

氧化环己烯连续进料下二氧化碳-环氧丙烷- 氧化环己烯三元共聚物的合成

张亚明^{a,b} 高凤翔^a 周庆海^a 秦玉升^a 王献红^{a*} 王佛松^a

(^a中国科学院生态环境材料高分子重点实验室,中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022;

^b中国科学院大学 北京 100039)

摘 要 由于氧化环己烯(CHO)与二氧化碳的共聚反应速度比其与环氧丙烷(PO)快,这种竞聚率的差异导致一锅法所得的二氧化碳-环氧丙烷-氧化环己烯三元共聚物的组成难以稳定控制。为此本文在稀土三元催化剂下,采用氧化环己烯单体连续进料的方法合成了二氧化碳-环氧丙烷-氧化环己烯三元共聚物,催化效率可达 575 g/(mol Zn h)。三元共聚物的玻璃化转变温度随 CHO 含量升高而增大,当 CHO 的摩尔投料比从 0.19 增加到 0.59 时,玻璃化温度从 44.3 °C 提高到 70.1 °C。CHO 连续进料合成的三元共聚物的组成与投料比基本相近,且连续进料法所合成的三元共聚物只有一个玻璃化转变温度,而普通的一锅法所得的三元共聚物通常存在两个玻璃化转变温度,因此连续进料法是制备组成稳定的二氧化碳-环氧丙烷-氧化环己烯三元共聚物的有效方法。

关键词 二氧化碳,氧化环己烯,环氧丙烷,连续进料

中图分类号:O633

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)12-1384-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.40243

二氧化碳是最主要的温室气体,同时又可作为一种可再生利用的碳氧资源,通过化学方法制备多种化学品和新材料,因此其化学利用已成为国内外研究的热点^[1-2]。自从 1969 年 Inoue 教授发现二氧化碳与环氧丙烷共聚可得到高相对分子质量的聚丙烯撑碳酸酯(PPC)以来^[3],二氧化碳共聚制备高分子材料的研究已经取得了很大进展^[4],其中 PPC 和 PCHC(二氧化碳-氧化环己烯共聚物)是研究最多的两种共聚物。由于 PPC 的玻璃化转变温度在 35 °C 左右,且为非晶结构,使其应用受到很大限制,PCHC 虽然玻璃化转变温度较高(110 ~ 120 °C)^[5],但脆性很大,成型加工非常困难。

之前我们曾采用一锅法将环氧丙烷^[6]和环氧乙烷^[7]作为第三单体分别与二氧化碳-氧化环己烯共聚,尽管二氧化碳-环氧乙烷-氧化环己烯三元共聚物在环氧乙烷和氧化环己烯投料摩尔比为 1:1 时可得到力学性能与 PPC 相近的共聚物^[7],但是二氧化碳-环氧丙烷-氧化环己烯三元共聚物的力学性能并不

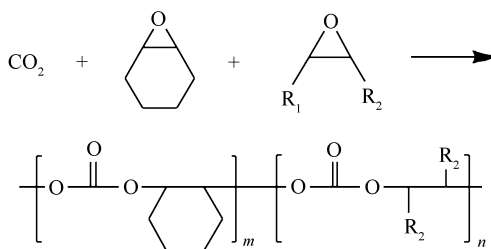


图1 二氧化碳-氧化环己烯体系中加入其它环氧单体的三元共聚,其中 R₁ 和 R₂ 为 CH₃ 或 H

Fig. 1 Terpolymerization of carbon dioxide, cyclohexene oxide and other epoxide

理想,原因可能是由于氧化环己烯(CHO)反应活性较高^[3],引入另一种环氧单体时,两种环氧单体竞聚率差异较大,在反应初期氧化环己烯单体浓度较高时,二氧化碳-氧化环己烯的反应处于竞争反应的优势地位,第三单体如环氧丙烷或环氧乙烷在反应后期才能大量参与反应,使得共聚产物结构控制水平低,影响其性能。

基于以上分析,本文将反应活性较高的氧化环己烯单体通过连续加料方式加入聚合釜中,使反应混合物中两种环氧单体组成相对稳定,以期实现三元共聚物组成的有效控制。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

