

## 季铵盐固相催化使聚氯乙烯脱 HCl\*

傅玉洁 王荣顺 谢德民 赵立萍

(东北师范大学化学系, 长春, 邮政编码: 130024)

### 摘 要

通过将季铵盐与聚氯乙烯 (PVC) 混溶成膜, 使其在固相脱 HCl, 研究了催化剂对 PVC 脱 HCl 反应速度和产物结构的影响以及固相反应与温度、时间的关系。发现在催化性能上丁基铵盐比乙基铵盐好得多, 根据实验结果提出了季铵盐通过分解成叔胺实现催化的机理。

**关键词** 聚氯乙烯、季铵盐、脱氯化氢

近年来, 在溶液里, 通过传统方法或相转移催化剂来加速 PVC 脱 HCl 的方法和机理已被广泛研究<sup>[1-3]</sup>, 但固相催化反应却很少报道。我们把季铵盐 (QAS)-PVC 混合溶液制成膜在固相脱 HCl, 发现 QAS 对 PVC 固相脱 HCl 的催化性能非常好, 不仅能大大加快反应速率, 使得到的产物具有较长的共轭多烯链段, 而且脱 HCl 的百分率较高, 得到的类聚乙炔膜比溶液法和未加催化剂的产物都柔韧得多, 表面更光滑。

### 实 验 部 分

#### 1. 原料

国产 XJ-5 型 PVC 粉末, 平均聚合度为 720—845。四氢呋喃 (THF) 用作溶剂, 分析纯的四乙基氯化铵 (TEAC)、四丁基碘化铵 (TBAI) 和四丁基溴化铵 (TBAB) 粉末用作催化剂。

#### 2. 制膜

按催化剂与 PVC 摩尔比 (Cat./PVC) 为 0.096, 取一定量的季铵盐和 PVC 溶解在 THF 中, 在磁搅拌下回流 2h 左右, 使其充分溶解, 然后在玻璃板上流延成膜 A (TEAC-PVC)、B (TBAI-PVC)、C (TBAB-PVC), 不加催化剂同上制得膜 D。

#### 3. PVC 脱 HCl

将制好的膜 A、B、C、D 剪取约为 2×3cm 分别置于玻璃皿中, 在真空烘箱中减压, 加热到选定的温度, 恒温使 PVC 脱 HCl。

#### 4. 光谱测定

红外光谱由具有 DTGS 检测器, 扫描 16 次/s 分辨率为 4cm<sup>-1</sup> 的 ALPHA CENTA-URT FT-IR 光谱仪得到; 由 UV/vis BECKMAN DU-70 分光光度计测定紫外可见光谱, 用未反应的膜作参比。

\* 1991 年 3 月 13 日收到

## 结果和讨论

### 1. 产物的结构

将膜 A、B、C 和 D 同时放置在真空干燥箱中,减压至真空,升温到 120°C 开始恒温, A、B、C 膜随反应时间的延长,颜色发生了不同的变化。膜 C 首先变兰,10 分钟就变成黑色,

紧接着膜 B 由褐色、兰色到黑色,膜 A 变化较慢,恒温 30 分钟才由浅兰变为深兰,而膜 D 恒温 5h 颜色基本没有改变,其它三种膜最后均为深黑色。反应产物 A'、B'、C'、D' 及 C 的 FT-IR 光谱示于图 1,表 1 给出了 C 和 C' 谱图各吸收峰的归属。

季铵盐与 PVC 混溶成膜后的红外吸收光谱与 PVC 的很相似,催化剂的吸收峰与 PVC 的主要特征峰不重叠,所以红外吸收谱图完全可以表征 PVC 反应前后的结构变化。图中指出,膜 A'、B' 和 C' 的 IR 谱都在 1010 和 3010 $\text{cm}^{-1}$  附近出现了反式聚乙炔特征吸收谱带<sup>[5]</sup> (1010  $\text{cm}^{-1}$  为反式多烯碳氢面外弯曲,3010 $\text{cm}^{-1}$  为多烯碳氢伸缩振动谱带)。这些峰的吸收都很强,相应出现在 1600 $\text{cm}^{-1}$  附近的孤立和共轭多烯碳碳双键伸缩振动谱带则较弱;610、690 $\text{cm}^{-1}$  附近的碳氯伸缩振动的谱带都程度不同地有所减

