

SalenAl(OⁱPr) 催化 CO₂ 与氧化环己烯共聚及影响因素研究^{*}

罗建新^{1,2} 崔 奇¹ 张 敏^{1**} 刘保华¹ 陈立班¹

(¹ 中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 以 SalenAl(OⁱPr) 为催化剂, 分别加入各种路易斯碱作为共催化剂催化二氧化碳与氧化环己烯共聚, 发现共聚催化效率与共催化剂的供电子能力有关. 分别研究催化剂浓度、共催化剂的用量、反应时间、反应温度、CO₂ 压力等各种因素对该共聚反应的影响, 发现 SalenAl(OⁱPr) 浓度为 2 g/L 时, 以等摩尔量的二甲氨基吡啶(DMAP)作为共催化剂, 在 4 MPa 的 CO₂ 和 80℃ 下反应 32 h, 可得到碳酸酯键含量 > 99% 的共聚产物, 其催化效率高达 495 g/g, ¹³C-NMR 检测表明共聚物为无规立构聚合物, GPC 测得分子量 M_n 为 55900, 分子量分布比较窄(PDI = 1.32). DSC 得到共聚物的玻璃化转变温度为 136℃, 热重分析(TGA)可以看出共聚物在 350℃ 可完全分解, 具有优良的热分解性.

关键词 二氧化碳, 氧化环己烯, 共聚, SalenAl(OⁱPr), 热分解

自从 2002 年 Darensbourg 等^[1,2] 首次将 SalenMX 用于催化 CO₂ 共聚以来, 由于其催化效率高, 副产物环状碳酸酯少, 能够得到高交替度的共聚产物, 而且催化剂本身对水分不太敏感, 便立即成为 CO₂ 共聚催化剂研究的热点, 并形成了一系列 Cr^[3~6], Co^[7~9], Sn^[10], Ga^[11], Fe^[12], Al^[13,14] 等不同金属活性中心的 SalenMX 催化体系.

其中 SalenCrX 的研究比较早, 并且催化效率也最高, 催化二氧化碳与氧化环己烯共聚的催化效率为 512 g/g^[4]; 但在催化剂制备过程中使用了对水分、空气较为敏感的 CrCl₂、KH、BuLi 等物质, 且金属铬毒性较强. Nakano 和 Lu 等^[7,9] 用 SalenCoOAc 催化 CO₂ 和环氧丙烷(PO)共聚, 催化效率 200 g/g 左右, 但此催化剂配体苯基上含特丁基或哌啶环, 结构复杂, 难于合成. 而 SalenSnX 催化 CO₂ 和 PO 反应, 仅得到环状碳酸酯^[10]; SalenGaX, SalenFeX 等催化剂的效率太低^[11,12]. 2005 年, Darensbourg 等^[13] 用 SalenAlX 作催化剂催化二氧化碳共聚, 其催化效率仅 75.8 g/g 而 Inoue 等^[14] 用 Et₄NOAc 为共催化剂, 将催化效率提高到 100 g/g 左右. 而他们在合成该催化剂时用到了对水分敏感的 AlEt₃ 或 Et₂AlCl 及结构复杂的 SalenH₂ 配体, 成本较高.

2006 年本课题组^[15] 用水杨醛、邻苯二胺、异丙醇铝等制备了催化剂 SalenAl(OⁱPr), 结构如图

1 所示. 该催化剂制备简单、原料便宜无毒、且对水分不太敏感, 催化了二氧化碳和氧化环己烯共聚, 得到的共聚物分子量分布窄, 当时的催化效率为 190 g/g, 是一种具有良好工业化前景的催化剂. 本文通过改变各种条件来研究各种因素对共聚反应的影响, 探索出最佳反应条件, 使催化效率提高了近 3 倍, 达到 495 g/g, 共聚物数均分子量也达到了 55900.

