

# $\omega,\omega'$ -端羟基脂肪族聚碳酸酯的合成、性质和应用

刘保华<sup>1,2</sup> 陈立班<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院化学研究所 北京 100080 <sup>2</sup>中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

**摘 要**  $\omega,\omega'$ -端羟基脂肪族聚碳酸酯是最近 30 年发展起来的一种新型高分子材料, 它可以通过光气法、酯交换法、开环聚合法和调节聚合法合成。这类树脂具有一些独特性能, 如较低的分解温度、较好的生物相容性和生物降解性。它可以广泛应用于聚氨酯、粘合剂、表面活性剂等领域。

**关键词**  $\omega,\omega'$ -端羟基脂肪族聚碳酸酯 环氧化物 二氧化碳

## Synthesis Property and Application of $\omega,\omega'$ -Hydroxyl-Ended Aliphatic Polycarbonate Polyols

Liu Baohua<sup>1,2</sup>, Chen Liban<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

<sup>2</sup>Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

**Abstract**  $\omega,\omega'$ -Hydroxyl-ended aliphatic polycarbonate polyols (APC-Polyols) are resin materials developed in the recent three decades. They can be obtained by phosgene reaction, ester exchange reaction, and ring-opening polymerization of cyclocarbonates, and can also be prepared by regulated copolymerization of  $\text{CO}_2$  and epoxides, which is a process significant for effective utilization of  $\text{CO}_2$ . Some of these resins exhibit special properties such as low decomposition temperature, good biocompatibility, or obvious biodegradability. They have being found wide applications in the areas of polyurethane, adhesives, surfactants and so on. The topic is reviewed with 31 references.

**Key words**  $\omega,\omega'$ -Hydroxyl-ended aliphatic polycarbonate polyols, Epoxide,  $\text{CO}_2$

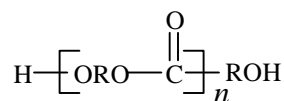
$\omega,\omega'$ -端羟基脂肪族聚碳酸酯 ( $\omega,\omega'$ -Hydroxyl-Ended Aliphatic Polycarbonate polyols 简称为 APC-Polyols) 是指分子量在 1 万以下, 端基是两个或多个羟基的脂肪族聚碳酸酯树脂。其分子主链含有脂肪族亚烷基和碳酸酯基重复单元, 与传统聚碳酸酯材料相差较大, 而与脂肪族聚酯多醇和聚醚多醇相近。它们的性质介于脂肪族聚酯和聚醚之间, 具有较低的  $T_g$ , 较好的室温柔顺性<sup>[1]</sup>; 某些还具有有一些独特的性质<sup>[2]</sup>, 如良好的阻氧性、较低的分解温度且分解后不会有残留物存在、某些品种还具有良好的生物降解性等。APC-Polyols 用途非常广泛, 可以用于制备各种类型的聚氨酯材料<sup>[3]</sup>, 制备具有生物降解性能的表面活性剂<sup>[4]</sup>, 制备具有特殊结构和用途的陶瓷、金属材料<sup>[5]</sup>。另外, APC-Polyols 还可以用于生物医学领域<sup>[6]</sup>, 油气开采领域等<sup>[2]</sup>。因此有关

刘保华 男, 27 岁, 博士生, 从事高分子化学与物理的研究。 \*联系人 E-mail: lbchen@mail.gic.ac.cn

国家重点基金资助项目(29734120)

2001-11-12 收稿, 2002-03-12 修回

APC-Polyols 的合成、性质和应用方面的研究得到越来越多的关注。



APC-Polyols

其中 R 为脂肪族亚烷基,  $n$  为正整数

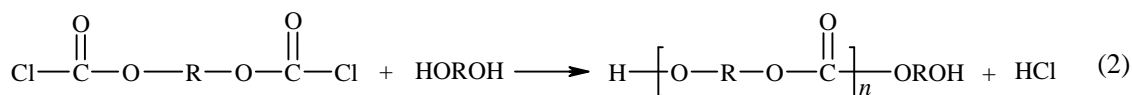
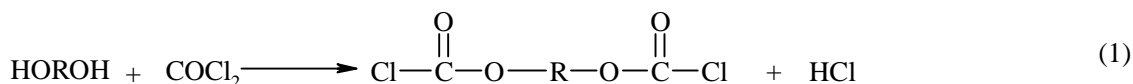
本文结合本课题组的具体工作, 对国内外有关 APC-Polyols 合成方面的最新研究进展加以详述, 同时对 APC-Polyols 性能和应用方面的研究加以简介, 并指出可能的发展方向。

