

双噁唑啉对聚碳酸 1,2-环己二酯的扩链研究*

高凤翔^{1,2} 周庆海¹ 秦玉升¹ 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松¹

(¹中国科学院生态环境材料高分子重点实验室 长春应用化学研究所 长春 130022)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 采用马来酸酐封端聚碳酸 1,2-环己二酯 (PCHC),使其末端羟基转变为端羧基 (MA-PCHC),并以 2,2'-双-(2-噁唑啉) (BOZ) 为扩链剂进行扩链反应. 研究发现,BOZ 与 MA-PCHC 中的羧基等摩尔情况下,扩链效果最佳. 扩链后的 PCHC 的数均分子量从扩链前的 5.6×10^4 增长到 12.4×10^4 . 扩链后的 PCHC 热稳定性得到了明显的提高,起始热分解温度 ($T_{d,5\%}$) 由 260℃ 提高到 317℃,玻璃化转变温度 (T_g) 由 114℃ 提高到 133℃,而且在凝胶含量没有明显变化的情况下熔体黏度提高了 30 倍. 封端扩链后的 PCHC 的拉伸强度从普通 PCHC 的 35.81 MPa 增加至 40.22 MPa,断裂伸长率从 4.59% 增加至 6.22%,而且封端扩链后的 PCHC 甚至出现了一定的应力屈服的现象.

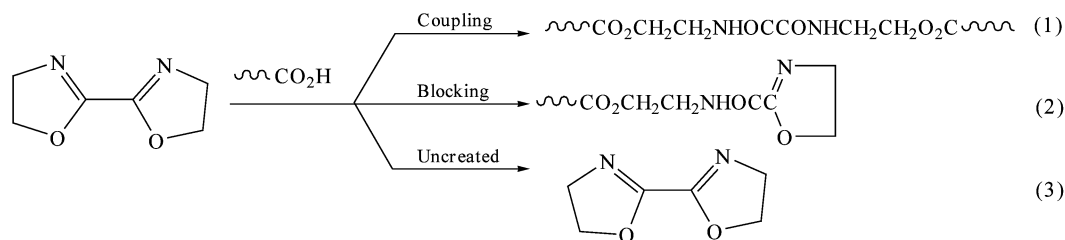
关键词 二氧化碳-氧化环己烯共聚物, 2,2'-双-(2-噁唑啉), 马来酸酐, 封端, 扩链

自从 1969 年 Inoue 等^[1]发现 CO₂ 可与环氧化合物共聚制备脂肪族聚碳酸酯以来,从二氧化碳合成高分子材料已经成为二氧化碳固定和利用领域的关注焦点^[2-5]. 尽管二氧化碳-环氧丙烷的交替共聚物 (PPC) 是该领域的研究重点,但由于 PPC 的玻璃化温度较低 (约 35℃),且为无定形结构,在一定温度 (40℃) 以上力学强度迅速下降,导致其尺寸稳定性很差,从而限制了其应用领域. 二氧化碳-氧化环己烯交替共聚物 (PCHC) 也是一类无定形高分子材料,但其玻璃化转变温度在 115℃ 左右,具有全生物降解性能^[6],且力学性能与苯乙烯相当,是极少数能在较高温度下使用的二氧化碳-环氧化物共聚物. 但是, PCHC 不仅脆性很大,而且热稳定性很差,即使封端的 PCHC 在熔融之前也容易出现严重的热分解,进而导致其

力学性能恶化. 主要原因在于 PCHC 在高温条件下很容易同时发生无规断链和从端基开始的解拉链式降解^[7,8]. 因此,提高 PCHC 的热稳定性是解决其高品质熔融加工的关键.

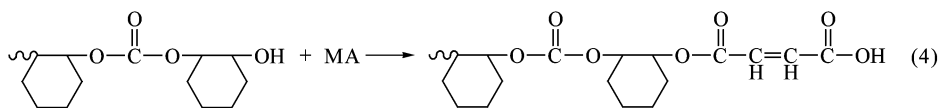
Inata 和 Matsumura 系统研究了多种噁唑啉及其衍生物偶联剂和聚酯的扩链反应,最终发现偶联剂具有相当明显的线型加成扩链作用^[9-14]. 2,2'-双-(2-噁唑啉) (BOZ) 与端羧基聚酯的反应活性最高,其反应机制如示意图 1 所示.

