

二氧化碳-环氧乙烷-氧化环己烯三元共聚物的制备与性能^{*}

闵加栋^{1,2} 张亚明¹ 陈玉岩¹ 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松¹

(¹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)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 采用稀土三元催化剂实现了二氧化碳、氧化环己烯与环氧乙烷的三元共聚,当环氧乙烷和氧化环己烯等摩尔投料时催化活性达到 690 g/(mol Zn h),所得三元共聚物的数均分子量达到 7.9×10^4 ,远程异核多量子相关核磁谱证明所得共聚物主要是无规三元共聚物,其中环氧乙烷-二氧化碳结构单元与氧化环己烯-二氧化碳结构单元相连的全交替结构占 26.9%。二氧化碳-氧化环己烯共聚物的脆性导致其熔体加工十分困难,引入环氧乙烷为第三单体进行三元共聚,实现了二氧化碳-氧化环己烯共聚物的增韧,解决了其熔体加工难题,而且改变环氧单体比率能够调节三元共聚物的耐温性能和力学性能,当环氧乙烷与氧化环己烯等摩尔投料时,所得三元共聚物在 20℃ 下的杨氏模量达到 (900 ± 17) MPa,拉伸强度为 (38 ± 2) MPa,断裂伸长率为 $(26.3 \pm 9.2)\%$ 。

关键词 二氧化碳, 环氧乙烷, 氧化环己烯, 三元共聚

自从井上祥平发现二氧化碳可与环氧化物共聚生成脂肪族聚碳酸酯以来^[1],二氧化碳-环氧丙烷和二氧化碳-氧化环己烯是研究得最多的两类共聚体系^[2-5]。高分子量的二氧化碳-环氧丙烷共聚物(PPC)是一种无定形的热塑性高分子,玻璃化转变温度在 30 ~ 40℃ 左右,较低的玻璃化转变温度和无定形结构使得其高温尺寸稳定性较差^[6]。二氧化碳-氧化环己烯共聚物(PCHC)也是无定形结构,玻璃化转变温度较高(115℃),在力学性能上与聚苯乙烯相当,使其有望在较高温度下使用。但 PCHC 脆性很大,成型加工十分困难^[7]。采用三元共聚的方法引入第三单体是改善二氧化碳共聚物性能的常用方法^[8,9]。本组曾将环氧丙烷作为第三单体,与氧化环己烯和二氧化碳进行三元共聚,以改善 PPC 的耐温性能和 PCHC 的可加工性,但效果不佳。二氧化碳-环氧乙烷共聚物(PEC)的玻璃化转变温度在 5 ~ 10℃ 之间,且是无定形材料,高温尺寸稳定性较差,因此文献上研究得很少。与 PPC 或 PCHC 相比,PEC 具有最好的韧性,并且生物降解速度和生物相容性也最好。通过三元共聚引入环氧乙烷可能会改善二氧化碳-氧化环己烯共聚物的脆性,解决其熔体加工难题。综合以上原因,本文试图采用稀土三元催化剂制备二氧化碳-环氧乙烷-氧化环己烯三元共聚

物,通过研究共聚物的结构、力学性能和耐温性能,提出采用化学方法改善 PCHC 加工性的新思路。

1 实验部分

1.1 原料

环氧乙烷(99.5%,中油锦州石化公司)通过氢氧化钠和 0.3 nm 分子筛柱,冷凝于装有氯化钙的蒸馏瓶中,用前蒸出使用。氧化环己烯经氯化钙回流 2 天后蒸出使用。二氧化碳(纯度 99.99%)直接使用,稀土三元催化剂按照文献[10,11]方法制备。

1.2 三元共聚物的制备

在经无水无氧处理的 2000 mL 高压反应釜中注入计算量的环氧单体和催化剂,随后在搅拌下充入二氧化碳至预定的压力,升温至 70℃ 后反应 10 h,整个聚合过程中二氧化碳压力保持 3.5 MPa。聚合反应完成后,降温并泄压到常压,随后加入甲醇终止反应,析出得到白色聚合物粗产物。将粗产物溶解在二氯甲烷中配制成 20 wt% 的溶液,再用 5 wt% 的盐酸甲醇溶液作沉淀剂,除去残余催化剂,并用甲醇洗至中性。精制后的共聚物在 50℃ 下真空干燥至恒重,用于下文的结构和性能分析。

1.3 结构和性能分析

以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,在 Bruker AV-300 型 NMR 仪上记录共聚物的核磁共振谱图.共聚物的分子量及分子量分布以二氯甲烷为流动相,用 Waters 1515 GPC 测定.聚合物的动力学学性能用 DMA 242 (NETZSCH) 测试,其测试条件为单旋模式,频率 1 Hz,测试范围为 -150°C 到 130°C ,升温速率 3 K/min .聚合物的力

学性能采用 ZWick/Z010 型多功能电子拉伸试验机测量,拉伸速率为 10 mm/min ,测试温度为 20°C ,测试结果取自 5 个样品的平均值.

