

高聚物负载双金属催化剂催化 二氧化碳-氧化环己烯的共聚反应*

张南燕 陈立班** 杨淑英 余爱芳 何树杰

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 由 CO_2 -氧化环己烯(CHO)配位催化共聚制得高 T_g 的脂肪族聚碳酸亚环己基酯,并用 IR、NMR 和 DSC 等进行了表征,用 TG 对聚合物的热稳定性进行分析.加入环氧丙烷(PO)三元共聚并分析 PO/CHO 摩尔比对 T_g 的影响.加入异氰酸苯酯有提高产物特性粘数的作用.

关键词 二氧化碳,氧化环己烯,环氧丙烷,共聚反应,玻璃化转变温度,热稳定性

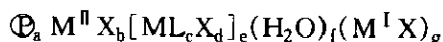
二氧化碳是在自然界取之不尽和在工业上不断产生的一种碳资源.二氧化碳和环氧化合物在阴离子配位催化剂,如二乙基锌和等摩尔的水^[1]作用下可发生共聚反应生成聚碳酸亚烷基酯.聚碳酸亚烷基酯是一种用途非常广的新型材料.它可以用作工程塑料、弹性体、涂料、胶粘剂、隔氧薄膜和生物降解材料.其反应不经过高耗能的还原反应,二氧化碳利用率高,是一个颇受重视的途径.我们已发展了一种阴离子配位聚合的方法^[2],用聚合物负载的双金属催化剂(PBM)可用较低的代价成功地实现环氧丙烷和二氧化碳的共聚.但产物聚碳酸亚丙基酯的玻璃化温度较低,难以较好地应用.改变参加反应的环氧化合物,如加入带脂环的或芳基的环氧化合物,可生成含脂环的或芳基的聚碳酸亚丙基酯,玻璃化温度会显著提高.本文报道在双金属阴离子配位催化剂(PBM)存在下氧化环己烯和二氧化碳共聚,以及改善产物热稳定性和提高产物分子量的方法.

1 实验部分

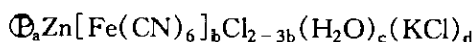
1.1 试样

CO_2 为钢瓶装商品,直接使用.氧化环己烯用 CaH_2 干燥(用 KF-1 型水分测定仪测得水分含量为 0.2‰),环氧丙烷和溶剂用 3nm 分子筛干燥.异氰酸苯酯(PI)和 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)分别为化学纯试剂直接使用.催化剂(PBM)是负载型双金属阴离子配位催化剂,即由一价金属 M^{I} 、二价金属 M^{II} 和三价或变价金属 M 分别与卤素或各种配位基形成的络合物,在含螯合原子的聚

合物 ① 存在下反应而成,其可能结构为:



其中 $a \sim g \geq 0$. 此处用的双金属是 Zn 和 Fe, 组成表示如下:



①: Poly(ethylene oxide); $b < 0.50$, $c < 0.76$, $d < 0.20$.

该催化剂是一种固体粉末,系由卤化锌、铁氰化铁和聚醚类大分子螯合剂按已报道的步骤制备^[3].

1.2 共聚反应

将催化剂置于压力釜中,在 N_2 保护下加入单体和溶剂.室温搅拌 0.5h 后充入 CO_2 至压力为 5MPa 左右.然后在一定温度下反应一定时间.产物用乙醚洗涤数次,除去未反应的单体.聚合物用氯仿溶解,离心除去催化剂.最后脱溶剂得到产物.