环氧丙烷(中石油锦州石化公司)通过氢化钙回流 48 h,蒸出并用 4A 分子筛浸泡备用。氧化环己烯(岳阳昌德化工公司)经氢化钙回流 48 h 后蒸出使用。二氧化碳(四平建新气体厂,纯度 99.99%),直接使用,稀土三元催化剂按照文献[8-9]方法制备并略有改进:在经严格干燥并有 N₂ 气保护的安瓶内称取一定量的稀土盐,加入一定量的环氧丙烷作为催化剂配制的介质,再加入一定量的甘油后,摇动安瓶至瓶内物质转为均相,向瓶内滴加一定量的二乙基锌,滴加结束后得到乳白色悬浊液催化剂。

以氕代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,在 AV-300 型 NMR 仪(德国 Bruker 公司)上记录共聚物的核磁共振谱图。共聚物的相对分子质量及分布用 1515 GPC(美国 Waters 公司)测定,其中二氯甲烷为流动相。聚合物的热性能采用 DSC-7 和 Perkin-Elmer TGA-7 型热失重分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)进行分析。

1.2 三元共聚物的制备

将一定量的环氧丙烷单体(PO)和氧化环己烯单体(CHO)注入经无水无氧处理的 2 L 高压釜,在搅拌下充入二氧化碳至一定的压力,升温至 70 ℃并将釜内压力升高至 3.5 MPa。待反应 2 h 后通过高压罐向反应釜内连续注入一定量的氧化环己烯单体,并在 5 h 内注完,注完后继续反应 3 h。聚合反应完成后,降温并泄压到常压,随后加入乙醇终止反应,得到白色粗产物。将粗产物溶解在二氯甲烷中配成质量分数 15% 的溶液,再用质量分数 5% 的盐酸乙醇溶液作沉淀剂,并除去残余催化剂,随后用乙醇洗至中性。精制后的共聚物在 50 ℃下真空干燥至恒重,三元共聚物标记为 PPCH100_x(*x* 为氧化环己烯在总环氧化物单体中的摩尔分数),用于下一步结构和性能分析。

2 结果与讨论

2.1 三元共聚反应

环氧单体投料组成对三元共聚反应的影响如表 1 所示。共聚产物中两种单体的含量与单体投料比相近,表明连续进料方法是控制聚合物组成均一化的有效手段。不过 PPCH40 中氧化环己烯碳酸酯(CHC)含量偏低,经查是由于 CHO 单体进料速度偏慢所致。连续进料工艺使 CHO 单体的平均反应时间缩短,反应时间具有多分散性,也会导致使催化剂的催化活性随 CHO 单体比例的增大而下降。不过

表 1 环氧单体组成对 CO₂-PO-CHO 三元共聚反应的影响
Table 1 Influence of the comonomer feed ratio on the terpolymerization reaction

Runs	<i>f</i> _{CHO}	<i>F</i> _{PC}	<i>F</i> _{CHC}	Catalytic activity/(g·mol ⁻¹ Zn·h ⁻¹)	<i>M</i> _n 10 ⁻⁴	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	<i>T</i> _g /℃	<i>T</i> _{-5%} /℃	<i>T</i> _{max} /℃
PPC	1	1	0	563	17.2	3.25	39.1	211.2	229.4
PPCH20	0.19	0.82	0.18	575	14.4	4.09	44.3	229.3	241.2
PPCH40	0.41	0.66	0.34	457	13.9	3.92	45.3	254.4	270.8
PPCH60	0.59	0.41	0.59	358	3.8	9.01	70.1	238.2	256.4
PCHC	0	0	1	955	5.3	7.52	115.2	274.6	317.6

Notes: *f*_{CHO} is molar fraction of CHO in comonomers(PO and CHO), and *F*_{PC} is propylene carbonate unit molar content in the terpolymer, while *F*_{CHC} is cyclohexene carbonate unit molar content in the terpolymer.

