



利用一氧化碳合成高分子材料*

冯亚凯** 孙经武 朱银邦

(天津大学应用化学系, 天津, 300072)

摘要 介绍一氧化碳分别与烯烃、甲醛、胺类等化合物共聚制备聚酮、聚酯、聚酰胺等, 与一氧化碳被氢气还原制备聚甲醛的化学反应原理和应用实例, 以及开发利用一氧化碳合成高分子材料的动向和发展前景。

关键词 一氧化碳, 聚酮, 聚酯, 聚酰胺, 聚甲醛, 一氧化碳共聚物

1 前言

由于石油资源的日益减少以及石油价格的不断上涨, 以煤为原料的化学工业再次受到重视, 特别是一碳化工成为研究开发的重要目标, 国内外已有大量的文献报道由尚丰富存在的煤和甲烷得到的一氧化碳(CO)制造基础有机化工产品, 例如甲醇、乙醇、乙二醇、醋酸、烃类等。近年来, 国外在利用CO为原料合成高分子方面进展十分迅速, 这是一碳化工中一项重大的新的研究课题。本文介绍了国外利用CO合成高分子材料的研究动向。

由CO作为起始原料, 可与不饱和烃类(如 α -烯烃、 α, ω -双烯烃、环烯烃等)、胺类化合物、甲醛、三聚甲醛等发生二元或三元共聚反应, 合成交替和无规线型结构的共聚体或接枝和交联等结构的共聚物(例如聚酮、聚酰胺、聚酯以及其他高聚物等)。这些共聚高分子材料不仅具有优良特性, 可作为工程塑料, 而且具有独特的光降解性和生物分解性的功能, 故可作为可降解性缓释高分子材料。另外, 对这种类型的废旧高分子材料还可采用光降解或者生物降解方法处理, 不仅可以进行资源再利用, 而且解决了环境污染问题。

2 合成聚酮

对一氧化碳和烯烃共聚反应制备聚酮的研究十分活跃, 最早催化体系是自由基引发剂体系^[1]和 γ 射线诱导体系^[2], 虽然Dow Chemical和Du Pont等公司已经利用自由基引发体系工

业生产CO和乙烯共聚物。但是自由基引发体系还存在许多缺点, 例如过氧化酯类引发剂需要高温高压反应条件, 导致生产CO和乙烯聚酮的成本比聚乙烯的高出30%左右, 且聚酮分子链中羰基含量比较少(一般小于10%)。 γ 射线诱导一氧化碳和烯烃共聚反应受到设备条件限制和使用钴-60辐射源的缺点, 而影响了这方面的研究。随着科学技术的发展, 尤其是催化技术的进步, 科学家最近又研究成功对一氧化碳和 α -烯烃交替共聚具有高活性的过渡金属催化体系^[3]。这种交替结构的新型聚酮是一类具有相当高强度的热塑性体。

钌、铑、钯、钼、铱、铂等贵金属和铁、钴、镍等铁族金属均可用于催化一氧化碳和烯烃交替共聚反应, 其中钯催化剂活性最高, 并可制得满足工程使用要求的高分子量聚酮。据文献报道^[4], 钯催化剂一般由乙酸钯、强酸及其盐和含



冯亚凯 讲师, 1966年生。1985年就读于南开大学化学系, 1992年获得理学硕士学位后, 于天津大学应用化学系任教。1993年起于本校化工系攻读博士学位, 主要从事于利用一氧化碳合成聚酮类高分子材料及聚酮的光降解方向的研究。现已发表10多篇论文, 获科研成果一项。为天津市21世纪青年基金承担人。

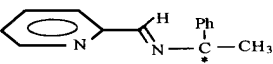
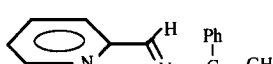
* 天津市二十一世纪青年基金资助课题。

