

硅烷化改性 MCM-41 负载戊二酸锌催化 CO_2 与环氧丙烷共聚制备可降解材料

黎演明 黄 慨 杨 辉 黄日波

(广西科学院, 非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心,
广西生物炼制重点实验室, 南宁 530007)

摘 要 以三甲基氯硅烷(TMCS)为硅烷化试剂,对 MCM-41 分子筛进行表面改性处理,并以此为载体制备负载型戊二酸锌催化剂($\text{ZnGA}/\text{TMCS-MCM-41}$);采用红外光谱、氮气吸附-脱附和 X 射线衍射等分析手段对催化剂进行表征,结果表明:三甲基氯硅烷基团被成功接枝到 MCM-41 分子筛表面,形成比表面积略低的硅烷化 MCM-41 载体,但其骨架未被破坏,负载活性物质过程中,戊二酸锌能以更小的粒径均匀分散到载体的表面;聚合反应实验表明,与单纯戊二酸锌催化剂相比, $\text{ZnGA}/\text{TMCS-MCM-41}$ 催化剂对 CO_2 与环氧丙烷(PO)的共聚反应显示出更高的催化效率和更快的反应速度,在反应 34 h 后催化效率达到 86.3 g 聚合物/g ZnGA ;红外光谱和核磁分析表明所得共聚产物中碳酸酯结构含量大于 95.8%。

关键词 二氧化碳 环氧丙烷 戊二酸锌 硅烷化 负载

中图分类号 O643.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3693-06

Preparation of degradable material by copolymerization between CO_2 and propylene oxide using zinc glutarate supported on silylated-MCM-41

Li Yanming Huang Kai Yang Hui Huang Ribo

(Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, National Engineering Research Center for Non-food Biorefinery, State Key Laboratory of Non-food Biomass Enzyme Technology, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract Mesoporous molecular sieve MCM-41 was modified by using trimethylchlorosilane(TMCS) as a silanized agent, and TMCS-MCM-41 supported zinc glutarate catalyst ($\text{ZnGA}/\text{TMCS-MCM-41}$) was prepared and characterized by low temperature nitrogen adsorption-desorption technique, Fourier-transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results indicated that TMCS functional group was successfully grafted to the surface of the molecular sieve forming the silanized MCM-41 supports with slightly smaller surface area but the frameworks of the molecular sieve were not destroyed. ZnGA can be highly dispersed on the surface of supporters at small size during loading. Much higher catalytic efficiency and faster reaction rate were acquired in copolymerization of CO_2 and propylene oxide (PO) by the catalyzed of $\text{ZnGA}/\text{TMCS-MCM-41}$ system than pure ZnGA, with catalytic efficiency at 86.3 g polymers per gram ZnGA after 34 hours reaction. More than 95.8% of carbonate content of poly propylene carbonate (PPC) copolymers was confirmed by structural analysis via infrared spectroscopy and ^1H NMR.

Key words carbon dioxide; propylene oxide; zinc glutarate; silanization; loaded

CO_2 是一种温室气体,预测到 2030 年全球 CO_2 的排放量可能超过 380 亿 t,而由此引发的温室效应将严重威胁人类的生存^[1,2]。另一方面, CO_2 是地球上储量最丰富的廉价碳资源,总量约为 2.75×10^{12} t,比煤、石油、天然气的总和还要多;最重要的是 CO_2 无味、无毒、分子结构稳定,可以转化为多种重要的化学品^[3,4];从环境保护和资源利用的角度出发,研究 CO_2 的各种有效利用途径已成为当代科学家们面临的重大课题。

近年来,在 CO_2 资源化利用中最具发展前景的是利用 CO_2 和 PO 共聚合成聚碳酸亚丙酯(PPC)^[5],PPC 属于可生物降解类塑料,在自然环境中完全降解为

基金项目:广西重点实验室基金(07-109-001-3);广西科技攻关项目(11107021-5-2);广西科学院基金(11YJ24SW02)

