

## 带双键侧链的二氧化碳三元共聚物的合成及性能研究\*

张乃荣 王献红\*\* 赵晓江 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘要** 二氧化碳和环氧丙烷共聚物的玻璃化温度处于 35 ~ 40℃, 在低于 20℃ 的环境下脆性很大. 在稀土三元催化剂  $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3/\text{ZnEt}_2/\text{甘油}$  (glycerine) 下实现了  $\text{CO}_2$ 、环氧丙烷 (PO) 和烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 的三元共聚, 合成了侧链带双键的二氧化碳共聚物, 其玻璃化温度 ( $T_g$ ) 为 -15.4 ~ 36.1℃, 大幅度拓展了二氧化碳共聚物的低温区使用范围.

**关键词** 稀土三元催化剂, 二氧化碳共聚物, 共聚反应, 玻璃化温度

采用  $\text{CO}_2$  和环氧化合物共聚制备全生物降解的脂肪族聚碳酸酯是实现二氧化碳高附加值的固定和利用的有效途径之一. 尽管采用  $\text{CO}_2$  和环氧丙烷共聚可制得聚碳酸 1,2-亚丙酯 (PPC)<sup>[1,2]</sup>, 但其玻璃化温度处于 35 ~ 40℃, 在低于 20℃ 的环境下脆性很大, 大大限制了 PPC 的应用. 采用在共聚反应中引入第三单体, 可有效地调控 PPC 的热性能<sup>[3-5]</sup>. 文献报道  $\text{CO}_2$  可以和缩水甘油醚类单体共聚制备二氧化碳共聚物<sup>[6]</sup>, 因此本文通过在  $\text{CO}_2$  与 PO 的共聚反应中引入第三单体 AGE, 来改变聚合产物的组成和结构, 以改善二氧化碳共聚物的低温性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

环氧丙烷、1,3-二氧五环为化学纯, 用  $\text{CaH}_2$  回流 24 h, 在  $\text{N}_2$  保护下蒸出备用. 烯丙基缩水甘油醚 (acros, AR) 用 0.4 nm 分子筛除水. 二氧化碳, 纯度 > 99.9%, 直接使用. 稀土三元催化剂  $Y(\text{CCl}_3\text{COO})_3/\text{ZnEt}_2/\text{甘油}$  (glycerine) 按文献 [7,8] 方法制备.

### 1.2 二氧化碳共聚物的合成

将稀土三元催化剂及一定量的环氧化物加入预先经过除水、除氧的高压反应釜, 然后通入二氧化碳至 3 MPa, 在 80℃ 反应 8 h. 反应结束后, 向反应釜内加入蒸馏水终止聚合反应. 将釜内沉淀出来的二氧化碳共聚物干燥, 配制成 5% 的二氯甲烷溶液, 然后用含 1% 盐酸的甲醇沉淀, 沉淀用甲

醇洗至中性, 40℃ 下真空干燥至恒重, 用于下一步的性能分析.

### 1.3 测试

聚合物的红外光谱在 Brucker 傅立叶变换红外光谱仪上测定, 采用溶液涂膜法测定.  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  采用 Bruck AV-400/300 MHz 核磁共振谱仪, 溶剂为氘代氯仿. DSC 分析采用 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪, 在  $\text{N}_2$  气氛下升温速率 10 K/min. TG 分析采用 Perkin-Elmer TGA-7 型热重分析仪, 样品在  $\text{N}_2$  气氛下以 10 K/min 的速度从室温加热到 500℃. 聚合物溶液的特性粘度用乌氏粘度计测定, 溶剂为苯, 温度为  $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体组成对共聚反应的影响

在  $\text{CO}_2$  和 PO、AGE 共聚反应中, 单体 PO/AGE 的摩尔比影响着反应的收率及产物的性能. 从表 1 可以看出, 在  $\text{CO}_2$  与环氧化物的共聚反应中, 稀土三元催化剂对二氧化碳与 PO 共聚的催化活性大于二氧化碳与 AGE; 聚合反应的收率随着 PO/AGE 摩尔比的减小而下降.