2 结果与讨论

2.1 三元共聚反应

不同的环氧乙烷(EO)、氧化环己烯(CHO)摩尔投料比对三元共聚反应的影响如表 1 所示.

Table 1 Influence of molar ratio of EO to CHO on terpolymerization

Runs	EO/CHO(mol/mol)	Catalytic activity(g/mol Zn h)	Molecular weight(GPC) $M_w \times 10^{-4}$		
			$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
TP1-3	1:3	672	7.8	27.7	3.54
TP1-2	1:2	609	7.2	25.2	3.50
TP1-1	1:1	691	7.9	27.4	3.47
TP2-1	2:1	491	7.6	20.1	3.39
TP6-1	6:1	440	7.2	22.7	3.17
TP8-1	8:1	425	7.7	27.7	3.57
PPC	—	563	7.2	24.9	3.45

Polymerization conditions: total epoxide 800 mL; ZnEt_2 8 mL; $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$: glycerin: $\text{ZnEt}_2 = 1:10:20$; temperature 70°C ; P_{CO_2} 3.5 MPa; Reaction time 10 h

从表 1 中可以看出,稀土三元催化剂可以催化 EO、CHO 和 CO_2 的三元共聚反应,共聚单体投料比对稀土三元催化剂的活性影响较大.当单体投料比中 CHO 的含量高于 EO 时,三元共聚反应的催化活性高于 $600\text{ g}/(\text{mol Zn h})$,CHO 与 EO 等摩尔比投料时共聚反应的催化活性最高,达到 $690\text{ g}/(\text{mol Zn h})$.当单体投料比中 EO 的含量高于 CHO 时,催化活性出现一定程度的下降,但仍维持较高的水平(环氧乙烷摩尔比率达到 0.89 时催化活性仍达到 $425\text{ g}/(\text{mol Zn h})$).作为对比,相同条件下环氧丙烷与二氧化碳的催化活性为 $563\text{ g}/(\text{mol Zn h})$ ^[12].本文所得三元共聚物的数均分子量(M_n)超过 7×10^4 ,分子量分布为 $3 \sim 3.5$,与稀土三元催化剂下 PPC 的分子量及分子量分布均相当.

2.2 三元共聚物的结构分析

为分析三元共聚物的结构,图 1 给出了二元共聚物 PCHC 的 $^1\text{H-NMR}$ 核磁谱图.该谱图中 $\delta = 4.65$ 处的吸收峰对应了临近碳酸酯基团的六元环上的次甲基氢,属于 PCHC 的特征吸收峰, $\delta = 2.1 \sim 1.2$ 的 4 组吸收峰分别对应六元环上的不同亚甲基氢^[12].

PEC 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱文献上没有明确而完整的归属,为此我们对 PEC 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行了细致的分析.如图 2(a)所示,PEC 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱在 $\delta =$

