

NaOH 与 TEAH 催化熔融酯交换合成聚碳酸酯 及其重排产物研究*

赵贺猛 姜美佳 田恒水**

(华东理工大学化工学院 上海 200237)

摘 要 分别以 NaOH 和氢氧化四乙基铵(TEAH)为催化剂,碳酸二苯酯(DPC)和双酚 A(BPA)为原料,采用熔融酯交换法合成聚碳酸酯.当 DPC 与 BPA 的摩尔比为 1.05:1,催化剂与 BPA 的摩尔比为 5×10^{-4} :1 时,在所采用的工艺条件下,可分别得到 M_n 、 M_w/M_n 为 1.69×10^4 、1.97 (NaOH 催化), 1.23×10^4 、1.44 (TEAH 催化)的聚碳酸酯.对反应体系的特性黏数和体系熔体流动性变化情况进行测定.利用氢核磁共振谱、紫外光谱、高效液相色谱等分析手段对反应过程中 Fries、Kolbe-Schmitt、异丙基自由基重排反应进行了研究,探讨了这些重排副产物在不同催化剂反应体系下的产生和变化过程,发现 Fries 重排是 3 类重排中最易发生的反应,在氢氧化钠催化体系全过程中都存在,体系的高温高黏对 Kolbe-Schmitt 重排有较大影响,与氢氧化钠作催化剂相比,氢氧化四乙基铵催化合成聚碳酸酯的分子量较低,分子量分布较窄,两种重排反应程度都远低于前者.在二催化体系中都未发现异丙基自由基结合导致的重排产物.

关键词 聚碳酸酯, Fries 重排, Kolbe-Schmitt 重排

聚碳酸酯(PC)是一种性能卓越的工程塑料用树脂,具有非常广泛的应用范围.目前工业上主要采用界面法合成 PC,因使用剧毒光气及大量溶剂,存在较大的环境隐患;熔融酯交换法合成 PC 以双酚 A(BPA)和碳酸二苯酯(DPC)为原料,副产物苯酚可作为非光气合成 DPC 的原料,整个工艺路线安全环保,是今后 PC 生产工艺的主要方向.在熔融酯交换反应过程中,为获得分子量较高,性能优越的 PC 产品,聚合体系必须要在相应的催化剂和较高的温度下进行,在这种条件下也会产生诸如枝化交联、热氧降解等副反应,最终影响产物的性能.

在 PC 聚合过程中,枝化交联的产生主要是由于以下 3 种反应的发生:(1) Fries 重排^[1]; (2) Kolbe-Schmitt 重排^[2]; (3) 异丙基自由基反应^[3].

许多文献^[4-6]报道了 PC 在光辐射下或在高温下($>300^\circ\text{C}$)会有以上几种反应的产生,对 PC 性能有较大的影响,但在熔融酯交换合成 PC 的过程中(一般 $\leq 310^\circ\text{C}$)各种重排产物的产生及变化情况尚鲜见文献报道.这些支化产物的产生导致聚碳酸酯的熔体流动性迅速下降,严重影响体系的传质传热,使得缩聚反应无法顺利进行,最终

影响 PC 产品的光学性能和机械性能,因此确定其产生和变化过程,对熔融酯交换合成 PC 来说是极其必要的.

本文作者通过对自合成的 PC 进行¹H-NMR 及紫外光谱的分析,发现在熔融酯交换合成 PC 的过程中 Fries 重排是主要的重排副反应,并使用 HPLC 分析 PC 合成过程中重排产物的变化情况.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸二苯酯(DPC)(铜陵金泰化工,提纯后使用);双酚 A(BPA)(工业级,台湾荣昌);NaOH(AR,国药集团);氢氧化四乙基胺(TEAH)(AR, 25% 水溶液,国药集团).

