



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112358607 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(21) 申请号 202011278796.9

(22) 申请日 2020.11.16

(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5625号

(72) 发明人 蔡毅 苗宇阳 王献红 周庆海  
高凤翔 张亚明

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 王洋

(51) Int.Cl.  
C08G 64/34 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,包括:在溶剂和非均相催化剂的存在下,二氧化碳和环氧丙烷聚合,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物;所述溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、1,3-二氧五环和二氧六环中的一种或几种。本发明解决了非均相催化体系反应后期由于体系粘度增大导致催化剂分散困难的问题;避免了由于反应过于剧烈而引起的爆聚现象;提高了稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系的极限反应温度,提高了聚合反应速率,提升环氧丙烷的转化率;降低了稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系副产物的生成;有效提高了双金属催化体系聚合产物链段中的碳酸酯单元含量。

1. 一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,其特征在于,包括:

在溶剂和非均相催化剂的存在下,二氧化碳和环氧丙烷聚合,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物;所述溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、1,3-二氧五环和二氧六环中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂需经分子筛或CaH<sub>2</sub>处理至水含量低于50ppm。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂与环氧丙烷的体积比为(0.5~2):1;所述二氧化碳与环氧丙烷的质量比为(30~300):100。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述非均相催化剂为稀土三元催化剂、二元羧酸锌催化剂或双金属催化剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述非均相催化剂为稀土三元催化剂时,所述聚合的温度为60℃~100℃;聚合的压力为3MPa~15MPa;聚合的时间为8h~30h;

所述非均相催化剂为二元羧酸锌催化剂时,所述聚合的温度为60℃~100℃;聚合的压力为3MPa~15MPa;聚合的时间为8h~30h。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述非均相催化剂为双金属催化剂时,所述聚合的温度为40℃~70℃;聚合的压力为3MPa~15MPa;聚合的时间为8h~30h。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述稀土三元催化剂的组成如下:

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

b) 甘油;

c) 金属盐分为稀土盐与非稀土盐,具体的:

①稀土盐的结构式:MX<sub>n</sub>Y<sub>m</sub>;

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,Tm,Yb,Lu的一种;X为Ka值在10~3以上的羧酸基或磺酸基,即氨基磺酸基、氯乙酸基、二氯乙酸基、三氯乙酸基、三氟乙酸基、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<sub>n</sub>Y<sub>m</sub>;

其中,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、氯乙酸基、二氯乙酸基、三氯乙酸基、氨基磺酸基、邻氯代苯甲酸基、苯磺酸基或磺酸基的一种;Y为-Cl。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述二元羧酸锌催化剂按照以下方法制备得到:

二元羧酸一价金属盐和锌盐在水中反应,收集反应生成的固体,得到二元羧酸锌催化剂。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述反应的初始pH值为5.2~6.3;所述反应的终点pH值为3.8~4.7。

10. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述双金属催化剂按照如下方法制备:

a) 将叔丁醇、水、锌盐化合物和稀土盐化合物混合,得到混合盐溶液;

其中锌盐化合物为 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $Zn(CH_3COO)_2$ 、 $Zn(C1CH_2COO)_2$ 、 $Zn(C1_2CHCOO)_2$ 、 $Zn(C1_3CCOO)_2$ 、 $ZnSO_4$ 和 $Zn(NO_3)_2$ 中的一种或几种；所述稀土盐化合物为 $YCl_3$ 、 $LaCl_3$ 、 $NdCl_3$ 、 $PrCl_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $Nd(NO_3)_3$ 、 $Pr(NO_3)_3$ 、 $Y(C1CH_2COO)_3$ 、 $La(C1CH_2COO)_3$ 、 $Nd(C1CH_2COO)_3$ 、 $Pr(C1CH_2COO)_3$ 、 $Y(C1_2CHCOO)_3$ 、 $La(C1_2CHCOO)_3$ 、 $Nd(C1_2CHCOO)_3$ 、 $Pr(C1_2CHCOO)_3$ 、 $Y(C1_3CCOO)_3$ 、 $La(C1_3CCOO)_3$ 、 $Nd(C1_3CCOO)_3$ 、 $Pr(C1_3CCOO)_3$ 中的一种或几种；

b) 向所述混合盐溶液中加入 $K_3[Co(CN)_6]$ 溶液,搅拌后分离,洗涤,干燥得到稀土掺杂的基于 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 的双金属氰化物。