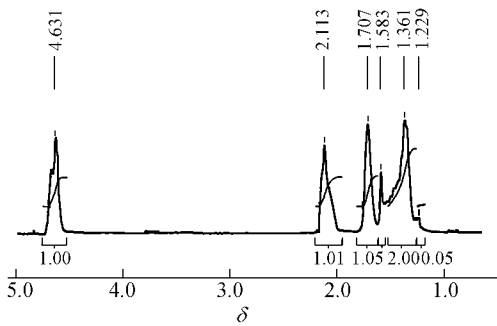


Fig. 1 Typical $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCHC

4.38 处的主峰 a 是临近碳酸酯基团的亚甲基氢的吸收峰,是碳酸酯单元的特征峰.在 $\delta = 4.52$ 处的吸收峰 e 是副产物环状碳酸乙二酯的特征吸收峰.主吸收峰 a 的高场方向出现了 3 个小吸收峰 b ($\delta = 4.29$), c ($\delta = 3.72$), d ($\delta = 3.65$),属于环氧单体连续插入形成的醚段的吸收峰,具体归属如示意式 1 所示.为做出更明确的谱峰归属,我们做了 PEC 的二维相关核磁实验,其(^1H , ^1H)-COSY 谱如图 2(b)所示.图中的交叉峰反映相邻氢核间的耦合关系,由图 2(b)可以推出吸收峰的相邻关系为 $a \rightarrow b \rightarrow c$,因此峰 a 可以肯定归属为碳酸酯单元(EC 链段)上的亚甲基氢,而峰 b 与峰 c 的积分面积相同,分别对应了与 EC 链段直接相连的 EO 链段上的两个亚甲基氢,峰 d 则对应了超过 2 个以

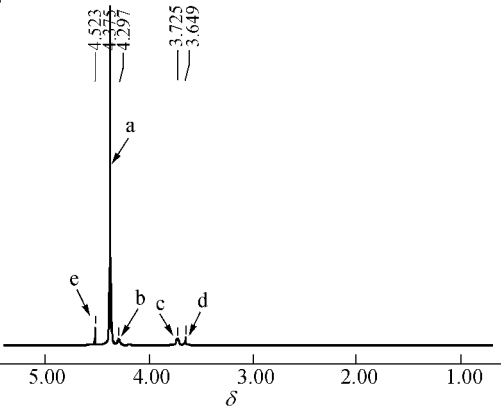


Fig. 2a ¹H-NMR spectra of PEC

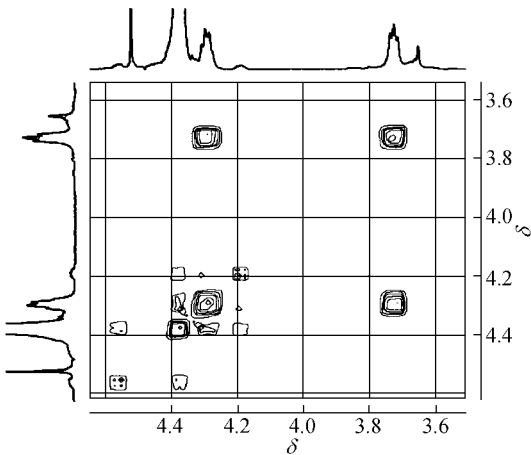
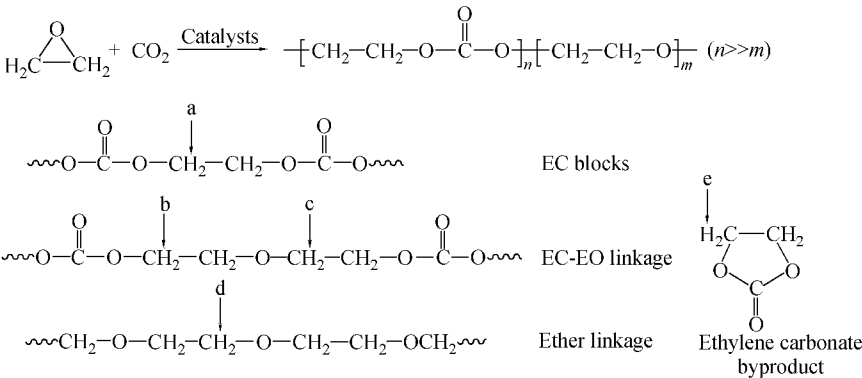


Fig. 2b (¹H, ¹H)-COSY segment of PEC



Scheme 1 Assignment of ¹H-NMR spectra of PEC

上 EO 连续插入形成的醚段结构(见示意式 1)。

图 3 为典型的环氧乙烷-氧化环己烯-二氧化碳三元共聚物 TP1-1 (环氧乙烷与氧化环己烯等摩尔投料所得的共聚物)的氢谱。图中 ## 标示的 $\delta = 4.38$ 、 $\delta = 4.29$ 、 $\delta = 3.72$ 、 $\delta = 3.65$ 处的吸收峰与 PEC 的氢谱谱峰位置一样,为共聚物中 EC 链节的贡献,而 * * 标示的 $\delta = 4.65$ 、 $\delta = 3.50$ 、 $\delta = 2.1 \sim 1.2$ 处的吸收峰与 PCHC 的氢谱谱峰位置一样,为共聚物中 CHC 链节的贡献。这表明环氧乙烷与氧化环己烯,两种环氧单体同时都参与了与二氧化碳的共聚合反应。