本文以解决 PCHC 的熔融加工问题为目标,首先采用马来酸酐封端 PCHC,使其末端羟基转变为端羧基 (示意图 2),再以 BOZ 为扩链剂,进行扩链反应,试图改善 PCHC 的熔融加工性能,进而研究 PCHC 扩链前后的力学性能.



Scheme 1 The possible reaction mechanism between 2,2'- bis(2-oxazoline) and polyester containing terminal carboxylic acid

* 2010-08-23 收稿,2010-12-06 修稿;国家自然科学基金 (基金号 20634040) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xhwang@caic.jl.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.10253



Scheme 2 End-capping reaction of maleic anhydride on PCHC

1 实验部分

1.1 原料

PCHC 由二氧化碳与氧化环己烯在稀土三元催化剂下共聚合制备,数均分子量为 56.3×10^3 ,分子量分布为 4.9. 用前经真空 80°C 干燥 24 h. BOZ 购于重庆方恒化工厂,直接使用. 马来酸酐、二氯甲烷、苯甲醇均为分析纯试剂,直接使用.

1.2 封端及扩链改性

1.2.1 PCHC 的马来酸酐封端

马来酸酐与 PCHC 以 1:100 的重量比加入到二氯甲烷中,配制成 20 wt% 的溶液,在 $41 \sim 43^\circ\text{C}$ 下回流 48 h 后,以乙醇为沉淀剂,得到马来酸酐封端的 PCHC. 所得 PCHC 再经乙醇反复洗涤除去残余的马来酸酐,直至洗涤乙醇溶液显中性,随后在 80°C 下真空干燥至恒重,产率为 79%. 马来酸酐封端 PCHC 标记为 MA-PCHC.

1.2.2 MA-PCHC 与 BOZ 的扩链反应

依所测端羧基计算 MA-PCHC 摩尔数,与 BOZ 分别按照 1:0.0、1:0.5、1:1.0、1:1.5、1:2.0 的摩尔比,在 180°C 、60 r/min 的条件下,在 Haake 密炼机中密炼 5 min. 当力矩达到平衡值时取出冷却. 扩链后的 PCHC 标记为 BOZ-MA-PCHC. 不同 BOZ 用量的 BOZ-MA-PCHC 分别标记为 0.0BOZ-MA-PCHC、0.5BOZ-MA-PCHC、1.0BOZ-MA-PCHC、1.5BOZ-MA-PCHC、2.0BOZ-MA-PCHC.

1.3 分析

1.3.1 傅立叶红外分析 (FTIR)

聚合物的 FTIR 谱在德国 BRUKER 公司 TENSOR-27 型傅立叶变换红外光谱仪上获得,将 0.5% 的氯仿溶液在 KBr 盐板上涂膜,采用透射法 (transmission method) 测定.

1.3.2 静态旋转流变

聚合物的流变性能在 Physica MCR 300 流变仪上获得. 使用直径为 25 mm 的标准平板,在角频率 $\omega = 1 \text{ rad/s}$ 和不同温度下测试.

1.3.3 凝胶渗透色谱 (GPC)

聚合物的分子量及其分子量分布在 Waters 1515 GPC 上测定,以二氯甲烷为流动相,聚苯乙

烯为标样.

1.3.4 热重分析 (TGA)

在 PerkinElmer TGA-7 型热分析仪记录样品的热失重曲线,在氮气保护下从室温升至 450°C ,升温速率为 10 K/min .

1.3.5 动态力学性能分析 (DMA)

采用 DMA 242 (NETZSCH) 测定聚合物的动态力学性能,其测试条件为单旋模式,频率 1 Hz ,测试范围为室温到 150°C ,升温速率 3 K/min .

