

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 64/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136189.9

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306021A

[22] 申请日 2000.12.27 [21] 申请号 00136189.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 赵晓江 王献红 王佛松

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法

[57] 摘要

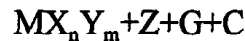
本发明属于高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法。用稀土配合物、烷基金属化合物和有机化合物组成的组合催化剂在中等压力下使环氧化合物与二氧化碳在无溶剂或低溶剂含量下进行共聚合, 催化剂的催化效率超过 8×10^4 g 聚合物/mol 催化剂, 聚合物的数均分子量超过 30,000, 聚合物中二氧化碳单元的含量超过 40wt%, 交替结构大于 95%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法, 其特征在于
其稀土配合物组合催化剂组成如下:



其中 MX_nY_m 是稀土配合物; M 为 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu 的一种或两种以上的混合物;
X 为 K_a 值在 10^{-3} 以上的羧酸基或磺酸基, 即三氟乙酸基, 三氯乙酸基, 二氯乙酸基, 氯乙酸基, 邻氯苯甲酸基, α -酒石酸基, 苯磺酸基, 萘磺酸基的一种或两种以上的混合基; Y 为 -Cl, -NO₂, =O, -OH,
n, m 为 0—3 的正整数;

Z 是烷基金属化合物, 金属为锌、镁、铝, 烷基 R 为 CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂-, (CH₂)₂CH-, CH₃CH₂CH₂CH₂-, (CH₂)₂CHCH₂-, CH₃CH(CH₃)CH₂-

G 是乙二醇, 二缩乙二醇, 三缩乙二醇, 1, 2-丙二醇, 1, 3-丙二醇, 丙三醇一种或两种以上混合物;

C 是碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 碳酸环己烯酯的一种或两种以上混合物;

其稀土配合物组合催化剂的配制方式如下:

向 C 中加入 G, 再加入 MX_nY_m , 再加入 Z, 充分混合搅拌或研

磨；在氮气、氩气、二氧化碳 20—50 大气压或超临界状态下陈化 8—12 小时；

将陈化后的组合催化剂和环氧化合物分别在无氧条件下加入高压反应釜中，迅速向釜内充满二氧化碳，釜内压力维持在 10—30 大气压；共聚合反应温度为 60—100℃，反应时间为 8—12 小时；环氧化物为环氧丙烷、环氧乙烷、氧化苯乙烯和环氧环己烷；反应液用 50% 盐酸/甲醇溶液或 5% 盐酸/水溶液终止。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述稀土金属为混合稀土。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述稀土金属为钇、钆。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述稀土配合物中羧酸基为三氟乙酸基，三氯乙酸基，二氯乙酸基。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述稀土配合物组合催化剂中 Y 为 -Cl、-OH。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述稀土配合物组合催化剂中烷基金属化合物金属为锌，烷基 R 为 CH_3CH_2- ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $(\text{CH}_2)_2\text{CH}-$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

7. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述稀土配合物组合催化剂中 G 为 1，2—丙二醇、丙三醇。

8. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于所述稀土配合物组合催化剂中 C 为碳酸丙烯酯。

9. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于所述组合催化剂的配制方式在二氧化碳气氛中进行。

10. 如权利要求 1 所述的高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法, 其特征在于整个反应在无溶剂条件下进行。

说 明 书

高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法

本发明属于高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法。

大量排放二氧化碳产生的温室效应已构成日益严重的环境污染，因此二氧化碳本身是一种“环境公害”气体。但从另一方面来看，二氧化碳又是自然界取之不尽、用之不竭的资源。利用二氧化碳的一个主要方向是以它为原料合成高分子材料。这种材料可以用作工程塑料、生物降解的无污染材料、医疗手术材料、药物缓释剂、胶粘剂以及复合材料。

美国专利 USP 3,585,168、USP3,900,424 和 USP3,953,383 采用烷基锌/含活泼氢化合物为催化剂制备了二氧化碳与环氧化合物的交替共聚物 ($M_n > 20,000$) 和不同分子量的各种聚氨脂和聚醚。日本公开特许专利 JP 02,575,199 和 JP02,142,824 采用昂贵的卟啉金属络合物为催化体系虽获得了较高的催化效率 ($10^3 - 10^4$ g 聚合物/mol 催化剂)，但聚合物分子量偏低 (5000 左右)，聚合反应时间在 10 天以上。中国专利申请 ZL89100701.6 与 ZL91109459.8 报道了聚合物阴离子配位双金属催化剂体系，催化剂的催化效率为 10^4 g 聚合物/mol 催化剂，但由于载体难以除去而造成生成的聚碳酸酯分离困难，同时分子量也有待提高。Macromolecules, 24, 5305, 1991 和

