



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03105023.9

[43] 公开日 2003 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1436803A

[22] 申请日 2003.3.3 [21] 申请号 03105023.9
 [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 闵加栋
 周庆海

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂

[57] 摘要

本发明属于一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂的制备方法。三元催化剂由金属盐、烷基锌和甘油组成。将甘油和稀土盐在一定比例下加入到选定的有机溶剂中，在二氧化碳保护下，保持反应混合物在 25℃ 以下，滴加计算量的烷基锌。烷基锌滴加完毕后，在二氧化碳气氛下陈化 2-4 后，得到白色的三元催化剂悬浮液，直接用于二氧化碳和环氧化物的共聚合反应，得到高分子量的脂肪族聚碳酸酯，数均分子量大于 50,000，二氧化碳固定率超过 40wt%。

ISSN 1008-4274

1.一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂，组成为：

1) 烷基锌为乙基锌、正丙基锌、异丙基锌、正丁基锌、异丁基锌、苯基锌或苄基锌的一种；

2) 甘油

3) 金属盐分为稀土盐和非稀土盐，其中

(1) 稀土盐的结构式： MX_nY_m

其中： n, m 为 0—3 的正整数， $n+m=3$ ；

M 为 Y 的一，La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu 种； X 为 K_a 值在 10^{-3} 以上的羧酸基或磺酸基，即氨基磺酸基、三氟乙酸基、三氯乙酸基、二氯乙酸基、氯乙酸基、邻氯代苯甲酸基、 α -酒石酸基、苯磺酸基或萘磺酸基的一种； Y 为 $-Cl$ ；

(2) 非稀土盐的结构式为： MX_nY_m

M 为锌或铝；Zn： n, m 为 0—2 的正整数， $n+m=2$ ，

Al： n, m 为 0—3 的正整数， $n+m=3$ ；

X 为柠檬酸基、 α -酒石酸基、亚氨基二乙酸基、三氯乙酸基、二氯乙

酸基、氯乙酸基、氨基磺酸基、邻氯代苯甲酸基、苯磺酸基或萘磺酸基的一种；Y为-Cl；

2. 如权利要求1所述的制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂，其特征在于所述烷基锌为乙基锌、正丙基锌、异丙基锌、正丁基锌或异丁基锌。

3. 如权利要求1所述的制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂，其特征在于所述稀土盐为La, Pr, Nd或Yb。

4. 一种高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂的制备方法，是将甘油和金属盐按1—10摩尔/1—1.5摩尔的比例加入到选定的有机溶剂1,3—二氧戊环、环氧丙烷或1,4—二氧六环中，在二氧化碳气体保护下，保持反应混合物温度在25℃以下，按烷基锌和金属盐2—20摩尔/1—1.5摩尔的比例滴加烷基锌，烷基锌滴加完毕后，再在二氧化碳气氛下陈化2—4小时，得到白色的三元催化剂悬浮液。

5. 一种三元催化剂用于高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法，将陈化后的三元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2.0—5.0Mpa，共聚合反应温度为50—90℃，反应时间为5—10小时；聚合反应结束后用计算量的甲醇进行终止；聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯，数均分子量大于50,000，二氧化碳固定率超过40wt%。

一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂

技术领域

本发明属于一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂的制备方法。

背景技术

由于在火力发电、炼钢、炼油、水泥等生产过程中大量焚烧化石燃料，排放出大量的二氧化碳，所产生的温室效应已构成日益严重的环境污染，因此二氧化碳被认为是一种“环境公害”气体。但从另一方面来看，二氧化碳在特定条件下又是可以利用的资源。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。以二氧化碳和环氧化合物为原料可以合成具有高交替结构的二氧化碳共聚物（脂肪族聚碳酸酯）。由于主链存在酯键，该聚合物不仅可以光降解，还是一种全生物降解塑料。高分子量二氧化碳共聚物的薄膜具有很好的透明性，还有优良的阻隔氧气和水的性能，有望在一次性医药和食品包装材料等方面得到广泛的应用。

