

碳酸二苯酯与1,4-丁二醇熔融酯交换法 合成聚(对亚丁基)碳酸酯的研究*

刘峰^{1,3} 杨先贵^{1,2} 李建国² 刘绍英^{1,2} 姚洁^{1,2} 陈彤^{1,2} 王公应^{1,2**}

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所 ² 中国科学院成都有机化学有限公司 成都 610041)

(³ 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 利用 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (PVP) 凝胶基催化剂 (TSP), 无溶剂条件下, 以碳酸二苯酯与 1,4-丁二醇为单体, 采用常压预聚和真空缩聚两步熔融酯交换法合成了聚(对亚丁基)碳酸酯 (PBC), 考察了工艺条件, 并对 PBC 的结构及物理性质进行了表征. 实验结果表明, 最佳工艺条件如下: 预聚时间为 2 h, 预聚温度为 220 ~ 230 °C (N_2 保护), 缩聚温度为 220 °C, 缩聚压力 < 300 Pa, 催化剂用量为 0.15 wt%. 优化条件下, PBC 的特性黏数为 1.12 dL/g, M_n 为 49000, M_w 为 101000, PDI 为 2.07, T_g 为 -32.32 °C, 端羟基含量为 6.2×10^{-4} mol/g, 苯酚残留量为 5.26 wt%. 在此工艺条件下, 通过控制副产物苯酚的蒸出速率及其量, 可以实现产品聚合度的可控, 且苯酚几乎能够完全回收.

关键词 碳酸二苯酯, 聚(对亚丁基)碳酸酯, 熔融酯交换, 1,4-丁二醇

近年来, 将二氧化碳转化为新材料引起人们的高度关注^[1]. 1969 年, Inoue 等^[2]首次发现 CO_2 与环氧化物在金属有机催化剂的作用下可合成具有生物降解性的脂肪族聚碳酸酯 (APCs) 新型材料, 从而开辟了将 CO_2 固定为可降解聚合物的崭新领域.

至今, APCs 材料已经被广泛应用于生物、医药、铸造、陶瓷及聚氨酯工业^[3]. APCs 的合成有光气法、脂肪族环状碳酸酯开环聚合 (ROP) 法、环氧化物与 CO_2 共聚法、碳酸二烷基酯与脂肪族二元醇交换法等. 光气法由于环保和安全生产等原因, 已经逐渐被淘汰; 开环聚合法和共聚法主要用于合成乙二醇或 1,2-丙二醇型 APCs 的合成^[4,5]; 酯交换法与开环聚合法和共聚法相比, 属于间接固定 CO_2 合成 APCs, 其特点是可以合成长链脂肪族二元醇的 APCs^[6].

目前, 脂肪族二元醇与碳酸二烷基酯酯交换法合成 APCs 的研究中, 主要集中在用于以脂肪族二元醇与碳酸二甲酯 (或乙酯) 为单体酯交换缩聚合成 APCs^[6,7] 的催化剂. 由于碳酸二甲酯或碳酸二乙酯沸点低, 在预聚阶段需要加压、同时副

产的甲醇或乙醇较难回收, 以脂肪族二元醇与碳酸二苯酯为单体缩聚合成 PBC 等 APCs 在工艺上具有预聚阶段不需要加压、副产苯酚可以完全回收等优点. 用 1,4-丁二醇和碳酸二苯酯合成聚碳酸酯二元醇已有报道^[8-11], 而用碳酸二苯酯合成 APCs 的研究鲜见报道.

有关报道^[12-15]指出, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (PVP) 凝胶基 (TSP) 催化剂对 PET 等聚酯及以脂肪族二元醇与碳酸二甲酯为单体合成 APCs 时具有较高的活性. 基于以上反应体系都属于酯交换反应, 且催化剂活化的都是酯羰基氧的共性, 本文以 1,4-丁二醇和碳酸二苯酯为单体, TSP 为催化剂, 采用熔融酯交换法合成了 PBC, 并对其工艺条件进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸二苯酯, 提纯后纯度 $\geq 99\%$, 购于重庆长风化工厂. 工作用的其它试剂均为分析纯级, 其中 1,4-丁二醇、钛酸丁酯、聚乙烯吡咯烷酮、正硅酸乙酯、二氯甲烷、醋酸酐、NaOH、无水甲醇和吡啶,

* 2013-09-22 收稿, 2013-12-03 修稿; 十二五国家科技支撑计划课题 (项目号 2013BAC11B05) 和四川省青年科技创新研究团队专项计划 (项目号 2013 TD0010) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: gywang@cioc.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13335

均购于成都市科龙化工试剂厂。而无水乙醇、盐酸和硝酸银则购于广东光华科技股份有限公司。

红外光谱 (FTIR), Nicolette460 红外光谱仪, 溶液铸膜法 (聚合物), KBr 压片法 (催化剂); 乌氏黏度计, $\varphi = 0.37$ mm, 1835 型, 上海建强玻璃仪器有限公司; 核磁共振 (^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR, 300 Hz), Bruker300/Instrum av 300 核磁仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 气相色谱 (GC), GC-14B 气相色谱仪; 凝胶渗透色谱 (GPC), Waters 515 Pump, Waters 2410 Refractive Index Detector, 温度为室温, 溶剂为四氢呋喃; 差示扫描量热图谱 (DSC), TA Q20 差示扫描量热仪, TA 公司; 高效液相色谱仪 (HPLC), Waters e2695 Pump, Waters 2998 Photodiode Array Detector.