** 联系人。

磷、氮、硫、锑、砷等双齿配体组成。催化剂的活性和催化剂使用寿命是一氧化碳与烯烃共聚合反应的关键因素。研究结果表明双齿配体是决定催化剂活性的主要因素, 延长催化剂的使用寿命不仅与配体的关, 且与反应温度、溶剂以及有无氧化剂等因素有关。对于直链烯烃与一氧化碳的共聚反应, 双齿磷作为配体, 则反应活性极高, 而对于苯乙烯和苯乙烯的衍生物与一氧化碳交替共聚反应来说, 双齿氮配体例如 2, 2'-联吡啶、1, 10-邻罗啡啉以及它们的衍生物作为配体时, 钯催化剂的活性较高。本文作者研

究表明由乙酸钯、2, 2'-联吡啶、1, 4-对苯二醌和对甲苯磺酸组成的催化剂体系催化苯乙烯与一氧化碳交替共聚, 其反应速度高达 11kg 共聚物/(mol Pd·h), 且没有苯乙烯均聚物生成。但是上述催化剂体系对于一氧化碳和 1-葵烯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸类单体或环己烯等共聚反应活性极低, 然而对于环烷烯——降冰片二烯具有较高的活性, 并且生成交联结构的高分子材料。最近报道利用手性双齿配体催化一氧化碳和苯乙烯共聚反应可得到手性高分子, 如表 1 所示。

表 1 利用一氧化碳和烯烃制备的一些聚酮

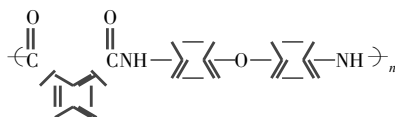
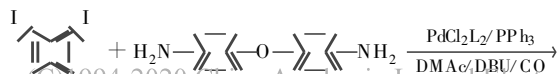
烯烃	催化剂或引发剂	反应条件	产物结构	参考文献
顺式聚 1, 3-丁二烯	CF ₃ COOH, Pd(OAc) ₂	C ₂ H ₄ 1. 5MPa, CO 3MPa 90℃ 5h	接枝聚酮	5
1, 4-丁二醇二丙烯酸酯	[(2-MeOC ₆ H ₄) ₂ PCH ₂] CH ₂ Pd(OAc) ₂ , 三氟乙磺酸镍	乙二醇二甲醚 CO H ₂ 90℃ 10h	含酯键结构的聚酮 $\left[\text{CC}_2\text{H}_4\text{COC}_4\text{H}_8\text{OCC}_2\text{H}_4 \right]_n$	6
苯乙烯及其衍生物	乙酸钯, 2, 2'-联吡啶, 1, 4-苯醌	CO 3~10MPa 50~100℃, 20h	$\left[\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \end{array} \right]_n$ R 为取代基团	7
对叔丁基苯乙烯	BipyPd(Me)(NCMe) ⁺ At ₄ B ⁻	乙腈, 二氯乙烷 25℃, 活性聚合	$\left[\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \end{array} \right]_n$ tBu	8
苯乙烯	[Pd(MeCN) ₄] (BF ₄) ₂	60℃, 40h 硝基甲烷/ 甲醇	旋光性聚酮 摩尔旋光度为+22° (20℃, 二氯甲烷, 13mg/ml)	9
	(R) 	60℃, 40h 硝基甲烷/ 甲醇	旋光性聚酮 摩尔旋光度为-21° (20℃, 二氯甲烷, 13mg/ml)	9
	(S) 	60℃, 40h 硝基甲烷/ 甲醇	交联聚酮	10
1, 7-辛二烯	[Pd(DPP)(MeCN) ₂] BF ₄	氯仿/ 二氯甲烷	交联聚酮	11
降冰片二烯	乙酸钯, 2, 2'-联吡啶 1, 4-苯醌, 强酸			本文作者工作