如示意式 2 所示,三元共聚物主链上的碳酸酯基团中的羰基碳核主要有 3 种键接方式,分别为 EC 嵌段、CHC 嵌段以及 EC-CHC 直接相连的交替链段,其中 EC-CHC 交替链段是三元交替共聚的直接证据。尽管核磁共振氢谱可以说明 CHO 和 EO 都参与了与二氧化碳的三元共聚反应,但由于碳酸酯基团的阻隔作用(主链上连续三个原子都没有连接氢核),很难由氢谱揭示三元共聚物的序列结构。为此我们选择典型的三元共聚物 TP1-1,

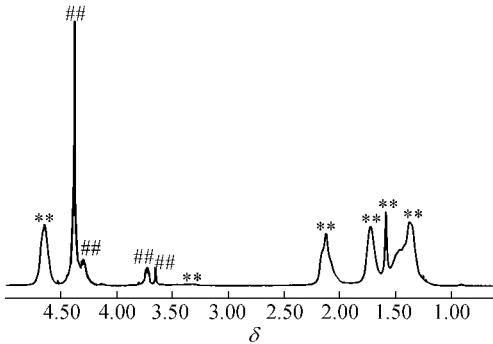


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of TP1-1

* * CHC linkages ; ## EC linkages

研究其¹³C-NMR 谱中的羰基碳区的归属。图 4 分别给出了 PEC、PCHC 以及不同组成的 EO-CHO-CO₂ 三元共聚物的¹³C-NMR 谱的羰基碳片段。

图 4 谱线(a)显示 PEC 碳酸酯基团上的羰基碳吸收峰主要出现在 $\delta = 154.5$ 处,在临近的低场 $\delta = 154.7$ 处出现的小峰归属为环氧乙烷连续插入形成的醚段结构临近的羰基碳。谱线(e)为 PCHC 的羰基碳吸收峰,Nakano^[13]和 Coates^[14]分别

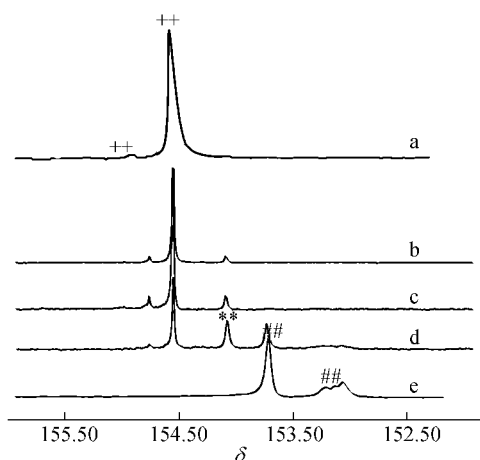
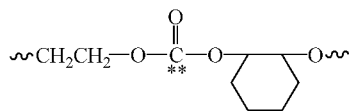
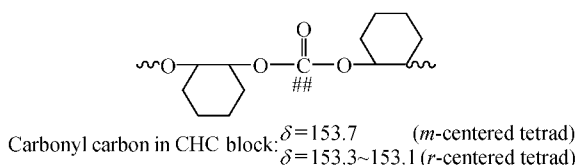
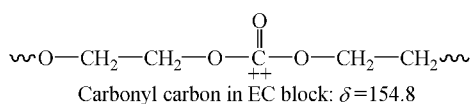


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra contrast of typical copolymer and terpolymers

a) PEC ; b) TP8-1 ; c) TP6-1 ; d) TP1-1 ; e) PCHC ;

Peak assignment : ++ EC block, ## CHC block, ** EC-CHC linkage



Carbonyl carbon in EC-CHC linkage: $\delta=154.2$

Scheme 2 Assignment of the ^{13}C -NMR spectra of terpolymer TP1-1

用模型化合物和理论计算得到了类似的归属, $\delta = 153.7$ 处为 *m* 中心四元组结构, 而 $\delta = 153.1 \sim 153.3$ 处为 *r* 中心四元组结构. 图 4 谱线(b), (c), (d) 分别为 TP8-1, TP6-1, TP1-1 的羰基碳吸收, 4 个主要的吸收峰为 $\delta = 155.0$ 、154.6、154.2、153.9 ~ 153.5 , 另外 $\delta = 155.2$ 和 154.8 有两个小吸收峰. 可以看出, 相对于二元共聚物的吸收峰, 三元共聚物主要的吸收峰有微弱的偏移, 并且在 $\delta = 154.2$ 处出现了一个与二元共聚物羰基碳位移偏差较大的新吸收峰.

