

·研究简报·

马来酸酐封端聚碳酸亚丙酯的大分子偶联反应*

赖明芳 李 静 杨 钧 王晋峰 刘景江**

(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)

关键词 聚碳酸亚丙酯, 大分子偶联反应, 富立叶变换红外光谱

自从1969年井上祥平^[1]发现二氧化碳(CO₂)可以同环氧化合物直接共聚成脂肪族聚碳酸酯(APC)以来,这一学科领域受到科学家的广泛关注^[2~8].这是因为CO₂所产生的温室效应,成为使全球变暖的主要因素^[9,10].已经确定CO₂使气候变暖占诸多因素中的66%.目前大气中CO₂的体积浓度为345 ppmv,由于人类的各类活动每年以1 ppmv的速度递增.因此,降低CO₂排放量已成为全人类共同关注的热点之一.另一方面,CO₂的固定化以及消耗、利用显然是一个应积极鼓励的研究课题.目前人们已经将CO₂同环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、环氧环己烷(CHO)等环氧化合物实现共聚,制得一类脂肪族碳酸酯新材料.特别是自从人们发现戊二酸锌等高效催化剂可以得到具有高分子量的APC以来,APC做为一种新的塑料材料使用已具有现实意义.

由于APC的加工热稳定性较差,在高温条件下,很容易产生大分子主链的断裂及从端基开始的解拉链式降解,因此,研究其物理特性及提高其热稳定性的方法具有重要的科学意义和实际应用价值.本文采用熔体反应的办法,实现了马来酸酐(MA)对二氧化碳与环氧丙烷共聚物(PPC)的反应封端,改善了PPC的热稳定性、力学性能并首次确认了马来酸酐封端的PPC(MA-PPC)在升温过程中会发生大分子偶联反应.

1 材料及其主要性能

聚碳酸亚丙酯(PPC)由本所高分子工程实验室合成,催化剂为稀土化合物.将固体PPC溶于丙酮中,过滤,甲醇沉淀,干燥至恒重,放入干燥器中待用.

马来酸酐封端的聚碳酸亚丙酯(MA-PPC)用

熔融反应方法制得.将马来酸酐同干燥的PPC以1:99的重量比放入140℃的Brabender密炼池中以50 r/min反应混合5 min,力矩达到平衡值,试样淬火于空气中,置干燥器中待用.

2 性能测试

¹H-NMR和¹³C-NMR用Varian Unity-400核磁共振谱仪测定,CDCl₃为溶剂,内标为TMS,观测频率为400 MHz.聚合物中碳酸酯单元的含量C用下式计算:

$$C = \frac{A_{5.0} + A_{4.17}}{A_{5.0} + A_{4.17} + A_{3.58}} \times 100\% \quad (1)$$

式中A_{5.0}和A_{4.17}分别是PPC中¹H-NMR谱中碳酸酯单元的CH和CH₂峰面积,A_{3.58}是PPC中环氧丙烷均聚单元的CH和CH₂的混合讯号的宽峰的峰面积.

聚合物的分子量及其分布用Waters-410凝胶渗透色谱(GPC)测定,四氢呋喃为洗脱剂,聚苯乙烯作标样.

动态力学性能谱用德国Netzsch公司产DMA-242C型粘弹谱仪测得.以tanδ对温度作图,峰值所对应的温度定义为其玻璃化转变温度,拉伸型振动,频率为2.0 Hz,升温速率为3 K/min,测试温度范围为-50~90℃,试样尺寸为2.11 mm×0.48 mm×0.12 mm.

红外光谱用FTS-135型富立叶红外光谱仪测量,溶液涂膜,溶剂为二氯甲烷.

力学性能测试在Instron-1211型材料试验机上完成.试样采用140℃热压成型,压力为10 MPa,保温5 min,试验所用样条的有效区为25 mm×4.0 mm×1.1 mm的亚铃型样条,拉伸速率为50 mm/min,温度为23℃.试验结果取5个样条的测试平均值.

