

# 从二氧化碳和环氧丙烷及异氰酸酯合成 聚亚氨碳酸酯\*

彭 汉 陈立班\*\*

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

**摘 要** 研究了二氧化碳,环氧丙烷和异氰酸酯的共聚反应.并考察了反应条件,异氰酸酯加入量对共聚产率及共聚物的特性粘数、分子量分布及热稳定性的影响.实验发现,引入异氰酸酯具有扩链作用,而引入二异氰酸酯则具有明显的支化交联作用.由共聚物水解试验和光谱研究结果表明,共聚反应生成的是聚亚氨碳酸酯,而不是聚氨基甲酸酯.这种聚亚氨碳酸酯比聚碳酸亚丙酯具有较高的热稳定性.

**关键词** 二氧化碳,环氧丙烷,异氰酸酯,三元共聚,聚亚氨碳酸酯

以二氧化碳作为单体的高分子合成,对地球环境保护有积极的意义,而且将导致一系列二氧化碳共聚材料的实际应用<sup>[1]</sup>.故近年受到较高的重视.作者曾报道用阴离子配位催化的方法,实现 CO<sub>2</sub> 和环氧丙烷(PO)的共聚,生成聚亚丙碳酸酯(PPC)<sup>[2]</sup>.还曾简要报道过 CO<sub>2</sub>、PO 和 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)的三元共聚<sup>[3]</sup>.并对该反应的规律和产物结构又进行了深入的研究,发现在实验条件下,不但二异氰酸酯可以参加反应,单异氰酸酯亦可参加反应,得到较高分子量的线性共聚物,从实验事实获得了关于异氰酸酯基团参与共聚的方式新的认识.所得的三元共聚物是一种新型高聚物,比聚碳酸亚丙酯具有较高的热稳定性和更广阔的应用前景.

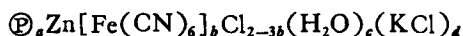
## 1 实验部分

### 1.1 原料

CO<sub>2</sub> 广州氮肥厂产品,食品级,纯度: 0.97 质量分数. PO: 进口工业级,水份为  $1.8 \times 10^{-4}$  质量分数. PO 和溶剂分别经 3A 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.

### 1.2 催化剂

负载型双金属阴离子配位催化剂的组成表示如下:



$\textcircled{a}$ : Poly(ethylene oxide).  $b \approx 0.50$ ,  $c \approx 0.76$ ,  $d \approx 0.20$ .

该催化剂是一种固体粉末,系由卤化锌、铁氰化物和聚醚类大分子螯合剂按已报道的步骤制备<sup>[4]</sup>.

\* 1992-07-09 日收稿;国家自然科学基金课题; \*\*联系人

### 1.3 共聚反应

将催化剂置于压力釜中,在  $N_2$  下,加 PO, 甲苯, PI 或 TDI,室温搅拌半小时后充  $CO_2$  至压力为 5MPa 左右,然后在  $60^\circ C$  反应 24 小时。产物用乙醚洗涤数次。用氯仿溶解后离心除去固体催化剂。最后脱溶剂得到产物。

### 1.4 共聚物的水解

取约 5g 样品于 150ml 瓶中,加入 50ml 5mol/l NaOH 水溶液,于  $80^\circ C$  油浴下回流,直到样品溶解,冷却和用酸中和后,用无水乙醚萃取数次,然后用无水硫酸钠干燥并除去乙醚,得油状物质。水解试验亦在酸性条件下进行,步骤参照文献<sup>[5]</sup>。

### 1.5 测试

特性粘数在苯溶液中于  $35^\circ C$  下测定。GPC 分析用 Water-150 CAIC 仪进行,以四氢呋喃为流动相,流速 10ml/min。DSC 用 Perkin-Elmer DSC-2C 仪分析。TG、DTG 分析用岛津 DT-30B 热分析仪在  $N_2$  气中以  $10^\circ C/min$  升温速度进行,气相色谱用 SC-7 谱仪,用石英毛细管 ES-54(30) 柱在柱温  $105^\circ C$ , 气化温度  $220^\circ C$  下分析,用氢火焰检测。元素分析用西德 Hereaus CHN-O-Rapid 元素分析仪进行。IR 用 Perkin-Elmer 325 仪测定。 $^{13}C$ -NMR 和  $^1H$ -NMR 用 JEOL-FX-90Q 和 Varian Unity-200 谱仪分析,以  $CO(CD_3)_2$  为溶剂。P( $CO_2$ -PO-PI) 中各单元分数  $f$  从  $^1H$ -NMR 各讯号的积分强度  $I$  用式 1—3 计算:

$$f_{CO_2} = 5(I_{5.0} + I_{4.2}) / [10(I_{5.0} + I_{4.2}) + 5I_{3.5} + 3I_{7.2}] \quad (1)$$