## 一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子合成技术领域,尤其是涉及一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 二氧化碳是最主要的温室气体,同时也是一种廉价易得的碳资源,自1969年Inoue首次发现二氧化碳与环氧化合物的开环共聚反应以来,将二氧化碳转化固定为高分子材料已经成为二氧化碳利用领域的重要研究方向,其中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)与环氧丙烷(PO)的开环共聚反应(ROCO<sub>P</sub>)最具吸引力,共聚得到的聚碳酸亚丙酯(PPC)中二氧化碳固定量可以达到40%以上,且PPC在一次性塑料包装、农用地膜和环保型聚氨酯原材料领域具有极高应用价值。

[0003] 在二氧化碳-环氧丙烷共聚物的工业化生产领域,目前已实现工业化的催化体系主要包括稀土三元催化体系、二元羧酸锌催化体系与双金属催化体系,其中稀土三元催化体系与二元羧酸锌催化体系在催化二氧化碳与环氧丙烷的聚合过程中,随着反应温度的升高,副产物环状碳酸酯越多,因此,一般制备二氧化碳与环氧丙烷共聚物反应温度控制在70℃以下,为达到合适的转化率,反应时间一般控制在8小时以上,从而导致环氧丙烷的转化率也仅为30%~40%;新兴的双金属催化体系,在催化二氧化碳与环氧丙烷共聚过程中虽然具有较高的单体转化率,但其在反应过程中容易发生爆聚现象,反应程度难以控制,且其高分子聚合产物中醚含量过高,严重影响其制品的环境可降解性。

[0004] 在保证产品质量的前提下,稀土三元催化体系与羧酸锌催化体系所存在的低单体转化率以及双金属催化体系反应程度难以控制的弊端很大程度上限制了二氧化碳与环氧丙烷聚合的工艺选择,除此之外,在二氧化碳与环氧丙烷的聚合过程中,随着聚合反应的进行,后期系统粘度的迅速增大,同样也成为了影响二氧化碳-环氧丙烷共聚物的工业化进程的不利因素。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,本发明的方法转化率高,无爆聚现象,副产物少。

[0006] 本发明提供了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,包括:

[0007] 在溶剂和非均相催化剂的存在下,二氧化碳和环氧丙烷聚合,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物;所述溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、1,3-二氧五环和二氧六环中的一种或几种。

[0008] 优选的,所述溶剂需经分子筛或CaH<sub>2</sub>处理至水含量低于50ppm。

[0009] 优选的,所述溶剂与环氧丙烷的体积比为(0.5~2):1;所述二氧化碳与环氧丙烷的质量比为(30~300):100。

[0010] 优选的,所述非均相催化剂为稀土三元催化剂、二元羧酸锌催化剂或双金属催化

剂。

[0011] 优选的,所述非均相催化剂为稀土三元催化剂时,所述聚合的温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ;聚合的压力为 $3\text{MPa}\sim 15\text{MPa}$ ;聚合的时间为 $8\text{h}\sim 30\text{h}$ ;

[0012] 所述非均相催化剂为二元羧酸锌催化剂时,所述聚合的温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ;聚合的压力为 $3\text{MPa}\sim 15\text{MPa}$ ;聚合的时间为 $8\text{h}\sim 30\text{h}$ 。

[0013] 优选的,所述非均相催化剂为双金属催化剂时,所述聚合的温度为 $40^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ ;聚合的压力为 $3\text{MPa}\sim 15\text{MPa}$ ;聚合的时间为 $8\text{h}\sim 30\text{h}$ 。

[0014] 优选的,所述稀土三元催化剂的组成如下:

[0015] a) 烷基锌为乙基锌、正丙基锌、异丙基锌、正丁基锌、异丁基锌和苯基锌或苄基锌的一种;

[0016] b) 甘油;

[0017] c) 金属盐分为稀土盐与非稀土盐,具体的:

[0018] ①稀土盐的结构式: $\text{MX}_n\text{Y}_m$ ;

[0019] 其中: $n, m$ 为 $0\sim 3$ 的正整数, $n+m=3$ ;