样品的分子量及分子量分布指数由美国 Waters 高效凝胶色谱仪测定(ME-Gel plus 10E6 nm、10E5 nm、10E3 nm 串联使用,四氢呋喃为流动相,流速 1 mL/min,柱温 35°C ,Optilab rEX 示差折光检测器),¹H-NMR 谱图由德国 BRUKER AVANCE 500 型超导核磁共振谱仪(TMS 为内标)获得,溶剂为氘代氯仿.采用美国 Varian Cary 500 紫外光谱仪记录样品的紫外吸收谱图,并使

* 2010-02-03 收稿,2010-05-20 修稿;** 通讯联系人,E-mail:hstian@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10025

用美国 Waters 高效液相色谱仪(色谱柱为 ODS2 Hypersil 5 μm , 250 mm $\times$ 4.6 mm, 流动相甲醇/水:8/2, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 流速 1 mL/min) 分析 PC 样品在氢氧化钾甲醇环境下完全降解所得的相应的重排产物的小分子.

1.2 PC 样品的合成

将 DPC 与 BPA 以摩尔比为 1.05:1 加入带搅拌及下出料口的聚合反应釜(氮气保护), 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌下保持 5 min 加入催化剂, 其中催化

剂与 BPA 的摩尔比为 5×10^{-4} :1, 5 min 内升温至 210 $^{\circ}\text{C}$, 并用氮气调节釜内压力为 24.00 kPa, 保持 25 min, 釜内压力降至 13.33 kPa, 保持 10 min, 5 min 内升温至 240 $^{\circ}\text{C}$, 釜压降至 2.00 kPa, 保持 45 min, 5 min 内继续升温至 270 $^{\circ}\text{C}$, 釜压降至 0.27 kPa, 保持 10 min, 10 min 内升温至 310 $^{\circ}\text{C}$ (此过程中釜压为 0.13 kPa) 反应结束出料. 整个反应过程中按照表 1 条件分段取样, 分别表示为 1-A、1-B 等(A, B 表示不同催化剂体系).

Table 1 Sampling time and the corresponding temperature and pressure of each sample

Sample number		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Pressure (kPa)	Sampling time ^a (min)
NaOH	TEAH			
1-A	1-B	180	24.00	35
2-A	2-B	180	13.33	45
3-A	3-B	240	2.00	70
4-A	4-B	240	2.00	95
5-A	5-B	270	0.27	110
6-A	6-B	310	0.13	130

^aTiming from the moment of the reactor temperature reaching 180 $^{\circ}\text{C}$

2 结果与讨论

2.1 分子量和分子量分布

图 1 和表 2 所示, 以 NaOH 为催化剂合成的 6-A 号样品分子量高于 TEAH 体系(反应后期以 TEAH 和三乙胺并存的形式存在高黏体系中)催化合成的 6-B 号样, 前者的分子量分布指数也高于后者, 这表明从整个 PC 合成反应过程来看, NaOH 的表观催化效率高于 TEAH, 但副反应可能也相对较多. 由于 TEAH 的高温不稳定性, 在反应中后期部分 TEAH 分解成催化活性更低的三乙胺并在高真空条件下从反应体系中脱除, 导致最终产物的分子量偏低.

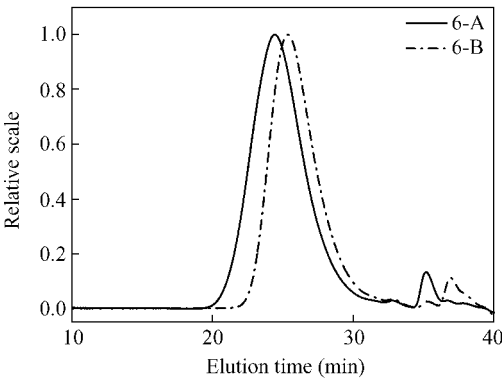


Fig. 1 GPC traces evolution trends of PC samples No. 6-A and 6-B

Table 2 Molecular weights of PC samples No. 6-A and 6-B

Item	6-A	6-B
M_n	1.69×10^4	1.23×10^4
M_w	3.33×10^4	1.77×10^4
M_w/M_n	1.97	1.44

2.2 样品特性黏数

配制不同样品 0.25 g/25 mL 二氯甲烷溶液, 并于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中使用乌氏黏度计测定并计算(一点法)其特性黏数(IV). 取样时体系搅拌机电流值(MC)直接从反应釜电机电流表读得, 此数值可作为对应体系熔体黏数的粗略标度.