Macromolecules, 30, 3147, 1997 以及 Polymer Preprint, 99-3, 100, 2000 虽分别报道了采用稀土三元催化剂制备聚碳酸酯, 但前者为稀土膦酸酯催化体系, 获得的聚碳酸酯为嵌段共聚物, 且催化效率较低, 二氧化碳固定率低于 30wt%; 后者获得的聚碳酸酯虽交替率高于 95%, 但配体昂贵, 催化效率也有待进一步提高。J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 37, 1863, 1999 综述了制备聚碳酸酯的过程中的催化剂及聚合体系, 除少数几种锌盐催化体系外 (聚合时间均为 40 小时), 绝大多数为含有机溶剂的聚合过程 (溶剂: 二氧六烷、二氧五烷、二氧甲烷、己烷、苯、四氢呋喃、甲苯及混合溶剂)。采用戊二酸锌为催化剂无溶剂聚合, 虽然获得聚碳酸酯催化效率较高, 但聚合时间为 40 小时, 且聚合过程要求极为严格。

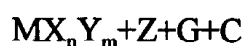
中国专利申请号 98125654.6、98125655.9 提供了稀土配合物组合催化剂的制备方法和高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法。

本发明的目的是提供一种高分子量脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法。该方法选择由稀土配合物、烷基金属化合物、多元醇和环状碳酸酯组成的催化剂在中等压力下使环氧化物与二氧化碳在无溶剂下进行共聚合反应。

金属有机物作为催化剂对获得高交替结构的聚碳酸酯具有重要影响, 稀土配合催化剂对提高聚碳酸酯的分子量有独特的作用, 环状碳酸酯的加入有利于聚合反应向生成聚合物方向进行。采用稀土配合物、金属有机物、多元醇和环状碳酸酯组成的催化剂, 在中等

压力下使环氧化物与二氧化碳进行无溶剂共聚合，聚合物分离纯化简单方便。催化剂效率超过 $8.0 \times 10^4 \text{g}$ 聚合物/mol 催化剂，共聚物的分子量超过 30,000，二氧化碳固定率高达 40wt%。共聚物中交替结构含量超过 95%。

1. 本发明采用的稀土配合物组合催化剂组成：



其中 MX_nY_m 是稀土配合物。M 为 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu 的一种或两种以上的混合物；X 为 K_a 值在 10^{-3} 以上的羧酸基或磺酸基，即三氟乙酸基，三氯乙酸基，二氯乙酸基，氯乙酸基，邻氯苯甲酸基， α -酒石酸基，苯磺酸基，萘磺酸基的一种或两种以上的混合基；Y 为 -Cl, -NO₂, =O, -OH。n, m 为 0-3 的正整数。

Z 是烷基金属化合物，金属为锌、镁、铝，烷基 R 为 CH₃-，CH₃CH₂-，CH₃CH₂CH₂-，(CH₂)₂CH-，CH₃CH₂CH₂CH₂-，(CH₂)₂CHCH₂-，CH₃CH(CH₃)CH₂-

G 是乙二醇，二缩乙二醇，三缩乙二醇，1, 2-丙二醇，1, 3-丙二醇，丙三醇一种或两种以上混合物。

C 是碳酸乙烯酯，碳酸丙烯酯，碳酸环己烯酯的一种或两种以上混合物。

2. 本发明采用的稀土配合物组合催化剂的配制方式：

向 C 中加入 G，再加入 MX_nY_m ，再加入 Z，充分混合搅拌或研

磨；在氮气、氩气、二氧化碳 0—50 大气压或超临界状态下陈化 1—24 小时。

3. 脂肪族聚碳酸酯的高效制备方法：

将陈化后的组合催化剂和环氧化合物分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充满二氧化碳，釜内压力维持在 10—40 大气压。共聚合反应温度为 60—100℃，反应时间为 5—24 小时。反应液用 50% 盐酸/甲醇溶液或 5% 盐酸/水溶液终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率超过 8×10^4 g 聚合物/mol 催化剂。聚碳酸酯的分子量大于 30,000，二氧化碳固定率高达 40wt%，交替结构含量超过 95%。