收稿日期:2011-08-30;修订日期:2011-10-13

作者简介:黎演明(1985~),男,实习研究员,主要从事环境友好高分子材料的合成与改性研究。E-mail:lym810555@163.com

CO₂ 和 H₂O, 可用于一次性包装材料、一次性医用材料和地膜等方面^[6]。因 CO₂ 的化学惰性, 所以利用 CO₂ 合成 PPC 的关键问题在于寻找廉价高效的催化剂。在众多催化剂中, 戊二酸锌 (ZnGA) 催化所得的共聚产物具有完全交替的聚碳酸酯结构, 而且相对其它催化体系其可操作性强, 成本低, 因而最具工业应用前景^[7]。通过具有大比表面积 of 分子筛对 ZnGA 进行负载是提高催化效率的有效方法^[8], 但负载类的 ZnGA 催化剂因具有大的表面能而容易聚集, 同时由于无机相与有机相的表面亲和性较差, 界面作用及相容性不理想, 致使催化活性变化很大, 这对进一步提高其催化活性, 以及生产具有稳定性能的催化剂带来困难。为此, 我们对分子筛进行硅烷化处理, 增加催化剂在有机相中的分散能力, 研制出一种稳定的, 可高效催化 CO₂ 与 PO 共聚的催化剂。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

CO₂: 广西蓝天医用气体有限公司, 纯度大于 99.99%; PO: 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 经氮气保护, 氢化钙和氢氧化钾共同存在条件下回流 4 h 后馏出, 于活化后的 4A 分子筛中贮藏备用; 四氢呋喃 (THF): 美国 TEDIA 公司, 色谱纯; 三甲基氯硅烷 (TMCS), 阿拉丁试剂, 分析纯; MCM-41 购于南开催化剂厂, 使用前在 600℃ 活化 5 h; 其他实验用试剂均为分析纯, 直接使用。

1.2 实验方法

1.2.1 MCM-41 的硅烷化改性

称取 3.0 g 活化处理后的 MCM-41, 30 mL TMCS 于干燥的圆底烧瓶中, 在 45℃ 下搅拌反应 24 h, 而后转入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 于 110℃ 进一步反应 6 h; 冷却至室温, 抽滤, 沉淀物用甲醇洗涤数次后于 100℃ 真空干燥 24 h, 得到硅烷化改性的 MCM-41 分子筛 (TMCS-MCM-41)。

1.2.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法, 以丙酮为溶剂, 将戊二酸 (GA) 分别负载于 MCM-41 和硅烷化的 MCM-41 载体, 随后将溶剂蒸干; 以甲苯为反应介质, 将 ZnO (ZnO/GA = 1/0.98, 摩尔比) 分别与上述两种混合物在 60℃ 条件下剧烈搅拌反应 8 h, 所得沉淀物用丙酮洗涤数次后于 100℃ 真空干燥 24 h, 分别制得 ZnGA/MCM-41 和 ZnGA/TMCS-MCM-41 催化剂。

1.2.3 CO₂ 与 PO 的共聚反应

在 0.1 L 不锈钢高压反应釜 (大连通产高压釜

容器制造有限公司) 中加入所需量催化剂, 于 80℃ 抽真空干燥 24 h, 将高压釜冷却到 30℃ 以下, 迅速注入 40.0 mL PO, 然后充入 CO₂ 至 5.2 MPa, 在 60℃, 250 r/min 条件下反应一定时间。反应结束后将反应釜迅速冷却, 排空。产物溶于二氯甲烷, 过滤除去催化剂, 滤液倒入大量甲醇溶液, 使聚合物沉淀析出, 沉淀经 60℃ 真空干燥 24 h 得透明 PPC, 并以此质量计算催化效率。