1.3.6 羧值 (A_v) 的测定

端羧基浓度依照 Waltz-Taylor^[15] 方法进行测定,精确称取 2.000 g MA-PCHC 样品溶解于 100 mL 的苯甲醇中,以 0.1% 的百里香酚酞蓝为指示剂,用 0.01 mol/L 氢氧化钾-无水乙醇标准溶液滴定至蓝色并保持 30 s 不消失即为终点. 依相同条件下做一空白实验,滴定结果经空白校正后即为端羧基含量. 计算式如下:

$$A_v = 56.1 (V_1 - V_2) c_{\text{KOH}} / m$$

式中 A_v 为试样的羧基含量, mgKOH/g ; 56.1 为氢氧化钾的分子量, g/mol ; V_1 为试样消耗的氢氧化钾标准溶液的体积, mL ; V_2 为空白消耗的氢氧化钾标准溶液的体积, mL ; c_{KOH} 为氢氧化钾标准溶液的浓度, mol/L ; m 为试样的质量, g .

1.3.7 凝胶含量的测定

BOZ-MA-PCHC 样品置于 400 目镍网中以二氯甲烷为溶剂对其进行萃取,用称重法确定凝胶含量.

2 结果与讨论

2.1 PCHC 的封端及扩链

马来酸酐封端前后的 PCHC 的红外光谱示如图 1 所示,其红外光谱的差异主要表现在 MA-PCHC 在 1672 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰,该峰被归属为双键伸缩振动吸收的特征峰^[16]. 这一结果表明,马来酸酐与 PCHC 的反应主要发生在 PCHC 的末端羟基,而马来酸酐的双键不参与反应,反应物的结构式见示意图 2.

表 1 列出了 PCHC、MA-PCHC 和不同 BOZ-MA-PCHC 的分子量及分子量分布. 由表 1 可以看

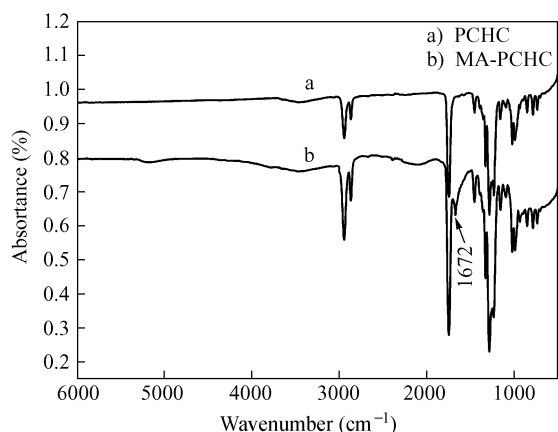


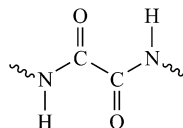
Fig. 1 FTIR spectra of (a) PCHC and (b) MA-PCHC

Table 1 The molecular weight, polydispersity and carboxyl group concentration of various PCHC

Sample	M_n $\times 10^{-3}$	M_w $\times 10^{-3}$	PDI	Carboxyl group concentration (mgKOH/g)
PCHC	56.3	276	4.9	0.595
MA-PCHC	52.6	218	4.1	1.837
0.0BOZ-MA-PCHC	48.3	167	3.4	1.833
0.5BOZ-MA-PCHC	57.9	147	2.5	0.844
1.0BOZ-MA-PCHC	124	985	7.9	0.230
1.5BOZ-MA-PCHC	90.9	238	2.6	0.337
2.0BOZ-MA-PCHC	58.6	152	2.6	0.281

出,马来酸酐封端前后 PCHC 分子量的变化不大, PCHC 与马来酸酐反应后,其羧基含量从 0.595 mgKOH/g 上升至 1.8 mgKOH/g,此时羧基含量为 0.0321 mmol/g,而 PCHC 按数均分子量 56.3 kg/mol 计算末端基团含量为 0.0355 mmol/g,表明 PCHC 的端羟基被马来酸酐封端而产生羧基,并且 PCHC 上的端羟基与马来酸酐反应完全,其封端过程基本按示意图 2 进行.在 180℃ 下密炼后,若无扩链剂, PCHC 的数均和重均分子量均有所下降(0.0BOZ-MA-PCHC),表明封端后的 PCHC 在 180℃ 的温度条件下仍发生无规断链反应.随着 BOZ 量的增加,BOZ-MA-PCHC 的数均和重均分子量呈现先增加而后逐渐下降的趋势,当 MA-PCHC/BOZ 的摩尔比为 1:1.0 时呈现最大值.0.5BOZ-MA-PCHC 的扩链效果不够明显,可能与密炼过程中 BOZ 以粉末形式存在导致固液反应不够充分、存在局部催化降解反应等因素有关.扩链反应后,1.0BOZ-MA-PCHC 的数均分子量由 MA-PCHC 的 5.3×10^4 增至 12.4×10^4 ,重均分子量由 21.8×10^4 增至 98.5×10^4 ,扩链效果相当明显.分子量分布的变宽(PDI = 7.9)可能是部分

