仿.气相色谱质谱联用仪使用的是 Agilent GC/MS 5975/6890.聚合物的红外光谱由 TENSOR 27 型傅立叶红外光谱仪测得,扫描范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹,扫描次数 16 次.样品采用以溴化钾盐板为基底的溶液涂膜法制备,溶剂为二氯甲烷.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对降解反应的影响

反应温度、反应时间、聚合物浓度、碱浓度对 PPC 碱催化降解均有重要影响.如表 1 所示,固定温度和碱浓度不变,延长反应时间会同时降低产物的 CU% 和低分子量 PPC 的收率.相同的反应时间和温度条件下,提高碱浓度也会降低产物的 CU% 和低分子量 PPC 的收率.在本文的实验条件下,碱催化水解反应的主要产物为高交替的 PPC,低分子量 PPC 的收率可通过调节碱浓度和反应时间来控制.

Table 1 CU% and Yield% of the degradation reaction products resulted under different concentration of base solution

Reaction time	Concentration of base solution							
	0.25 mol/L		0.5 mol/L		1.0 mol/L		2.0 mol/L	
	CU (%)	Yield (%)	CU (%)	Yield (%)	CU (%)	Yield (%)	CU (%)	Yield (%)
0	95.5	100	95.5	100	95.5	100	95.5	100
5	93.4	94.5	91.5	93.1	85.4	87.1	85.6	86.2
24	88.9	92.8	87.0	90.4	85.5	83.1	87.9	69.0
48	81.9	90.3	86.4	85.7	87.2	71.7	85.6	60.6

Yield % of low molecular weight PPC/g of high molecular weight PPC
Reaction conditions D. 2 g/mL, 50℃

图 1 是改变 PPC 溶液浓度所得反应产物的分子量随反应时间变化的曲线.从图中可以看出,当反应时间、反应温度、碱溶液浓度相同时,降低 PPC 溶液的浓度可以大幅度促进降解反应的进

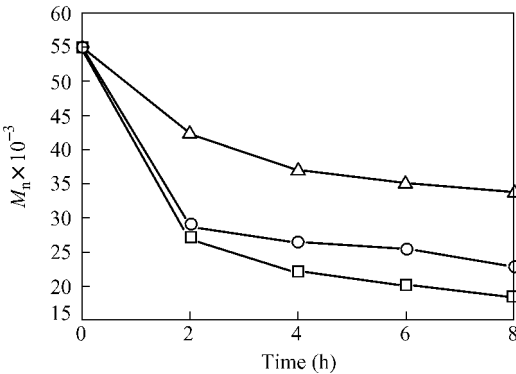


Fig. 1 The effects of the concentration of PPC solution on the degradation reaction

Reaction conditions D. 1 g/L (□), 0.2 g/L (○) and 0.5 g/L (△); Base solution (2.0 mol/L); 50℃

行.聚合物溶液的浓度为 0.1 g/L 时,在 50℃ 反应 8 h 后产物的平均分子量从 55000 降至 18500,而当聚合物溶液浓度为 0.5 g/L 时,反应 8 h 后产物的平均分子量仅下降为 33700

2.2 残余氧化锌对降解反应的影响

表 2 列出了 PPC 纯化前后的碱催化降解产物的数均分子量,可以看出在相同的反应条件下,未经纯化 PPC 的降解反应速度要比除去残余氧化锌后的纯化 PPC 快很多.这可能是由于残余氧化锌的存在使 PPC 发生了解拉链式降解反应^[11].

Table 2 Degradation reaction of the purified PPC and as-polymerized PPC

Time (h)	M _n	
	As-polymerized	Purified
0	55000	55000
24	9200	16800
48	8700	12200
72	5100	13800
96	4300	8300

Reaction conditions D. 2 g/mL; Base solution (2.0 mol/L); 50℃

2.3 降解反应机理的初步研究

图 2 为 PPC 碱催化降解后液体产物的 GC-MS 谱图.可以看出 PPC 碱催化水解的小分子产物主要为 1,2-丙二醇和碳酸 1,2-丙二酯.从产物结构入手,可以推断出 PPC 在碱催化水解反应过程中发生了如示意图 1 中的 a 反应和 d 反应.反应首先从分子链的末端开始,OH⁻ 攻击亲电性较强的位于链末端的亚甲基,断键生成 1,2-丙二醇(如示意图 1 中的 a 反应所示).从 PPC 的结构上分析,主链的每个重复单元都是由一个碳酸酯结

构和一个 1,2-亚丙基结构组成,其中 1,2-亚丙基结构近乎于无极性,可以看作是给电子体 碳酸酯结构中的碳原子与氧原子相比电负性要差,会表

现出相对较强的亲电性. 因而,a 反应的产物会进一步发生“解拉链”式的降解,生成碳酸 1,2-丙二酯(如示意图 1 中的 d 反应所示).

