

## 二氧化碳/环氧丙烷/ $\gamma$ -丁内酯的三元共聚合和表征\*

卢凌彬 黄可龙\*\*

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

黄路

颜文斌

(湖南化工研究院 长沙 410007) (吉首大学化学化工学院 吉首 416000)

**摘要** 通过二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、环氧丙烷(PO)与 $\gamma$ -丁内酯(GBL)的三元开环共聚合反应,得到一种三元共聚物,脂肪族聚碳酸酯(PPCG).对PPCG的结构进行了FTIR、<sup>1</sup>H-NMR及<sup>13</sup>C-NMR表征,表明GBL被开环嵌入PO-CO<sub>2</sub>分子链中,使得共聚物中引入了易水解的羧酸酯单元.对PPCG的热性能、降解性能进行了测试.结果表明,在一定范围内,随着 $\gamma$ -丁内酯单元的增加,特性粘数降低,PPCG的玻璃化转变温度升高,材料降解性增强;不同的聚合反应时间对PPCG的特性粘数和玻璃化转变温度也有着明显的影响.

**关键词** 二氧化碳, 环氧丙烷,  $\gamma$ -丁内酯, 脂肪族聚碳酸酯, 三元共聚, 表征

自从首次利用药物控制释放技术至今仅近30年内,药物控释技术得以快速发展<sup>[1,2]</sup>.在1997年,美国药物控制释放制剂的销售便高达140亿美元<sup>[3]</sup>.但是迄今为止,研究的药物载体材料在载药量、生物相容性、以及可控释性能上都仍存在许多问题,而且公认较好的载体材料价格昂贵,用其制成的药剂产品价格居高不下,这些问题都限制了药物载体的广泛利用<sup>[4]</sup>.

在上个世纪70年代以来,中、美、日、波兰等国为CO<sub>2</sub>聚合物的聚合反应催化剂和聚合机理进行了许多研究<sup>[5-7]</sup>,CO<sub>2</sub>树脂的工业合成困难也已逐渐被克服<sup>[8-10]</sup>.到目前为止,这类树脂已显现出一些应用前景,成为21世纪的一类新型材料.由CO<sub>2</sub>和环氧化物合成的脂肪族聚碳酸酯具有良好的生物降解性能.但CO<sub>2</sub>与环氧丙烷(PO)的共聚物聚碳酸亚丙酯(PPC)的玻璃化转变温度较低<sup>[11]</sup>,影响其加工性能,且降解速度较慢.本文通过引入第三单体来改善PPC的降解性并提高其玻璃化转变温度.以聚合物负载双金属配位物PBM为催化剂,进行CO<sub>2</sub>、PO与 $\gamma$ -丁内酯(GBL)的三元共聚合.通过将GBL开环共聚合,引入第三单体GBL,使其玻璃化转变温度和降解性得到提高,获得一种可降解三元共聚物,脂肪族聚碳酸酯PPCG,并对其结构和性质进行了表征.研究表明,它的玻璃化转变温度达到40℃以上,具有较PPC强的降解性.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

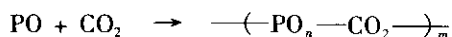
二氧化碳气体,纯度>99.5%;环氧丙烷,分析纯,经0.4 nm分子筛干燥后使用; $\gamma$ -丁内酯,纯度>99.7%;其它试剂(如苯、乙醇、盐酸等),均为分析纯,直接使用.磁力高压反应釜FYX0.3型,大连通产高压釜容器制造有限公司生产.

### 1.2 聚合物负载双金属配位催化剂PBM的制备

聚合物负载双金属PBM型催化剂为黄色粉末,可稳定存在于空气中.其制备方法参见参考文献[12].