### 2.2 共聚产物的结构分析

如图 1 所示, 所合成的共聚物的红外光谱中均存在位于  $1747\text{ cm}^{-1}$  和  $1240\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰 (分别对应于碳酸酯基团中  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动峰). 由此可推断,  $\text{CO}_2$  作为共聚单体与 PO、AGE 发生了共聚反应, 生成了二氧化碳共聚物.

\* 2004-04-12 收稿, 2004-05-24 修稿; 中国科学院知识创新工程方向性项目 (项目号 KJCX2-206A)、国家自然科学基金资助项目 (基金号 50003009) 和国家杰出青年科学基金资助项目 (基金号 20225414); \*\* 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn

**Table 1** Copolymerization of CO<sub>2</sub>, propylene oxide(PO), and allyl glycidyl ether(AGE) under Y(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>/ZnEt<sub>2</sub>/glycerine catalyst

PO:AGE (molar ratio)	PO:AGE (mL)	Catalyst activity (g/mol·Zn·h)	T <sub>g</sub> (°C)	[η] (dL/g)
10:0	50:0	341.7	36.1	0.995
8:2	40:17	318.1	30.4	1.046
6:4	30:34	277.8	18.5	
4:6	20:51	258.0	11.9	0.938
0:10	0:85	187.5	-15.4	1.298

Polymerization conditions: ZnEt<sub>2</sub>, 1.86 mL; 1,3-dioxolane, 40 mL; P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, 3.0 MPa; molar ratio of Y(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>/ZnEt<sub>2</sub>/glycerin = 1:20:10; Reaction time, 8 h; Temperature, 80 °C

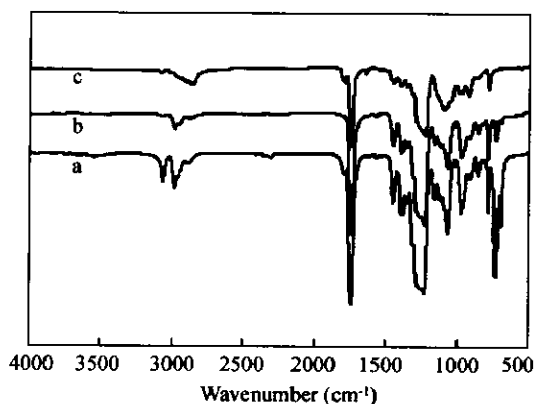


Fig. 1 IR spectra of the CO<sub>2</sub>-based copolymers

a) PPC; b) Poly(PO-co-CO<sub>2</sub>-co-AGE), PO:AGE = 8:2; c) Poly(AGE-co-CO<sub>2</sub>)

我们在 CDCl<sub>3</sub> 中测定了所合成的共聚物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱和 <sup>13</sup>C-NMR 谱. Poly(CO<sub>2</sub>-co-AGE) 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱和 <sup>13</sup>C-NMR 谱与文献报道的一致<sup>[6]</sup>, 表明稀土三元催化剂可以催化 CO<sub>2</sub> 和 AGE 共聚合生成二氧化碳共聚物. 对 CO<sub>2</sub>、PO 和 AGE 三元共聚产物而言, 聚合产物的谱图中除了存在代表 PPC 的所有信号外<sup>[9]</sup>, 还出现了 AGE 单元的特征信号, <sup>1</sup>H-NMR 谱, δ = 5.80 ~ 6.00 (—CH=), δ = 5.15 ~ 5.30 (—CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR 谱, δ = 134.50 (—CH=), δ = 117.88 (—CH<sub>2</sub>). 表明共聚物中存在双键. 图 2 和图 3 给出了 PO/AGE 摩尔比为 4/6 时, 聚合产物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱和 <sup>13</sup>C-NMR 谱.

