

呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳的共聚反应研究*

侯继强^{1,2} 乔立军¹ 魏 军¹ 胡玉玺^{1,2} 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松^{1,3}

(¹ 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)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039) (³ 中国科学院 北京 100864)

摘 要 采用糠醇和环氧氯丙烷反应制备了纯度较高的呋喃甲基缩水甘油醚,随后呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳在稀土三元催化剂 $Y(CCl_3COO)_3$ -甘油- $ZnEt_2$ 的催化下发生共聚反应,生成侧链为呋喃甲醚侧基的脂肪族聚碳酸酯.共聚物主链结构规整,主要为聚酯结构,数均分子量最高可达 13.0×10^4 ,共聚物的玻璃化转变温度为 $-29 \sim -30^\circ\text{C}$, 5 wt% 起始热分解温度大于 231°C .

关键词 二氧化碳,呋喃甲基缩水甘油醚,聚碳酸酯,共聚反应

1969 年日本的井上祥平教授实现了二氧化碳和环氧化物的共聚反应,所制备的脂肪族聚碳酸酯不仅具有较好的力学性能,还具有全生物降解性能^[1],因此二氧化碳和环氧化物的共聚反应有望成为二氧化碳固定和高附加值利用的重要途径之一,并对减少塑料引起的“白色污染”起到积极作用.另一方面,随着世界上对石化资源可持续供给的担忧日益加剧,导致原油和煤炭价格飞涨,减少高分子材料对石化资源的依赖已经成为高分子科学研究的一个重要方向,其中一个重要的例子是以可再生的天然植物为原料制备出糠醛、糠醇等呋喃基化合物,并在此基础上合成有机化合物甚至聚合物材料^[2].基于本实验室在二氧化碳和环氧化物共聚反应方面的研究基础,本文通过糠醇和环氧氯丙烷反应制备呋喃甲基缩水甘油醚,进而将其作为一类新型环氧化物单体,在 $Y(CCl_3COO)_3$ -甘油- $ZnEt_2$ 组成的稀土三元催化剂下进行呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳的二元共聚反应,试图合成出高分子量的脂肪族聚酯.由于糠醇可由来自玉米芯的糠醛获得,而环氧氯丙烷则可来自植物油的甘油获得,若能通过呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳反应合成高分子量的二氧化碳共聚物,则将为非石油路线合成二氧化碳共聚物提供一个新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1,4-二氧六环为化学纯试剂,使用前经 CaH_2

回流 2 h,在 N_2 保护下蒸出,用分子筛除水后备用.糠醇为化学纯试剂,使用前经减压蒸馏后直接使用.环氧氯丙烷为分析纯试剂,直接使用.氢氧化钠分析纯试剂,直接使用.四叔丁基硫酸氢铵为分析纯试剂,直接使用.二氧化碳纯度 $> 99.9\%$,直接使用.二乙基锌和 $Y(CCl_3COO)_3$ 按文献[3,4]方法制备.

聚合物的红外光谱采用溶液涂膜法用 TENSOR 傅立叶变换红外光谱仪测定.聚合物的核磁共振谱由 Bruker AV-400/300 MHz 核磁共振谱仪(NMR)获得,溶剂为氘代氯仿.聚合物的分子量使用 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,以聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为洗脱液,流速 1 mL/min.聚合物的差热分析用 TA-Q100 型 DSC 热分析仪测得,测试在 N_2 气氛下进行,升温速度 10 K/min.聚合物的热失重曲线由 Perkin-Elmer TGA-7 热重分析仪获得,在 N_2 气氛下以 10 K/min 的速度从室温加热到 500°C .

