二氧化碳共聚物的合成与性能研究

秦玉升, 王献红*, 王佛松

中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-31; 接受日期: 2018-04-27; 网络版发表日期: 2018-07-13

中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-JSC017)和国家自然科学基金(编号: 51673193)资助项目

摘要 二氧化碳是一种来源丰富、价格低廉的可再生C1资源, 以其为原料可合成两类高分子材料, 即二氧化碳基塑料(PPC)和二氧化碳基聚氨酯(CO₂-PU), 这已经成为二氧化碳化学利用领域的重要发展方向. 本文总结了中国科学院长春应用化学研究所20年来在二氧化碳共聚物合成及性能调控方面的研究进展, 分析了目前二氧化碳共聚物研究所面临的挑战, 并对其未来发展前景进行了预测.

关键词 二氧化碳, 二氧化碳基塑料, 二氧化碳基聚氨酯

1 引言

二氧化碳可作为碳氧资源生产化工产品, 如尿素、水杨酸、无机碳酸酯和环状碳酸酯等已经实现大规模工业化生产^[1], 以二氧化碳为原料合成高附加值的二氧化碳共聚物是二氧化碳化学利用领域的重要研究方向^[2,3], 尽管已有近50年的历史^[4], 却长期面临性价比过低的问题. 我们一直认为二氧化碳合成高分子材料的路线一旦打通, 不仅可实现二氧化碳的高附加值利用, 还能缓解高分子工业对石油等化石资源的依赖程度, 实现高分子工业原料来源的多样化.

综合国内外近50年的研究工作, 二氧化碳基塑料(PPC)和二氧化碳基聚氨酯(CO₂-PU)被认为是最有实际应用价值的两类二氧化碳共聚物. 如图1所示, 它们均是CO₂与环氧丙烷在催化剂下进行共聚反应所制备的, 前者主要是指数均分子量高于10万的脂肪族聚碳

酸酯材料, 具有全生物降解特性, 其可能的应用领域是一次性薄膜制品如包装袋、农用地膜等; 后者则是先通过二氧化碳与环氧丙烷进行调聚反应合成出二氧化碳基多元醇(聚(碳酸酯-醚)多元醇, 数均分子量在500~10000 g/mol), 再与异氰酸酯反应合成出二氧化碳基聚氨酯. 中国科学院长春应用化学研究所自1997年以来一直从事CO₂固定为高分子材料的研究, 在高活性和高选择性二氧化碳共聚催化剂的设计与制备、二氧化碳基塑料和二氧化碳基聚氨酯的合成及应用方面开展了系列研究工作, 并积极推动相关材料的产业化示范, 继2013年在浙江台州成功建成了世界上首条万吨级PPC生产线之后, 从2017年4月开始在吉林市化学工业循环经济示范园区建设5万吨PPC生产线, 5万吨CO₂-PU生产线也已在同一区域从2018年2月开始建设, 二氧化碳共聚物已经进入大规模工业化阶段.

引用格式: Qin Y, Wang X, Wang F. Synthesis and properties of carbon dioxide based copolymers. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 883–893, doi: 10.1360/N032018-00074

图1 两类二氧化碳共聚物的合成路线(网络版彩图)

Figure 1 Two kinds of polymers from the copolymerization of CO₂ and PO (color online).

2 二氧化碳基塑料的高效制备与性能调控

CO₂与环氧化物在催化剂作用下发生的共聚反应如图2所示, 其中环氧丙烷是迄今为止研究得最充分、最有工业化价值的二氧化碳共聚单体, 二氧化碳与环氧丙烷的共聚物PPC也因此成为二氧化碳基塑料的代名词. 二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应尽管只有两个单体, 但是其研究内容十分丰富: (1) 提高催化剂的活性是永恒的课题, 自1969年发现该反应之后催化剂的设计与制备就一直是研究的核心; (2) 该反应所生成的PPC的分子结构比较复杂, 尽管以环氧丙烷与二氧化碳的交替共聚所生成的碳酸酯结构为主, 但是也含少量的醚段; (3) 该反应除了生成PPC, 还生成相应的副产物环状碳酸丙烯酯(PC), 因此该共聚反应的研究除了考虑PPC的碳酸酯含量、分子量及其分布之外, 还需考虑PPC的选择性问题; (4) 尽管该共聚反应只有两个单体, 但是环氧丙烷中还存在不对称碳原子, 需要考虑环氧丙烷开环反应的区域选择性, 因此PPC的立体化学结构也十分丰富. 另外, 某些情况下共聚反应也会考虑PPC的端基或侧基官能化. 总而言之, 经过近50年的研究, 二氧化碳高分子化学形成了丰富的内涵.

长春应用化学研究所从1997年开始研究二氧化碳的共聚反应, 在浙江大学沈之荃团队^[5]的研究基础上发展了稀土三元催化体系, 2010年以后则在金属卟啉催化剂体系开展了前瞻性研究工作, 其中稀土三元催化剂作为第一代工业化催化剂于2013年在世界上率先用于万吨级PPC生产线. 同时长春应用化学所重点突破了二氧化碳共聚物的性能调控技术, 成功地将高分子量PPC类非晶塑料发展为生物降解薄膜的最重要品种之一, 为PPC的工业化奠定了重要的技术基础.