### 2.3 共聚产物的热分析

图 4 为不同 PO/AGE 摩尔比下所得的二氧化碳共聚物的 DSC 曲线. 二氧化碳-环氧丙烷共聚物 (PPC) 的 T<sub>g</sub> 为 36.1 °C, 而二氧化碳与 AGE 的共聚物 poly(CO<sub>2</sub>-co-AGE) 的玻璃化温度 T<sub>g</sub> 为 -15.4 °C, 远低于 PPC. 这可能是因为 poly(CO<sub>2</sub>-co-AGE) 具有柔性的侧链, 起到了内增塑的作用,

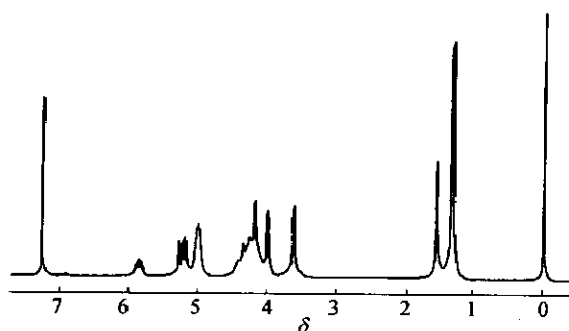


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of poly(PO-co-CO<sub>2</sub>-co-AGE)  
PO:AGE = 4:6

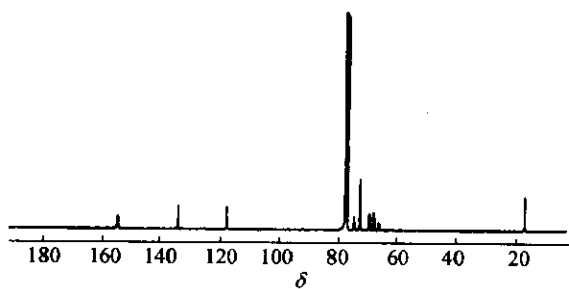


Fig. 3 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of poly(PO-co-CO<sub>2</sub>-co-AGE)  
PO:AGE = 4:6

从而大大降低了共聚物的 T<sub>g</sub>. CO<sub>2</sub>-PO-AGE 三元共聚物的 T<sub>g</sub> 随着 PO/AGE 摩尔比的减小而降低. 因此, 通过控制 PO/AGE 的投料比, 可制得 T<sub>g</sub> 变化范围从 -15.4 ~ 36.1 °C 的不同热性能的官能化二氧化碳共聚物.

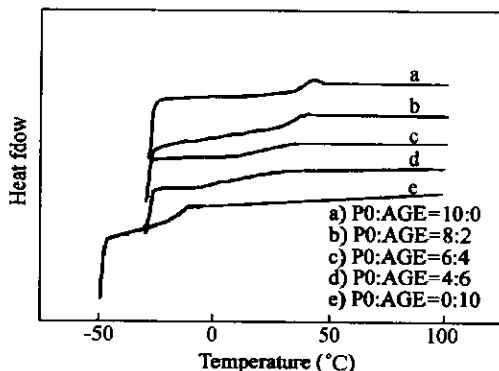


Fig. 4 DSC curves of the CO<sub>2</sub>-PO-AGE terpolymers with different comonomer ratios

以 PO/AGE 摩尔比为 4/6 为例, 比较了三元共聚物和具有相同化学组成的 PPC 与 poly(AGE-co-CO<sub>2</sub>) 共混物 [PPC/poly(AGE-co-CO<sub>2</sub>) blend] 的玻璃化转变温度. 从图 5 可知, 共混物有两个 T<sub>g</sub>, 并且分别对应于 PPC、poly(AGE-co-CO<sub>2</sub>) 的 T<sub>g</sub>, 而共聚物只有一个 T<sub>g</sub>, 这表明三元共聚反应得到的聚合

物不是 PPC 与 poly(AGE-co-CO<sub>2</sub>) 的共混物, 而是一类三元共聚物.