本文进一步采用二维核磁技术对谱峰进行了归属. HMBC (远程异核多键相关核磁实验) 是表征季碳原子键接结构的最重要工具之一^[15], 图 5 是三元共聚物 TP1-1 的远程异核多量子相关核磁实验局部谱图, 碳谱 (纵轴) 中碳酸酯基团上的羰

基碳与氢谱 (横轴) 中临近碳酸酯基团的亚甲基或次甲基上的氢原子通过 $^3J(\text{C}, \text{H})$ 耦合产生的‘相关’在 HMBC 谱图中出现交叉峰. TP1-1 的羰基碳区 ($\delta = 153 \sim 156$) 内出现了 4 个主要的吸收峰, 其中 155.0 和 154.6 处的两个羰基碳只与 4.38 处的氢相关, 证明为 EC 嵌段, 155.0 处为主要吸收峰, 表明三元共聚导致了环氧乙烷连续插入醚段结构的增加. 153.8 ~ 153.4 处的羰基碳与 4.65 处氢相关, 证明为 CHC 嵌段, 只有 154.2 处的羰基碳同时与 4.65 处 CHC 以及 4.38 处 EC 的特征峰相关, 是 EC 与 CHC 链段连接的直接证据. 由定量 ^{13}C -NMR 谱的积分可进一步计算出 TP1-1 中 EC 与 CHC 交替结构占总碳酸酯含量的 26.9%, 表明 TP1-1 仍以三元无规共聚结构为主.

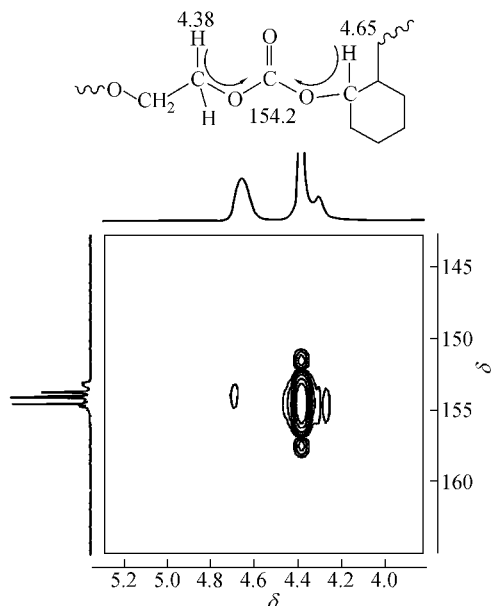


Fig. 5 HMBC spectra segment of TP1-1

2.3 三元共聚物的热性能和机械性能

由动态力学分析 (DMA) 得出的损耗角随温度变化的曲线如图 6 所示. 当 CHC 比例较高时 (TP1-1), 曲线出现了 3 个峰, 其中 -80°C 左右对应的是次级转变 (链节的运动), 而在玻璃化转变区域内出现了两个转变峰, 一个在 20°C 附近, 而另一个则在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间. 当 CHC 含量较低时 (TP6-1), 除 -80°C 左右的次级转变外, 玻璃化转变区域内仅在 18°C 附近出现一个转变峰. 尽管产生这种差异的原因还不清楚, 但动态力学分析谱图出现的双峰或三峰对提高聚合物的力学和耐温性能可能是有利的. 因为高 T_g 部分的‘硬链段’可以提供三元共聚物的强度和高温尺寸稳定性, 低

T_g 部分的‘软链段’则有望给出良好的韧性,从而有望大幅度改善 PCHC 的脆性.

