



二氧化碳在分子合成中的应用

高晓莉 盛 京*

(天津大学材料科学与工程系, 天津, 300072)

金祖亮

(中国自然科学基金委员会材料学部有机高分子学科, 北京, 100083)

摘要 综述了 CO_2 在分子合成中应用的研究现状, 介绍了以 CO_2 为原料合成分子的经典方法和新型等离子体聚合法, 在此基础上对 CO_2 在分子材料领域中的应用作了展望。

关键词 CO_2 , 分子合成, 应用

1 引言

CO_2 是地球上贮量最为丰富的碳源之一。近年来, 由于石油资源的日益减少, 空气中大量 CO_2 引起的生态及环境等问题, 使世界各国在解决能源紧张、资源短缺、公害严重等问题中, 十分关注 CO_2 的开发利用。在我国 CO_2 化学作为 C_1 化学的一个分支, 也逐渐得到了科学家们的重视。

在日渐活跃的 CO_2 活化研究中, 利用 CO_2 合成分子材料已成为一个颇为引人注目的课题。自从 1969 年首次利用 CO_2 与环氧丙烷合成分子量的交替共聚物^[1,2]以来, 已成功地进行了 CO_2 与许多性质不同的物质合成分子的反应。本文力图对目前已经存在的各类型的合成反应作一个全面的概述, 阐明 CO_2 在分子合成中应用的研究现状, 并对其作了展望。

2 研究现状

CO_2 是惰性小分子, 其电子结构决定了 CO_2 既可作为电子受体, 也可作为电子给体参与反应^[3]。 CO_2 在特定催化条件下, 可与杂环化合物、不饱和化合物和胺类等物质发生反应。以 CO_2 为原料合成分子的经典反应, 可根据催化体系的不同分为以下几类: (1) 锌类化合物催化体系; (2) 双金属催化体系; (3) 卟啉

铝络合物催化体系; (4) 胺类化合物催化体系; (5) 其他类型催化体系。

2.1 锌类化合物催化体系

锌类化合物催化体系包括有机锌化物及相应助剂组成的体系^[4]、聚合物负载的有机锌化物体系^[5]、锌的醋酸盐催化体系^[4]等, 主要反应见表 1。这类催化体系对 CO_2 与环氧化物的共聚有较好的活性和选择性, 一般反应温度为 20 ~ 80℃, 时间 15 ~ 48h。

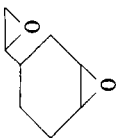
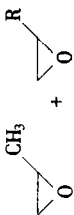
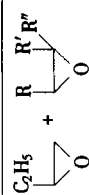
有机锌化物体系中包含 $\text{Zn}-\text{X}-\text{Zn}$ (X 为杂原子) 连续结构, 助剂在催化体系中达到一定比例时活性最大, 典型的催化剂是单体浓度比是 1:1 (苯乙烯-丙烯酸) 的 $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ ^[1,2], 后来又发现用包含两个或两个以上活泼氢的化合物代替 H_2O 作为助剂, 催化活性可以增加, 如多元醇^[6]、胺^[1,7]、胺基酚和芳香胺^[6,7]、苯二硫酚^[7]、氧化镁和氧化铝^[10]、苯二甲酸^[9]、苯二酚和苯三酚^[4,6,8]等。这类催化体系的催化效率一般为几百克每摩尔, 产物转化率较低, 在催化聚合的同时, 还催化分解, 分解产物一般为低聚



高晓莉 女, 1972 年 5 月生, 1990 ~ 1994 年就读于天津大学材料系和技术经济系, 1994 年获工学双学士, 并于同年被推荐为分子材料专业的免试硕士研究生。

* 联系人。

表 1 锌类催化体系作用下 CO₂ 与环氧化物的聚合反应

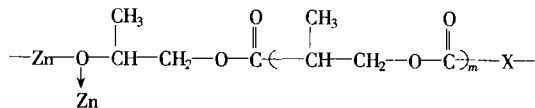
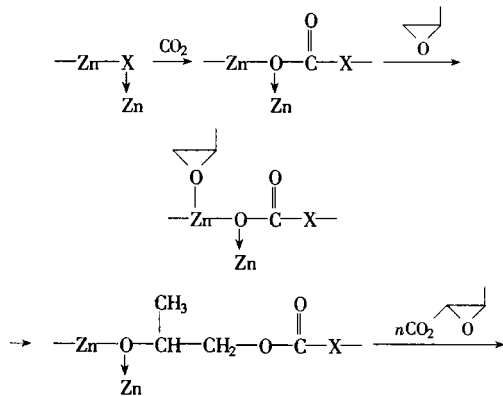
环氧化物	反应条件		聚 合 物	参考文献
	催化体系	温度/℃		
 R 为 H, 烷基, 芳基; R' 为 H  R - R'		20~75	$\left(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{O} \end{array} \right)_n$$\left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{OCH}_2\text{CHO} - \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	分子量(×10 ³)
		35	含有醚和碳酸酯键的交联	[1,2,5~10]
 R 为 C₆H₅, H, (CH₃)₃SiOCH₂	Et ₂ Zn - 助剂	35		23~340
 R 为 H; R' 为 H, CH₃; R'' 为 H, CH₃		35	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \end{array} \right)_n$	
	ZnEt ₂ - PSAA	60		5.0 [5]
	Zn(OCO(CH ₃)) ₂	80		20.3 [13]