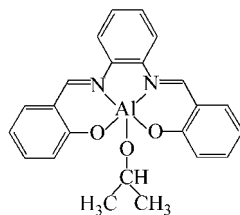


Fig. 1 Structure of SalenAl(OⁱPr)

1 实验部分

1.1 药品和仪器

二氧化碳与氧化环己烯聚合反应在 130 mL 不锈钢高压反应釜中进行. *N*-甲基咪唑(*N*-MeIm), *N,N*-二甲氨基吡啶(DMAP), 四正丁基溴化铵(Bu₄NBr), 1,8-二氮双环[5.4.0]-十一碳-7-烯(DBU)为 Aldrich 试剂, 未经处理直接使用; 氧化环己烯为 Acros 试剂, 经 CaH₂ 室温干燥后使用; 二氧化碳和高纯氮为钢瓶装商用品, 干燥后使用;

^{*} 2007-08-20 收稿, 2007-09-25 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20274053)资助项目和广州市科技攻关项目(项目号 2007z3-D0261);

^{**} 通讯联系人, E-mail: zhangmin@gic.ac.cn

乙醇,甲醇,四氢呋喃(THF),三氯甲烷等溶剂均为国产分析纯试剂,使用前用分子筛干燥.

1.2 实验步骤

1.2.1 催化剂 SalenAl(OⁱPr) 的制备 参考文献[15]合成.

1.2.2 SalenAl(OⁱPr) 催化二氧化碳和氧化环己烯共聚 将一定量的催化剂 SalenAl(OⁱPr) 与一定比例的共催化剂放入 130 mL 高压釜中,抽真空干燥,在氮气保护下,用注射器抽取一定量氧化环己烯加入反应釜中,然后充入二氧化碳,在设定温度下反应一段时间,待反应釜冷至室温,缓慢放出剩余的 CO₂ 气体,取出产物.产物用 CHCl₃ 溶解,甲醇沉淀后,70℃真空干燥得到粉末状固体.

1.2.3 测试 IR 光谱用 Analect 公司的 RFX-65A 型 FT-IR 仪器测定; ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 用 DRX-400 谱仪测定.分子量用凝胶渗透色谱测量;特性粘数[η]用氯仿作溶剂于 30℃下用乌氏粘度计测定.玻璃化转变温度采用差示量热扫描仪在 N₂ 气氛中以 10 K/min 升温测定.热失重分析采用 TG 热分析仪在 N₂ 气氛下以 10 K/min 升温测定.

2 结果与讨论

2.1 共聚产物的合成与表征

用 SalenAl(OⁱPr) 和一定比例的路易斯碱做共催化剂催化 CO₂ 和氧化环己烯(CHO) 共聚得到聚碳酸环己二酯(PCHC).共聚产物经 IR 检测,在 1750 cm⁻¹ 处有强的吸收峰,为聚碳酸酯 ν_{C=O} 特征的伸缩振动吸收峰;1280 cm⁻¹ 和 1060 cm⁻¹ 为酯键的 ν_{C-O-C} 伸缩振动;1800 cm⁻¹ 处有很弱的吸收,说明有极少量的副产物环状碳酸酯生成.在 ¹H-NMR 谱图中,与碳酸酯键相邻的碳上的质子信号的化学位移为 4.6,与醚键相邻的碳上的质子信号在 δ = 3.5 处,共聚物中碳酸酯键含量可以用核磁共振氢谱上的积分强度计算得到.共聚物的 ¹³C-NMR 谱图如图 2,在 δ = 153.7 处有一个峰(为等规共聚物链上的 C=O 碳的信号),并且在 δ = 153.2, 153.0 处有峰(为间规共聚物链上的 C=O 碳的信号),表明了聚合物为无规立构聚合物.

