

文章编号: 1001-3555(2023)05-0498-14

戊二酸锌体系催化合成二氧化碳基聚碳酸酯研究进展

刘 振*, 吴玉龙, 聂迎芳, 孙 莉, 奚桢浩*

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室; 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要: 二氧化碳 (CO₂) 是一种无毒无害、性质稳定、可再生的 C1 资源。近年来, 以 CO₂ 为原料合成的 CO₂ 基聚酯受到了广泛关注。其中, 戊二酸锌催化 CO₂ 和环氧化物共聚生成聚碳酸酯成为 CO₂ 高值转化的途径之一 (特别是戊二酸锌催化 CO₂ 和环氧化物共聚, 包括引入酸酐、环酯等三元共聚)。我们综述了近年来戊二酸锌催化 CO₂ 基聚合反应的研究进展, 对催化剂发展、结构、活性和产物性能等进行了系统的总结, 分析了戊二酸锌催化剂在聚合反应过程中的优势和不足, 最后对戊二酸锌催化剂的发展、挑战等进行了展望分析。

关键词: 二氧化碳; 环氧化物; 戊二酸锌; 聚合反应; 聚碳酸酯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.009

CO₂ 是一种无毒无害、来源丰富、可再生的碳一资源^[1-4]。CO₂ 的化学转化是目前研究的热点之一, 受到化学工作者的广泛关注^[5-8]。CO₂ 的化学转化主要包括: 1) 羧化、环化偶联反应; 2) 光电还原反应; 3) 氢化反应; 4) 合成丙烯酸酯/盐; 5) 合成聚碳酸酯等。其中, CO₂ 和环氧化物开环共聚合成的聚碳酸丙烯酯 (PPC)^[9], 可以用做生物降解的地膜材料, 从而代替不可降解的低密度聚乙烯地膜, 有着较大的市场应用前景。

由于 CO₂ 固有的化学稳定性, 以戊二酸锌为代表的催化剂体系是 CO₂ 化学转化合成 PPC 的关键技术^[10]。1969 年 Inoue 等^[11] 使用二乙基锌 (ZnEt₂)/水作为催化剂, 首次以 CO₂ 为原料合成了 PPC, 活性为 13.4 g_{聚合物}/g_{催化剂} (g_{poly}/g_{cat})。此后, 研究者们开发了众多基于锌和其他金属的非均相催化剂, 主要包括戊二酸锌 (ZnGA) 催化剂^[12]、双金属氰化物 (DMC) 催化剂^[13]、稀土配合物催化剂^[14]、金属卟啉催化剂^[15]、Salen 催化剂^[16] 等。其中 ZnGA 由于合成过程简单、原料廉价易得, 是一类研究较为广泛的 CO₂ 和环氧化物共聚的催化剂体系^[9]。我们从戊二酸锌催化剂, CO₂/PO 二元共聚以及 CO₂/PO/第三单体三元共聚等方面进行综述, 旨在阐述 ZnGA 催化剂在 CO₂ 基聚碳酸酯合成领域的研究进展。

1 戊二酸锌催化剂

传统 ZnGA 催化剂具有制备简单、无毒、廉价和副产物含量低等优点, 是 CO₂ 和环氧丙烷 (PO) 共聚的非均相催化体系之一^[17-19]。催化剂的活性中心及配体环境对 CO₂/PO 共聚反应有显著影响。2003 年, Ree 课题组^[20] 发现 ZnGA 表面的羧基基团为层状结构。与外层结构相比, 内层结构中含有更多的 Zn-OH 活性基团。PO 分子比 CO₂ 更容易吸附在 ZnGA 表面上, 并插入 Zn-O 键, 这表明 ZnGA 催化 CO₂/PO 的共聚反应由 PO 分子的配位引发 (图 1)。随后 Kim 等^[21] 采用单晶 X 射线, 再次证实了

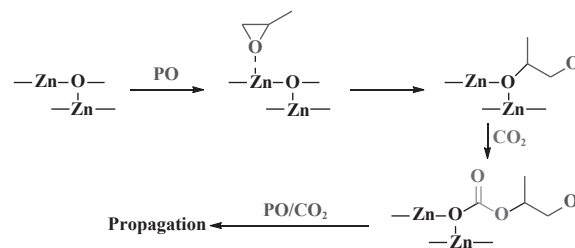


图 1 ZnGA 催化 CO₂/PO 共聚引发机理^[21]

Fig.1 Proposed initiation mechanism for the copolymerization of PO and CO₂ catalyzed by ZnGA^[21]

ZnGA 的层状结构。每个锌中心由不同位置的戊二酸基团的四个氧原子四面体配位, 从而形成锌和戊

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-06-08.

基金项目: 上海市浦江人才计划 (No. 18PJ1402500) 和国家自然科学基金 (No. 22171084) 资助项目 (Project supported by the Pujiang Talent Program (No. 18PJ1402500) and the National Natural Science Foundation of China (No. 22171084)).

作者简介: 刘振 (1982-), 男, 博士研究生, 研究方向是 CO₂ 转化与利用, 乙烯齐聚. E-mail: liuzhen@ecust.edu.cn (Liu Zhen (1982-), Male, PhD, research in the CO₂ transformation & utilization, ethylene oligomerization, E-mail: liuzhen@ecust.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: liuzhen@ecust.edu.cn; zhxixi@ecust.edu.cn.

二酸离子的交替层状结构。

戊二酸锌单晶结构的制备和表征对于研究其催化性能具有重要意义。2004年, Ree课题组^[21]利用六水合高氯酸锌 $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和戊二腈 $[\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]$ 首次合成了单晶 sc-ZnGA(图2)。Chish-

olm等^[22]同样认为 CO_2/PO 共聚发生在 ZnGA 表面上的 Zn-OH 活性位点。2020年, Vineetha等^[23]首次采用凝胶扩散法生长了戊二酸锌晶体。热重分析(TGA)和差热分析(DTA)的结果表明, ZnGA在 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 以下具有热稳定性, 在 $410\sim 509\text{ }^\circ\text{C}$ 分解为

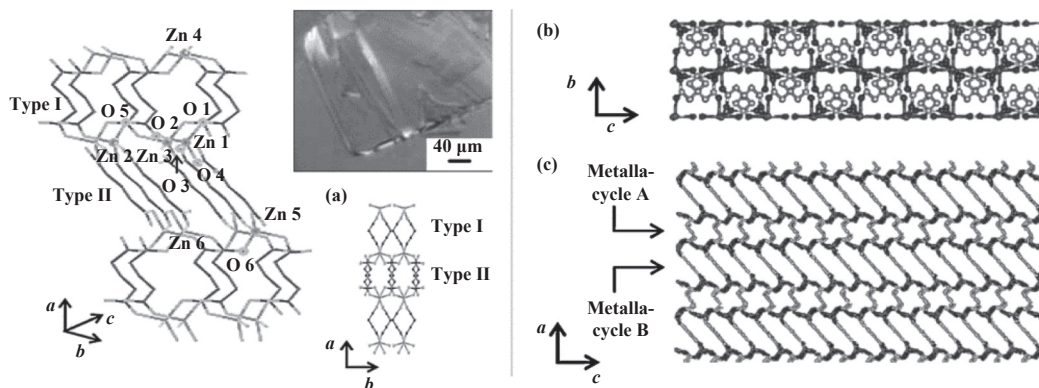


图2 ZnGA 单晶结构^[21]

Fig.2 The single crystal structure of ZnGA^[21]

碳酸锌。

2 ZnGA 催化 CO_2/PO 二元共聚

2.1 锌源的影响

ZnGA 催化剂体系具有合成简单, 原料廉价易得, 产物 PPC 分子量高、副产物环状碳酸酯 (CPC) 少等特点。自 Ionue 首次以 CO_2 为原料合成 PPC 后, 科学工作者广泛研究了 CO_2 和环氧化物开环共聚的催化体系。1999年, Ree课题组^[24]考察了锌源对合成催化剂体系的影响。在氧化锌、氢氧化锌、硝酸锌和二乙基锌 4 种锌源中, 以氧化锌 (ZnO) 为锌源合成的 ZnGA 具有相对较低的表面积、较高的结晶度, ZnGA 的收率大于 98%, 最高活性为 $70.0\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$, 产物 PPC 的 M_n 为 210.0 kDa。除 ZnEt_2 外, 氧化锌^[24]、乙酸锌^[25]、硝酸锌^[26]、氢氧化锌^[25] 等均可作为锌源。2003年, Ree课题组^[26]分别研究了以氧化锌、硝酸锌和二乙基锌合成的 ZnGA 在

CO_2/PO 共聚反应中的催化活性。结果表明, 比表面积低, 但结晶度和结晶质量高的 ZnGA 催化剂显示出更高的催化活性。ZnGA 催化剂中的锌原子与戊二酸配体的羧基氧以四面体的方式进行配位。催化剂的锌-氧距离为 $0.195\sim 0.196\text{ nm}$, 相邻的锌原子之间的距离为 $0.319\sim 0.323\text{ nm}$ ^[25,27]。