BOZ 与 MA-PCHC 发生了示意图 2 反应及在扩链过程中 MA-PCHC 伴有某种程度的催化断链反应所致.1.5BOZ-MA-PCHC 和 2.0BOZ-MA-PCHC 密炼后虽然其分子量有不同程度的增加,但与 1.0BOZ-MA-PCHC 相比较却存在明显下降趋势.其原因在于 BOZ 为碱性物质,过量的 BOZ 在密炼的过程中会催化 PCHC 的热降解而使分子量下降,而表 1 所列出的分子量是扩链和降解两种反应的综合结果^[17].按照文献结果,该热降解反应



主要发生在扩链产物 $\text{H}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{H}$ 的碳碳键上^[18].

封端 PCHC (MA-PCHC) 经扩链反应后羧基的变化趋势也表明在扩链过程中同时存在扩链和降解两种反应.当 BOZ 用量为 0.5 时,由于 BOZ 用量不足或不能充分反应,仅能使部分 MA-PCHC 发生扩链,此时只有极少数的 BOZ 起到热降解作用,扩链和降解反应处于平衡状态,因此尽管羧基含量从 1.833 KOH/g 下降至 0.844 KOH/g,但聚合物分子量也没有明显增加.随着 BOZ 用量的增加,MA-PCHC 羧基含量明显下降.在 BOZ 用量为 1.0 时,扩链为主导反应,BOZ 的催化降解反应为次级反应,尽管催化断链反应使分子量分布加宽,但其催化降解反应不足以使扩链后的 BOZ-MA-PCHC 的分子量出现明显下降.BOZ 用量进一步增加,BOZ 的催化降解作用逐渐显著,此时即使 BOZ-MA-PCHC 的羧基含量仍保持在较低水平,但它们的分子量却呈现下降趋势.

2.2 热稳定性

图 2 为几类不同 PCHC 的热失重曲线,其相关的热性能数据总结列于表 2. PCHC、MA-PCHC、1.0BOZ-MA-PCHC 的起始热分解温度 ($T_{d-5\%}$) 分别为 260.4℃、298.3℃、317.0℃,呈现依次升高的趋势.封端后的 MA-PCHC 比纯 PCHC 的起始热分解温度提高了 37.9℃,封端扩链后的 PCHC (1.0BOZ-MA-PCHC) 比纯 PCHC 的起始热分解温度提高了 56.6℃.表明 PCHC 马来酸酐封端后,明显抑制了 PCHC 的端羟基回咬而导致的解拉链反应,有利于改善 PCHC 的热稳定性.封端扩链后 PCHC 的起始热分解温度得到进一步提高,这一现象可能与扩链反应后的 1.0BOZ-MA-PCHC 中存在分子间的氢键作用力相关^[19],即在抑致末端