1.3 测试

IR 图谱用 Analect 公司的 RFX-65A 型 FTIR 仪测定. ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 用 DRX-400 谱仪测定. DSC 用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 型 DSC 仪分析. TG 采用岛津 DT-30B 热分析仪;在静态空气中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度下进行.特性粘数用氯仿作溶剂于 30°C 下用乌氏粘度计测定. $\text{P}(\text{CO}_2\text{-CHO})$ 中各单元分数 f 及聚碳酸酯和聚醚的含量 m 和 n 可从 ^1H -NMR 各讯号的积分强度 I 用式(1)~(4)计算:

$$f_{\text{CO}_2} = I_{4.7} / (2I_{4.7} + I_{3.4}) \quad (1)$$

$$f_{\text{CHO}} = 1 - f_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

$$m = I_{4.7} / (I_{4.7} + I_{3.4}) \tag{3}$$

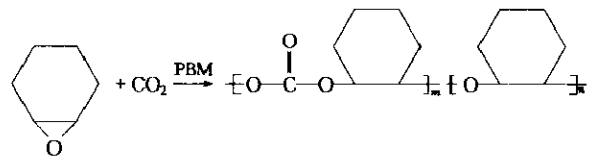
$$n = 1 - m \tag{4}$$

式中下标表示¹H-NMR 谱图中的化学位移, δ = 4.7 为交替链段中的 CH 讯号, δ = 3.4 为 CHO 互接链段中 CH 讯号.

2 结果与讨论

2.1 聚环己撑碳酸酯的合成与表征

2.1.1 合成 CO₂ 和氧化环己烯在 PBM 催化剂作用下能发生共聚反应, 通过阴离子配位共聚得到聚碳酸亚环己基酯. 聚合物用氯仿溶解, 溶剂挥发成膜, 60℃ 下真空干燥到恒重. 用此法可以得到透明的薄膜. 反应方程式如下:



其中的 *m* 表示聚碳酸酯, *n* 表示聚醚. *m* 和 *n* 的值可以从¹H-NMR 谱图上(图 1)的积分曲线计算得出. 此处 *m* 和 *n* 的值分别为 0.92 和 0.08, *n* 的值较小, 说明共聚生成聚碳酸酯的趋势较大. 反

聚生成聚醚^[4]. 其原因可能是氧化环己烯带有六元环, 环氧键处的位阻比较大, 催化剂难以配位催化.

在共聚反应中, 探讨了分别采用环己烷和甲苯作溶剂对反应的影响, 发现环己烷能给出较高的产率, 其值为 94.9%, 说明环己烷是较理想的溶剂(见表 1).

Table 1 Influence of catalyst, time and solvent to yield and [η]

Run	PBM(g)	t(h)	Solvent	Yield(%)	[η](dL/g)
1	0.16	48	Cyclohexane	62.3	—
2	0.20	48	Cyclohexane	83.3	0.095
3	0.24	48	Cyclohexane	89.5	0.078
4	0.30	48	Cyclohexane	94.9	0.054
5	0.24	24	Cyclohexane	73.1	0.070
6	0.24	72	Cyclohexane	90.7	0.078
7	0.24	48	Toluene	80.3	—

2.1.2 表征 ¹³C-NMR 的 δ = 153.5 (—OCO₂—), 76.5(CH), 20~30(CH₂) (图 2). 在聚合物 IR 谱图(图 3)中 1750(C=O), 1280(C—O)和 790cm⁻¹处显示脂肪族聚碳酸酯的特征吸收.

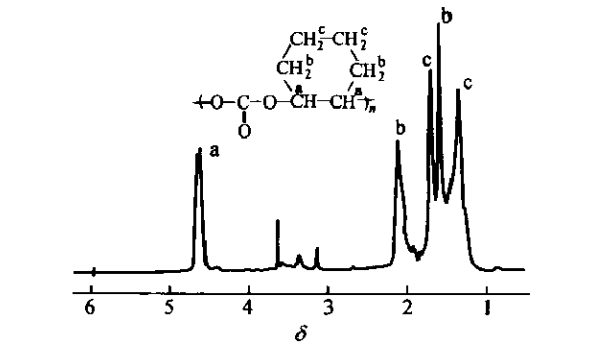


Fig. 1 ¹H-NMR of CO₂ and CHO copolymer

应的最佳温度是 80℃. 在 60℃ 时 CO₂ 和氧化环己烯并不发生反应. 70℃ 时, 反应生成的聚合物产率很低, 只有 30%. 在 80℃ 时反应 48h, 能得到特性粘数为 0.01dL/g 的聚合物. 高于 80℃ 则催化剂容易分解. 提高催化剂的用量, 共聚物产率增加而分子量降低. 反应时间延长, 共聚物产率及分子量都增加, 反应进行到一定时间后, 产率不再发生变化. 反应体系中不加入 CO₂, 氧化环己烯在双金属阴离子配位催化剂作用下, 自身并不能发生聚合反应, 这一点与环氧丙烷不同. 环氧丙烷在少量双金属阴离子配位催化剂(0.15%)作用下就能自