2.2 共聚反应的影响因素

2.2.1 共催化剂类型的影响 不同的共催化剂对 CO₂ 与 CHO 的共聚反应的催化效率、共聚物的碳酸酯键含量及特性粘数有很大影响.如表 1

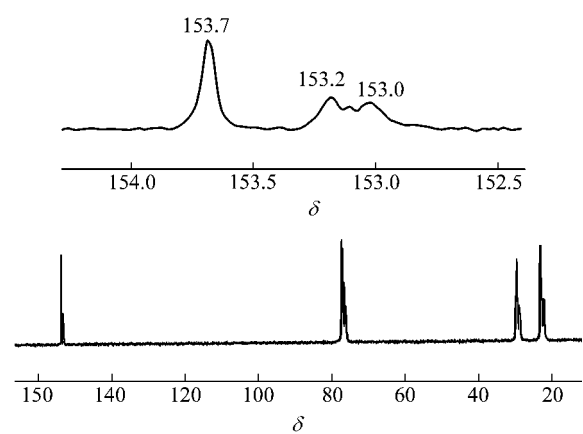


Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of the copolymer

所示.

Table 1 Influence of the type of cocatalyst on copolymerization of CO₂ and CHO^a

Run	Cocatalyst	Catalytic efficiency (g/g)	Carbonate ^b (%)	[η] (dL/g)
1 ^c	—	27	91.4	—
2	DMAP	221	98.0	0.078
3	Bu ₄ NBr	193	95.7	0.050
4	N-MeIm	118	97.6	0.050
5	DBU	95	97.6	0.050

^aAll copolymerizations performed with 50 mg of catalyst, 2.5 equiv of cocatalyst in 8 mL of neat cyclohexene oxide and 4 MPa CO₂ at 80℃ for 32 h; ^b Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^c Without cocatalyst

从表 1 中可以看出,在未加入任何共催化剂时,催化剂 SalenAl(OⁱPr) 对 CO₂ 和 CHO 共聚的催化效率很低,仅 27 g 聚合物/g 催化剂.当加入各种不同的共催化剂以后催化效率都有了很大的提高.其中 DMAP 作共催化剂时催化效率最高,共聚物的碳酸酯键含量和特性粘数也最高.供电子的共催化剂对二氧化碳和氧化环己烯共聚有利,这与 Darensbourg 对 SalenCrX 的研究结果相似^[16].

2.2.2 催化剂的浓度对共聚反应的影响 由表 2 可以看出,改变催化剂的浓度(催化剂浓度 = 催化剂的用量/单体的用量)对催化剂的效率有很大影响.当催化剂浓度为 6.25 g/L 时,催化剂的浓度高,活性中心多,催化效率相对较低,得到的共聚物分子量也偏低.随着催化剂浓度的降低,催化效率大大提高,当催化剂浓度为 2 g/L 时,催化效率达到最高,分子量也相应提高.催化剂浓度继续降低,反应体系中的活性中心减少,影响了反应速率,催化效率降低,但是由于活性中心的减少分子量有所升高.当催化剂浓度较低时,催化效率降

Table 2 Influence of catalyst concentration on copolymerization of CO₂ and CHO^a

Run	Catalyst concentration (g/L)	Catalytic efficiency (g/g)	Carbonate (%) ^b	M_n^c × 10 ⁻³	PDI ^c
1	6.25	221	98.1	—	—
2	5.00	244	98.5	31.4	1.31
3	3.75	258	98.7	33.5	1.32
4	2.50	420	98.9	40.2	1.41
5	2.00	495	99.1	52.7	1.40
6	1.67	468	99.1	55.1	1.30
7	1.33	458	98.9	54.2	1.37
8	1.25	399	98.5	12.5	2.65

^aAll reactions performed with catalyst and 2.5 equiv of cocatalyst in neat cyclohexene oxide at 80°C for 32 h; ^b Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^c Determined by gel permeation chromatograph calibrated with polystyrene standards in THF

低,产物的分子量也降低.这说明由于活性中心比较少,链转移也容易发生.从它比较宽的分子量分布(PDI 达到 2.65)也证明这一点.催化剂浓度对共聚物的碳酸酯键含量没有多大影响,均接近 99%,几乎为完全交替共聚物.

2.2.3 共催化剂 DMAP 的量对共聚反应的影响

共催化剂在共聚反应引发阶段与催化剂的金属中心配位,形成活性中心,共催化剂的比例对活性中心的形成有很大影响,从而影响到共聚反应的催化效率及分子量.