2006年, Ree课题组^[25]以不同的锌源合成了 ZnGA(图3), 研究了 ZnGA 催化剂的催化活性与结晶度和结晶质量的关系。结果表明, 以二水合乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 合成的 ZnGA 催化剂结晶度为 77.6%, 具有花瓣般的形态结构和较大的表面积 ($48.5\text{ m}^2/\text{g}$), 其催化活性为 $83.0\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$, 产物分子量为 160.0 kDa。当 ZnGA 催化剂的结晶度和结晶质量相同时, 比表面积越大, 催化活性越高。

2.2 酸源的影响

1981年, Soga课题组^[12]研究了一系列脂肪族二羧酸与氢氧化锌合成的催化剂体系, 结果表明,

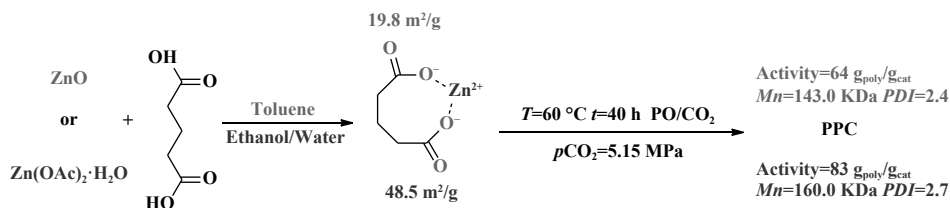


图3 不同锌源合成的 ZnGA 催化 CO_2/PO 共聚反应^[25]

Fig.3 Copolymerization of PO and CO_2 catalyzed by ZnGA from different Zn sources^[25]

ZnGA 表现出最高的 CO_2/PO 共聚活性. Ree 课题组^[25,28] 使用 11 种不同戊二酸衍生物与氧化锌反应 (图 4(a)). 与 ZnGA 相比 (图 4(b)), 采用戊二酸衍生物制备的催化剂在产率、催化活性和产物 PPC 分子量等方面相对较低. 其原因主要表现在以下两个方面: (1) 戊二酸中给电子基团或吸电子基团的引入改变了羧酸的亲和性, 从而导致 Zn 金属中心路易斯酸度的变化; (2) 在 ZnGA 周围引入侧基取代基增加了 Zn 金属中心的空间位阻, 改变了羧酸盐与 Zn 金

属中心的配位特性, 降低了催化活性. 2011 年, Rieger 课题组^[29] 对 ZnGA 进行了实验表征和晶体结构的计算, 比较了琥珀酸锌、戊二酸锌、己二酸锌和庚二酸锌的催化特性. 结果表明, 戊二酸锌、己二酸锌和庚二酸锌的双锌中心 Zn—Zn 的距离为 0.43~0.50 nm, 而琥珀酸锌的 Zn—Zn 距离为 0.48~0.68 nm. 作者认为, Zn—Zn 间距离的不同是引起琥珀酸锌与同系物之间催化活性差异的主要原因.

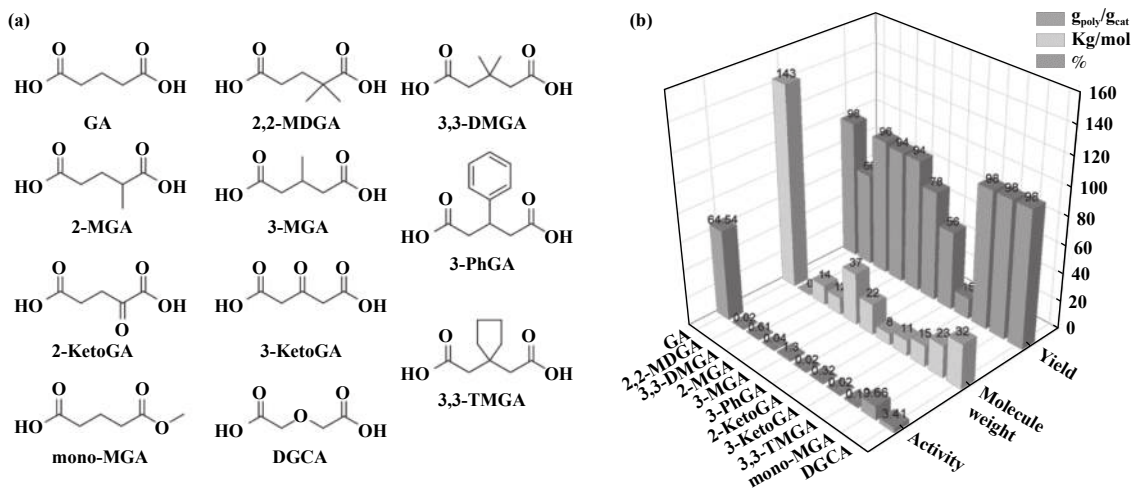


图 4 (a) 戊二酸及其衍生物结构^[25,29]; (b) 戊二酸衍生物对产率、活性和分子量的影响

Fig. 4 (a) Structures of glutaric acid and its derivatives^[25,29]; (b) The effect of different glutaric acid derivatives on yield, activity and molecular weight

2.3 制备过程的影响

催化剂的活性、选择性, 产物分子量、热力学性能等与制备过程密切相关. 2002 年, 孟跃中课题组研究了制备方法对合成 ZnGA 催化剂的影响. 结果表明, 超声处理相比球磨法, 在更大程度上降低了 ZnGA^[30-31] 催化剂的粒径, 增大了比表面积. 结晶度相同时, 较大的比表面积可以提供更高的催化活性, 产物分子量也相对更高. 作者推测戊二酸锌的结晶度和结晶完整性分别是活化 CO_2 的先决条件和提高 CO_2/PO 共聚活性的关键因素. 使用机械搅拌和超声处理后, 催化活性可达 $160.4 \text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$, 产物 PPC 具有完整的交替结构, M_n 为 26.3 kDa. 孟跃中课题组^[31] 使用超声法合成的 ZnGA, 显著降低了催化剂粒径, 活性达 $160.4 \text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$. 当催化剂粒径减小后更容易发生颗粒团聚等问题, 催化剂活性仍受到很大的限制^[29].

同期, Chisolm 课题组^[22] 研究发现, ZnGA 催化 PO 均聚和 CO_2/PO 共聚反应中, 共聚物由 OH 基团

封端, 表明 Zn-OH 基团可能是 ZnGA 体系中的起始活性物种. 在 60°C 、不通 CO_2 情况下, ZnGA 可催化 PO 生成规则的首尾相连 (HT) 结构的聚醚 (PPO); 在 60°C 、 CO_2 压力 (p_{CO_2}) 为 5 MPa 时, ZnGA 可催化 CO_2/PO 共聚生成 PPC, 产率大于 97%. 在生成的 PPC 中, HT 结构约占 70%, 首首相连 (HH) 和尾尾相连 (TT) 的结构约占 30%(图 5(a)). 作者提出了 PO 开环的反应机理: 邻近的醇盐基团从背面进攻与 Zn 结合的 PO 分子, 该醇盐基团与锌中心结合引发了环氧丙烷均聚反应 (图 5(b)).

2010 年, Dehghani 课题组^[32] 研究了超临界 CO_2 对制备 ZnGA 催化剂的影响. 结果表明, 超临界 CO_2 对催化剂颗粒大小的影响可以忽略不计, 但戊二酸锌的结晶度提高 12%, 催化活性提升约 10%. Dehghani 课题组^[32] 开发了一种合成 ZnGA 的超临界流体工艺, 催化剂活性从 $67.4 \text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$ 提高到 $74.2 \text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$. 在超临界 CO_2 中合成 ZnGA 的产率超过 85%, 与以甲苯为溶剂合成的 ZnGA 体系相当.

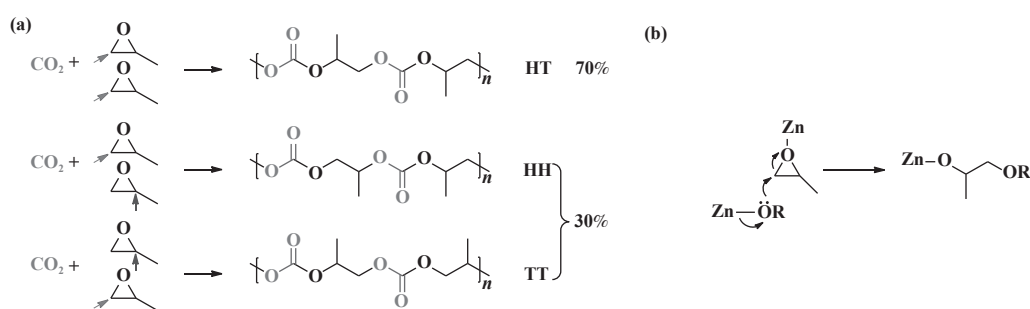


图 5 (a) 聚碳酸酯单元的区域序列; (b) 从背面进攻 PO 开环反应机理^[22]

Fig.5 (a) Regiochemistry of polycarbonates; (b) Ring-opening of PO by a back-side attack mechanism^[22]

2017 年, Lee 课题组^[33]考察了催化剂制备温度和反应时间对 ZnGA 催化剂性能和产物 PPC 性能的影响. 在 70 °C 下, 反应 9 h 制备的 ZnGA 结晶度达到 42.5%, 产物 PPC 分子量为 99.1 kDa, 分子量分布为 1.3. GA 转化率决定了与锌金属中心相连的配体的数量及催化剂活性中心的数量. 王嘉骏课题组^[34]研究了压力对 ZnGA 催化 CO₂/PO 共聚反应的影响. 在低压 (0.5~2.6 MPa) 下, 随着 CO₂ 浓度增加, 共聚速率随着压力的增加而增加. 高压 (3.5~5.2 MPa) 有利于提高 PPC 的选择性和聚合物链交替结构的形成. 但高压导致催化剂/环氧化物稀释, 降低了反应速率. 最佳压力范围为 2.6~3.5 MPa. 2017 年, Salmi 课题组^[35]以乙酸锌和戊二酸为原料, 在 200~250 °C 下研究了原子层沉积法沉积戊二酸锌薄膜. 表征结果显示, 在 200 °C 下沉积的薄膜呈结晶状态, 其晶体结构与戊二酸锌相匹配. 该薄膜可用于催化 CO₂/PO 共聚反应.