1.3 测试与表征

催化剂的比表面和孔结构通过北京精微高博科学技术有限公司的 BK122W, 由低温氮吸附-脱附曲线按 BET 方法测试, 测试前样品需在 125℃ 真空预处理 4 h。晶体结构通过日本理学公司的 D/max-Ultima IV X 射线衍射仪表征, 测试以 Cu Kα 源, 电压 40 kV, 电流 20 mA, $\Delta\theta = 0.02^\circ$, $5^\circ/\text{min}$ 的条件进行。催化剂的化学键结构通过美国 Thermo 公司的 Nicolet iS10 红外光谱仪以漫反射测试, 扫描范围为 525 ~ 4 000 cm⁻¹, 分辨率为 0.241 cm⁻¹。

共聚产物的相对分子量及其分布采用美国 Waters 2515/2414 凝胶渗透色谱仪表征, 测试以 3 根 Waters 的色谱柱串联 (Styragel HR1、HR3 和 HR4), 德国 PSS 的聚苯乙烯为标样 ($M_w = 549\ 000$, 321 000, 246 000, 184 000, 120 000, 44 200, 18 200, 9 890, 6 520, PDI < 1.20), THF 作流动相, 在 40℃, 1 mL/min 下进行; 共聚产物的聚碳酸酯链节结构通过德国 Bruker AV-300 核磁共振仪测定, 样品溶于氘代氯仿, 以四甲基硅烷为内标, 仪器分辨率为 600 MHz。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 FTIR 谱图分析

MCM-41 在 1 050.3 cm⁻¹ 和 807.8 cm⁻¹ 存在特征吸收峰, 分别属于硅氧四面体的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[9]; 在 TMCS-MCM-41 的红外谱图中可发现, 在 756.1 和 845.4 cm⁻¹ 处较 MCM-41 多出两个吸收峰, 两处吸收峰源于 -Si(CH₃)₃ 基团的伸展振动^[10], 说明硅烷基成功接枝到 MCM-41 表面, 达到了对 MCM-41 疏水化改性目的。在 ZnGA/TMCS-MCM-41 的 IR 图中观察不到戊二酸在 1 684.71 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动吸收峰, 但分别在 1 584.55 和 1 528.48 cm⁻¹ 出现新的吸收峰, 这是原戊二酸上的 H⁺ 被 Zn²⁺ 取代形成羧酸盐, 原羧基

的 C=O 和 C—O 发生均化,产生振动偶合作用的结果^[11]。在 ZnGA/TMCS-MCM-41 的 IR 图中(见图 1)最为明显的是位于 1 064.5 cm⁻¹ 处的强烈吸收峰,此吸收峰是由 TMCS-MCM-41 在 1 050.32 cm⁻¹ 处的吸收峰与原 ZnGA 在 1 072.69 cm⁻¹ 的吸收峰叠加于一起而形成的。以上事实说明 ZnGA 与 TMCS-MCM-41 之间存在着相互作用,部分 ZnGA 接枝到了 TMCS-MCM-41 的骨架表面上。

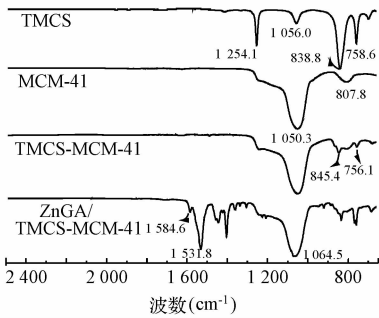


图 1 催化剂和载体的傅立叶变换红外谱图
Fig. 1 FTIR curves of catalysts and supports

2.1.2 催化剂的孔结构分析

MCM-41 具有均一的六方有序排列介孔结构,并且具有很大的比表面和孔体积^[9]。以 TMCS 对 MCM-41 进行硅烷化处理后,由于具有较大的空间位阻的—Si(CH₃)₃ 基团接枝于孔道内表面,将占据更多的孔道内部空间,导致孔体积、孔径和表面积降低,从表 1 可看出,对分子筛进行硅烷化处理后,MCM-41 依然保持着大比表面和孔体积的介孔特性,说明 TMCS 的加入并没有破坏 MCM-41 的骨架结构。ZnGA 的平均孔径虽然达到介孔的水平,但比表面和孔体积都比较小,表现出了 ZnGA 颗粒大,少孔的特性,用分子筛对 ZnGA 进行负载后,ZnGA 能够分散在载体表面,减少了颗粒间的团聚现象,从而提高了比表面和孔体积,这将有利于提高活性中心的催化效率。