从表 3 可以看出,在其他反应条件相同的情况下,不加共催化剂或共催化剂的用量较低时,催化剂的活性很低.共催化剂的用量太高,就会阻碍单体的配位,延长共聚反应的诱导期,从而导致相同时段内二氧化碳共聚的催化效率下降.当共催化剂 DMAP 与催化剂的摩尔比在 1~2.5 间时,催化效率均比较高,其中摩尔比为 1 时得到的共聚物的分子量相对较高.

Table 3 Influence of cocatalyst loading on copolymerization of CO₂ and CHO^a

Run	Cocatalyst loading (equivalent)	Catalytic efficiency (g/g)	Carbonate (%) ^b	M_n × 10 ⁻³	PDI ^c
1	0.5	230	98.6	10.6	2.70
2	1.0	495	99.4	55.9	1.32
3	2.0	525	99.4	53.0	1.35
4	2.5	495	99.1	52.7	1.41
5	4.0	487	98.9	31.0	1.42
6	6.0	423	98.5	31.4	1.42

^aAll copolymerizations performed with 20 mg of catalyst, DMAP as cocatalyst in 10 mL of neat cyclohexene oxide and 4 MPa CO₂ at 80°C for 32 h; ^bDetermined by ¹H-NMR spectroscopy; ^cDetermined by gel permeation chromatograph calibrated with polystyrene standards in THF

2.2.4 反应时间对共聚反应的影响

由表 4 可以看出二氧化碳共聚需要一定的活化时间,共聚反应存在诱导期.诱导期内生成的少量低分子量共聚物的碳酸酯键含量比较低,反应 6 h 的得到的共聚物的碳酸酯键含量仅为 96.5%.随着时间的延长,二氧化碳和氧化环己烯不断的交替插入到活性中心,生成高交替共聚物,共聚产物的碳酸酯含量均在 99%左右,催化效率和分子量也渐渐增加,32 h 达到最大值.然后随着时间的继续增加,催化效率基本上没有什么变化,但共聚物的分子量降低.这是因为催化剂引发开始后,反应体系中单体氧化环己烯和二氧化碳的浓度较高,随反应时间的延长聚合物链增长速度较快,表现为催化效率升高、分子量增大.在 32 h 左右催化效率和分子量都达到了最大值.随着反应的进行,反应体系中单体浓度降低,链增长速率下降.而共聚物浓度的升高,导致了共聚的逆反应降解反应速率上升.综合以上两方面因素,使得催化效率增加缓慢,并且共聚物的分子量先增加后降低.共聚反应存在着较长的诱导期可能是由催化剂的空间因素和电子因素造成的,Darensbourg 等^[16]用改变共催化剂和与活性中心相连的引发基团的方法缩短了该聚合反应的诱导期,下一步我们将借鉴这一方法进行实验,有关的研究正在进行中.

Table 4 Influence of reaction time on copolymerization of CO₂ and CHO^a

Run	Reaction time (h)	Catalytic efficiency (g/g)	Carbonate (%) ^b	M_n × 10 ⁻³	PDI ^c
1	6	79	96.5	25.9	1.21
2	12	207	98.4	29.8	1.22
3	24	412	98.9	41.1	1.39
4	32	495	99.4	55.9	1.32
5	40	499	99.0	70.1	1.35
6	64	490	99.1	53.1	1.40

^aAll copolymerizations performed with 20 mg of catalyst, DMAP as cocatalyst in 10 mL of neat cyclohexene oxide and 4 MPa CO₂ at 80°C;

^b Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^c Determined by gel permeation chromatograph calibrated with polystyrene standards in THF

2.2.5 反应温度对共聚反应的影响

如表 5 所示,在 40°C 下,共聚反应未能进行.随着反应温度的升高,催化效率和分子量均增加,在 80°C 左右,催化效率达到最大,分子量 M_n 也达到了 5.59 × 10⁴.在更高的温度(120°C)下,催化效率和分子量大大降低,副产物环状碳酸酯也增加到 14.1%.这可能因为在低温下,催化剂的活性低,

随着温度的升高催化活性迅速提高,链引发和链增长速度加快,在 80℃达到最高.温度继续升高,高温导致催化剂失活,表现为催化效率降低.同时,在高温时,降解反应速度加快,其中解拉链降解产生大量副产物环状碳酸酯,分子量降低.并且高温时碳酸酯键容易断裂,因此在 120℃时碳酸酯键的含量比较低,仅为 89.3%.