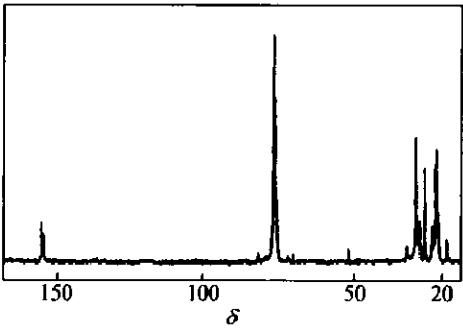


Fig. 2 ¹³C-NMR of CO₂ and CHO copolymer

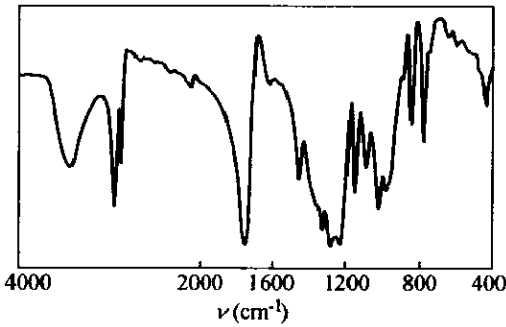


Fig. 3 IR of CO₂ and CHO copolymer

¹H-NMR 显示 δ = 4.7(CH). 聚氧化环己烯醚的特征信号 δ = 3.4, CH₂ 的特征信号在 1.2~2.2 之间. 没有发现 δ = 3.9 的环状碳酸酯的三个

三重峰,说明没有形成环状碳酸酯.玻璃化转变温度 T_g 为 120°C .聚合物的主链包含结构刚性极高的环状结构,也因其刚性环状结构限制了聚合物沿着主链的自由移动,从而呈现出较高的玻璃化转化温度.

2.2 二氧化碳、环氧丙烷和氧化环己烯的三元共聚反应

环氧丙烷和氧化环己烯能以任意比例混合后和二氧化碳三元共聚,在聚合物 IR 谱图中 $1750(\text{C}=\text{O})$ 、 $1280(\text{C}-\text{O})$ 和 790cm^{-1} 处显示脂肪族聚碳酸酯的特征吸收.我们研究了不同比例的环氧丙烷和氧化环己烯所得共聚物的玻璃化转变温度的变化情况.环氧丙烷和氧化环己烯的共聚物在 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 区间内进行的 DSC 分析均未发现结晶熔融吸热峰,表明它们为无定形结构.在 DSC 曲线上可观察到玻璃化转变吸热峰(图 4).由于 DSC 曲线上只能观察到一个吸热峰,可以推测环氧丙烷和氧化环己烯无规的和二氧化碳发生聚合反应.

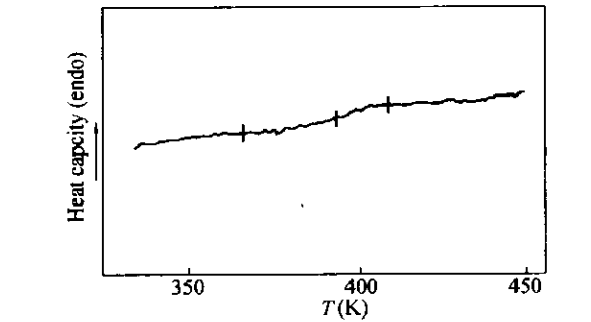


Fig. 4 DSC of CO_2 and CHO copolymer

由表 2 可以看出, T_g 随着氧化环己烯单体的聚合含量的上升而上升.在氧化环己烯摩尔含量小于 50% 时, T_g 的变化比较缓慢,大于 50% 后, T_g 迅速增加,但比氧化环己烯和 CO_2 二元共聚