### 1.3 PPC与PPCG的聚合

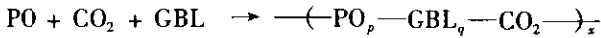
1.3.1 PPC的二元聚合 聚合反应在300 mL磁力高压反应釜内进行.用氮气吹扫高压反应釜5 min后,快速加入PBM 1.00 g, PO 50 mL,苯50 mL.充分搅拌均匀后,通入CO<sub>2</sub>气体,使反应体系压力达到3.5~4 MPa.加热反应一定时间,停止搅拌加热,冷却至室温,排出剩余气体.出料后用5%盐酸的乙醇溶液洗涤共聚物,再用乙醇溶液洗涤3次后过滤,真空干燥,即可得到PPC.



1.3.2 CO<sub>2</sub>/PO/GBL的三元共聚合 CO<sub>2</sub>与PO和GBL的三元共聚合反应条件与二元共聚合相似,只是在加入PO的同时需按比例加入一定量的GBL,GBL的使用量根据所需三聚物中单体单元的比例

\* 2004-02-24 收稿,2004-06-02 修稿;国家高技术“863”资助项目(项目号 2001AA218011);\*\* 通讯联系人

而定.反应后得到的三元共聚物 PPCG 产品处理方法与二元聚合物 PPC 相似.



#### 1.4 结构与性能表征

1.4.1 结构分析 在 PE AutoSystem GC-System 2000 FTIR 气-红联用仪上测定聚合物的红外光谱图,采用溶液涂膜法. $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^1\text{H-NMR}$ 在 Varian 300M Inova 核磁共振仪上测定(内标为 TMS),以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂.差示扫描量热实验在 Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热仪上进行,用  $\text{N}_2$  保护,升温速度为 10 K/min,测定其玻璃化转变温度.用乌氏粘度计测定聚合物在苯溶液中的粘度,测定温度为 35 $^\circ\text{C}$ ,通过一点法计算聚合物的特性粘度,并根据公式  $[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} M_v^{0.8}$  (dL/g) 换算出上述二元及三元共聚物的粘均分子量  $M_v$  [13].

1.4.2 降解性能表征 取一定量的聚合物压制厚度约为 1 mm,直径约 10 mm 的薄片,真空干燥后称重,将薄片浸泡在盛有 pH 值为 7.4 的 0.1 mol/L 磷酸钠盐缓冲溶液 (PBS) 中,并置于 37 $^\circ\text{C}$  恒温振荡箱中,每隔一段时间取出薄片,洗净,真空干燥至恒中后称重,以其失重来表征其降解性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPC 与 PPCG 结构表征

所合成的 PPC 与 PPCG44 聚合物的红外光谱图如图 1 所示.图 1(a)中含有 PPC 的特征峰,1748  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O), 1263  $\text{cm}^{-1}$  (s, C—O) 和 789  $\text{cm}^{-1}$ , 1074  $\text{cm}^{-1}$  (s, C—O—C); 而图 1(b)中除了含有与 PPC 类似的特征峰,1745  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O), 1261  $\text{cm}^{-1}$  (s, C—O) 和 789  $\text{cm}^{-1}$  外,在 1575  $\text{cm}^{-1}$  和 1382  $\text{cm}^{-1}$  处亦出现特征峰.根据兰氏化学手册(第 15 版),这两个特征峰分别为羧酸根离子— $\text{CO}_2^-$  的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰<sup>[14]</sup>.红外光谱图中 1800  $\text{cm}^{-1}$  处没有吸收峰,表明产物经处理后不包含环丙烯碳酸酯副产物.

PPC 二元共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 2(a)上可以见到 PPC 的特征峰, $\delta = 5.0$  (m,  $\text{CH}(\text{CO}_3)$ ),  $\delta = 4.2$  (m,  $\text{CH}_2(\text{CO}_3)$ ),  $\delta = 3.5$  ( $\text{CH}_2(\text{O})$  和  $\text{CH}(\text{O})$ ),  $\delta = 1.2$  (d,  $\text{CH}_3$ ).在三元共聚物 PPCG44 的 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )谱图 2(b)上亦可以见到上述位移讯号,除此之外在位移  $\delta = 2.2$  和  $\delta = 2.5$  处也有两个位移