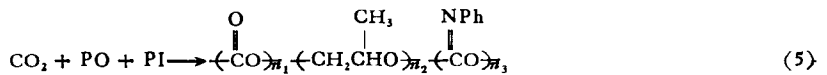
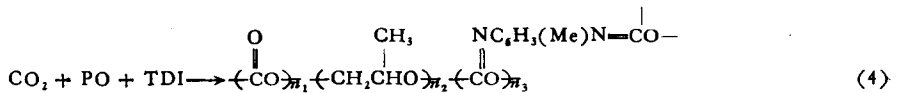
$$f_{PI} = 3I_{7.2} / [10(I_{5.0} + I_{4.2}) + 5I_{3.5} + 3I_{7.2}] \quad (2)$$

$$f_{PO} = 1 - f_{CO_2} - f_{PI} \quad (3)$$

式中下标表示  $^1H$ -NMR 谱中的化学位移, $\delta_{5.0}$  与  $4.2$  为交替链段中的 CH 和  $CH_2$  讯号, $3.5$  为 PO 互接链段中 CH 和  $CH_2$  讯号, $7.2$  为苯环的讯号。

## 2 结果与讨论

甲苯二异氰酸酯或异氰酸苯酯与  $CO_2$  和 PO 发生的三元共聚反应系阴离子配位聚合反应。其反应按(4)和(5)方式进行,得到聚(亚氨)碳酸亚丙酯 [Polypropylene (imido) Carbonate]。



### 2.1 反应条件对共聚反应的影响

在  $CO_2$ -PO-PI 共聚反应中,提高催化剂用量,共聚物产率增大而分子量降低,但超过一定值后产率不再变化(图 1)。反应时间延长,共聚物产率及分子量都随之增大,反应进行到 16 小时以后,产率不再变化,分子量却略有下降(图 2)。这是因为催化剂在反应中既具有催化聚合作用,也具有催化降解的作用。提高聚合温度,反应速度加快,但只要反应时间足够长,都可获得高产率。例如,在  $50^\circ C$  下反应 30 小时,或  $60^\circ C$  下反应 24 小时,

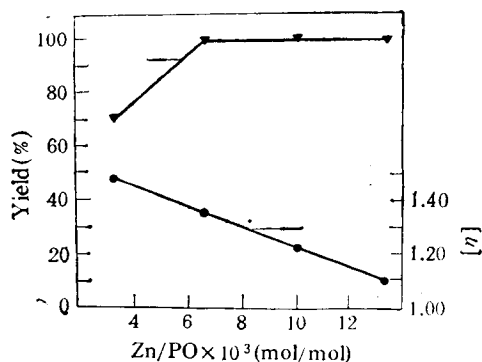


Fig. 1 Zn/PO Molar dependence of copolymerization where  $(PI/PO)_0 = 0.0429$

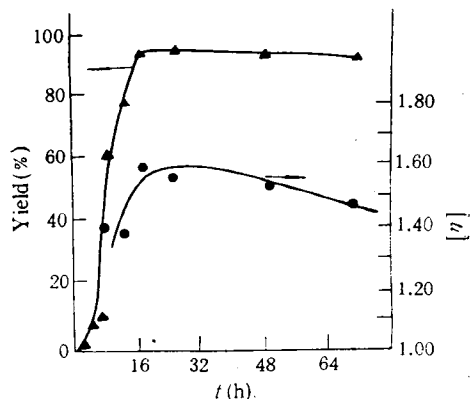


Fig. 2 Time dependence of copolymerization where  $(PI/PO)_0 = 0.0343$

或  $70^{\circ}\text{C}$  下反应 16 小时, 产率分别为 97.6%、97.7%、97.7%, 而产物特征粘数分别为 1.26、1.53、1.38。在共聚反应中, 试验了不加溶剂或采用甲苯、二氧六环、四氯化碳作溶剂时对反应的影响, 发现甲苯能给出较高的产率和产物特性粘数, 是较理想的溶剂。

