

## 二氧化碳-氧化环己烯共聚物的合成和热性能研究\*

李国法<sup>1,2</sup> 秦玉升<sup>1</sup> 王献红<sup>1\*\*</sup> 赵晓江<sup>1</sup> 王佛松<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院长春应用化学研究所高分子材料工程实验室 长春 130022)

(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039)(<sup>3</sup> 中国科学院 北京 100864)

**摘 要** 采用三元催化剂( $Y(Cl_3COO)_3-ZnEt_2-glycerin$ )催化二氧化碳与氧化环己烯共聚反应,制备了高分子量二氧化碳与氧化环己烯共聚物(PCHC).8 h 内催化剂平均活性达到 11.8 kg polymer/mol Zn,PCHC 主链上碳酸酯单元含量大于 95%,数均分子量达到  $7.0 \times 10^4$ .研究了 PCHC 的玻璃化转变温度和分子量的关系,当 PCHC 的数均分子量( $M_n$ )低于  $8.5 \times 10^4$  时,玻璃化转变温度( $T_g$ )随  $M_n$  增加而升高; $M_n$  高于  $8.5 \times 10^4$  时, $T_g$  对  $M_n$  的依赖性不大.当 PCHC 的分子量充分高时,其玻璃化转变温度可以达到 120℃,PCHC 的自由体积特征常数  $K = 1.91 \times 10^5$ .研究了聚合物分子量对其热稳定性的影响,结果表明提高分子量有利于提高 PCHC 的热分解温度.通过实施聚合反应和后处理,三元催化剂转化为相应的金属氧化物(主要为氧化锌)残留在聚合物中,采用 Kissinger 方法得到纯 PCHC(除去金属氧化物)的热分解表观活化能约为 199.9 kJ/mol,含金属氧化物(Zn 含量  $4400 \times 10^{-6}$ )PCHC 的热分解表观活化能下降为 143.9 kJ/mol.因此氧化锌能够促进 PCHC 的热降解,减少 PCHC 中氧化锌的含量有利于改善 PCHC 的耐热性能.

**关键词** 二氧化碳,二氧化碳-氧化环己烯共聚物,热降解,热稳定性

自从 1969 年 Inoue 发现二氧化碳与环氧化合物共聚制备聚碳酸酯以来<sup>[1]</sup>,利用二氧化碳合成高分子材料一直受到学术界和工业界的广泛关注<sup>[2-8]</sup>.目前,二氧化碳与环氧丙烷共聚合成的二氧化碳共聚物(PPC)已经实现了工业化,但是 PPC 的玻璃化转变温度较低,且为无定形结构,导致其尺寸稳定性较差,在一定温度以上(40℃)强度迅速降低,而在较低温度(15℃)下脆性加剧,一定程度上限制了 PPC 的规模化应用<sup>[9]</sup>.二氧化碳与氧化环己烯共聚物(PCHC)的主链上有刚性的六元环结构,具有较高的玻璃化转变温度(110~120℃)<sup>[10]</sup>,是一类耐高温的生物降解材料,有助于解决二氧化碳与环氧丙烷共聚物(PPC)耐温性能差的问题,因此 PCHC 有望成为继 PPC 之后最重要的二氧化碳共聚物.

尽管二氧化碳和氧化环己烯的共聚反应已经引起了广泛关注,并有多类有价值的催化体系被提出<sup>[11-13]</sup>,但是合成高分子量 PCHC 的高活性催化剂一直是个难点,而且对 PCHC 的热性能研究更是少有报道.本文采用三元催化剂( $Y(Cl_3COO)_3-ZnEt_2-glycerine$ )催化二氧化碳与氧化

环己烯共聚反应,试图合成高分子量的 PCHC,并采用 DSC 和 TGA 研究 PCHC 的热学性能.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

氧化环己烯(CHO,岳阳化工厂,分析纯)经氢化钙回流 48 h 后蒸出,经微量水分测试仪器检测含水量在  $20 \times 10^{-6}$  以下,储存在安培瓶中备用.二氧化碳(纯度 99.99%)直接使用,三元催化剂按照文献[14,15]方法制备.1,3-二氧五环经氢化钙回流 48 h 后蒸出备用.

#### 1.2 共聚反应

共聚反应通常按如下方式进行,将所制备的三元催化剂及一定量的 CHO 和溶剂加入预先经过除氧、除水处理的高压反应釜.然后通入二氧化碳在一定的压力、一定的温度下反应 8 h(搅拌速率为 500 r/min).反应结束后,排空二氧化碳,随后向反应釜内加入水-甲醇(5%)混合溶液终止聚合反应过程.