[0020]  $M$ 为 $\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 的一种; $X$ 为 $\text{Ka}$ 值在 $10\sim 3$ 以上的羧酸基或磺酸基,即氨基磺酸基、氯乙酸基、二氯乙酸基、三氯乙酸基、三氟乙酸基、邻氯代苯甲酸基、 $\alpha$ -酒石酸基、苯磺酸基或萘磺酸基的一种; $Y$ 为 $-\text{Cl}$ ;

[0021] ②非稀土盐的结构式为: $\text{MX}_n\text{Y}_m$ ;

[0022] 其中, $M$ 为锌或铝; $\text{Zn}:n, m$ 为 $0\sim 2$ 的正整数, $n+m=2$ ;  $\text{Al}:n, m$ 为 $0\sim 3$ 的正整数, $n+m=3$ ;  $X$ 为柠檬酸基、 $\alpha$ -酒石酸基、亚氨基二乙酸基、氯乙酸基、二氯乙酸基、三氯乙酸基、氨基磺酸基、邻氯代苯甲酸基、苯磺酸基或磺酸基的一种; $Y$ 为 $-\text{Cl}$ 。

[0023] 优选的,所述二元羧酸锌催化剂按照以下方法制备得到:

[0024] 二元羧酸一价金属盐和锌盐在水中进行反应,收集反应生成的固体,得到二元羧酸锌催化剂。

[0025] 优选的,所述反应的初始 $\text{pH}$ 值为 $5.2\sim 6.3$ ;所述反应的终点 $\text{pH}$ 值为 $3.8\sim 4.7$ 。

[0026] 优选的,所述双金属催化剂按照如下方法制备:

[0027] a) 将叔丁醇、水、锌盐化合物和稀土盐化合物混合,得到混合盐溶液;

[0028] 其中锌盐化合物为 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或几种;所述稀土盐化合物为 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{NdCl}_3$ 、 $\text{PrCl}_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3$ 、 $\text{La}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3$ 、 $\text{Pr}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3$ 、 $\text{Y}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3$ 、 $\text{La}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3$ 、 $\text{Pr}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3$ 、 $\text{Y}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$ 、 $\text{La}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$ 、 $\text{Pr}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$ 中的一种或几种;

[0029] b) 向所述混合盐溶液中加入 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 溶液,搅拌后分离,洗涤,干燥得到稀土掺杂的基于 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的双金属氰化物。

[0030] 与现有技术相比,本发明提供了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,包括:在溶剂和非均相催化剂的存在下,二氧化碳和环氧丙烷聚合,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物;所述溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、1,3-二氧五环和二氧六环中的一种或几种。本发明解决了非均相催化体系反应后期由于体系粘度的增大导致的催化剂分散困难,有效提高了环氧丙烷的转化

率;降低了反应底物浓度,避免了由于反应过于剧烈而引起的爆聚现象,实现了聚合反应的简单可控;有效降低了稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系中副产物的生成;大幅度提高了稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系的极限反应温度,从而有效提高了其聚合反应速率;有效提高了双金属催化体系聚合产物链段中的碳酸酯单元含量。实验结果表明,在二氧化碳与环氧丙烷共聚反应过程中引入溶剂,稀土三元催化剂与二元羧酸锌催化剂催化得到的共聚产物中碳酸酯单元含量达到95%~99%,数均分子量为80,000~190,000g/mol,分子量分布为2.50~4.50,副产物环状碳酸酯少于5%,反应12h,环氧丙烷转化率最高可达64.7%;双金属催化剂催化得到的共聚产物中碳酸酯单元含量达到85%~90%,数均分子量为100,000~250,000g/mol,分子量分布为1.90~3.50,副产物环状碳酸酯少于4%,反应10h,环氧丙烷转化率最高可达98.7%。

### 附图说明

[0031] 图1为本发明实施6例产物的分子量;

[0032] 图2为本发明实施6例产物的<sup>1</sup>H-NMR谱图。

### 具体实施方式

[0033] 本发明提供了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,本领域技术人员可以借鉴本文内容,适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是,所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都属于本发明保护的范围。本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述,相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文的方法和应用进行改动或适当变更与组合,来实现和应用本发明技术。

[0034] 本发明提供了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,包括:

[0035] 在溶剂和非均相催化剂的存在下,二氧化碳和环氧丙烷聚合,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物;所述溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、1,3-二氧五环和二氧六环中的一种或几种。

