

以二氧化碳为单体的 高分子合成

陈 立 班

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

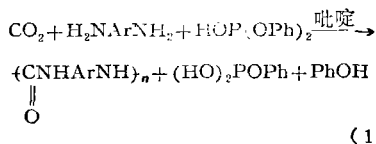
提要 以二氧化碳作为一个单体进行的高分子材料合成, 近20年在世界上受到高度重视, 本文综述了此领域的主要内容和国内外研究现状。

关键词 二氧化碳、共聚物、合成化学

二氧化碳是在地球上贮量丰富并从工业上大量产生的碳资源。二氧化碳共聚物化学现已发展起来并备受注意^[1,2], 至今尚未发现二氧化碳均聚物^[3], 但因它是碳酸的酐, 又具有不饱和键, 故有进行共缩聚和加成共聚的广泛可能性。二氧化碳很稳定, 它的许多共聚反应转化率还不高, 但20年来此领域研究十分活跃, 已有接近实用化的进展。

二氧化碳的共缩聚反应

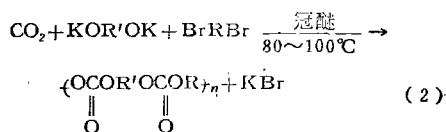
通常二氧化碳的缩聚反应需要高温高压等苛刻条件, 缩聚物分子量也不高。加入某些磷化合物后可使反应在较温和的条件下进行。当二氧化碳通入亚磷酸二苯酯和二胺在吡啶中的混合物时, 可生成分子量较低的聚脲。在一定限度内提高温度和CO₂压力可增大反应速度和产物分子量(式1)^[4]。但在超过40℃和2MPa压力的情况下, 因聚合物分子内和分子间有交换反应, 故产率和分子量反而降低。



在采用 PhOPCl₂^[5] 或 (EtO)₂PN(Me)CO Me^[6] 的场合, 缩聚也可以进行, 反应中它们分别转变成 PhOP=O 或 (EtO)₂POH 与

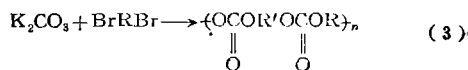
MeCONHMe。当采用芳香二胺时, 反应产率可近100%, 产物分子量可达5×10⁴。但若采用脂族二胺时, 因其碱性和中间产物结构的不同, 产率和产物分子量很低。

二氧化碳可与酚钾反应生成有机碳酸钾盐, 进而和卤化物缩合^[7], 催化剂是冠醚:



利用反应(2)可以不用光气而生产聚碳酸酯, 不过转化率和产物分子量都有待提高。

在冠醚作用下用碳酸盐也能实现类似的反应(式3)^[8]。我国湘潭大学也有类似的工作, 催化剂为季胺盐和碘化钾^[9]。反应需用较大量催化剂, 产物分子量也不高。



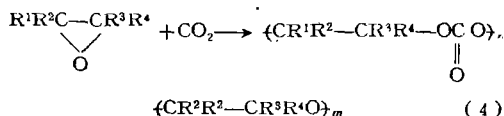
研究员。

陈立班 1936年毕业于中国科学技术大学高分子化学专业。1983年于美国 Texas A & M 大学获得博士学位。从事高分子化学、金属有机化学和碳一化学的研究。现为中国科学院广州化学研究所

二氧化碳与杂环化合物

加成共聚

60年代末井上祥平^[10]报道,在阴离子配位催化剂作用下,二氧化碳可与环氧化物共聚生成脂肪族聚碳酸酯(简称APC,从CO₂与环氧丙烷生成的聚丙烯碳酸酯简称PPC):



R¹~R⁴为H、烷基、环烷基、芳基等。迄今

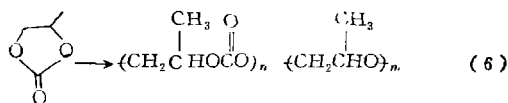
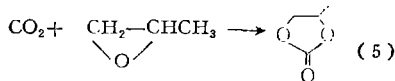
表1 合成脂肪族聚碳酸酯的重要催化体系