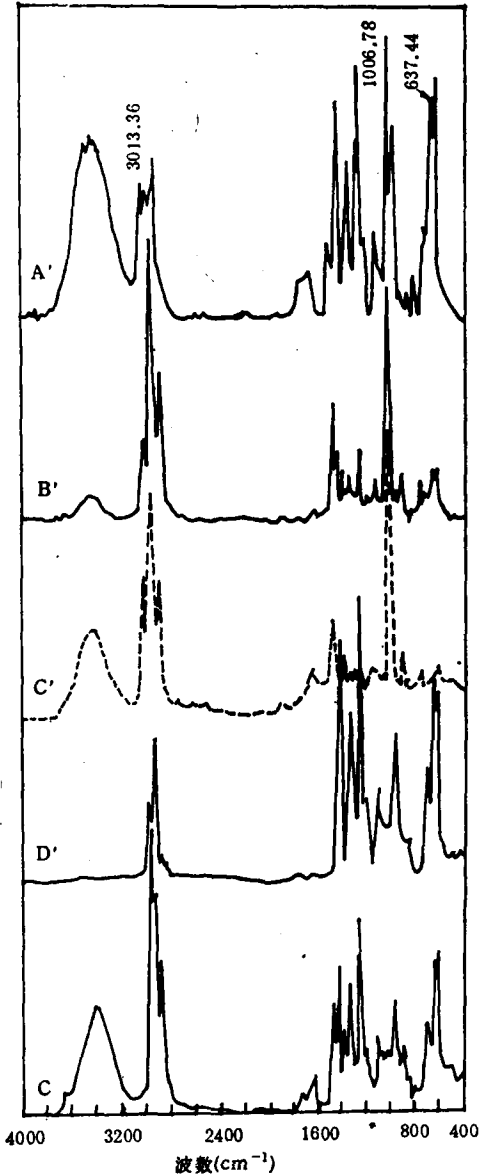


图 1 产物 A'、B'、C'、D' 及原膜 C 的 FT-IR 谱 120°C, 反应 5h

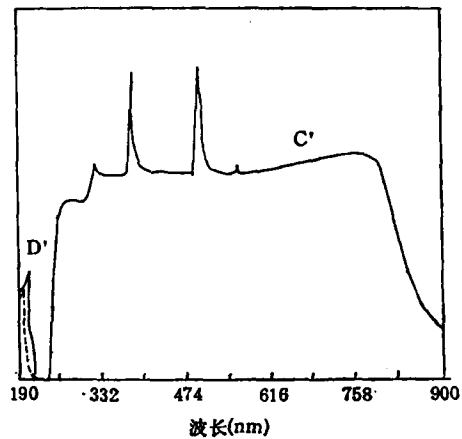


图 2 C'和D'的 UV-vis 光谱

弱;而膜 D' 在这些位置均没有变化。说明季铵盐催化反应后 PVC 结构确实发生了变化,形成了较长的共轭多烯链段,这一点从 UV-vis 光谱(图 2)看得更清楚。C' 在整个紫

表 1 TBAB-PVC 膜脱 HCl 前 (C) 后 (C') 吸收峰归属

C	C'
$\nu(\text{cm}^{-1})$ 归属	$\nu(\text{cm}^{-1})$ 归属
609.47 } PVC 链上的 $\nu_{\text{C-Cl}}$	885.27 TBAB
637.44 } PVC 链上的 $\nu_{\text{C-Cl}}$	1010.64 $\gamma_{\text{=CH}}$ 多烯链的
694.33 } PVC 链上的 $\nu_{\text{C-Cl}}$	1467.74 } TBAB
737.73 } TBAB	1485.10 } TBAB
887.20 } TBAB	1623.00 $\nu_{\text{C=C}}$ 孤立和共轭
960.49 $\rho_{\text{CH}_2}$ PVC 链上的	2874.73 $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{H}}^1}$
1122.25 } THF	2935.48 } $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{H}}^1}$
1199.65 } THF	2960.56 } $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{H}}^1}$
1254.62 $\gamma_{\text{C-H}}$ PVC 链上的	3012.63 $\nu_{\text{=CH}}^1$ 反式多烯的
1333.70 $\delta_{\text{C-H}}$ PVC 链上的	
1380.95 $\delta_{\text{CH}_3}^1$ C-CH <sub>3</sub> 中的	
1426.28 $\delta_{\text{CH}_2}$ PVC 链上的	
1469.67 TBAB	
2874.73 $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{H}}^1}$ PVC + TBAB 上的	
2937.41 } $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{H}}^1}$ PVC + TBAB 上的	
2962.49 } $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3\text{H}}^1}$ PVC + TBAB 上的	