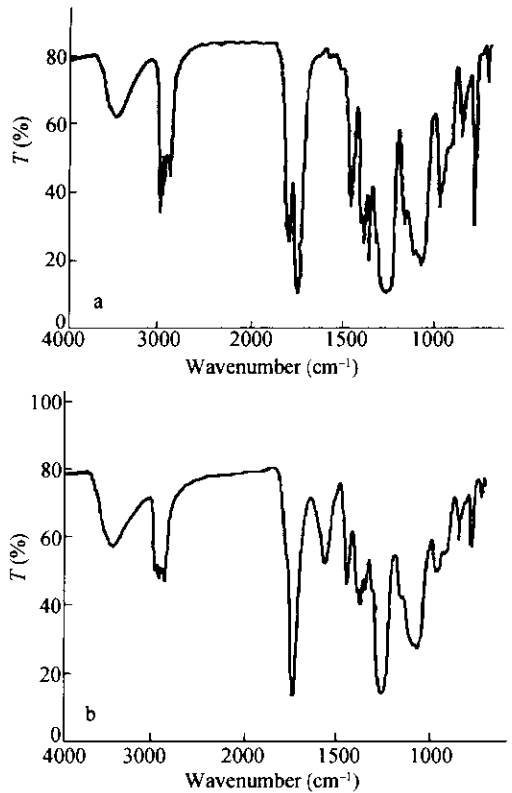


Fig. 1 FTIR spectra of PPC (a) and PPCG44 (b)

讯号,分别为连接了  $\text{HC—COOR}$  的次甲基  $\text{CH}_2$  和亚甲基  $\text{CH}$  的质子化学位移讯号<sup>[14]</sup>.由于讯号的积分强度分别代表相应基团的数量,因此碳酸酯单元分数  $f_c$  (即  $\text{CO}_3$  单元与主链所有单元总数之比)可根据各单元讯号峰的积分强度计算出来<sup>[15]</sup>.PPC 的  $f_c$  为 33%, 而 PPCG44 的  $f_c$  为 28%.这是因为在 PPCG44 分子链上引入了新的基团单元,使得碳酸酯单元与所有单元总数比有所下降.

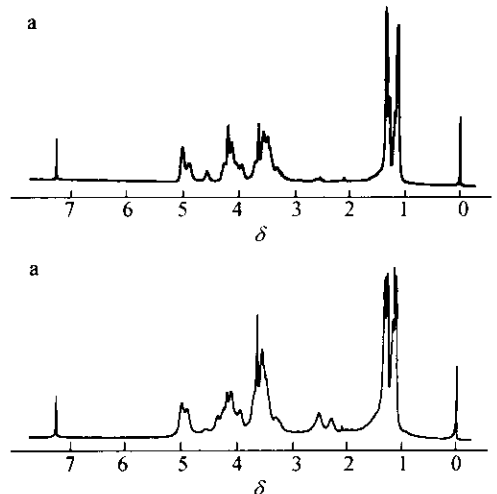


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PPC (a) and PPCG44 (b)

PPC 与 PPCG44 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图见图 3. 从图中可以看到, 两种产物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 讯号均包含聚碳酸亚丙酯的特征讯号,  $\delta = 154(\text{CO}_3)$ ,  $\delta = 72.3(\text{CH})$ ,  $\delta = 69.2(\text{CH}_2)$ ,  $\delta = 16.2(\text{CH}_3)$ . 图中  $\delta = 77.0$  处为  $-\text{CH}$  相连的  $\text{C}-\text{O}$  位移讯号, 而在 PPCG44 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图上的该  $\text{C}-\text{O}$  讯号峰面积明显的要比 PPC 的要大, 因此可以推断, 引入了 GBL 单元的三元共聚物 PPCG44 分子链中与  $-\text{CH}$  相连的  $\text{C}-\text{O}$  单元要比 PPC 分子链中多. 由于聚碳酸亚丙酯中各单元的连接存在头尾的差异 (如图 4 所示), 在  $^{13}\text{C}$ -

NMR 谱图中会存在  $\text{CO}_3$  单元讯号偏移. 尾-尾 (T-T), 头-尾 (H-T), 头-头 (H-H) 连接的  $\text{CO}_3$  单元讯号分别出现在 154.7, 154.2, 153.6 ~ 153.8<sup>[16]</sup>.