当 CHO 单体在总环氧单体中占 19% 时, 催化剂的催化效率可达 575 g/(mol Zn h), 与催化二氧化碳与环氧丙烷二元共聚时的活性相当。另一方面, 从表 1 可以看出, 随氧化环己烯投料的增加, 三元共聚物的相对分子质量变小, 相对分子质量分布变宽, 这可能是由于氧化环己烯连续进料导致其平均反应时间的缩短和反应时间的多分散性所致。

2.2 三元共聚物的结构分析

典型三元共聚物的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示, 其主要的谱峰分别为 δ 5.0 (PPC 链段中的次甲基 CH), δ 4.6 (PCHC 链段临近碳酸酯的六元环中的次甲基 CH), δ 4.2 (PPC 中的亚甲基 CH_2), δ 3.8 (连续插入环氧丙烷醚段中的次甲基 CH), δ 3.5 (连续插入环氧丙烷醚段中的亚甲基 CH_2), δ 2.1 ~ 1.2 (六元环上其它的亚甲基 CH_2 和 PO 中的甲基 CH_3)^[10-11], 其中 δ 5.0 和 δ 4.6 处的峰分别是 PPC 和 PCHC 链节的特征峰。

由 ^1H NMR 谱图中特征峰的化学位移和积分面积 ($A_{4.6}, A_{5.0}, A_{4.2}$), 可以得出三元共聚物中氧化环己烯碳酸酯单元含量, 其计算公式为:

$$F_{\text{CHC}} = \frac{3A_{4.6}}{3A_{4.6} + 2A_{5.0} + 2A_{4.2}}$$

当两种单体反应活性差异较大时, 一锅法得到的共聚产物中一般含有较多的高活性单体单元。在表 1 中, 氧化环己烯碳酸酯单元含量与进料中 CHO 含量相近, 是由于连续进料的方式降低了反应前期 CHO 单体的表观浓度, 使其进入聚合物中的几率有所降低, 从而使产物中氧化环己烯碳酸酯单元含量与进料组成相近, 因此很好的控制了三元共聚物的组成。

典型三元共聚物 PPCH20 的 ^{13}C NMR 谱如图 3 所示, 其中 δ 73.4 (CH), 68.9 (CH_2), 16.1 (CH_3) 来自主链中的亚丙基, 而 δ 77.0 (CH), 29.6 (CH_2), 22.9 (CH_2) 则来自主链中的六元环上的碳, δ 154 来自主链中碳酸酯单元的羰基碳。

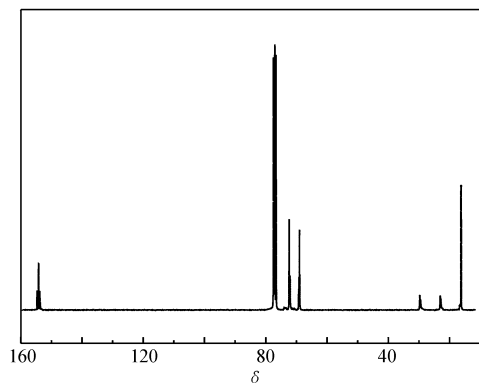


图3 PPCH20 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of terpolymer PPCH20

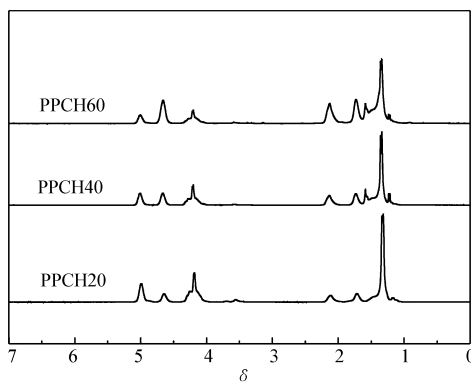


图2 典型 CO_2 -PO-CHO 三元共聚物的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of typical terpolymers