#### 1.3 结构和性能分析

共聚物的分子量及分子量分布以二氯甲烷为

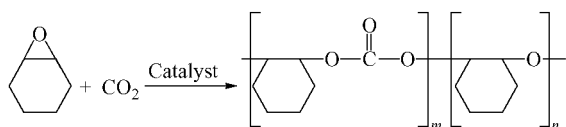
\* 2009-07-09 收稿,2009-09-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 20634040)资助项目; \*\* 通讯联系人,E-mail: xhwang@ciac.jl.cn

流动相,用 Waters 1515 GPC 测定.在 TENSOR 型傅立叶红外光谱仪上测定聚合物的红外光谱图,采用溶液涂膜法. $^{13}\text{C-NMR}$  和  $^1\text{H-NMR}$  谱图在 Bruker AV-300 型核磁共振仪上测定(内标为 TMS),以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂.差示扫描量热实验在 Perkin-ElmerDSC-7 型差示扫描量热仪上进行,用  $\text{N}_2$  保护,升温速度为  $10\text{ K/min}$ ,测定其玻璃化转变温度.PCHC 的热分解行为在 Perkin-Elmer TGA-7 型热重分析仪上测定,样品在  $\text{N}_2$  气氛环境下以  $10\text{ K/min}$  的速度从室温加热到  $500^\circ\text{C}$ .

Table 1 Influence of reaction conditions on copolymerization of CHO and  $\text{CO}_2^a$

Run	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Time (h)	$P_{\text{CO}_2}$ (MPa)	Yield <sup>b</sup>	$M_n \times 10^{-4}^c$	$M_w/M_n^c$	CU% <sup>d</sup>
1	40	8	4.0	0.24	4.1	4.44	95.1
2	60	8	4.0	0.76	5.5	4.47	94.0
3	80	8	4.0	1.18	7.0	6.20	99.8
4	80	3	4.0	0.63	3.0	3.6	96.2
5	80	6	4.0	1.15	5.8	3.3	97.4
6	80	14	4.0	1.14	5.7	4.6	95.6
7	80	8	0.5	0.80	3.7	8.18	95.0
8	80	8	1.5	1.05	4.6	6.05	95.4
9	80	8	2.5	1.17	6.2	4.62	95.5

<sup>a</sup> Reaction conditions; solvent (1,3-dioxane, 100 mL) + CHO (100 mL); Catalyst =  $\text{Y}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$  (0.285 g) + 1,3-dioxane (20 mL) + glycerine (0.36 mL) + diethyl zinc (1.01 mL); <sup>b</sup>  $10^4$  g polymer/mole zinc atom; <sup>c</sup> Determined by GPC; <sup>d</sup> CU% ; carbonate unites, determined by  $^1\text{H-NMR}$



Scheme 1 Copolymerization of  $\text{CO}_2$  and CHO

从表 1 还可以看出,在优化条件下( $80^\circ\text{C}$ 、 $8\text{ h}$ 、 $4.0\text{ MPa}$ )催化剂活性达到  $11.8\text{ kg polymer/mole zinc}$ ,聚合物主链几乎为二氧化碳和氧化环己烯的全交替结构,数均分子量达到  $7.0 \times 10^4$ .当聚合反应温度从  $40^\circ\text{C}$  提高到  $80^\circ\text{C}$  (表 1, run 1~3),聚合物的收率和分子量均可以获得提高,在提高聚合反应的压力(表 1, run 3, 7~9)时,也能有效提高 PCHC 的收率和数均分子量.值得指出的是,即使聚合反应的压力仅为  $0.5\text{ MPa}$ ,聚合物主链上碳酸酯单元的含量也能超过 95%,而对二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应而言,聚合反应的压力必须超过  $2\text{ MPa}$  才能使聚合物主链上碳酸酯单元的含量超过 95%<sup>[4]</sup>.当聚合反应时间为  $3\text{ h}$  时,聚合物的数均分子量仅为  $3 \times 10^4$ ,延长反应时间聚合物的分子量迅速增高,当聚合反应时间

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化碳与氧化环己烯的共聚反应

表 1 列出了二氧化碳与 CHO 共聚反应的典型结果,可以看出二氧化碳与 CHO 在三元催化剂的作用下发生了如示意式 1 所示的共聚反应,制备了高分子量( $M_n = 3.0 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ )、高碳酸酯单元含量(大于 95%)的聚(碳酸 1,2-环己二酯)(PCHC)(示意式 1).