1.2 催化剂 TSP 的制备

1.2.1 溶液 A 的制备

参考文献[6]方法, 首先称取 21 g 正硅酸乙酯 (TEOS), 量取 12.5 mL HCl (2 mol/L) 和 15 mL 无水乙醇, 依次加入烧瓶, 室温下搅拌至溶解; 然后称取 8.5 g 的钛酸丁酯 (TBT), 加入 HCl (1 mol/L) 溶液中水解, 得到浆液在室温下搅拌 3 h; 最后将前两步的产品混合, 室温下搅拌 30 min, 得到溶液 A.

1.2.2 溶液 B 的制备

称取 11.1 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加入到盛有 750 mL 去离子水的烧杯中, 室温下搅拌得到溶液 B.

1.2.3 TiO_2 - SiO_2 (PVP) 凝胶基催化剂 (TSP) 的制备

室温下将溶液 A 缓慢加入到溶液 B 中, 将得到的沉淀依次进行分离、洗涤 (用 1 mol/L 的硝酸银溶液检验直至洗涤液中无 Cl^- 离子)、真空干燥 (80 $^\circ\text{C}$ 至恒重)、记为 TSP, 放入干燥器中备用.

1.3 熔融酯交换法合成 PBC

结合实验基础及文献[12]将碳酸二苯酯与 1,4-丁二醇缩聚合成 PBC 分为常压酯交换预聚阶段和真空缩聚阶段.

常压酯交换预聚阶段: 首先将一定量的 1,4-丁二醇、碳酸二苯酯和 TiO_2 - SiO_2 (PVP) 凝胶基催化剂加入到带有氮气导管、温度计、磁子搅拌及冷凝柱的 100 mL 圆底烧瓶中; 然后通入氮气以置换反应器内空气, 常压下将体系温度升至 220 ~ 230 $^\circ\text{C}$, 保持反应直至馏分不再蒸出, 馏分用气相色谱仪进行定性和定量分析.

真空缩聚阶段: 首先将体系温度控制在 220 ~ 230 $^\circ\text{C}$; 然后将体系压强逐渐降低至 2.0 ~ 3.0 $\times 10^3$ Pa, 保持 0.5 h. 最后迅速将体系压强降至 300 Pa 以内, 保持 2 h.

冷却后, 将 PBC 初始产品溶于二氯甲烷 (50 mL), 过滤除去催化剂, 然后将滤液滴入无水乙醇中, 析出沉淀, 过滤后, 将得到固体物在 80 $^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 6 h.

1.4 特性黏数测定

依据国标 GB/T 1632-93, 选用内径为 0.37 mm 的 1835 乌氏黏度计, 以二氯甲烷为溶剂, 水浴温度为 (25 $\pm$ 0.05) $^\circ\text{C}$.

溶剂流出时间 (t_0) 的测定: 将一定体积的二氯甲烷溶剂注入黏度计中, 在 (25 $\pm$ 0.05) $^\circ\text{C}$ 的水浴中恒温 30 min, 测定流出时间, 重复测定 3 次, 相互间误差不大于 ± 0.1 s, 取其平均值作为溶剂的流出时间 (t_0).

溶液流出时间 (t) 的测定: 与溶剂的测定方法类似, 在 (25 $\pm$ 0.05) $^\circ\text{C}$ 的水浴中恒温 30 min, 测定其流出时间, 重复测定 3 次, 相互间误差不大于 ± 0.1 s, 取其平均值作为溶液的流出时间 (t).

特性黏数计算公式:

$$[\eta] = \{2[t/t_0 - \ln(t/t_0) - 1]\}^{0.5}/C \quad (1)$$

式中 $[\eta]$, 特性黏数; t_0 , 溶剂的流出时间; t , 待测溶液的流出时间.

1.5 PBC 羟端基的测定

PBC 的端羟基含量采用乙酰法测定. 吡啶作溶剂溶解 PBC 样品, 乙酰酐吡啶溶液作乙酰化试剂, 1 份 0.1% 甲酚红水溶液和 3 份 0.1% 百里酚蓝水溶液作为混合指示剂, NaOH 的甲醇溶液作滴定液, 滴定乙酰化反应后过量的乙酸, 从而计算羟基消耗的乙酸酐量, 得到端羟基含量.

计算公式:

$$\rho_{-\text{OH}} = \frac{c \times (v_0 - v)}{m} \quad (2)$$

式中 $\rho_{-\text{OH}}$, 端基含量, 单位 mol/g; c , NaOH 溶液浓度, 单位 mol/mL; v , 样品消耗 NaOH 甲醇溶液体积, 单位 mL; v_0 , 空白样品消耗 NaOH 甲醇溶液体积, 单位 mL; m , 样品质量, 单位 g.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性的比较

在本反应体系下, 酯交换阶段, 以副产物苯酚的收率 (y) 来评价催化剂的活性:

$$y = \frac{m}{m_{\text{理论}}} \quad (3)$$

其中, $m(\text{g})$ 为反应实际生成的苯酚的质量; $m_{\text{理论}}(\text{g})$ 为 DPC 完全反应生成的苯酚的质量. 缩聚阶段, 以特性黏数 $[\eta](\text{dL/g})$ 来评价催化剂的活性.