2.4 ZnGA 的改性

ZnGA 具有制备过程简单、选择性高、产物分子量高等优点, 但活性低依旧是 ZnGA 工业化所面临的主要问题. Rieger 课题组^[29]基于前人的经验总结了 ZnGA 改性的方法, 主要包括: (1) 改变搅拌过程; (2) 后修饰; (3) 使用具有高比表面积的添加剂; (4) 调控晶体生长.

2019 年, Yoon 课题组^[36]用氯化铁 (FeCl₃) 和氯化锌 (ZnCl₂) 改性的 ZnGA 催化 CO₂/PO 共聚, 活性分别从 72.4 提高到 90.9 和 100.1 g_{poly}/g_{cat}, 分别提高了 25% 和 38%. 随后, Yoon 课题组^[37]采用甲醇盐酸溶液蚀刻 ZnGA 表面, 形成酸刻蚀的纳米 ZnGA 催化剂, 活性从 72.4 提高到 132.1 g_{poly}/g_{cat}, 提高 83%. 2015 年, 高利军等^[38]采用二氧化硅 (SiO₂) 负载的 ZnGA 催化剂, 活性从 65.1 提高到 131.3 g_{poly}/

g_{cat}. SiO₂ 负载后 ZnGA 的比表面积增加, 晶体质量提高, 但整体结晶度下降. 为了提高催化剂活性, 研究者将 ZnGA 催化剂负载到比表面积较大的材料上, 如蒙脱土^[39], MCM-41 分子筛^[40], 全氟化合物^[41], 或者进行酸改性^[37], SO₂ 改性^[42]等, 这些改性方法在不同程度上提高了 ZnGA 的活性 (表 1).

一般而言, ZnGA 催化剂的表面积越大, 结晶度越高, 则催化活性越高. 2005 年, Kim 课题组^[43]在合成 ZnGA 过程中采用两亲性嵌段共聚物作为有机模板, 以减少颗粒团聚, 提高催化活性. 从产物中分离出的 ZnGA 催化剂活性低于新合成的催化剂.

2022 年 Jang 课题组^[44]利用 H₃[Co(CN)₆] 活化 2D 形态的 ZnGA (2D-ZnGA), 催化剂活性提高到 855.0 g_{poly}/g_{cat}, 产物中碳酸酯单元含量为 61%, PPC 选择性为 82.0%, Mn 为 72.6 kDa, T_g 为 20.0 °C. 这是目前所报道的活性最高的 ZnGA 体系. 氰化物的加入对于 ZnGA 活性的提升具有积极作用.

将 ZnGA 与其他催化剂复合可以有效提高 ZnGA 的催化活性, 改善产物性能. 2016 年, 刘柏平课题组^[45]将 ZnGA 与高活性 DMC 催化剂按摩尔比 10 : 1 复合, 催化活性从 134.2 增加到 508.0 g_{poly}/g_{cat}. 共聚反应产生几乎交替的共聚物, 其碳酸酯单元含量为 97.7%, Mn 为 200.0 kDa, 聚合物多分散指数 (PDI) 为 1.9. 共聚反应表现出高活性、高选择性、产物高分子量等特点, 表明 ZnGA 和 DMC 催化 CO₂/PO 共聚过程中表现出一定的协同作用.

由表 1 可见, ZnGA 催化剂通过改性及复配, 催化活性有了一定幅度的提升, 但催化剂活性、产物分子量和产物性能方面距离工业化应用仍然存在一定的距离^[29]. 尽管如此, 由于 ZnGA 催化 CO₂/PO 共聚反应具有产物 PPC 分子量高, 副产物 CPC 含量低等特点, 依旧是生产 CO₂ 基聚碳酸酯最具工业化

表 1 改性 ZnGA 催化 CO₂/PO 共聚反应Table 1 Copolymerization of CO₂/PO catalyzed by modified ZnGA

ZnGA modification	Activity(before) ^a	Activity(after)	Mn(before) ^b	Mn(after)	Ref.
ZnCl ₂	72.4	100.1	156.4	208.0	[36]
FeCl ₃	72.4	90.9	156.4	262.4	[36]
HCl treatment	72.4	132.1	156.4	147.8	[37]
SiO ₂ -supported	66.9	134.7	11.5	14.5	[38]
acid-treated montmorillonite	—	104.0	—	20.5	[39]
MCM-41-supported	75.3	87.2	156.0	28.3	[40]
per-fluorinated compound	—	126.0	—	56.1	[41]
SO ₂	8.2	103.1	175.0	175.0	[42]
ultrasonic methodology	67.3	160.4	51.2	26.3	[30]
PE6400	—	64.0	—	143.0	[43]
scf-CO ₂	67.4	73.8	76.3	93.1	[32]
H ₃ [Co(CN) ₆]	33.1	855.0	49.3	72.6	[44]
DMC	19.3	508.0	180.0	200.0	[45]

a. g_{poly}/g_{cat}; b. kDa

潜力的催化剂之一。

2.5 二元共聚反应机理

2011年, Klaus等^[29]提出了 ZnGA 催化 CO₂/PO 共聚反应机理(图 6): 该机理涉及戊二酸锌表面上两个活性位点的相互作用, 共聚反应由 PO 和 CO₂ 交替插入进行, 包括碳酸盐对已配位的 PO 亲核进攻和 CO₂ 插入锌—醇盐键。

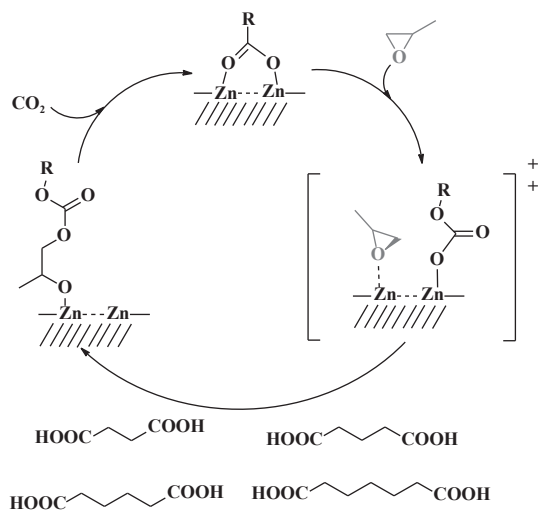


图 6 戊二酸锌表面 CO₂/PO 共聚的双金属反应途径^[29]

Fig.6 Bimetallic reaction pathway for CO₂/PO copolymerization on zinc dicarboxylate surface^[29]

通过向反应中加入醇或水等链转移剂 (CTA) 可使聚合物链发生终止反应, 增长中的链也可以通

过链转移与催化剂的活性中心分离. 在 CO₂/环氧化物反应共聚中加入链转移剂可在聚合物末端引入官能团, 如羟基等. 2019年, Darendbourg^[46]详细研究了水作为链转移剂在 CO₂/环氧化物共聚反应中的作用和功能(图 7).