为  $8\text{ h}$  时,聚合物的数均分子量增高到  $7 \times 10^4$ .但是进一步延长反应时间至  $14\text{ h}$ ,聚合物的分子量反而降至  $5.7 \times 10^4$ .在以有机锌作催化剂时,在  $\text{CO}_2/\text{PO}$  共聚反应体系中催化剂也能够催化 PPC 的降解和解聚<sup>[16]</sup>.本文采用的三元催化剂的活性中心本质上也是有机锌类催化剂,所以在  $\text{CO}_2/\text{CHO}$  共聚过程中,由于 PCHC 的降解或解聚,长时间的反应后导致聚合物分子量的降低.

### 2.2 共聚物的结构表征

图 1 是共聚物精制前后的红外吸收光谱图,从图 1(a)可以看出,共聚所得粗产物的红外谱图上,在  $1802\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收峰是在共聚过程中副产物环状碳酸酯的特征吸收峰,说明在共聚过程中有少量的环状碳酸酯生成.聚合物经过纯化后的红外吸收图谱(图 1b)中各个特征峰的归属如下: $1460, 1380, 2990\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ );  $790, 1460, 2890\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ );  $2890\text{ cm}^{-1}(\text{w}), 1340\text{ cm}^{-1}(\text{w})$  ( $\text{CH}$ );  $1748\text{ cm}^{-1}(\text{s}, \text{C}=\text{O})$ ;  $1250\text{ cm}^{-1}(\text{DS}, \text{C}=\text{O})$ ,这两个特征吸收峰证明了所得聚合物主链上碳酸酯单元的存在.

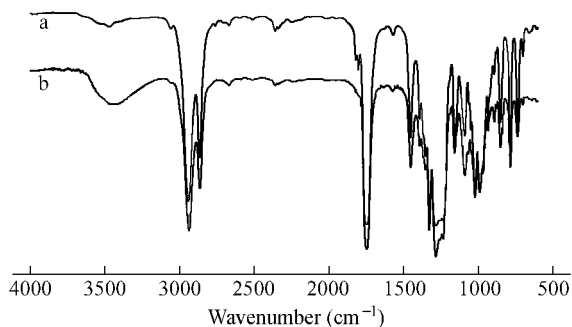


Fig. 1 Wavenumber IR spectra of PCHC before (a) and after (b) purification

纯化后 PCHC 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 2 所示,  $\delta = 4.67$  为碳酸酯单元  $-\text{CH}-$  的化学位移, 是