Table 1 Activities of different catalysts

Catalysts	Yield of phenol (%)	$[\eta](\text{dL/g})$
None	— ^a	— ^b
TSP	93	1.12
SiO ₂	91.5	0.15
TiO ₂	69.7	0.31
PVP	68.2	0.14
TiO ₂ —SiO ₂	73.9	0.12

^a Little; ^b None precipitator in ethanol; $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}}=1:1$; catalyst dosage: 0.15 wt%; Polycondensation pressure: $\leq 300\text{ Pa}$; Polycondensation time: 2 h

由表 1 可知, 组成 TSP 催化剂的组分 SiO₂、TiO₂、PVP 和 TiO₂-SiO₂ 对 1,4-丁二醇与碳酸二苯酯熔融酯交换制备 PBC 都具有活性, 但是 TSP 的活性最高, 更重要的是用 TSP 催化剂时所得 PBC 的特性黏数明显高于其它催化剂, 这表明 TSP 在酯交换和缩聚阶段都有很好的活性, 且缩聚阶段其活性明显高于其他催化剂. 通过比较脂肪族聚碳酸酯的低聚物与碳酸二苯酯端基, 对于酯羰基的电子密度来说, 前者比后者的低. 这是羟端基造成的结果, 即斥电子和氢键效应^[14,15]. 因此, 可以推断, 碳酸二苯酯与金属生成的键的强度是比较强的, 所以碳酸二苯酯与 1,4-丁二醇酯交换阶段金属离子与羰基氧络合的能力比低聚物缩聚过程要强, 换言之, 酯交换阶段要求金属离子与酯羰基氧的络合能力要比缩聚阶段的低. 而 TSP 中 TiO₂ 中 Ti_{2p} 的电子结合能对于预聚和缩聚反应的要求都能达到, 这与文献[6,13]中关于改变 TiO₂ 中 Ti_{2p} 的电子结合能, 在 TiO₂-SiO₂ 中(文献中 TS-4) 459.4 eV 在 TSP 中(文献中为 TSP-44) 458 eV, 而能够提高其缩聚活性的结论一致.

2.2 催化剂的表征

由图 1 可知, PVP 的特征官能团叔胺基(1653 cm⁻¹) 在 TSP 中的对应区域发生了明显的蓝移, 推测主要源自 PVP 的 N 与 TiO₂ 中的 Ti 的相互作用; 由图 2 可知, 本实验制备催化剂的 XRD 图(图 2) 与文献[13]报道的 TiO₂-SiO₂ 的基本一致, 得出 TSP 中的 TiO₂ 主要以锐钛矿的形式存在, 结合

图 1 说明 PVP 的加入只是对 TiO₂-SiO₂ 表面的 Ti 的电子结构进行了调节, 从而提高其在本反应体系的活性, 进一步印证了表 1 的结论.

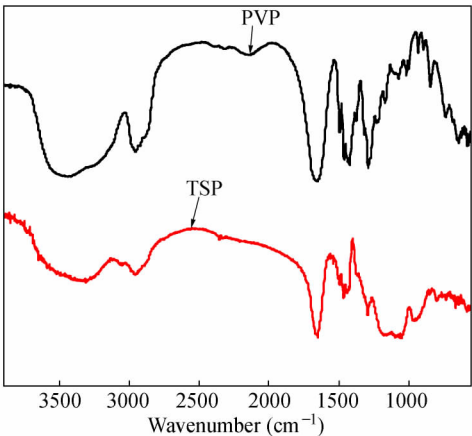


Fig. 1 FTIR spectra of TSP and PVP

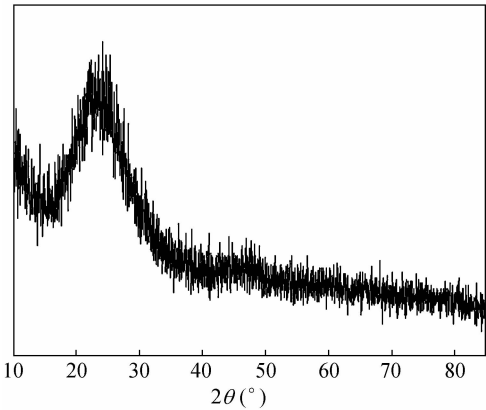


Fig. 2 XRD spectrum of TSP

2.3 反应温度对预聚阶段的影响

由于苯酚、1,4-丁二醇和碳酸二苯酯的沸点分别为 182 ℃、230 ℃ 和 301 ~ 302 ℃, 预聚阶段为了保证生成的苯酚能够及时蒸出, 同时为了保证反应单体保持恒定的投料比, 所以把预聚温度控制在 190 ~ 230 ℃ 进行考察, 实验结果见图 3. 由图 3 可知, 当温度在 190 ~ 200 ℃ 时, 苯酚的收率较低($\leq 20\%$), 预聚反应进行较慢; 当温度在 200 ~ 220 ℃ 时, 苯酚的收率上升较快, 达到 96.23%, 说明预聚反应进行较快; 在 220 ℃ 以后馏分基本上保持不变, 不再有馏分蒸出, 同时, 用气相色谱检测, 在此反应温度条件下得到馏分中苯酚的含量 $\geq 99.5\%$, 基本上无原料 1,4-丁二醇和碳酸二苯酯蒸出, 说明预聚反应比较完全.