物和环状碳酸酯。

有机锌化物聚合物负载后, $\text{Zn}-\text{X}-\text{Zn}$ 连续结构浓度增大, 催化效率提高^[5]。 Et_2Zn 负载到[聚(苯乙烯-丙烯酸)]:PSAA(单体浓度比 1:1)后, 当 Zn/COOH 为 1 时, 于 60°C 下反应 25h, 催化效率可达 1003 g/mol 。

锌的醋酸盐对 CO_2 与环氧丙烷聚合也有一定的催化作用, 但产率很低^[14]。

这类共聚符合阴离子配位聚合机理^[11,12], 反应式如下:



环氧化物上取代基对反应活性的影响遵循下列规律^[4]:随着取代基给电性增加, 其单体活性增大。共聚产物为高分子量的头尾相接的交替共聚物^[12,15]。

2.2 双金属催化体系

应用这类催化体系的主要反应见表 2。

氧联双金属有机盐 $(\text{RO})_2\text{AlOZnOAl}(\text{OR})_2$ 或 $\text{ROZnOAl}(\text{OR}')\text{OZnOR}$ 可催化 CO_2 与环氧丙烷的共聚^[16], 它可通过金属异丙醇盐 $(\text{O}-i\text{Pr})$ 与另一金属羧酸盐进行缩合, 或从两种金属异丙醇盐控制水解的方法得到, 催化效率和对交替共聚的选择性已达到 $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ 的水平。

锌盐和烷基铝代替二乙基锌组成的双金属催化体系 $\text{ZnX}_2-\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 可使 CO_2 与环氧丙烷聚合^[17]。 $\text{ZnX}_2-\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ 必须按如下方法制备: 首先将三乙基铝与一定量水在二氧六环中混合生成铝氧烷, 再与锌盐作用。将这

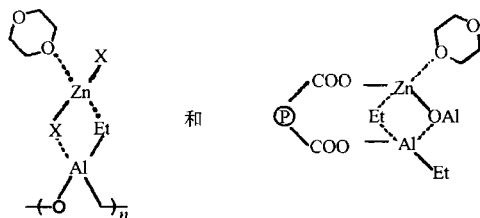
表 2 双金属催化体系作用下 CO_2 的聚合反应

反应单体	催化体系	反应温度/ $^\circ\text{C}$	催化效率/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	参考文献
	$(i-\text{PrO})_2\text{Zn}_2\text{OAlO}i-\text{Pr}$		309	0.9	16
	$\text{ZnCl}_2-\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$	60	578	1.7	17
	$\text{PSAA}-\text{AlEt}_3-\text{ZnCl}_2$	60	1600	5.5	17
+ A ^①	PBM	60~70	$\sim 10^4$	2~15	18, 19
	PBM (同时加入分子量调节剂 ^②)	60	$\sim 10^4$	0.2~2	18

①可为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯。

②调节剂可为水、小分子醇类、酚类、硫醇类、羧酸类或含羟基、硫羟基或羧基的聚合物或齐聚物, 也可以是以上物质的混合物。

类简单双金属体系中的水换成含羧酸高聚物,可形成聚合物负载的双金属催化体系 $\text{ZnX}_2 - \text{AlEt}_3 - \text{COOH}$ 。最佳制备方式为:先混合 PSAA 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$,使锌羧酸化,再加入烷基铝^[17]。 $\text{ZnX}_2 - \text{AlEt}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的催化活性是 $\text{Et}_2\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$ 的 2 倍, $\text{ZnX}_2 - \text{AlEt}_3 - \text{COOH}$ 的催化活性超过 $\text{ZnX}_2 - \text{COOH}$,它们的催化效率密切依赖于它们的配料过程、两种金属与阴离子之间的协同关系,如改变锌盐阴离子会影响体系的催化活性,其顺序为 $\text{ZnCl}_2 \geq \text{Zn}(\text{acac})_2 \approx \text{ZnBr}_2$,它们的活性中心分别被认为是:



陈立班等人进一步设计出了聚合物负载的阴离子配位的双金属体系 PBM^[18,19],常用的制备方法为:在搅拌下向氯化锌和聚乙二醇的混合水溶液中加入铁氰化钾水溶液(各反应物比例符合锌/铁 = 3.5,螯合原子/锌 = 3.5),离心收集生成的黄色沉淀,并用水洗涤两次,干燥至恒重。PBM 不仅催化效率大,而且如果加入少量异氰酸酯,共聚产物分子量大幅度提高,加入分子量调节剂,可得到脂肪族聚碳酸酯多醇树脂,其产物分子量和羟基官能度在较宽范围内能得到调节,分子量等于产物克数除以调节剂的物质的量,官能度等于每分子调节剂含活泼氢原子的个数。

2.3 卟啉铝络合物催化体系

与植物光合作用催化剂叶绿素结构相近的卟啉铝络合物(TPP)AlX(X 为 Cl 或 OR)(结构见右栏上)可使 CO_2 与环氧化物发生共聚,但其共

聚物中的 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 含量较低^[20,21]。当与助剂季铵盐或三苯基磷化物配合使用时,发生活性交替共聚,得到窄分子量分布、结构明确的共聚

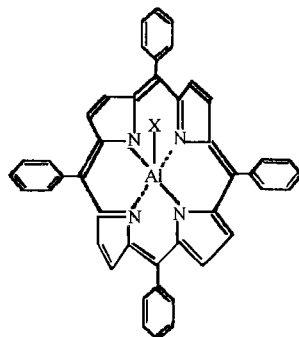


表 3 卟啉铝络合物催化体系作用下 CO_2 与环氧化物的反应^[20]

单体	催化体系	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	(TPP)AlCl - EtPh ₃ PBr	5500	1.14
	(TPP)AlCl - EtPh ₃ PBr	3500	1.09
	(TPP)AlCl - Et ₄ NBr	4500	1.09
	(TPP)AlCl - EtPh ₃ PBr	6200	1.06

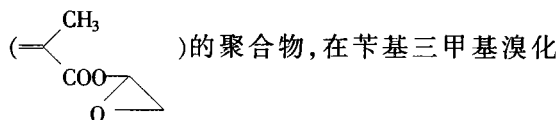
物(表 3),并可制得 AB 或 ABA 型嵌段共聚物。这类反应在室温下即可发生,时间为 12 ~ 23 天。

由这类反应已成功地合成了聚(环氧丙烷-苯二酸酐)和聚(环氧化物-二氧化碳)构成的嵌段共聚物,并可以通过调节催化剂与单体浓度使 $\bar{M}_n$ 得到控制^[20](图 1)。

2.4 胺类催化体系

胺类催化体系不仅可以催化共聚反应,还可以催化缩聚反应以及 CO_2 并入环氧环的反应,主要反应见表 4。

这类催化体系对共聚反应要求温度达到 120℃,缩聚反应 40 ~ 60℃即可。由缩聚反应可合成高分子量聚脲^[22~24]。对于 GMA



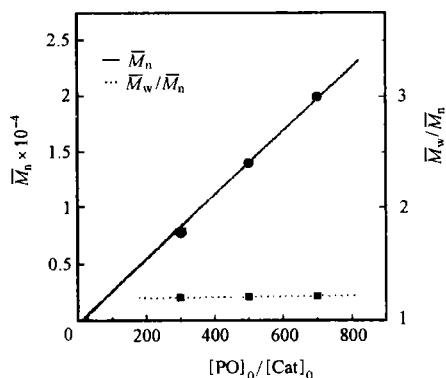


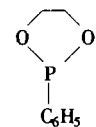
图 1 以 $\text{TPPAIOR}[\text{OR}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2\text{Cl}] - \text{Ph}_3$ 为催化体系 CO_2 与环氧丙烷聚合产物的 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 与催化剂浓度 $[\text{PO}]_0/[\text{Cat}]_0$ 关系图

胺作用下, CO_2 并入环上的反应率可达 99%, GMA 与带季胺基团单体的共聚产物, 分子链上的季胺基团同样可起到催化作用, 环上反应率达 86%, 通过此反应可控制产物中环氧单元与带季胺基团单元的比例^[25]。