DPP 为 Ph₂P(CH₂)₃PPh₂; Me 为甲基; R 为脂肪族取代基。

为了克服 CO 与乙烯交替共聚物高熔点导致的加工困难,在 CO 与乙烯共聚时引入第三种单体如丙烯等,可得三元共聚物,侧基 R 在分子链中呈无规分布,可使聚酮的熔点降低,利于加工,但不影响聚酮的热稳定性,这克服了其他化学改性容易降低热稳定性的缺陷。在 CO 与 α -烯烃共聚制备聚酮的生产工艺中有液相聚合和气相聚合两种方法。液相聚合是指催化剂、CO 和烯烃在稀释剂中共聚,聚酮产物从稀释剂中分离出来,而余液经精馏回收再次使用的方法。CO 气相共聚的连续相由气态 CO 和乙烯或其他 α -烯烃单体构成,这类单体在反应釜内呈气态存在。气相聚合省去了聚合结束时从稀释剂中分离聚合物、聚合物的纯化以及稀释剂的回收等过程,因此气相聚合比液相聚合优越。此外,在制备相同分子量聚酮时,气相聚合中聚酮的生成速率较快,而且得到的聚合物有更高的堆积密度,所以气相聚合更有利于实现工业化。气相聚合和液相聚合一样又可分为间歇式和连续式操作。液相聚合的连续式操作较容易实现,而气相聚合的连续法中催化剂容易失活,据报道将 CO/烯烃共聚物经研磨处理,使其粒径为(10~1000) μm 时作为载体,这样的负载催化剂活性衰减速率大为下降,同时催化剂初始活性得到提高,使连续法气相聚合得以实现^[12]。

3 一氧化碳和胺共聚制备聚酰胺和聚酰亚胺

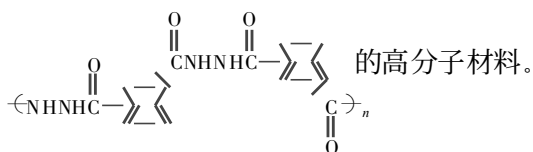
芳香族聚酰亚胺是一类耐热性能、电性能和固有阻燃性能极好、硬度极高的高分子材料。这些特性使它广泛地应用于航空技术、电子材料等方面。聚酰亚胺通常采用芳香二胺和芳香二元酸酐缩合方法与二元酸酐和二异氰酸酯反应的方法,所用原料易水解、不稳定。而采用钯催化二元碘芳香化合物和二元胺的甲酰化生成聚酰胺或聚酰亚胺的方法则克服了上述缺点。例如间二碘苯和 4,4'-二胺基二苯醚和 CO 反应生成酰胺^[13]:



DBU 为 1,8-氮杂双环(5.4.0)十一烯-7

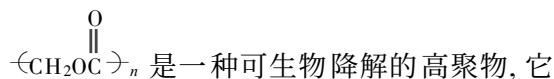
如果采用含有酰亚胺结构的双卤化物和二元胺在 Pd 催化剂下与 CO 反应则生成聚(酰亚胺-酰胺)结构的高分子材料。利用 1,2,4,5-四碘代苯代替间-碘代苯在上述条件下与 CO、二胺反应则生成聚酰亚胺类高分子材料^[14]。此外利用双(邻胺基苯酚)类化合物代替二元胺化合物,则首先生成聚(酰胺-醇)结构高聚物,然后加热脱去水分子则生成聚苯并噁唑[poly(benzoxazoles)],即 PBO 结构高分子材料。而二元胺和 CO 在有氧气作为氧化剂存在下, Pd^{2+} 催化该二元胺的甲酰化生成聚氨酯和含有乙二酰二胺和氨基甲酸酯结构的聚合物^[15]。

聚酰肼是制备聚噁二唑的原料,它也可以用二卤化合物和二酰肼与一氧化碳反应得到,例如间苯二甲酰二肼和间二溴苯、DBU、在 Pd (Ph_3P)₄ 催化下与一氧化碳反应得到结构为