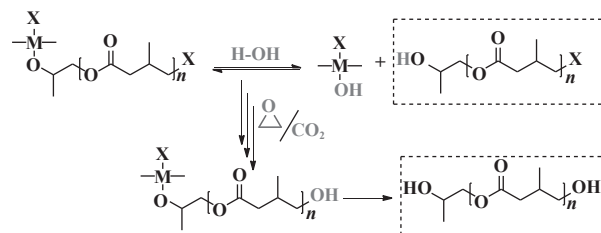


图 7 PO 和 CO₂ 在水存在下的永生共聚反应^[46]

Fig.7 Immortal copolymerization of PO and CO₂ in the presence of water^[46]

CO₂/环氧化物共聚通常通过一个或两个金属中心的配位—插入机理进行^[47-48], 主要包括 3 个基本步骤(图 8): (1) 链引发, (2) 链增长, (3) 链终止. 一分子环氧化物或 CO₂ 在金属活性中心上配位插入形成金属醇盐或金属碳酸盐中间体, 引发基团连接到增长链的末端. 另一分子 CO₂ 或环氧化物插入金属—氧键继续进行链增长反应. 两种单体交替插入形成碳酸酯键. 然而, 在反应过程中可能发生两种副反应^[29,49]: (1) 发生回咬反应 (backbiting reaction) 形成环状碳酸酯 CPC, (2) 环氧化物分子连续插入生

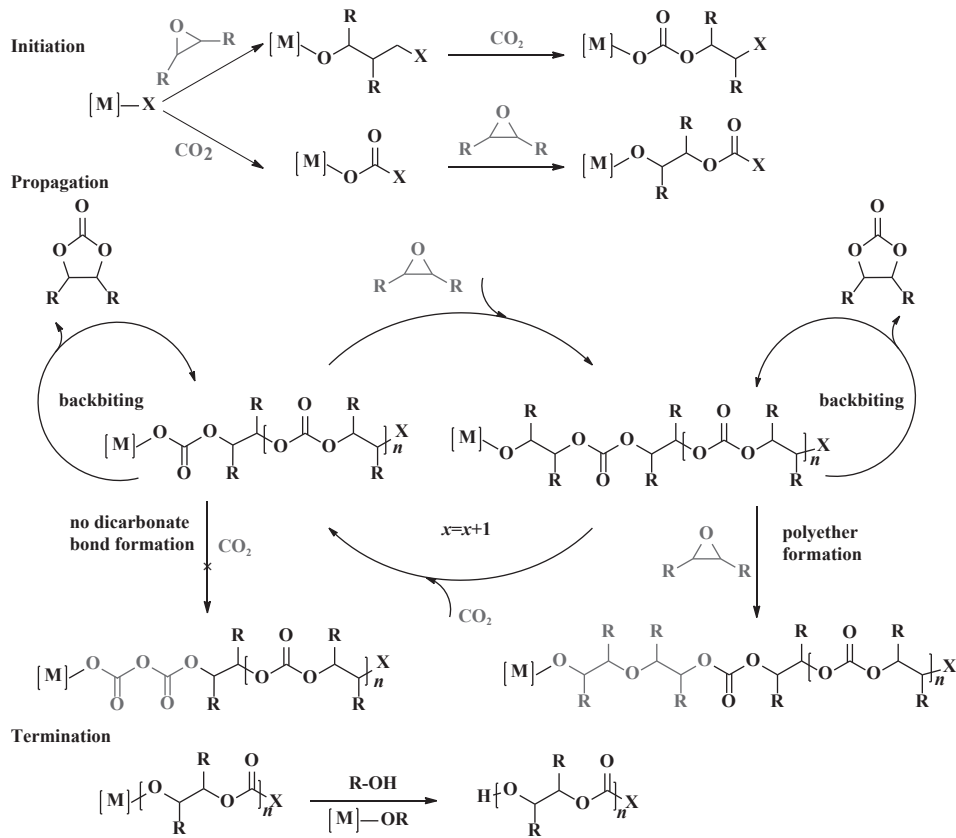


图 8 CO₂/环氧化物开环共聚反应机理^[47-48]

Fig.8 General mechanism of the ring opening copolymerization of epoxides and CO₂^[47-48]

成醚键. 两个 CO₂ 分子的连续插入因反应能垒较高而不能发生^[49].

3 ZnGA 催化 CO₂/PO/第三单体共聚

CO₂/PO 二元共聚产物的玻璃化转变温度 (<40.0 °C) 相对较低, 在共聚中引入第三单体可以有效提高产物的热力学性能和机械性能. 马来酸酐是 CO₂/PO/第三单体三元共聚中常见的第三单体. 除此之外, 还有邻苯二甲酸酐 (PA)、衣康酸酐 (IAn) 等, 结构式如图 9 所示. 通过改变反应条件和单体之间的摩尔比, 可以调控三元共聚产物的玻璃化转变温度. 其次, PPC 链反咬形成的副产物 CPC, 其沸点高达 242.0 °C, 难以通过热处理去除, 第三单体的引入可有效降低聚合产物中 CPC 的含量.

3.1 CO₂/PO/环状酸酐三元共聚

2008 年, 孟跃中课题组^[50] 利用全氟化合物负载的 ZnGA 催化剂实现了 CO₂/PO/马来酸酐三元共聚, 在 60 °C、pCO₂ 为 5.2 MPa 的条件下反应 40 h, 得到共聚产物聚马来酸碳酸丙烯酯 (PPCMA). 在环氧丙烷与马来酸酐摩尔比为 30 : 1 时, 产物

PPCMA301 的 *Mn* 为 67.1 kDa, *PDI* 为 3.28, 催化剂活性为 72.5 g_{poly}/g_{cat}. 随着马来酸酐加入量的增加, PPCMA 的热稳定性显著提高. 随后, Song 等^[51] 使用过氧化二异丙苯 (DCP) 作为交联剂, 使含有少量马来酸酐的 PPCMA 发生交联. 与未交联的 PPCMA 相比, 热性能和机械性能有显著提高. 含有 DCP 质量分数为 0.6% 的 PPCMA 的 5% 失重温度 (*T_{d,-5%}*) 和最大失重温度 (*T_{d,max}*) 分别为 261.0 和 300.0 °C. 含有 DCP 质量分数为 0.8% 的 PPCMA 的 *T_g* 为 42.9 °C, 拉伸强度为 45.59 MPa.

2014 年, 孟跃中课题组^[52] 报道了 ZnGA 催化 CO₂/PO/邻苯二甲酸酐三元共聚, 在 75 °C、pCO₂ 为 5 MPa, 马来酸酐与环氧丙烷摩尔比为 1 : 8 条件下, 反应 15 h 得到 CO₂/PO/邻苯二甲酸酐共聚产物, *Mn* 为 210.0 kDa, *PDI* 为 2.8, 催化剂活性为 52.8 g_{poly}/g_{cat}, 分子量分布较宽, 且聚合产物中存在一定量的醚键 (3.3%~5.1%(摩尔分数)). 由于邻苯二甲酸酐插入 Zn-OH 的速率很慢, 导致 CO₂ 的反应速率 (*r*CO₂=5.94) 显著高于邻苯二甲酸酐, 产物为无规则结构.

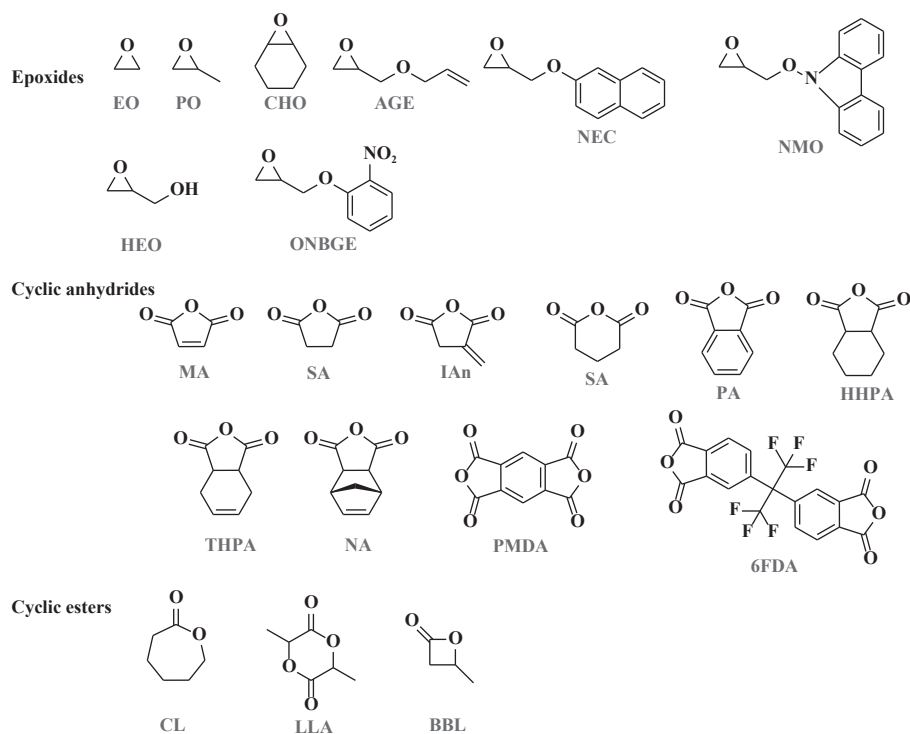


图9 常见的环氧化物、环状酸酐和环酯的结构

Fig.9 Structures of commonly applied epoxides, cyclic anhydrides and cyclic esters

宋鹏飞课题组^[53]报道了 ZnGA 催化 $\text{CO}_2/\text{PO}/$ 衣康酸酐三元共聚, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2$ 为 5.2 MPa , 衣康酸酐与环氧丙烷摩尔比为 $1:20$ 条件下, 反应 40 h 获得三元共聚产物 PPCIAn, M_n 为 101.0 kDa , PDI 为 2.8 , 催化剂活性为 $42.3\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$. $T_{d,-5\%}$ 为 $257.8\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,max}$ 为 $286.1\text{ }^\circ\text{C}$. 随着衣康酸酐与环氧丙烷摩尔比增加, 催化活性提高大约 $10.0\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$.