催化体系	温度, °C	时间, h	PO转化率, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	f_c	催化效率 (gPPC/mol)M
Zn(OAc) ₂	60	40	5.7	2.0	0.5	98.1
ZnEt ₂ -H ₂ O	30	48	12.8		0.47	309
ZnEt ₂ -连苯三酚	35	44	72	23.5	~	1811
TPP-AlOR-PPb ₃ ①	30	7×24	100	2.0	0.5	>10 ⁴
Y(P ₂₀₄) ₃ -i-Bu ₃ Al-H ₂ O②	60	20.5	80	1.9	0.25	2041
PBM③	60	20	88~100	1.7	0.43	>10 ⁴

① TPP为四苯基卟啉, OR为{OCHMeCH₂}_nCl。② P₂₀₄为(n-BuCH(Et)CH₂O)₂P(O)OH。③ PBM为⑤_aM^{II}X_b(ML_cX_d)_e(H₂O)_f(M^IX)_g, 其中⑤为含多个配位原子的聚合物; M^I, M^{II}, M为一价、二价、三价(或变价)金属; X为卤原子; L为拟卤素或其它配位基。

CO₂单元分数 f_c 接近于理想值0.5。

APC还可以用另外途径间接从二氧化碳合成。先将CO₂与环氧化物相互反应生成环状碳酸酯(式5),然后以环状碳酸酯作单体进行开环聚合(式6)。



式(5)的反应可在90~200°C和2~10MPa CO压力下,用盐酸羟胺、尿素、冠醚、格氏试剂、锡、锑、膦有机物^[18]及碘化钾^[19]等作催化剂来进行。式(6)的催化剂为Na₂Sn

已发现许多催化体系,其使用情况如表1所示。金属有机催化剂(如二乙基锌)与等摩尔的水,比简单金属盐(如醋酸锌等)具有较高的活性;采用比水更有效的助催化剂(如连苯三酚等)可提高二乙基锌体系的活性^[11,12];卟啉铝络合物与三苯膦等可构成高活性催化体系,产物分子量分布很窄,但价格昂贵^[13]。我国浙江大学将稀土催化剂用于此反应也有一定的效果^[14]。笔者等研制了PBM催化剂^[15],它利用了载体效应^[16]和双金属协同效应^[17],有很高的活性,价格低廉,使用方便,很适于工业应用。上述多数催化体系均生成交替共聚物,分子中

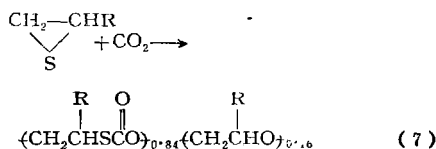
O₃·3H₂O等^[20]。此法环氧丙烷转化率较高,但产物分子量很低,其CO₂单元分数 f_c 亦仅为0.1~0.2。

氧杂环丁烷在AlEt₃-H₂O-acac作用下^[21],甲醛在叔胺催化作用下^[22],都可以和二氧化碳共聚,产物也都是脂肪族聚碳酸酯。

脂肪族聚碳酸酯具有较好的机械性能,例如PPC的抗张强度和弹性模量都超过聚乙烯和聚丙烯。但热稳定性不够理想,在170°C以上加工即有热分解发生。最易进行的分解是所谓“解拉链式”,即从链端开始逐个脱下环状碳酸酯分子。一个解决的方法是将PPC用酰氯、酸酐、异氰酸酯等处理,“封闭”其末端的羟基^[23],如此可将热分解温

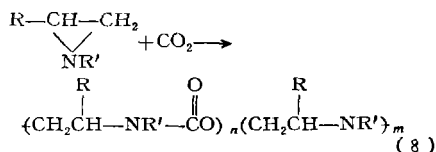
度提高到250°左右。

Kuran把上述共聚推广到二氧化碳与环硫乙烷或环硫丙烷^[24], 催化剂为AlEt₃-连苯三酚:



式中R为H、Me。用ZnEt₂催化剂倾向于使环硫化物均聚; 用AlEt₃则可提高共聚趋势($f_c \approx 0.4$), 原因被认为与催化剂及反应物的软硬酸碱性质有关。