3 PPC 的性能表征

图 1 是 PPC 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图. 上图中化学位移 δ 1.34 ($\text{d}, \underline{\text{CH}_3}$), 4.17 ($\text{C} \underline{\text{H}_2} \text{CH}$), 5.00 ($\text{CH}_2 \underline{\text{CH}}$) 和下图 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中 16.6 ($\underline{\text{CH}_3}$), 69.5 ($\text{CH}_2 \underline{\text{CH}}$), 73.0 ($\underline{\text{CH}_2} \text{CH}$) 和 155.7 (COO) 结果表明 CO_2 与环氧丙烷呈高度交替共聚, 利用 (1) 式计算得到交替共聚率为 98.6%. 环氧丙烷均聚物 (PPO) 的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) 谱峰位出现在 1.16 ($\text{d}, \underline{\text{CH}_3}$), 3.58 ($\text{C} \underline{\text{H}_2} \text{CH}$), 3.45 ($\text{CH}_2 \underline{\text{CH}}$); 17.8 ($\underline{\text{CH}_3}$), 73.8 ($\text{CH}_2 \underline{\text{CH}}$), 75.7 ($\underline{\text{CH}_2} \text{CH}$)^[3]. 在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 δ 为 3.45 ~ 3.58 的混合峰面积很小, 而在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中检测不到环氧丙烷均聚物的碳化学位移, 表明 PPC 中没有或有极少 PPC 的长链段存在.

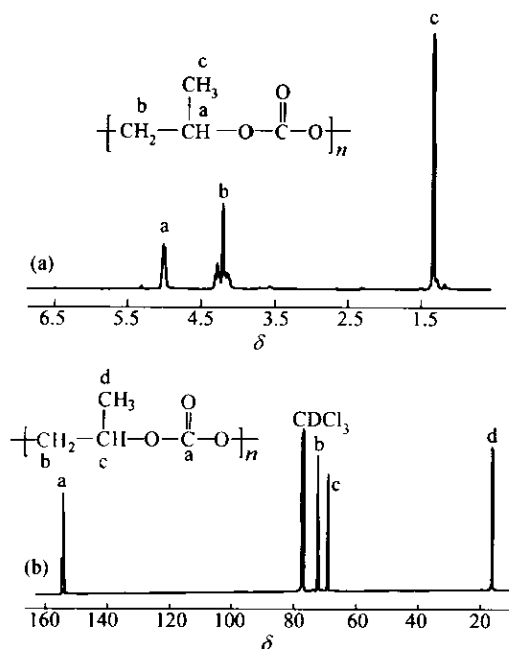


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ (a) and $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spectra of MA-PPC

Table 1 The mechanical properties and the thermal degradation temperatures of PPC and MA-PPC

Properties	PPC	MA-PPC
Thermal degradation temperature, ($^{\circ}\text{C}$)	224.0	257.5
Yielding stress (MPa)	38.8	41.2
Breaking strength (MPa)	29.6	31.0
Elongation at break (%)	13.7	18.3
Elastic modulus (MPa)	1233	1333

动力学性能谱分析结果表明 PPC 的玻璃化转变温度为 40°C . 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得 PPC 的重均分子量为 1.68×10^5 , 分子量分布指数为 3.63, 表明这类催化剂可以制得具有较高分

子量和 CO_2 与 PO 高度交替共聚的 PPC. 马来酸酐封端使 PPC 热分解峰温度从 224°C 提高到 257.5°C . 其拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 5% 和 33.6%, 见表 1.

4 MA-PPC 的大分子偶联反应

马来酸酐封端显著改善 PPC 性能的同时, 也改变了其大分子化学结构, 研究其可能发生的新的化学及物理反应是一个重要课题, 大分子偶联反应就是其中的一个.

图 2 是 PPC 和 MA-PPC 的红外光谱. 在同样条件下 (20°C) 测得的两者的红外光谱的差别主要表现在 1747 cm^{-1} 附近的羰基振动吸收峰, 对于 MA-PPC, 在 1747 cm^{-1} 羰基振动峰的右侧 1714 cm^{-1} 处出现了小的吸收峰并同前者相叠加. 它是含端羧基高聚物中羧基中羟基的特征吸收峰. 我们已知 PPC 大分子是一类端羟基聚合物. 可以推断, 马来酸酐与 PPC 进行反应封端时产生了游离的羧基. 图 2(b) 是 MA-PPC 的变温红外光谱图, 可见, 随着温度的逐渐升高, 1714 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐减小并在 70°C 以上完全消失, 表明 MA-PPC 在升温过程中有化学反应发生, 其反应速率在 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 变快.