羟基回咬解拉链反应的基础之上又增加了分子间的氢键作用,从而大幅度改善了聚合物的热稳定性

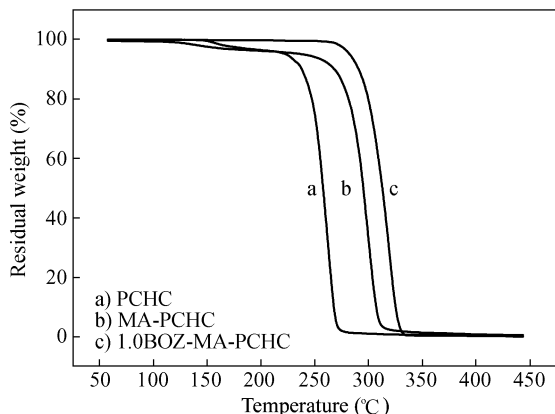


Fig. 2 The TGA curves of (a) PCHC, (b) MA-PCHC and (c) BOZ-MA-PCHC

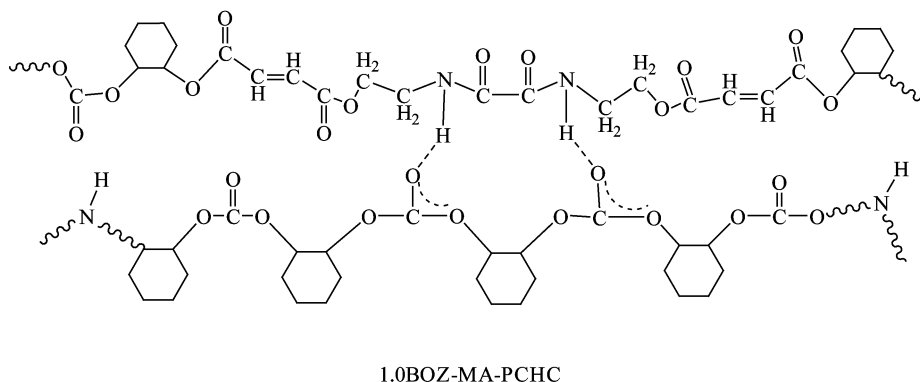


Fig. 3 Schematic illustration of hydrogen-bonding interaction for BOZ-MA-PCHC

图 4 为 PCHC、MA-PCHC 和 1.0BOZ-MA-PCHC 的损耗角正切随温度变化曲线 (DMA 曲线). 结合表 2 的数据可以看出,三者玻璃化转变温度 (T_g) 依次升高,相对 PCHC 而言,1.0BOZ-MA-PCHC 的 T_g 提高了 19°C , T_g 的升高可能是封端扩链后的 PCHC 分子量的增大^[20],且在分子间产生氢键作用,从而限制了链段运动的结果,从而进一步证实了本文对扩链反应后聚合物 (1.0BOZ-MA-PCHC) 分子间存在氢键作用的推测.

聚合物的熔体黏度随时间的变化如图 5 所示,1.0BOZ-MA-PCHC 的起始黏度相对 PCHC 而言提高了 30 倍. 在 220°C 和 240°C 的条件下,虽然 1.0BOZ-MA-PCHC 和 PCHC 的黏度都随时间延长而降低,但在 $0 \sim 15 \text{ min}$ 的时间范围内,PCHC 的黏度的下降要比 1.0BOZ-MA-PCHC 快. 在 240°C 的条件下 30 min 后,PCHC 首先发生降解产

性. 为研究扩链过程是否发生交联反应,表 2 示列出了不同 PCHC 的凝胶含量的测定结果,由表 2 可以看出,经过封端和扩链的各样品凝胶测试中不溶物的含量几乎没有明显变化,表明没有交联反应发生.

综上所述,1.0BOZ-MA-PCHC 分子间的氢键作用可总结为图 3.

Table 2 Thermal properties and insoluble matter content of PCHC, MA-PCHC and BOZ-MA-PCHC

Sample	$T_{d-5\%}$ ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	Insoluble matter content (%)
PCHC	260.4	114	0.60
MA-PCHC	298.3	120	0.60
1.0BOZ-MA-PCHC	317.0	133	0.61

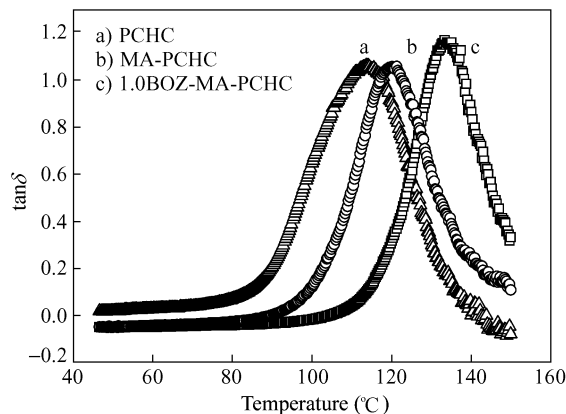


Fig. 4 DMA curves of (a) PCHC, (b) MA-PCHC and (c) BOZ-MA-PCHC

生大量的小分子,而后发生某种程度的分子链间的交联反应^[21],具体表现为 30 min 后 PCHC 黏度相应回升. 而在相同过程中,1.0BOZ-MA-PCHC 没有发现热交联反应发生,其黏度没有增加. 这一