## 1 APC-Polyols 的合成

APC-Polyols 的主要合成方法包括光气法、酯交换法、环状碳酸酯开环聚合法、二氧化碳和环氧化物的调节聚合法。其中酯交换法目前应用较广, 而调节聚合法有更广阔的发展前景。

### 1.1 光气法

光气法合成 APC-Polyols 是用光气和脂肪族多元醇反应, 生成的二氯化甲酸酯再和二元醇反应进行扩链, 最后生成高分子二元醇。反应属于缩合聚合, 历程如下:

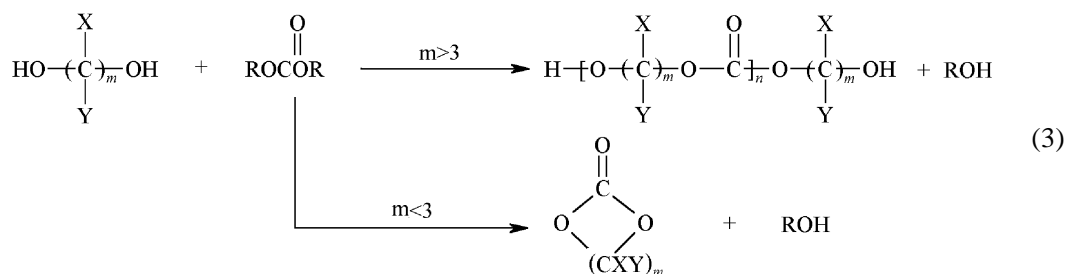


式中 R 为脂肪族亚烷基;  $n$  为正整数。

光气剧毒, 反应过程中产生大量的氯化氢。光气与氯化氢对设备造成严重腐蚀, 中和处理时又产生大量的废水, 生产条件恶劣, 故该方法已基本淘汰。

### 1.2 酯交换法合成 APC-Polyols

酯交换法合成 APC-Polyols 是采用小分子多醇和脂肪族碳酸酯、芳香族碳酸酯等经过酯交换反应得到:



中 X, Y 为 H, 烷基, 芳基, 卤素等;  $m, n$  为正整数; R 为烷基或芳基。

由于乙二醇和 1,3-丙二醇在上述条件下易生成环状碳酸酯, 因此酯交换法合成 APC-Polyols 所用的小分子多醇主要是羟基间碳原子数大于 3 的多醇, 如 1,6-己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-丁二醇等。该反应所用的催化剂主要为<sup>[8]</sup>: 第一或第二周期金属的氧化物、碳酸盐或乙酸盐, 第三、第四周期金属盐或金属有机化合物, 叔胺, 季铵盐, 吡啶盐, 含有叔胺或季铵的离子交换树脂。

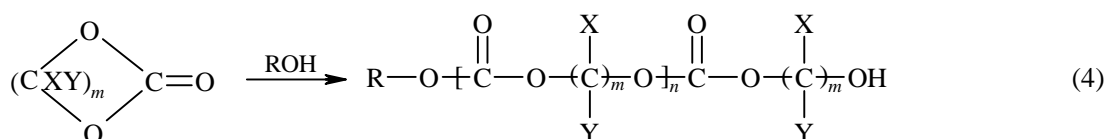
用酯交换法可以得到不同结构和性质的 APC-Polyols 多醇。Gunatillake 等<sup>[1]</sup>合成出聚碳酸亚己酯多醇、聚碳酸亚癸酯多醇、聚碳酸 1,3-二(4-羟丁基)-1,1,3,3-四甲基二硅烷酯多醇、聚碳酸 2,2-二乙基-1,3-丙二醇酯多醇、聚碳酸 1,4-二羟甲基环己烷酯多醇。酯交换也可以在高分子多醇和聚碳酸酯之间进行: Harris<sup>[14]</sup>利用聚碳酸亚乙酯多醇和聚醚多醇或者聚酯多醇在高温 (>180°C)、催化剂存在下进行酯交换反应, 得到具有嵌断结构的 APC-Polyols。