图 2 是两种催化体系中不同 PC 样品的 IV 和 MC 柱状图, 由图可见, NaOH 催化合成各样品 IV

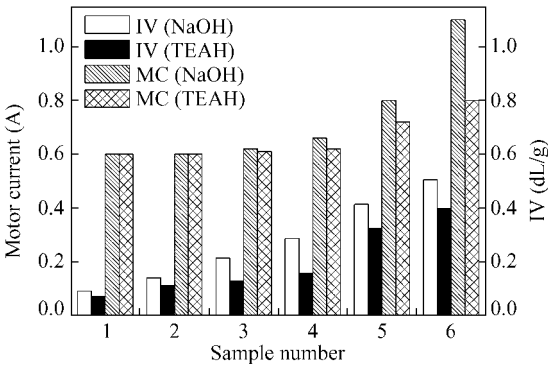


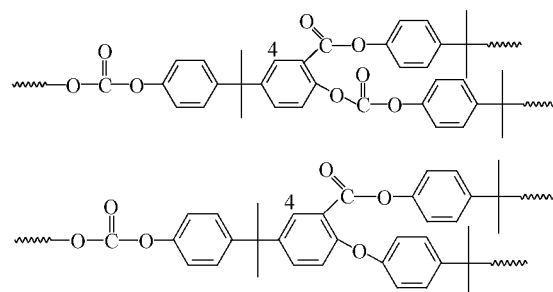
Fig. 2 Intrinsic viscosity (IV) and motor current (MC) of different PC samples

变化趋势较平稳,表明 NaOH 在整个反应过程中一直具有较高的催化效率. 而 TEAH 催化合成的 2、3、4 号样品 IV 的变化趋势较缓,这可能是部分 TEAH 热分解所致,4、5、6 的 IV 变化趋势高于 2、3、4 号样品,与 NaOH 对应样品相当,这也证明在较高温度下,反应在较少量催化剂存在下也能以较快速率进行^[7]. 而最终 6-B 的特性黏数低于 6-A,与 5-A 相当. 相对于样品的 IV 变化来说,NaOH 催化体系的 MC 变化更加剧烈,而 TEAH 催化体系的 MC 的变化趋势较平缓. 这表明前者的重排枝化反应较多,体系熔体黏度较大.

2.3 样品的¹H-NMR

图 3 是样品的¹H-NMR 谱图,图中显示出两组高强度信号,在高场区 $\delta_{\text{H}} = 1.64 \sim 1.68$ 之间信号与 PC 分子链中异丙基上甲基质子的特征谱线吻合, $\delta_{\text{H}} = 7.0 \sim 7.3$ 之间低场区信号为 PC 分子链中苯环质子的特征谱线. 而 $\delta_{\text{H}} = 5.09$ 、6.64、8.01、8.15 和 10.47 处很弱的质子信号的归属如上图对应标识所示,化学位移为 1、2 两种信号峰的存在说明在所采用的合成工艺条件下,得到部分以酚羟基作为封端基团的产品,这会影响该 PC 产品的稳定性. 化学位移为 3、4、5 三种信号峰的存在证明在该样品中包含有上图所示 β 、 γ 两种重排枝化产物,其中 β 分子结构中 5 号位的羟基

质子由于与相邻羰基氧发生分子内氢键缔合向低场区移动. γ 经过不同的反应过程会得到不同的重排产物如下:



两种类型产物 4 号位的质子化学位移在¹H-NMR 中几乎没有区别,很难从谱图上区分.

图 3 中 6 号小图为以 TEAH 为催化剂合成的 6-B 号样品 PC 的¹H-NMR 谱图的低场区部分,从图中未发现 3、4、5 号 H 的谱图信号,这可能是由于 TEAH 催化合成 6-B 号样品无枝化重排产物或重排枝化产物极少,低于该条件下¹H-NMR 谱检测限.