另外, 由不同温度下预聚馏分的 FTIR 图谱(见图 4) 可知, 馏分的主要成分是苯酚, 几乎没有

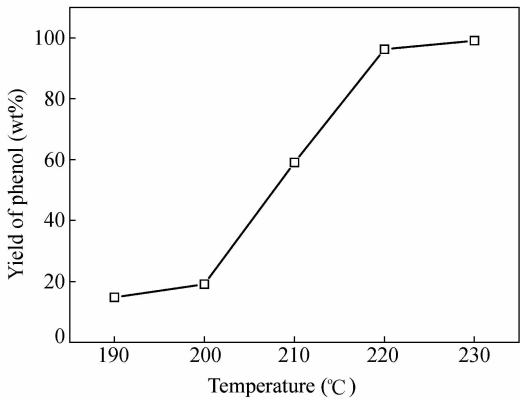


Fig. 3 Effect of temperature on yield of phenol

$n_{\text{DPC}} : n_{1,4\text{-BD}} = 1 : 1$; Catalyst dosage: 0.15 wt%; N_2 protection; Reaction time: 2 h; Pressure: standard atmosphere

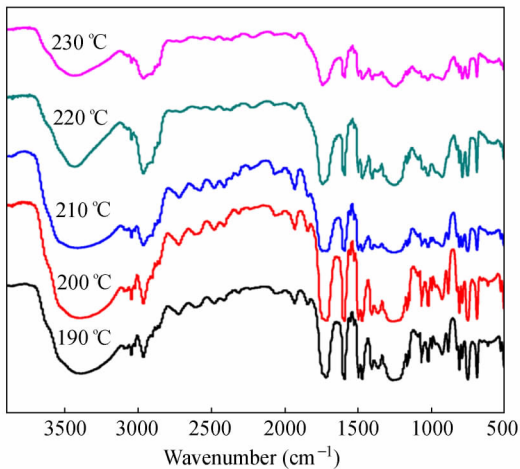


Fig. 5 FTIR spectra of prepolymerization reaction liquids at different temperatures

其他物质,表明该催化剂作用下该反应体系在预聚阶段几乎无副反应产物生成;由不同温度下预聚反应液的 FTIR 图谱(见图 5)可知,随着温度的升高,反应液中,苯酚的特征峰($\nu_{\text{OH}} = 3300\text{ cm}^{-1}$ 左右)逐渐减弱,含亚丁基的低聚碳酸酯的特征峰($\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2930 \sim 2963\text{ cm}^{-1}(\text{w})$, $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}} = 2878 \sim 2908\text{ cm}^{-1}(\text{w})$, 碳酸酯的 $\nu_{\text{C=O}} = 1742\text{ cm}^{-1}(\text{s})$)逐渐占主导,且在 220 °C 以后基本上保持不变.

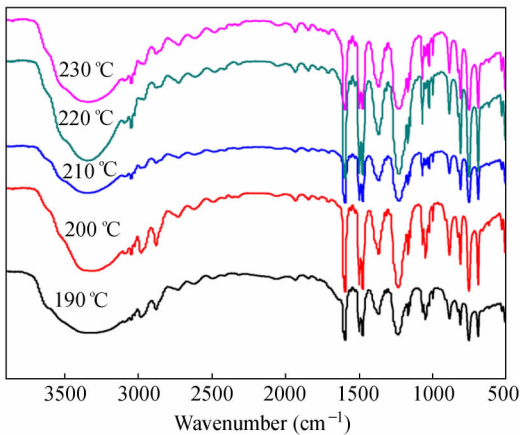


Fig. 4 FTIR spectra of prepolymerization fractions at different temperatures

综合判断,在以 TSP 为催化剂时,DPC 与 1,4-BD 预聚阶段的适宜温度为 220 ~ 230 °C,此条件既能利于预聚体的形成和预聚反应中生成苯酚的及时蒸出,又能保证投料比的恒定.

2.4 反应时间对预聚阶段的影响

由图 6 可知,在反应开始的 1 h 之内馏分的蒸出量迅速增加,在 2 h 之后,蒸出馏分量基本不

变,这可能是因为随着反应的进行,体系的特性黏数逐渐增大,不利于苯酚的扩散,所以转化产生的苯酚不能及时蒸出,而保持不变.因此,选择 2 h 作为预聚反应的适宜时间,剩余苯酚由缩聚阶段蒸出.

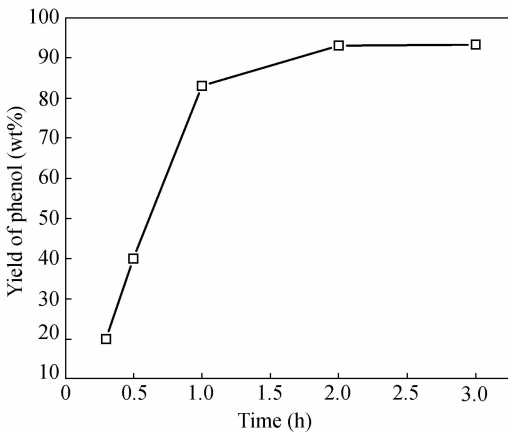


Fig. 6 Effect of time on yield of phenol in prepolymerization step

$n_{\text{DPC}} : n_{1,4\text{-BD}} = 1 : 1$; Catalyst dosage: 0.15 wt%; N_2 protection; Pressure: standard atmosphere; Temperature: 220 °C

2.5 投料比对预聚阶段的影响

由图 7 可知,当 $n_{\text{DPC}} : n_{1,4\text{-BD}} = 1$ 时,苯酚蒸出率最高;当 $n_{\text{DPC}} : n_{1,4\text{-BD}} > 1$ 时,随着投料比的增加,苯酚的蒸出率逐渐降低;当 $n_{\text{DPC}} : n_{1,4\text{-BD}} < 1$ 时,随着投料比的增加,苯酚的蒸出率逐渐增加.从热力学考虑,反应物中碳酸二苯酯过量有利于反应平衡的移动,随反应转化率的提高,苯酚蒸出率会增加,这符合 $n_{\text{DPC}} : n_{1,4\text{-BD}} < 1$ 时的苯酚蒸出率规律;