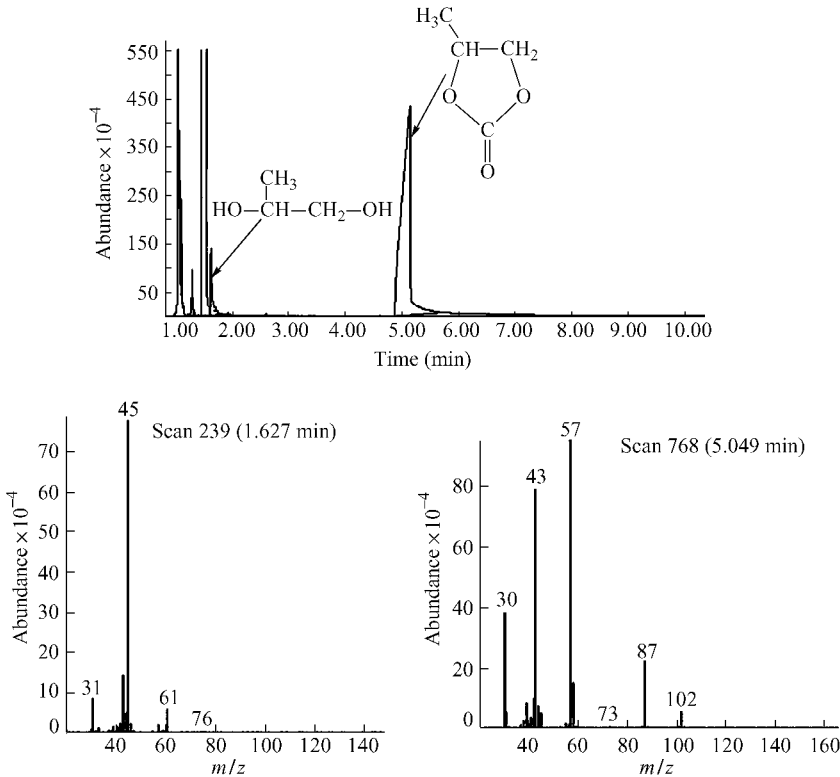
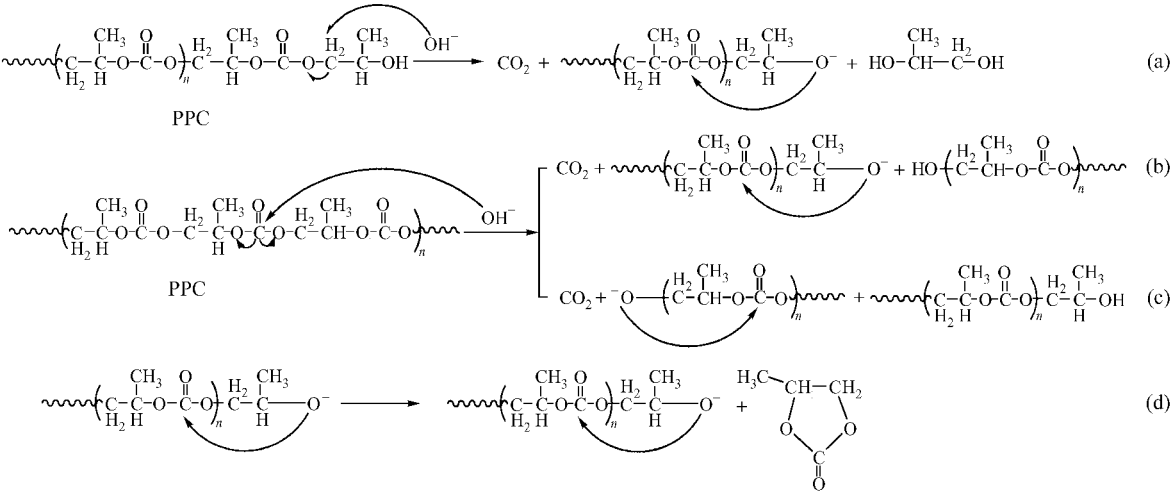


Fig. 2 GC-MS spectra of the reaction products
Reaction conditions :0.2 g/mL ;Base solution (2.0 mol/L) ;50℃ ;2 h