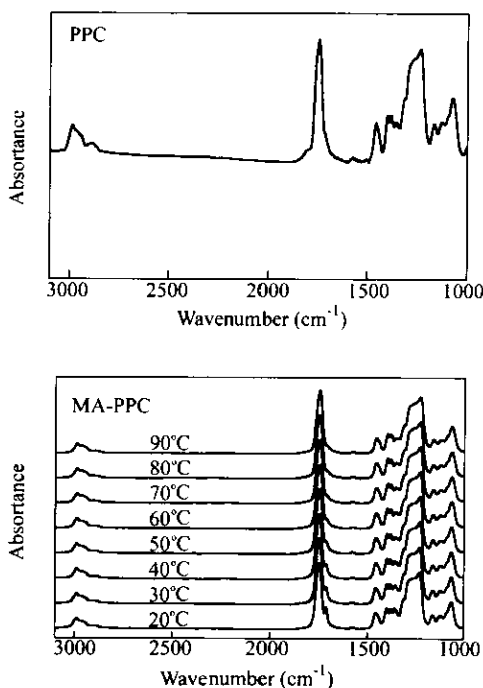


Fig. 2 FTIR spectra of PPC and MA-PPC

高分子在升温或加工过程中常常伴有化学反应发生, 如大分子之间的交联、偶联、支化、降解、分解、酯交换等. 其中一些反应会使高分子材料性

能劣化,也有一些反应会使材料的性能得到改善.因此,研究这些反应不仅具有学术意义,而且,还有一定的实用价值.伴随着高分子反应的发生,材料物理性质,如热力学性质、粘弹性、流变性质等也将发生改变.因此,反过来可以用这些性质随温度的变化规律来研究大分子升温过程中的化学反应.其中,高分子线(体)膨胀系数随温度的变化(或长度随温度的变化)是一种十分灵敏的方法.它所反映的是高分子热力学参数之一,体积随温度的变化,常常用于检测高聚物的化学松弛.

图 3 是 MA-PPC 的线膨胀曲线,玻璃态,橡胶态和液态的线膨胀系数分别为 $\alpha_g = 4.05 \times 10^{-5}$, $\alpha_r = 2.48 \times 10^{-3}$ 和 $\alpha_l = 6.39 \times 10^{-3}$.玻璃化转变温度 T_g 低于动力学性能法的测得值,起因于两类方法的差别.由于 PPC 是一类非晶的各向同性高聚物,它的体膨胀系数 $\beta = 3\alpha$,因此,可以用线膨胀曲线来描述其体积性质.值得注意的是在 $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 之间,曲线上出现了近似于直线的一段平台, 80°C 之后, α 值又恢复到 10^{-3} ,同橡胶态的 α 值处于同一数量级.这些结果为典型的大分子交联或偶联等化学反应松弛特征.同 MA-PPC 变温红外光谱相一致,表明 MA-PPC 在升温过程中确实有化学反应发生.在二次升温实验中,化学反应松弛过程消失,除 T_g 转变外,再无其他转变发生,证明此偶联反应是不可逆的.

为了进一步确定 MA-PPC 在升温过程中化学反应的详情,我们将 PPC 和 MA-PPC 分别在 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ 之间进行 30 min 的退火处理,然后测定

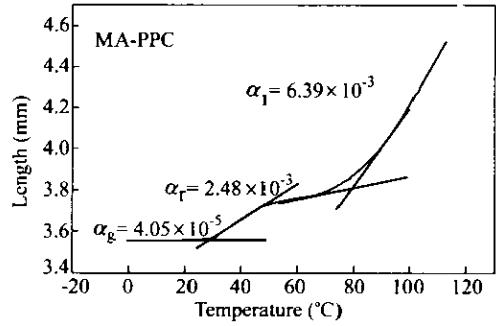
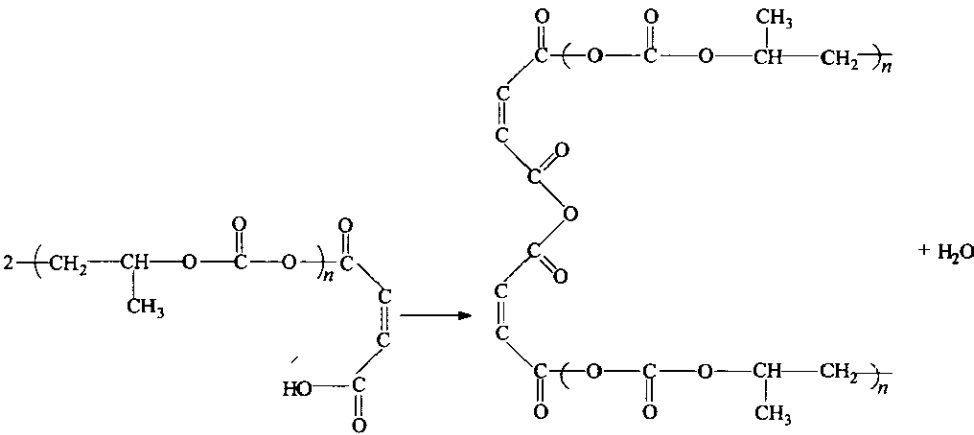