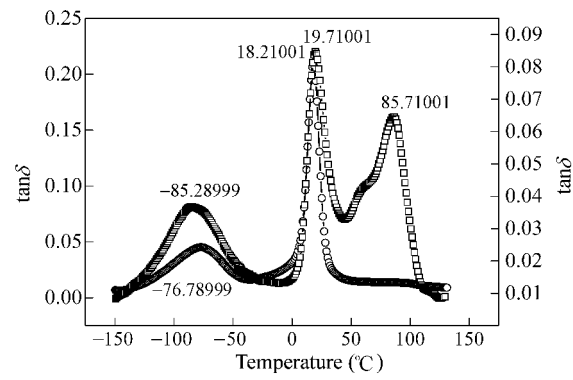


Fig. 6 DMA curves of terpolymer TP6-1 (○) and TP1-1 (□)

三元共聚物在 20℃ 下的拉伸力学性能如表 2 所示,当 CHC 含量较低时,三元共聚物(TP6-1)的断裂伸长率达到(559 ± 102)%,但拉伸强度较低,只有(13 ± 1)MPa,符合线形聚合物处于高弹态时的力学行为.当 CHC 含量较大时,三元共聚物(TP1-1)显示出较好的机械强度和拉伸性能(杨氏模量(900 ± 17)MPa,拉伸强度(38 ± 2)MPa,断裂伸长率(26.3 ± 9.2)%).

我们进一步考察了三元共聚物 TP1-1 在不同温度下的力学性能. TP1-1 注射标准件,拉伸速率在 50 mm/min 条件下,25℃ 时的弹性模量为 995.7 MPa,断裂伸长率 42.3%,拉伸强度 27.1 MPa.而在 50℃ 时,TP1-1 的弹性模量 868.7 MPa,断裂伸长率 57.6%,拉伸强度 15.2 MPa.作为对比,PPC 在 25℃ 时的弹性模量为 1210.0 MPa,断裂伸长率

23.1%,拉伸强度 33.8 MPa. 由于普通的 PPC 在 50℃ 时已经失去强度,我们考察了 40℃ 时的力学性能,此时 PPC 的弹性模量为 56.8 MPa,断裂伸长率为 1814.9%,拉伸强度降低到 2.1 MPa.与 PPC 相比,三元共聚物的力学性能随温度变化的幅度小得多.通过三元共聚,聚合物的高温尺寸稳定性得到了较大的提高.

Table 2 Tensile properties of the terpolymers				
Sample	Yangs modulus (MPa)	σ_{yield} (MPa)	σ (MPa)	Strain at break (%)
PPC	891 ± 75	32 ± 4	40 ± 1	10.0 ± 1.3
TP1-3	979	42	42	4.4
TP1-1	900 ± 17	38 ± 2	48 ± 2	26.3 ± 9.2
TP2-1	525 ± 158	20 ± 2	30 ± 8	313 ± 10
TP6-1	267 ± 10	17 ± 2	13 ± 1	559 ± 102
TP8-1	81 ± 15	18 ± 6	19 ± 5	656 ± 209

Testing temperature 20℃ ; Drawing rate 10 mm/min

3 结论

采用稀土三元催化剂实现了氧化环己烯-环氧乙烷-二氧化碳的三元共聚合反应,所得三元共聚物主要为无规共聚结构.引入环氧乙烷解决了氧化环己烯-二氧化碳共聚物的脆性问题,有助于实现其熔体加工,改变环氧单体比例可调节聚合物的耐温性能和机械性能,从而为合成满足不同需要的脂肪族聚碳酸酯提供了一个新途径.

致谢 感谢本单位的张建国研究员、裴凤奎研究员对 NMR 结果的有益讨论.

REFERENCES

1 Inoue S. Die Makromolekulare Chemie,1969,130 210 ~ 220
2 Beckman E J. Science,1999,283 946 ~ 947
3 Sugimoto H,Inoue S. J Polym Sci Polym Chem,2004,42 5561 ~ 5573
4 Coates G W,Moore D R. Angew Chem Int Edit,2004,43 6618 ~ 6639
5 Yu Tao (于涛),Wang Dujin (王笃金),Wang Fosong (王佛松). Chinese Polymer Bulletin (高分子通报),2007,(5) 23 ~ 34
6 Lai M F,Li J,Liu J J. J Therm Anal Calorim,2005,82 293 ~ 298
7 Koning C,Wildeson J,Parton R,Plum B,Steeman P,Darensbourg D J. Polymer,2001,42 3995 ~ 4004
8 Zhang Nairong (张乃荣),Wang Xianhong (王献红),Zhao Xiaojiang (赵晓江),Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2005,(4) 571 ~ 573
9 Lu Lingbin (卢凌彬),Huang Kelong (黄可龙),Huang Lu (黄路),Yan Wenbin (颜文斌). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2005,(3) 384 ~ 388
10 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
11 Liu B Y,Zhao X J,Wang X H,Wang F S. Polymer,2003,44 1803 ~ 1808
12 Hsu T J,Tan C S. Polymer,2001,42 5143 ~ 5150
13 Nakano K,Nozaki K,Hiyama T. Macromolecules,2001,34 6325 ~ 6332