Scheme 1 Proposed mechanism for the base-catalyzed hydrolysis of PPC

若 PPC 的碱催化水解仅为示意图 1 中的(a)反应和(d)反应,那么将聚合物封端后,碱催化水解反应几乎不会发生. 我们用过量马来酸酐对 PPC 进行了封端,再进行碱催化水解(图 3 中 3400 cm⁻¹处羟基吸收峰的消失表明封端反应的

成功进行). 发现 PPC 的平均分子量虽然下降很小,但是仍有相对含量比较多的碳酸 1,2-丙二酯生成(图 4 为碱催化封端后 PPC 降解的液体产物的 GC 谱图). 因此,在碱催化 PPC 水解的过程中还应该有其它断链方式存在.

从前面的分析可以发现 PPC 主链的羰基碳原子具有较强的亲电性,因此在反应过程中它会受到 OH^- 的攻击. OH^- 进攻主链上羰基碳原子时,就会发生如示意图 1 中(b)和(c)所示的产生二氧化碳的无规断链反应. 并且,从 PPC 的分子结构上看,主链上的次甲基连有侧链甲基,亲电性要比它相邻的亚甲基差,所以与(c)反应相比,(b)反应是优势反应.(b)反应生成的产物进而发生(d)反应,这就使 PPC 进一步发生“解拉链”式降解,同时伴有碳酸 1,2-丙二酯的生成.

表 1 列出了降解反应产物中碳酸酯单元的含量和反应的收率. 产物的碳酸酯单元含量在较短的反应时间内迅速下降,随反应时间的延长,产物的碳酸酯单元含量基本维持不变. 反应的收率则随着反应时间的延长或碱浓度的提高而减小,当反应时间较短、碱浓度较低时,反应的收率可维持在 90% 以上. 此外,从图 1 中反应后产物的分子量随时间的变化来看,在较短的反应时间内(2 ~ 6 h)和较低的碱浓度条件下,反应产物的分子量迅速下降至原来的一半.

在碱催化 PPC 降解反应的初期,降解反应速度较快,PPC 分子量迅速下降,碳酸酯含量迅速减少,因此反应初期无规断链反应(示意图 1 中的 b 反应)比解拉链反应占优势. 随着降解反应进行,示意图 1 中(d)反应的反应物浓度增加,解

拉链式反应(a 和 d)逐渐成为优势反应. 从 GC-MS 测得的反应液体产物中各组分的相对含量也可以证明这点,如表 3 所示,随着反应时间的延长,反应产物中 1,2-丙二醇的含量逐渐增加.

Table 3 Relative content of main compounds in liquid products after reaction

Concentration of main compounds in liquid product	Concentration of base solution			
	0.25 mol/L		2.0 mol/L	
	Reaction time (h)		Reaction time (h)	
	2	12	2	12
Propylene glycol	1.750	7.002	1.502	6.072
Propylene carbonate	27.543	17.163	34.919	26.413

Reaction conditions D, 2 g/mL ; 50℃

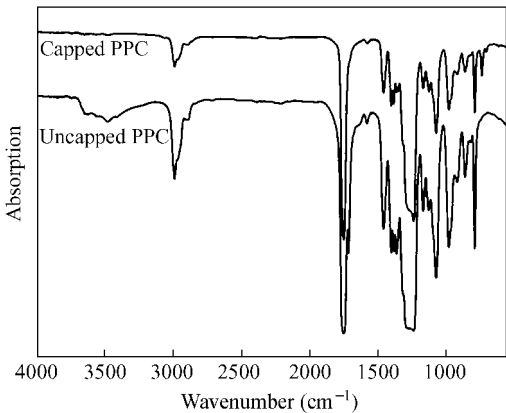


Fig. 3 IR spectra of uncapped and capped PPC

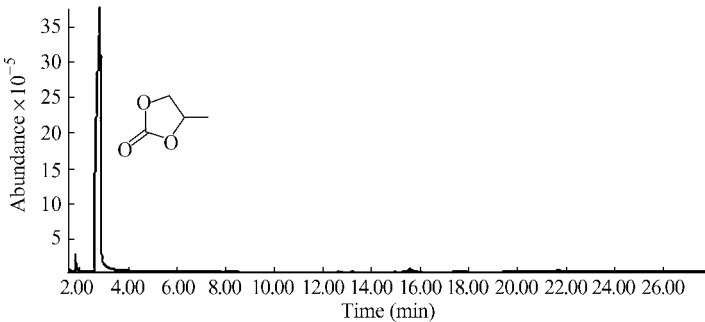


Fig. 4 GC spectrum of the base-catalyzed hydrolysis products of capped PPC
Reaction conditions D, 2 g/mL ; Base solution (2.0 mol/L) ; 50℃ ; 2 h

3 结论

采用碱催化水解的方法可以成功制得低分子量 PPC,其过程是无规断链反应和解拉链反应共同作用的结果. 当反应时间较短时,无规断链反应

在整个反应中起主导作用,从而使得聚合物平均分子量迅速下降. 随着反应时间的延长,以丙二醇和碳酸 1,2-丙二酯为主要产物的解拉链反应则逐渐起主导作用.