然而,由于预聚阶段产物为一定分子量的低聚物,其本身具有一定的特性黏数,体系的特性黏数逐渐增大,不利于苯酚的扩散,所以转化产生的苯酚不能及时蒸出,甚至阻碍了平衡的移动,两方面综合作用的结果呈现出 $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} > 1$ 时的苯酚蒸出率规律;而 $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} = 1$ 时,是苯酚蒸出率受热力学控制和苯酚扩散能力控制的临界点,进而呈现出苯酚蒸出率最高的结果. 由图 8 得到的结论可知,催化剂用量较高或较低时,预聚阶段苯酚收率也较低. 因此,结合图 9,本反应体系中,在催化剂用量较优的条件下(见图 8),无论哪种单体过量都会造成缩聚物的封端,进而推断预聚阶段选 $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} = 1$ 的投料比也是比较合理的.

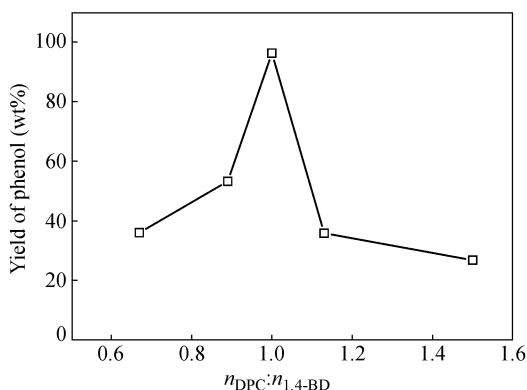


Fig. 7 Effect of molar ratios of DPC to 1,4-BD on yield of phenol in prepolymerization stage

Catalyst dosage: 0.15 wt%; N_2 protection; Reaction time: 2 h; Pressure: standard atmosphere; Temperature: 220 °C

2.6 催化剂用量对预聚阶段的影响

由图 8 可知,当催化剂用量为 0.15 wt% 时,苯酚收率最高;当催化剂用量 ≥ 0.15 wt% 时,随着投料比的增加,苯酚的收率逐渐降低;当催化剂用量 ≤ 0.15 wt% 时,随着投料比的增加,苯酚的收率逐渐增加. 催化剂用量过低,酯交换反应进行的不彻底,所以苯酚的收率不高,催化剂用量较高时,预聚阶段部分产物为分子量较高的低聚物,使得反应体系的特性黏度增大,不利于苯酚的及时排除,导致预聚阶段苯酚收率的降低.

2.7 投料比对缩聚产物 PBC 特性黏数的影响

由图 9 可知,当 $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} = 1$ 时,特性黏数值最大;当 $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} > 1$ 时,随着投料比的增加,特性黏数值逐渐降低;当 $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} < 1$ 时,随着投料比的增加,特性黏数值逐渐增加. 同时,此规律也与预聚阶段的酯交换程度相符(见图 7),即

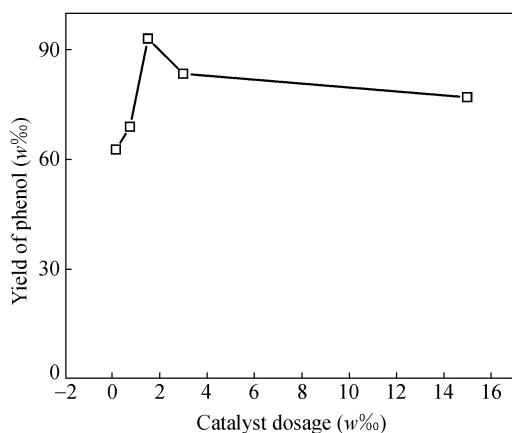


Fig. 8 Effect of catalyst dosage on yield of phenol in prepolymerization stage

$n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} = 1:1$; N_2 protection; Reaction time: 2 h; Pressure: standard atmosphere; Temperature: 220 °C

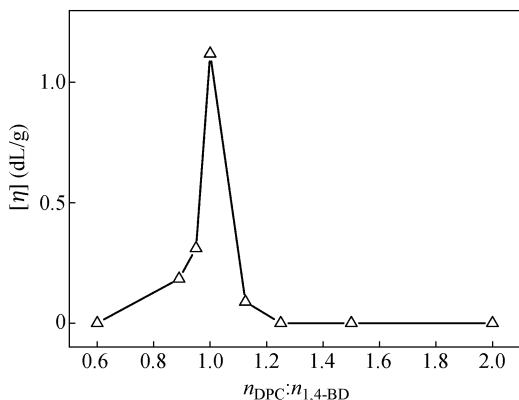


Fig. 9 Effect of ratios of DPC to 1,4-BD on $[\eta]$ of PBC
Time: 2 h; Polymerization pressure: ≤ 300 Pa; Polymerization temperature: 220 °C; Catalyst dosage: 0.15 wt%

2 种双官能团单体的摩尔比偏离 1 越远,酯交换进行的程度越低,越易造成缩聚反应的封端,所得聚合物特性黏数越低. 综合图 7 和图 9, $n_{\text{DPC}}:n_{1,4\text{-BD}} = 1$ 为适宜的投料比.