14 Cheng M, Darling N A, Lobkovsky E B, Coates G W. Chemical Communications, 2000, 20 2007 ~ 2008

15 Rinaldi P L. ACS Symp Ser, 2003, 834 94 ~ 122

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBON DIOXIDE-ETHYLENE OXIDE-CYCLOHEXENE OXIDE TERPOLYMERS

MIN Jiadong^{1,2}, ZHANG Yaming¹, CHEN Yuyan¹, WANG Xianhong¹, ZHAO Xiaojiang¹, WANG Fosong¹

⁽¹⁾ Polymer Material and Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

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

Abstract Poly(cyclohexene carbonate) (PCHC) is one of the few biodegradable polymers maintaining dimension stability over 100°C due to its high T_g of 115°C, but PCHC is quite difficult for melt processing because of its brittleness. In this work, backbone modification route was proposed by intercalating soft ethylene carbonate segments among the hard cyclohexene carbonate segments, where the terpolymerization of carbon dioxide (CO_2), ethylene oxide (EO) and cyclohexene oxide (CHO) was carried out under ternary rare earth metal coordination catalyst prepared from $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$, glycerin, and ZnEt_2 . The terpolymerization was carried out at 70°C in a 2000 mL autoclave for 10 h. The obtained terpolymers were subjected to $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ experiments for structure analysis, Gel permeation chromatography (GPC) was used to determine the number average molecular weight and its polydispersity, and dynamic mechanical analysis (DMA) was used for thermo-mechanical studies, the mechanical performance was done with a ZWick/Z010 multi-function mechanical testing instrument. The catalytic activity was between 425 g/(mol Zn h) and 691 g/(mol Zn h), depending on the molar ratio of CHO to EO, and the number average molecular weight ranged between 7.2×10^4 and 7.9×10^4 , with polydispersity index changing from 3.17 to 3.57. The optimal catalytic activity reached 691 g/(mol Zn h) when equal molar ratio of EO and CHO was added, and the obtained terpolymer showed a number average molecular weight of 7.9×10^4 with polydispersity index of below 3.5. The absorption peaks in $^1\text{H-NMR}$ spectra of poly(ethylene carbonate), poly(cyclohexene carbonate) and related terpolymer were assigned. For the terpolymer obtained from equal molar ratio of EO to CHO, heteronuclear multiple-bond correlation (HMBC) experiments showed that alternating linkages between ethylene carbonate and cyclohexene carbonate were only 26.9% in the terpolymer, and random structure consisting of ethylene carbonate (EC) units and cyclohexene carbonate (CHC) units was predominant. For the terpolymer obtained from equal molar ratio of EO to CHO, the dynamic mechanical analysis (DMA) spectra showed three peaks, one peak at -80°C was attributed to a second transition in the terpolymer, the another two peaks appeared at 20°C and $80 \sim 100^\circ\text{C}$ were assigned to the glass transitions of the polymer related to ethylene carbonate segments and cyclohexene carbonate segments, respectively, the existence of two glass transitions at different temperatures indicated that the existence of soft and hard segments in the backbone. Introducing EO as the third comonomer was effective to solve the brittleness of PCHC making it melt processable, moreover, the thermal and mechanical properties of the terpolymer can be adjusted by changing the molar ratio of EO and CHO in comonomers. For the terpolymer obtained from equal molar ratio of EO to CHO, the Young's modulus at 25°C was 995.7 MPa, and its tensile strength was 27.1 MPa with elongation at break of 42.3%. When the temperature was raised to 50°C , the Young's modulus maintained 868.7 MPa, and its tensile strength was 15.2 MPa with elongation at break of 57.6%. As a reference, poly(propylene carbonate) lost mechanical strength at 50°C , the Young's modulus at 40°C was found to be 56.8 MPa, and its tensile strength was 2.1 MPa with elongation at break of 1814.9%. Therefore, by means of terpolymerization of CO_2 , EO and CHO, a melt processable biodegradable polymer with improved dimension stability at higher temperatures was prepared.

Keywords Carbon dioxide, Ethylene oxide, Cyclohexene oxide, Terpolymerization