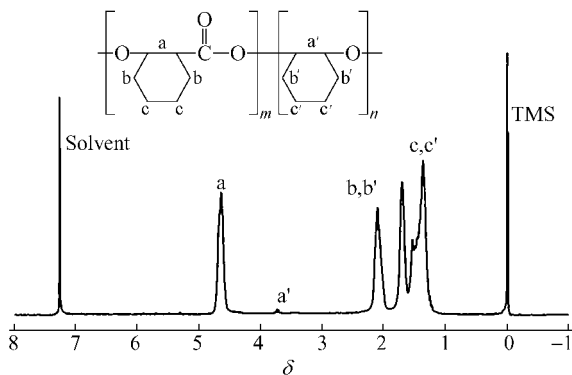


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of purified PCHC

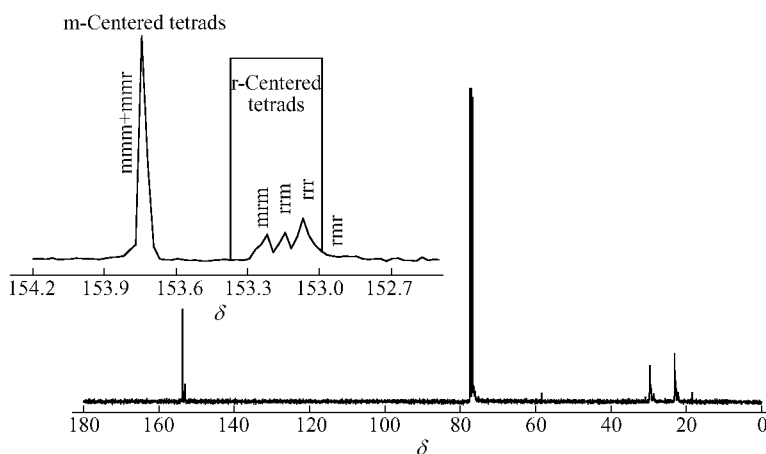


Fig. 3  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of purified PCHC

### 2.3 共聚物的分子量与玻璃化转变温度的关系

图 4 是 PCHC 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和分子量之间的关系. 当 PCHC 的分子量从  $2.7 \times 10^4$  增大到  $8.5 \times 10^4$  时, PCHC 的玻璃化转变温度随着分子量的增大而增加,  $T_g$  从  $113.6^\circ\text{C}$  增加到  $118.7^\circ\text{C}$ , 提高了  $5^\circ\text{C}$ . 当 PCHC 的数均分子量增大到  $8.5 \times 10^4$  以后, PCHC 的  $T_g$  受分子量的影响

PCHC 的特征峰,  $\delta = 3.74$  为 CHO 连续插入醚段单元  $-\text{CH}-$  的化学位移,  $-\text{CH}_2-$  的特征峰在  $\delta = 1.2 \sim 2.1$  处. 根据碳酸酯单元和醚段单元的特征吸收峰的积分面积比可以算出聚合物主链上碳酸酯单元的含量. 从谱图可知, 在化学位移为  $3.74$  的聚醚的特征峰非常弱, 说明所得聚合物醚段的含量非常低, 几乎为交替结构, 也即共聚物结构式中  $m \gg n$ .

共聚物的  $^{13}\text{C-NMR}$  (溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ) 谱如图 3 所示, 其化学位移归属为:  $\delta = 77.0$  是主链上环己亚基与碳酸酯基直接相连的碳的化学位移,  $\delta = 29.6$  和  $22.9$ , 分别是环己亚基的邻位和间位上的碳的化学位移.  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图同时给出了一  $\text{OCOO}-$  ( $\delta = 153.3$ ) 的裂分峰, 4 个主要的裂分峰对应于 4 种不同的序列结构. 这 4 种序列结构可分为 2 类, 即全同立构和间同立构.  $\delta = 153.7$  归属于共聚物中  $m$  为中心的 4 单元组,  $\delta = 153.3 \sim 153.1$  归属于共聚物中  $r$  中心的 4 单元组<sup>[17,18]</sup>. 上述立构结构的原因在于 CHO 的  $-\text{C}-\text{O}-$  键断裂过程是  $\text{S}_{\text{N}}2$  亲核开环过程, 碳原子的立体构型发生翻转, 得到反式构象的产物, 这种翻转引起的失对称作用使内消旋单体呈现出不对称性, 因此 (R,R) 或 (S,S) 单元在分子链上的有序排列形成全同或间同立构聚合物.

不大, 数均分子量增加到  $14.5 \times 10^4$  时,  $T_g$  增加到  $119.2^\circ\text{C}$ , 即使分子量提高了将近一倍, 但是  $T_g$  仅提高了  $0.5^\circ\text{C}$ . 我们可以用自由体积理论解释 PCHC 的  $T_g$  随分子量的变化趋势, 由于高分子的链端链段的活动能力要比一般的链段高, 而聚合物分子量越小, 链端链段的比例越大, 所以  $T_g$  也相对较低. 增大聚合物分子量将降低链端链段的

比例,通常会提高  $T_g$ ,但是,随着分子量增大到一定程度(如数均分子量达到  $8.5 \times 10^4$  以上),链端链段的比例变化对  $T_g$  的影响几乎可以忽略.

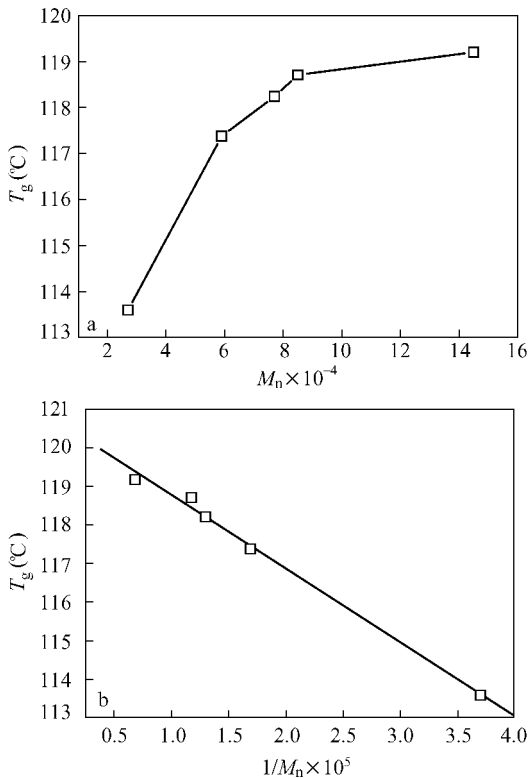


Fig. 4 The relationship between  $T_g$  and  $M_n$  of PCHC

a)  $T_g$ - $M_n$ ; b)  $T_g$ - $1/M_n \times 10^5$

将  $T_g$  与数均分子量的倒数作图,如图 4(b) 所示,可以看到玻璃化转变温度与数均分子量的倒数成直线关系,通过数据处理,我们获得了方程(1).