目前, 市场出售的 APC-Polyols 主要是聚碳酸亚己酯多醇, 该多醇容易结晶, 用于制备聚氨酯时, 所得到的产物韧性和弹性较差, 因此对其改性工作得到较多的关注。Kazunori 等<sup>[15]</sup>在合成该类多醇时加入一定量的 1,5-戊二醇, 明显地提高了最终弹性体的柔韧性、回弹性和纺丝性。Yokota 等<sup>[16]</sup>采用 1,5-戊二醇, 3-甲基-1,5-戊二醇, 1,4-二羟甲基环己烷等对该类多醇进行改性, 取得了类似的效果。另外, Takeshi 等<sup>[17]</sup>采用癸二酸丁二醇酯对同样容易结晶的聚碳酸亚丁酯多醇进行改性, 也取得了类似的效果。

酯交换法是目前最成熟的 APC-Polyols 制备法, 已有工业产品出售, 如日本 Nippon 聚氨酯有限公司的 Nippon 系列 APC-Polyols。该方法采用的脂肪族或芳香族碳酸酯作为原料过去由光气法生产, 因此也存在光气法遇到的环保和腐蚀问题, 目前从  $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{甲醇}$  或从  $\text{CO}_2 + \text{甲醇}$  制备碳酸二甲酯的工艺正在发展, 可能对酯交换法制备 APC-Polyols 起很大的推动作用。

### 1.3 环状碳酸酯开环聚合

环状碳酸酯可以通过开环聚合合成 APC-Polyols, 在开环聚合过程中, 六元环及大于六元环的环状碳酸酯经开环聚合可以形成高分子 APC-Polyols; 五元环的环状碳酸酯在开环聚合时, 生成分子量很低的 APC-Polyols。



式中 X, Y 可分别为 H、烷基、芳基、卤素等;  $m$ 、 $n$  为正整数; R 为小分子亚烷基或低分子聚醚链段。

Harris<sup>[18,19]</sup>用乙二醇和一缩乙二醇作为引发剂, 三水合锡酸钠、碳酸钾、偏硼酸钠等为催化剂, 在 175°C 左右引发碳酸亚乙酯开环聚合, 得到分子量为 300~1000 左右的聚碳酸亚乙酯多醇, 然后在高温 (180~250°C)、减压条件下对聚合物进行处理, 使聚合物的分子量提升, 得到分子量在 300~3000 范围的 APC-Polyols。

Harris 采用甲醇-氢氧化钾溶液对所得到的 APC-Polyols 进行降解<sup>[13]</sup>, 汽相色谱分析降解产物的组成, 结合聚合过程中产物  $^{13}\text{C}$  NMR 的变化, 确定利用开环聚合及分子量提升的方法得到的树脂结构可用通式  $\text{HO}-((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{COO})_n-\text{H}$  表示, 其中  $m$ 、 $n$  为正整数, 并且树脂主要为  $m$  为 2 的结构, 另外含有少量  $m$  值为 1、3 和 4 的结构。

环状碳酸酯的制备方法有三种: 脂肪族二醇的光气化、脂肪族二醇和碳酸酯反应制备和脂肪族聚碳酸酯降解制备。由于以上三种制备方法工业成本都较高, 因此开环聚合法没有大的工业应用价值。

## 1.4 调节聚合法

在金属醋酸盐催化二氧化碳和环氧化物的共聚时<sup>[14]</sup>, 加入不同量的醋酸可得到分子量较小的单官能度聚合物。锡酸钠或小分子双金属氰络合物<sup>[15]</sup>作为催化剂, 通过加入某些物质可以对产物分子量进行控制, 但产物中碳酸酯基团的含量在 15% 以下, 接近聚醚而非聚碳酸酯。

作者所在研究组<sup>[7]</sup>提出了二氧化碳和环氧化物在催化剂作用下, 利用调节聚合的方法合成低分子 APC-Polyols 的方法。根据实验, 笔者认为二氧化碳和环氧化物的共聚反应和其它单体的共聚反应一样, 在聚合过程中通过加入具有活泼氢的物质可以使反应特性得到控制, 生成具有规定分子量和端基官能度的 APC-Polyols。所不同的是: 在 PBM 催化剂作用下二氧化碳和环氧丙烷的调节聚合反应中, 链引发的关键步骤是催化剂与环氧单体的反应; 链增长中不允许多个二氧化碳连续插入活性中心, 否则引起活性中心的封闭; 提高二氧化碳或转移剂的浓度有降低聚合速率的作用(式 5)。

$$R_p = k_p M_2^2 C / (M_1 + K_r T_r) \quad (5)$$

式 5:  $C$  为催化剂浓度( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $M_2$  为 PO( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $M_1$  为二氧化碳( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $T_r$  为分子量调节剂,  $R_p$  反应速率( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $K_p$  聚合反应速率常数,  $K_r$  调节速率常数。