表 1 催化剂和载体的结构孔参数
Table 1 Pore structure parameters of catalysts and supports

样 品	比表面 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
MCM-41	747.125	0.606	2.991
TMCS-MCM-41	710.936	0.549	2.903
ZnGA	19.618	0.015	3.051
ZnGA/MCM-41	187.898	0.171	2.888
ZnGA/TMCS-MCM-41	142.223	0.122	2.702

2.1.3 催化剂的 XRD 谱图

为了研究负载催化剂的晶体结构,分别对 ZnGA 以及 ZnGA/TMCS-MCM-41 进行了 X 射线衍射分析,从图 2 可以看到 ZnGA 和 ZnGA/TMCS-MCM-41 的晶体衍射峰几乎完全一致,两者具有相同的晶体结构,说明分子筛载体的加入并没有破坏活性中心的晶体结构,这是 ZnGA 的催化活性得以保存的关键。为了进一步比较它们的结晶性质和晶粒大小,选择 12°、22° 处的特征吸收峰来计算峰强度与半峰宽(FWHM)以及晶粒尺寸(XS),结果见表 2。

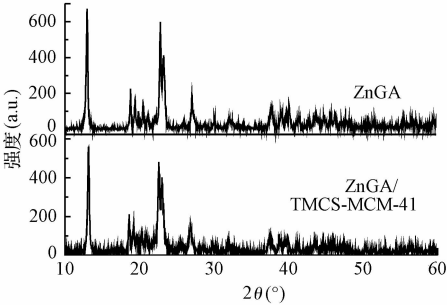


图 2 ZnGA 和 ZnGA/TMCS-MCM-41 的广角 XRD 谱图
Fig. 2 Wide-angle X-ray diffraction patterns of ZnGA and ZnGA/TMCS-MCM-41

表 2 ZnGA 和 ZnGA/TMCS-MCM-41 的晶体结构数据
Table 2 X-ray diffraction data of ZnGA and ZnGA/TMCS-MCM-41

	2θ (°)	晶面距离 (nm)	峰高 (a. u.)	半峰宽 (°)	晶粒 (nm)
ZnGA	12.959	0.6826	432	0.267	32.2
	22.779	0.3901	382	0.336	25.3
ZnGA/TMCS-MCM-41	12.741	0.6942	369	0.293	29.0
	22.58	0.3934	289	0.37	22.7

从表 2 可以看出,用硅烷化改性分子筛对 ZnGA 进行负载后,晶体衍射峰的半峰宽有所增大,晶体颗粒尺寸变小,这表明负载过程中 ZnGA 能均匀分散到载体中,可得到粒径更小的 ZnGA 颗粒,有利于提高 ZnGA 的催化效率。

2.2 共聚产物的结构分析

图 3 和图 4 分别是以 ZnGA/TMCS-MCM-41 催化 CO₂ 与 PO 共聚产物的典型 IR 和¹H-NMR 谱图。图 3 中在 2 987.0 cm⁻¹ 处的吸收峰则来源于—CH₂—、—CH₃ 的伸缩振动,表明聚合物中引入了 PO 结构,而在 1 736.8 和 1 222.8 cm⁻¹ 处出现的特征吸收峰,它们分别归属于 C=O 的伸缩振动以及 O=C—O 的伸缩振动,表明在聚合物链中存在碳酸