2013 年, 丰九英课题组^[54]报道了 $\text{CO}_2/\text{PO}/$ 均苯四甲酸二酐 (PMDA) 三元共聚, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2$ 为 5.4 MPa 条件下, 反应 36 h 得到共聚产物, 均苯四甲酸二酐相对 PO 的添加量不超过 4% (摩尔分数) 的产物表现出优异的热性能和机械性能, $T_{d,-5\%}$ 大于 $270.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,max}$ 大于 $288.0\text{ }^\circ\text{C}$, 拉伸强度为 $26\sim 45\text{ MPa}$. 催化活性最高为 $47.3\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$, 重均分子量高达 $180.0\sim 860.0\text{ kDa}$. 2019 年, Gao 等^[55]成功地将马来酸酐均聚物 (MAO) 引入 PPC 主链. MAO 的质量比从 0 增加到 3.75% , 产率从 26.0 提高到 $67.0\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$, $T_{d,-5\%}$ 和 $T_{d,max}$ 分别从 215.0 和 $256.0\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 287.7 和 $302.5\text{ }^\circ\text{C}$. 但 T_g 最大值仅为 $36.2\text{ }^\circ\text{C}$, 马来酸酐均聚物的引入并不能明显改善聚合物的力学性能.

2015 年, Luinstra 课题组^[56]以 ZnGA 为催化剂,

将琥珀酸酐 (SA)、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA)、四氢邻苯二甲酸酐 (THPA) 引入 CO_2/PO 二元共聚体系, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2$ 为 3 MPa 条件下反应 4 h . 相比 CO_2/PO 二元共聚反应, 第三单体的加入将产物的重均分子量从 210.0 提高到 520.0 kDa , 同时降低了副产物 CPC 的含量. 酸酐浓度在 0.3% (摩尔分数) 时, 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐的加入使 CPC 从 4.5% 降低至约 1% . 第三单体的加入减缓了反咬反应的速率, 降低了 CPC 的含量 (图 10).

2021 年, 王文珍课题组^[57]以 ZnGA 催化 CO_2 、PO 和 4,4'-(六氟异丙基)二苯二甲酸酐 (6FDA) 合成聚碳酸酯, 催化活性为 $104.0\text{ g}_{\text{poly}}/\text{g}_{\text{cat}}$, M_n 为 212.0 kDa , $T_{d,-5\%}$ 和 $T_{d,max}$ 分别为 320.0 和 $350.0\text{ }^\circ\text{C}$, T_g 高达 $52.0\text{ }^\circ\text{C}$. 刚性基团苯环的引入和交联网络提高了产物的稳定性和热性能.

3.2 $\text{CO}_2/\text{PO}/$ 环酯三元共聚

2003 年, Ree 课题组^[58]实现了 ZnGA 催化 $\text{CO}_2/\text{PO}/$ 己内酯 (CL) 三元共聚 (图 11). 在 T 为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2$ 为 2.7 MPa 条件下反应 40 h , 合成的半结晶梯度共聚物中没有检测到副产物 CPC, 但存在一定比例的己内酯均聚产物, 且随着己内酯与环氧丙烷摩

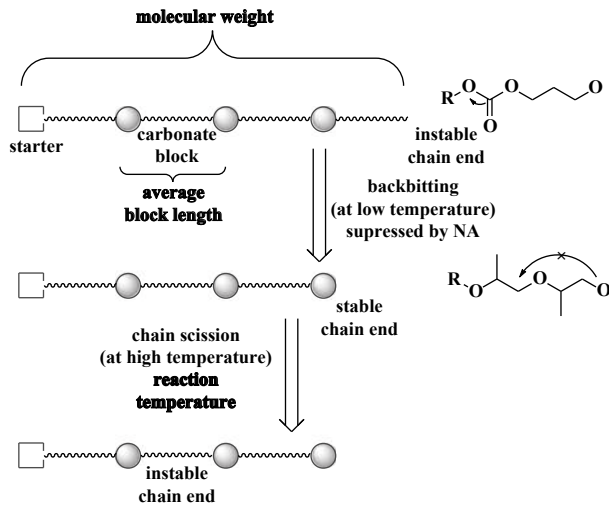


图 10 反咬反应生成 CPC 和 PPC 链断裂的影响^[56]

Fig.10 CPC formation by backbiting and role of chain scission in PPC^[56]

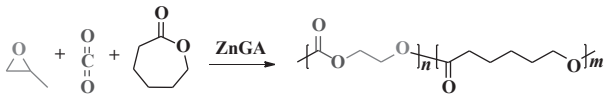


图 11 ZnGA 催化 CO₂/PO 和 CL 三元共聚^[58]

Fig.11 Terpolymerization of CO₂/PO and CL catalyzed by ZnGA^[58]

尔比从 3 : 7 增加到 8 : 2, 己内酯均聚物的含量从 13.7% 增加到 64.5%, 催化活性从 47.7 降低到 20.2 g_{poly}/g_{cat}, 产物分子量呈先上升后下降的趋势. 在己内酯与环氧丙烷摩尔比为 5 : 5 时, *M_w* 最高为 369.0 kDa. 2016 年, 孟跃中课题组^[59] 采用全氟化合物负载的 ZnGA 催化 CO₂/PO/CL 三元共聚. 随着己内酯与环氧丙烷摩尔比从 1 : 9 增加到 3 : 7, 催化活性从 50.0 增加到 102.0 g_{poly}/g_{cat}, 产物 *M_w* 仅为 87.0 kDa, *PDI* 为 1.7. 该反应时间在 27 h 之前, 己内酯插入主链速率大于 CO₂, 倾向于生成 PCL; 27 h 之后, 随着 CL 不断消耗, 环氧丙烷与己内酯摩尔比不断升高, 倾向于生成 PPC.

2017 年, 宋鹏飞课题组^[60] 报道了 ZnGA 催化 CO₂/PO/L-丙交酯 (LLA) 三元共聚. 随着 L-丙交酯与环氧丙烷摩尔比从 1 : 50 增加到 1 : 10, 催化活性从 43.3 提高到 48.4 g_{poly}/g_{cat}. *M_n* 从 76.0 提高到 120.0 kDa, *T_g* 从 39.1 提高到 40.9 °C, *T_{d,5%}* 和 *T_{d,max}* 分别从 253.5 和 271.4 °C 提高到 260.1 和 281.4 °C. 三元共聚产物的热稳定性和机械性能较 PPC 有显著提高, 但 L-丙交酯插入率小于 6%.

2021 年, 庞焯课题组^[61] 设计了一种包含 Salen Co^{III}、ZnGA 和双三苯基膦氯化铵 (PPNCl) 的三元复合催化剂催化 CO₂/PO/LLA 三元共聚, 合成了含有聚乳酸和 CO₂ 基聚碳酸酯的多嵌段共聚物. 产物中聚乳酸含量为 69%, 共聚产物 *M_n* 高达 698.0 kDa. 这是目前报道的聚乳酸和 PPC 的多嵌段共聚物的最高值. 嵌段共聚物可能存在成分漂移现象, 导致存在多个 *T_g* 值. 相比于单独使用 ZnGA 或者己二酸锌^[62-63] 产生的交替共聚物, 存在性能差异, 但其共聚产物具有较高的分子量.

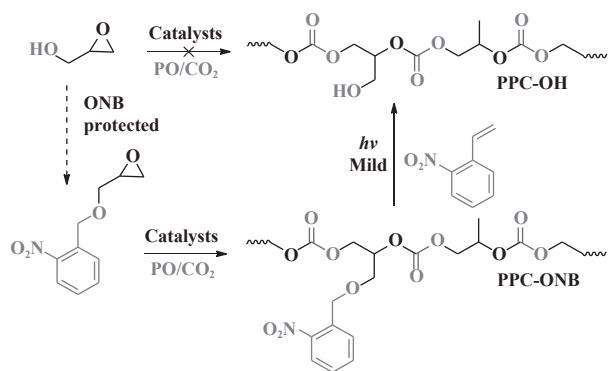
2018 年, Yoon 课题组^[64] 首次使用纳米 ZnGA 催化剂, 并成功应用于 CO₂/PO/丁内酯 (BBL) 三元共聚. 调节丁内酯与环氧丙烷的进料比从 1 : 9 提高到 1 : 3, 催化活性从 24.0 降低到 9.5 g_{poly}/g_{cat}, 玻璃化转变温度从 34 降低到 20 °C, 丁内酯的最大插入率为 29%.