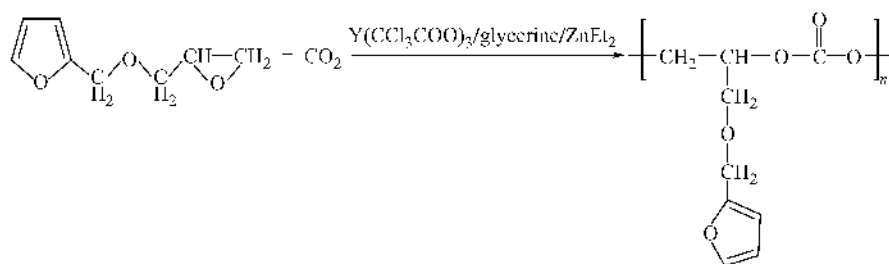
1.2 呋喃甲基缩水甘油醚的合成

呋喃甲基缩水甘油醚参照文献^[5]方法合成,但做了必要的改动.在装有电动搅拌器、温度计和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中,加入 600 mL 环氧氯丙烷、800 mL 氢氧化钠溶液(50 wt%)、和 25 g 四叔丁基硫酸氢铵.将蒸馏过的 375 g 糠醇通过恒压滴液漏斗在充分搅拌下缓慢滴入三口烧瓶内,控制体系温度不超过 20°C ,反应 3 ~ 5 h 后,反应液用蒸馏水洗涤至中性,所获得的有机相用无水硫酸镁干燥后,在 70°C 下减压蒸馏除去未反应的

环氧氯丙烷,得粗产物.粗产物经精馏,在恒定压力下收集 95 ~ 100℃ 恒馏分液体,得终产物呋喃甲基缩水甘油醚 447 g,收率为 76%,经严格除水除氧处理后,获得聚合级呋喃甲基缩水甘油醚,纯度为 99.7%.

1.3 二氧化碳共聚物的合成

稀土三元催化剂 $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ -甘油- ZnEt_2 按照文献[6~8]方法制备.将稀土三元催化剂和 1,4-二氧六环溶剂以及一定量的呋喃甲基缩水甘油醚加入预先经过严格除水、除氧处理的 500 mL 高压反应釜中,然后迅速通入二氧化碳使釜内压力达到 4 MPa.聚合反应在设定温度和时间内完成.



Scheme 1 Copolymerization of furfuryl glycidyl ether and carbon dioxide

由共聚物的 IR 图谱(图 1)可以看出,在位于 1750 cm^{-1} 处有一个很明显的酯基吸收峰(碳酸酯基团中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰).从图 1 结果可以推断,稀土三元催化剂 $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ -甘油- ZnEt_2 能够催化 CO_2 与呋喃甲基缩水甘油醚进行共聚反应,生成聚碳酸酯.

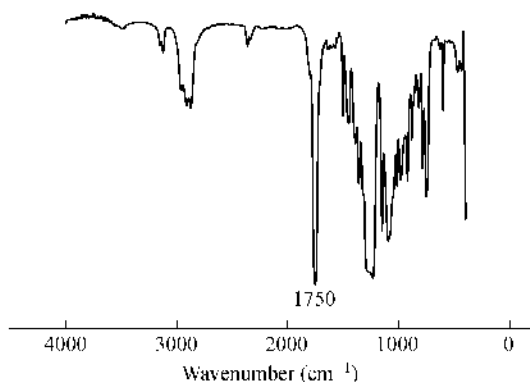


Fig. 1 FTIR spectrum of furfuryl glycidyl ether-carbon dioxide copolymer

Copolymerization conditions: ZnEt_2 , 1.8 mL; $n(\text{ZnEt}_2)/n(\text{glycerine}) = 2$, $(\text{ZnEt}_2)/n(Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3) = 20$; Furfuryl glycidyl ether, 50 mL; 1,4-dioxane, 30 mL; Pressure of CO_2 , 4.0 MPa; Temperature, 80℃; Polymerization time, 8 h

反应结束后,反应釜排压,并向釜内加入蒸馏水使聚合反应终止.釜内沉淀物用二氯甲烷溶解,然后采用 1 wt% 稀盐酸/乙醇溶液沉淀,随后用 95% 乙醇洗至中性,并在室温下真空干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构分析

在 $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ -甘油- ZnEt_2 三元催化剂作用下,呋喃甲基缩水甘油醚和 CO_2 发生聚合反应,形成带有呋喃甲醚侧基的聚碳酸酯.共聚反应如示意图 1 所示.

