

综 述

环碳酸酯开环聚合物制备、性能和应用研究进展

祝桂香, 沈之荃*

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027)

摘要:综述了近年来环碳酸酯开环均聚与共聚产物的制备、性能与应用研究进展。**关键词:**脂肪族聚碳酸酯; 性能; 六元环碳酸酯; 开环聚合

引言

聚碳酸酯(PC)是主链上含有 $\left[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ 的一类聚合物, 随式中 R 的不同, PC 又

可分为脂肪族、脂肪-芳香族及芳香族聚碳酸酯。其中芳香族聚碳酸酯因其优异的综合性能列为 5 大工程塑料之一而广为应用^[1]。与之相比, 脂肪族聚碳酸酯由于可在有水的条件下或在生物体内降解^[2], 最终分解为 CO₂ 和水, 可作为降解材料使用, 而且结合其低毒、生物相容性好等优点, 在医学上可用做手术材料、骨骼固定装置及药物载体等。但是到目前为止, 对于脂肪族聚碳酸酯的制备、性能和应用尚有待于进一步研究和开发。

脂肪族聚碳酸酯有三种制备途径: (1) 二元醇与碳酸酯或二元醇与氯甲酸酯的缩聚; (2) CO₂ 与环氧化物在有机金属催化剂存在下的共聚, 比较典型的是二乙基锌体系催化剂^[3] 和稀土催化剂^[4]; (3) 环碳酸酯的开环聚合。由于开环聚合反应条件温和, 聚合物结构容易控制, 得到的聚合产物纯净而引起人们的日益关注, 并且可以通过使用毒性较小且易于脱除的催化剂进行催化, 所得到的聚合产物可以满足医学及食品业的需要, 所以成为近年来的研究热点。

通常用于开环聚合的单体是五元环、六元环、七元环以及七元以上大环碳酸酯。五元环碳酸酯开环聚合, 易产生不同程度的脱 CO₂ 行为, 生成 C—O—C 键。而七元环以及七元以上大环碳酸酯的单体制备过程繁琐, 产率低。与五元环碳酸酯和七元环碳酸酯相比较, 六元环碳酸酯单体在合适条件下开环聚合过程中不脱 CO₂, 而且更易于聚合, 并可以与其它杂环单体共聚^[5]。目前, 人们研究较多的六元环碳酸酯主要是三亚甲基环碳酸酯(TMC)和 2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯(DTC),

基金项目:国家自然科学基金(20174033; 20254001); 国家重点基础研究专项经费(G1999064801);

作者简介:祝桂香, 女, 河北省兴隆县人, 博士研究生, 研究方向为稀土催化剂开环聚合制备的脂肪族聚酯和聚碳酸酯结构与性能的研究;

* 通讯联系人. Tel: +86-571-87951059; Fax: +86-571-87951773; E-mail address: zqshen@163.net

它们的结构式见图 1。

1 脂肪族聚碳酸酯开环聚合制备

通过开环聚合制备脂肪族聚碳酸酯所用的引发和催化体系有:阳离子型、阴离子型、配位型和生物酶催化剂。

阳离子催化环碳酸酯开环聚合主要特点是聚合中间体为环外羰基氧受到亲电进攻而形成羰基碳阳离子中间体。单体一般通过烷氧键断裂开环,常伴随着碳阳离子重排而发生脱除 CO_2 的副反应,在聚合物中形成聚醚链节单元。阳离子催化体系主要分为三类:含质子酸类、稳定的碳正离子或可以产生碳正离子的共价化合物类以及 Lewis 酸类。如 FSO_3CH_3 、 FSO_3H 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{FSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等^[6~13]。

阴离子催化环碳酸酯聚合主要是与氧直接相连的烷碳接受阴离子的进攻,也是烷氧键断裂开环。但阴离子没有重排反应,不会发生 CO_2 脱出反应,因此在聚合物中不存在聚醚链段。但由于阴离子活性中心反应性很强,能进攻聚合链上的羰基而导致酯交换反应,生成分子量较小的环状齐聚物,这些齐聚物易溶于甲醇等沉淀剂,从而导致聚合转化率不高。典型代表:碱金属或碱土金属的烷基化合物或烷氧基化合物,如 sec-BuLi 、 sec-BuOK 、 PEG-Li 和 PEG-K 等^[14~27]。