由此可知, PPC 分子链中为 H-T 链接, 而 PPCG44 中为 T-T 链接. 因此可推断, 在二氧化碳的三元共聚物 PPCG44 中存在单元

$$-\text{C}-\overset{\text{C}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{O}-$$

且单元与单元之间的链接方式为 T-T 型, 即

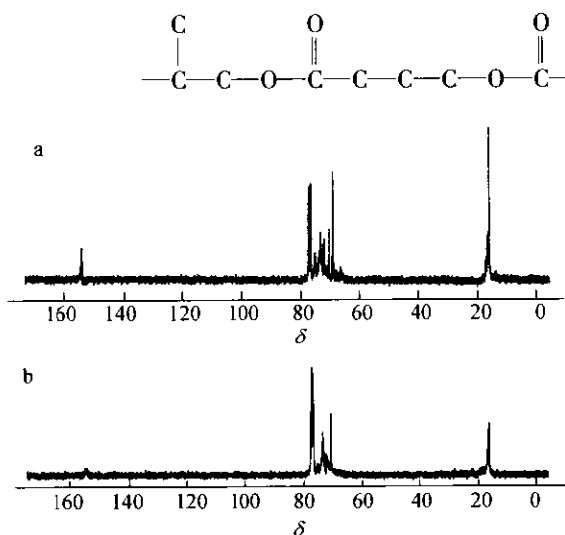


Fig. 3  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of PPC (a) and PPCG44 (b)

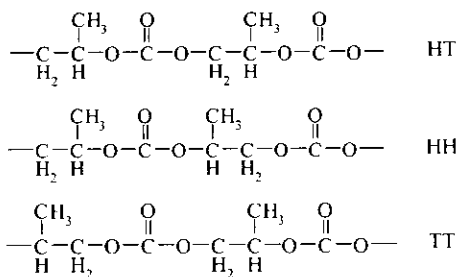
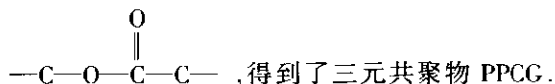


Fig. 4 Molecular link structures with different link ways of both units for PPC

由上述分析可知, GBL 被成功地开环, 并与二氧化碳和环氧丙烷发生共聚. 通过 GBL 开环共聚, 在 PPC 中引入了易水解的羧酸酯单元



## 2.2 PO:GBL 比例和反应时间对共聚物特性粘数, 粘均分子量及其热力学性质的影响

聚合物的特性粘数、粘均分子量和热力学性

质都与聚合物的结构及组成相关. 通过测定不同 PO 与 GBL 比例的 PPCG, 得到一系列与聚合物组成相关的聚合物性质数据 (如表 1 所示). 随着共聚物 PPCG 中 GBL 成分的增加, 在相同反应条件下, 共聚物的特性粘数和粘均分子量均有不同程度的增加, 而在 PO:GBL 为 4:2 时特性粘数值增至 0.861 dL/g, 玻璃化转变温度增加到 42.6℃ 后, 特性粘数值继续增大, 而玻璃化转变温度则无明显的增加了. 从上述数据中可看到, GBL 的引入有效提高了共聚物 PPC 的粘度和玻璃化转变温度, 但当特性粘数和分子量增大到一定范围时, PPCG 的玻璃化转变温度就趋于一定值, 没有太大变化. 这是因为分子链端的活动能力较其余链段的活动能力大, 当聚合物分子量增大, 链端链段数目在总链段中所占比例减小, 玻璃化转变温度增高; 但当聚合物分子量达到一定程度后, 链端链段所占比例很小, 分子链端的活动能力对玻璃化转变温度的贡献可以忽略<sup>[17]</sup>, 这时聚合物的玻璃化转变温度将不受分子量的影响, 而趋于恒定. 实验数据也证实了这一点.