2.5 其他类型催化体系

Tsuda 等人近年来成功地利用了 Ni 催化体系使炔类化合物在聚合同时发生环化反应, 生成吡喃酮类聚合物^[26]。目前已成功进行的有带环脂肪族炔、无环脂肪族炔、带有次苯基环的炔以及醚炔。

稀土金属络合催化体系^[27]可使 CO_2 与环氧丙烷、环氧氯丙烷发生聚合, 获得高分子量产物, 这类催化体系对环氧氯丙烷的催化活性超过环氧丙烷, 不同于锌类催化体系。还有报道 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHR}$ 在 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 催化下, 可与 CO_2 发生聚合^[25]。



与 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{X})$ (X 为 CN , COOCH_3) 在没有催化剂的条件下, 可与 CO_2 发生三元共聚^[28]。

以上以 CO_2 为原料合成高分子的经典方法, 一般对反应条件要求苛刻, 反应时间较长, 在实际应用中受到很多限制。郑继、井上祥平

等人采用新型的等离子体聚合法, 使 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 混合气体在辉光放电条件下聚合^[29,30], 得到一种高交联、高支化、分子链排列完全无序的聚合物薄膜, 这种方法操作简便, 易于实施。

3 展望

利用 CO_2 可以合成众多性能良好的高聚物, 为人类提供许多新型材料。如 CO_2 与环氧化物的共聚产物是无定形的^[31], 具有水解性^[4], 热稳定性高^[4], 燃烧热低^[32], 据共聚单体的不同, 可调节玻璃化转变温度^[4], 与环氧丙烷、环氧乙烷的共聚物的拉伸强度和弹性模量超过聚乙烯和聚丙烯^[4], 环氧乙烷的共聚物还有生物降解性^[32], 可望用作工程塑料、生物降解无污染材料、橡胶材料、涂料、医疗手术材料、药物缓释剂、塑料加工助剂和增塑剂等^[33]。 CO_2 与二胺的缩聚产物聚脲结晶度高, 熔点达 320°C , 可拉伸为高强度纤维^[22]。 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的等离子体聚合物薄膜沉积到聚氯乙烯膜上会大大改进薄膜的亲水性^[30]。PBM 作用下得到的分子量可调的脂肪族聚碳酸酯多醇可以满足聚氨酯制备等实际应用的需要^[17]。

目前, 虽然利用 CO_2 合成高分子的方法不止一种, 但各方法仍存在不足, 有待于进一步完善。今后的研究重点应包括如下几个方面: (1) 继续探索激活 CO_2 的各种因素, 探明在各种类型催化体系作用下的反应机理, 加强对 CO_2 并入聚合物中环氧环和 CO_2 与不饱和化合物反应的研究, 以便扩大 CO_2 的应用范围; (2) 通过选择合适的聚合物负载体和助剂, 提高各催化体系催化活性和选择性, 缩短反应时间; (3) 揭示卟啉铝铬合物的催化本质, 实现模拟生物固定 CO_2 ; (4) 进一步寻求对分子量及其序列结构进行控制的方法, 满足各种需要; (5) 开发新型催化体系和聚合方法, 探索 CO_2 的等离子体聚合这一新型方法的聚合机理, 以拓宽 CO_2 在分子合成中的应用, 找寻固定 CO_2 的最佳途径。

随着科学技术的发展和人类社会的进步,

表 4 胺类催化体系作用下的 CO₂ 聚合反应和 CO₂ 与聚合物的反应

单体	反应条件		聚合物结构式	参考文献
	催化剂	温度/℃ CO ₂ 质量分数/%		
H ₂ C=O	叔胺	120 50	$\left(\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\right)_n$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} + \text{三乙基胺}$	三乙基胺	120 34 ~ 67	$\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{N}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_2\text{N}\left(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}\right)_m\right)_n$	4, 21 ~ 23
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ R 为 (C ₆ H ₄) ₂ CH ₂ , (C ₆ H ₄) ₂ , C ₆ H ₄	叔胺 (以亚磷酸盐为试剂) 吡啶 (以氯化磷为试剂)	40 ~ 60 40	$\left(\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}\right)_n$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n \\ \\ \text{COO} \end{array}$	苄基三甲溴化胺	100 99	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n \\ \\ \text{COO} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n \\ \\ \text{COO} \end{array}$		100 86	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n \\ \\ \text{COO} \end{array}$	24

利用 CO₂ 合成高分子材料在不久的将来一定会取得丰硕成果,并逐渐实现工业化生产。这样,CO₂ 化学的发展,不仅可解决环境污染问题,而且可解决资源短缺问题,可谓一举两得。CO₂ 将作为潜在的碳资源,为高分子工业提供取之不尽的基本原料,造福于人类。