## 2.2 异氰酸酯用量对反应及产物组成的影响

在反应中, 发现一定范围内异氰酸酯的种类和用量对共聚产率没有很大影响, 然而共聚物性质却依赖于异氰酸酯的用量。P(CO<sub>2</sub>-PO-PI) 共聚物特性粘数随 PI/PO 摩尔比增大而增大, 可提高一个数量级 (图 3)。测得各种比例的共聚物在苯中不溶物含量都几乎为零。用增比粘度作浓度外推时,  $\eta_{sp}/C \sim C$  直线斜率 (即 Huggins 常数  $K_H$ ) 不随 PI/PO 值而变 (图 4)。但对于 CO<sub>2</sub>-PO-TDI 的共聚。随 TDI 用量增加, 产物中不溶性凝胶含量也迅速增加, 当 TDI/PO 摩尔比超过 0.05 时, 不溶物为 85% 以上。同时相应

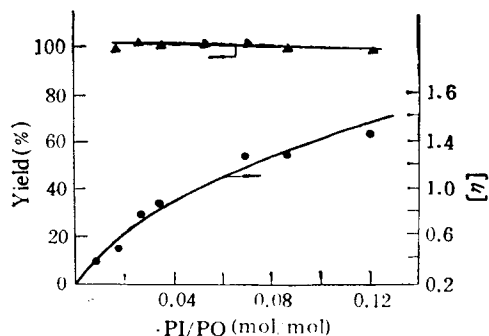


Fig. 3 PI/PO Molar ratio dependence of the CO<sub>2</sub>-PO-PI copolymerization

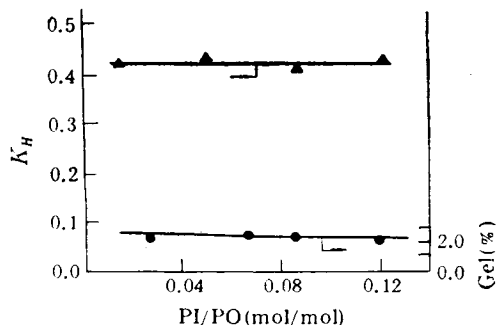


Fig. 4 PI/PO Molar ratio dependence of the Huggins coefficient  $K_H$  and the gel content in P(CO<sub>2</sub>-PO-PI)

Huggins 常数也随 TDI/PO 比值增大 (图 5)。按 GPC 分析, 随 TDI 投入量的增加, 共聚物可溶部分的分子量大幅度提高, 分子量分布亦明显变宽 (图 6)。以上这些表明 PI、TDI 具有扩链作用, 而 TDI 还具有使产物支化, 交联的作用。

通过 <sup>1</sup>H-NMR 方法测出 P(CO<sub>2</sub>-PO-PI) 共聚物各重复单元在链中摩尔分数 (与元素

分析结果相一致)。发现  $f_{PI}$  随 PI/PO 摩尔比增大而增大, 但 PI/PO 超过一定值时,  $f_{PI}$  的变化变慢(图 7)。

### 2.3 共聚物热稳定性

对共聚物作热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 分析, 用共聚物失重 5% 和 50% 的温

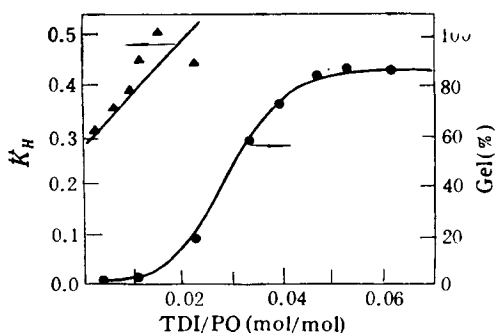


Fig. 5 TDI/PO Molar ratio dependence of the Huggins coefficient  $K_H$  and the gel content in  $P(CO_2-PO-TDI)$