4 合成聚酯

利用 CO 和甲醛、三聚甲醛或多聚甲醛聚合制备聚乙醇酸交酯类高分子材料,如



是一种可生物降解的高聚物,它可以再生。它能用作缓慢释放农用化学品的薄膜,经改进后还可用作手术线和医药胶囊。聚乙醇酸交酯产物在(160~200) $^{\circ}\text{C}$ 熔化,在约 280 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解。在标准活性泥浆中放置 30 天后,25 $^{\circ}\text{C}$ 、微生物作用下,这种聚合物大约 40% 发生分解。用蒸汽转化或者部分氧化法能从普通聚合物废料中生成 CO 和氢气。由于从 CO 生产甲醇和从甲醇生产甲醛的方法已经成熟,因而聚乙醇酸交酯的回收容易进行。

对利用 CO 和甲醛、三聚甲醛或多聚甲醛

聚合制备聚乙醇酸交酯的研究比较早,但是近期才取得了较大的突破。早期的研究大部分采用对设备具有腐蚀性的催化剂,例如氯磺酸、焦硫酸等^[6],因为这类强酸催化剂对水敏感且腐蚀性强,所以不宜用于工业化。直到近期文献报道固体强酸如阳离子交换树脂和酸性沸石等对 CO 和甲醛共聚有催化活性^[17], 这为工业化生产聚乙醇酸交酯奠定了基础。虽然日本工业技术院国家化学工业实验室与地球新技术研究所已经合作开发出 CO 和甲醛共聚生产聚乙醇酸交酯技术,但是这种方法合成的聚乙醇酸交

酯的分子量还较低,限制了它的应用范围。

利用 CO 不仅能够合成聚乙醇酸交酯,而且可以合成芳香族聚酯、脂肪族聚酯、不饱和聚酯和聚碳酸酯等(表 2)。凡是利用 CO 和卤代烃反应生成酰卤,再与醇通过脱氢卤酸反应制备聚酯的方法都必须有碱吸收该体系产生的氢卤酸,以利于反应顺利进行,文献一般采用碱性的 1, 8-氮杂双环(5.4.0)十一碳 7-烯。只有研究出高效方便除卤化氢的方法,才能使该法工业化。但为了得到实用性的高分子材料,还必须进一步提高聚酯的分子量。

表 2 利用一氧化碳合成聚酯

原料	催化剂	反应条件	产物	文献
双酚 A	硒或硒化合物, 三乙胺	4M Pa, 室温	聚碳酸酯 [η = 0. 72dl/ g	18
卤代苯酚	二溴二(三苯基膦) 钯		芳香聚酯	19
芳香族二溴化合物	钯催化剂		芳香聚酯	20
双酚 A 等				
1, 3-二碘苯	Pd(PPh ₃) ₄	115℃, 1h	芳香聚酯 产率 71%	21
脂肪族二元醇或双酚 A 等				
二(4-溴苯) 醚	二氯二(三苯基膦) 钯	115℃, 1. 5h	芳香聚酯	22
芳香二酚				
芳香族烯烃	铂钯镍化合物		芳香聚酯	23
二元醇				
乙二醇	溴化钯, 碘化钯, 三苯基膦或 1, 2-邻异		不饱和聚酯	24
乙炔	丙叉 D-呋喃葡萄糖 3, 5, 6-亚磷酸酯			

5 还原一氧化碳法合成聚甲烯(polymethene)

早在 1938 年就发现了 CO 与氢气在催化剂作用下直接合成高分子, 其熔点在 131℃以上, 平均分子量为 23000。该法得到的高分子为高级脂肪烃, 它的物理性质与 Ziegler 法生产的聚乙烯较为相似, 但为了加以区别, 将一氧化碳合成的聚乙烯通常称作聚甲烯或聚甲撑。

虽然聚甲烯的合成早于聚乙烯, 但未能工业化, 其原因主要是以下两点: 最初使用的催化剂活性极差, 时空产率很低; 其次, 为了大规模地生产聚甲烯及其他产品, 反应压力需要高达 200M Pa。活性较高的催化剂的开发降低了反应温度而同时保持适当的合成气(水煤气)转化率, 从而生成聚甲烯的选择性得到根本的改进。