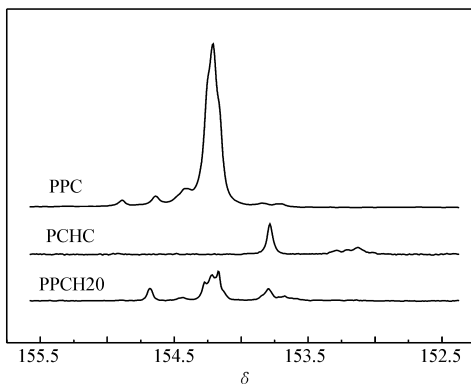


图4 三元共聚物 PPCH20 的 ^{13}C NMR 谱图中 δ 154 与二元共聚物 (PPC 和 PCHC) 的对比

Fig. 4 ^{13}C NMR spectra of terpolymers PPCH20, PCHC and PPC

δ 154 附近的谱峰对三元共聚物的结构归属十分重要, 将其放大并与二元共聚物 (PPC 和 PCHC) 的峰进行对比, 如图 4 所示。三元共聚物中氧化环己烯碳酸酯单元主要以 m 为中心的四元组结构 (δ 153.7) 存在, 丙撑碳酸酯单元主要以头尾结构 (δ 154.2) 存在, 但同时存在较多的头头结构 (δ 154.7)。这是由于六元环的位阻效应使氧化环己烯碳酸酯活性中心更易进攻环氧丙烷的亚甲基, 当

新生成的丙撑碳酸酯单元进攻环氧丙烷的次甲基时就形成了头头结构,如图 5 所示。

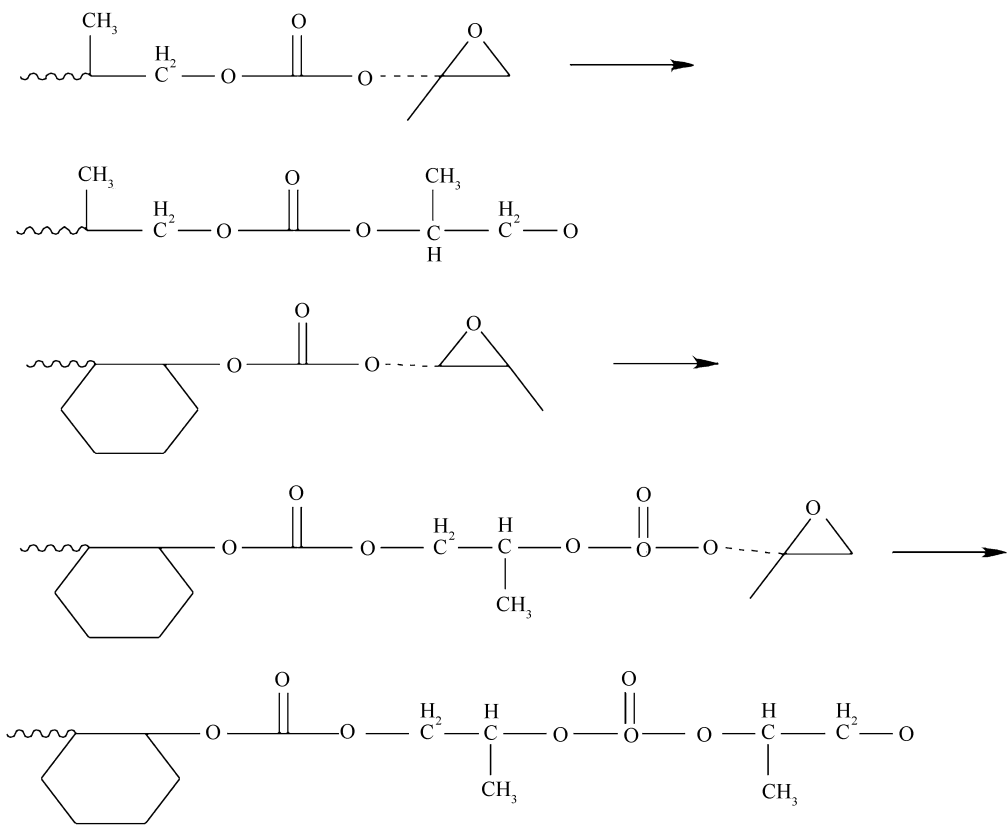


图 5 CO₂-PO-CHO 三元共聚物结构图

Fig. 5 Possible structure of the terpolymer

2.3 三元共聚物的热性能

如表 1 所示,CHO 连续进料合成的三元共聚物的玻璃化转变温度随 CHO 含量升高而增大,当 CHO 的摩尔投料比从 0.19 增加到 0.59 时,玻璃化温度从 44.3 ℃ 提高到 70.1 ℃,质量分数 5% 热分解温度 ($T_{5\%}$) 也略有提高,即从 229.3 ℃ 提高到 238.2 ℃。值得关注的是,连续进料法合成的三元共聚物只有一个玻璃化转变温度(图 6),而一锅法合成的三元共聚物当 CHO 含量在 29% ~ 63% 之间时均有两个玻璃化转变温度^[6],与共混物类似。可见连续进料法合成出了化学组成更均匀的三元共聚物。