外可见光区吸收分布很宽,  $\lambda_{\text{max}} = 760\text{nm}$ , 精细结构的几个突出的尖峰表明, 在产物的结构中含有链长不同的共轭体系, 且浓度都已很大, 峰尾淹没已跨过可见区, 与 Bowley 等人<sup>[4]</sup>研究相比, 证明 C' 中脱 HCl 百分率已远大于 60%, 最长的多烯链长大于 40, 而 D' 只在紫外区有一点点吸收。由此可见, 红外吸收、紫外可见吸收与表观颜色变化都一致表明, 季铵盐在 PVC 固相脱 HCl 反应中, 不仅仅能够降低活化能, 加快反应速度, 而使得到的类聚乙炔膜共轭链段较长, 且含量较大。

## 2. 催化剂的影响

通过加催化剂和不加催化剂的对比实验结果表明, 季铵盐能够加快 PVC 固相脱 HCl 的速率, 但是不同季铵盐催化活性是有差异的。在本实验中, 按取代基划分, 催化剂可分为两类, A 是乙基铵盐, B、C 是丁基铵盐。图 1 和反应物颜色的变化情况均表明, 丁基铵盐比乙基铵盐的催化性能好, 在初始反应中膜 B、C 比 A 颜色变化早且深。如把各膜产物红外吸收新出现的共轭多烯特征峰 1010 或 3010 $\text{cm}^{-1}$  与碳氯伸缩振动峰 637 $\text{cm}^{-1}$  的吸光度比对反应时间做图(图 3(a) 和 (b)) 就会更清楚。

根据朗伯-比耳 (Lambert-Beer) 定律<sup>[5]</sup>:

$$A = abc \quad (1)$$

(式中  $A$  是吸光度、 $b$  是光经过的距离, 此处为膜的厚度,  $c$  是吸收组分的浓度,  $a$  是与吸收频率有关的数, 称为吸光系数)。假设在产物某一红外吸收谱图中, 新出现谱带 1010 或 3010 $\text{cm}^{-1}$  的吸光度为  $A_1$ , 而碳氯伸缩振动的 637 $\text{cm}^{-1}$  的吸光度为  $A_2$ , 膜中产生 1010 或 3010 $\text{cm}^{-1}$  谱带的 =CH 浓度为  $C_1$ , C-Cl 浓度为  $C_2$ , 因为对同一片膜厚度是一样的, 所以  $b_1 = b_2$ , 在谱图中 =CH 和 C-Cl 吸收带又不重叠, 故由(1)式可得:

$$\frac{A_1(\nu_1)}{A_2(\nu_2)} = \frac{a_1(\nu_1)C_1}{a_2(\nu_2)C_2} = k \frac{C_1}{C_2} \quad (2)$$

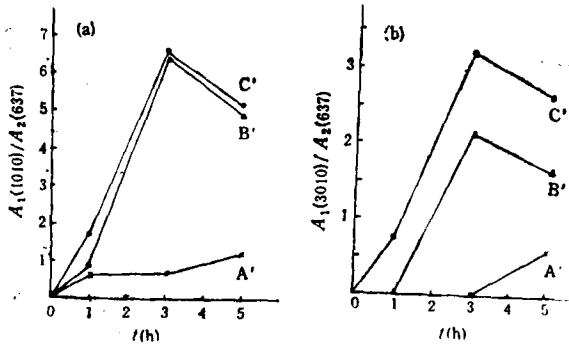
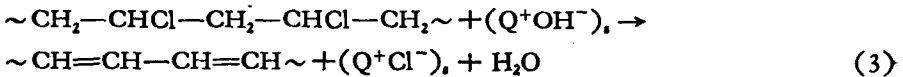