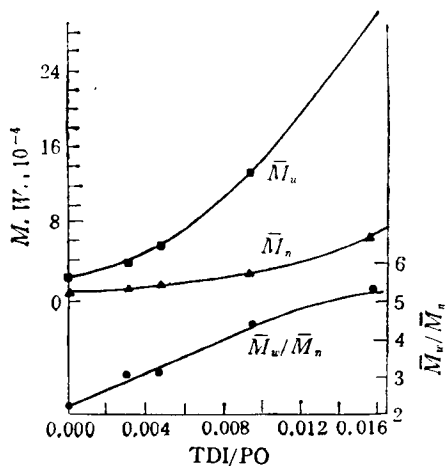


Fig. 6 GPC Data for  $P(CO_2-PO-TDI)$

度  $t_{5\%}$  和  $t_{50\%}$  代表其热稳定性。从表 1 结果表明, 投入少量异氰酸酯能显著提高共聚物热稳定性, 并可满足一般的加工和使用要求。但是再增加异氰酸酯却不能使分解温度持续提高。

### 2.4 共聚物的玻璃化转变温度

异氰酸酯的加入对共聚物玻璃化转变温度有较显著的影响。示差扫描量热(DSC)曲线显示  $T_g$  随着参加共聚的 NCO 基团总数增加而提高(图 8)。相同数量的 NCO 基, 不论是属于单官能度分子 (PI), 还是属于双官能度分子 (TDI), 都有大体相同的效果。这说明三元共聚物中的芳香亚氨碳酸酯基团的存在, 是限制聚合物链段的热运动和使  $T_g$  提

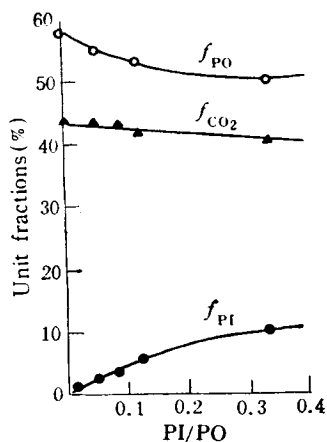


Fig. 7 Unit fractions in  $P(CO_2-PO-PI)$  versus starting PI/PO molar ratio

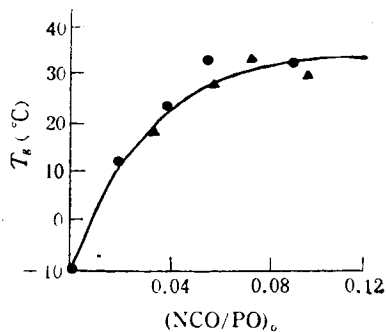


Fig. 8 DSC Data for the terpolymers  
 $\blacktriangle$ ----- $P(CO_2-PO-TDI)$   $\bullet$ ----- $P(CO_2-PO-PI)$

高的主要因素。

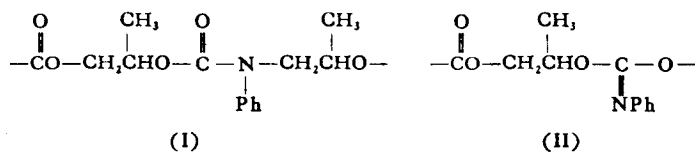
Tab. 1 Thermogravimetry Data of CO<sub>2</sub> Copolymers

No.	Copolymer	$t_{5\%}^{\circ}\text{C}$	$t_{10\%}^{\circ}\text{C}$
1	PPC	140	230
2	P(CO <sub>2</sub> -PO-PI) (PI/PO) <sub>0</sub> = 0.026	223	260
3	P(CO <sub>2</sub> -PO-PI) (PI/PO) <sub>0</sub> = 0.069	224	267
4	P(CO <sub>2</sub> -PO-PI) (PI/PO) <sub>0</sub> = 0.086	213	256
5	P(CO <sub>2</sub> -PO-PI) (PI/PO) <sub>0</sub> = 0.172	221	260
6	P(CO <sub>2</sub> -PO-TDI) (TDI/PO) <sub>0</sub> = 0.009	208	260
7	P(CO <sub>2</sub> -PO-TDI) (TDI/PO) <sub>0</sub> = 0.020	211	243
8	P(CO <sub>2</sub> -PO-TDI) (TDI/PO) <sub>0</sub> = 0.034	211	242
9	P(CO <sub>2</sub> -PO-TDI) (TDI/PO) <sub>0</sub> = 0.043	219	269