$$T_g = 120.7 - \frac{1.91 \times 10^5}{M_n} \quad (1)$$

根据自由体积理论,聚合物的玻璃化转变温度与数均分子量的倒数成直线关系(方程(2)):

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M_n} \quad (2)$$

其中,  $K$  为每一个高聚物的自由体积特征常数,可以从直线的斜率求得.

对照方程(1)和方程(2),我们得出如下结论,当 PCHC 的分子量充分高时,其玻璃化转变温度可以达到  $120^\circ\text{C}$ , PCHC 的自由体积特征常数  $K = 1.91 \times 10^5$ .

#### 2.4 共聚物的热稳定性

图 5 是不同分子量 PCHC 的 TG 曲线. 由图可知, PCHC 有较高的热分解温度, 起始分解温度

高于  $220^\circ\text{C}$ , PCHC 比 PPC 的起始热分解温度高  $40^\circ\text{C}$  以上. 表明可以在一个较宽的温度范围(玻璃化转变温度以上  $100^\circ\text{C}$ )内,对 PCHC 进行常规的热加工而不必考虑其热分解. 从图 5 还可以看出, PCHC 的热稳定性随着分子量的增大而提高. 当数均分子量由  $3.99 \times 10^4$  增加到  $9.31 \times 10^4$  时, PCHC 的起始热分解温度(以 5% 失重温度)从  $220^\circ\text{C}$  提高到  $277^\circ\text{C}$ , 提高了将近  $60^\circ\text{C}$ . 数均分子量为  $6.23 \times 10^4$  的 PCHC 的起始热分解温度为  $244.5^\circ\text{C}$ , 也比数均分子量为  $3.99 \times 10^4$  的起始分解温度高  $23^\circ\text{C}$ . 最大分解速率温度( $T_m$ )可以从微分热重曲线(DTG 曲线即质量变化率与温度的关系曲线)的峰值所对应的温度求得. 样品 a、b、c 的最大分解速率温度( $T_m$ )分别为  $261^\circ\text{C}$ 、 $275^\circ\text{C}$  和  $314^\circ\text{C}$ . 因此,提高 PCHC 分子量的可以明显提高其热稳定性,改善加工性能. PCHC 的热分解温度随着分子量的增加而提高,除了提高分子量能提高聚合物链间的色散力之外,还有可能是与 PCHC 的解拉链降解反应有关. 因为 PCHC 的热降解可以按照两种方式进行,一种是在较高温度下的无规断裂;另一种是所谓解拉链式降解,末端羟基进攻主链上的碳原子,发生“回咬”反应形成小分子的环状化合物,此种降解方式在较低温度下即能发生<sup>[19]</sup>,而随聚合物分子量的提高,降低了聚合物链末端羟基的浓度,抑制了解拉链降解反应的发生,从而提高了共聚物的热稳定性.

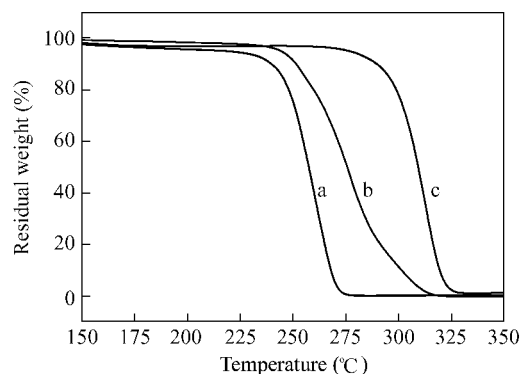


Fig. 5 TGA curves of PCHC with different molecular weight

a)  $M_n = 3.99 \times 10^4$ ; b)  $M_n = 6.23 \times 10^4$ ; c)  $M_n = 9.31 \times 10^4$