本发明的提供的实施例：

实施例 1

陈化后的三氟乙酸钪/乙基锌/丙三醇（含 0.015mol $ZnEt_2$ 和 0.150mol 碳酸丙烯酯，二氧化碳 20 大气压，陈化 12 小时）。组合催化剂和 80ml 环氧丙烷在无氧条件下引入反应釜，并迅速充满二氧化碳，使釜内压力保持在 30 大气压。聚合反应在 70℃ 下进行 10 小时。聚合物用 5% 盐酸/甲醇溶液终止，经重沉淀精制获得白色聚丙烯碳酸酯 40.3g。元素分析结果：C%：47.93，H%：6.01（理论上交替共聚物 C%：47.06，H%：5.92）。 1H 核磁谱测定结果：交替结构含量大于 98%。数均分子量 45,000；玻璃化转变温度 40.1℃。

实施例 2

陈化后的三氟乙酸钕/乙基锌/丙三醇(含 0.015molZnEt₂ 和 0.300mol 碳酸丙烯酯, 二氧化碳 20 大气压, 陈化 12 小时)组合催化剂和 80ml 环氧丙烷在无氧条件下引入反应釜, 并迅速充满二氧化碳, 使釜内压力保持在 10 大气压。聚合反应在 70°C 下进行 10 小时。聚合反应按实施例 1 终止, 经重沉淀精制获得白色聚合物 43.7g。元素分析和 ¹H-核磁谱测定结果与实施例 1 相似。数均分子量为 65,300, 玻璃化转变温度 41.5°C。

实施例 3

陈化后的三氯乙酸钕/异丁基锌/丙三醇(含 0.015molZnEt₂, 二氧化碳 50 大气压, 陈化 8 小时)组合催化剂和 80ml 环氧丙烷在无氧条件下引入反应釜, 并迅速充满二氧化碳, 使釜内压力保持在 30 大气压。聚合反应在 60°C 下进行 12 小时。聚合反应按实施例 1 终止, 经重沉淀精制获得白色聚合物 47.2g。元素分析和 ¹H-核磁谱测定结果与实施例 1 相似。数均分子量为 37,300, 玻璃化转变温度 38.0°C。

实施例 4

陈化后的二氯乙酸钕/异丙基锌/丙三醇(含 0.015mol 异丙基锌和 0.015mol 碳酸丙烯酯, 二氧化碳 30 大气压, 陈化 10 小时)组合催化剂和 80ml 环氧丙烷在无氧条件下引入反应釜, 并迅速充满二氧化碳, 使釜内压力保持在 25 大气压。聚合反应在 80°C 下进行 8 小

时。聚合反应按实施例 1 终止，经重沉淀精制获得白色聚合物 39.2g。元素分析和 ^1H -核磁谱测定结果与实施例 1 相似。数均分子量为 101,000，玻璃化转变温度 41.0°C 。

实施例 5

陈化后的三氯乙酸钇/正丁基锌/1,2-丙二醇(含 0.015mol 正丁基锌和 0.015mol 碳酸丙烯酯，二氧化碳 20 大气压，陈化 12 小时)组合催化剂和 80ml 环氧丙烷在无氧条件下引入反应釜，并迅速充满二氧化碳，使釜内压力保持在 30 大气压。聚合反应在 70°C 下进行 10 小时。聚合反应按实施例 1 终止，经重沉淀精制获得白色聚合物 37.8g。元素分析和 ^1H -核磁谱测定结果与实施例 1 相似。数均分子量为 91,000，玻璃化转变温度 41.0°C 。

实施例 6

陈化后的三氯乙酸混合稀土/正丙基锌/丙三醇(含 0.015mol 正丙基锌和 0.150mol 碳酸丙烯酯，二氧化碳 20 大气压，陈化 12 小时)组合催化剂和 80ml 环氧丙烷在无氧条件下引入反应釜，并迅速充满二氧化碳，使釜内压力保持在 30 大气压。聚合反应在 100°C 下进行 10 小时。聚合反应按实施例 1 终止，经重沉淀精制获得白色聚合物 43.8g。元素分析和 ^1H -核磁谱测定结果与实施例 1 相似。数均分子量为 38,300，玻璃化转变温度 38.5°C 。