3.3 CO₂/PO/其它单体三元共聚

除了环状酸酐、环酯可作为第三单体参与共聚反应之外, 环氧环己烷 (CHO)、环氧乙烷 (EO) 和缩水甘油醚等也可以作为第三单体进行三元共聚. 2011 年, 孟跃中课题组^[65] 利用 ZnGA 催化 CO₂/PO/CHO 共聚反应, 成功地合成了三元交替共聚产物. 催化活性为 128.1 g_{poly}/g_{cat}, *M_n* 为 143.0 kDa, *PDI* 为 2.3. 将少量的环氧环己烷引入 PPC 主链, *T_g* 从 38.0 提高到 43.0 °C. 当环氧乙烷作为第三单体参加三元共聚时^[66], 产物的催化活性、分子量和玻璃化转变温度均出现不同程度的降低. 作者还研究了 N-(2,3-环氧丙基) 咪唑 (NEC)^[67] 和 [(2-萘氧基) 甲基] 环氧乙烷 (NMO)^[68] 作为第三单体的共聚反应, 当加入 4.3% (摩尔分数) 的 NEC 作为第三单体时, 聚合活性为 60.0 g_{poly}/g_{cat}, *M_n* 为 74.0 kDa. 加入 6.2% 的 NMO 时, 聚合活性为 61.0 g_{poly}/g_{cat}, *M_n* 为 35.0 kDa.

2014 年 Luinstra 课题组^[69] 利用 ZnGA 催化 CO₂/PO/邻硝基苄基缩水甘油醚 (ONBGE) 的三元共聚, 生成具有功能性侧基的 PPC (图 12). 通过紫外照射完全去除 PPC 主链中的邻硝基苄基, 合成了带有羟基基团的功能化 PPC, 具有显著的亲水性.

表 2 总结了常见的戊二酸锌催化 CO₂/PO/第 3 单体的三元共聚反应. 总体而言, 加入第 3 单体会在不同程度上降低催化剂的活性, 但在不过度损失催化活性的基础上, 添加一定量的第 3 单体, 可以达到改善产物性能、降低副产物含量等目标. 虽然研究

图 12 合成羟基功能化聚碳酸酯^[69]Fig.12 Synthesis of hydroxyl-functionalized poly(propylene carbonate)^[69]

者进行了大量尝试,但完美交替的三元共聚物的合成极其困难,几乎所有的产物都存在不同程度的嵌段共聚.一锅法在一定程度上改进了聚碳酸酯的性能,拓宽了其应用范围.

3.4 三元共聚反应机理

孟跃中课题组^[70]提出了一种关于 ZnGA 催化生成聚碳酸酯和聚酯的阴离子配位机理.对于环氧

化物、CO₂ 和环状酸酐一锅共聚,其机理如图 13 所示.依照该反应机理,环氧化物的 C—O 键首先发生断裂,插入到催化剂的金属活性中心,形成金属醇盐结构 **1**; CO₂ 和环状酸酐竞争插入 **1**, 分别生成金属碳酸盐 **2** 和金属羧酸盐 **3**; 环氧化物插入 **2** 或 **3**, 重复上述循环.对于环氧化物、CO₂ 和环酯一锅共聚,环酯开环插入后,生成了与金属羧酸盐 **3** 类似的金属醇盐中间体.

应注意的是,只有通过一锅/一步工艺共聚遵循上述机理. $k_1 \sim k_4$ 分别对应 A~D 过程的速率常数 k , 其大小决定插入速率,两个循环的速率差异又决定聚合物的微观结构,其中,速率决定步骤为环氧化物的插入反应.因此,动力学分析对于聚合物微观结构的解析至关重要.

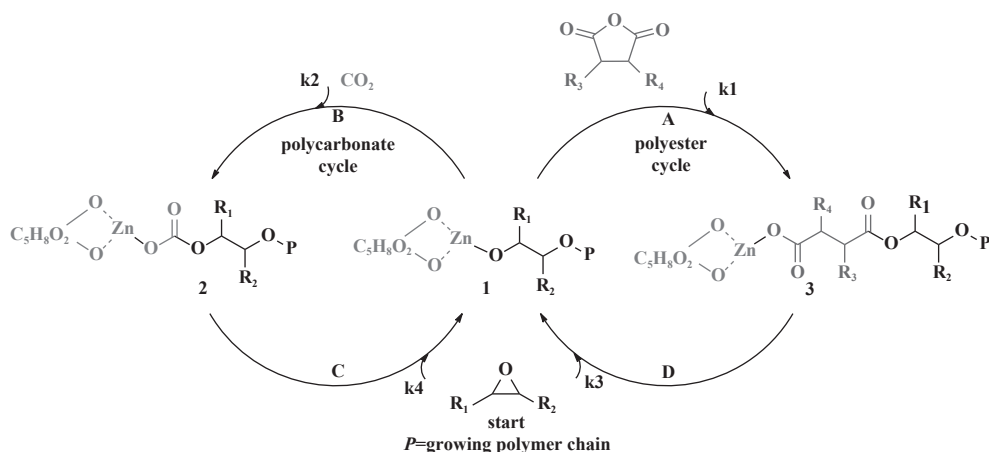
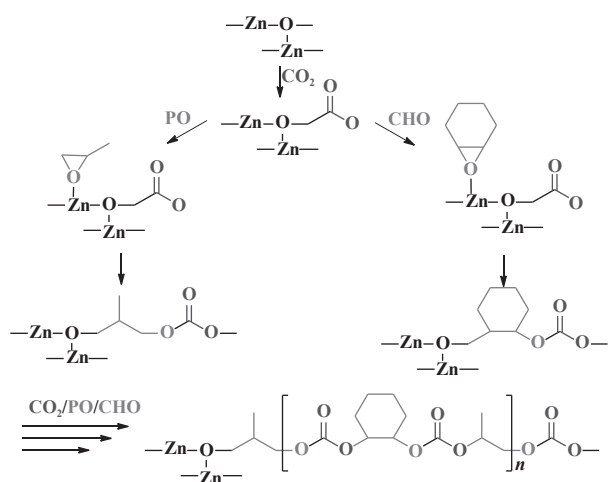
2011 年,孟跃中课题组^[65]提出了 CO₂/PO/CHO 共聚反应机理(图 14).与 PO 和 CHO 相比,CO₂ 更容易与催化剂的 Zn 金属活性中心配位,并插入到 Zn—O 键中,生成碳酸盐中间体;然后 PO 和 CHO 竞争与催化剂的 Zn 金属活性中心配位, Zn 活性中心被碳酸盐阴离子攻击,速率决定步骤为 PO 和

表 2 不同条件下戊二酸锌催化的三元共聚反应

Table 2 The terpolymerization reaction catalyzed by zinc dicarboxylate

Monomer	PO : Tu ^a	pCO ₂ /MPa	T/°C	Time/h	Yield ^b	Mn ^c	PDI	T _g /°C	Ref.
CO ₂ /PO/MA	30 : 1	5.2	60	40	72.5	67.0	3.3	37.5	[50]
CO ₂ /PO/MA	30 : 1	5.2	60	40	72.5	67.0	3.3	42.9	[51]
CO ₂ /PO/PA	8 : 1	5.0	75	15	52.8	210.0	2.8	41.0	[52]
CO ₂ /PO/IAn	4 : 1	5.2	70	40	42.3	101.0	2.8	39.7	[53]
CO ₂ /PO/PMDA	25 : 1	5.4	70	36	47.3	862.0	2.5	43.2	[54]
CO ₂ /PO/MAO	3.75 ^d	5.0	70	30	67.0	—	—	36.2	[55]
CO ₂ /PO/NA	333 : 1	3.0	60	40	22.6	92.0	4.9	37.0	[56]
CO ₂ /PO/6FDA	5 ^e	3.0	70	24	104.0	212.0	1.0	52.0	[57]
CO ₂ /PO/CL	6 : 4	2.8	60	40	59.8	215.0	1.7	16.6	[58]
CO ₂ /PO/CL	9 : 1	2.8	60	40	103.0	86.0	2.0	38.8	[59]
CO ₂ /PO/LLA	10 : 1	5.2	80	40	48.4	120.0	2.8	40.9	[60]
CO ₂ /PO/BBL	3 : 1	3.0	60	40	74.4	123.0	2.6	41.0	[64]
CO ₂ /PO/CHO	10 : 1	5.2	80	40	128.1	143.0	2.3	42.6	[65]
CO ₂ /PO/EO	40 : 1	5.2	60	40	67.1	38.0	2.15	19.4	[66]
CO ₂ /PO/NEC	100 : 1	5.2	60	40	84.0	92.0	3.1	44.1	[67]
CO ₂ /PO/NMO	50 : 1	5.2	60	40	89.0	103.0	2.6	41.6	[68]
CO ₂ /PO/ONBGE	0~0.2 ^f	3.0	60	8	65.5	79.0	1.9	35.8	[69]

a. The molar ratio of PO: third unit; b. g_{poly}/g_{cat}; c. kDa; d,e. The weight ratio of PO: third unit; f. The molar ratio of third unit to PO was varied in a range from 0 to 0.2.