[0036] 本发明提供的二氧化碳-环氧丙烷共聚物即为聚碳酸亚丙酯(PPC)。

[0037] 本发明提供的二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法具体为将非均相催化剂、环氧丙烷和溶剂混合,通入定量的二氧化碳并加热进行聚合反应。

[0038] 本发明对所述混合的具体方式不作限定,优选为以先后加入催化剂、溶剂、环氧丙烷、二氧化碳的顺序。

[0039] 本发明所述聚合反应优选在高压反应釜中进行,本发明对所述高压反应釜的具体型号与规格不作限定,优选为500mL配有机械搅拌的高压反应釜。

[0040] 本发明所述溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、1,3-二氧五环和二氧六环中的一种或几种。本发明对其来源不进行限定,市售即可。所述溶剂需经分子筛或CaH<sub>2</sub>处理至水含量低于50ppm。本发明对于具体的处理方式不进行限定,本领域技术人员熟知的即可。

[0041] 本发明首先提供非均相催化剂,本发明所述非均相催化剂分为稀土三元催化剂、二元羧酸锌催化剂和双金属催化剂。本发明对其来源不作限定,市售或按照本领域技术人员了解的方法制备皆可;优选按照中国专利ZL03105023.9提供的方法合成稀土三元催化

剂;优选按照中国专利201510859248.8提供的方法合成二元羧酸锌催化剂;优选按照中国专利201210086834.X提供的方法合成双金属催化剂。

[0042] 具体的,所述稀土三元催化剂的组成如下:

[0043] a) 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;

[0044] b) 甘油;

[0045] c) 金属盐分为稀土盐与非稀土盐,其中

[0046] ①稀土盐的结构式: $\text{MX}_n\text{Y}_m$ ;

[0047] 其中: $n, m$ 为0~3的正整数, $n+m=3$ ;

[0048]  $M$ 为 $Y, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 的一种; $X$ 为 $\text{Ka}$ 值在10~3以上的羧酸基或磺酸基,即氨基磺酸基、氯乙酸基、二氯乙酸基、三氯乙酸基、三氟乙酸基、邻氯代苯甲酸基、 $\alpha$ -酒石酸基、苯磺酸基或萘磺酸基的一种; $Y$ 为 $-\text{Cl}$ ;

[0049] ②非稀土盐的结构式为: $\text{MX}_n\text{Y}_m$ ;

[0050] 其中, $M$ 为锌或铝; $\text{Zn}: n, m$ 为0~2的正整数, $n+m=2$ ; $\text{Al}: n, m$ 为0~3的正整数, $n+m=3$ ; $X$ 为柠檬酸基、 $\alpha$ -酒石酸基、亚氨基二乙酸基、氯乙酸基、二氯乙酸基、三氯乙酸基、氨基磺酸基、邻氯代苯甲酸基、苯磺酸基或磺酸基的一种; $Y$ 为 $-\text{Cl}$ ;

[0051] 本发明对于稀土三元催化剂的具体制备和组成不作详细阐述,按照中国专利ZL03105023.9所公开的方法准备即可。

[0052] 具体的,所述二元羧酸锌催化剂按照如下方法制得:

[0053] 二元羧酸一价金属盐和锌盐在水中反应,收集反应生成的固体,得到二元羧酸锌催化剂,所述反应的初始 $\text{pH}$ 值为5.2~6.3;所述反应的终点 $\text{pH}$ 值为3.8~4.7。

[0054] 本发明对于二元羧酸锌催化剂的具体制备和组成不作详细阐述,按照中国专利201510859248.8所公开的方法准备即可。

[0055] 具体的,所述双金属催化剂按照如下方法制得:

[0056] ①将叔丁醇、水、锌盐化合物和稀土盐化合物混合,得到混合盐溶液;

[0057] 其中锌盐化合物为 $\text{ZnCl}_2, \text{ZnBr}_2, \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Zn}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2, \text{Zn}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_2, \text{Zn}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2, \text{ZnSO}_4$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或几种;所述稀土盐化合物为 $\text{YCl}_3, \text{LaCl}_3, \text{NdCl}_3, \text{PrCl}_3, \text{Y}(\text{NO}_3)_3, \text{La}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3, \text{Pr}(\text{NO}_3)_3, \text{Y}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3, \text{La}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3, \text{Nd}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3, \text{Pr}(\text{ClCH}_2\text{COO})_3, \text{Y}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3, \text{La}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3, \text{Nd}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3, \text{Pr}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_3, \text{Y}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3, \text{La}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3, \text{Nd}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3, \text{Pr}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$ 中的一种或几种。