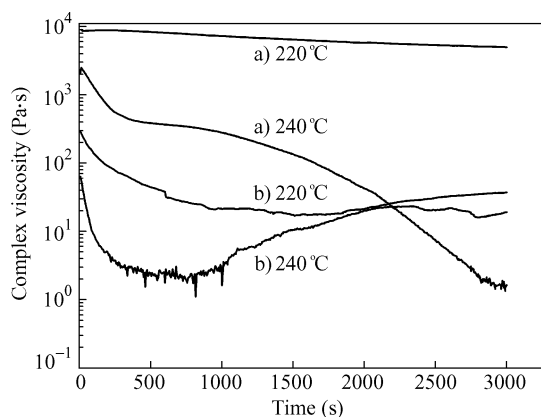


Fig. 5 Variation of viscosity with time for (a) 1.0BOZ-MA-PCHC and (b) PCHC

现象也充分说明封端扩链的 PCHC 热性能更趋向于可控,对今后 PCHC 的加工有重要启发.

2.3 力学性能

PCHC 和 1.0BOZ-MA-PCHC 的应力-应变曲线如图 6 所示. 1.0BOZ-MA-PCHC 的拉伸强度从 PCHC 的 35.81 MPa 增加至 40.22 MPa,断裂伸长率从 4.59% 增加至 6.22%,而且 1.0BOZ-MA-PCHC 的拉伸曲线出现了明显的屈服现象,说明 1.0BOZ-MA-PCHC 已从 PCHC 的脆性断裂转变

为部分韧性断裂,这主要归结于扩链后的 PCHC 分子量成倍增加和 1.0BOZ-MA-PCHC 分子间存在氢键作用力的原因.

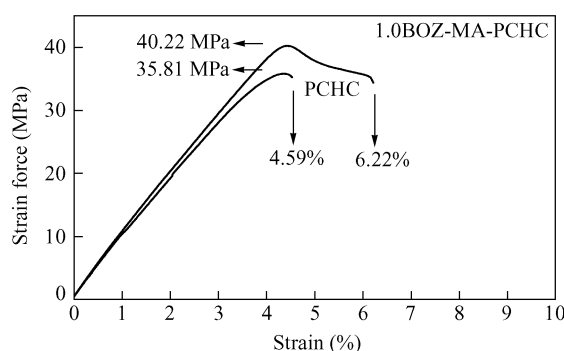


Fig. 6 Tensile properties of the PCHC and 1.0BOZ-MA-PCHC

3 结论

在 180°C 条件下,用 BOZ 扩链马来酸酐封端的 PCHC,扩链和催化降解反应并存,当 MA-PCHC/BOZ 摩尔比为 1:1 时,所得 1.0BOZ-MA-PCHC 与 PCHC 相比较,其分子量获得了成倍数的增加,热性能和机械性能得到了较大的改善.