所得共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱(溶剂为 CDCl_3)如图 2 所示.谱图中的 $\delta(\text{e}) = 4.99$ 代表与碳酸酯相连接的一 CH —峰,为聚碳酸酯的特征峰, $\delta(\text{c}) = 4.46$ 为靠近呋喃环的一 CH_2 —, $\delta(\text{f}) = 3.63$ 为聚碳酸酯主链上的一 CH_2 —, $\delta(\text{d}) = 4.30$ 峰则应为侧链上靠近主链的一 CH_2 —.

所得聚合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱(溶剂为 CDCl_3)如图 3 所示.对图谱中各吸收峰进行了归属, $\delta = 65.08$ 、 $\delta = 65.99$ 、 $\delta = 67.32$ 分别为靠近呋喃环的一 CH_2 —、侧链上靠近主链的一 CH_2 —、和聚碳酸酯主链上一 CH_2 —的峰. $\delta = 74.24$ 代表与碳酸酯相连接的一 CH —峰. $\delta = 109.77$ 和 $\delta = 110.29$ 为呋喃环 4 位碳的峰. $\delta = 142.99$ 为呋喃环 3 位碳的峰. $\delta = 151.01$ 为呋喃环 2 位碳的峰. $\delta = 154.14$ 为碳酸酯上羰基碳的峰.

由于在所测定的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 图谱中尚未发现共聚物主链中有明显的聚醚链段存在.因此可以确定,呋喃甲基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物为结构单一的交替的聚碳酸酯结构.

2.2 聚合温度与时间对共聚反应的影响

表 1 列出了不同温度 and 不同时间的共聚结果.由表 1 可以看出,在一定温度范围内,随反应

Table 1 Copolymers from various copolymerization temperature and time

Run	Time (h)	Temp (℃)	$M_n \times 10^{-4}^a$	PDI(M_w/M_n) ^a	Catalyst activity(copolymer g/(mol Zn h))
a1	8	100	1.7	2.1	16.6
a2	8	80	10.4	3.92	161.3
a3	8	60	8.6	3.86	109.7
a4	8	40	10.4	4.05	38.6
a5	8	20	11.8	3.85	20.7
b1	20	80	13.0	3.52	61.5
b2	16	80	12.5	3.72	101.4
b3	12	80	11.4	3.58	154.5

Copolymerization conditions: ZnEt₂, 1.8 mL; $n(\text{ZnEt}_2)/n(\text{glycerin}) = 2$; $n(\text{ZnEt}_2)/n(\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3) = 20$; Furfurylglycidylether, 50 mL; 1,4-Dioxane, 30 mL; Pressure of CO₂, 4.0 MPa; ^a M_n and M_w were measured by GPC.

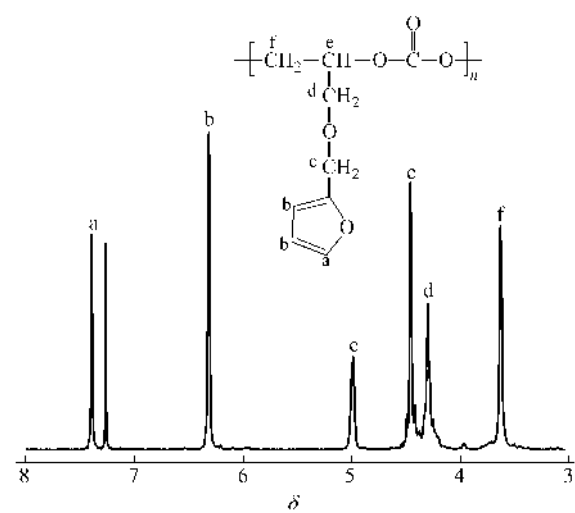


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the furfuryl glycidyl ether-carbon dioxide copolymer
Copolymerization conditions: see Fig. 1.