图2 二氧化碳与环氧化物的共聚反应(网络版彩图)

Figure 2 Copolymerization of CO₂ and epoxides (color online).

2.1 稀土三元催化体系

1997年我们开始进入二氧化碳共聚反应的研究领域, 当时的催化体系已经由最初的非均相ZnEt₂/多活泼氢体系发展出均相和非均相两个系列^[1,2,5-9], 仍然存在催化活性较低、碳酸酯含量和聚合产物分子量难以兼顾等问题. 我们发展了Ln(CCl₃COO)₃-glycerin-ZnEt₂体系^[10], 用于CO₂与环氧化物的共聚反应, 在60~70℃和3.0~4.0 MPa条件下催化活性可达 5×10^4 g/mol Ln. 如表1所示, 与ZnEt₂-glycerine二元体系相比, Nd(CCl₃COO)₃-ZnEt₂-glycerin三元体系的活性明显提高, 最大可提高约60%. 同时还发现, 在一定范围内增加稀土配合物的用量, 有利于提高催化活性和聚合产物分子量, 当Zn/Nd (摩尔比)为20时, 催化活性达到最大值, 共聚物的数均分子量也由原来的 5.9×10^4 g/mol增加到 1.0×10^5 g/mol.

稀土三元催化体系活性的提高还体现为该体系可以明显缩短聚合反应诱导期. 研究结果显示, 加入稀土配合物后, 聚合反应的诱导期从1 h缩短至30 min以内. 这可能是由于稀土配合物的加入有利于PO的活化所致. 因为在二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应中, 一般认为在链增长过程中, 环氧丙烷的插入是慢反应, 是决定共聚反应速度的决速步骤, 而二氧化碳的插入是快速进行的. 因此, 任何有利于PO的配位活化的因素, 都会有利于共聚反应的进行, 加快引发速度, 减小反应诱导期. 稀土化合物Ln(CCl₃COO)₃能够引发PO均聚反应, 也表明稀土化合物有利于PO的活化, 因此对缩短诱导期是有利的. 其原因在于稀土化合物与甘油/ZnEt₂体系之间确实发生了络合作用^[10,11].

稀土三元催化剂中, 稀土配合物扮演着重要角色. 通过选用不同取代基及取代位置的芳香羧酸类和磺酸类稀土配合物, 与烷基锌和甘油组成稀土三元催化体系^[12,13], 取代基的性质、取代位置对单体的插入速率有重要影响, 原因在于不同配体的稀土配合物导致活

性中心的电子结构发生变化, 从而影响单体的配位活化. 所得PPC的分子量分布受到取代基在苯环上取代位置的影响, 间硝基苯甲酸铈三元催化剂所得聚合物的分子量分布为6.6, 而邻位和对位取代的硝基苯甲酸铈催化所得聚合物的分子量分布更宽, 分别为12.1和11.4. 由间位取代的不同配体稀土羧酸盐 $Y(m-RC_6H_4COO)_3$ ($R=H$ 、 NO_2 和 OH)、甘油和 $ZnEt_2$ 组成的三元催化剂能够高效催化二氧化碳和环氧丙烷的交替共聚反应, 产物中碳酸酯单元的含量均在97%以上.

此外, 烷基铈的影响同样十分重要. 我们通过合成二乙基铈、二丙基铈、二丁基铈、二异丙基铈、苯基铈等不同的烷基铈, 制备了相应的稀土三元催化剂, 含支链烷基的烷基铈的催化活性小于相应的含相同主链碳原子数的烷基铈. 而对于烷基铈而言, 随着烷基铈中烷基碳原子数的增加, 催化活性逐渐减小, 不过使用二苯基铈制备的稀土三元催化剂是个例外, 其活性高于基于二乙基铈制备的稀土三元催化剂^[14].

2.2 负载型稀土三元催化剂

虽然我们通过稀土三元催化剂 $(R(CCl_3OO)_3-Glycerin-ZnEt_2)$ (R 代表稀土金属)的优化设计, 实现了高分子量、高交替结构二氧化碳基聚碳酸酯的合成, 但催化活性仍然较低, 亟需研发具有更高活性的催化剂体系. 为了确认提高稀土三元催化剂效率的可能性, 我们从聚合反应动力学上确认了影响非均相稀土三元催化剂活性的因素: 其一为反应速率常数; 其二为有效活性中心数. 结合稀土三元催化剂的结构模型, 并根据 CO_2 和 PO 共聚反应的已有结果, 计算了参与共聚的有效活性中心数 C_0 和催化剂理论上总的活性中心数 C_0^* , 发现 C_0 仅为 C_0^* 的11.7%. 原因在于烷氧基铈化合物中的氧具有较强的给电子能力, 同时铈的配位数不饱和, 容易配位缔合形成复杂的烷氧基铈聚集体, 使得大量潜在的活性中心被包埋.