异丙基自由基反应产生的枝化产物在 $\delta_{\text{H}} = 2.2 \sim 2.4$ ^[8] 存在亚甲基 H 的信号,在两图中皆未出现,故在两样品体系中不存在或含量极少.

2.4 样品紫外光谱

文献 [8] 报道,重排引起的苯基与羰基共轭体系在 320 nm 处有较强的紫外吸收,配制同浓度

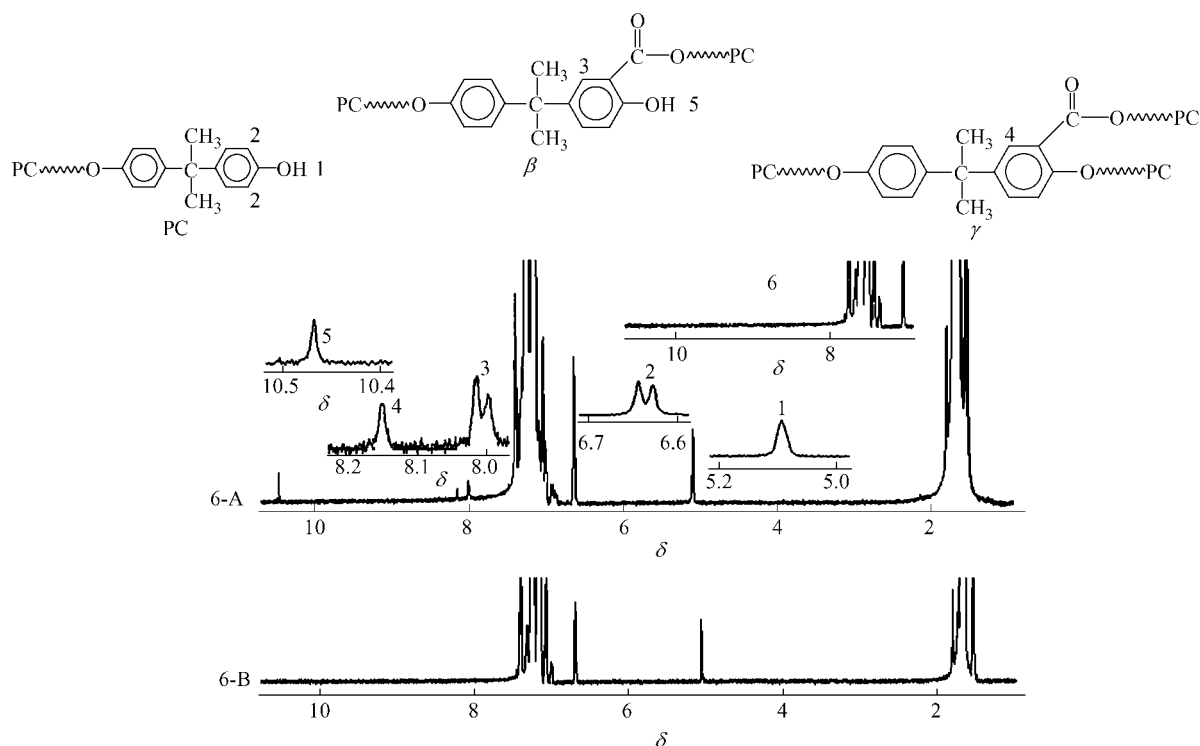


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PC samples 6-A and 6-B

6-A、6-B PC 样品的二氯甲烷溶液,并进行紫外扫描,结果如图 4. 图中两样品在 320 nm 处都存在苯基与羰基共轭体系的吸收,证明该样品中存在这种重排产物,6-A 样的吸收强度远高于 6-B 样,表明前者的重排程度远高于后者.