[0058] ②向所述混合盐溶液中加入 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 溶液,搅拌后分离,洗涤,干燥得到稀土掺杂的基于 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的双金属氰化物。

[0059] 本发明对于双金属催化剂的具体制备和组成不作详细阐述,按照中国专利201210086834.X所公开的方法准备即可。

[0060] 本发明所述溶剂与环氧丙烷的体积比优选为(0.5~2):1;更优选为(0.8~1.5):1;最优选为(0.9~1.2):1。

[0061] 按照本发明,所述稀土三元催化剂与环氧丙烷的质量比优选为(0.5~5):100;更优选为(1~3):100;最优选为(1.5~2):100。

[0062] 所述二元羧酸锌催化剂与环氧丙烷的质量比优选为(0.5~5):100;更优选为(1~

3):100;最优选为(1.5~2):100。

[0063] 本发明所述双金属催化剂与环氧丙烷的质量比优选为(0.05~0.5):100;更优选为(0.1~0.3):100,最优选为(0.15~0.2):100。

[0064] 本发明所述二氧化碳与环氧丙烷的质量比优选为(30~300):100;更优选为(100~250):100;最优选为(150~200):100。

[0065] 按照本发明,所述非均相催化剂为稀土三元催化剂时,所述聚合的温度为60℃~100℃;更优选为65℃~95℃;最优选为70℃~90℃;特别优选为72℃~90℃;聚合的压力为3MPa~15MPa;更优选为5MPa~12MPa;最优选为7MPa~10MPa。聚合的时间为8h~30h;更优选为9h~24h;最优选为10h~12h。

[0066] 所述非均相催化剂为稀土三元催化剂时,所述聚合的温度为60℃~100℃;更优选为65℃~95℃;最优选为70℃~90℃;特别优选为72℃~90℃;聚合的压力为3MPa~15MPa;更优选为5MPa~12MPa;最优选为7MPa~10MPa。聚合的时间为8h~30h;更优选为9h~24h;最优选为10h~12h。

[0067] 本发明所述非均相催化剂为双金属催化剂时,所述聚合的温度为40℃~70℃;更优选为45℃~65℃;最优选为50℃~60℃。聚合的压力为3MPa~15MPa;更优选为5MPa~12MPa;最优选为7MPa~10MPa。聚合的时间为8h~30h。更优选为9h~24h;最优选为10h~12h。

[0068] 本发明所述聚合反应后还包括冷却:即在聚合反应结束后,将高压反应釜置于冰水浴中,并在反应釜内冷盘管中通入冷却液,使其在30min内迅速冷却至40℃以下。纯化:即用适量无水乙醇多次洗涤沉淀除去产物中剩余溶剂。干燥:聚合产物经纯化后置于真空烘箱内40℃,-0.1MPa条件下烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物。

[0069] 冷却后取反应釜内样品通过核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)测定产物中副产物环状碳酸酯(CPC)及二氧化碳-环氧丙烷共聚物分子链段中醚段(PPO)的含量;冷却、纯化、干燥后所得二氧化碳-环氧丙烷共聚物进行称量,计算产物收率;以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷作为流动相,通过凝胶渗透色谱(GPC)测定共聚产物分子量。

[0070] 本发明提供的二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法相较于通常的本体聚合方式,在大幅度降低聚合反应后期的体系粘度的同时,还具有以下明显优势:

[0071] 1) 稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系中副产物环状碳酸酯的摩尔百分含量降低了3%~5%;

[0072] 2) 较高的反应压力(7.5MPa~10MPa),能有效提高稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系的极限反应温度,在保证产品质量(聚合产物链段中的碳酸酯单元摩尔百分含量高于90%)的前提下,将其极限反应温度提升至90℃~100℃,且在此条件下,反应12h后环氧丙烷的单体转化率达到64.7%;

[0073] 3) 较高的反应压力(7.5MPa~10MPa),有效提高了双金属催化体系聚合产物链段中的碳酸酯单元含量(CU%),在此条件下,反应10h后,产物CU含量最高可达86.7%,较本体聚合聚合产物的CU含量提升了10%,与此同时,环氧丙烷转化率最高可达98.7%;