负载被认为是避免包埋、提高有效活性中心比例的理想解决方案, 因此, 我们分别考察了 $Y(CCl_3OO)_3-Glycerin$ 先与载体混合再滴加 $ZnEt_2$ 的原位负载和一步负载方法对催化剂性能的影响, 结果发现原位负载之后的催化剂活性出人意料地出现较大幅度的下降(表2). 通过研究催化剂配制过程中放出乙烷的量, 推测造成这种催化活性下降的原因可能是部分催化剂组分向载体孔隙和间隙的扩散渗透以及原位负载阶段后续组分

表 1 稀土配合物对二氧化碳和环氧丙烷共聚反应的影响

Table 1 Effect of $Nd(CCl_3COO)_3$ on the copolymerization of CO_2 and PO

样品	$Nd (\times 10^4 \text{ mol})$	产率 (g)	M_n	M_w/M_n
1	0	22.4	59000	3.09
2	1.3	25.2	69000	3.14
3	3.1	26.8	76000	2.67
4	9.1	36.0	100000	4.30
5	13	25.0	93000	2.21

的扩散受限, 而导致其未能参与形成活性中心^[15,16].

与原位负载方式相比, 一步负载方法所制备的催化剂活性提高了16%~36%, 聚合产物碳酸酯含量高于96%, 分子量可达100 kg/mol. 通过考察不同种类和相态的纳米氧化物载体的负载效果发现(表2), 负载催化剂的性能与载体的结构和载体表面的Lewis酸、碱性密切相关, 无孔且具有较强Lewis酸性的纳米粒子更适宜作为稀土三元催化剂的载体. 不同载体负载后的活性顺序为 $\alpha-Al_2O_3 < MgO < ZnO \approx SiO_2 < \gamma-Al_2O_3$. 不含微孔的高纯度纳米 $\gamma-Al_2O_3$ 是最理想的载体, 负载后的活性比稀土三元催化剂提高了约36%. 研究还发现, 虽然 MgO 作为载体时活性仅仅提高了8%, 但聚合产物的分子量由未负载时的108 kg/mol提高到了143 kg/mol, 结构中的碳酸酯单元含量可达99%.

2.3 高分子量PPC的制备

虽然稀土三元催化剂可制备数均分子量超过10万的PPC, 但是制备具有更高分子量的PPC依然是该领域的研究重点和难点. 我们在 $Y(CCl_3COO)_3-ZnEt_2-glycerin$ 三元催化体系中引入少量双环氧单体如乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)、丁二醇二缩水甘油醚(BUDE)或新戊二醇二缩水甘油醚(NPDGE) (图3), 制备了数均分子量超过200 kg/mol的PPC^[17], 原因在于引入双环氧单体后, 金属烷氧基活性中心会进攻双环氧单体使之两端分别开环, 形成了双活性中心, 聚合物链在两个活性中心同时增长, 从而得到了高分子量的聚碳酸酯.

Shen等^[18]和Tan等^[19]的工作表明, 在催化剂配制过程中 $ZnEt_2$ 和甘油首先形成铈-氧活性中心, 然后稀土金属与该铈-氧结构形成新的双金属活性中心. 基于此我们提出了“双增长”的反应机理, 如图4所示. 双环氧单体首先与稀土三元催化剂配位, 形成“双增长”活性

表 2 载体种类和负载方式对PO与CO₂共聚反应的影响^{a)}

Table 2 Influence of support and supporting method on the copolymerization of PO and CO₂^{a)}

Run	催化剂	催化性能 (g/(mol Zn h))	$M_n \times 10^{-4}$ ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}	CU (%) ^{c)}
1	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂	630.8	10.8	3.20	97.2
2	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin/SiO ₂ /ZnEt ₂	389.8	12.2	3.25	97.9
3	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin/ γ -Al ₂ O ₃ /ZnEt ₂	402.6	12.0	3.44	98.1
4	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂ /SiO ₂	733.4	10.8	3.09	97.2
5	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂ / γ -Al ₂ O ₃	861.5	10.4	3.58	96.5
6	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂ / α -Al ₂ O ₃	625.6	10.2	3.89	97.0
7	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂ /MgO	682.1	14.3	3.28	99.0
8	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂ /TiO ₂	759.0	11.5	3.11	97.4
9	Y(CCl ₃ OO) ₃ -Glycerin-ZnEt ₂ /ZnO	717.9	11.5	3.01	96.7

a) 聚合条件: P_{CO_2} : 4 MPa; 反应时间: 10 h; PO: 200 mL. 温度: 70 °C. Zn/甘油/Y (摩尔比)=20:10:1; ZnEt₂: 2.0 mL; 溶剂: 40 mL 1,3-二氧五环; γ -Al₂O₃: 600 °C 条件下煅烧 10 h, 2.5 g. b) 由凝胶渗透色谱(GPC)测得. c) 由¹H-NMR测得

图 3 双环氧化合物单体的结构简式

Figure 3 Structure of different diepoxides.

图 4 双金属活性中心的形成及其与环氧化物的相互作用

Figure 4 The formation of bimetallic alkoxide active species and the interaction mode of active species with the epoxide.