通过实施聚合反应和后处理,三元催化剂主要转化为相应的金属氧化物(主要为氧化锌)残留在聚合物中,为此我们研究了杂质(以 Zn 含量计)对 PCHC 热稳定性的影响. 采用二氯甲烷溶解/稀盐酸甲醇溶液沉淀方法,我们对聚合粗产物

进行了纯化,经过多次纯化,可以获得含有不同杂质含量(以 Zn 含量计)的 PCHC,其基本性能列于表 2. 从表中可知,经过不同次数的纯化,所得的 PCHC 为交替结构,随着纯化次数的增加,聚合物中杂质含量迅速降低,经过 3 次纯化,聚合物中 Zn 含量可以从  $4400 \times 10^{-6}$  降低到  $5 \times 10^{-6}$ ,由于仪器检测限的关系,纯化 4 次后基本检测不到 Zn 元素的存在,这里仍记为  $5 \times 10^{-6}$ .

Table 2 Purified PCHC with various Zn content

Purification times	Zn content ( $\times 10^{-6}$ )	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	CU%
1	4400	46.3	5.9	~100
2	120	58.6	6.5	~100
3	5	69.0	7.3	~100
4	5	69.6	5.0	~100

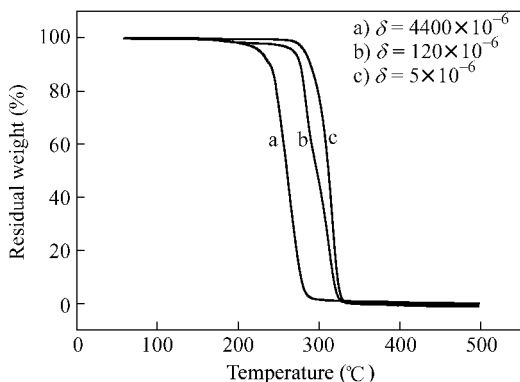


Fig. 6 Effect of Zn content on thermal stability of PCHC

a) Zn content =  $4400 \times 10^{-6}$ ; b) Zn content =  $120 \times 10^{-6}$ ; c) Zn content =  $5 \times 10^{-6}$

不同 Zn 含量的 PCHC 的 TG 曲线如图 6 所示. Zn 含量对 PCHC 的热稳定性有重要影响. Zn 含量为  $4400 \times 10^{-6}$  的聚合物,其起始热分解温度 ( $T_i$ ) 为  $226^\circ\text{C}$ ,最大分解速率温度 ( $T_m$ ) 为  $260^\circ\text{C}$ ,而 Zn 含量小于  $5 \times 10^{-6}$  的聚合物,其起始热分解温度 ( $T_i$ ) 为  $282^\circ\text{C}$ ,最大分解速率温度 ( $T_m$ ) 为  $316^\circ\text{C}$ ,起始热分解温度和最大热分解速率温度都提高了  $56^\circ\text{C}$ . 即使是 Zn 含量为  $120 \times 10^{-6}$  的聚合物,其起始热分解温度和最大热分解速率温度也比 Zn 含量为  $4400 \times 10^{-6}$  的聚合物分别高  $42^\circ\text{C}$  和  $55^\circ\text{C}$ ,可见氧化锌的存在促进了 PCHC 的热分解,有效除去共聚物中氧化锌,对 PCHC 的热稳定性有重要作用. Kuran 也报道了 Zn 含量低的 PPC 在一定温度下的降解反应以解拉链降解为主,主要生成环状碳酸酯,聚合物的熔融黏度降低的相对较慢. 而 Zn 含量较高的 PPC 降解时只生成少量

的 PC,主要发生无规降解,PPC 的黏度降低的相对较快<sup>[19]</sup>. 根据 PCHC 的分子量和氧化锌的含量分析,Zn 含量为  $4400 \times 10^{-6}$  的聚合物大约相当于每 14 个聚合物分子含有 1 个 ZnO 分子,按照 Kuran 的结论应该属于解拉链降解. 而对 Zn 含量为  $5 \times 10^{-6}$  的聚合物,相当于每 12320 个聚合物分子含有 1 个 ZnO 分子,降解方式主要以无规降解为主.

根据动力学方程计算的 PCHC 热降解动力学参数(尤其是热降解的表观活化能),能够更好的反映氧化锌含量对 PCHC 热降解的促进. PCHC 的热降解反应动力学方程如式(3)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(t)f(\alpha) \quad (3)$$

其中  $K$  是速率常数, $f(\alpha)$  是依赖于反应机理的反应模型函数, $d\alpha/dt$  是反应的速率. 在聚合物的热分解过重中,转化率  $\alpha$  被定义为:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (4)$$

方程式(4)中  $W_0$ ,  $W_t$ ,  $W_f$  分别为聚合物的起始重量,时间  $t$  时的重量和最终的重量.