[0074] 4) 有效平缓了双金属催化体系的反应程度,聚合反应过程中无爆聚现象出现。

[0075] 本发明提供了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法,通过在聚合体系中引入溶剂进行分散,达到了以下目的:1) 解决了非均相催化体系反应后期由于体系粘度的增



大导致的催化剂分散困难,有效提高了环氧丙烷的转化率;2)降低了反应底物浓度,避免了由于反应过于剧烈而引起的爆聚现象,实现了聚合反应的简单可控;3)有效降低了稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系中副产物的生成;4)大幅度提高了稀土三元催化体系和羧酸锌催化体系的极限反应温度,从而有效提高了其聚合反应速率;5)有效提高了双金属催化体系聚合产物链段中的碳酸酯单元含量。

[0076] 本发明所述稀土三元催化剂与二元羧酸锌催化剂催化得到的共聚产物中碳酸酯单元含量达到95%~99%,数均分子量为80,000~190,000g/mol,分子量分布为2.50~4.50,副产物环状碳酸酯少于5%,反应12h,环氧丙烷转化率最高可达64.7%;双金属催化剂催化得到的共聚产物中碳酸酯单元含量达到85%~90%,数均分子量为100,000~250,000g/mol,分子量分布为1.90~3.50,副产物环状碳酸酯少于4%,反应10h,环氧丙烷转化率最高可达98.7%。

[0077] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法进行详细描述。

[0078] 实施例1

[0079] a) 按照中国专利ZL03105023.9制备三元稀土催化剂;40mL稀土三元催化剂(0.001molY(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>+0.01mol甘油+0.02molZnEt<sub>2</sub>+30mL1,3-二氧五环)冷冻干燥脱除溶剂1,3-二氧五环后加入150mL碳酸二乙酯混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入210g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0080] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物80.7g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为95,800g/mol,分子量分布为3.63。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为96%,副产物环状碳酸酯含量3.8%,环氧丙烷转化率为38.1%。

[0081] 实施例2

[0082] a) 按照中国专利201510859248.8制备二元羧酸催化剂;称取2g ZnGA加入150mL碳酸二乙酯中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入210g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0083] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物84.6g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为90,000g/mol,分子量分布为3.53。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为95.5%,副产物环状碳酸酯含量3.6%,环氧丙烷转化率为40%。

[0084] 实施例3

[0085] a) 按照中国专利201210086834.X制备双金属催化剂DMC;称取0.2g DMC加入150mL碳酸二乙酯中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入260g二氧化碳,加热至55℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持55℃反应10h。

[0086] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物200.6g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为178,300g/mol,分子量分布为2.33。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为85.7%,副产物环状碳酸酯含量2.6%,环氧丙烷转化率为98.7%。

[0087] 实施例4

[0088] a) 按照中国专利ZL03105023.9制备三元稀土催化剂;40mL稀土三元催化剂(0.001molY(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>+0.01mol甘油+0.02molZnEt<sub>2</sub>+30mL1,3-二氧五环)冷冻干燥脱除溶剂1,3-二氧五环后加入150mL二氯甲烷混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入210g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0089] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物80.7g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为180,700g/mol,分子量分布为2.75。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为97.8%,副产物环状碳酸酯含量4.9%,环氧丙烷转化率为38%。

[0090] 实施例5

[0091] a) 按照中国专利201510859248.8制备二元羧酸催化剂;称取2g ZnGA加入150mL二氯甲烷中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入210g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0092] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物80.5g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为177,900g/mol,分子量分布为3.09。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为98.5%,副产物环状碳酸酯含量2.7%,环氧丙烷转化率为37.4%。

[0093] 实施例6

[0094] a) 按照中国专利201510859248.8制备二元羧酸催化剂;称取2g ZnGA加入150mL二氯甲烷中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙

烷,充入230g二氧化碳,加热至90℃,反应釜内压力最高至9MPa,开始计时,维持90℃反应12h。

[0095] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物136.6g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为117,200g/mol,分子量分布为4.37。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为96.4%,副产物环状碳酸酯含量4.8%,环氧丙烷转化率为64.7%。

#### [0096] 实施例7

[0097] a) 按照中国专利201210086834.X制备双金属催化剂DMC;称取0.2g DMC加入150mL二氯甲烷中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入260g二氧化碳,加热至55℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持55℃反应10h。