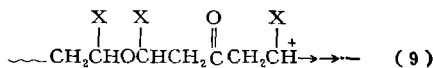
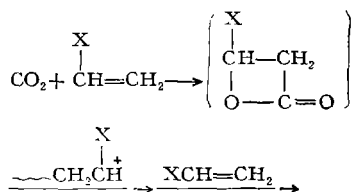
环氮化物和二氧化碳的共聚属于离子聚合机理, 可在弱质子酸(如酚、醋酸)或者路易斯酸催化作用下, 甚至可在无催化剂存在时进行^[23, 26]。



式中R、R'为H、Me、Ph。提高聚合温度、延长有利于提高聚合物产量及其中CO₂单元含量(f_c 可在0.12~0.5范围变化), 但产物分子量一般较低。

二氧化碳与烯类单体加成共聚

在二氧化碳存在时, 烯类单体的反应不象其均聚那么简单。例如CO₂与乙烯基醚类在Al(acac)₃或Al(OR)₃(R为烷基)催化作用下^[27, 28](乙烯甲醚也可不用催化剂), 可以生成少量低分子量($[\eta]=0.1\sim0.3$)的共聚物, 含CO₂量 $f_c 0.06\sim0.25$ 。经分析, 共聚物含分隔的酮基和醚键而不含酯键。故认为反应历程是两单体先形成内酯中间体, 后者再与乙烯醚进行阳离子共聚:



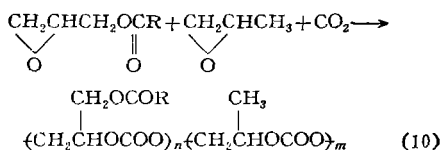
式中X为MeO、EtO、*i*-BuO。

CO₂与共轭双烯混合加热时亦按类似机理反应, 产物为胶状固体或粘液, 不溶于有机溶剂^[29]。

二氧化碳参加的三元共聚

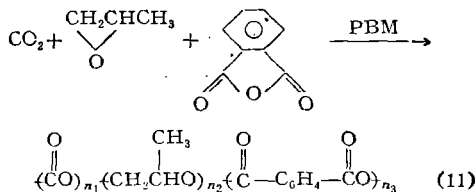
共聚中加入第三单体有时可以帮助反应进行, 例如在CO₂与环氧丙烷共聚时加入一定量双环氧单体可显著提高反应转化率^[30]。

利用三元共聚可获得具有某些特定性能的材料。例如聚合中引入易水解基团, 得到的水解性聚合物可作药物缓释剂^[31]。



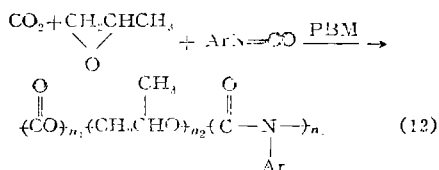
又如用27份环氧丙烷、3份氧化环己烯和CO₂制得的共聚物, 其热分解起始温度和高峰温度分别提高到246℃和261℃^[32]。

某些配位催化剂对除CO₂和环氧化物以外的一些单体也有活化作用, 可利用来制备三元共聚物。笔者等用上文提及的PBM催化剂^[15]实现了一系列的三元共聚反应^[33]。当以邻苯二甲酸酐(PA)为第三单体时, 共聚物是一种聚酯聚碳酸酯:

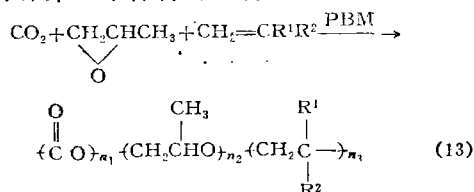


用¹H-NMR方法测出各重复单元在链中的摩尔分数, 发现其数值以及各单体转化率、产物分子量等都和单体投入比例有某种依赖关系, 并说明酸酐比环氧化物在金属上有较大的络合能力, 但进行反应的能力却较小。当以甲苯二异氰酸酯(TDI)为第三单体时, 反应生成一种聚碳酸酯聚氨基酯。值得注意的是, 随着TDI用量的增加, 产物中不溶性凝