利用调节聚合的方法可以方便地合成出所需分子量和端基官能度的 APC-Polyols, 在反应过程中碳的价态没有发生变化, 能耗相对较低; 另外, 该反应二氧化碳的转化率比较高, 是综合利用二氧化碳的最直接和最有效的途径; 由于二氧化碳廉价易得, 该工艺有可能大幅度的降低 APC-Polyols 的生产成本, 是目前最有工业应用前景的 APC-Polyols 的合成方法。

该方法目前也存在一定的不足, 由式(5)可以看出, 调节剂的加入会大大降低聚合反应速率。同时, 实验中还发现, 延长反应时间则会使副产物增加。但是所有这些不足, 可以通过对聚合条件及催化剂的进一步研究得到解决。

## 2 APC-Polyols 的结构与性质

APC-Polyols 与通用聚酯多醇结构上有一定差异, 性质也有一些不同。它不仅具有一般聚酯多醇的一些通用性质, 还具有一些独特的性能, 如良好的低温柔顺性、较低的热分解温度、某些还具有较好的生物相容性和生物降解性等。

### 2.1 APC-Polyols 结构与物性

APC-Polyols 分子中含有亚烷基、醚键和碳酸酯键, 末端为羟基。醚键的存在使链段容易绕其发生内旋转, 使聚合物具有良好的低温柔顺性。碳酸酯基和羟基的存在增加了分子极性以及聚合物中的氢键含量, 使聚合物具有良好的粘附性。同时这些基团的存在使得聚合物具有较好的溶解性, 易溶解于许多有机溶剂。

Gunatillake 等<sup>[1]</sup>用 DSC 对不同结构分子量在 1000 左右的聚碳酸亚癸酯、聚碳酸亚己酯、聚碳酸 1, 4-二羟甲基环己烷酯等多醇进行测定, 发现它们的  $T_g$  在  $-2 \sim -75^\circ\text{C}$  之间。当亚烷基为偶数碳直链基时, 由于结构较为对称, 聚合物较易结晶, 低温柔顺性不太好。如果在聚合物分子链中引入少量奇数碳的或含支链的亚烷基, 可显著降低结晶性, 改善其低温柔顺性。

笔者所在研究组<sup>[25]</sup>采用凝胶透色谱基于普适校正原理, 给出了聚碳酸亚丙酯(式 6)、聚碳酸亚乙酯(式 7)的粘均相对分子量与特性粘数的关系。

$$\ln[\eta] = -6.671 + 0.328 \ln M_v + 0.0186 (\ln M_v)^2 \quad (25^\circ\text{C THF 中}) \quad (6)$$

$$[\eta] = 6.64 \times 10^{-5} M_v^{0.76} \quad (25^\circ\text{C CHCl}_3 \text{ 中}) \quad (7)$$

王胜杰等<sup>[17]</sup>通过熔融流变分析表明聚碳酸亚丙酯为假塑性流体, 其粘均分子量与表观粘度的关系如下:

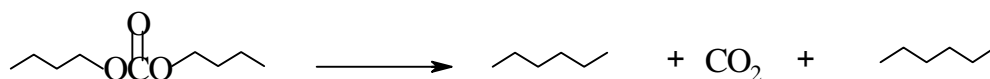
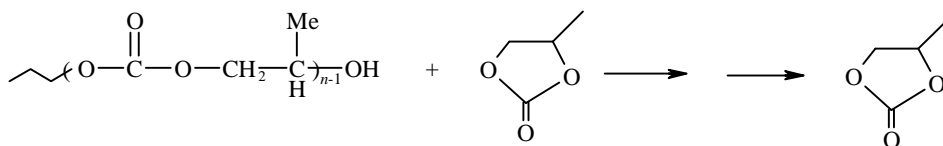
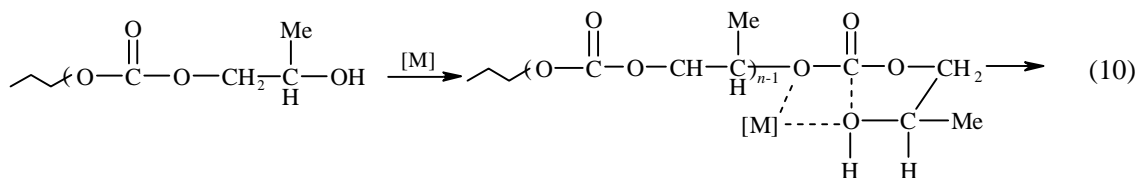
$$h_a = 0.42 M_v^{0.2} \quad (M_v < M_c) \quad (8)$$