[0098] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物191.3g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为156,300g/mol,分子量分布为2.91。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为86.7%,副产物环状碳酸酯含量2.3%,环氧丙烷转化率为93.5%。

#### [0099] 实施例8

[0100] a) 按照中国专利ZL03105023.9制备三元稀土催化剂;40mL稀土三元催化剂(0.001molY(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>+0.01mol甘油+0.02molZnEt<sub>2</sub>+30mL1,3-二氧五环)中再加入120mL1,3-二氧五环混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入210g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0101] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物78.6g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为108,100g/mol,分子量分布为3.58。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为96.5%,副产物环状碳酸酯含量3.0%,环氧丙烷转化率为36.9%。

#### [0102] 实施例9

[0103] a) 按照中国专利201510859248.8制备二元羧酸催化剂;称取2g ZnGA加入150mL1,3-二氧五环中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入210g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0104] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物88.2g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为94,700g/mol,分子量分布为3.40。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为96.4%,副产物环状碳酸酯含量2.9%,环氧丙烷转化率为41.4%。

[0105] 实施例10

[0106] a) 按照中国专利201210086834.X制备双金属催化剂DMC;称取0.2g DMC加入150mL1,3-二氧五环中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,加入150mL环氧丙烷,充入260g二氧化碳,加热至55℃,反应釜内压力最高至7MPa,开始计时,维持55℃反应10h。

[0107] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物197.2g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为106,900g/mol,分子量分布为3.25。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为85.8%,副产物环状碳酸酯含量2.0%,环氧丙烷转化率为96.7%。

[0108] 对比例1

[0109] a) 按照中国专利ZL03105023.9制备三元稀土催化剂;40mL稀土三元催化剂(0.001molY(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>+0.01mol甘油+0.02molZnEt<sub>2</sub>+30mL1,3-二氧五环)冷冻干燥脱除溶剂1,3-二氧五环后加入150mL环氧丙烷混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,充入190g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至4.2MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0110] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物72.4g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为96,200g/mol,分子量分布为4.71。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为93.6%,副产物环状碳酸酯含量6.0%,环氧丙烷转化率为34.8%。

[0111] 对比例2

[0112] a) 按照中国专利201510859248.8制备二元羧酸催化剂;称取2g ZnGA加入150mL环氧丙烷中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,充入190g二氧化碳,加热至70℃,反应釜内压力最高至4.2MPa,开始计时,维持70℃反应12h。

[0113] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-

0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物74.9g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为88000g/mol,分子量分布为4.75。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为91.4%,副产物环状碳酸酯含量7.1%,环氧丙烷转化率为36.6%。

[0114] 对比例3

[0115] a) 按照中国专利201210086834.X制备双金属催化剂DMC;称取0.2g DMC加入150mL环氧丙烷中混合均匀后投入经过无水无氧预处理的500mL高压反应釜中,充入270g二氧化碳,加热至55℃,反应釜内压力最高至4.2MPa,开始计时,维持55℃反应10h。

[0116] b) 反应结束后将反应釜迅速转移至冰水浴中,并在釜内内冷盘管中通入冷却液,将体系温度迅速冷却至低于40℃,将反应釜内压力缓慢泄压至常压,打开反应釜取出釜内混合产物,用无水乙醇洗涤沉淀3次,除去产物中剩余的溶剂,再置于真空烘箱内40℃、-0.1MPa处理10h,烘干至恒重,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物178.7g。以窄分布聚苯乙烯为标样,二氯甲烷为流动相,GPC测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物的数均分子量为90800g/mol,分子量分布为3.77。<sup>1</sup>H-NMR测得二氧化碳-环氧丙烷共聚物链段中酯含量为76.7%,副产物环状碳酸酯含量3.9%,环氧丙烷转化率为92.1%。