酸含量也迅速增加;当TDI/PO摩尔比超过0.05时,不溶物为85%以上。若改用异氰酸苯酯作第三单体,则三元共聚物分子量不但降低,反而比相似条件下CO₂和环氧丙烷二元共聚物的分子量增大数倍,而不溶物含量几乎为零。这些说明这种共聚是按以下方式进行的:

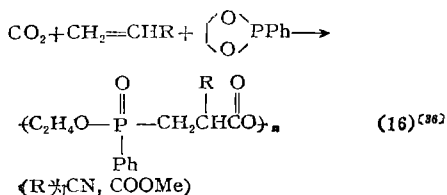
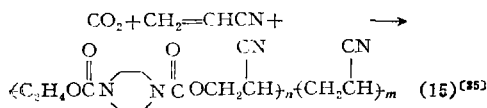
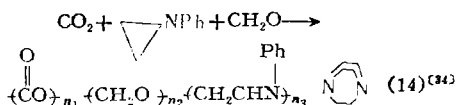


类似地,用甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈等作第三单体都可进行三元共聚:



式中R¹为H、Me, R²为COOMe、Ph、CN。式(11)~(13)的产物的热重分析数据说明它们的热稳定性都明显高于二元共聚产物PPC,这是因为第三单体的加入使分子链中嵌进一些不同结构的单元,使共聚物的“解拉链式”降解在这些地方受到阻碍的缘故。

三元共聚大大丰富了二氧化碳聚合物化学的内容,拓宽了二氧化碳共聚物的应用前景。可进行的三元共聚反应还有很多,例如:



嵌段共聚及其它

嵌段共聚方法有助于适当提高共聚物分子量和改进其性能。

Harris^[37]把 $\bar{M}_n=607$ 的APC与某些含多个活泼氢的化合物共热至200℃以上,并减压除去生成的小分子缩合物,可将其分子量提高至1286。

Santangelo^[38]在进行某环氧化物与CO₂共聚后,向反应釜中加入另一种环氧化物并继续与CO₂共聚,可得到由两种不同APC组成的嵌段共聚物。井上祥平^[12]在吡啶-铅催化剂作用下先进行邻苯二甲酸酐和环氧丙烷的共聚后加入更多的环氧丙烷和二氧化碳共聚,得到不同的嵌段共聚物。

APC通常有两个端羟基,是制备聚氨酯的好材料,现已有这方面的报道^[39]。

在CO₂共聚物化学发展的同时,其物理方面研究已受重视。Cannarsa^[40]将APC与丁苯橡胶等共混后成为热熔胶。丛广民、黄玉惠^[41]等进行了PPC-聚醋酸乙烯酯-聚甲基丙烯酸甲酯体系以及PPC-聚己内酯体系共混相容性的研究和相互作用参数的测定。这方面工作将有益于CO₂共聚物的实际应用。

结 论

从二氧化碳可以合成许多种类的共聚物。尽管这方面研究的时间还不长,其合成工艺与理论、改性方法与应用等方面的研究还不成熟,目前只有脂肪族聚碳酸酯等少数品种接近实用化阶段,但二氧化碳共聚物化学和物理已经成为一个极其广阔的研究领域,其进展将对人类未来文明产生不容忽视的影响,我国应该在此领域作更多的投入。

参 考 文 献

- [1] Yamazaki, N., Higashi, F., Inoue, S., in "Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide", Inoue, S.; Yamazaki,