Table 5 Influence of temperature on copolymerization of CO₂ and CHO^a

Run	Reaction temperature (°C)	Catalytic efficiency (g/g)	Carbonate (%) ^b	M _n ^c × 10 ⁻³	PDI ^c	Cyclic carbonate (%)
1	40	0	—	—	—	—
2	60	127	97.0	29.7	1.20	1.9
3	80	495	99.4	55.9	1.32	0.1
4	100	334	98.3	38.2	1.29	1.7
5	120	71	89.3	—	—	14.1

^aAll reactions performed with 20 mg of catalyst,1.0 equiv of DMAP in 10 mL of CHO and 4 MPa CO₂ for 32 h; ^b Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^c Determined by gel permeation chromatograph calibrated with polystyrene standards in THF

2.2.6 CO₂ 压力对共聚反应的影响 如表 6 所示,二氧化碳压力较低时(1 MPa),随着共聚反应的进行,CO₂ 的浓度变的更低,CO₂ 共聚反应难以继续进行,催化效率和分子量都比较低.增加二氧化碳压力可以增加反应体系中二氧化碳浓度,使链增长速度加快,催化效率和分子量都升高.当二氧化碳的压力达到一定的值(大概 4 MPa 左右)后,过高的二氧化碳压力使活性中心钝化,导致了催化效率的降低,这在其它二氧化碳共聚催化剂的研究中也曾观察到^[17].同时高浓度的 CO₂,也促进了链转移的发生,使得共聚产物的分子量降低,分子量分布变宽.

Table 6 Influence of pressure of CO₂ on copolymerization of CO₂ and CHO^a

Run	Pressure of CO ₂ (MPa)	Catalytic efficiency (g/g)	Carbonate (%) ^b	M _n ^c × 10 ⁻³	PDI ^c
1	1	237	98.6	30.7	1.33
2	2	455	99.0	41.1	1.33
3	4	495	99.4	55.9	1.32
4	4.9	480	98.9	12.5	2.89

^aAll reactions performed with 20 mg of catalyst and 1.0 equiv of cocatalyst in 10 mL of neat cyclohexene oxide at 80℃ for 32 h; ^bDetermined by ¹H-NMR spectroscopy; ^cDetermined by gel permeation chromatograph calibrated with polystyrene standards in THF

2.3 共聚物的热性能

将共聚产物在 N₂ 气氛下,升温速率为 10 K/min,分别用差示量热扫描仪和 TG 热分析仪测得 DSC 和 TGA 曲线(如图 3,4).由图可见共聚物的玻璃化转变温度(T_g)为 136℃,280℃左右开始分解,350℃完全分解,不残留任何物质.在较低温度下(小于 400℃)可以完全分解成可挥发的小分子物质,不残留碳黑,可用做陶瓷粘合剂、电子牺牲材料等.