目前已经有许多类催化剂可用于二氧化碳和环氧化物的共聚合。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 采用卟啉金属络合物催化剂, 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) 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.: PartA: Polym. Chem. 37, 1863, 1999 综述了制备聚碳酸酯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: 1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、二氯甲烷、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。Macromolecules(1995, 28, 7577; 1999, 32, 2137) 和 Journal of American Chemical Society(1998, 120, 4690; 1999, 121, 107) 报导了用受阻酚的锌盐为催化剂可高效催化二氧化碳和环氧环己烷的共聚, 但对二氧化碳、环氧环己烷、环氧丙烷的三元共聚效果欠佳。Journal of American Chemical Society (1998, 120, 11018)报导了采用锌亚胺多齿配体可高效催化二氧化碳和环氧丙烷的共聚合。

中国专利申请号 98125654.6、98125655.9 提供了稀土三元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。中国专利申请号 00136189.9 和美国专利 US2002/0082363 A1 提供了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。共聚物的分子量 80,000~200,000, 交替结构含量大于 98%, 二氧化碳固定率超过 40wt%。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂；

本发明的另一目的是提供一种制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的三元催化剂的制备方法；

本发明的第三个目的是提供一种三元催化剂用于制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的方法。

本发明制备的三元催化剂中，烷基锌为主催化剂，确保共聚物为高交替结构；金属盐为辅催化剂，以缩短聚合反应诱导期并提高催化效率；甘油为活化剂，确保共聚合反应快速进行。

三元催化剂的组成如下：

1) 烷基锌为乙基锌、正丙基锌、异丙基锌、正丁基锌、异丁基锌、苯基锌或苄基锌的一种；

2) 甘油

3) 金属盐分为稀土盐和非稀土盐, 其中

(1) 稀土盐的结构式: MX_nY_m

其中: n, m 为 0—3 的正整数, $n+m=3$;

M 为 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu 的一种; X 为 K_a 值在 10^{-3} 以上的羧酸基或磺酸基, 即氨基磺酸基、三氟乙酸基、三氯乙酸基、二氯乙酸基、氯乙酸基、邻氯代苯甲酸基、 α -酒石酸基、苯磺酸基或萘磺酸基的一种; Y 为 $-\text{Cl}$;

(2) 非稀土盐的结构式为: MX_nY_m

M 为锌或铝; Zn: n, m 为 0—2 的正整数, $n+m=2$,

Al: n, m 为 0—3 的正整数, $n+m=3$;

X 为柠檬酸基、 α -酒石酸基、亚氨基二乙酸基、三氯乙酸基、二氯乙酸基、氯乙酸基、氨基磺酸基、邻氯代苯甲酸基、苯磺酸基或萘磺酸基的一种; Y 为 $-\text{Cl}$;

制备方法如下:

将甘油和金属盐按 1—10 摩尔/1—1.5 摩尔的比例加入到选定的有机溶剂 1,3-二氧戊环、环氧丙烷或 1,4-二氧六环中, 在二氧化碳气体保护下, 保持反应混合物温度在 25°C 以下, 按烷基锌和金属盐 2—20 摩尔/1—1.5 摩尔的比例滴加烷基锌, 烷基锌滴加完毕后, 再在二氧

化碳气氛下陈化 2—4 小时，得到白色的三元催化剂悬浮液，直接用于二氧化碳和环氧化物的共聚合反应，得到高分子量的脂肪族聚碳酸酯，数均分子量大于 50,000，二氧化碳固定率超过 40wt%。

三元催化剂用于制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的方法：

将陈化后的三元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 2.0—5.0MPa。共聚合反应温度为 50—90℃，反应时间为 5—10 小时。聚合反应结束后用计算量的甲醇进行终止。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 4,000g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量大于 50,000，二氧化碳固定率大于 40wt%，交替结构含量超过 95%。