- N. Ed., Kodansha Ltd., Tokyo, 1981, 153—184.
- [2] Rokicki, A.; Kuran, W., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 1981, C21, 135.
- [3] Baughman, R. H., Iqbal, Z., Eckhardt, H., Okamoto, Y., *Macromolecules*, 1988, 21, 1832.
- [4] Yamazaki, N., Iguchi, T., Higashi, F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 785.
- [5] Yamazaki, N., Tomioka, Y., Higashi, F., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1976, 14, 55.
- [6] Rokicki, G., *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 2513.
- [7] Soga, K., Toshida, Y., Hosoda, S., Ikeda, S., *ibid*, 1978, 179, 2379.
- [8] Soga, K., Hosoda, S., Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 17, 517.
- [9] 钟以诚、石有恒、唐冬汉, 高分子材料科学与工, 1987, (2), 36.
- [10] Inoue, S., Koinuma, H., Tsuruta, T., *Makromol. Chem.*, 1969, 130, 210. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1969, 7, 287.
- [11] Kuran, W., Pasynkiewicz, S., Skupinska, J., Rokicki, A., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 11.
- [12] 罗孝君、肖贵正、余寿明、张烯, 高分子学术论文报告会, 成都, 1989.11.14~18, 预印集第一册, 247.
- [13] 陈仙海、张一峰、严招春、沈之荃, 高分子学术论文报告会, 成都, 1989.11.14~18, 预印集第一册, 106.
- [14] Aida, T., Ishikawa, M., Inoue, S., *Macromolecules*, 1986, 19, 8.
- [15] 陈立班, 中国发明专利, 申请号 89100701.6, 公开号 CN 1044663A.
- [16] Chen, L. B., Chen, H. S., Lin, J., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1987, A24, 253.
- [17] 陈立班、林欣欣、陈海生、林间, 应用化学, 1988, 5(4), 7.
- [18] Fujita, Y., Morimura, T., Nakano, T., *JP* 1972, 47'-1625.
- [19] 石明理、杜新曜、鲁绍芬, 中国发明专利, CN 85100162.
- [20] Harris, R. F., *US*, 1985, 4795810.
- [21] Koinuma, H., Hirai, H., *Makromol. Chem.* 1977, 178, 241.
- [22] Chiang, W.-Y., *Chem. Abstr.*, 90:187402f.
- [23] Dixon, D. D., Ford, M. E., Mantell, G. J., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 131.
- [24] Kuran, W., Rokicki, A., Wielgopolan, W., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 2545.
- [25] Kagiya, T., Matsuda, T., *Polym. J.*, 1971, 2, 398.
- [26] Soga, K., Hosoda, S., Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 729; 1974, 12, 121.
- [27] Soga, K., Hosoda, S., Tazuke, Y., Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1975, 13, 265; 1975, 13, 543.
- [28] Ikeda, S., Soga, K., *Ger.*, 1977, 2, 558, 369; *Brit.*, 1978, 1, 523, 300.
- [29] Soga, K., Hosoda, S., Ikeda, S., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 1907.
- [30] Sun, H.-N., *US*, 1988, 4, 789, 727.
- [31] Takanashi, M., Noruma, Y., Yoshida, Y., Inoue, S., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2085.
- [32] Kesling, H. S., Haven, S. Jr., Cannarsa, M. J., Sun, H. N., *US*, 1989, 4, 851, 507.
- [33] Yang, S.-Y., Peng, H., Chen, L.-B., International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Lanzhou, China, Aug. 16~21, 1990, ISFCFP Preprints, p54.
- [34] Kagiya, T., Narita, K., Kondo, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969, 42, 3211.
- [35] Chiang, W.-Y., *Chem. Abstr.*, 89:110645j.
- [36] Saegusa, T., Kobayashi, S., Kimura, Y., *Macromolecules*, 1977, 10, 68. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1978, 62, 79. *Polym. Bull.*, 1979, 1, 243.
- [37] Harris, R. F., *US*, 1987, 4, 686, 273; *US*, 1987, 4, 686, 274.
- [38] Santangelo, J. G.; Weber, J. J.; Sinclair, R. G., *US*, 1987, 4, 665, 136.
- [39] Harris, R. F., *WO*, 1988, 88~6, 577.
- [40] Cannarsa, M. J.; Kesling, H. S. Jr.; Hostetler, D. E.; Cooper, T. A.; Sun, H.-N., *US*, 1989, 4, 833, 036.
- [41] 黄玉惠、陈利、宋默、丛广民, 1990年度全国高分子物理学术论文报告会, 南京, 1990, 11.

Polymer Synthesis Using CO₂ as a Moaomer

Chen Liban

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 51065)

Summary Synthesis of various types of polymers has received tremendous attention in the recent two decades. In this article, is reviewed the main scope of the synthetic chemistry of the CO₂ copolymers from condensation polymerization, addition copolymerization with heterocyclic compounds or/and vinyl compounds, as well as block copolymerization.

Key words carbon Dioxide. copolymer, synthetic chemistry