Table 2 Terpolymerization of CO_2 , PO and CHO

PO (mL)	CHO (mL)	Mole percent of CHO (%)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
7	2	16.1	60	24	-1.8
6	3	25	60	24	3.1
5	4	34.8	60	24	11.9
4	5	45.6	60	24	24
3	6	57.1	60	24	49.1
2	7	69.9	70	48	55.4
1	8	84.2	80	48	60.2
0	9	100	80	48	120.1

物的 T_g 要小很多.原因主要是添加了环氧丙烷之后,聚合物含有很多柔性链段,可使聚合物能沿着主链自由移动,从而大大降低了 T_g .

2.3 二氧化碳、氧化环己烯和异氰酸酯的三元共聚反应

从表 3 可以看出, CO_2 、氧化环己烯(CHO)和异氰酸苯酯(PI)能三元共聚.但与 CO_2 、环氧丙烷和异氰酸酯的三元共聚有很大区别. CO_2 、环氧丙烷(PO)和异氰酸苯酯(PI)三元共聚时,当 PI/PO 摩尔比为 <0.15 时,产物特性粘数可增加几倍~几十倍,产率达到 98%^[5].此处反应生成的产物特性粘数比 CO_2 和氧化环己烯二元共聚反应生成的产物特性粘数仅提高数倍. PI 加入量很少时,产率没有什么变化,但随着 PI 加入量的增多,产率下降. CO_2 、氧化环己烯和 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)的三元共聚时,反应 48h,得到的产率较低,特性粘数增加很少.反应 72h,产率大幅提高. TDI 有使产物支化,交联的作用,仅加入少量 TDI,却得到大量不溶性的凝胶.从表 3 样品 1,9 和 10 可看出,TDI 的加入使得共聚反应难以进行,反应时间延长.以上实验说明,异氰酸酯并不能很好地和 CO_2 、氧化环己烯三元共聚而起到增加特性粘数的作用.

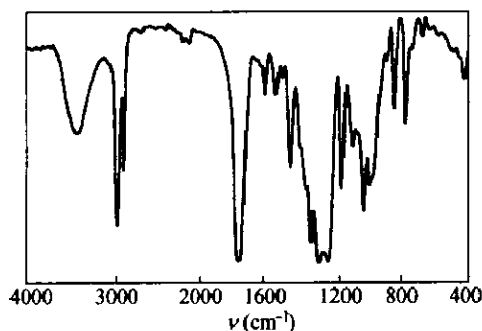
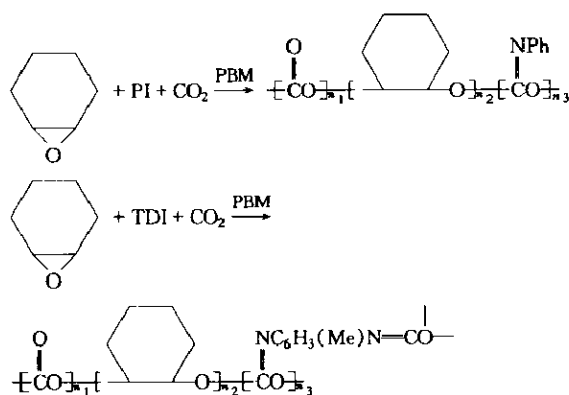
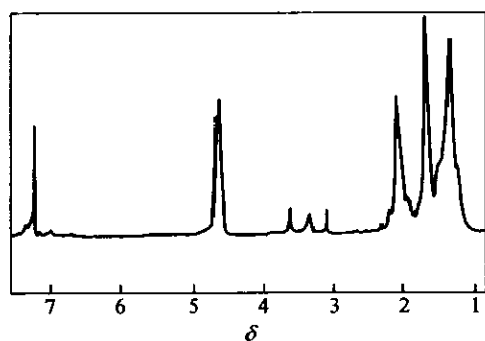
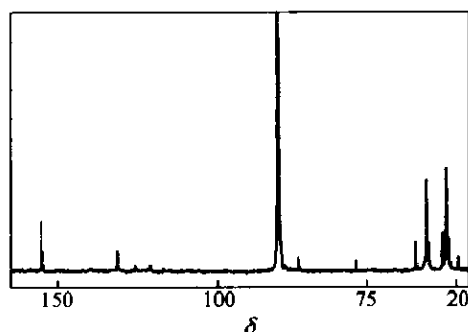
实验证明,二氧化碳、氧化环己烯和异氰酸酯的三元共聚反应并不是通过聚碳酸酯链端 OH 与 NCO 之间的加成反应进行的.因为若是这样,PI 与氧化环己烯、 CO_2 共聚只能生成低分子的产物,而 TDI 与氧化环己烯、 CO_2 共聚则全部生成线性结构的共聚物.然而实验结果是 PI 与氧化环己烯、 CO_2 共聚产物是线性大分子,而共聚时仅加入少量 TDI 却得到大量不溶性凝胶.根据前期研究,异氰酸酯参与 CO_2 -CHO 共聚主要是通过 $\text{C}=\text{O}$ 键打开方式进行^[5].