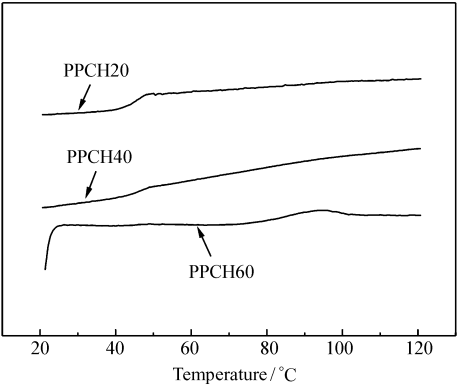


图 6 连续进料所合成的三元共聚物 (PPCH20、PPCH40 和 PPCH60) 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of PPCH20, PPCH40 and PPCH60

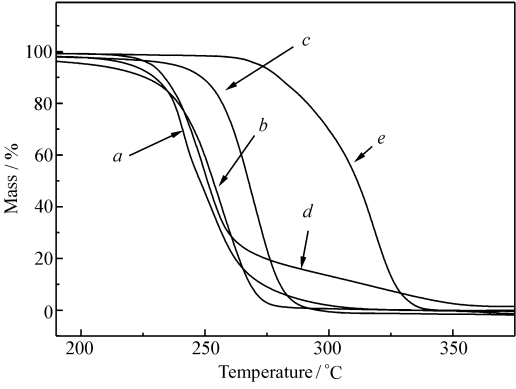


图 7 CO₂-PO-CHO 三元共聚物的 TGA 曲线

Fig. 7 TGA curves of PPCH

a. PPC; b. PPCH20; c. PPCH40; d. PPCH60; e. PCHC

氧化环己烯碳酸酯(CHC)链段含量的增加也会使三元共聚物的热分解温度升高,但PPCH60的热分解温度低于PPCH40,这是由于PPCH60的相对分子质量较低造成的^[12]。如前文所述,连续进料使环氧单体平均反应时间缩短,相对分子质量分布变宽,使得PPCH60的数均相对分子质量只有3.8万,相对分子质量分布高达9.01,这也使得其热分解过程经历了较宽的温度范围(图7)。

3 结 论

采用氧化环己烯连续进料的三元共聚方法可以有效控制二氧化碳-环氧丙烷-氧化环己烯三元共聚物的组成,所得的三元共聚物的组成与投料比基本相近,且连续进料法所合成的三元共聚物只有一个玻璃化转变温度,而普通的一锅法所得的三元共聚物通常存在两个玻璃化转变温度,因此连续进料法是制备组成稳定的二氧化碳-环氧丙烷-氧化环己烯三元共聚物的有效方法。

