

脂肪族聚碳酸酯共聚物的研究进展

于 涛^{1,2}, 王笃金^{1*}, 王佛松¹

(1. 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:脂肪族聚碳酸酯共聚物是一类可完全生物降解的新型材料, 自 1969 年井上祥平等首次通过二氧化碳与环氧化合物反应合成脂肪族聚碳酸酯以来, 人们在将二氧化碳固定为全降解聚合物这一研究领域取得了大量研究成果。本文综述了用于二氧化碳和环氧化合物共聚合成脂肪族聚碳酸酯的各类催化剂及反应机理, 讨论了脂肪族聚碳酸酯结构/性能关系, 并简要介绍了其在不同领域的应用。

关键词:脂肪族聚碳酸酯; 共聚合反应; 结构/性能关系; 应用

20 世纪中叶以来, 随着工业生产规模的不断扩大, 大气中二氧化碳(CO₂)浓度持续上升, 由此带来的温室效应等全球性气候问题已经受到人们的广泛关注^[1~3]。我国二氧化碳资源蕴藏丰富, 年排放量超过 40 亿吨, 但其利用面较窄, 主要用于饮料、制冷剂和添加剂, 且附加值低。1969 年, Inoue 等^[4,5]首次发现二氧化碳与环氧化合物在有机金属催化剂的作用下可以合成具有生物降解性能的脂肪族聚碳酸酯(APC)新型材料, 从而开辟了将二氧化碳固定为全降解聚合物的崭新领域, 并立即引起了各国科学家的广泛兴趣, 目前该领域已经成为高分子合成化学的一个热点。

鉴于此, 本文综述了脂肪族聚碳酸酯的合成及性能方面的研究概况, 并简要介绍了其在不同领域的应用。

1 二氧化碳和环氧化合物的共聚合反应

传统的工程塑料芳香族聚碳酸酯是以双酚 A 的钠盐与光气的有机溶液进行界面缩聚反应制备的, 而 CO₂ 与环氧化合物在有机金属催化剂作用下是通过开环聚合反应合成脂肪族聚碳酸酯的(见图 1), 该反应不需要使用剧毒的光气。

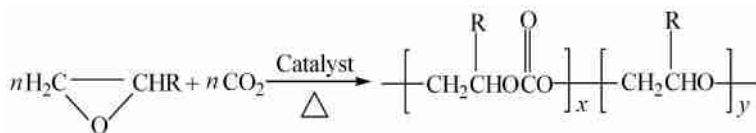


图 1 CO₂ 和环氧化合物的共聚合反应

Figure 1 Copolymerization of carbon dioxide and epoxide

由于 CO₂ 单体的反应活性低, 并且人们通常希望得到碳酸酯单元和醚单元高度交替排列的共聚物, 因此开发兼具高活性、高选择性和经济实用的催化剂成为合成 APC 的一个主要研究课题, 目前已经开发的几种主要的催化体系归纳如下。

1.1 锌类催化剂

这类催化剂是目前文献报道最多的一类催化体系。Inoue 等^[4,5]首次合成 APC 时就使用了包括 ZnEt₂-H₂O、ZnEt₂-RNH₂ 等体系的锌催化剂。反应可在常温下进行, 但该体系存在以下缺点: 需要 1:1 的严

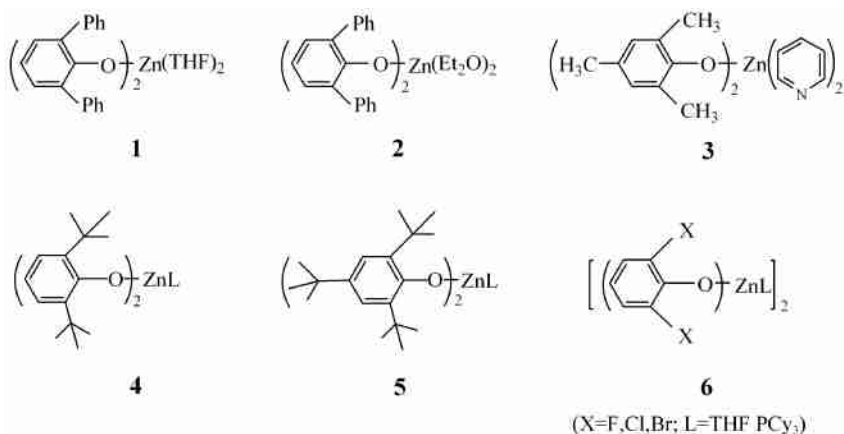
格配比;催化效率很低,每克锌仅能生产 3g 左右的 APC;对空气和水敏感,容易失活。人们又探索用含一个以上活泼氢的化合物代替水作助催化剂,如发现 ZnEt_2 -苯二酚^[6,7]、 ZnEt_2 -苯三酚^[8] 体系具有较高的催化效率(约 $2 \times 10^3 \text{ g/molZn}$),环氧化物转化率约 70%。Kuran 等^[9] 将由二乙基锌和聚三元酚衍生物组成的催化体系用于 CO_2 和环氧化物反应,发现可得到主要含碳酸酯单元(元素分析含量高于 95%)的高相对分子质量的聚碳酸酯,他们还对共聚反应的引发和增长机理进行了研究,认为共聚反应符合阴离子络合催化机理; CO_2 首先在 $\text{Zn}-\text{OR}$ 键络合插入,紧接着环氧化物开环插入 $\text{Zn}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ 中的 $\text{Zn}-\text{O}$ 键,如此反复,导致聚合物链增长,形成聚碳酸酯;在链增长过程中,由于催化剂的高选择性, CO_2 的插入速度大于环氧化物,共聚反应趋于交替进行;共聚物的收率和相对分子质量均随反应时间的延长而增大,后期趋于一极大值。为进一步提高酚锌类化合物的催化效率,Beckman 等^[10] 制备了一系列烷氧基锌催化剂,Darensbourg 等^[11] 对这类催化剂进行了改进,以更活泼的羟基氢合成了一系列酚锌盐类化合物催化剂(图 2 中化合物 1、2),在催化氧化环己烯(CHO)与 CO_2 的交替共聚反应中有一定的催化活性(约 $3.5 \times 10^2 \text{ g/molZn}$),若将反应时间延长至 6 天,催化活性可以达到 $1.2 \times 10^3 \text{ g/molZn}$ 。此后 Darensbourg 等^[12~15] 为研究酚环上取代基和在反应体系中加入其它供电子配体(如 PR_3 、THF、THT)对催化剂活性的影响,合成了另外几种酚锌盐催化剂(图 2 中化合物 3、4、5),其催化活性可达 $1.44 \times 10^3 \text{ g/molZn}$,并在前人^[7] 工作的基础上提出了这类酚锌盐催化剂的反应机理(图 2 中式 a/b)。由于这类酚锌盐催化剂中苯环的 2,6 位的取代基的空间位阻较大,阻碍了该类催化剂二聚的可能性,Darensbourg 等^[16] 把这些取代基换为空间位阻较小的卤素原子(X),制得了二聚的酚锌盐催化剂(图 2 中化合物 6)。这种催化活性约为 $1.24 \times 10^3 \text{ g/g Zn}$,并能催化合成全部为交替结构的高相对分子质量的 APC。