$\text{P}(\text{CO}_2\text{-CHO-PI})$ 的 IR(图 5)和 $^1\text{H-NMR}$ (图 6)光谱包含在 $\text{P}(\text{CO}_2\text{-CHO})$ 中出现的所有讯号(图 6).此外,在该三元共聚物谱图中还可发现 PI 单元的特征信号. IR: 1600 、 1538 、 1498 、 696cm^{-1} (Ph); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.2$ (Ph); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 129.0$ 、 123.4 、 118.6 (Ph),由于异氰酸酯含量很少,在图谱上没有显示出来(图 7).

二氧化碳、氧化环己烯和异氰酸酯的三元共聚物的玻璃化转变温度 T_g 比二氧化碳和氧化环己烯的二元共聚物要低.这是因为聚碳酸亚环己基酯的主链是酯环,链段的刚性比较大.而加入异

Table 3 Terpolymerization of CO₂, CHO and isocyanate(PI or TDI)

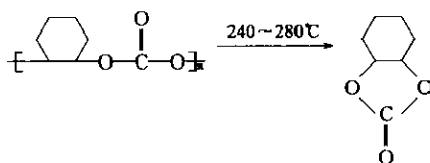
Run	Ratio of raw	Yield(%)	$[\eta](\text{dL/g})$	Gel(%)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{h})$
1	P(CO ₂ -CHO)	94.6	0.095	0	120	48
2	(PI/CHO) = 0.02	97.5	0.1208	0	—	48
3	(PI/CHO) = 0.05	80.4	0.2162	0	66.3	48
4	(PI/CHO) = 0.15	77.9	0.167	0	—	48
5	(PI/CHO) = 0.20	79.8	0.2355	0	39.5	48
6	(TDI/CHO) = 0.01	41.7	0.0852	2.2	—	48
7	(TDI/CHO) = 0.015	78.3	0.1652	1.7	—	48
8	(TDI/CHO) = 0.004	93.9	0.105	0.3	—	72
9	(TDI/CHO) = 0.018	64.1	0.1575	2.5	—	48
10	(TDI/CHO) = 0.019	97.7	—	50	—	72

Fig. 5 IR of P(CO₂-CHO-PI) (PI/CHO = 0.05)Fig. 6 ¹H-NMR of CO₂ and CHO, PI terpolymer (PI/CHO = 0.05)Fig. 7 ¹³C-NMR of CO₂ and CHO, PI terpolymer (PI/CHO = 0.05)

氰酸酯之后,链段的刚性结构减少,使得 T_g 降低.加入的异氰酸酯越多, T_g 降低得越多.