参 考 文 献

- [1] Omae I. Aspects of Carbon Dioxide Utilization[J]. *Catalysis Today*,2006,**115**(1-4):33-52.
- [2] Omae I. Recent Developments in Carbon Dioxide Utilization for the Production of Organic Chemicals[J]. *Coord Chem Rev*,2012,**256**(13/14):1384-1405.
- [3] Inoue S,Koinuma H,Tsuruta T. Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide[J]. *J Polym Sci Part B:Polym Lett*,1969,**7**(4):287-292.
- [4] HU Tingwei,SHAN Shaoyun,WANG Yaming,*et al.* Progress of Comonomers and Polymerization Products of Carbon Dioxide[J]. *Polym Mater Sci Eng*,2013,**29**(4):183-187(in Chinese).
胡庭维,陕绍云,王亚明,等. CO₂共聚单体及产物改性的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2013,**29**(4):183-187.
- [5] Koning C, Wildeson J, Parton R, *et al.* Synthesis and Physical Characterization of Poly(cyclohexane carbonate), Synthesized from CO₂ and Cyclohexene Oxide[J]. *Polymer*,2001,**42**(9):3995-4004.
- [6] XIE Dong,QUAN Zhilong,WANG Xianhong,*et al.* Terpolymerization of Carbon Dioxide, Propylene Oxide and Cyclohexene Oxide Catalyzed by Rare-earth Ternary Catalyst[J]. *Chem J Chinese Univ*,2005,**26**(12):2360-2362(in Chinese).
谢东,全志龙,王献红,等. 稀土三元催化剂催化二氧化碳/环氧丙烷/环氧环己烷的三元共聚合研究[J]. 高等学校化学学报,2005,**26**(12):2360-2362.
- [7] MIN Jiadong,ZHANG Yaming,CHEN Yuyan,*et al.* Synthesis and Properties of Carbon Dioxide-Ethylene Oxide-Cyclohexene Oxide Terpolymers[J]. *Acta Polym Sin*,2008,(11):1076-1081(in Chinese).
闵加栋,张亚明,陈玉岩,等. 二氧化碳-环氧乙烷-氧化环己烯三元共聚物的制备与性能[J]. 高分子学报,2008,(11):1076-1081.
- [8] Quan Z L,Min J D,Zhou Q H,*et al.* Synthesis and Properties of Carbon Dioxide-Epoxides Copolymers from Rare Earth Metal Catalyst[J]. *Macromol Symp*,2003,**195**(1):281-286.
- [9] Liu B Y,Zhao X J,Wang X H,*et al.* Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide with Neodymium Trichloroacetate-Based Coordination Catalyst[J]. *Polymer*,2003,**44**(6):1803-1808.
- [10] Tan C S,Hsu T J. Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide with a Rare-Earth-Metal Coordination Catalyst[J]. *Macromolecules*,1997,**30**(11):3147-3150.
- [11] Hsu T J,Tan C S. Block Copolymerization of Carbon Dioxide with Cyclohexene Oxide and 4-Vinyl-1-cyclohexene-1,2-epoxide in Based Poly(propylene carbonate) by Yttrium Metal Coordination Catalyst[J]. *Polymer*,2002,**43**(16):4535-4543.
- [12] LI Guofa,QIN Yusheng,WANG Xianhong,*et al.* Synthesis and Thermal Properties of Carbon Dioxide-Cyclohexene Oxide Copolymers[J]. *Acta Polym Sin*,2010,(1):107-113(in Chinese).
李国法,秦玉升,王献红,等. 二氧化碳-氧化环己烯共聚物的合成和热性能研究[J]. 高分子学报,2010,(1):107-113.

Terpolymerization of Carbon Dioxide-Propylene Oxide-Cyclohexene Oxide by Cyclohexene Oxide Continuous Feeding

ZHANG Yaming^{a,b}, GAO Fengxiang^a, ZHOU Qinghai^a, QIN Yusheng^a,

WANG Xianhong^{a*}, WANG Fosong^a

(^a*Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

^b*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract The copolymerization reaction rate of cyclohexene oxide (CHO) and carbon dioxide is faster than that of propylene oxide (PO) and carbon dioxide, which leads to the difficulty in controlling the composition of the CHO-PO-CO₂ terpolymer from one-pot synthesis. In this work, continuous feeding of CHO was used for the terpolymerization of CHO, PO and CO₂ under a ternary rare earth metal coordination catalyst. Its catalytic activity can reach 575 g/(mol Zn h). Terpolymer PPCH100 x (x is the molar fraction of CHO in total oxides in comonomer feed) from the continuous process has only one glass transition temperature, while the terpolymer from one-pot synthesis has two glass transition temperatures. The glass transition temperature of PPCH x increases from 44.3 °C to 70.1 °C when the feed ratio of CHO increases from 0.19 to 0.59. It is encouraging to note that the composition of the terpolymer from continuous CHO feeding is similar to the feed ratio of comonomers, indicating that continuous feeding of comonomers is effective for controlling the composition of the terpolymer.

Keywords carbon dioxide, propylene oxide, cyclohexene oxide, continuous monomer feeding

Received 2014-07-14; Revised 2014-09-10; Accepted 2014-09-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51321062)

Corresponding author: WANG Xianhong, professor; Tel/Fax: 0431-85262252; E-mail: xhwang@ciac.ac.cn; Research interests: fixation and utilization of carbon dioxide and conductive polymer