配位型催化剂主要是电负性较大的烷基金属化合物、烷氧基化合物以及羧酸盐和无机盐类。这种催化剂的优点是可以制备高转化率和高分子量的聚合物,并且反应条件容易控制。这些金属包括:Sn、Ti、Zn、Al、Zr、Mn、Sb 及稀土元素。目前催化效果较好的主要是锡盐、有机铝及稀土化合物。如已通过美国食品药物协会(FDA)认可的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化剂,近年来已经被人们广泛用于环碳酸酯开环聚合反应,制备数均分子量达几万甚至十几万的聚三亚甲基环碳酸酯(PTMC)^[28],但是 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化剂多为高温本体聚合,转化率和分子量难以同时提高,产物分子量分布较宽。而用单组分稀土催化剂对 2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯(DTC)开环聚合,可以制备数均分子量高达 17.1 万的聚(2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯)(PDTC)^[29]。可见稀土催化剂开环聚合环碳酸酯,可以得到分子量高且分子量分布较窄的聚合物,催化剂活性高,反应条件温和,结合稀土化合物的成本和毒性较低,适宜用作生物医用材料。

浙江大学沈之荃课题组多年来已经成功使用一系列稀土催化剂对 TMC 和 DTC 进行开环聚合,这些稀土催化剂包括稀土的卤化物、烷氧基化合物、芳氧基化合物和杯芳烃化合物^[30]。

2 TMC 均聚物及共聚物的性能、改性与应用

PTMC 作为一种生物材料,具有良好的生物相容性^[31],降解速度经过对比测试要比其它的常用高分子生物材料如聚乳酸(PLA)、聚己二酸酐(PAA)、聚己内酯(PCL)等慢得多。朱康杰等^[32]对 PTMC 进行体外降解实验,在磷酸盐缓冲溶液中,经过 30 周浸泡,PTMC 的重量损失了 9%,数均分子量从 14,000 降到了 13,000,应属于本体降解。但是将 PTMC 植入小鼠体内,经过 6 个月的实验,PTMC 的重量和分子量均下降显著,重量下降了 21.1%,聚合物本体分子量从 19,100 降到了 8,700,分子量分布从 2.2 上升到 3.13;而聚合物表面分子量则从 19,100 降到了 6,100,分子量分布从 2.1 增

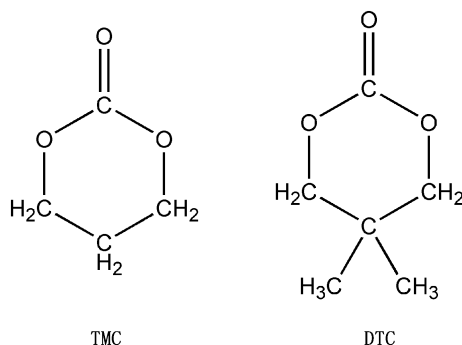


图 1 TMC 与 DTC 的结构式
Figure 1 The structure of TMC and DTC

加到 4.02。生物体内的酶在聚合物表面起到了促进降解的作用。

PTMC 在分子量较高时是一种透明的无定形聚合物,具有较高的弹性。但是当数均分子量降到 15,000 左右时,聚合物链可以结晶^[33]。PTMC 作为一种材料来说,它的强度相对较小。PTMC 的物理性能见表 1。从表中数据可以发现 PTMC 的玻璃化温度 T_g 随分子量增加而增加。

表 1 PTMC 的物理性能
Table 1 Physical properties of PTMC

催化剂	文献	M_n	M_w	M_w/M_n	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	弹性模量 /MPa	断裂延伸率 /%	最大载荷下的 拉伸应力/MPa
NaH	35		3,000	2.15	-37.6				
ZnEt ₂ 等	32		12,000			36			
enzyme	36		29,100	3.2	-28.0				
Tin ethylhexanoate	34				-18		5	85	1.3
La(O ⁱ Pr) ₃ or Y(O ⁱ Pr) ₃	37	8100			-15	52.2	2.9	160	0.5
ZnEt ₂ 等	32		42,100	2.2	-15		2.98	160	0.49
BF ₃ •OEt ₂	35		87,000	1.9	-19.6				
Sn(Oct) ₂	31	112,000		1.7	-14.8				

将 TMC 单体与其它单体共聚可以得到降解速度明显高于 PTMC 的聚合产物,同时可以弥补 PTMC 力学性能上的不足。Buchholz^[34]研究了 TMC 单体与 DL-丙交酯(DL-LA)无规共聚,随共聚物中 DL-LA 含量的增加,聚合产物的体外降解速度明显增加。同时,聚合物链中适量的 DL-LA,可使产物的强度和延伸率同时增加。Albertsson^[35]将 TMC 分别与 L-LA、DLA 和 DL-LA 单体进行无规共聚,共聚物可在胰脏酶和蛋白酶作用下发生降解。