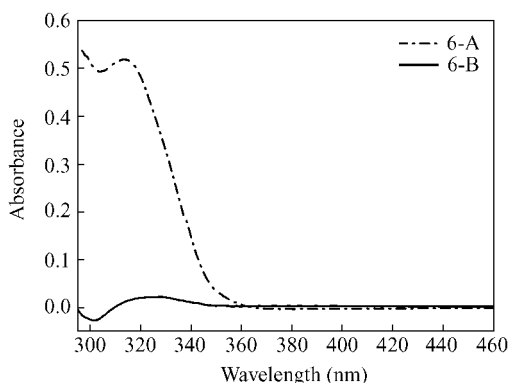


Fig. 4 UV-Vis spectra of PC 6-A and 6-B

2.5 样品液相色谱分析

将 PC 样品在氢氧化钾甲醇环境下完全降解. 高分子链中所有酯基将解离成羟基和羧基,其中羧基在甲醇、碱的存在下形成相应的羧酸甲酯基,即分子链段中的 Fries 重排部分和 Kolbe-Schmitt 重排部分将解离成如下 I、II 小分子^[1],并通过 HPLC 分析.

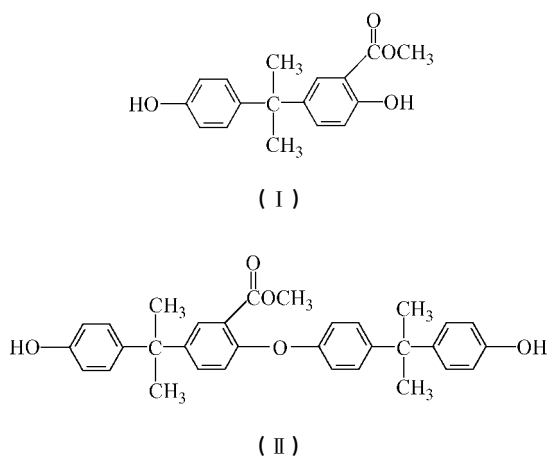


图 5 与图 6 表明,以 NaOH 为催化剂 6-A 样品其降解液小分子体系比以 TEAH 催化合成的 6-B 样品复杂,而前者的 I、II 两种重排产物也远高于后者,其中在 6-B 样品降解液 HPLC 图中未发现明显的 II 重排产物信号,由于较难获得 I、II 两种化合物的纯品,无法对两种枝化产物进行绝对的定量,为了表示两种枝化产物在样品中的变化,由每个 HPLC 谱图中各 I、II 的峰面积与样品 HPLC 的制样浓度的比值 A_c (只取数值) 来表示.