中心, 然后CO₂和PO分别插入该活性中心, 实现“双增长”. 双环氧单体与ZnEt₂等摩尔比时, 反应体系中基本

上是“双增长”活性中心, 反应所得聚合物分子量超过 20万; 双环氧与ZnEt₂摩尔比小于1时, 反应体系中同时存在“双增长”和“单增长”活性中心, 导致聚合物分子量降低、分子量分布变宽; 双环氧与ZnEt₂摩尔比大于1时, 聚合物分子量降低, 可能是未与催化剂配位形成活性中心的双环氧具有链转移能力, 从而降低了聚合物的分子量^[20].

2.4 钴卟啉催化剂

在非均相二氧化碳共聚催化剂研究基础上, 相继出现了酚锌盐类、二亚胺锌和金属Salen等非均相催化体系^[21-25], 二氧化碳共聚反应的活性和选择性明显提高. 我们在进行非均相稀土三元催化剂研究的同时, 也发展了钴卟啉和铝卟啉等为代表的均相金属卟啉催化剂.

在2008年我们设计了如图5(a)所示的钴卟啉催化剂, 其中CAT1/PPNCl催化体系在25 °C下成功实现了CO₂与环氧丙烷的共聚^[26], 在2.0 MPa下反应5 h后转化率可达62.7% (TOF=188 h⁻¹), 生成数均分子量为48 kg/mol的交替共聚物, 而且有良好的聚合物选择性, 只有少量的环状产物生成(<1%), 所得聚合物的头尾结构高达92.8%. 我们研究了轴向配体对TPPCo^{III}X催化性能的影响, 发现具有弱离去能力的轴向配体的四苯基卟啉钴(TPPCo^{III}X)配合物能够有效抑制环状碳酸酯的生成, 同时提高催化活性. 离去能力弱的Cl⁻或Br⁻作为轴向配体时, 催化剂都能与PPNCl以很高的催化活性催化聚合反应, TOF分别为188和192 h⁻¹. 但当

图 5 钴卟啉配合物(a)和单组元双功能钴卟啉配合物(b)催化剂(网络版彩图)

Figure 5 Cobalt porphyrin (a) and bifunctional cobalt porphyrin complex (b) (color online).

以离去能力较强的 I^- 作为轴向配体时, 催化体系的活性急剧下降到 39 h^{-1} , 并且伴有大量环状碳酸酯的生成, 而且PPC选择性只有75%.

虽然卟啉钴催化剂表现出了较高的催化活性和选择性, 但是其高温下催化性能很差, 不仅会生成大量副产物PC, 而且难以制备高分子量PPC. 为了解决上述难题, 2012年我们将助催化剂连接到卟啉配体上, 合成出如图5(b)所示的双功能的卟啉钴催化剂^[27], 即同一个催化剂分子中同时含一个Lewis酸金属中心与Lewis碱中心. 该催化剂能在较高的温度(50°C)下高选择性地催化 CO_2/PO 共聚合, 与双组分的卟啉钴体系相比, 活性提高了近3倍(495 h^{-1} vs. 188 h^{-1}).

2.5 环境友好的铝卟啉催化剂

SalenCo和卟啉钴类均相催化剂虽然表现出极高的活性和选择性, 但是如何低成本、快速高效地将催化剂从PPC中分离出去依然十分困难. 由于PPC作为生物降解材料, 堆肥降解是其主要处理方式, 若PPC中包含有毒金属则能在土壤中不断积累, 进而影响土壤生态. 因此, 世界各国制定的生物降解高分子材料标准中严格限制了有毒金属的含量(ASTM6400、EN13432等), 其中金属钴、铬更是被明令禁止在生物降解塑料中使用. 由于未能发现有效方法去除钴残留, 高活性SalenCo(III)催化体系得到应用的可能性较小, 因此很有必要开发高效的无毒或低毒金属配合物催化剂.

在卟啉钴催化剂研究基础上, 我们以金属铝为中心金属, 合成了如图6所示的双功能卟啉铝配合物用于催化 CO_2/PO 共聚合反应^[28]. 70°C 下反应2 h, 催化剂CAT5a的TOF值为 422 h^{-1} , 聚合物选择性为82%, 碳酸

酯含量为99%, 数均分子量 M_n 为26 kg/mol. 当以硝酸根取代轴向氯离子后(CAT5b), 虽然活性仅为 306 h^{-1} , 但聚合物选择性明显高于催化剂CAT5a, 可达87%. 进一步研究发现, 双功能催化剂的特性在该催化剂上得到了良好的体现, 表现出极佳的高温稳定性和催化剂极低浓度下活性保持特性, 110°C 条件下, $C_{\text{PO}}/C_{\text{催化剂}}$ 为20000时反应2 h, CAT5b的TOF值可达 3407 h^{-1} .