图 13 CO₂、环氧化物和环状酞共聚反应机理^[70]Fig.13 Mechanism of the copolymerization of epoxides, CO₂ and cyclic anhydrides via one-step procedure^[70]图 14 CO₂/PO/CHO 三元共聚反应机理^[65]Fig.14 The proposed mechanism for terpolymerization of CO₂/PO/CHO^[65]

CHO 的插入反应; 随后 CO₂、PO 和 CHO 的交替插入形成聚碳酸酯。

4 总结与展望

CO₂ 是稳定无毒、廉价易得、来源广泛的 C1 资源. 由 CO₂ 和环氧化物形成的聚合物具有热塑性、稳定性高、透明和环境友好等优点, 在消耗 CO₂ 的同时带来一定的经济效益. 我们综述了戊二酸锌催化 CO₂ 和环氧化物二元共聚和三元共聚, 以及催化机理等方面的研究.

尽管戊二酸锌催化剂取得了显著进步并表现出优良性能, 但仍需进一步提高其催化活性, 深入研究其催化机理, 着力解决工艺过程中易产生环状碳酸

酯副产物等问题. 另一方面, 在结构和性能关系方面, 仍缺乏 CO₂ 基聚碳酸酯的力学、结晶和降解等性能方面的研究, 而这对聚合物的加工应用至关重要. 因此, 需要深入研究 CO₂ 基聚碳酸酯的生成机理, 构建 CO₂ 基聚碳酸酯的结构和性能的关系, 在学术界和工业界的共同努力下, 最终实现 CO₂ 基聚碳酸酯的绿色合成及低成本工业规模生产.

参考文献:

- [1] a. Liu Q, Wu L P, Jackstell R, *et al.* Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis [J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 5933.
b. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), *et al.* The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO₂ reduction (光热催化还原二氧化碳反应器研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, 36(5): 499-512.
c. Ye Zhen(叶 朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江 治), *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction (光催化还原二氧化碳全反应的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, 37(2): 174-186.
- [2] Hepburn C, Adlen E, Beddington J, *et al.* The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 87-97.
- [3] Zhu Y, Romain C, Williams C K. Sustainable polymers from renewable resources[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 354-362.
- [4] Zhang Y Y, Zhang X H. Copolymerization of C1 building blocks with epoxides, F, 2017 [C]. Weinheim:

- Wiley-VCH, 2017: 279–313.
- [5] Lan Yong-cheng(兰永成), Lu Yan-mei(鲁艳梅), Yun Dong(鄢 栋), *et al.* Application of ionic liquid functionalized MOFs/COFs in catalytic reactions(离子液体功能化金属/共价-有机框架材料在催化反应中应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(5): 480–498.
- [6] Plajer A J, Williams C K. Heterotrimetallic carbon dioxide copolymerization and switchable catalysts: Sodium is the key to high activity and unusual selectivity[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, **60**(24): 13372–13379.
- [7] Wang Yan-hui(王燕辉). Research progress of catalysts for copolymerization of carbon dioxide and epoxides(可降解的CO₂基共聚物的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(6): 576–583.
- [8] Han Wei-li(韩微莉), Wang Wen-zhen(王文珍), Lin Wei(蔺 伟). Research progress of catalysts for copolymerization of carbon dioxide and epoxides(二氧化碳与环氧化物共聚催化剂研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(6): 575–593.
- [9] Luinstra G A. Poly(Propylene carbonate), old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: Catalysis and material properties[J]. *Polym Rev*, 2008, **48**(1): 192–219.
- [10] Paul S, Zhu Y Q, Romain C, *et al.* Ring-opening copolymerization (ROCOP): Synthesis and properties of polyesters and polycarbonates[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(30): 6459–6479.
- [11] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. *J Polym Sci B*, 1969, **7**(4): 287–292.
- [12] Soga K, Imai E, Hattori I. Alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide with the catalysts prepared from Zn(OH)₂ and various dicarboxylic acids[J]. *Polym J*, 1981, **13**(4): 407–410.
- [13] Chen S, Qi G R, Hua Z J, *et al.* Double metal cyanide complex based on Zn₂[Co(CN)₆]₂ as highly active catalyst for copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide[J]. *J Poly Sci Part A: Poly Chem*, 2004, **42**(20): 5284–5291.
- [14] Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. New catalytic systems for the fixation of carbon dioxide. 1. copolymerization of CO₂ and propylene oxide with new rare-earth catalysts—RE(P₂₀₄)₃-Al(t-Bu)₃-R(OH)_n [J]. *Macromolecules*, 1991, **24**(19): 5305–5308.
- [15] Takeda N, Inoue S. Activation of carbon dioxide by tetraphenylporphinato-aluminium methoxide. Reaction with epoxide[J]. *B Chem Soc Jpn*, 1978, **51**(12): 3564–3567.
- [16] Jacobsen E N. Asymmetric catalysis of epoxide ring-opening reactions[J]. *Accounts Chem Res*, 2000, **33**(6): 421–431.
- [17] Klaus S, Lehenmeier M W, Anderson C E, *et al.* Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization—New strategies and cooperative mechanisms[J]. *Coord Chem Rev*, 2011, **255**(13/14): 1460–1479.
- [18] Xu Y H, Lin L M, Xiao M, *et al.* Synthesis and properties of CO₂-based plastics: Environmentally-friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials[J]. *Prog Polym Sci*, 2018, **80**: 163–182.
- [19] Denk A, Rieger B. Biobased Synthesis and Biodegradability of CO₂-Based Polycarbonates [M]. *Adv Polym Sci*. Springer: Berlin, Heidelberg. 2022.
- [20] Kim J S, Ree M, Lee S W, *et al.* NEXAFS spectroscopy study of the surface properties of zinc glutarate and its reactivity with carbon dioxide and propylene oxide[J]. *J Catal*, 2003, **218**(2): 386–395.
- [21] Kim J S, Kim H, Ree M. Hydrothermal synthesis of single-crystalline zinc glutarate and its structural determination[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(16): 2981–2983.
- [22] Chisholm M H, Navarro-Llobet D, Zhou Z P. Poly(propylene carbonate). 1. More about poly(propylene carbonate) formed from the copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide employing a zinc glutarate catalyst[J]. *Macromolecules*, 2002, **35**(17): 6494–6504.
- [23] Vineetha V S, Pradyumnan P P. Growth and characterization of zinc glutarate crystals[J]. *AIP Conf Proc*, 2020, **2244**: 030001–030004.
- [24] Ree M, Bae J Y, Jung J H, *et al.* A new copolymerization process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, **37**(12): 1863–1876.
- [25] Ree M, Hwang Y, Kim J S, *et al.* New findings in the catalytic activity of zinc glutarate and its application in the chemical fixation of CO₂ into polycarbonates and their derivatives[J]. *Catalysis Today*, 2006, **115**(1/4): 134–145.
- [26] Kim J S, Ree M, Shin T J, *et al.* X-ray absorption and NMR spectroscopic investigations of zinc glutarates prepared from various zinc sources and their catalytic activities in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide[J]. *J Catal*, 2003, **218**(1): 209–219.