Schappacher 等^[37]和 Albertsson 等^[33]研究了 ϵ -己内酯(CL)单体与 TMC 单体的共聚,所得到的共聚产物的降解性有一定的增加。并且由于聚合产物的良好生物相容性以及低毒和渗透性,通过合理调整二者在共聚物中的组分比,可以得到既柔软又有一定强度的聚合产物,从而用于神经导管的制备^[37~39]。Shirahama 等^[40]研究了 TMC 与 ϵ -CL 和戊内酯(δ -VL)的无规和嵌段共聚物的降解性能,发现共聚物在脂蛋白脂肪酶和胆固醇酯酶的作用下降解性均比均聚物增加了,而且无规共聚物的降解性高于嵌段共聚物;富含 TMC 的嵌段共聚物在脂蛋白脂肪酶中的降解性要比在胆固醇酯酶中的降解性快得多,说明 TMC 较适宜用作脂肪酶基体。Lemmouchi 等^[41]研究了 TMC 与 ϵ -CL 共聚物应用于可控药物的释放行为。Schindler^[42]将 5~25mol% 的 TMC 与 ϵ -CL 共聚,可制成管状胶囊,用于药物的持续释放。Joziassse 等^[43]将 TMC 与 ϵ -CL 在不同的引发剂作用下制成线型和星型橡胶,星型橡胶再与乙交酯和丙交酯的共聚物嵌段共聚,所得到的聚合产物具有延展性,在应变达到 320% 的情况下强度亦显著提高。

Shen 等^[44]研究了 TMC 单体与其它环碳酸酯(IPXTC)的共聚,从而可改变其热性能。

也可以通过共混的方式对 PTMC 进行改性。Edlund 等^[31]将 PTMC 与 PAA 进行共混。聚合物的降解速度没有增加,但磨蚀速度增加了。因为快速降解的 PAA 疏松了 PTMC 基体,形成了孔洞,加速水的渗透,从而引起本体磨蚀。Kaplan 等^[45]将 PTMC 与乙交酯或丙交酯的均聚物或共聚物混合来改进聚合物的力学性能,并用于可吸收的手术设施。

3 DTC 均聚物及共聚物的性能与改性

关于 PDTC 的性能与应用研究现在进行得较少,还有待于深入开展。DTC 单体比 TMC 单体多了两个甲基取代基。所得的聚合物性能和外观均发生了很大改变。PDTC 是一种白色不透明固体,分子量低的 PDTC 为粉末状,而分子量高达十几万时,则为坚硬固体。

经过 DSC 扫描的热性能曲线见图 2。第一次扫描,出现了两个熔融峰,第二次加热扫描则只有一个熔融峰。经过实验证实,第一个熔融峰(100℃左右)来源于溶液结晶,是晶型 II 向晶型 I 的转变;而第二个熔融峰(靠近 123℃)则为晶型 I 的熔融峰^[46~48]。

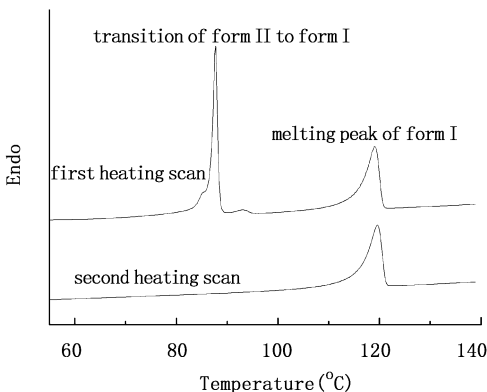


图 2 PDTC 的 DSC 曲线
Figure 2 DSC curve of PDTC

表 2 PDTC 的 DSC 热性能数据
Table 2 Thermal properties of PDTC

催化剂	文献	M_n	M_w	M_w/M_n	$T_g/^\circ\text{C}$	第一次扫描		冷却		第二次扫描	
						$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
未提及	46	20000				95.4	40	108.7	18	91.7	-20
La(OAr) ₃	50	19000		1.9	16.7	89.8	17.7	121.5	21.1		
sec-BuLi	49	45000		1.2		87.2		106			107.5
未提及	46	50000				95.0	30	113.8	22	104.8	-24
sec-BuLi	47	32000			~60	96		119			114.8
未提及	46	70000				97.8	27	119.7	22	115.0	-23
sec-BuLi	51				27	86	29.8	121.5	23.1		120.8
La(OAr) ₃	48	153000		1.51	28.4	99.9	23.4	122.8	23.5	117.1	-23
											123.5
											123.6