Fig. 3 The plot of length of MA-PPC against temperature

Table 2 The molecular weight and the polydispersity of PPC and MA-PPC after annealing at $110 \sim 150^\circ\text{C}$ for 30 min

Code	$\bar{M}_n (\times 10^4)$	$\bar{M}_w (\times 10^5)$	Polydispersity
PPC	4.63	1.68	3.63
PPC (130°C , 30 min)	4.70	1.74	3.70
MA-PPC	4.76	1.77	3.71
MA-PPC (110°C , 30 min)	9.53	3.55	3.72
MA-PPC (120°C , 30 min)	7.17	3.04	4.23
MA-PPC (130°C , 30 min)	8.30	3.67	4.42
MA-PPC (140°C , 30 min)	7.41	3.00	4.04
MA-PPC (150°C , 30 min)	8.01	3.16	3.93

它们的分子量及分子量分布指数,结果如表 2.可见,MA-PPC 在 $110, 120, 130, 140, 150^\circ\text{C}$ 条件下退火 30 min 后,其数均分子量和重均分子量均增加大约一倍,而分子量分布指数变化不大.相反,PPC 经 130°C , 30 min 退火,其分子量及分子量分布指数基本未变.根据上述试验结果,我们可以推测 MA-PPC 大分子在升温过程中发生了如下式的大分子偶联反应:



这种大分子间脱水偶联反应可以在 MA-PPC 大分子加工及性能测试升温过程中发生,它导致了分子堆积密度的提高,大分子间链缠结密度的

提高,分子量大幅度增加.正是由于封端和大分子偶联使聚碳酸亚丙酯的性能得到显著改善.

REFERENCES

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1969, 7: 287 ~ 292
- 2 Sarbu T, Styrance T, Becjman E J. *Nature*, 2000, 405: 165 ~ 168
- 3 Ree M, Bae J Y, Jung J H, Shin T J, Hwang Y T, Chang T. *Polym Eng Sci*, 2000, 40(7): 1542 ~ 1552
- 4 Aida T, Ishikawa M, Inoue S. *Macromolecules*, 1986, 19: 8 ~ 13
- 5 Darensbourg D J, Zimmer M S. *Macromolecules*, 1999, 32: 2137 ~ 2140
- 6 Cheng M, Moore D R, Reczek J J, Chanberlain B M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Sci*, 2001, 123: 8738 ~ 8749
- 7 Aida T, Maekawa Y, Asano S, Inoue S. *Macromolecules*, 1988, 21: 1195 ~ 1202
- 8 Chen X, Shen Z, Zhang Y. *Macromolecules*, 1991, 24: 5305 ~ 5308
- 9 Broecker W S. *Science*, 1997, 278: 1582 ~ 1588
- 10 Meehl G A, Washington W M. *Nature*, 1996, 382: 56 ~ 60

COUPLING REACTION OF POLY(PROPYLENE CARBONATE) END-CAPPED WITH MALEIC ANHYDRIDE

LAI Mingfang, LI Jing, YANG Jun, WANG Jinfeng, LIU Jingjiang

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

Abstract The effect of temperature on the characteristic of Fourier Transform Infrared (FTIR), the dependence of the average molecular weight and the polydispersity on the annealing temperature and the relationship between linear expansion coefficients and temperature of poly(propylene carbonate) end-capped with maleic anhydride (MA-PPC) were investigated. The vibration peak of hydroxyl group at 1714 cm^{-1} in the FTIR spectra, which belongs to the carboxyl end-group in MA-PPC, decreases with increasing the temperature of the sample and it disappeared totally when the sample was heated over 70°C . The average molecular weight of MA-PPC almost doubled when the sample was annealed at $110 \sim 150^\circ\text{C}$ for 30 min, however the polydispersity was maintained roughly. A new relaxation transition at about 80°C was detected on the curve of the linear expansion coefficient versus temperature that is the characteristic of macromolecular coupling or crosslinking reaction. These results confirmed that the macromolecular coupling reaction was carried out between the end carboxyl groups of MA-PPC when the sample was heated over 70°C .

Key words Poly(propylene carbonate), Macromolecular coupling reaction, Fourier transform infrared (FTIR)