REFERENCES

1 Inoue S,Koinuma H,Tsuruta T. J Polym Sci,Makromol Chem,1969,130 210 ~ 220
2 Liu B Y,Zhao X J,Wang X H,Wang F S. Polymer,2003,44 1803 ~ 1808
3 Darensbourg D J. Chem Rev,2007,107 2388 ~ 2410
4 Huang Y H,Yang X H,Zhao S L,Lin G,Chen M C,Liao B,Wang C Q,Cong G M,Chen L B. J Appl Polym Sci,1996,61 1479 ~ 1486
5 Yang Shuying(杨淑英),Chen Liban(陈立班),Yu Aifang(余爱芳),He Shujie(何树杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1998,(3) 338 ~ 343
6 Inoue S,Tsuruta T. Appl Polym Symp,1975,26 257 ~ 267
7 Dixon D D,Ford M E,Mantell G J. J Polym Sci,Polym Lett Ed,1980,18 131 ~ 134
8 Kuran W,Listos T. Macromol Chem Phys,1994,195 1011 ~ 1015
9 Kobayashi M,Tang Y L,Tsuruta T,Inoue S. Makromol Chem,1973,169 69 ~ 81
10 Chen C H,Shen Z Q,Zhang Y F. Macromolecules,1991,24 5305 ~ 5308
11 Liu B H,Chen L B,Zhang M,Yu A F. Macromol Rapid Commun,2002,23 881 ~ 884

BASE CATALYZED HYDROLYSIS OF POLY(PROPLENE CARBONATE)

MA Qingwei, QIN Yusheng, ZHAO Xiaojiang, WANG Xianhong, WANG Fosong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Abstract The base catalyzed hydrolysis reaction of poly(propylene carbonate) (PPC), a highly alternative copolymer synthesized from carbon dioxide and propylene oxide, was investigated systematically in this report. The influences of reaction time, concentration of PPC solution, concentration of base (sodium hydroxide) solution, and residual zinc oxide on the degradation reaction were discussed. ¹H-NMR spectra were used to analyze the carbonate unit content in the degraded polymer, it was found that the carbonate unit in the final degraded polymer maintained above 80% for all the studied conditions. The number average molecular weight of the final polymer dropped very quickly in the first several hours, a 50% decrease was observed in the first 2 ~ 6 h, depending on the concentration of PPC. The higher concentration of PPC was, the slower the decrease in molecular weight, when the concentration of PPC was 0.1 g/L, the number average molecular weight of the final polymer was 18500 after 8 h at 50°C, whereas it was 33700 when the PPC concentration was 0.5 g/L. Degradation time and base concentration were the two important factors for the yield as well as carbonate unit content in the degraded polymer, when the base concentration was 0.25 mol/L, the polymer yield maintained above 90% with carbonate unit over 80% at 48 h, the polymer yield dropped to ca. 60% when the base concentration increased to 2.0 mol/L. Generally, prolonged degradation time caused yield loss in the final polymer, and the degradation reaction was enhanced with increasing base concentration. Compared with the purified PPC sample, the existence of zinc oxide in the as-polymerized PPC led to more severe degradation reaction. The GC-MS spectra were used to analyze the liquid compounds of the degraded products, where 1,2-isopropane-diol and propylene carbonate were detected, therefore, it was concluded that the random degradation reaction dominated in the base catalyzed degradation reaction at first stage, however, the un-zipping degradation reaction became dominant with the degradation reaction proceeding, a preliminary mechanism for base catalyzed PPC degradation was proposed. Since the base catalyzed degradation can stably produce low molecular weight PPC under controlled conditions, this reaction was therefore considered as a new method to prepare low molecular weight PPC, with number average molecular weight adjustable from 4000 to 10000.

Keywords Poly(propylene carbonate), Base catalyzed hydrolysis, Low molecular weight poly(propylene carbonate)