中心金属Lewis酸性的大小可显著改变催化性能, 铝作为一种Lewis酸性较强的金属, 在催化 CO_2/PO 共聚时往往显示出极低的活性与选择性. 通过在配体上引入不同的取代基, 可以起到调节中心金属Lewis酸性的作用. 卟啉是一种有32个 π 电子的共轭体系配合物, 卟啉配体的这种富电子特性可能使它与金属铝配位后能增大金属铝的电子云密度, 减小其Lewis酸性, 这可能是目前为止只有卟啉配体与金属铝配位后能较好地催化该共聚反应发生的原因. 此外, 相对于其他配体, 卟啉配体还有一个优点, 就是在meso位置上引入取代基, 只会影响中心金属的电子环境, 而对位阻环境基本没有影响^[29]. 因此, 为了进一步对活性中心铝的Lewis酸性进行调节, 我们对卟啉配体结构进行了设计, 引入了多种吸电子/推电子基团(图6, 7), 希望通过金属活性中心周围电子环境的变化, 实现对其Lewis酸性的调制. 结果显示, 当在配体上引入吸电子基团时(图6), 能使催化剂活性得到提高, 而聚合物选择性则无变化; 引入甲氧基等推电子基团时(图7), 不仅能有效提高催化活性, 还能显著提高聚合物的选择性.

双功能金属卟啉催化剂由于将季铵盐键接到卟啉配体上, 使得增长链由于库仑力作用始终围绕在金属中心周围从而抑制环状碳酸酯的生成. 我们通过改变助催化剂与卟啉键接的烷基碳链的长度, 制备了如

图6 双功能卟啉铝催化剂的结构(网络版彩图)

Figure 6 Structures of bifunctional aluminum porphyrin catalysts (color online).

图7 不同甲氧基取代的铝卟啉的结构(网络版彩图)

Figure 7 Structures of bifunctional aluminum porphyrin complexes with methoxy substitutes (color online).

图8所示的系列双功能卟啉铝催化剂CAT11-CAT15, 试图通过改变增长链与催化剂之间的库仑力来改善催化剂的催化性能. 如表3所示, 当碳链长度 n 从2增加到6

后, 催化剂的催化活性由250提高到400 h⁻¹, PPC选择性从72%提高到83%, PPC中碳酸酯含量提高到98%, 分子量达到近5万(表3). 因此对双功能化催化剂而言,

表 3 链接碳链长度对催化性能的影响^{a)} [30]**Table 3** Effect of linked carbon chain length on the catalysts activity^{a)} [30]

Entry	催化剂	TOF (h ⁻¹) ^{b)}	选择性 (%PPC) ^{c)}	碳酸酯含量 (%) ^{d)}	M_n (kg mol ⁻¹) ^{e)}	PDI ^{e)}
1	CAT11	250	72	93	23.0	1.16
2	CAT12	330	75	97	43.0	1.13
3	CAT13	360	82	97	48.6	1.16
4	CAT14	380	82	98	49.1	1.16
5	CAT15	400	83	98	49.6	1.17

a) 反应条件: PO (5 mL), [PO]/[catalyst]=5000, 3 MPa CO₂压力, 70℃, 5 h. b) PO转化数. c) 聚合产物选择性. d) 由¹H NMR 测得. e) 由凝胶渗透色谱测得

图 8 助催化剂与卟啉链接的烷基碳链的长度变化(网络版彩图)**Figure 8** Bifunctional aluminum porphyrin complexes with different carbon chain linkage (color online).

在季铵盐与卟啉配体之间设计一个合适的间隔是改善催化性能的重要方法^[30].

2.6 PPC的性能调控和产业化示范

PPC作为脂肪族聚碳酸酯, 属于非晶材料, 其玻璃化温度较低(35℃左右), 且由于其主链由大量C—O—C结构组成的, 属于低极性聚合物, 其使用温度范围很窄(20~25℃), 存在低温(20℃以下)脆性大, 温度一旦高于30℃则强度迅速下降, 由此造成PPC的应用空间很小, 必须进行改性, 调控其耐温性能, 实现其高温增强和低温增韧, 才能实现其大规模的应用. 经过十余年的PPC性能调控研究, 我们形成了基于氢键相互作用的PPC的增韧和增强方法^[31~34], 改性后的PPC薄膜的力学性能达到高密度聚乙烯(HDPE)薄膜的水平, 并于2011年4月通过了美国生物分解塑料协会(BPI)认证, 2014年获得延续证书, 如图9所示. 这是世界上第一个通过BPI论证的PPC产品(PCO₂®), 为PPC的产业化提供了切实可行的系统技术.

我们经历了漫长的PPC工业化探索历程. 稀土三元催化剂下的PPC中试始于2001年, 并在2004年与蒙

图 9 PPC薄膜制品(PCO₂®)及BPI认证文件(网络版彩图)**Figure 9** PPC film product (PCO₂®) and certification document (color online).

西高新技术集团公司合作建成了世界上第一条具有完全自主知识产权的PPC吨级实验线, 实现了PPC产业化从无到有的突破. 此后10年内, 针对PPC工程化的瓶颈问题, 我们重点突破了制约PPC连续生产的稀土催化剂活性保持、连续共聚合、聚合物改性等关键技术, 形成了万吨级二氧化碳基塑料的生产技术, 2013年1月与浙江台州邦丰塑料有限公司合作建成了万吨级二氧化碳基塑料生产线(图10), 为在我国建立具有世界竞争力的PPC产业奠定了技术基础. 随着近年来市场对PPC制品需求的进一步增长, 香港博大东方集团于2017年4月开始投资建设5万吨/年的PPC生产线, 预期2018年10月建成.