2.4 改进聚合物的热稳定性

Dixon^[6]和井上祥平^[7]分别观察到脂肪族聚碳酸酯的“拉链式”降解和无规断链. Kuran^[8]发现金属络合物催化剂影响下拉链式降解可以被加速.井上祥平^[9]还发现脂肪族聚碳酸酯的“拉链式”降解主要是生成环状碳酸酯.



聚合后,向反应混合物加入封端剂,其数量相当于聚碳酸亚环己基酯(PCHC)末端羟基的 1.2~2.0 倍(mol 比),在 80℃ 下搅拌 2~4h 后,减压除去可挥发成分.

用酸酐、酰氯、异氰酸酯等可与羟基反应的试剂(封端剂),将 CO₂ 共聚物的端基变成不活泼的基团,可以抑制从末端开始的解拉链降解.

聚碳酸亚丙基酯的 $t_{5\%}$ 和 $t_{50\%}$ 分别是 173℃

Table 4 Thermogravimetry of poly(cyclohexene carbonate)

Run	Polymer	$t_{5\%}$ (°C)	$t_{50\%}$ (°C)
1	P(CO ₂ —CHO)	177	273
2	P(CO ₂ —CHO-PI), PI/HO = 0.15	186	285
3	P(CO ₂ —CHO), PI end capping	210	278

* Atmosphere of TG: static air

和 210℃^[10]. 从表 4 数据可以看出, 聚碳酸亚环己基酯的热稳定性比聚碳酸亚丙基酯好一些. 分子量增加和封闭端基可以提高聚合物的热稳定性. 聚碳酸亚环己基酯的热稳定性能满足通常加工和使用的要求.

REFERENCES

- 1 Inoue S, Koinuma T, Tsuruta T. Makromol Chem, 1969, 130: 210~214
- 2 Chen L B. Makromol Chem, Macromol Symp, 1992, 57: 75~82
- 3 Chen Liban(陈立班), Peng Han(彭汉), Lin Xinxin(林欣欣), ZL 89100701, 1989-02-02
- 4 Chen Liban(陈立班), Su Yue(苏跃), Peng Han(彭汉). Guangzhou Chemistry(广州化学), 1993, 3: 21~25
- 5 Peng Han(彭汉), Chen Liban(陈立班). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, 1: 69~75
- 6 Dixon D D, Ford M E, Mantell G J. J Polym Sci, Polym Lett, 1980, 18: 131~134
- 7 Inoue S, Tsuruta T. J Appl Polym Sci, Polym Symp, 1975, 26: 257~267
- 8 Kuran W, Gorecki P. Makromol Chem, 1983, 184: 907~912
- 9 Inoue S. Chemtech, 1976, 6: 588~594
- 10 Yang Shuying(杨淑英), Peng Han(彭汉), Huang Bin(黄斌), Chen Liban(陈立班). Petrochemicals(石油化工), 1993, 22: 730~734

COPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE AND CYCLOHEXENE OXIDE BY POLYMER-SUPPORTED BIMETALLIC CATALYSTS

ZHANG Nanyan, CHEN Liban, YANG Shuying, YU Aifang, HE Shujie

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Aliphatic poly(cyclohexene carbonate), which has a T_g of 120°C, was synthesized by coordinate-catalytical copolymerization of carbon dioxide and cyclo-hexene oxide (CHO) with polymer-supported bimetallic catalyst (PBM) and was characterized by IR, NMR and DSC measurements. The thermal degradation of copolymers was studied by TG measurement, and found that 5% and 50% weight loss temperature ($t_{5\%}$, $t_{50\%}$) were 177°C, 273°C, respectively. The copolymerization of CO₂, cyclohexene oxide (CHO) and propylene oxide (PO) was also studied to evaluate the influence of mole percentage of cyclohexene oxide (CHO) on T_g . "End capping" can raise $t_{5\%}$ to 210°C. The copolymerization of CO₂, cyclohexene oxide (CHO) and phenyl isocyanate (PI) can increase the intrinsic viscosity ($[\eta]$) but decrease the T_g .

Key words Carbon dioxide, Cyclohexene oxide, Propylene oxide, Copolymerization, Glass transition temperature, Thermostability