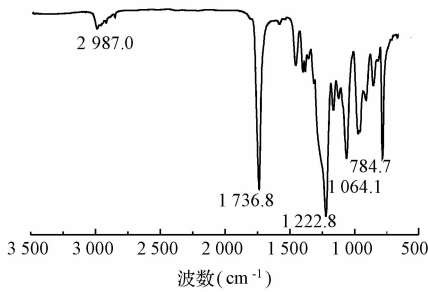


图 3 ZnGA/TMCS-MCM-41 催化体系下聚合产物的红外谱图

Fig. 3 FTIR curves of polymer catalyzed by ZnGA/TMCS-MCM-41 system

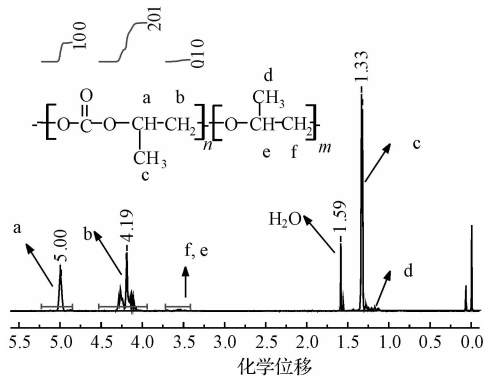
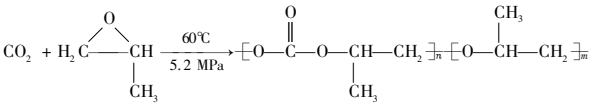


图 4 ZnGA/TMCS-MCM-41 催化体系下聚合产物的¹H NMR 谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectrum of polymer catalyzed by ZnGA/TMCS-MCM-41 system

酯链节^[12]。在 PPC 的¹H NMR 谱图中,各吸收峰归属情况如下:δ = 1.33 [3H, CH₃ (c)], δ = 4.19 [2H, CHCH₂ (b)], δ = 5.00 [1H, CHCH₂ (a)];在实验的温度和压力下,CO₂ 和 PO 以交替插入的方式进行

共聚反应是动力学上占优势的反应,但是 PO 的连续插入形成聚醚结构也是一个具有较强竞争力的副反应,总的反应如下式所示:



若共聚产物中存在聚醚链段,在 δ = 3.5 ~ 3.8 处出现对应于化学式中 e, f 的质子峰;在¹H NMR 谱图中几乎观察不到 δ = 3.5 ~ 3.8 处有峰,说明所得产物中醚段含量很低^[13]。聚碳酸酯链节在聚合物中的含量对聚合物的降解性能、热稳定性能都有着重要的影响,为了确切表示聚合物中聚碳酸酯链段的含量,可根据文献[14]计算各种催化产物的碳酸酯链节含量(CU, %),计算公式如式(1)所示。

$$\text{CU} = \frac{n}{n+m} \times 100\% = \frac{A_{4.9-5.1} + A_{4.0-4.2}}{A_{4.9-5.1} + A_{4.0-4.2} + A_{3.3-3.8}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:A 表示¹H NMR 中各位移峰的积分面积。

2.3 催化剂的催化活性

本文主要目的是考察对 MCM-41 分子筛载体进行硅烷化改性后其催化效率的变化情况,所以固定催化剂的负载量是必需的,文中所用负载型催化剂的活性中心(ZnGA)与载体(MCM-41 或 TMCS-MCM-41)间的重量比例均为 3/1,考察了不同反应时间下各种催化剂的催化效率,结果见表 3。

对于 ZnGA 催化剂,反应 40 h 有着最高产率^[15],从表 3 可发现,在反应 40 h 后,负载型 ZnGA 催化剂在 CO₂ 与 PO 的共聚反应中表现出了较高的催化活性,且催化效率均较未负载的 ZnGA 有所提高。Kim 等^[16]认为,ZnGA 催化 CO₂ 和环氧化合物

表 3 反应时间对二氧化碳与环氧丙烷共聚反应的影响
Table 3 Effect of reaction time on copolymerization of CO₂ and PO