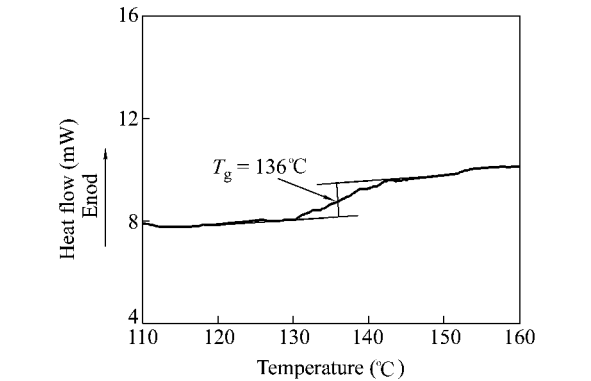


Fig. 3 DSC curves of the copolymer

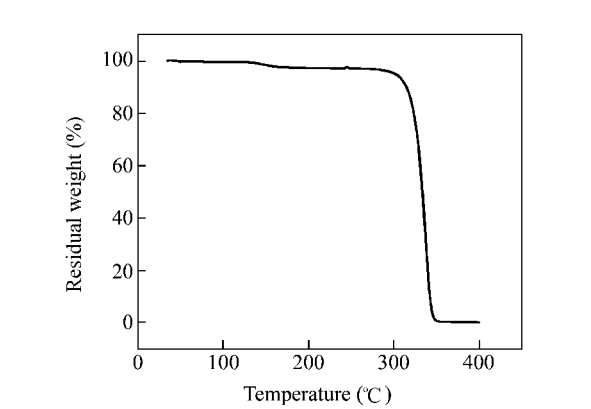


Fig. 4 TGA curves of the copolymer

用催化剂 SalenAl(OⁱPr),催化二氧化碳和氧化环己烯共聚得到了高交替度的聚碳酸环己二酯.并经过对各种反应影响因素的研究,发现浓度为 2 g/L 的 SalenAl(OⁱPr),以等摩尔量的 DMAP 作为共催化剂催化 CHO 和 4 MPa 的 CO₂ 在 80℃下反应 32 h,可得到碳酸酯含量 > 99% 的共聚产物,其催化效率高达 495 g/g,GPC 测得共聚物分子量达到 5.59 × 10⁴,多分散性指数为 1.32,¹³C-NMR 检测表明共聚物为无规立构聚合物,DSC 得到共聚物的玻璃化转变温度达到 136℃,TGA 结果看出共聚物在 350℃左右可完全分解,不残留任何

物质,利用这些优良的热分解性能,可开发出材料的新高值化应用.

REFERENCES

- 1 Darensbourg D J, Yarbrough J C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6335 ~ 6342
- 2 Darensbourg D J. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2388 ~ 2410
- 3 Li B, Zhang R, Lu X B. *Macromolecules*, 2007, 40(7): 2303 ~ 2307
- 4 Darensbourg D J, Mackiewicz R M, Phelps A L, Billodeaux D R. *Acc Chem Res*, 2004, 37(11): 836 ~ 844
- 5 Xu X Q, Wang C M, Li H R, Wang Y, Sun W L, Shen Z Q. *Polymer*, 2007, 48(14): 3921 ~ 3924
- 6 Luinstra G A, Haas G R, Molnar F, Bernhart V, Eberhardt R, Rieger B. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(21): 6298 ~ 6314
- 7 Nakano K, Kamada T, Nozaki K. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2006, 45(43): 7274 ~ 7277
- 8 Shi L, Lu X B, Zhang R, Peng X J, Zhang C Q, Li J F, Peng X M. *Macromolecules*, 2006, 39(17): 5679 ~ 5685
- 9 Lu X B, Shi L, Wang Y M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(5): 1664 ~ 1674
- 10 Jing H W, Edulji S K, Gibbs J M, Stern C L, Zhou H Y, Nguyen S T. *Inorg Chem*, 2004, 43: 4315 ~ 4327
- 11 Darensbourg D J, Billodeaux D R. *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7: 755 ~ 761
- 12 Darensbourg D J, Ortiz C G, Billodeaux D R. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357: 2143 ~ 2149
- 13 Darensbourg D J, Billodeaux D R. *Inorg Chem*, 2005, 44(5): 1433 ~ 1442
- 14 Sugimoto H, Ohtsuka H, Inoue S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(18): 4172 ~ 4186
- 15 Cui Qi(崔奇), Zhang Min(张敏), Xu Shouping(徐守萍), Liu Baohua(刘保华), Chen Liban(陈立班). *Acta Polymer Sinica(高分子学报)*, 2006, (3): 541 ~ 544
- 16 Darensbourg D J, Mackiewicz R M, Rodger J L, Phelps A L. *Inorg Chem*, 2004, 43(6): 1831 ~ 1833
- 17 You Jinxiu(尤金秀), Zhang Min(张敏), Liu Baohua(刘保华), Chen Liban(陈立班), Wu Guofeng(吴国锋), Zhang Songwei(张松伟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (5): 750 ~ 753