## 2.5 共聚物结构分析

在反应条件下,异氰酸酯除与 PO 和 CO<sub>2</sub> 发生共聚形成三元共聚物外,也能与 PO 进行二元共聚。异氰酸酯与 CO<sub>2</sub>、PO 的共聚反应方式理论上存在多种可能性。但实验证明异氰酸酯共聚并非通过 PPC 链端 OH 与 NCO 之间的加成反应。若是这样,PI 与 PO、CO<sub>2</sub> 共聚只能生成低分子的产物,而 TDI 与 CO<sub>2</sub>、PO 共聚则全部应生成线性结构的共聚物。然而实验结果正好相反,PI、PO 与 CO<sub>2</sub> 的共聚产物是线性大分子,该产物若用 TDI 进行处理,可使其分子量进一步提高,说明末端羟基并未因 PI 的加入而封闭。同时,共聚中仅加入很少量 TDI 却得到大量不溶性凝胶。此外,共聚产物也不是 PPC 和 PO-异氰酸酯交替共聚物<sup>[5]</sup>的混合物。在这种假定情况下,计算表明加入 TDI 使 TDI/PO = 0.04mol/mol 时,最多可产生 13% 的不溶物,实际不溶物达到了 85%。因而产物确实是三元共聚物。

由此看来,CO<sub>2</sub>-PO-异氰酸酯的反应的可能方式是 NCO 基打开双键进行加成共聚。若开 N=C 键聚合产生聚氨酯(结构 I);若开 C=O 键聚合得到聚亚氨碳酸酯(结构 II)。



结构 II 可水解产生苯胺,结构 I 则水解生成 N-羟丙基苯胺。我们将共聚物 P(CO<sub>2</sub>-PO-PI) 水解,然后用层析法,气相色谱及质谱分析法分析水解产物。发现无论在酸或碱性条件下,水解产物中都含有苯胺而不含有 N-羟丙基苯胺。为证实 N-羟丙基苯胺不会继续水解成苯胺,本文在相同条件下,水解 N-乙苯胺,分析水解产物发现并没有苯胺产生。表明水解产物中苯胺仅是由结构 II 水解得到的。因此得出结论,认为异氰酸酯参与 CO<sub>2</sub>-PO 共聚主要是通过 C=O 键打开方式进行。

结构 II 的生成还可从光谱分析证实。P(CO<sub>2</sub>-PO-PI)的光谱包含在 P(CO<sub>2</sub>-PO) 中出现的所有讯号: IR: 1750cm<sup>-1</sup>(C=O), 1250cm<sup>-1</sup>(C—O); <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.0(CH),



## 参 考 文 献

- [1] 陈立班, 高分子通报, 1991, (1): 46  
[2] Li-Ban Chen. *Maκromol Chem, Macromol Symp*, 1992, 59: 75  
[3] 彭 汉, 陈立班, 杨淑英, 等. 应用化学, 1991, 8(1): 78  
[4] 陈立班, 中国发明专利, CN 10044663A, 1990  
[5] Furakawa J, Yamashita S, Marahashi M, et al. *Maκromol Chem*, 1965, 85: 80

## POLYIMIDOCARBONATES FROM CO<sub>2</sub>, PROPYLENE OXIDE AND ISOCYANATE

PENG Han, CHEN Liban

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

**Abstract** The copolymerization of CO<sub>2</sub>, propylene oxide (PO) and isocyanates was studied. In this paper, the dependence of the yields, intrinsic viscosity and their distribution as well as thermal stability of the terpolymers on the reaction conditions and isocyanate content were described. The addition of isocyanates resulted in chain extending, branching and crosslinking. The experimental results showed that the copolymerization produced polyimidocarbonates instead of the polyurethanes. The terpolymers were thermally more stable than the copolymer of CO<sub>2</sub> and propylene oxide.

**Key words** Carbon dioxide, Propylene oxide, Isocyanate, Terpolymerization, Polyimidocarbonate