催化剂	ZnGA(g)/PO(mL)	反应时间 (h)	CV (%) ^{a)}	催化效率 (g 聚合物/g ZnGA) ^{b)}	M _n × 10 ⁴ /M _p × 10 ⁴ /PDI ^{c)}
ZnGA	0.30/40	28	97.9	31.4	6.04/77.64/5.16
ZnGA	0.30/40	34	98.4	55.9	9.14/43.55/3.65
ZnGA	0.30/40	40	98.2	61.8	11.59/86.22/3.39
ZnGA/MCM-41	0.30/40	28	97.3	29.3	2.75/54.59/8.20
ZnGA/MCM-41	0.30/40	34	96.8	54.3	3.38/38.50/7.59
ZnGA/MCM-41	0.30/40	40	97.5	81.1	5.30/34.21/3.77
ZnGA/TMCS-MCM-41	0.30/40	28	95.8	58.6	3.79/10.75/4.74
ZnGA/TMCS-MCM-41	0.30/40	34	96.4	86.3	5.24/11.51/3.03
ZnGA/TMCS-MCM-41	0.30/40	40	96.7	78.2	3.54/13.29/5.97

注:a⁾表示共聚产物的聚碳酸酯链节含量(摩尔百分数),b⁾催化效率以甲醇沉淀物计算;c⁾ × 10⁴ 代表数量级单位。

共聚是通过单体连续不断插入催化剂的 Zn—O 键而发生。并且 ZnGA 分子间的 Zn—O 配位键可以极化相邻的 Zn—O 键,由此可以加速单体插入。所制备的负载型催化剂, ZnGA 颗粒能在 MCM-41 和 TMCS-MCM-41 载体上得到均匀分散,减少了颗粒之间的自团聚现象,而且有更小的粒径,这样就使相同质量的 ZnGA 具有更多的活性 Zn—O 配位键,从而提高催化效率。负载型 ZnGA 催化所得聚合产物的聚碳酸酯链节含量(CU%)均大于 95.8%,表明载体的加入并没有干扰 ZnGA 的催化活性,负载型催化剂依然能很好地活化 CO₂,聚合产物几乎是按 CO₂:PO = 1:1 交替共聚的,这对 CO₂ 的资源化利用和降低聚合物的生产成本是极其有利的。

从表 3 还可以看出,对催化剂载体进行硅烷化改性前后,两种催化剂的最高催化效率分别为 81.1 和 86.3 g 聚合物/g ZnGA,相差不大,但它们对应的应时间分别为 40 h 和 34 h,说明对分子筛进行硅烷化改性后,其反应速度要较改性前有了较大的提高。在 CO₂ 与 PO 的共聚反应初期,体系中大部分 PO 均是以反应溶剂形式存在, ZnGA/MCM-41 与 PO 的表面亲和性较差,界面作用不理想而容易聚集、沉析,而 ZnGA/TMCS-MCM-41 由于具有少量强亲油基团,可以均匀分散在 PO 溶液中,并在搅拌的条件下容易形成乳液中,从而缩短了反应所需的诱导期,提高了反应速率。随着反应的进行,更多 PO 已作为共聚单体参与了反应,体系的粘度也逐渐增大,即便是对分子筛进行亲油改性后,活性中心任无法避免被共聚产物包裹起来而使催化效率降低,故改性前后两者的催化效率相差不大。进一步延长反应时间,体系粘度增加,在高温高剪切力条件下共聚物会发生降解、解聚等副反应^[17],导致共聚物分子量和催化效率下降。

从分子量数据分析,可看到分子筛载体的存在,会在相当程度上降低聚合产物的分子量,这可能是因为活性中心是分散在分子筛载体表面的,导致了活性中心附近的位阻有所增大,而且分子筛载体的存在会使体系黏度过早变大,从而阻碍聚合过程中分子链端基的扩散,降低产物的分子量。对催化剂载体进行硅烷化改性前后,两者的分子量与分子量分布的表现亦呈明显差别,硅烷化改性后所得聚合物虽然在最高分子量(M_p)上有所减少,但却具有更窄的分子量分布(PDI),这可赋予聚合物更加稳定的使用性能。