Table 1 Effect of PO:GBL on PPCG copolymers characterization\*

Samples	PO:GBL (mol:mol)	$[\eta]$ (dL/g)	$M_v \times 10^{-4}$	$T_g$ (°C)
PPC	4:0	0.552	4.2	8.2
PPCG41	4:1	0.736	6.0	24.3
PPCG42	4:2	0.861	7.2	42.6
PPCG43	4:3	1.244	11.5	40.4
PPCG44	4:4	1.310	12.3	41.2

\* Reaction condition: reaction temperature 60℃, reaction time 24 h

从表 2 可以看到, 随着反应时间的增加, 聚合物的特性粘数和玻璃化转变温度均有不同程度的上升, 在反应时间增长至 50 h 时, 特性粘数增至

0.968 dL/g, 玻璃化转变温度增至 42.3 °C; 但当反应时间增加到 60 h, 产物的特性粘数和玻璃化转变温度却发生了下降. 这是由于反应体系中存在的催化剂对共聚物除了有催化聚合的作用, 同时也会引发共聚物的降解<sup>[18]</sup>. 这使得聚合物的分子链在生成的同时发生着“解拉链式”的分解, 大分子长链的 PPCG 分子链无法生成, 致使聚合物特性粘数值和玻璃化转变温度下降.

Table 2 Effect of reaction time on PPCG copolymers characterization \*

Samples	Reaction time (h)	$[\eta]$ (dL/g)	$M_n \times 10^{-4}$	$T_g$ (°C)
PPCG24	24	0.736	6.0	24.3
PPCG40	40	0.892	7.6	36.4
PPCG50	50	0.968	8.4	42.3
PPCG60	60	0.914	7.8	34.6

\* Reaction condition: reaction temperature 60 °C; PO: GBL = 4:1 in mole ratio

### 2.3 PPCG 降解性能的表征

对由表 1 合成的不同 PO:GBL 比值的 PPCG 共聚物进行降解性能的测试. 研究 GBL 的加入对 PO-CO<sub>2</sub> 链段降解性能的影响.

由于引入了易水解的酯单元, 使得共聚物 PPCG 具有较好的水解能力. 从图 5 可以看出, 含

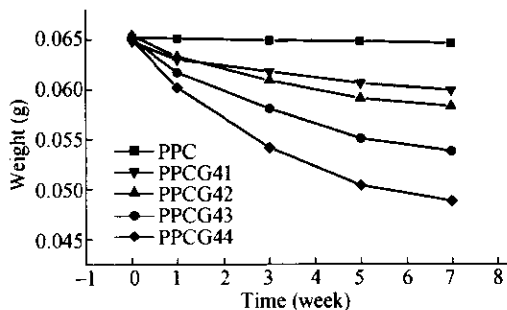


Fig. 5 Dependence of degradability of PPCG copolymers on PO:GBL

有  $\begin{matrix} \text{O} & \text{C} \\ \parallel & | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{matrix}$  单元的 PPCG 水解性较 PPC 要强, 且水解速率随着 GBL 含量的增加而增大. 因此可进一步确定, 引入 GBL 使得 PO-CO<sub>2</sub> 分子链结构中增加了易水解的酯单元  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{matrix}$ , 得到的 PPCG 具有较强的水解性, 可望用于药物的长效控制释放载体材料. 对 PPCG 的降解性能和药物的控释能力还需进一步研究和探讨.