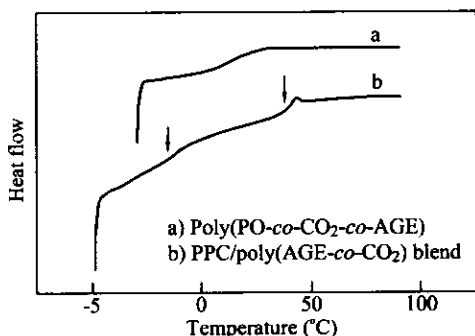


Fig. 5 DSC curves of the poly(PO-co-CO<sub>2</sub>-co-AGE) and the corresponding PPC/poly(AGE-co-CO<sub>2</sub>) blend

表 2 列出了不同 PO/AGE 摩尔比下所得的二氧化碳共聚物的热重(TG)和微分热重(DTG)分析数据, 如共聚物失重 10% 的温度  $T_{10\%}$ 、失重 50%

Table 2 Thermogravimetric results of CO<sub>2</sub>-PO-AGE terpolymers with different comonomer ratios

PO: AGE (molar ratio)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_p$ (°C)
10:0	231.2	262.3	258.8
8:2	247.7	278.0	282.5
6:4	258.2	285.0	289.1
4:6	250.3	291.5	293.3
0:10	259.1	305.2	290.1

的温度  $T_{50\%}$  和最大分解速率对应的温度  $T_p$ . 从表 2 可以看出, 在 CO<sub>2</sub> 与 PO 的共聚反应中, 引入 AGE 后, 共聚物的热稳定性得到明显的提高. 其原因可能是由于官能化的二氧化碳共聚物中的双键在热降解过程中发生了热交联, 形成网状结构, 从而对二氧化碳共聚物的热降解起到了一定的抑制作用. 有关三元共聚物热稳定性的研究工作正在继续进行.

## REFERENCES

- Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Macromol Chem*, 1969, 130: 210 ~ 220
- Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. *Macromolecules*, 1991, 24: 5305 ~ 5308
- Peng Han(彭汉), Chen Liban(陈立班). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (1): 69 ~ 75
- Zhang Nanyan(张南燕), Chen Liban(陈立班), Yang Shuying(杨淑英), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 741 ~ 745
- Wang Dongshang(王东山), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰), Yang Shuying(杨淑英), Chen Liban(陈立班). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 162 ~ 166
- Lukaszczuk J, Jeszczyk K, Kuran W, Listos T. *Macromol Biosci*, 2001, (1): 282 ~ 289
- 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). *Chinese patent(中国专利)*, B01J, 98125654.6. 1998-12-24
- Quan Z L, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Polymer*, 2003, 44 (19): 5605 ~ 5610
- Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. *J Polymer Sci, Part A Polym Chem*, 2001, 39(16): 2751 ~ 2754

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBON DIOXIDE BASED TERPOLYMERS BEARING UNSATURATED DOUBLE BONDS

ZHANG Nairong, WANG Xianhong, ZHAO Xiaojiang, WANG Fosong  
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Functional CO<sub>2</sub>-based copolymers were synthesized by copolymerization of CO<sub>2</sub>, propylene oxide(PO) and allyl glycidyl ether(AGE) in the presence of rare earth ternary catalyst Y(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>/ZnEt<sub>2</sub>/Glycerine. The yield and performance of the polymerization products were influenced by the molar ratio of PO and AGE. The CO<sub>2</sub>-based copolymers were characterized by IR (1747 cm<sup>-1</sup> C=O; 1240 cm<sup>-1</sup> C—O—C), <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  = 5.80 ~ 6.00 (—CH=),  $\delta$  = 5.15 ~ 5.30 (=CH<sub>2</sub>)), <sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$  = 134.50(—CH=),  $\delta$  = 117.88(=CH<sub>2</sub>)), DSC and TGA. The results showed that functional CO<sub>2</sub>-based copolymers with different thermal properties could be prepared by adjusting the molar feed ratio of PO and AGE, and the glass transition temperature of products is adjustable from -15.4°C to 36.1°C.

**Key words** Rare earth ternary catalyst, Carbon dioxide copolymers, Copolymerization, Glass transition temperature