根据 Arrhenius 方程,速率常数  $K$  可由方程(5)表示

$$K(t) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

其中, $E_a$  是反应的表观活化能 ( $\text{kJ/mol}$ ),  $R$  是气体常数 ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  是指前因子 ( $\text{s}^{-1}$ ),  $T$  是绝对温度 ( $\text{K}$ ).

联立方程(4)和(5),得到方程(6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

对于给定的一个热分解过程,加热速率  $\beta = dT/dt$ . 所以,方程(6)可以写为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

方程(7)是基于聚合物的 TGA 曲线计算其动力学参数的几种方法的基础方程,本文中仅采用 Kissinger 方法计算 PCHC 的热分解动力学参数<sup>[20]</sup>.

根据不同的升温速率对热分解的最大热分解速率温度 ( $T_m$ ) 的影响,从方程(7)出发可以得到方程(8):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{n(1-\alpha_m)^{n-1}}{E_a} AR\right] - \frac{E_a}{RT_m} \quad (8)$$

$T_m$  和  $\alpha_m$  是在最大热分解速率  $(d\alpha/dt)_m$  时的温度和转化率, 表观活化能 ( $E_a$ ) 可以通过  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  对  $\frac{1}{T_m}$  作图得到的直线的斜率  $-\frac{E_a}{R}$  求得. 对氧化锌含量低于  $5 \times 10^{-6}$  的 4 号样品表 2, run4, 用 DTG 曲线可以求出其在 4 个不同的升温速率下的最大失重速率对应的温度, 根据 Kissinger 方程做出的直线关系如图 7 所示.

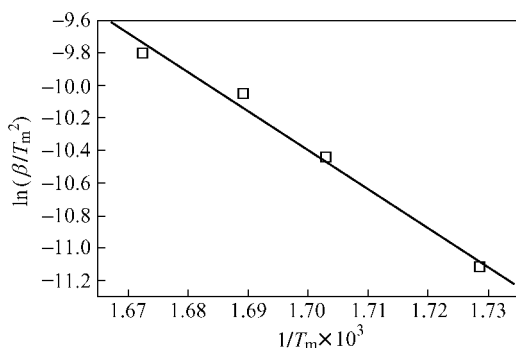


Fig. 7 Kissinger plot of  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus reciprocal temperature for PCHC without Zn residue

根据方程(8), 直线的斜率  $\text{slope} = -\frac{E_a}{R}$ , 所以

PCHC 的热分解表观活化能:

$$E_a = -\text{slope} \times R = 199.9 \text{ kJ/mol}$$

利用同样的方法, Zn 含量为  $4400 \times 10^{-6}$  的聚合物(表 2, run1), 根据 Kissinger 方程作出的直线关系如图 8 所示. 从直线的斜率可以求出其热分解表观活化能:

$$E_a = -\text{slope} \times R = 143.9 \text{ kJ/mol}$$

比较二者的表观活化能, 可以看出氧化锌杂质的存在使 PCHC 的热分解表观活化能降低了大约 56 kJ/mol, 进一步证实氧化锌能够促进 PCHC 的热分解.

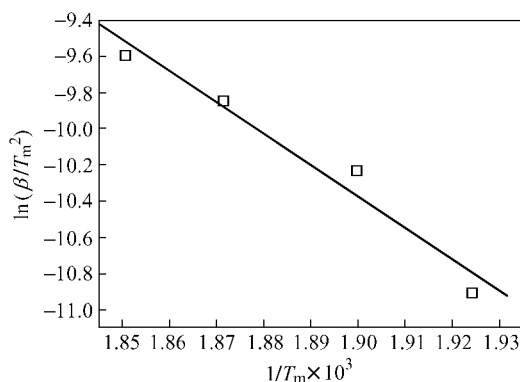


Fig. 8 Kissinger plot of  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus reciprocal temperature for PCHC with Zn content of  $4400 \times 10^{-6}$

### 3 结论

采用三元催化剂  $(Y(Cl_3COO)_3-ZnEt_2-glycerin)$  实现了二氧化碳和氧化环己烯的共聚反应, 制备了高分子量、高碳酸酯单元含量的聚(碳酸 1,2-环己二酯). PCHC 的玻璃化转变温度在  $110 \sim 120^\circ\text{C}$  之间, 在数均分子量低于  $8.5 \times 10^4$  时,  $T_g$  受分子量的影响较大; 数据分子量高于  $8.5 \times 10^4$  时,  $T_g$  几乎不受分子量的影响. 利用 TGA 和动力学方法考察了分子量和杂质含量对 PCHC 热稳定性的影响, 提高分子量、降低聚合物中杂质含量有助于提高聚合物的热稳定性.