PDTC 的热性能列于表 2。可以看出,PDTC 的熔融温度随分子量增加而增加。来自溶液结晶的晶型 II 的熔融焓随分子量增加而降低,而晶型 I 的熔融焓则随分子量增加而增加。晶型 I 的熔融焓较小,熔融温度区间也很小,它的较小的结晶过冷度 $\Delta T_c (= T_m - T_c)$ (约 5~6℃)使得晶型 II 从熔体冷却过程中结晶速度很快。

DTC 与 ϵ -CL 的无规共聚物,其热性能和结晶性能与 PDTC 相比发生了很大的改变^[50~53]。无规共聚物的 T_g 比 DTC 均聚物的 T_g 有所降低,使得聚合物的塑性得到了改善。同时随 ϵ -CL 组分含量的增加,共聚物的热分解温度增加,改善了材料的耐热性。Hovestadt 等^[54]研究了 P(PO-*b*-DTC)嵌段共聚物的热性能,聚合物的热性能随环氧丙烷(PO)含量的不同发生了一系列改变。

PDTC 与 PCL 的共混物在催化剂存在下易发生酯交换反应^[47]。同时适量 PCL 的加入降低了共混体系的玻璃化温度,增加了聚合体系的塑性^[48]。

参考文献:

- [1] 王东贤,亢茂青,王心葵.化学进展,2002,(6):462.
- [2] Okada M.Prog Polym Sci,2002,27:87.
- [3] 陈立班.高分子材料科学与工程,1991,(1):7.

- [4] Shen Z Q, Chen X H, Zhang Y F. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195, 2003.
- [5] 刘芝兰, 张建民, 卓仁禧. *武汉大学学报(理学版)*, 2002, (6): 645.
- [6] Kricheldorf H R, Weegen-Schulz B. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1993, 14(7): 405.
- [7] Ariga T, Takata T, Endo T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31(2): 581.
- [8] Hayakawa M, Mitani M, Yamada T. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17(12): 865.
- [9] Shibasaki Y, Sanda F, Endo T. *Macromolecules*, 2000, 33(10): 3630.
- [10] Kricheldorf H R, Weegen-Schulz B, Janssen J. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1992, 60(Int Symp Cationic Polym Relat Ionic Processes, 10th, 1991): 119.
- [11] Nemoto N, Sanda F, Endo T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(9): 1305.
- [12] Kricheldorf H R, Weegen-Schulz B. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 5991.
- [13] Albertsson A C, Sjoeling M. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1992, A29(1): 43.
- [14] Choi Y K, Bae Y H, Kim S W. *Macromolecules*, 1998, 31(25): 8766.
- [15] Kuehling S, Keul H, Hœcker H. *Makromol Chem*, 1992, 193(5): 1207.
- [16] Mueller A J, Keul H, Hœcker H. *Eur Polym J*, 1991, 27(12): 1323.
- [17] Matsuo J, Sanda F, Endo T. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199(11): 2489.
- [18] Miola-Delaite C, Colomb E, Pollet E, et al. *Macromol Symp*, 2000, 153(Recent Advances in Ring Opening(Metathesis)Polymerization): 275.
- [19] Keul H, Vahlenkamp T, Hœcker H. *Eur Polym J*, 1992, 28(6): 611.
- [20] Keul H, Schmidt P, Robertz B, et al. *Macromol Symp*, 1995, 95(Synthesis of Controlled Polymeric Structures through Living Polymerizations and Related Processes): 243.
- [21] Gerhard-Abozari E, Keul H, Hœcker H. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195(7): 2371.
- [22] Keul H, Mueller A J, Hœcker H, et al. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1993, 67(EPF Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes, 1992): 289.
- [23] Nobori T, Hayashi T, Kiyono S, et al. *Eur Pat Appl EP*, 879838, 1998, 14.
- [24] Mueller A J, Keul H, Hœcker H. *Polym Int*, 1994, 33(2): 197.
- [25] Leitz E, Sylvester G, Mueller A, et al. *Ger Offen DE*, 4131187, 1993, 7.
- [26] Sepulchre M, Sepulchre M O, Dourges M A, et al. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(13): 1405.
- [27] Fujiwara K. Japan, Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 05086052, 1993, 4.
- [28] 申有青博士论文·稀土催化环酯开环聚合研究·杭州: 浙江大学, 1995.
- [29] Ling J, Shen Z Q, Huang Q H. *Macromolecules*, 2001, 34: 7613.
- [30] 凌君博士论文·新型稀土催化剂催化开环聚合及 Monte Carlo 模拟研究·杭州: 浙江大学, 2002.
- [31] Edlund U, Albertsson A C, Singh S K, et al. *Biomaterials*, 2000, 21: 945.
- [32] Zhu K J, Hendren R W, Jensen K, et al. *Macromolecules*, 1991, 24: 1736.
- [33] Albertsson A C, Eklund M. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57: 87.
- [34] Buchholz B. *J Mater Sci; Mater Med*, 1993, 4: 381.
- [35] Albertsson A C, Sjoeling M. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1992, A29: 43.
- [36] Matsumura S, Tsukada K, Toshima K. *Int J Biol Macromol*, 1999, 25: 161.
- [37] Schappacher M, Fabre T, Mingotaud A F, et al. *Biomaterials*, 2001, 22: 2849.
- [38] Fabre T, Schappacher M, Bareille B, et al. *Biomaterials*, 2001, 22: 2951.
- [39] Pego A P, Poot A A, Grijpma D W, et al. *J Biomater Sci, Polym Ed*, 2001, 12: 35.
- [40] Shirahama H, Kanetani A, Yasuda H. *Nihon Yukagakkaiishi*, 1998, 47: 1251(Japanese).
- [41] Lemmouchi Y, Schacht E, Kagerka P, et al. *Biomaterials*, 1998, 19: 1827.
- [42] Schindler A, Hollomon M G. USA, PCT Int Appl WO, 9116887, 1991, 24.
- [43] Joiasse CAP, Grablowitz H, Pennings A J. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 107.
- [44] Shen Y Q, Chen X H, Gross R A. *Macromolecules*, 1999, 32: 3891.
- [45] Kaplan D S, Hermes M, Muth R S, et al. USA, 5320624, 1994, 7.