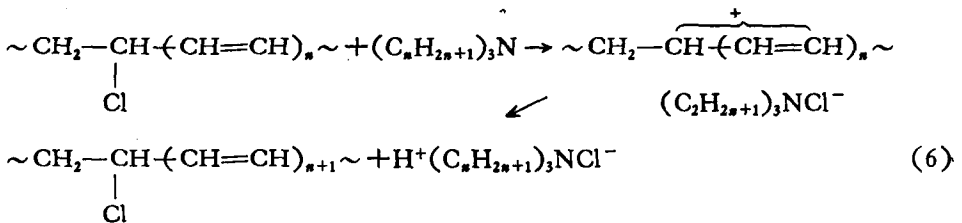
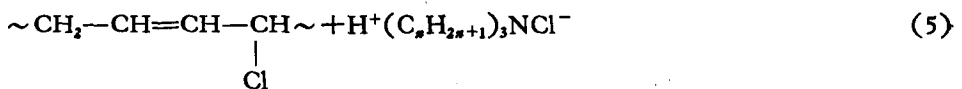
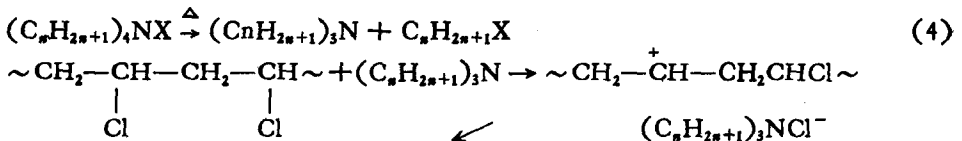
图 3 A'、B' 和 C' 的 1010 或 3010 与 637cm<sup>-1</sup> 谱带吸光度比与反应时间的关系

两吸光度之比正比于产物中所含 =CH 和 C-Cl 组分的浓度之比。显然比值愈高，产物中长共轭多烯链段的浓度愈大，Cl 的含量愈小，表明脱 HCl 的速度快，转化率高。在所拟定的反应时间内，1010 或 3010 与 637cm<sup>-1</sup> 的吸光度比按 A'、B'、C' 依次增大，A' 的值较 B'、C' 的小很多，而 B' 与 C' 的值较大且接近，说明在 PVC 固相脱 HCl 反应中，丁基铵盐较乙基铵盐的催化性能要好得多。

众所周知季铵盐是一类相转移催化剂。在溶液里是通过形成季铵碱 (Q<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>) 来催化脱 HCl 的<sup>[3]</sup>。



在固相，季铵盐已失去了相转移催化剂的功能，但上述结果已证明它仍是一类很好的催化剂。那么它在固相是如何加速反应速度的呢？图 3 中 B'、C' 1010 或 3010 与 637cm<sup>-1</sup> 谱带吸光度比随时间变化曲线极为相似，而与 A' 的有所不同，使我们考虑到季铵盐的催化可能是通过叔胺来实现的。加热时，季铵盐热分解成叔胺和卤代烷<sup>[7]</sup>，PVC 链上的碳正离子不稳定，很快失去一个 H 与 (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>NCl<sup>-</sup> 一起脱去，这样逐步就形成了长的共轭多烯链段，整个过程如下所示：



乙基铵盐与丁基铵盐催化性能的差异,可能是由于它们的极性不同所造成的,详细讨论另见报道。

### 3. 时间的影响

观察图 3, B'、C' 的  $A_1(1010)/A_2(637)$  与  $A_1(3010)/A_2(637)$  随时间变化曲线很相似,开始斜率较小,1 到 3 小时斜率明显增大,3 到 5 小时则成负值。A' 两图略有不同,(a) 图中曲线,开始斜率较大,1 到 3 小时斜率则很小,3 到 5 小时又略有增大,但随反应时间的延长,比值都在增加,说明乙基铵盐催化体系,初始速度较快,随反应时间的延长,速度变得缓慢,增加幅度很小。丁基铵盐催化体系,反应速度初始较慢,随时间的延长迅速加快,转化率明显提高,但至一定的反应时间,反应速度不再增加,共轲多烯与 Cl 含量之比反而下降,表明要得到高浓度、共轲链段较长的类聚乙炔结构,在固相用丁基铵盐作催化剂时,反应时间不宜太长,否则由于链的断裂和链间、链内发生交联反应,使长共轲多烯链段的浓度下降。