4 参考文献

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1969, 7: 287
- 2 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Makromol Chem, 1969, 130: 210
- 3 Volpin M E, Kolomnikov I. Organometal React, 1975, 5: 313; Pure Appl Chem, 1973, 33: 567
- 4 Rokicki A, Kuran W. J Macromol Sci - Rev Macromol Chem, 1981, C21: 135
- 5 Chen L B, Shen H S, Lin J. J Macromol Sci - Chem, 1987, A (24): 253
- 6 Kuran W, et al. Macromol Chem, 1976, 177: 11; 1977, 178: 2149; 1979, 180: 2153
- 7 Inoue S, Kobayashi M, Koinuma H, Tsuruta T. Macromol Chem, 1972, 155: 61; Kuran W, Rokicki A, Wilinska E. ibid, 1979, 180: 361
- 8 Kuran W, Listos T, Macromol Chem Phys, 1994, 195: 977; Kuran W, Pasynkiewicz W, Skupinska J, Rokicki A. Macromol Chem, 1976, 177: 11
- 9 Hino Y, Yoshida T, Inoue S. Polym J(Tokyo), 1984, 16: 159
- 10 Soga K, Hyakkoku K, Izumi K, Ikeda S. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1978, 16: 2383; 1979, 7: 2173
- 11 Kuran W, Pasynkiewicz S, Skupinska J. J Macromol Chem, 1977, 178: 47
- 12 Rokicki A, Kuran W. ibid, 1979, 180: 2153
- 13 Soga K, Uenishi K, Ikeda S. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1979, 17: 415
- 14 Kuran W, Gorecki P. Makromol Chem, 1983, 184: 907
- 15 Hirana T, Inoue S, Tsuruta T. ibid, 1976, 177: 3245
- 16 陈立班,林芳灵,林欣欣,陈海生.广州化工,1988,2:29
- 17 陈立班,林欣欣,陈海生,林间.应用化学,1988,5(4):71
- 18 Chen L B. Macromol Chem, Macromol Symp, 1992, 59: 75; 陈立班,黄斌. CN, 申请号 91109459.8. 1992
- 19 肖红戟,杨淑英,陈立班.高分子材料科学与工程,1995,11(4):32
- 20 Aida T, Ishikawa M, Inoue S. Macromol, 1986, 19: 8
- 21 Takeda N, Inoue S. Macromol Chem, 1978, 179: 1377
- 22 Yamazaki N, Tguchi T, Higashi F. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1975, 13: 785
- 23 Yamazaki N, Nakahama S. Ind Eng Chem, Proc Res Dev, 1979, 18: 249
- 24 Yamazaki N, Tomioka T, Higashi F. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1976, 14: 55
- 25 Kihara N, Endo T. Macromol, 1994 27: 6239
- 26 Tsuda T, Yasukawa H, Komori K. Macromol, 1995, 28: 1356; Tsuda T, Marute K, Kitaike Y. J Am Chem Soc, 1992, 114: 1498; Tsuda T, Marute K. Macromol, 1992, 25: 6102; Tsuda T, Kitaike Y, Oci O. Macromol, 1993, 26: 4956
- 27 Shen Z Q, Chen X H, Hang Y F. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 2003
- 28 Saegusa T, Kobayashi S, Kimura Y. Macromol, 1977, 10: 68; Saegusa T, Kobayashi S. J Polym Sci, Polym Symp, 1978, 62: 79; Saegusa T, Furukawa J, Kimura Y, Kobayashi S. Polym Bull, 1979, 1: 243
- 29 郑继,方月娥,史天义,井上祥平.高分子材料科学与工程,1991,1:87
- 30 Zheng J, Chu F, Fang Y E, Shi T Y. Preprints of 31st Microsymposium on Macromolecules Poly (vinylchloride). Prague, Czechoslovakia; July 18 ~ 21, 1988
- 31 Udipi K, Giham J K. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 1575
- 32 Inoue S. Chemtech, 1976, 6: 588
- 33 陈立班.高分子材料科学与工程,1991,1(1):7

The Application of Carbon Dioxide in Polymer Synthesis

Gao Xiaoli, Sheng Jing

(Department of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Jin Zuliang

(Department Of Material Science and Engineering, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100083)

Summary In this paper, attention has been focused mainly on the research status of the application of carbon dioxide as a direct material for polymer synthesis. The conventional methods of synthesis and new plasma polymerization were introduced. The application and development of carbon dioxide in polymer were discussed.

Key words Carbon dioxide, Polymer synthesis, Application