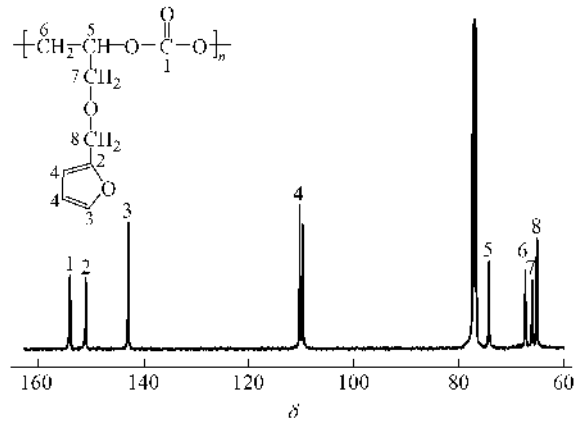


Fig. 3 ¹³C-NMR spectrum of the furfuryl glycidyl ether-carbon dioxide copolymer
Copolymerization conditions: see Fig. 1

温度的升高,共聚反应速率明显加快.在相同的反应时间内,共聚物收率由 20℃ 的 20.7 g/(mol Zn h)提高到 80℃ 的 161.3 g/(mol Zn h).但是过高

的共聚反应温度则对聚合产生不利影响,如当温度升高到 100℃ 时,共聚物的收率降至 16.6 g/(mol Zn h).这一现象可能与聚合温度过高,聚合体系中发生回咬反应,而使聚合物降解速度加快有关^[9].在 100℃ 下聚合所得的共聚物的分子量相应降低 1 个数量级也证明了上述推测是合理的.

从表 1 可以看出,随着共聚反应时间的增加,共聚物数均分子量有增大的趋势,若共聚反应时间为 20 h,共聚物的数均分子量可达 13.0×10^4 .值得指出的是共聚反应时间的延长对共聚物的分子量分布没有显著影响.

从表 1 还可以看出,在 80℃ 下进行共聚合反应,共聚合反应时间从 8 h 延长到 16 h,虽然单位时间内聚合物收率(g/mol Zn h)呈下降趋势,但按照每摩尔锌计算的聚合物总收率(g/mol Zn)则有明显提高.8 h 内聚合物总收率为 1290 g/mol Zn, 12 h 内聚合物总收率达到 1 854 g/mol Zn.但是继续延长反应时间,聚合物总收率也开始下降,如 16 h 内聚合物总收率为 1622 g/mol Zn, 20 h 内聚合物总收率则下降为 1230 g/mol Zn.由此表明聚合过程存在两个竞争的反应,聚合前期增长反应速率较快,远大于由回咬反应产生的降解反应,表现为聚合物总收率的增加.当共聚合进行到某一阶段后,回咬反应引起的降解反应逐渐增强,聚合增长速率开始减缓,导致 20 h 的聚合物总收率几乎和 8 h 的相近.

2.3 共聚物的热稳定性

表 2 列出了呋喃甲基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物的 DSC 分析结果.共聚物的 T_g 在 -29℃ ~ -30℃ 之间(表 2),相对于环氧丙烷-二氧化碳共聚物(PPC)的玻璃化转变温度(T_g : 35 ~ 38℃),降低了近 65℃.其原因可能有两个,一是由于在

聚合物分子链上引入了呋喃甲醚侧基,增加了聚合物分子间距离,降低了分子链间作用力.二是由于聚合物中可自由旋转的呋喃甲醚侧基对聚合物的内增塑作用,从而导致了共聚物 T_g 的降低^[10].

图 4 为普通的二氧化碳-环氧丙烷共聚物 (PPC)与呋喃甲基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物的热失重分析曲线.结合表 2 和图 4 的结果可以看出,数均分子量为 10.4×10^4 的呋喃甲基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物的初始热分解温度为 231°C ,较 PPC 的初始热分解温度提高了 43.8°C ,因此呋喃甲基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物的热稳定性明显高于 PPC,侧链呋喃甲基醚的存在提高了聚合物的热稳定性.此外,从表 2 还可以看出,数均分子量为 12.5×10^4 的呋喃甲基缩水甘

Table 2 Glass transition temperature (T_g) and onset thermal decomposition temperature (T_d) of the furfuryl glycidyl ether-carbon dioxide copolymer and PPC

Run	$M_n^a \times 10^{-4}$	T_g^b ($^\circ\text{C}$)	T_d onset ^c ($^\circ\text{C}$)
a ₂	10.4	-29.9	231.0
b ₂	12.5	-29.7	248.9
PPC	7.9	37	187.2

Copolymerization conditions of a₂ and b₂: see Table 1;