### 4. 温度的影响

为考察温度对 PVC 固相脱 HCl 反应的影响,选用 TBAB 催化剂体系,固定反应条件,只改变反应温度,得到 80 和 120℃ 反应 6 小时产物的 IR 差谱如图 4 所示。由谱图可以看到 120℃ 产物在 3012.63 和 1003.68 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度远大于 80℃ 产物的,且在 80℃ 还呈现正吸收的 1426.28、1255.29、638.40、607.54 $\text{cm}^{-1}$  的峰,120℃ 时已变成负吸收峰。120℃ 产物的谱图与反式聚乙炔的极相似,说明提高反应温度,在很大程度上加快了脱 HCl 的反应速度,使长共轲多烯链段的浓度大大增加。

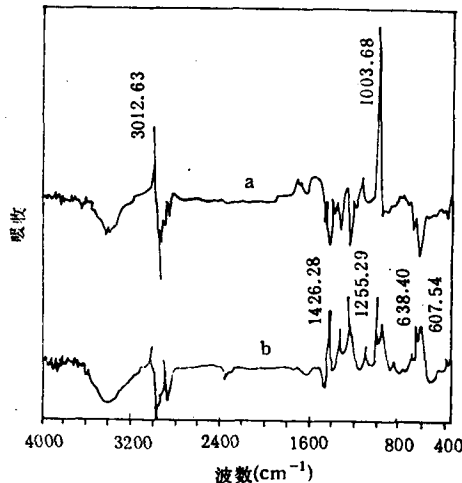


图 4 不同反应温度产物的 FT-IR 差谱  
(a) 120℃; (b) 80℃, 反应 6h

### 5. 产物的导电性能

TBAB-PVC 膜在真空中于 120℃ 加热 6 小时脱 HCl 产物的导电率为  $2.3 \times 10^{-9} \text{ s cm}^{-1}$ , 将该产物膜置于饱和的碘正己烷溶液中浸泡 30 分钟后,导电率增加到  $3.8 \times 10^{-9} \text{ s cm}^{-1}$ , 系统研究将另文报道。

## 参 考 文 献

- [1] 王荣顺、谢德民、傅玉洁、张喜艳、王玉松、赵成大, 高校化学学报, 1990, 5, 516  
[2] Shinohara, I. Kambara, S., *J. Polym. Sci. A*, 1964, 2, 3347  
[3] Howang, K. T., Iwamoto, K., Seno, M., Kise, H. *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 611  
[4] Chien, J. C. W., Schen, M. A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 2447  
[5] Bowley, H. J., Gerrard, D. L., Maddams, W. F., Paton, M. R., *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 695  
[6] 王宗明编著, 实用红外光谱学, 石油工业出版社, 1982  
[7] 徐寿昌主编, 高校试用教材, 有机化学, 1982

## CATALYZED DEHYDROCHLORINATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) BY QUATERNARY AMMONIUM SALTS IN SOLID PHASE

FU Yujie, WANG Rongshun, XIE Demin, ZHAO Liping

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, Post code: 130024)

### ABSTRACT

The effect of quaternary ammonium salts (QAS) on the reaction speed and structure of the product of dehydrochlorinated PVC (polyvinylchloride) and the relationship of dehydrochlorination reaction with temperature and time were studied by means of dehydrochlorination of PVC-QAS film in the solid phase. Butyl-ammonium salts (BAS) is found better than ethyl-ammonium salts (EAS) in catalytic property. As a result of experiments, the catalytic mechanism of the decomposition of QAS into tertiary amine was proposed.

**Key words** Polyvinyl chloride, Quaternary ammonium salts, Dehydrochlorination