其后的改进研究大致是聚甲烯合成的开发及其实现工业化同时并进。然而合成聚甲烯的开发仍然远远落后于高压与低压聚乙烯工艺。

除钨催化剂外, 还有报道将铁表面氧化物在 350℃、0. 2MPa、H₂ 条件下, 完全还原为金属铁, 加入碳酸钾促进剂, 可催化合成气转化为聚甲烯^[25]。氧化铝负载钯和硝酸铁混合物被氢气还原后用作合成聚甲烯的催化剂, 只不过该法制得的聚甲烯熔点较低[(108~112)℃]^[29]。

6 展望

利用一氧化碳合成高分子材料是一个新兴的研究领域。现已开发成功了许多品种的高分子材料, 它们有的性能优良、功能独特, 有的已实现工业化生产, 并取得了可观的经济效益和

社会效益。例如美国每年消耗的可降解塑料中有一半是聚酮类高分子材料。但是利用一氧化碳生产高分子材料的生产规模还不大,生产成本也比较高。因此今后这方面的研究是开发出高效优质催化剂、降低反应压力、开辟新工艺和途径,为综合利用一氧化碳合成高分子材料奠定基础。利用一氧化碳合成高分子材料是具有重大战略意义的课题,它的发展前景将非常广。

7 参考文献

- 1 Coffman D D, et al. J Am Chem Soc, 1952, 74: 3391
- 2 Morishima Y, et al. Eur Polym J, 1973, 9: 669
- 3 Drent E. EP, 522643. 1993
- 4 Drent E, et al. J Organometallic Chem, 1991, 417: 235 ~ 251
- 5 Broekhuis A A, Drent E. EP, 349084. 1990
- 6 Drent E, Wang P C. EP, 92201303 . 2. 1992
- 7 Vincenzo B, et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1993, 14: 261 ~ 266
- 8 Brookhart M, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114: 5894
- 9 Jing Z Z, et al. Macromolecules, 1994, 27: 2694
- 10 Jing Z Z, et al. Macromolecules, 1992, 25: 2999
- 11 Sen A. Chemtech J, 1986, 48 ~ 51
- 12 Gantier P A, et al. NL, 9101638. 1991
- 13 Perry R J, et al. Macromolecules, 1993, 26: 1509
- 14 Perry R J, et al. Polymer Preprint, 1991, 31(1): 331
- 15 Dahlen G M, Sen A. Polymer Preprint, 1992, 33(2): 180
- 16 Davison S F. GB, 2169609. 1986
- 17 Masuda T, et al. JP, 06122744. 1994
- 18 Asahi Chemical Industry Co, Ltd. Japan Kokai, 8092731. 1980
- 19 Kuratsuji T. Japan Kokai, 7729891. 1977
- 20 Yoneyama M, et al. Macromolecules, 1989, 22(6): 2595
- 21 Perry R J. US, 4933419. 1990
- 22 Imai Y, et al. EP, 355840, 1990
- 23 Perry R J. US, 5159057. 1992
- 24 Tenkin O N, et al. USSR, 1219596. 1986
- 25 Prichler H, Burgert W. Brennstoff- Chem, 1968, 49: 1
- 26 Dwyer D J. Prepr- Am Chem Soc Div Pet Chem, 1984, 29(3): 715 ~ 720

Progress in Synthesis of Polymeric Materials from Carbonmonoxide

Feng Yakai, Sun Jingwu, Zhu Yinbang

(Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

Summary The chemical reaction principles and application practices in the synthesis of polymeric materials from carbonmonoxide are presented in this paper. Polyketones, polyesters and polyamides are prepared from olefins, formaldehyde, amides and carbonmonoxide respectively. Hydrogenation of carbonmonoxide or synthesis gas produces polymethylene. The research trends and development prospects in the synthesis of macromolecules from carbonmonoxide are also discussed.

Key words Carbonmonoxide, Polyketone, Polyester, Polyamide, Poly(methylene) carbonmonoxide copolymer