### REFERENCES

- Inoue S. Makromol Chem, 1969, 130: 210 ~ 220
- Lai M F, Li J, Liu J J. J Therm Anal Calorim, 2005, 82: 293 ~ 298
- 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
- Quan Z L, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. Polymer, 2003, 44: 5605 ~ 5610
- Tao Y H, Wang X H, Zhao X J, Li J, Wang F S. Polymer, 2006, 47: 7368 ~ 7373
- Zhou Jian(周坚), Tao Youhua(陶友华), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (10): 913 ~ 917
- Lai M F, Li J, Liu J J. J Therm Anal Calorim, 2005, 82: 293 ~ 298
- Koning C, Wildeson J, Parton R, Plum B, Steeman P, Darensbourg D J. Polymer, 2001, 42: 3995 ~ 4004
- Zhang Nanyan(张南燕), Chen Liban(陈立班), Yang Shuying(杨淑英), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 741 ~ 745
- Zevaco T A, Sypien J, Janssen A, Walter O, Dinjus E. Catalysis Today, 2006, 115: 151 ~ 161

- 13 Guo L P, Wang C M, Zhao W J, Li H R, Sun W L, Shen Z Q. Dalton Trans, 2009, 27: 5406 ~ 5410
- 14 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
- 15 Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. Polymer, 2003, 44: 1803 ~ 1808
- 16 Kuran W, Gorecki P. Makromol Chem, 1983, 184(5): 907 ~ 912
- 17 Cohen C T, Thomas C M, Peretti K L, Lobkovsky E B, Coates G. W. Dalton Trans, 2006, 1: 237 ~ 249
- 18 Nakano K, Nozaki K, Hiyama T. Macromolecules, 2001, 34(18): 6325 ~ 6332
- 19 Kuran W, Gorecki P. Makromol Chem, 1983, 184(5): 907 ~ 912
- 20 Kinssinger, H E. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702 ~ 1706

## SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF CARBON DIOXIDE-CYCLOHEXENE OXIDE COPOLYMERS

LI Guofa<sup>1,2</sup>, QIN Yusheng<sup>1</sup>, WANG Xianhong<sup>1</sup>, ZHAO Xiaojiang<sup>1</sup>, WANG Fosong<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup> Polymer Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(<sup>3</sup> Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

**Abstract** Cyclohexene oxide copolymer (PCHC) with high molecular weight was synthesized using ternary rare earth metal coordinate catalyst ( $(Y(Cl_3COO)_3-ZnEt_2-glycerine)$ ). The catalytic activity reached 11.8 kg polymer/mole Zn under optimal condition, the obtained PCHC showed number average molecular weight ( $M_n$ ) of  $7.0 \times 10^4$ , with carbonate unit over 95%. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of PCHC was between 110°C and 120°C, it increased with increasing  $M_n$  when  $M_n$  was below  $8.5 \times 10^4$ , and leveled between 119°C and 120°C when  $M_n$  was over  $8.5 \times 10^4$ . The highest  $T_g$  may be reached as 120°C if the  $M_n$  of PCHC is high enough, and the characteristic free volume constant  $K$  is  $1.91 \times 10^5$ . The influence of molecular weight on thermal stability of PCHC was investigated, raising molecular weight was beneficial for improving thermal stability of PCHC, and a 60°C increase of the onset degradation temperature was observed when  $M_n$  increased from  $39.9 \times 10^3$  to  $93.1 \times 10^3$ . Since the rare earth ternary catalyst changed to metal oxide (mainly ZnO) after polymerization and post-polymerization treatments, the influence of Zn content on thermal stability of PCHC was studied based on Kissinger method, PCHC with Zn content below  $5 \times 10^{-6}$  showed surface activation energy for thermal decomposition of 199.9 kJ/mol, whereas it decreased to 143.9 kJ/mol for PCHC with Zn content of  $4400 \times 10^{-6}$ . Therefore, reducing Zn content could improve the thermal stability of PCHC.

**Keywords** Carbon dioxide, Carbon dioxide-cyclohexene oxide copolymer, Thermal decomposition, Thermal stability