2.8 缩聚温度对 PBC 特性黏数的影响

由图 10 可知,反应温度为 220 °C 时,PBC 特性黏数值最大;当反应温度小于 220 °C 时,缩聚产物的特性黏数随着反应温度的升高而增加;当反应温度大于 220 °C 时,缩聚产物的特性黏数随着反应温度的升高而降低. 这主要是因为碳酸二苯酯与 1,4-丁二醇的熔融酯交换缩聚反应属于逐步缩聚反应,每一步都是可逆反应. 反应温度较低时,正反应占主导,反应温度升高时,较有利于苯酚的扩散,反应进行得彻底,聚合的程度也随之升

高,当温度为 220 ℃ 时,达到最大值;当反应温度太高时,逆向反应-PBC 的降解^[7]-发挥作用,反而会使缩聚物的特性黏数有所降低,所以选 220 ℃ 为适宜的缩聚温度.

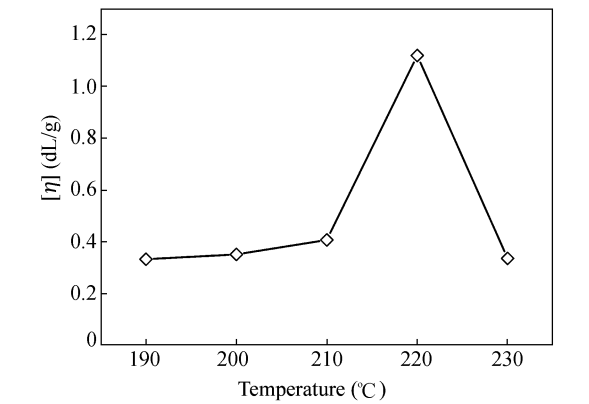


Fig. 10 Effect of polymerization temperature on $[\eta]$ of PBC
Time: 2 h; Polymerization pressure: ≤ 300 Pa; n_{DPC} :
 $n_{1,4\text{-BD}} = 1:1$; Catalyst dosage: 0.15 wt%

2.9 催化剂用量对缩聚产物 PBC 特性黏数的影响

由图 11 可知,随着催化剂用量的增加缩聚物的特性黏数逐渐升高,当达到催化剂量为反应物总质量的 0.15 wt% 时,其特性黏数最大,当催化剂用量大于 0.15 wt% 时,其特性黏数反而下降.这主要是因为催化剂不仅对正向反应有催化作用,对 PBC 也有一定的降解作用.从总的趋势上,催化剂用量的增加,会使缩聚物特性黏数有较大提高,即一定反应体系内,大量酯交换反应的发生是得到高分子量的聚合物的前提.预示着,高分散性、反应活性较高的熔融酯交换催化剂是此反应

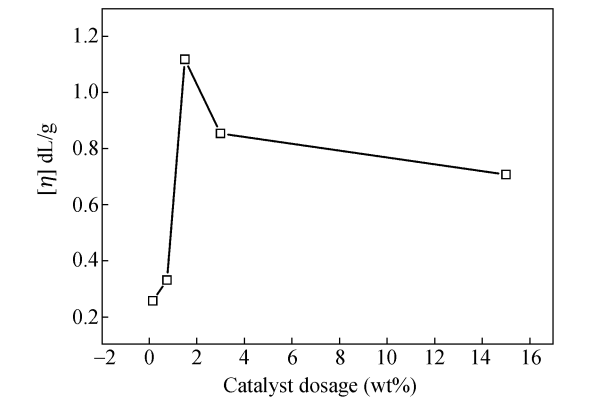


Fig. 11 Effect of catalyst dosage on $[\eta]$ of PBC
Polymerization time: 2 h; Polymerization pressure: ≤ 300 Pa;
 $n_{\text{DPC}}: n_{1,4\text{-BD}} = 1:1$; Polymerization temperature: 220 ℃

体系催化剂研究的重点.

2.10 PBC 的结构表征

利用傅里叶变换红外光谱仪及核磁共振仪对 PBC 的化学结构进行表征(见图 12 ~ 14).