REFERENCES

- Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Lett Ed*, 1969, 7: 287 ~ 292
- Sarbu T, Styrance T, Becjman E J. *Nature*, 2000, 405: 165 ~ 168
- Cheng M, Moore D R, Reczek J J, Chamberlain B M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Sci*, 2001, 123: 8737 ~ 8749
- Chen X, Shen Z, Zhang Y. *Macromolecules*, 1991, 24: 5305 ~ 5308
- Geoffrey W C, David R M. *Angew Chem Int Ed*. 2004, 43: 6618 ~ 6639
- Zhou M, Takayanagi M, Yoshida Y, Ishii S, Noguchi H. *Polym Bull*, 1999, 42: 419 ~ 424
- Inoue S, Tsuruta T. *Appl Polym Symp*, 1975, 26: 257 ~ 267
- Dixon D D, Ford M E, Mantell G J. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1980, 18: 131 ~ 134
- Inata H, Matsumura S. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 3325 ~ 3337
- Inata H, Matsumura S. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 5193 ~ 5202
- Inata H, Matsumura S. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 4581 ~ 4594
- Inata H, Matsumura S. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34: 3069 ~ 3079
- Inata H, Matsumura S. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34: 2609 ~ 2617
- Inata H, Matsumura S. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34: 2769 ~ 2779
- Walta J E, Taylor G B. *Anal Chem*, 1947, 19: 448 ~ 450
- Sclavons M, Franquiner P, Carlier V, Verfaillie G, Fallais I, Legras R, Laurent M, Thyron F C. *Polymer*, 2000, 41: 1989 ~ 1999
- Ma Qingwei (马庆伟), Qin Yusheng (秦玉升), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Xianhong (王献红), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (2): 217 ~ 221
- Qian Zhenyu (钱震宇); Guo Baohua (郭宝华); Shi Jianzhong (史建中); Xu Jun (徐军). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (4): 506 ~ 510
- Lin Y, Zhang K Y, Dong Z M, Dong L S, Li Y S. *Macromolecules*, 2007, 40(17): 6257 ~ 6267
- Li Guofa (李国法), Qin Yusheng (秦玉升), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (1): 107 ~ 113

21 Sun Guangping(孙广平), Jia Shusheng(贾树盛), Gao Guitian(高贵天), Li Min(李敏). Chemistry and Adhesion(化学和粘合), 2004, (5):247 ~ 250

CHAIN EXTENSION OF MALEIC ANHYDRIDE END-CAPPED POLY(1,2-CYCLOHEXYLENE CARBONATE) BY BISOXAZOLINES

GAO Fengxiang^{1,2}, ZHOU Qinghai¹, QIN Yusheng¹,
WANG Xianhong¹, ZHAO Xiaojiang¹, WANG Fosong¹

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

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

Abstract Poly(1,2-cyclohexylene carbonate) (PCHC) was prepared by copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide with $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{-ZnEt}_2$ -glycerin rare earth metal coordination ternary catalyst. The result polymer showed number average molecular weight (M_n) of 56.3×10^3 with polydispersity index of 4.9. Though PCHC showed high glass transition temperature (T_g), PCHC was easy to degrade during melt processing, accompanied by severe deterioration of its mechanical performance, which constituted one of the main obstacles for commercialization of PCHC. In order to improve the thermal stability and mechanical properties of PCHC, the thermal decomposition reaction was compensated by the chemical chain extension reaction. At first, maleic anhydride was used as end-capper of PCHC to prevent its chain unzipping reaction, the MA and PCHC in weight ratio of 1:100 were added into dichloromethane to make a 20 wt% solution, and refluxed at 41 ~ 43°C for 48 h, then the polymer was precipitated by ethanol to obtain maleic anhydride end-capped PCHC (MA-PCHC). MA-PCHC was then subjected to chain extension reaction at 180°C and 60 r/min in the a Haake mixer for 5 min using 2,2'-bis(2-oxazoline) (BOZ) as chain extender. The optimal chain extension condition was found when equimolar BOZ and carboxyl group in MA-PCHC were used, the M_n of MA-PCHC increased from 5.6×10^4 to 12.4×10^4 . The thermal stability of PCHC after chain extension was greatly improved, compared with the as-polymerized PCHC, the thermal decomposition temperature at 5 wt% loss ($T_{d-5\%}$) for chain extended PCHC increased from 260°C to 317°C, the T_g increased from 114°C to 133°C, and most importantly, the melt viscosity increased by 30 times. It should be noted that no significant change in gelatin content was observed during chain extension reaction. Moreover, the chain extended PCHC showed tensile strength increase from 35.8 MPa (as polymerized PCHC) to 40.2 MPa, and the elongation at break increased from 4.59% to 6.22%, yielding phenomenon was observed in the stress-strain curve. Therefore, the chain extension strategy was effective to improve the mechanical performance of PCHC.

Keywords Poly(1,2-cyclohexylene carbonate), 2,2'-Bis(2-oxazoline), Maleic anhydride, End-capping, Chain extension