## REFERENCES

- 1 Miller G. Science, 2002, 297: 1116 ~ 1118
- 2 Graziacascione M, Zhou Haizhu, Flaviaborselli, Lazzeri Luigi. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2002, 13: 29 ~ 32
- 3 Kathryn E, Scott M Cannizzaro, Robert S Langer, Kevin M Shakesheff. Chemical Reviews, 1999, 99: 3181 ~ 3198
- 4 Majeti V. J Pharm Pharmaceut Sci, 2000, 3: 234 ~ 258
- 5 Guo Jintang, Wang Xinying, Xu Yongshwn, Sun Jingwu. J Applied Polymer Science, 2003, 87: 2356 ~ 2359
- 6 Yang Shuying, Fang Xinggao, Chen Liban. Polymers for Advanced Technologies, 1996, 7: 605 ~ 608.
- 7 Zhang Ming(张敏), Chen Liban(陈立班), Qin Gang(秦刚), Li Zhuomei(李卓美). Chemistry(化学通报), 2002, (6): 391 ~ 395
- 8 Beckman E J. Science, 1999, 283: 946 ~ 947
- 9 Huang Y H, Yang X H, Zhao S L, Lin G, Chen M C, Liao B, Wang C Q, Cong G M, Chen L B. Appl J Polym Sci, 1996, 61: 1479 ~ 1486
- 10 Wang Dongshan(王东山), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰), Yang Shuying(杨淑英), Chen Liban(陈立班). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (2): 168 ~ 174
- 11 Wang Dongxian(王东贤), Kang Maoqing(亢茂青), Wang Xinkui(王心葵). Progress in Chemistry(化学进展), 2002, 14(6): 462 ~ 468
- 12 Chen L B. Makromol Chem Macromol Symp, 1992, 59: 75 ~ 81
- 13 Quan Zhilong, Min Jiadong, Zhou Qirhai, Xie Dong, Liu Jingjiang, Wang Xianhong, Zhao Xiaojiang, Wang Fosong. Macromol Symp, 2003, 195: 281 ~ 286
- 14 John A Dean. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Ed. McGraw-Hill Professional, New York: 1999. 7, 41 ~ 111
- 15 Chen Liban(陈立班). Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, 3: 128 ~ 131
- 16 Iednor W P, Rol N C, J Chem Commun, 1985, 9: 598 ~ 599
- 17 Ma Dezhu(马德柱), He Pingsheng(何平笙), Xu Zhongde(徐种德), Zhou Yiqin(周漪琴). Structure and property of Polymer(高聚物的结构与性能). 2<sup>nd</sup> ed. (第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1999. 192 ~ 195
- 18 Rokicki A, Kuran W J. Macromol Sci, Rev Macrowol Chem, 1981, C21: 135 ~ 141

## CHARACTERIZATION AND TERPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE/PROPYLENE OXIDE/ $\gamma$ -BUTYROLACTONE

LU Lingbin, HUANG Kelong

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083*)

HUANG Lu

(*Hunan Chemical Engineering Institute, Changsha 410007*)

YAN Wenbin

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000*)

**Abstract** Carbon dioxide is the primary contamination in the atmosphere. In order to reduce the pollution caused by  $\text{CO}_2$ , some methods have been developed to use  $\text{CO}_2$  as the raw material to produce degradable polymeric materials. A new aliphatic polycarbonate (PPCG) was successfully synthesized with terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide (PO) and  $\gamma$ -butyrolactone (GBL). The copolymer was characterized by means of FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ . The results showed that the ring of GBL was opened and inserted into the chain of  $\text{PO-CO}_2$ . GBL offered an ester structural unit making the copolymer easier to be hydrolyzed. The intrinsic viscosity, viscosity-average molecular weight ( $M_v$ ), and glass-transition temperature ( $T_g$ ) of copolymers were determined. PPCG exhibited a  $T_g$  of around  $40^\circ\text{C}$ , which is higher than that of PPC. The influence of reaction time and ratio of  $\text{PO:GBL}$  (mol/mol) on  $M_v$  and  $T_g$  of copolymer were tested. The increase of reaction time may result in higher  $M_v$  and  $T_g$ . The total weight loss was used to characterize the degradation ability in hydrolysis tests. It was concluded that copolymers of high GBL content exhibited good degradability.

**Key words** Carbon dioxide, Propylene oxide,  $\gamma$ -Butyrolactone, Aliphatic polycarbonate, Terpolymerization, Characterization