早期曾有文献报道^[17,18],戊二酸锌是一种催化 CO_2 和环氧化物交替共聚生成高相对分子质量 APC 的有效的催化剂,但其催化效率很低,每克催化剂大约仅产生数十克聚碳酸酯。Malcom 等^[19] 研究认为,造成催化活性低的原因是戊二酸锌表面积太小,从而导致活性位较少。为此,人们采用将锌类催化剂负载在适当载体上的方式,来增大催化剂的表面积,以期获得较好的催化效果。陈立班等先后研究了将二乙基锌负载于含羧基高聚物、锌铝双金属体系、锌铝酸盐等一系列催化剂,证实了催化剂的聚合物效应和双金属协同效应能促进 CO_2 进一步活化,并据此原理制备了一类新型聚合物负载的双金属催化剂 PBM^[20,21]。将该类催化剂用于合成 APC,催化效率可达 10^4 g/molZn 以上。2002 年,Meng 等^[22] 报道了全氟代 7-12 碳化合物负载的戊二酸锌催化剂,其催化效率在 126 g/g Zn 左右。之后,他们^[23] 又以二氧化硅为载体制备了负载型二元羧酸锌催化剂,其催化活性接近 PBM 催化体系。这些负载型催化剂在空气中稳定性好、价廉易得,反应易控制、反应条件温和,使得由 CO_2 和环氧化物合成 APC 变得较为经济,具有良好的工业化前景。

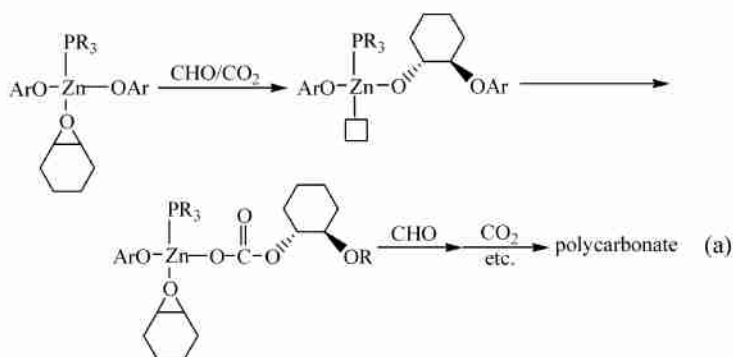
除以上锌类催化剂外,还有文献报道过氟化锌^[24]、双亚胺型锌配合物^[25] 用于 APC 的合成。

1.2 稀土类催化剂

我国稀土资源丰富、储量大、品种齐全,为开发利用稀土类催化剂提供了极为便利的条件。国内对于利用稀土催化剂合成 APC 的研究主要集中在中国科学院长春应用化学研究所和浙江大学等单位。1991 年,陈仙海等^[26] 首次利用稀土金属磷酸盐(Ⅰ)-三异丁基铝(Ⅱ)-甘油(Ⅲ)三元催化体系 $[\text{RE}(\text{P}_{204})_3-\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{-glycerine}]$ 实现了 CO_2 和环氧丙烷(PO)的共聚反应。虽然在该催化剂作用下可得到高相对分子质量、窄相对分子质量分布的聚碳酸酯,但产物为无规共聚物,催化效率低于 10^4 g/molRE ,且 CO_2 固定率低于 30%。1997 年,Tan 等^[27] 将三氟乙酸钇(Ⅰ)-二乙基锌(Ⅱ)-甘油(Ⅲ)三元催化体系 $[\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3-\text{ZnEt}_2\text{-glycerine}]$ 用于 CO_2 与 CHO 交替共聚反应,发现 1,3-二氧戊环是该催化剂最适宜的溶剂,此外催化活性还与催化体系中各组分的摩尔比有关,最佳比例为 $\text{Ⅱ}/\text{Ⅰ}=20$, $\text{Ⅲ}/\text{Ⅱ}=0.5$,此时催化效率可达 $2 \times 10^4 \text{ g/molRE}$,产物数均相对分子质量(M_n)可达 $1.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。因为该催化反应过程中 CO_2 能很迅速地被吸附到催化剂的活性位上而活化插入,所以产物中碳酸酯单元含量很高,达到 95.6%,并且几乎完全是交替结构,但该催化剂配体原料三氟乙酸较贵。20 世纪 90 年代后期,王献红等^[28~33] 采用价廉的三氯乙酸作催