具体实施方式

实施例 1

三元催化剂为三氯乙酸钪—甘油—乙基锌，摩尔比：1：10：20，将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.5MPa。共聚合反应温度为 65℃，反应时间为 10 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 6,500g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 180,000，二氧化碳固定率大于 40wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 2

三元催化剂为三氯乙酸锌—甘油—异丙基锌，摩尔比：1.5：10：20，将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜

内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.5MPa。共聚合反应温度为 65℃，反应时间为 10 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 6,600g 聚合物/mol 异丙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 160,000，二氧化碳固定率 41wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 3

三元催化剂为一氯乙酸锌—甘油—乙基锌，摩尔比：1：10：20，将陈化后的三元催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.5MPa。共聚合反应温度为 65℃，反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 4,050g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 190,000，二氧化碳固定率 41wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 4

三元催化剂为柠檬酸锌—甘油—正丁基锌，摩尔比：1.3：10：20，将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.5MPa。共聚合反应温度为 65℃，反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 5,200g 聚合物/mol 正丁基锌。聚碳酸酯的数均分子量 80,000，二氧化碳固定率 40wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 5

三元催化剂为三氯化铝—甘油—乙基锌,摩尔比: 1.5: 2: 2, 将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中, 迅速向釜内充入二氧化碳, 釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70°C, 反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤, 获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 9,400g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 120,000, 二氧化碳固定率 40wt%, 交替结构含量超过 95%。

实施例 6

三元催化剂为氨基磺酸镓—甘油—乙基锌, 摩尔比: 1: 8: 20, 将陈化后的催化剂和含有 50 (w/w) 环氧环己烷和环氧丙烷分别加入高压反应釜中, 迅速向釜内充入二氧化碳, 釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70°C, 反应时间为 10 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤, 获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 9,000g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 51,000, 二氧化碳固定率 40wt%。

实施例 7

三元催化剂为苯磺酸锌—甘油—正丙基锌, 摩尔比: 1: 10: 20, 将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中, 迅速向釜内充入二氧化碳, 釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70°C, 反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤, 获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 5,200g 聚合物/mol 正丙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 60,000, 二氧化碳固定率 40wt%, 交替结构含量超过

95%。

实施例 8

三元催化剂为二氯乙酸锌—甘油—异丁基锌，摩尔比：1：10：20，将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70℃，反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 5,200g 聚合物/mol 异丁基锌。聚碳酸酯的数均分子量 60,000，二氧化碳固定率 40wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 9

三元催化剂为氯乙酸镧—甘油—正丙基锌，摩尔比：1：10：20，将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70℃，反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 6,900g 聚合物/mol 正丙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 130,000，二氧化碳固定率 41wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 10

三元催化剂为酒石酸锌—甘油—正丙基锌，摩尔比：1：10：20，将陈化后的催化剂和环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70℃，反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，

获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 4,900g 聚合物/mol 正丙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 70,000，二氧化碳固定率 41wt%，交替结构含量超过 95%。

实施例 11

三元催化剂为三氯乙酸钕—甘油—乙基锌，摩尔比：1：10：20，将陈化后的催化剂和含有 12% (w/w) 环氧乙烷的环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.5MPa。共聚合反应温度为 65℃，反应时间为 10 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 6,000g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 51,000，二氧化碳固定率大于 40wt%。

实施例 12

三元催化剂为亚氨基二乙酸锌—甘油—乙基锌，摩尔比：1：8：20，将陈化后的催化剂和含有 20% (w/w) 环氧环己烷的环氧丙烷分别加入高压反应釜中，迅速向釜内充入二氧化碳，釜内压力维持在 3.0MPa。共聚合反应温度为 70℃，反应时间为 8 小时。反应液用计算量的甲醇终止。聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯。催化剂效率 7,100g 聚合物/mol 乙基锌。聚碳酸酯的数均分子量 64,000，二氧化碳固定率 40wt%。