$$h_a = 1.4 \times 10^{-6} M_v^{4.36} \quad (M_v > M_c) \quad (9)$$

$M_c$  为分子量发生缠结时的临界分子量, 约为 5000。

## 2.2 热降解性

APC-Polyols 链段中含有较多的碳酸酯键, 链端含有较多的端羟基, 这些基团的存在使 APC-Polyols 受热时容易降解, 使其分解温度较低。如聚碳酸亚丙酯多醇的 5% 分解温度在 140 °C 左右<sup>[27]</sup>。井上祥平、Dixon、作者所在研究组<sup>[27-29]</sup>对于主链具有  $-\text{CH}_2\text{CHROCOO}-$  (R 为 H, Me) 结构的 APC-Polyols 的热降解进行研究, 提出该种树脂的热降解是按解拉练 (式 10) 或无规断链 (式 11) 的方式进行。Kuran 等<sup>[30]</sup>发现, 催化剂量对降解方式影响较大, 催化剂过少发生解拉链降解, 过多发生无规断链。



式中 M 为催化剂分子;  $n$  为大于 1 的正整数。

Harris 等<sup>[18,19]</sup>采用分子量在 300-1000 的 APC-Polyols 通过分子量提升的方法合成分子量在 2000 左右, 主链具有  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOO}-$  结构的 APC-Polyols 时发现, 在<sup>(11)</sup>温度下当催化剂用量过高时, 不仅无法得到目的产物, 而且聚合物发生降解, 生成大量的降解产物 2, 5-二甲基二氧六环。

## 2.3 生物性能

APC-Polyols 具有良好的生物降解性。Nishida 等<sup>[31]</sup>采用清除区法测定不同环境下聚碳酸酯的降解能力, 发现在特定环境下微生物可以使聚碳酸酯发生降解。方兴高等<sup>[3]</sup>采用土埋法测定脂肪族聚碳酸酯的生物降解性能, 结果表明, 聚碳酸亚乙酯无论分子量高低, 均有良好的生物降解性, 而聚碳酸亚丙酯只有分子量低至 5000 以下, 才显示一定的生物降解性能。

### 3 APC-Polyols 的应用

#### 3.1 合成聚氨酯

APC-Polyols 可以用于合成聚氨酯材料<sup>[4]</sup>。Harris<sup>[5]</sup>采用碳酸亚丙酯开环聚合得到的 APC-Polyols 合成出具有优良耐溶剂性,耐水解性的聚氨酯弹性体。彭汉等<sup>[4]</sup>采用调节聚合的方法得到 APC-Polyols,然后合成出性能优良的聚氨酯弹性体。此外,由 APC-Polyols 合成的聚氨酯涂料,具有良好的耐溶剂性、耐热褪色性、耐刮擦性、耐候性,可广泛用于家俱、建筑、装饰行业。聚碳酸酯聚氨酯还可作为信息记录材料保护层,此类涂层具有良好的耐水性,可延长信息材料的保存期。

#### 3.2 作为粘合剂使用

APC-Polyols 在不太高的温度下可完全燃烧,不留炭黑之类的残余物。作为粘结剂制备特种陶瓷,适用于对绝缘性和介电性要求很高的电子工业产品<sup>[2]</sup>。APC-Polyols 可以用于将金属粉末与某些基材粘合,然后不太高的温度下焙烧得到具有花纹或特殊结构的金属材料<sup>[8,9]</sup>。另外,APC-Polyols 还可用于制备低温可焊接无火花焊药复合物<sup>[2]</sup>。

#### 3.3 作为表面活性剂及其它方面应用

APC-Polyols 具有一定的表面活性,经过改性后可作为表面活性剂使用<sup>[3]</sup>。由于该表面活性剂具有良好的生物降解性能,使用时可以明显降低对环境的污染。在二氧化碳和环氧乙烷共聚时如用锡酸钾作为催化剂,并加入长链烷基酚作为起始剂,得到的产物是一种非离子表面活性剂<sup>[7]</sup>。Harris<sup>[6]</sup>等通过在 APC-Polyols 分子中引入酸或其盐端基,得到性能优良的离子型表面活性剂。