^a Determined by GPC; ^b Determined by DSC; ^c Determined by TGA

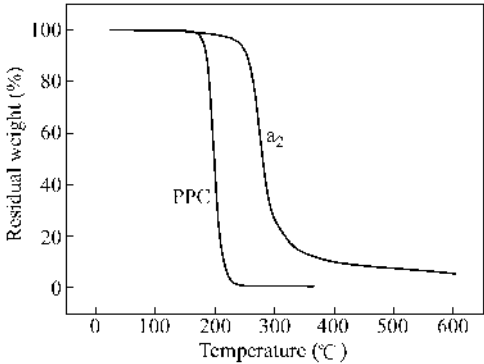


Fig. 4 TGA cave of the PPC and furfuryl glycidyl ether—CO₂ copolymer

油醚-二氧化碳共聚物的初始热分解温度达到 248.9°C ,因此数均分子量的提高有利于提高共聚物的热稳定性.

3 结论

呋喃甲基缩水甘油醚与 CO_2 在稀土三元催化剂 $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ -甘油- ZnEt_2 作用下可发生共聚反应,给出结构单一的交替的呋喃甲基缩水甘油醚-二氧化碳聚碳酸酯.该共聚物具有较低的 T_g ($-29 \sim -30^\circ\text{C}$)和相对较高的热稳定性(T_d onset 231°C).

REFERENCES

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. J Polym Sci Part B: Polym Lett, 1969, 7: 287 ~ 292
- 2 Claude M, Mohamed N B, Gandini A. Topics in Catalysis, 2004, 27: 11 ~ 30
- 3 Taylor M D, Carter C P, Wynter C L. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30: 1503 ~ 1511
- 4 Rzaczyn'ska Z, Brzyska W. Monatsh Chem, 1989, 120: 231 ~ 236
- 5 Mouzin G, Cousse H, Rieu J P, Duflos A. Synthesis, 1983, 2: 117 ~ 119
- 6 Zhao Xiaojiang(赵晓江), Liu Binyuan(刘宾元), Wang Xianhong(王献红), Zhao Daqing(赵大庆), Wang Fosong(王佛松). China patent, 98125655.4. 1998-12-24
- 7 Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2751 ~ 2754
- 8 Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. Polymer, 2003, 44: 1803 ~ 1808
- 9 Peng S W, An Y X, Chen C, Fei B, Zhuang Y G, Dong L S. Polym Degrad Stat, 2003, 80: 141 ~ 147
- 10 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

COPOLYMERIZATION OF FURFURYL GLYCIDYL ETHER AND CARBON DIOXIDE

HOU Jiqiang^{1,2}, QIAO Lijun¹, WEI Jun¹, HU Yuxi^{1,2}, WANG Xianhong¹, ZHAO Xiaojiang¹, WANG Fosong^{1,3}⁽¹⁾ Polymer Material and Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)⁽²⁾ Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039) ⁽³⁾ Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract To explore the non-petroleum route for carbon dioxide copolymers, furfuryl glycidyl ether oxirane with 99.7% purity was prepared from furfuryl alcohol and epichlorohydrin employing sodium hydroxide and tert-butylammonium sulfate as catalysts, where furfuryl alcohol was a hydrogenation product of furfural from pentose-rich agricultural residues like rice hulls, bagasse, corn cob, *et al.*, and epichlorohydrin could be produced from glycerine which was a byproduct in bio-diesel production. Copolymerization of carbon dioxide and furfuryl glycidyl ether was carried out in a 500 mL autoclave with carbon dioxide pressure of 4 MPa at elevated temperatures, using $\text{Y}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ -glycerine- ZnEt_2 coordination catalyst and 1,4-dioxane as solvent. Aliphatic polycarbonate with pendant furfuryl methyl ether was obtained with number average molecular weight as high as 13.0×10^4 . The glass transition temperature (T_g) of the resultant copolymer was around -30°C , which was 65°C lower than that of poly(propylene carbonate) (PPC), providing possibility for solving the brittleness of PPC, and the application window of PPC was therefore enlarged to lower temperature range. Compared with common PPC, this new polycarbonate showed significant improvement in thermal stability, the onset thermal degradation temperature (T_d) of the copolymer was 231°C , approximately 60°C higher than that of PPC.

Keywords Carbon dioxide, Furfuryl glycidyl ether, Polycarbonate, Copolymerization