[0117] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

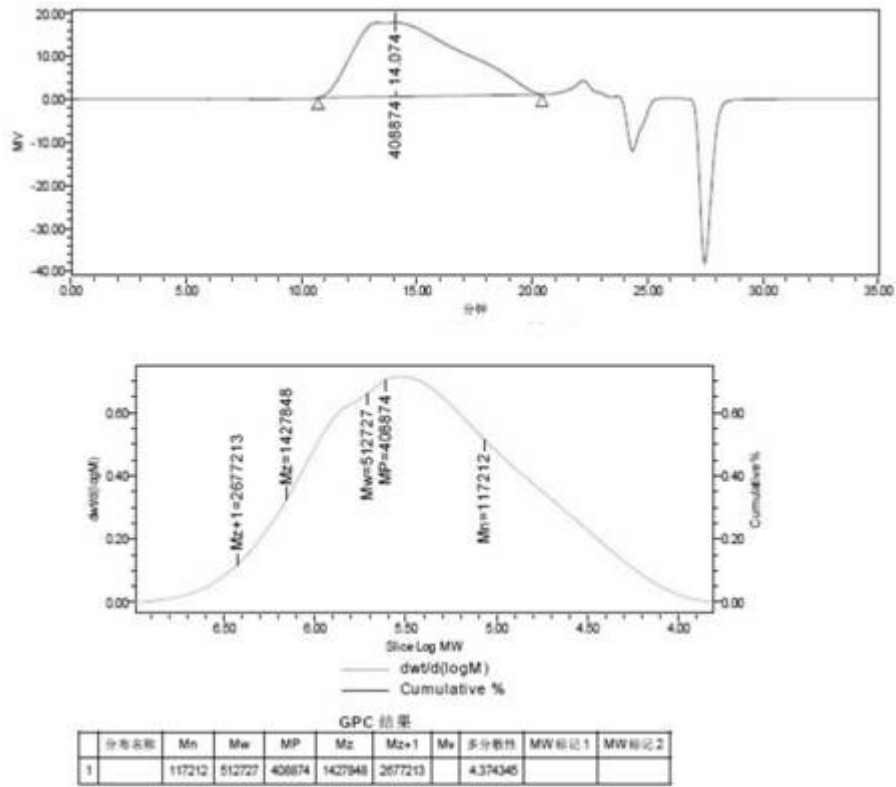


图1

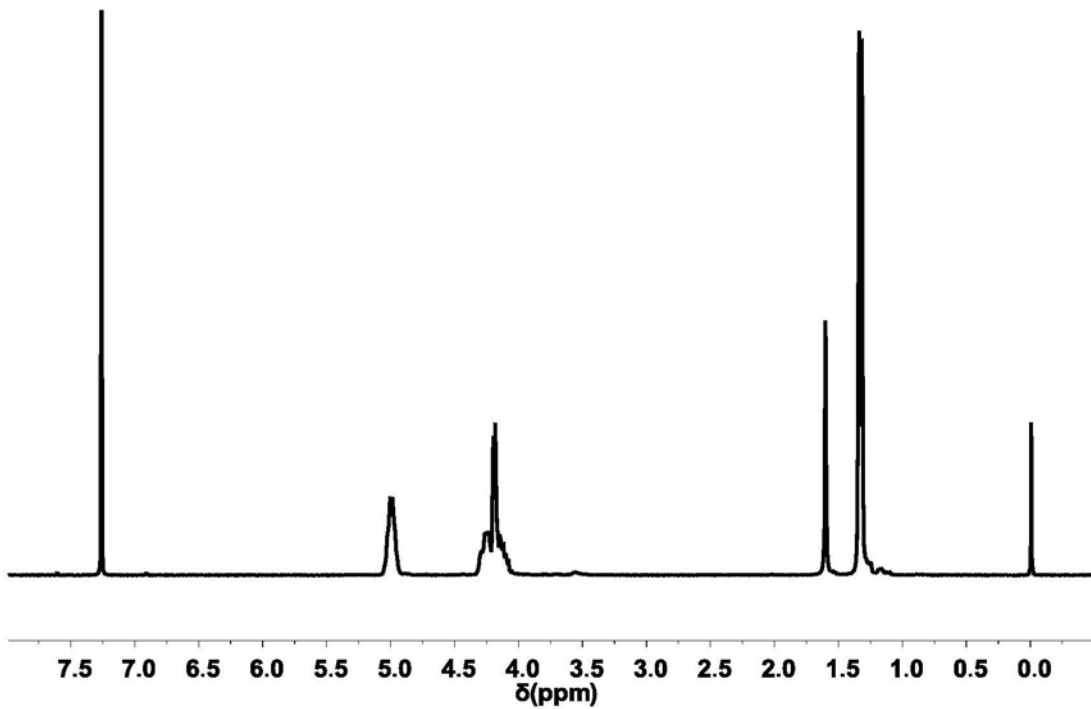


图2