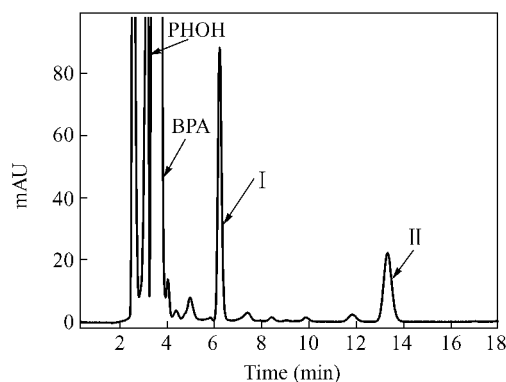


Fig. 5 HPLC/UV-Vis chromatogram of base hydrolyzed PC 6-A

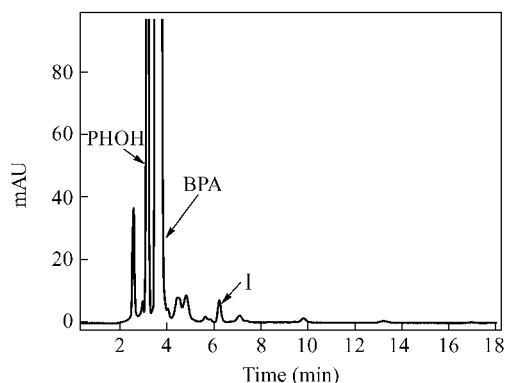


Fig. 6 HPLC/UV-Vis chromatogram of base hydrolyzed PC 6-B

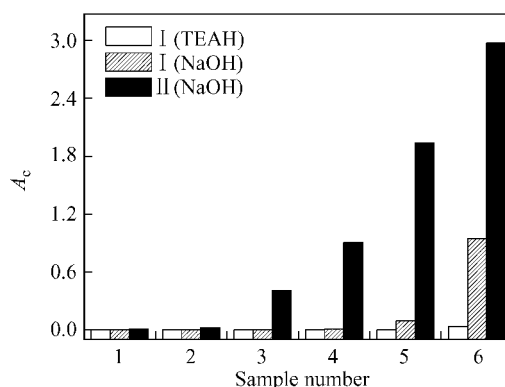


Fig. 7 The variation of relative content of I, II in different PC samples

图 7、8、9 表明同样的合成条件下,分别以 NaOH 和 TEAH 为催化剂合成 PC,前者 I、II 两种重排产物都远高于后者,而在聚合过程中,更易发生的是 Fries 重排,在以 NaOH 为催化剂时,反应前期就有 Fries 重排的发生,并具有一定的速率.而在 NaOH 催化体系的缩聚阶段,高聚合度分子链的产生和相对较多的 Fries 重排枝化的发生,

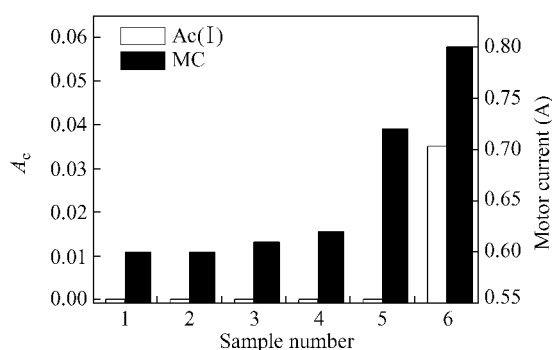


Fig. 8 The variation of relative content of I in different PC (catalyzed by TEAH) samples and corresponding motor currents

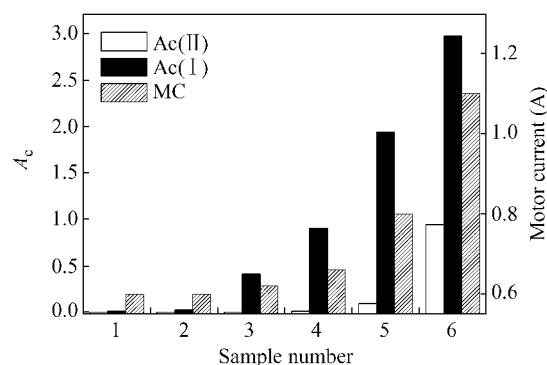


Fig. 9 The variation of relative content of I, II in different PC (catalyzed by NaOH) samples and corresponding motor currents

使熔体黏度急剧增大,传热传质速率都大大降低,此时会产生 Kolbe-Schmitt 重排,并随着熔体黏度的增大迅速增加.图 9 也说明 TEAH 对 Fries 重排枝化反应无明显催化作用,然而该反应在高温高黏的情况下仍会少量发生.

3 结论

NaOH 和 TEAH 对熔融酯交换合成 PC 反应

都有较好的催化效果,前者由于金属离子的稳定性在整个反应过程中都有较好的催化速率,后者因在高温下易分解,其催化速率在反应后期会大大降低,但此时体系较高的温度(240 ~ 310℃)仍能保证较大的反应速率.

在熔融酯交换合成 PC 的反应过程中(一般 $\leq 310^\circ\text{C}$),Fries 重排和 Kolbe-Schmitt 重排都较易发生.反应体系的催化剂类型对于 Fries 重排有比较大的影响,Akola 等分别以苯酚钠和苯酚四苯基磷为催化剂,通过理论计算认为在熔融酯交换聚合过程中,钠离子会同时与体系中不同的氧原子结合,产生枝化重排反应,而苯酚四苯基磷因其较大的空间位阻使得活性中心不易与上述氧原子结合,可以大大降低枝化重排反应.本研究也证实以 NaOH 为催化剂的 Fries 重排的程度远高于同条件下 TEAH(较大空间位阻)催化体系,另外反应体系的高温高黏度也会引起少量 Fries 重排的产生.Kolbe-Schmitt 重排产生受体系高温高黏度影响较大,在两种催化体系中未发现异丙基自由基重排反应.