3 结 论

MCM-41 为载体的 ZnGA 催化剂在 CO₂ 与 PO 的共聚反应中表现出了较未负载的 ZnGA 更高的催化活性,采用 TMCS 为硅烷化试剂,对 MCM-41 分子筛进行表面改性处理后, ZnGA/TMCS-MCM-41 能缩短反应的诱导期,在更短时间内实现 CO₂ 与 PO 的高效共聚,所得的产物具有完全交替共聚结构,在利用温室气体合成降解塑料领域具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Renaud R., Sylvain C. Fighting global warming: The potential of photo catalysis against CO₂, CH₄, N₂O, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2011**, 12(1):1-19
- [2] 胡林,冉景煜,张力等. 活性炭纤维脱除二氧化碳的实验研究. *环境工程学报*, **2010**, 4(1):169-172
Hu L., Ran J. Y., Zhang L., et al. Experimental study of carbon dioxide removal by activated carbon fibers. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(1):169-172(in Chinese)
- [3] Ma J., Sun N. N., Zhang X. L., et al. A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catal. Today*, **2009**, 148(3-4):221-231
- [4] 魏伟,孙予罕,闻霞,等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战. *化工进展*, **2011**, 30(1):225-233
Wei W., Sun Y. H., Wen X., et al. Opportunities and challenges of carbon dioxide utilization as a resource. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2011**, 30(1):225-233(in Chinese)
- [5] Stephan K., Maximilian W. L., Carly E., et al. Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization—New strategies and cooperative mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, 225(13-14):1460-1479
- [6] Okada M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Sci.*, **2002**, 27(1):87-133
- [7] Xia Z., Fariba D. Solvent free synthesis of organometallic catalysts for the copolymerisation of carbon dioxide and propylene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 98(3):101-111
- [8] Wang T., Zhu Q., Lu X. L., et al. ZnGA-MMT catalyzed the copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide. *European Polymer Journal*, **2005**, 41(5):1108-1114

- [9] 翟庆洲,刘磊,李晓东,等. 苯基化纳米 MCM-41 材料的制备与表征. 无机化学学报, **2009**, 25(4): 679-684
Zhai Q. Z., Liu L., Li X. D., et al. Preparation and characterization of phenylated nanom eter M CM-41 material. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **2009**, 25(4): 679-684 (in Chinese)
- [10] Chahinez A., Douniazad E. A., Michel G., et al. The reductive dimerization of some 1,3-dienes and of 1,3,5-cycloheptatriene in the presence of trimethylchlorosilane: A DFT investingtion. Tetrahedron, **2009**, 65(29): 5563-5570
- [11] Wang S. J., Du L. C., Zhao X. S., et al. Synthesis and characterize-ation of alternating copolymer from carbon dioxide and propylene oxide. Journal of Applied Polymer Science, **2002**, 85(11): 2327-2334
- [12] Quan Z. L., Wang X. H., Zhao X. J., et al. Copolymerization of CO₂ and propylene oxide under rare earth ternary catalyst; Design of ligand in yttrium complex. Polymer, **2003**, 44(19): 5605-5610
- [13] 陈上. 双金属氰化络合物催化环氧化物与 CO₂ 共聚反应研究. 杭州: 浙江大学博士学位论文, **2004**
- Chen Shang. Copolymerization of epoxides with carbon dioxide catalyzed by double metal cyanide complex. Hangzhou: Doctoral Dissertation of Zhejiang University, **2004**
- [14] Li W. Z., Qin C. G., Lv C. S., et al. Eu³⁺ and lysine co-intercalated a-zirconium phosphate and its catalytic activity for copolymerization of propylene oxide and CO₂. Catalysis Letters, **2004**, 94(1): 95-102
- [15] Ree M., Bae J. Y., Jung J. H., et al. A new copolymeriza-tion process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, **1999**, 37(12): 1863-1876
- [16] Kim J. S., Ree M., Lee S. W., et al. NEXAFS spectroscopy studies on the surface properties of zinc glutarate and Its reactivity with carbon dioxide and propylene oxide. J. Catal., **2003**, 218(2): 386-395
- [17] Rokicki A., Kuran W. The application of carbon dioxide as a direct material for polymer synthesis in polymerization and polycondensation reactions. Macromol. Sci. Rev.: Macromol. Chem., **1981**, 21(1): 135-186