3 二氧化碳基聚(碳酸酯-醚)多元醇

3.1 二氧化碳基多元醇的合成

二氧化碳基多元醇(CO₂-polyol)是由CO₂与环氧丙烷经调节共聚所制备, 这是一类主链同时含碳酸酯和醚单元的聚(碳酸酯-醚)多元醇, 以廉价的二氧化碳为

图 10 浙江台州邦丰塑料有限公司的万吨级PPC生产线(网络版彩图)

Figure 10 The product line of Bangfeng Plastics Co., Ltd. (Zhejiang, China) (color online).

主要原料, 能降低聚合物多元醇的生产成本10%~20%, 可实现二氧化碳的高附加值利用(产品价值增加10倍以上), 同时这种新结构多元醇突破了传统多元醇的主链结构限制, 由此形成的聚氨酯具有耐水解、耐氧化、耐高温湿热等一系列新性能, 有望推动其在高端市场的应用。

我们在2009年设计制备了稀土掺杂型双金属催化剂^[35], 用于二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应时其催化活性达到60 kg/g催化剂^[36]。随后我们利用聚丙二醇(PPG)多元醇为链转移剂, 合成了低分子量二氧化碳基多元醇(数均分子量为2000 g/mol), 二氧化碳含量为10 wt%~30 wt%, 多元醇选择性超过92%, 活性达到1.2 kg多元醇/g催化剂^[37,38]。但需要大幅度牺牲催化剂

活性或延长反应时间才能得到低分子量、高碳酸酯含量的二氧化碳基多元醇, 如在50℃、6.0 MPa下50 h才能合成碳酸酯单元含量为62.5%、分子量为3700 g/mol的二氧化碳基二元醇, 但催化活性只有0.4 kg/g催化剂。其原因在于PPG链转移剂中的-OH与环氧丙烷(PO)在金属活性中心上产生竞争配位, 从而抑制了PO的配位反应。考虑到有机羧酸中由于-OH与C=O之间的共轭作用使得羧基中的H更活泼, 并且羧基中所含的羟基上氧的配位能力比醇羟基弱, 因此我们采用癸二酸(SA)为链转移剂, 聚合反应诱导期仅有20 min, 远低于三聚丙二醇(TPG)体系的400 min^[39]。如图11所示, 50℃、4.0 MPa条件下在10 h内可制备碳酸酯单元含量为71.3%, 数均分子量为2000 g/mol的二氧化碳基二元醇, 且副产物PC的选择性仅为2.5 wt%。

我们还分别利用1,3,5-均苯三甲酸(TMA)和1,2,4,5-苯四甲酸(btcH₄)为链转移剂, 实现了图12所示的二氧化碳基三元醇、四元醇的制备^[40,41], 其中合成二氧化碳基三元醇的催化剂活性为0.3~1.0 kg聚合物/g催化剂, 三元醇分子量为1400~3800 g/mol, 且为窄分布(1.15~1.45), 其中碳酸酯单元含量在20%~54%, 副产物PC的含量可以控制在10 wt%以下。该研究还发现了TMA的链引发-转移作用, 即TMA首先引发PO均聚为聚醚三元醇, 然后该原位产生的聚醚三元醇再作为新的链转移剂参与CO₂/PO共聚形成二氧化碳基三元醇。

由于羧酸起始剂是合成二氧化碳基多元醇的重要原料, 占10%左右, 尤其对分子量小于2000 g/mol的二氧化碳基多元醇, 羧酸起始剂的需求量更大, 因此必须考虑其成本。草酸是最便宜的二元酸, 但当以其为起始

图 11 三聚丙二醇(a)和癸二酸(b)为链转移剂时PO转化率随时间变化曲线(网络版彩图)

Figure 11 Conversion of PO versus reaction time with sebacic acid (SA) (a) and tripropylene glycol (TPG) (b) as chain transfer agent at the same condition (80 °C, 4.0 MPa, 45.0 mg Zn-Co-DMCC and 1.43 mol PO, PO/PPG (molar ratio)=26) (color online).

图 12 二氧化碳基三元醇与四元醇的结构(网络版彩图)

Figure 12 Structures of CO₂-triols and tetraols (color online)

剂制备二氧化碳基二元醇时, 反应时间长达255 min, 而癸二酸仅为40 min. 究其原因是因为草酸酸性过强 ($pK_{a1}=1.25$), 在反应初期先催化环氧丙烷的均聚, 几乎没有二氧化碳参与共聚反应. 为此我们采用预反应策略, 即先消耗草酸, 使其引发环氧丙烷均聚转化为聚醚二元醇, 然后再作为链转移剂引发共聚得到二氧化碳基多元醇, 可将聚合反应时间降低至165 min^[42]. 采用类似的预反应策略, 我们也来自可再生资源、酸性较强的丙二酸作为链转移剂, 高活性制备出二氧化碳基多元醇^[43].