- [16] 黄峰等·石油炼制与化工, 1999, 30(1): 33~36.
- [17] Taeho Rho· Polymer Degradation and Stability, 1996, 51: 287~293.
- [18] 朱常发等·国外油田工程, 1996(1): 5~9.
- [19] Martin F D· SPE Formation and Evaluation, 1986(5): 139~150.
- [20] Moussa T, Tiu C· Chemical Engineering Science, 1994, 49(10): 1681~1692.
- [21] Deshmukh S R, Singh R P· J Appl Polym Sci, 1987, 33: 1963~1975.
- [22] Yen H Y, Yang M H· Polymer Testing, 2003, 22: 129~131.
- [23] Silva M E· Polymer Degradation and Stability, 2000, 67: 491~495.
- [24] Yang M H· Polymer Testing, 1998, 17: 191~198.
- [25] Yang M H· Polymer Testing, 2000, 19: 85~91

Study on Degradation of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide

ZHAN Ya-li, GUO Shao-hui, YAN Guang-xu

(The faculty of Chemical Engineering, Petroleum University, Beijing, 102249, China)

Abstract: The soluble polyacrylamide with high molecular weight is applied to various fields. However, the reduction of its molecular weight resulted from degradation apparently affects its application and final disposition. So, this paper outlines the latest development on the studying of the degradation of polyacrylamide, including oxidation degradation, biodegradation, mechanical degradation and thermal degradation.

Key words: Polyacrylamide; Oxidation degradation; Biodegradation; Mechanical degradation; Thermal degradation

(上接 5 页)

- [46] Sidoti G, Capelli S, Meille S V, et al· Polym, 1998, 39: 165.
- [47] Denchev Z, Bojkova A, DuChesne A· Macromol Chem Phys, 1998, 199: 2153.
- [48] Zhu G X, Shen Z Q, Ling J· J Polym Sci, Part B: Polym Phys, submitted.
- [49] Keul H, Bächer R, Hölcker H· Makromol Chem, 1986, 187: 2579.
- [50] Zhu G X, Li Y F, Yin J H, et al· J Therm Anal Cal, submitted.
- [51] Keul H, Hölcker H, Leitz E, et al· Makromol Chem, 1988, 189: 2303.
- [52] Zhu G X, Ling J, Shen Z Q· Polym, 2003, 44: 5827.
- [53] Shen Z Q, Zhu G X, Ling J· Chin J Chem, 2001, 20: 1369.
- [54] Hovestadt W, Keul H, Hölcker H· Polym, 1992, 33: 194.

Progress on Syntheses, Properties and Applications of Polycarbonates by Ring-opening Polymerization of Cyclic Carbonate

ZHU Gui-xiang, SHEN Zhi-quan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: This paper summarizes the progress on the syntheses, properties and applications of homo- and co-polymers of polycarbonate by ring-opening polymerization of cyclic carbonates.

Key words: Aliphatic polycarbonate; Property; Ring-opening polymerization; Six-membered cyclic carbonate