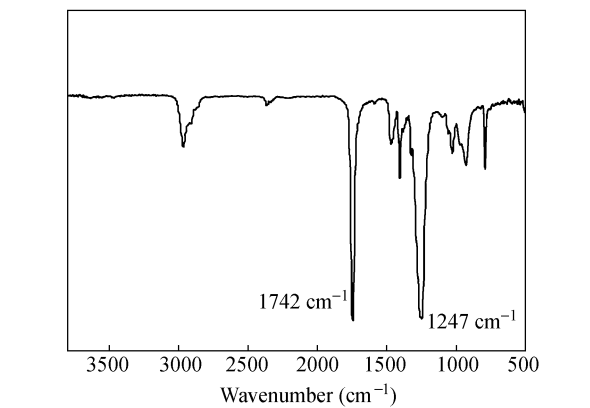


Fig. 12 FTIR spectrum of PBC

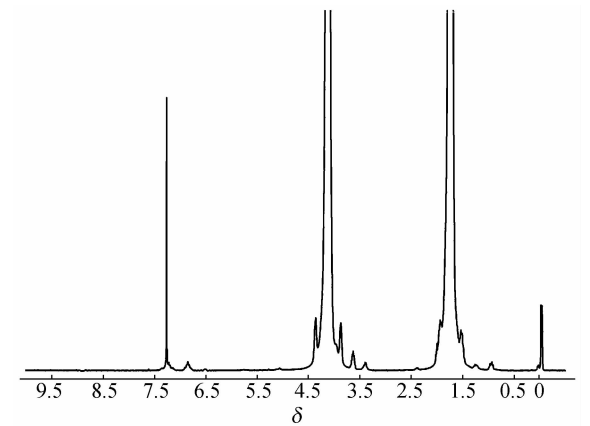


Fig. 13 ^1H -NMR spectrum of PBC

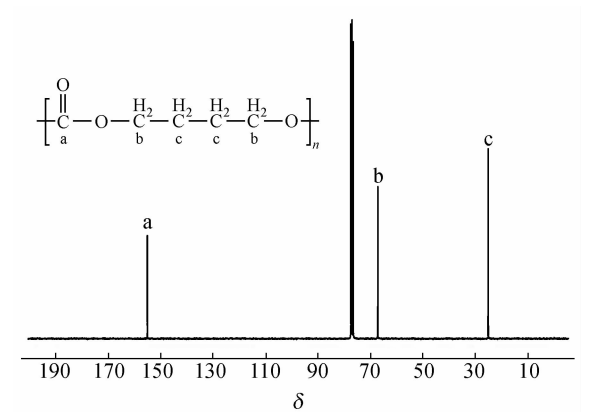


Fig. 14 ^{13}C -NMR spectrum of PBC

通过溶液铸膜法测得 PBC 的 FTIR 图谱(图 12)各峰的归属如下, $v_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2930 \sim 2963 \text{ cm}^{-1}$ (w), $v_{\text{CH}_2}^{\text{s}} = 2878 \sim 2908 \text{ cm}^{-1}$ (w), 碳酸酯的 $v_{\text{C=O}}$

= 1742 cm⁻¹ (s), 碳酸酯的 $v_{\text{C-O-C}}^{\text{as}} = 1247 \text{ cm}^{-1}$ (s), 碳酸酯的 $v_{\text{C-O-C}}^{\text{s}} = 1029 \text{ cm}^{-1}$ (s). 由这些官能团推测, 缩聚得到的聚合物为 PBC^[6,7].

由图 13 可以看出, $\delta = 4.13$ 和 1.74 分别对应主链上两组质子—OC(O)OCH₂—和 OC(O)OCH₂CH₂—, 其面积比为 1/1, 与理论质子数之比相符, $\delta = 7.13, 7.15$ 为苯基峰, 说明主链上含有微量—OCOOC₆H₅ 端基峰; $\delta = 3.64$ 和 1.57 附近无峰, 说明主链上没有分别对应的 HOCH₂—和 HOCH₂CH₂— 2 种链节的存在或它们的含量极少以至于无法检测到; 利用苯环上的 H 与—OC(O)OCH₂—和 OC(O)OCH₂CH₂—上 H 的和的比值计算得到 PBC 的聚合度 (DP) 约为 634 (单苯端基) 或 1268 (双苯端基).

由图 14 可知, 该定量碳谱中, $\delta = 155.076, 67.176$ 和 25.056 分别为主链上 a、b 和 c 碳原子的特征峰, 三者含量比为 $1.000:1.871:1.876 \approx 1:2:2$, 结合 PBC 的 FTIR 及 ¹H-NMR 谱图可知, 其主链结构即为图 14 所示的结构.

2.11 PBC 的 GPC 及 DSC 表征

由表 2 可知, 在优化条件下, PBC 的数均分子量 M_n 为 4.90×10^4 , 重均分子量 M_w 为 1.01×10^5 , 分子量分布指数 (PDI) 为 2.07, T_g 为 $-32.32 \text{ }^\circ\text{C}$. 结合图 13 所计算出的聚合度为 634 与按数均分子量计算得到的聚合度 422 比较, 初步判断其为部分单苯端基聚合物.

Table 2 Properties of PBC				
Sample	M_n	M_w	PDI	$T_g \text{ (}^\circ\text{C)}$
PBC	4.90×10^4	1.01×10^5	2.07	-32.32

2.12 PBC 的端羟基含量及苯酚残留量测定

依据 1.5 节端羟基的测定方法, 对所合成的 PBC 进行端基测定, 3 次取平均值得到其端基含量 ($\rho_{\text{-OH}}$) 为 $6.2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ (约 0.02%), 进一步证明, 其端基即含有苯基又含有羟基.

综合 PBC ¹H-NMR 图谱, 计算得到优化条件下 PBC 的结构为: 端苯基含量为 0.02 wt%, 端羟

基含量为 0.03 wt%, 与实验值接近, 并结合 ¹³C-NMR 图计算得到当聚合度为 634 时, 酯羰基的含量约为 100 wt%. 利用 HPLC 对 PBC 中苯酚残留量进行了测量, 其结果为 5.26 wt%, 说明对 PBC 中苯酚残留量的控制也是今后工艺研究中必须解决的问题.

综合实验结果, PBC 的结构示意图如下 (见图 15).