3.2 二氧化碳基聚氨酯

随着人们对环境问题的日益关注, 聚氨酯制品的制造和使用过程中的环保问题成为聚氨酯行业必须解决的共性瓶颈问题. 为解决制造过程中的环保问题, 首先是避免使用有机溶剂, 因而发展水性聚氨酯(WPU)已经成为一种必然趋势. 我们以二氧化碳基多元醇为软段, 合成了一系列水性聚氨酯(CO₂-WPU)^[44-46]. 二氧化碳基多元醇中的碳酸酯单元有助于提高聚氨酯的机械性能和耐氧化性能, 而醚段则有助于提高材料的耐水解性能. 将该聚氨酯材料浸泡于0.25%的NaOH溶液中300 min后, 其机械性能并无明显变化, 而同样条件下, 以聚己二酸丁二醇酯(PBA)作为软段的聚氨酯材料的拉伸强度下降达50%. 另一方面, 在6 wt%的H₂O₂溶液中浸泡46 h后, 二氧化碳基聚氨酯的拉伸强度保

持率可达72%, 而PBA型聚氨酯的保持率仅为32%. 因此二氧化碳基多元醇有望替代传统的PPG和PBA等聚醚和聚酯型多元醇, 并且在耐水解、耐氧化等性能方面有其独特的优势, 事实上目前我们所合成的高温湿热的水性聚氨酯胶黏剂已经吨级应用高端汽车内饰件的环保黏接.

4 结论与展望

二氧化碳的化学转化和利用越来越受到关注, 其中以二氧化碳为原料合成高分子材料更是二氧化碳高附加值化学利用的重要方向. 该技术的发展和突破不仅可以实现二氧化碳的循环利用, 而且可以实现高附加值新材料的低成本合成, 同时具有环境和经济的双重价值. 高活性、高选择性的催化剂技术作为二氧化碳合成高分子材料的关键, 已经取得了诸多突破性的进展. 在产业化方面, 中国科学院长春应用化学研究所技术在万吨级PPC生产线上的成功实施, 标志着我国在该领域的领先地位. 另一方面, 近年来随着二氧化碳基多元醇技术的不断进步, 为二氧化碳合成高分子材料提供了新的方向, 有望推动聚氨酯行业的原料变革, 推进聚氨酯行业的发展. 但是, 与聚烯烃产业动辄百万吨级相比, 该产业仍然处于万吨级阶段, 亟需不断开发新型的高活性、高选择性催化体系, 从科研、生产和市场多个方面共同推动, 形成催化剂-聚合技术-材料应用技术的良性循环.

参考文献

- 1 Aresta M, Dibenedetto A. *Dalton Trans*, 2007, 17: 2975–2992
- 2 Lu XB, Ren WM, Wu GP. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1721–1735