in the presence of ligands PR_3



in the absence of ligands PR_3

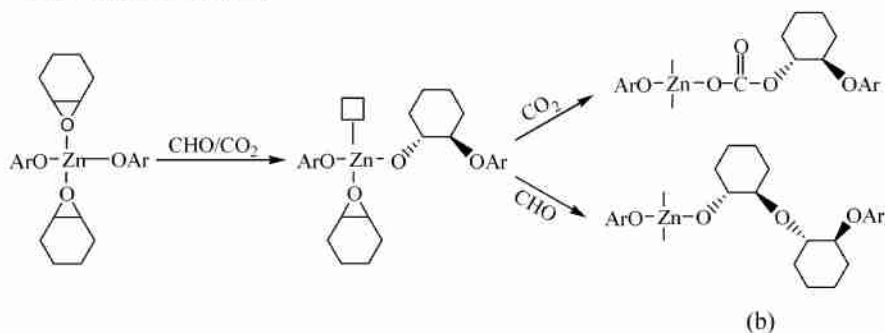


图 2 酚锌盐类化合物催化剂的化学结构及其反应机理

Figure 2 Chemical structure and reaction mechanism of zinc-phenol catalyst

化剂配体,开展了以稀土三氯乙酸盐(Ⅰ)-二乙基铈(Ⅱ)-甘油(Ⅲ)三元催化体系 $[\text{RE}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot \text{ZnEt}_2 \cdot \text{glycerine}]$ 制备高相对分子质量脂肪族聚碳酸酯的一系列工作,该催化体系活性可达到 $8 \times 10^4 \text{ g/molRE}$,产物交替结构含量超过 95%, CO_2 固定率超过 40%,共聚物 M_n 达到 $1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。他们的研究表明^[31, 32],催化剂中的稀土组分在减少聚合反应引发时间、提高共聚物产率、增加共聚物交替结构比例、提高相对分子质量等方面都起到了重要作用。他们还发现^[32],三元催化剂的活性与催化剂合成过程中各组分的加入顺序有关,例如对钕(Nd)的三元催化体系,最佳的加入顺序为: $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ 、甘油、 ZnEt_2 ,认为在反应过程中 ZnEt_2 先与甘油原位形成 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ 键,此时该氧原子是供电子基,因此可以与 Nd 原子配位形成双金属催化剂,这可能是其催化活性较高的一个原因;若先加入 $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot \text{ZnEt}_2$ 再加入甘油,则会减少 CO_2 与环氧化物交替共聚的活性位点 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ 键的形成。

1.3 铝盐类催化剂

用于 CO_2 和环氧化合物交替共聚的催化剂主要是过渡金属催化剂,而主族金属催化剂目前报道最多的只有铝盐类催化剂。1978 年,Takeda 等^[34]发现铝的卟啉配合物是 CO_2 和 PO 共聚反应的一个独特催化剂,可以合成相对分子质量 4000、分子量分布 1.15 的聚碳酸酯,但是这一催化反应需要很长的反应周期(15~40 天)。Inoue 等^[35, 36]的研究表明,有机金属铝卟啉化合物与四元有机铵盐或季铵盐(如 Et_4NBr 、 EtPh_3PBr)结合时,该反应显示出高活性(催化效率可达 10^4 g/molAl)和高交替性,共聚物相对分子质量是铝卟啉化合物单独作用时的两倍,这可能是由于交替共聚反应在卟啉铝平面两侧同时进行的缘故,反应机理如图 3 中 a 式所示。他们还认为,卟啉铝催化的这个共聚反应属于活性聚合反应,因而可以得到分子量分布很窄(1.04~1.15)的聚合物。Jung 等^[37]采用四苯基卟啉铝氯化物(TPPAAlCl)-四元有机铵盐或季铵盐络合物引发 CO_2 和 PO 的共聚反应,认为首先发生如图 3 中 b 式的反应,然后 CO_2 插入 $\text{Al}-\text{OR}$ 键,并在该反应体系中加入与 TPPAAlCl 耦合的盐(如 EtPh_3PBr 、 Et_4NBr),由于这些盐在催化过程中作为亲核试剂来进攻和卟啉铝配位的环氧化合物形成的六配位铝原子,因此可以提高催化剂活性。由于卟啉铝催化剂十分昂贵,并且只能催化合成低相对分子质量的齐聚物,故这种催化剂难以推广应用。后来人们转而研究较为廉价的烷氧基铝催化剂以期能替代卟啉铝,如 Beckman 等^[38]将烷氧基铝催化剂在超临界 CO_2 中催化 CO_2 与环氧化合物交替共聚,得到了较好的结果。

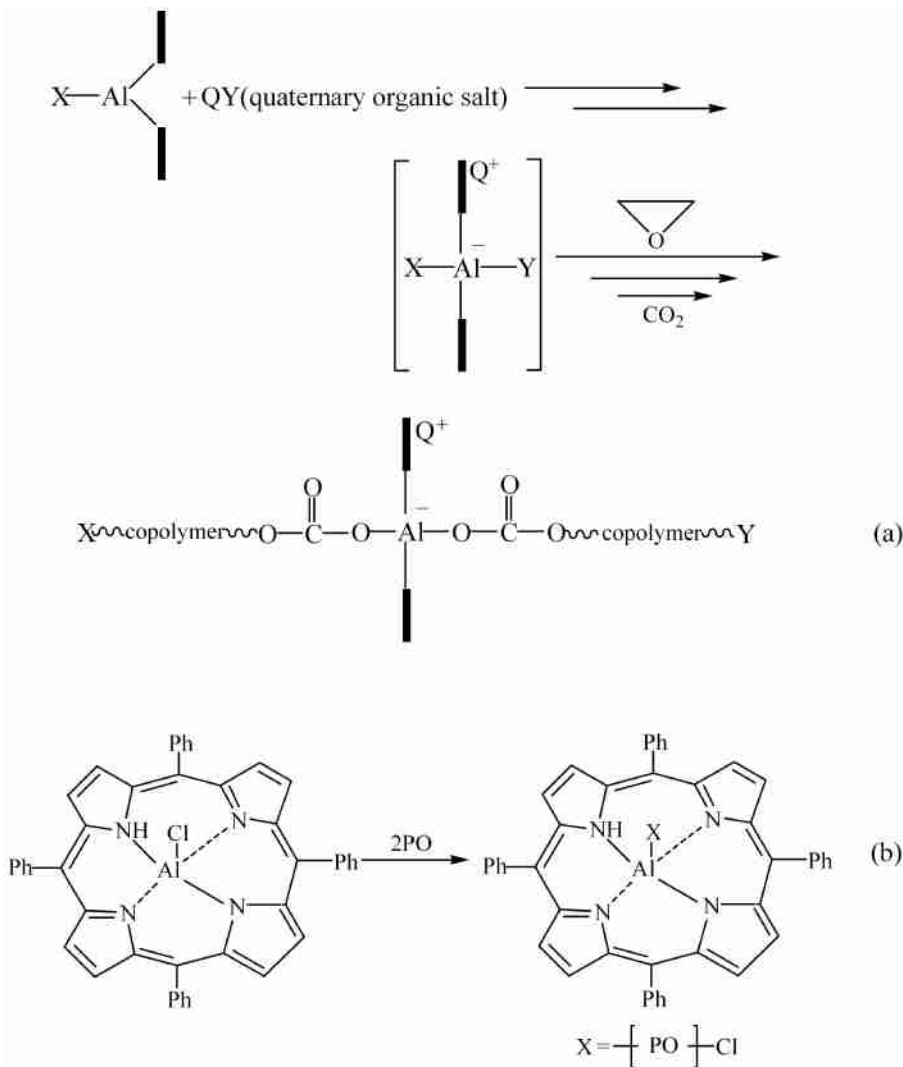


图 3 有机金属铝卟啉络合物催化 CO_2 和环氧化合物共聚反应示意图

时, 手性[SalenCo(Ⅲ)X]的轴向 X 由乙酸根负离子变为二硝基苯负离子时, 聚丙烯碳酸酯的收率由 3% 提高至 78%; 当固定 X 为 2, 4-二硝基苯酚负离子, 把助催化剂中的溴离子改变为氯离子或乙酸根负离子时, 聚丙烯碳酸酯的收率从 78% 提高到 99%。