另外,APC-Polyols 还可以用于生物医学领域<sup>[10,11]</sup>,如体内移植材料的涂层的制备(可以降低人体对移植材料的排斥)、人工器官如血管、心脏瓣膜的制备、药物缓释体系载体的制备;它还可以作为液态二氧化碳增稠剂,用于油气田开采领域等<sup>[2]</sup>。

### 4 展望

有关 APC-Polyols 的研究取得了很大的成就,但仍存在不少问题,主要集中在树脂的合成方面。由于目前的合成方法均存在缺点,APC-Polyols 市场价格相对偏高,限制了其实际应用。如果 APC-Polyols 能以比较低的成本得到,将会极大地改变目前的局面。调节聚合法由于采用温室气体二氧化碳作为原材料,有一定的环保意义,且在生产成本等方面有优势,是很有前景的合成方法。如果能够将具有生物降解性的 APC-Polyols 做成通用塑料,将会世界各国解决白色污染问题起很大的作用。如果普遍使用由 APC-Polyols 制备的具有生物降解性的表面活性剂,则可以减轻洗涤用品对河流水质污染的问题。因此 $\omega,\omega'$ -端羟基脂肪族聚碳酸酯的研究应该大力加强。

#### 参考文献

- [1] Gunatillake P A, Meijs G F, McCarthy S J et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 8:1621~1633.
- [2] 何天白, 胡汉杰 主编. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社 2001:158~177.
- [3] 方兴高, 杨淑英, 陈立班. 功能高分子学报, 1994, 2:143~147.
- [4] 彭 汉, 林欣欣, 黄 斌, 等. 化学世界, 1995, 8:426~428.
- [5] Harris R F, Joseph M D, Davidson C, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 41:487~507.

- [6] Harris R F. US:4895970, 1990.
- [7] Ovalles C, Marquez R L, Curci R et al. J. Dispersion Sci. Technol., 1997, 1:1~9.
- [8] Nobuki H, Seiji T. EP:336733, 1989.
- [9] Tadashi A, Kaoru K. US: 5376406, 1994.
- [10] Szycher M, Dempsey D, Edwards A. US: 5863627,1999.
- [11] Zhong S P. WO: 9857671,1998.
- [12] Alberto G. EP: 798328, 1997.
- [13] Grey R A. US: 5171830, 1992.
- [14] Harris R F. J. Appl. Polym. Sci., 1992, 44:605~617.
- [15] Kazunori Y, Kyosuke O, Tadanori N et al. EP: 302712, 1989.
- [16] Yukio O, Yoshiaki M, Masahiro K et al. EP: 311278, 1989.
- [17] Takeshi M, Junichi Y, Shunsuke M et al. JP:11228655,1999.
- [18] Harris R F, Lopez K M. J. Appl. Polym. Sci., 1992, 44:1663~1676.
- [19] Harris R F. J. Appl. Polym. Sci.,1990, 40:1265~1279.
- [20] Soga K, Kyoko H, Sakuji I. Macromol. Chem., 1978, 179:2837~2843.
- [21] Cuscurida M, Gipson R M. US: 4488982, 1984.
- [22] Kuyper J, Lednor P W, Pogany G A. EP: 222453, 1987.
- [23] Yang S Y, Chen L B, Yu A F et al. J. of Natural Gas Chem., 1998,7(2):149~156.
- [24] 杨淑英, 陈立班, 余爱芳 等. 高分子学报, 1998, 3:338~343.
- [25] 陈立班, 倪儿瑕, 杨淑英 等. 分析测试学报, 1995, 3:24~28.
- [26] 王胜杰, 黄玉惠, 丛广民. 应用化学, 1995, 6:86~88.
- [27] 杨淑英, 彭 汉, 黄 斌 等. 石油化工, 1993, 11:730~734.
- [28] Inove S, Konuma H, Tsuruta T. J. Polym. Sci., Part(B), Polym. Lett.,1969, 7(4):287~292.
- [29] Dixon D, Ford M E, Mantell G J et al. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1980, 18:131~134.
- [30] Kuran W, Gorecki P. Makromol. Chem., 1983, 18(4):907~912.
- [31] Nishida H, Tokiwa Y. Chem. Lett., 1994, 3:421~422.