- [27] Zheng Y Q, Lin J L, Zhang H L. Crystal structure of zinc glutarate, $Zn(C_5H_6O_4)$ [J]. *Z Kristallogr - New Cryst Struct*, 2000, **215**(4): 535–536.
- [28] Ree M, Bae J Y, Jung J H, *et al.* Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using various zinc glutarate derivatives as catalysts[J]. *Polym Eng Sci*, 2000, **40**(7): 1542–1552.
- [29] Klaus S, Lehenmeier M W, Herdtweck E, *et al.* Mechanistic insights into heterogeneous zinc dicarboxylates and theoretical considerations for CO_2 -epoxide copolymerization[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(33): 13151–13161.
- [30] Meng Y Z, Du L C, Tjong S C, *et al.* Effects of the structure and morphology of zinc glutarate on the fixation of carbon dioxide into polymer[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, **40**(21): 3579–3591.
- [31] Wang S J, Du L C, Zhao X S, *et al.* Synthesis and characterization of alternating copolymer from carbon dioxide and propylene oxide[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, **85**(11): 2327–2334.
- [32] Zhong X, Dehghani F. Solvent free synthesis of organometallic catalysts for the copolymerisation of carbon dioxide and propylene oxide[J]. *Appl Catal, B*, 2010, **98**(3/4): 101–111.
- [33] Ang R R, Sin Lee Tin, Bee Soo-Tueen, *et al.* Determination of zinc glutarate complexes synthesis factors affecting production of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide[J]. *Chem Eng J*, 2017, **327**: 120–127.
- [34] Duan J T, Wang J J, Feng L F, *et al.* Pressure dependence of the CO_2 /propylene oxide copolymerization catalyzed by zinc glutarate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **118**(1): 366–371.
- [35] Leo D S, Mattinen M, Niemi T, *et al.* Atomic layer deposition of zinc glutarate thin films[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2017, **4**(22): 1700512–1700518.
- [36] Padmanaban S, Yoon S. Surface modification of a MOF-based catalyst with Lewis metal salts for improved catalytic activity in the fixation of CO_2 into polymers[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(11): 892.
- [37] Padmanaban S, Kim M, Yoon S. Acid-mediated surface etching of a nano-sized metal-organic framework for improved reactivity in the fixation of CO_2 into polymers[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, **71**: 336–344.
- [38] Gao L J, Luo Y C, Lin Y J, *et al.* Silica-supported zinc glutarate catalyst synthesized by rheological phase reaction used in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide[J]. *J Polym Res*, 2015, **22**(11): 1–7.
- [39] Wang J T, Zhu Q, Lu X L, *et al.* ZnGA-MMT catalyzed the copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide[J]. *Eur Polym J*, 2005, **41**(5): 1108–1114.
- [40] Yang Hui(杨 辉), Li Yan-ming(黎演明), Huang Kai(黄 慨), *et al.* Copolymerization of CO_2 with propylene oxide catalyzed by zinc-zinc bimetallic cyanide / zinc dioxide catalyst(钴锌双金属氰化物/戊二酸锌复合催化剂催化 CO_2 与环氧丙烷的共聚反应) [J]. *High Pol Mater Sci & Eng*(高分子材料科学与工程), 2014, **30**(6): 25–28.
- [41] Zhu Q, Meng Y Z, Tjong S C, *et al.* Thermally stable and high molecular weight poly(propylene carbonate)s from carbon dioxide and propylene oxide[J]. *Polym Int*, 2002, **51**(10): 1079–1085.
- [42] Eberhardt R, Allmendinger M, Zintl M, *et al.* New zinc dicarboxylate catalysts for the CO_2 /propylene oxide copolymerization reaction: Activity enhancement through Zn(II)-ethylsulfinate initiating groups[J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, **205**(1): 42–47.
- [43] Kim J S, Kim H, Yoon J, *et al.* Synthesis of zinc glutarates with various morphologies using an amphiphilic template and their catalytic activities in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, **43**(18): 4079–4088.
- [44] Yang Y, Lee J D, Seo Y H, *et al.* Surface activated zinc-glutarate for the copolymerization of CO_2 and epoxides[J]. *Dalton Trans*, 2022, **51**(43): 16620–16627.
- [45] Meng Q Y, Cheng R H, Li J J, *et al.* Copolymerization of CO_2 and propylene oxide using ZnGA/DMC composite catalyst for high molecular weight poly(propylene carbonate)[J]. *J CO₂ Util*, 2016, **16**: 86–96.
- [46] Darensbourg D J. Chain transfer agents utilized in epoxide and CO_2 copolymerization processes[J]. *Green Chem*, 2019, **21**(9): 2214–2223.
- [47] Lu X B. CO_2 -Mediated Formation of Chiral Fine Chemicals [M]. *Topics in Organometallic Chemistry*. Cambridge: Springer, 2015, **53**: 171–197.
- [48] Darensbourg D J. Salen Metal Complexes as Catalysts for the Synthesis of Polycarbonates from Cyclic Ethers and Carbon Dioxide [M]. *Adv Polym Sci*. Berlin: Springer, 2011, **245**: 1–27.
- [49] Coates G W, Moore D R. Discrete metal-based cata-

- lysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides: Discovery, reactivity, optimization and mechanism[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**(48): 6618–6639.
- [50] Song P F, Xiao M, Du F G, *et al.* Synthesis and properties of aliphatic polycarbonates derived from carbon dioxide, propylene oxide and maleic anhydride[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **109**(6): 4121–4129.
- [51] Song P F, Wang S J, Xiao M, *et al.* Cross-linkable and thermally stable aliphatic polycarbonates derived from CO₂, propylene oxide and maleic anhydride[J]. *J Polym Res*, 2009, **16**(2): 91–97.
- [52] Liu Y L, Xiao M, Wang S J, *et al.* Mechanism studies of terpolymerization of phthalic anhydride, propylene epoxide, and carbon dioxide catalyzed by ZnGA[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(19): 9503–9508.
- [53] Song P F, Mao X D, Zhang X F, *et al.* A one-step strategy for crosslinkable aliphatic polycarbonates with high degradability derived from CO₂, propylene oxide and itaconic anhydride[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(30): 15602–15605.
- [54] Gao L J, Feng J Y. A one-step strategy for thermally and mechanically reinforced pseudo-interpenetrating poly(propylene carbonate) networks by terpolymerization of CO₂, propylene oxide and pyromellitic dianhydride[J]. *J Mate Chem A*, 2013, **1**(11): 3556–3560.
- [55] Gao L J, Huang M Y, Wu Q F, *et al.* Enhanced poly(propylene carbonate) with thermoplastic networks: A cross-linking role of maleic anhydride oligomer in CO₂/PO copolymerization[J]. *Polymers*, 2019, **11**(9): 1467–1479.
- [56] Noernberg B, Luinstra G A. Influence of norbornene dicarboxylic anhydride on the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide[J]. *Eur Polym J*, 2015, **73**: 297–307.
- [57] Zhang Y L, Wang W Z, Wang L, *et al.* Poly(propylene carbonate) networks with excellent properties: Terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide, and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride[J]. *e-Polymers*, 2021, **21**(1): 511–519.
- [58] Hwang Y, Jung J, Ree M, *et al.* Terpolymerization of CO₂ with propylene oxide and ϵ -caprolactone using zinc glutarate catalyst[J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(22): 8210–8212.
- [59] Luo W H, Xiao M, Wang S J, *et al.* Gradient terpolymers with long ϵ -caprolactone rich sequence derived from propylene oxide, CO₂ and ϵ -caprolactone catalyzed by zinc glutarate[J]. *Eur Polym J*, 2016, **84**: 245–255.
- [60] Song P F, Xu H D, Mao X D, *et al.* A one-step strategy for aliphatic poly(carbonate-ester)s with high performance derived from CO₂, propylene oxide and L-lactide[J]. *Polym Adv Technol*, 2017, **28**(6): 736–741.
- [61] Li X, Duan R L, Hu C Y, *et al.* Copolymerization of lactide, epoxides and carbon dioxide: A highly efficient heterogeneous ternary catalyst system[J]. *Polym Chem*, 2021, **12**(11): 1700–1706.
- [62] Tang L, Luo W H, Xiao M, *et al.* One-pot synthesis of terpolymers with long l-lactide rich sequence derived from propylene oxide, CO₂ and l-lactide catalyzed by zinc adipate[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2015, **53**(14): 1734–1741.
- [63] Nysenko Z N, Said-Galiev E E, Buzin M I, *et al.* Synthesis, structure and thermal properties of propylene oxide-carbon dioxide-L-lactide terpolymers[J]. *Mendeleev Commun*, 2014, **24**(4): 236–238.
- [64] Padmanaban S, Dharmalingam S, Yoon S. A Zn-MOF-Catalyzed terpolymerization of propylene oxide, CO₂ and β -butyrolactone[J]. *Catalysts*, 2018, **8**(9): 393–342.
- [65] Wu J S, Xiao M, He H, *et al.* Synthesis and characterization of high molecular weight poly(1,2-propylene carbonate-co-1,2-cyclohexylene carbonate) using zinc complex catalyst[J]. *Chin J Polym Sci*, 2011, **29**(5): 552–559.
- [66] Zou Y N, Xiao M, Li X H, *et al.* Biodegradability enhanced terpolymer of propylene oxide and ethylene oxide with carbon dioxide using zinc glutarate as catalyst[J]. *Polym Polym Compos*, 2007, **15**(1): 53–58.
- [67] Gao L J, Du F G, Xiao M, *et al.* Thermally stable aliphatic polycarbonate containing bulky carbazole pendants[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **108**(6): 3626–3631.
- [68] Gao L J, Xiao M, Wang S J, *et al.* Thermally stable poly(propylene carbonate) synthesized by copolymerizing with bulky naphthalene containing monomer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **108**(2): 1037–1043.
- [69] Wu X J, Zhao H, Noernberg B, *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyl-functionalized poly(propylene carbonate)[J]. *Macromolecules*, 2014, **47**(2): 492–497.
- [70] Liang J X, Ye S X, Wang S J, *et al.* Design and structure of catalysts: Syntheses of carbon dioxide-based copolymers with cyclic anhydrides and/or cyclic esters[J]. *Polym J*, 2021, **53**(1): 3–27.

Advances in the Synthesis of CO₂-Based Polycarbonate Catalyzed by Zinc Glutarate

LIU Zhen^{*}, WU Yu-long, NIE Ying-fang, SUN Li, XI Zhen-hao^{*}

(Key Laboratory of Chemical Engineering; Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering; East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) is a non-toxic, harmless, stable and renewable C1 resource. In recent decades, CO₂-based polyesters have attracted much attention from both industry and academia. Among them, the zinc glutarate catalyzed synthesis of poly(propylene carbonate) has become an important way for CO₂ utilization. The research on zinc glutarate catalyzed CO₂-based copolymerization was reviewed. In particular, we focused on the copolymerization of CO₂ and epoxide catalyzed by zinc glutarate, including the terpolymerization with the addition of acid anhydrides or cyclic esters, etc. The development, structure and activity of the catalyst and the performance of the synthesized polyesters were systematically summarized. The advantages and disadvantages of using zinc glutarate as a catalyst in the polymerization process, as well as the perspectives and challenges of using such catalysts, were also discussed.

Key words: carbon dioxide; epoxide; zinc dicarboxylate; copolymerization; polycarbonate