研究过程中发现,重排枝化产物的出现,会大大影响反应物系的流动性能,使得搅拌混合愈发艰难,小分子脱除困难,副产物增加,最终产物的溶液色差为别为 3.2(6-A);1.3(6-B)(按 HG/T2503-93 测定),为得到性能优越(光学性能、机械性能等)的聚碳酸酯,更优的催化剂(对重排反应有一定的抑制作用),反应工艺的优化(在保证聚合度的情况下,尽可能的减少体系在高温下的停留时间),新型反应器的开发(更高的表面更新速率和混合效率)都是熔融酯交换法合成聚碳酸酯亟待解决的问题.

REFERENCES

- 1 Akola J, Jones R O. *Macromolecules*, 2003, 36: 1355 ~ 1360
- 2 Schnell H. *Chemistry and Physics of Polycarbonates*. New York: Wiley, 1964. 47 ~ 48
- 3 Uozumi T, Kwon T S, Takeuchi K, Hayashi T, Tanaka M. *J Polym Sci, Part A-Polym Chem*, 2004, 42: 1069 ~ 1074
- 4 Diepens M, Gijssman P. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 397 ~ 406
- 5 Oba K, Ishida Y, Ito Y, Ohtani H, Tsuge S. *Macromolecules*, 2000, 33: 8173 ~ 8183
- 6 Yangsoo K, Choi K Y. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 2118 ~ 2127
- 7 Katajisto J, Pakkanen T T, Pakkanen T A, Hirva P. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 2003, 634: 305 ~ 310
- 8 Rivaton A, Mailhot B, Soulestin J, Varghese H, Gardette J L. *Polym Degrad Stab*, 2002, 75: 17 ~ 33
- 9 Factor A, Carnahan J C, Dorn S B. *Polym Degrad Stab*, 1994, 45: 127 ~ 137

NaOH AND TEAH CATALYZED POLYCARBONATE SYNTHESSES THROUGH MELT TRANSESTERIFICATION AND THE REARRANGMENT PRODUCTS IN BOTH PROCESSES

ZHAO Hemeng, JIANG Meijia, TIAN Hengshui

(Department of Chemical Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract The synthesis of polycarbonate (PC) was carried out by using the melt transesterification of bisphenol A (BPA) and diphenyl carbonate (DPC) catalyzed respectively by NaOH and tetraethylammonium hydroxide (TEAH). When the molar ratio of DPC to BPA was 1.05:1 and that of catalysts to BPA was 5×10^{-4} :1, under the process conditions selected, polycarbonates with M_n of 1.69×10^4 , M_w/M_n of 1.97 (catalyzed by NaOH) and M_n of 1.23×10^4 , M_w/M_n of 1.44 (catalyzed by TEAH) were produced. The variation of intrinsic viscosity of the PC samples and the liquidity of relevant melt flow in different stages of the reaction process were determined. The $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, UV spectroscopy and HPLC were employed to analyze the Fries, Kolbe-Schmitt and isopropyl radical combination rearrangement. In different catalytic processes, all these rearrangements have different forming and varying conditions. It is observed that the Fries rearrangement is the one most prone to appear among the three kinds of rearrangement reactions, which exists in the entire NaOH-catalyzed process. Kolbe-Schmitt rearrangement is impacted significantly by the high-temperature and melt viscosity of the reaction system. Compared with NaOH, in the TEAH-catalyzed system, the molecular weight of polycarbonate is lower, the molecular weight distribution is narrower and the degree of Fries and Kolbe-Schmitt rearrangements is much lower. In both catalytic processes, no rearrangement products caused by the combination of isopropyl radicals were found.

Keywords Polycarbonate, Fries rearrangement, Kolbe-Schmitt rearrangement