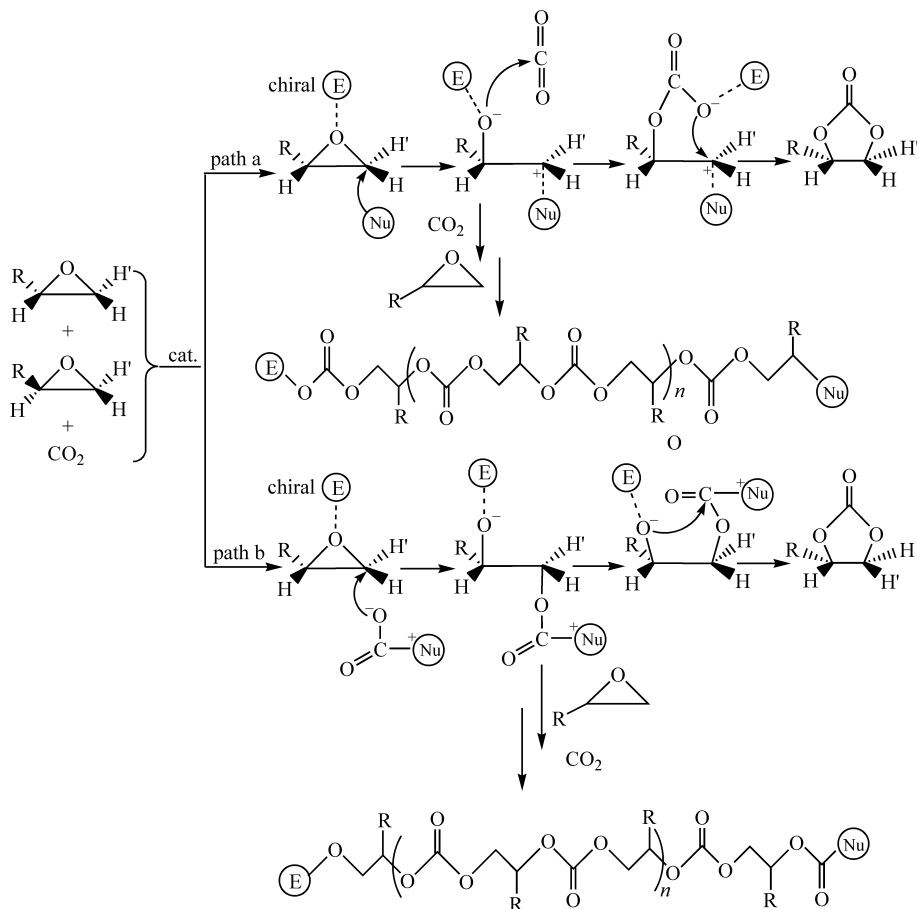


图 5 二氧化碳与外消旋环氧化合物在亲核亲电双组分催化剂作用下选择性生成环状碳酸酯或聚碳酸酯

Figure 5 A bifunctional nucleophile-electrophile catalyst system for the direct synthesis of enantiomerically pure cyclic carbonate or linear polycarbonates from CO₂ and racemic epoxide

2 脂肪族聚碳酸酯共聚物的结构与性能

材料的结构决定其性能, 对于高分子材料来说, 分子链结构和凝聚态结构决定了其最终性能。

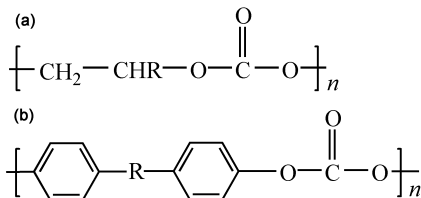


图 6 (a)脂肪族聚碳酸酯和(b)芳香族聚碳酸酯的化学结构

Figure 6 Chemical structures of (a) aliphatic polycarbonate and (b) aromatic polycarbonate

如图 6 中 a 所示, 脂肪族聚碳酸酯主链上存在醚键(—O—), 使得链段容易绕醚键内旋转, 增大了链的柔性, 并增大 APC 在有机溶剂中的溶解度; 而极性较大的羰基(—CO—)则增大分子间作用力, 使分子链相互接近, 空间位阻增大, 从而增加了分子链的刚性。但与主链含苯环的芳香族聚碳酸酯(图 6 中 b)相比, APC 分子链是相对较柔顺的。主链上酯基(—CO—O—)也是极性基团, 它使 APC 具有一定的生物降解能力, 并使 APC 较易水解而断裂。

脂肪族聚碳酸酯共聚物序列结构的确定是表征其分子链结构的重要内容,目前研究最多的是聚丙烯碳酸酯的序列结构。由于环氧丙烷含有一个不对称碳原子(如图 7 所示),因此存在两种可能的开环方式,即 α -开环和 β -开环^[43]。

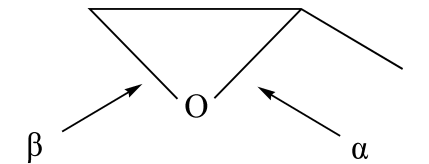


图 7 环氧丙烷在开环反应中的断键方式

Figure 7 Bond cleavage of propylene oxide in the ring opening reactions

环氧丙烷按这两种开环方式选择性插入聚合物增长链端,可以形成头-头(head-to-head, H-H)、头-尾(head-to-tail, H-T)、尾-尾(tail-to-tail, T-T)三种不同序列结构^[44]。按照统计理论,环氧丙烷的选择性插入将得到序列结构为 H-H:H-T:T-T=1:2:1(摩尔比)的共聚物(如图 8 所示),但由于其两种断键方式的立体选择性是不同的,因此共聚物中 H-T 结构含量大于 50%,可以用 $(\text{H-T})/[(\text{H-H})+(\text{H-T})+(\text{T-T})]$ 的值来评价共聚物的立构规整性^[45]。