STUDIES OF THE COPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE AND CYCLOHEXENE OXIDE WITH SALENAl(OⁱPr) CATALYST AND EFFECTS OF REACTION CONDITIONS

LUO Jianxin^{1,2}, CUI Qi¹, ZHANG Min¹, LIU Baohua¹, CHEN Liban¹

⁽¹⁾ Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650)

⁽²⁾ Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract SalenAl(OⁱPr) complex, prepared by reaction of SalenH₂ (*N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine) and isopropoxide aluminum, has been shown to be an effective catalyst for the coupling of carbon dioxide and cyclohexene oxide to afford poly(cyclohexenylene carbonate) (PCHC) with small quantities of byproduct.

The addition of various cocatalysts, including 4-dimethyl(amino) pyridine (DMAP), *N*-methyl imidazole (*N*-MeIm), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) and tetra-*n*-butylammonium chloride (Bu₄NCl) can greatly enhance the catalytic efficiency, and more donating DMAP can offer the best copolymerization result. The relative DMAP loading also plays an important role in polymer formation. Experiments indicated that 1 equiv of DMAP was the optimum cocatalyst loading. At higher cocatalyst loading, there is a little increase in polyether linkages as well as a dramatic decrease in the molecular weight of the copolymer.

Effects of reaction condition such as catalyst concentration, reaction time, temperature, CO₂ pressure on copolymerization were probed in detail. Through varying catalyst concentration, it was found that both lower and higher catalyst concentration led to lower catalytic efficiency and lower M_w , and maximum catalytic efficiency was observed in the presence of catalyst concentration around 2 g/L. The catalyst concentration seemed not to influence the carbonate content in the copolymer significantly. Almost in all cases highly alternative copolymers were obtained.

As far as reaction time is concerned, the catalytic efficiency and molecular weight are enhanced with increasing time at the beginning, it reaches a maximum around 32 h, and then drops slowly. Carbonate content as low as 96.5% was observed at the very beginning, afterward the copolymerization quickly tended to proceed alternatively. Both the catalytic efficiency in copolymerization and molecular weight of PCHC raised with increasing reaction temperature from 40°C to 80°C. At temperatures above 80°C, the polymer yield and molecular weight went down with further increasing temperature due to serious degradation of the obtained polymer. Increasing CO₂ pressure, while was less than 4 MPa, enhanced the catalytic efficiency. Higher pressure favored the formation of alternative copolymer as expected, but rather high CO₂ pressure was harmful to copolymerization.

In conclusion, the best results were obtained from the reaction at 80°C for 32 h, with 2.0 g/L SalenAl(OⁱPr) and CO₂ pressure of 4 MPa using 1.0 equiv of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as cocatalysts. The highest turnover number (TON) is 495 g of polymer/g of catalyst. The produced copolymer is completely alternated polymer (percent of carbonate > 99%), and had a M_n value of 55900 with a polydispersity index of 1.32 as determined by gel permeation chromatography. On ¹³C-NMR spectroscopy, chemical shifts observed at 153.7, 153.2, and 153.0 indicate the production of largely atactic polymer. The thermal properties of the copolymer were obtained by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) in N₂ and at a heating rate of 10 K/min. DSC showed that the high alternating PCHC copolymer exhibited higher glass transition temperature (136°C) than their corresponding values reported in the literature, and TGA results indicated that the high alternating PCHC copolymer began its decomposition at 280°C and then decomposed completely upon 350°C. The high alternating PCHC has excellent thermal decompose properties, and can be applied as MEMS sacrificial material.

Keywords Carbon dioxide, Cyclohexene oxide, SalenAl(OⁱPr), Copolymerization, Thermal decomposition