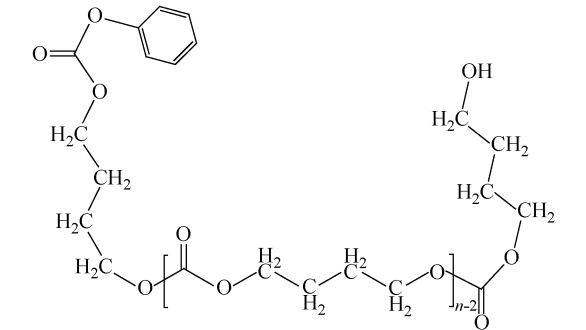


Fig. 15 Structure scheme of PBC
n: Polymerization degree of PBC

3 结论

以 TSP 为催化剂, 采用常压酯交换和真空缩聚两步法, 以碳酸二苯酯与 1,4-丁二醇为单体的熔融酯交换合成 PBC 的过程中要得到较高分子量的反应条件是: 预聚时间为 2 h, 预聚温度为 $220 \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$ (N_2 保护), 缩聚温度为 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 缩聚压力为 $<300 \text{ Pa}$, 催化剂用量为 0.15%; 优化条件下, PBC 的特性黏数 ($[\eta]$) 为 1.12 dL/g , M_n 为 49000, M_w 为 101000, PDI 为 2.07, T_g 为 $-32.32 \text{ }^\circ\text{C}$; 端羟基含量为 $6.2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$; 综合 ¹H-NMR、FTIR、DSC 及端羟基表征数据, 所合成的 PBC 是端苯基含量为 0.02 wt%, 端羟基含量为 0.03 wt%, 酯羰基含量几乎为 100 wt% 的直链型脂肪族聚碳酸酯. 该法未采用溶剂, 通过控制副产物苯酚的蒸出速率及其量可以实现对产品聚合度的控制, 并且苯酚几乎能够完全回收, 是一种新颖、可控、绿色和具原子经济性的工艺.

REFERENCES

- Qin Y S, Wang X H. Biotechnol J, 2010, 5: 1164 ~ 1180
- Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Die Makromol Chem, 1969, 130 (1): 210 ~ 220
- Liu Feng (刘峰), Zhai Gang (翟刚), Li Jianguo (李建国), Liu Shaoying (刘绍英), Yang Xiangui (杨先贵), Wang Gongying (王公应). Petrochemical Technology (石油化工), 2013, 42 (5): 568 ~ 576
- Guillaume S M, Jean-François C. Catal Sci Technol, 2012, 2 (5): 898 ~ 906

- 5 Lü X B, Ren W M, Wu G P. *Acc Chem Res*, 2012, 45(10): 1721 ~ 1735
- 6 Zhu W X, Huang X, Li C C, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H. *Polym Int*, 2011, 60(7): 1060 ~ 1067
- 7 Zhu W X, Zhou W, Li C C, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H, Wang D J. *J Macromol Sci A*, 2011, 48: 583 ~ 594
- 8 Wang Liping(王丽苹), Wang Gongying(王公应), Wang Fan(汪帆), Liu Pinhua(刘品华), Xu Xiaolin(徐晓林), He Chixian(贺池先). *Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2013, 29(3): 82 ~ 85
- 9 Wang Liping(王丽苹), Xiao Bin(萧斌), Wang Gongying(王公应). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2011, 27(10): 8 ~ 10
- 10 Wang Liping(王丽苹), Xiao Bin(萧斌), Li Jianguo(李建国), Liu Shaoying(刘绍英), Yang Xiangui(杨先贵), Wang Gongying(王公应). *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报)*, 2012, 26(1): 99 ~ 104
- 11 Park J H, Jeon J Y, Lee J J, Jang Y, Varghese J K, Lee B Y. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3301 ~ 3308
- 12 Zhang Tingjian(张廷健), Yang Xiangui(杨先贵), Li Jianguo(李建国), Hu Yu(胡育), Wang Gongying(王公应). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (1): 65 ~ 69
- 13 Yin M, Li C C, Guan G H, Zhang D, Xiao Y N. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(4): 2470 ~ 2478
- 14 Kosuke T, Hiroaki I. *Polym*, 1975, 16(3): 185 ~ 1900
- 15 Kosuke T. *Polym*, 1976, 17(3): 221 ~ 224

Synthesis of Poly(butylene carbonate) by Melt Transesterification of Diphenyl Carbonate and 1,4-Butanediol

Feng Liu^{1, 3}, Xian-gui Yang^{1, 2}, Jian-guo Li², Shao-ying Liu^{1, 2},
Jie Yao^{1, 2}, Tong Chen^{1, 2}, Gong-ying Wang^{1, 2*}

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, ² Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chengdu 610041)

(³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The synthesis of poly(1,4-butylene carbonate) (PBC) catalyzed by TiO₂-SiO₂ (PVP-gel) was studied *via* a two-step melt transesterification of diphenyl carbonate and 1,4-butanediol. After pre-polymerization of diphenyl carbonate and 1,4-butanediol in the standard atmosphere, the vacuum condensation reaction was operated. The PBC was characterized by IR, NMR, GPC and DSC. The experimental results showed that the optimum conditions of the reaction were as follows: the reaction time and reaction temperature were 2 h and 220 ~ 230 °C (N₂ protection), respectively, in the standard atmosphere pre-polymerization step. The reaction time, reaction pressure and the catalyst dosage were 2 h, ≤ 300 Pa and 0.15 wt%, respectively, in the vacuum condensation step. The properties of the PBC prepared in optimum conditions, were as follows: [η] was 1.12 dL/g, the *M_n* was 49000, the *M_w* was 101000, the polydispersity index was 2.07, the *T_g* was -32.32 °C, the terminal hydroxyl content was 6.2 × 10⁻⁴ mol/g and the residue of the phenol was 5.26 wt%. The polymerization degree of PBC can be controlled by the evaporation rate and yield of phenol under the technological conditions. And the phenol by-product was recycled almost completely.

Keywords Diphenyl carbonate, Poly(1,4-butylene carbonate), Melt-transesterification, 1,4-Butanediol

* Corresponding author: Gong-ying Wang, E-mail: gywang@cioc.ac.cn