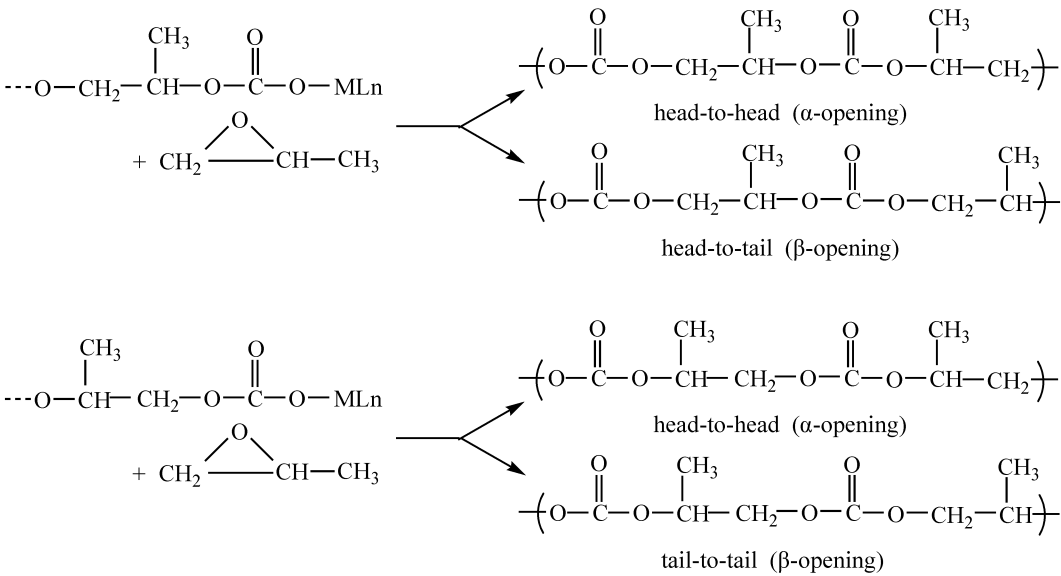


图 8 环氧丙烷选择性插入聚合物增长链端

Figure 8 Selective insertion of the propylene oxide into the propagating polymer chain ends

全志龙等^[33]考察了三元稀土催化体系中稀土化合物的含量(以主催化剂对助催化剂的摩尔比表示, $[Y]/[Zn]$)对二氧化碳-环氧丙烷共聚物微观结构的影响(如图 9 所示)。由图 9 可见,对于不同的 $[Y]/[Zn]$,共聚物中 H-T 结构含量均在 70% 以上;H-H 结构含量几乎不随 $[Y]/[Zn]$ 的增加而改变,保持在 14% 左右;而 T-T 结构含量在 $[Y]/[Zn]$ 为 0.04 时出现最小值在 10% 左右,而在该 $[Y]/[Zn]$ 下 H-T 结构含量达到最大值 77%。他们还发现,共聚物的序列结构对其热性能有一定影响。例如,当 H-T 结构含量为最大值 77% 时,对应的共聚物的 T_g 为 42℃,相比之下,当 H-T 结构含量为 70%~72% 时,共聚物表现出的 T_g 在 36~37℃ 范围内。这表明,通过增加 H-T 结构含量可以提高脂肪族聚碳酸酯的热性能。

线型共聚物易聚集成束,由于链束的规整度不同,其凝聚态结构可以表现为无定形或结晶态。APC 在自然条件下由于链柔性较大,链间作用力较小,为无定形态,这点已为热机械分析所证明^[46]。APC 的端基主要影响它的热稳定性,由 CO_2 共聚合成的 APC,其端基为羟基,高温下,羟基的存在会引起 APC 解拉链式的连锁降解,生成环状碳酸酯,如图 10 所示,因此,采用合适的封端试剂与 APC 反应,可以有效降低链末端羟基的浓度,减少解拉链反应的几率,从而明显提高 APC 的热稳定性^[47]。侧基的不同也会影响 APC 的性能,侧基增大,一方面使分子链刚性增加,内旋转位垒增大,导致聚合物强度、 T_g 、 T_m 增高,断裂

伸长率和冲击韧性下降;另一方面又使分子链间距增加,分子间作用力减弱,从而使聚合物强度、 T_g 、 T_m 减小。对特定的 APC 而言,两方面的综合决定了聚合物的性能,此外侧基对 APC 的热、氧稳定性也有影响。因而可以通过采用各种结构不同的环氧化物与 CO_2 共聚合成具有不同性能的 APC。部分脂肪族聚碳酸酯的性能数据列于表 1 中。

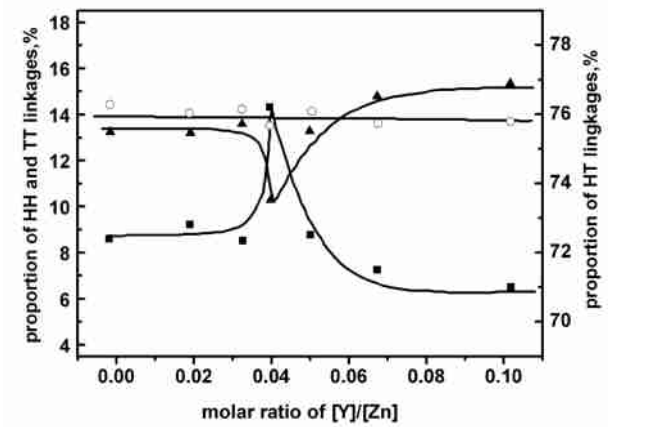


图 9 稀土化合物含量对二氧化碳-环氧丙烷共聚物微观结构的影响

Figure 9 Influence of rare earth compound content on the microstructure of CO_2 -propylene oxide copolymer

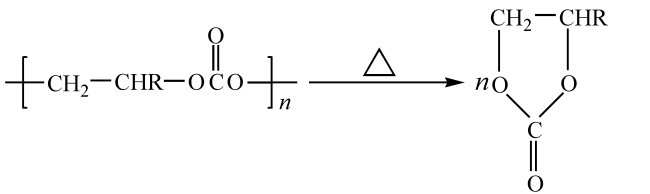


图 10 APC 热分解反应示意图

Figure 10 Schematic representation of thermal degradation of APC

表 1 部分脂肪族聚碳酸酯的性能数据^{a[48]}

Table 1 Property data of some aliphatic polycarbonates^{a[48]}

共聚物 ^b	PEC	PPC	PBC	PCHC	PStC ^c
玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	0, 5	30, 33, 41	60	125, 135	76, 80
弹性模量 E/MPa	2.1 ^d	993	2190	—	2400
抗张强度/MPa	5.9 ^d	33.2	37.0	—	54.1
密度/ $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.429	1.275, 1.3	1.18	—	1.27
介电常数/ 10^3 Hz	4.32	3.0	—	—	3.25
体积电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{16}	10^{16}	—	—	—
折光率 n	1.470	1.463	1.470	—	—
燃烧热/ $10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	13.9	18.5	21.2	—	—
吸水性/ 23°C , %	0.406~0.688	0.397	—	—	—
热分解温度 $T_d/^\circ\text{C}^f$	210	218	—	240~280	—
透气性/ $\text{mL} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$					
$\text{H}_2\text{O} (10^{-7})$	1.7	1.3	1.2	—	—
$\text{N}_2 (10^{-12})$	6.9	5.3	43	—	—
$\text{O}_2 (10^{-10})$	14	30	200	—	—