- 3 Li Y, Zhang YY, Liu B, Zhang XH. *Chin J Polym Sci*, 2018, 36: 139–148
- 4 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci B*, 1969, 7: 287–292
- 5 Chen X, Shen Z, Zhang Y. *Macromolecules*, 1991, 24: 5305–5308
- 6 Tan CS, Hsu TJ. *Macromolecules*, 1997, 30: 3147–3150
- 7 Rokicki A, Kuran W. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem*, 1981, C21: 135–186
- 8 Góarecki P, Kuran W. *J Polym Sci B*, 1985, 23: 299–304
- 9 Gorecki P, Kuran W. *J Organomet Chem*, 1986, 312: 1–11
- 10 Liu B, Zhao X, Wang X, Wang F. *J Polym Sci A*, 2001, 39: 2751–2754
- 11 Liu B, Zhao X, Wang X, Wang F. *Polymer*, 2003, 44: 1803–1808
- 12 Quan Z, Wang X, Zhao X, Wang F. *Polymer*, 2003, 44: 5605–5610
- 13 Quan Z, Min J, Zhou Q, Xie D, Liu J, Wang X, Zhao X, Wang F. *Macromol Symp*, 2003, 195: 281–286
- 14 Xie D, Wang XH, Zhao XJ, Wang FS. *Chin J Polym Sci*, 2005, 23: 671–674
- 15 Lu H, Qin Y, Wang X, Yang X, Zhang S, Wang F. *J Polym Sci A*, 2011, 49: 3797–3804
- 16 Lu H, Qin Y, Wang X, Zhao X, Wang F. *Acta Polymerica Sin*, 2012, 012: 446–452
- 17 Tao Y, Wang X, Zhao X, Li J, Wang F. *Polymer*, 2006, 47: 7368–7373
- 18 Shen Z, Chen X, Zhang Y. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 2003–2011
- 19 Hsu TJ, Tan CS. *Polymer*, 2001, 42: 5143–5150
- 20 Eberhardt R, Allmendinger M, Rieger B. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24: 194–196
- 21 Darensbourg DJ, Holtcamp MW, Struck GE, Zimmer MS, Niezgoda SA, Rainey P, Robertson JB, Draper JD, Reibenspies JH. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 107–116
- 22 Cheng M, Moore DR, Reczek JJ, Chamberlain BM, Lobkovsky EB, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 8738–8749
- 23 Qin Z, Thomas CM, Lee S, Coates GW. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 5484–5487
- 24 Lu XB, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3574–3577
- 25 Lu XB, Shi L, Wang YM, Zhang R, Zhang YJ, Peng XJ, Zhang ZC, Li B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1664–1674
- 26 Qin Y, Wang X, Zhang S, Zhao X, Wang F. *J Polym Sci A*, 2008, 46: 5959–5967
- 27 Wu W, Qin Y, Wang X, Wang F. *J Polym Sci A*, 2013, 51: 493–498
- 28 Wu W, Sheng X, Qin Y, Qiao L, Miao Y, Wang X, Wang F. *J Polym Sci Part A*, 2014, 52: 2346–2355
- 29 Chatterjee C, Chisholm MH, El-Khaldy A, McIntosh RD, Miller JT, Wu T. *Inorg Chem*, 2013, 52: 4547–4553
- 30 Sheng X, Wang Y, Qin Y, Wang X, Wang F. *RSC Adv*, 2014, 4: 54043–54050
- 31 Chen L, Qin Y, Wang X, Li Y, Zhao X, Wang F. *Polym Int*, 2011, 60: 1697–1704
- 32 Chen L, Qin Y, Wang X, Zhao X, Wang F. *Polymer*, 2011, 52: 4873–4880
- 33 Ren G, Sheng X, Qin Y, Chen X, Wang X, Wang F. *Polymer*, 2014, 55: 5460–5468
- 34 Ren G, Miao Y, Qiao L, Qin Y, Wang X, Wang F. *RSC Adv*, 2015, 5: 49979–49986
- 35 Wang X, Li Z, Zhao X, Min J, Zhou Q. Double metal cyanide-rare earth compound composite catalyst for CO₂-epoxypropane copolymerization. China Patent, CN200910218136.9, 2009-12-29 (in Chinese) [王献红, 李志峰, 赵晓江, 闵加栋, 周庆海. 用于CO₂-环氧丙烷共聚的双金属氰化物-稀土配合物复合催化剂. 中国专利, CN200910218136.9, 2009-12-29]
- 36 Li Z, Qin Y, Zhao X, Wang F, Zhang S, Wang X. *Eur Polym J*, 2011, 47: 2152–2157
- 37 Gao F, Zhou Q, Dong Y, Qin Y, Wang X, Xiaojian Z, Fosong W. *J Polym Res*, 2012, 19: 9877
- 38 Gao Y, Wang X, Zhao X, Wang F. Preparation method of poly(carbonate-ether) glycol and preparation method of catalyst thereof. China Patent, CN201110231493.6, 2011-08-12 (in Chinese) [高永刚, 王献红, 赵晓江, 王佛松. 聚(碳酸酯-醚)二元醇的制备方法及其催化剂的制备方法. 中国专利, CN201110231493.6, 2011-08-12]
- 39 Gao Y, Gu L, Qin Y, Wang X, Wang F. *J Polym Sci A*, 2012, 50: 5177–5184
- 40 Liu S, Miao Y, Qiao L, Qin Y, Wang X, Chen X, Wang F. *Polym Chem*, 2015, 6: 7580–7585
- 41 Liu S, Qin Y, Chen X, Wang X, Wang F. *Polym Chem*, 2014, 5: 6171–6179
- 42 Liu S, Qin Y, Qiao L, Miao Y, Wang X, Wang F. *Polym Chem*, 2016, 7: 146–152
- 43 Liu S, Qin Y, Guo H, Wang X, Wang F. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1369–1375

- 44 Wang J, Zhang H, Miao Y, Qiao L, Wang X. *Green Chem*, 2017, 19: 2194–2200
- 45 Wang J, Zhang H, Miao Y, Qiao L, Wang X, Wang F. *Polymer*, 2016, 100: 219–226
- 46 Wang J, Zhang H, Miao Y, Qiao L, Wang X, Wang F. *Green Chem*, 2016, 18: 524–530

Synthesis and properties of carbon dioxide based copolymers

Yusheng Qin, Xianhong Wang^{*}, Fosong Wang

Key Laboratory of Polymer Ecomaterial, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022, China

^{*}Corresponding author (email: xhwang@ciac.ac.cn)

Abstract: The utilization of CO₂ as a raw material to prepare high value-added chemicals has attracted extensive attention because it is an abundant, cheap and renewable C1 source. Currently, two CO₂ copolymers have been proved of industry value. One is CO₂ based plastics (PPC), and the other is CO₂ based polyurethane (CO₂-PU), which are synthesized from copolymerization or telomerization of CO₂ and propylene oxide, respectively. The 20 years' research in Changchun Institute of Applied Chemistry witnessed the great progress in synthesis and performance improvement of CO₂ based copolymers. Though challenges still exist, their bright future is predictable.

Keywords: carbon dioxide, CO₂ based plastics, CO₂ based polyurethane

doi: [10.1360/N032018-00074](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00074)