a. 表中同一位置数值取自不同文献; b. PEC: CO_2 -环氧乙烷(EO)共聚物; PPC: CO_2 -环氧丙烷(PO)共聚物; PBC: CO_2 -氧化 2-丁烯(BO)共聚物; PCHC: CO_2 -氧化环己烯(CHO)共聚物; PStC: CO_2 -氧化苯乙烯(StO)共聚物; c. 计算值; d. 拉伸速率 200 mm/min ; e. 拉伸速率 10 mm/min ; f. 空气中 0.05 g 样品从 120°C 开始以 2.5°C/min 加热至失重 5% 时的温度。

由表1可见,在APC分子主链中引入芳基或脂环基后 T_g 可大大提高,除聚乙烯碳酸酯(PEC)外,表中各种APC的抗张强度和弹性模量都超过了聚乙烯和聚丙烯。从表1中还可以看出,APC的介电性能良好,燃烧热低,对气体的透过率低。

Thorat等^[49]系统研究了几种典型的具有不同链结构的APC的物理性能。DSC和DMA测试结果表明,APC的 T_g 随柔性侧基碳原子数的增加而降低,其顺序为聚丙烯碳酸酯>聚乙烯碳酸酯>聚戊烯碳酸酯>聚己烯碳酸酯>聚辛烯碳酸酯,这说明侧基柔顺性的增加将降低APC的 T_g ;而主链引入脂环基的聚环己烯碳酸酯,由于分子链刚性较大,其 T_g 远高于上述几种APC。从TGA曲线获得的起始分解温度数据表明,APC的热稳定性随柔性侧基碳原子数的增加而提高,具有刚性主链的聚环己烯碳酸酯的热稳定性最好。他们发现,APC的力学性能与 T_g 紧密相关,具有较长侧基的聚戊烯碳酸酯、聚己烯碳酸酯和聚辛烯碳酸酯 T_g 远低于室温,其力学性能非常差;从应力-应变曲线可以看出,聚环己烯碳酸酯的弹性模量最高而断裂应变不到1%,室温下是一种脆性材料,聚乙烯碳酸酯则是弹性体材料,断裂应变大于600%,聚丙烯碳酸酯的力学性能介于两者之间,这些力学性能的差别都源于它们不同的 T_g 。

此外,Thorat等^[50]还研究了这几种APC的化学结构对其剪切流变行为的影响。结果表明,聚乙烯碳酸酯和聚丙烯碳酸酯较其它几种APC有更明显的剪切变稀行为,它们开始出现剪切变稀行为的临界剪切速率也更高;这是因为,聚乙烯碳酸酯和聚丙烯碳酸酯具有较小的侧基,分子链间距小,分子链之间的相互作用力强,因此在高剪切速率下,这种作用力才被完全破坏,但之后聚合物黏度会迅速下降。而具有较长侧基的聚戊烯碳酸酯、聚己烯碳酸酯和聚辛烯碳酸酯,由于分子链间距大,分子链之间易于滑动,所以在较低的剪切速率下就表现出剪切变稀行为。聚环己烯碳酸酯主链上有大的脂环基,分子链较其它几种APC的刚硬,因此它的零切黏度值也最高。

有关APC与其它高聚物相容性的研究主要集中在聚丙烯碳酸酯(PPC)的共混体系,早期文献主要报道PPC与含酯基的聚合物[如聚醋酸乙烯酯(PVAc)、聚环己内酯(PCL)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等]和含醚键的聚合物[如聚环氧乙烷(PEO)]的相容性。例如,陈利等^[51]利用DSC研究了PPC与非晶聚合物PVAc、PMMA的共混体系,发现PVAc/PPC体系完全相容,而PMMA/PPC体系完全不相容。对于结晶聚合物PCL与PPC共混体系,当PPC质量分数低于30%时,PPC溶于PCL非晶相中,体系完全相容;当PPC质量分数高于30%时,体系部分相容,在偏光显微镜下可以看到PCL的球晶结构被破坏,PCL晶体分散于无定形态的PCL和PPC混合相中。宋默等^[52]利用DSC、FTIR等手段研究PEO/PPC共混体系热行为和大分子间相互作用,聚合物共混体系中结晶部分PEO的熔点下降表明该体系是部分相容的,FTIR谱图中PPC和PEO共混前后特征谱带的位移表明两者大分子链之间存在较强的相互作用。

为了提高聚合物共混体系的相容性,人们通过在共混体系中引入强的相互作用来实现,这种相互作用包括氢键、电荷转移、离子-离子、离子-偶极作用等。其中引入氢键是改进聚合物共混体系相容性的常用手段。近年来,中国科学院长春应用化学研究所的研究人员选择了多种能与聚丙烯碳酸酯(PPC)形成氢键作用的高聚物与其共混,所得共混体系具有良好的相容性,PPC的性能也有不同程度的提高^[53~57]。

张志豪等^[53,54]将马来酸酐封端的PPC(MAPPC)与乙基纤维素(EC)共混,发现两者在非晶区相容,富EC的共混物显示热致液晶性,EC的加入提高了MAPPC的热分解温度。为研究氢键对PPC共混体系相容性的影响,张志豪等^[55]以PPC/聚对乙烯基苯酚(PVPh)共混物为模型,采用多种手段对其进行表征。DSC测试结果表明,PPC与PVPh在全部组成范围内相容,FTIR谱图证实PPC的氧官能团和PVPh的羟基之间存在氢键作用,XPS实验结果进一步确定是PPC碳酸酯基的碳氧单键和碳氧双键的氧原子分别与PVPh羟基之间产生相互作用。彭树文等^[56]将廉价丰富的玉米淀粉与PPC共混,期望得到性能优异的全生物降解复合材料。FTIR测试表明PPC分子链和玉米淀粉颗粒之间存在氢键相互作用,这种相互作用抑制了PPC链段的自由内旋转,从而提高了PPC的 T_g ,DSC和DMA实验结果证实了这个推测。李静等^[57]为了改善聚(β -羟基丁酸-co- β -羟基戊酸)(PHBV)的脆性,将其与PPC共混。FTIR测试证实PHBV与PPC之间存在一定程度的氢键相互作用,DSC、POM、SEM和力学性能的实验结果共同表明,随PPC含量的增加,PHBV的结晶过程受到抑制,球晶结构被破坏,球晶尺寸减小,PHBV相逐渐由连续相变为分散相,

PHBV/PPC 共混物由脆性塑料转变成高韧性的弹性体。

3 脂肪族聚碳酸酯共聚物的应用

3.1 包装材料

脂肪族聚碳酸酯具有良好的生物降解能力,可以用于制备生物降解塑料如塑料包装袋^[58],有助于消除传统聚烯烃包装材料在环境中无法降解造成的“白色污染”危害。

3.2 气体阻隔材料

PPC 的显著特点是气体透过率低,因此可用作隔水隔氧材料,如食品保鲜隔氧薄膜^[59]。将 PPC 添加到聚烯烃塑料中,可以提高塑料的阻隔性,阻止气体、水汽的通过^[60]。

3.3 生物医用材料

脂肪族聚碳酸酯生物相容性好、毒性小,因此可应用于生物医用材料^[61]和药物缓释体系的载体^[62]。Kawaguchi 等^[61]把二氧化碳和环氧乙烷共聚物 PEC 植入小鼠体内,结果 PEC 两周后完全消失,小鼠没有出现生长迟缓现象,这意味着 APC 可用作医用手术缝合线。Masahiro 等^[62]利用蒸发溶剂的方法制得脂肪族聚碳酸酯微球作为药物缓释体系的载体。该体系释放药物的速率受相对分子质量、微球尺寸及药物含量的影响,SEM 观察释药前后微球的形态,确认 PPC 微球支持药物的长效、均匀释放。

3.4 新型聚氨酯原料

利用 APC 分子链较大的柔顺性,可以将其作为合成聚氨酯的原料形成聚氨酯分子链中的软段,同时碳酸酯基团也被引入分子链中,从而获得具有优异耐水解性的聚碳酸酯型聚氨酯^[63]。

3.5 脆性材料的增韧剂

黄玉惠等^[64]以 PPC 作环氧树脂的增韧剂,用酸酐作 PPC/环氧树脂固化剂,发现加入 20phr 时,环氧树脂的拉伸强度和断裂韧性都显著提高。相对分子质量较低的 PPC 因具有良好的弹性可将其作为脆性 PVC 的增韧剂^[65]。

3.6 橡胶材料的补强剂

APC 还可以用作橡胶材料的补强剂,例如 PPC 与丁腈橡胶^[66]、丁苯橡胶^[67]和三元乙丙橡胶^[68]并用时,在特定的硫化体系作用下,PPC 和橡胶的基体之间形成互穿网络,橡胶的力学性能大幅度提高。

3.7 胶黏剂

PPC 分子链具有一定的极性,相对分子质量较低的 PPC, T_g 低于室温,表现出一定的流动性和黏性。德国 Buna Show Leuna Olefinverbund 公司用内酯改性的 PPC 作为安全玻璃夹层的黏合剂^[69]。

3.8 光刻胶

使 PPC 交联可以提高机械性能和耐溶剂性能。美国 PAC Polymer 公司将高相对分子质量 PPC 与引发剂混合,制备光刻胶,光照可引发 PPC 交联,未照部分可被溶剂洗去^[70]。

3.9 固体电解质

含 PPC 与 LiClO_4 的固体电解质具有较好的成膜性和柔性,室温下具有良好的导电性。日本 Sony 公司将 PPC 用于密封非水电解质电池,粒状 PPC 一旦吸收泄漏的电解质就会膨胀,从而阻止电池漏液^[71]。

3.10 新型液晶材料

利用二氧化碳与含刚性侧链的缩水甘油苯醚共聚能够得到主链含碳酸酯单元的侧链液晶材料^[72]。

4 展望

由于目前已经开发出多种廉价的用于二氧化碳和环氧化合物共聚反应的催化体系,大规模制备脂肪族聚碳酸酯生物降解材料已成为可能,如中国科学院长春应化所与企业合作已经在内蒙建立了 APC 的中试生产线,规模化的生产装置目前正在筹建中。但是 APC 不佳的热性能限制了它的推广应用,并且无定形的凝聚态结构也使其力学性能不够突出。因此,设法提高 APC 的使用温度,改善其性能,促进它在更多的领域发挥作用,将是一个具有现实意义的课题。

参考文献:

- [1] Kacholia K, Reck R A. *Climatic Change*, 1997, 35 (1) : 53—69.
- [2] Broecker W S. *Science*, 1997, 278 (5343) : 1582—1588.
- [3] Meehl G A, Washington W M. *Nature*, 1996, 382 (6586) : 56—60.
- [4] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1969, 7 (4) : 287—292.
- [5] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Macromol Chem Phys*, 1969, 130 (1) : 210—220.
- [6] Kobayashi M, Tang Y L, Tsuruta T, et al. *Macromol Chem Phys*, 1973, 169 (1) : 69—81.
- [7] Kuran W, Pasynkiewicz S, Skupinska J. *Macromol Chem Phys*, 1977, 178 (1) : 47—54.
- [8] Kuran W, Górecki P. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1985, 23 (6) : 299—304.
- [9] Kuran W, Listo^o T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195 (3) : 977—984.
- [10] Sarbu T, Beckman E J. *Macromolecules*, 1999, 32 (21) : 6904—6912.
- [11] Daresbourg D J, Holtcamp M W. *Macromolecules*, 1995, 28 (22) : 7577—7579.
- [12] Daresbourg D J, Holtcamp M W, Struck G E, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121 (1) : 107—116.
- [13] Daresbourg D J, Zimmer M S. *Macromolecules*, 1999, 32 (7) : 2137—2140.
- [14] Daresbourg D J, Niezgoda S A, Draper J D, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 (19) : 4690—4698.
- [15] Daresbourg D J, Zimmer M S, Rainey P, et al. *Inorg Chem*, 2000, 39 (7) : 1578—1585.
- [16] Daresbourg D J, Wildeson J R, Yarbrough J C, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122 (50) : 12487—12496.
- [17] Kobayashi M, Inoue S, Tsuruta T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed*, 1973, 11 (9) : 2383—2385.
- [18] Soga K, Imai E, Hattori I. *Polym J*, 1981, 13(4) : 407—410.
- [19] Chisholm M H, Llobet D N, Zhou Z P. *Macromolecules*, 2002, 35 (17) : 6494—6504.
- [20] 陈立班, 彭汉, 林欣欣, 等. 中国专利, CN 89100701.6.
- [21] Chen L B. *Macromol Symp*, 1992, 59 (1) : 75—82.
- [22] Zhu Q, Meng Y Z, Tjong S C, et al. *Polym Int*, 2002, 51(10) : 1079—1085.
- [23] 孟跃中, 诸泉, 张世振, 等. 中国专利, CN 01130099.
- [24] Super M, Berluche E, Costello C, et al. *Macromolecules*, 1997, 30 (3) : 368—372.
- [25] Cheng M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 (42) : 11018—11019.
- [26] Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. *Macromolecules*, 1991, 24 (19) : 5305—5308.
- [27] Tan C S, Hsu T J. *Macromolecules*, 1997, 30 (11) : 3147—3150.
- [28] 赵晓江, 刘宾元, 王献红, 等. 中国专利, CN 98125654.6.
- [29] 赵晓江, 刘宾元, 王献红, 等. 中国专利, CN 98125655.4.
- [30] 赵晓江, 王献红, 王佛松. 中国专利, CN 00136189.9.
- [31] Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39 (16) : 2751—2754.
- [32] Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, et al. *Polymer*, 2003, 44 (6) : 1803—1808.
- [33] Quan Z L, Min J D, Zhou Q H, et al. *Macromol Symp*, 2003, 195 (1) : 281—286.
- [34] Takeda N, Inoue S. *Macromol Chem*, 1978, 179 (5) : 1377—1382.
- [35] Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1982, 15(2) : 682—684.
- [36] Aida T, Ishikawa M, Inoue S. *Macromolecules*, 1986, 19 (1) : 8—13.
- [37] Jung J H, Ree M, Chang T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed*, 1999, 37 (16) : 3329—3336.
- [38] Sarbu T, Styraneec T, Beckman E J. *Nature*, 2000, 405 (6783) : 165—168.
- [39] Nozaki K, Nakano K, Hiyama T. *J Am Chem Soc*, 1999, 121 (47) : 11008—11009.
- [40] Nozaki K, Nakano K, Hiyama T. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (18) : 5501—5510.
- [41] Okamoto Y, Nakano T. *Chem Rev*, 1994, 94 (2) : 349—372.
- [42] Lu X B, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43 (27) : 3574—3577.
- [43] Price C C, Osgan M. *J Am Chem Soc*, 1956, 78 (18) : 4787—4792.
- [44] Lednor P W, Rol N C. *Chem Commun*, 1985, 9 : 598—599.
- [45] Quan Z L, Wang X H, Zhao X J, et al. *Polymer*, 2003, 44 (19) : 5605—5610.
- [46] Udipik K, Gillham J K. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18 (5) : 1575—1580.
- [47] Peng S W, An Y X, Chen Q, et al. *Polym Degrad Stab*, 2003, 89 (1) : 141—147.
- [48] 叶晓光, 庞浩, 黄玉惠, 等. 化学通报, 1997, 10 : 29—34.
- [49] Thorat S D, Phillips P J, Semenov V, et al. *J Appl Poly Sci*, 2003, 89 (5) : 1163—1176.

- [50] Thorat S D, Phillips P J, Semenov V, et al. J Appl Poly Sci, 2004, 93 (2): 534~544.
- [51] Chen L, Huang Y H, Song Mo, et al. Chin J Polym Sci, 1992, 10 (4) : 294~298.
- [52] 宋默, 黄玉惠, 赵树录, 等. 广州化学, 1992, (1) : 8~13.
- [53] 张志豪, 张宏放, 莫志深, 等. 应用化学, 2002, 19 (11) : 1027~1031.
- [54] Zhang Z H, Zhang H L, Zhang Q X, et al. J Appl Poly Sci, 2006, 100 (1): 584~592.
- [55] Zhang Z H, Mo Z S, Zhang H F, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40 (17) : 1957~1964.
- [56] Peng S W, Wang X Y, Dong L S. Polym Compos, 2005, 26 (1) : 37~41.
- [57] Li J, Lai M F, Liu J J. J Appl Poly Sci, 2005, 98 (3): 1427~1436.
- [58] Yang S Y, Fang X G, Chen L B. Macromol Symp, 1996, 105 (1) : 17~25.
- [59] Dixon D D, Ford M E. USP 4142021.
- [60] Chiristel R, Heinz S, Olaf L. WOP 99257751.
- [61] Kawaguchi K, Takev K, Yasuhiko Y, et al. Chem Pharm Bull, 1983, 31 (4) : 1400~1403.
- [62] Masahiro N, Naoki W, et al. Microsphere Drug Ther Pharm Immunol Med Aspects, 1983: 327.
- [63] 谢兴益, 李洁华, 钟银屏, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (6) : 37~40.
- [64] Huang Y H, Wang J Z, Liao B, et al. J Appl Poly Sci, 1997, 64 (12): 2457~2465.
- [65] 王胜杰, 黄玉惠, 廖兵, 等. 应用化学, 1996, 13 (3) : 75~77.
- [66] Huang Y H, Yang S L, Zao G, et al. J Appl Poly Sci, 1996, 61 (9): 1479~1486.
- [67] 叶晓光, 黄玉惠, 丛广民. 应用化学, 1998, 15 (5): 74~76.
- [68] 廖兵, 林国, 黄玉惠. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (6): 85~87.
- [69] Dieter W, Christel R, Dieter V H, et al. WOP 9606877.
- [70] Sant ' A, Joseph G, McGinnis V, et al. WOP 9900444.
- [71] Suzuki M. JPP 09259930.
- [72] Jansen J C, Addink R, Nijenhuis K, et al. Macromol Chem Phys, 1999, 200 (6) : 1407~1420.

Advances in Aliphatic Polycarbonate Copolymers

YU Tao^{1,2}, WANG Du-jin^{1*}, WANG Fo-song¹

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Aliphatic polycarbonate copolymers are a new kind of completely biodegradable materials. Since the copolymerization of carbon dioxide and epoxides was first employed by Inoue et al. in 1969, many achievements have been made in the field of carbon dioxide fixation as completely biodegradable materials. This review summarizes the latest progress in the catalyst preparation for the copolymerization of carbon dioxide and epoxide as well as the reaction mechanism. The relationship between structure and properties of aliphatic polycarbonate is discussed. The applications of this kind of biodegradable materials in various fields are also introduced briefly.

Key words: Aliphatic polycarbonate; Biodegradable; Copolymerization; Structure-property relationship; Applications