

水介质中 2,6-二甲基苯酚的氧化偶合聚合

刘 群, 申屠宝卿*, 朱金华, 翁志学

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 聚 2,6-二甲基苯醚(PPO)是重要的工程塑料, 一般采用在有机溶剂中使 2,6-二甲基苯酚(DMP)氧化聚合的方法合成, 这就需要溶剂回收装置和防爆反应器, 且污染环境。从绿色化学观点出发, 以水作为反应介质, 不仅对环境友好, 而且 PPO 不溶于水, 容易分离。近年来, 一些学者研究了在油/水两相或全水介质中使 DMP 氧化聚合合成 PPO 的新方法。本文主要综述了该方法的研究进展, 包括 DMP 氧化聚合的机理, 油/水两相或水介质中对聚合速率、氧化偶合选择性及 PPO 分子量等的影响因素。

关键词: 2,6-二甲基苯酚(DMP); 聚 2,6-二甲基苯醚(PPO); 氧化聚合; 绿色化学

聚 2,6-二甲基苯醚(PPO)的机械强度、耐热性、电绝缘性、尺寸稳定性等综合性能优异, 是五大工程塑料之一, 常制成聚合物合金, 在电子电气、汽车工业、机械制造等领域具有广泛的应用^[1]。

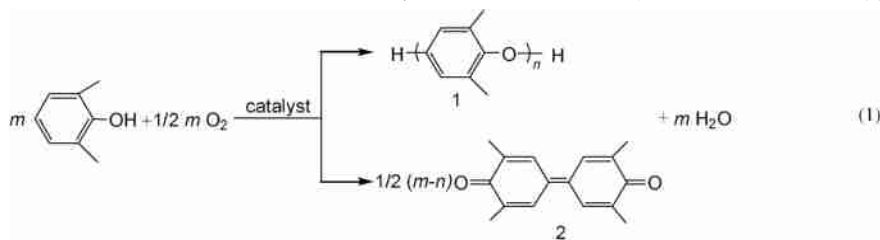
1959 年 Hay^[2]首次采用溶液法, 通过 2,6-二甲基苯酚(DMP)的氧化聚合合成了 PPO, 并于 1965 年实现了工业化生产。由于采用甲苯作溶剂, 因此需要溶剂回收和高温脱除挥发物装置。溶剂回收过程会污染环境, 从绿色化学观点出发, 以水代替有机溶剂作为反应介质, 不仅对环境友好, 而且 PPO 不溶于水, 容易分离, 有重要的理论意义和应用价值^[3]。

许多学者也试图在水介质中氧化聚合制备 PPO。Gamez^[4]和 Dautenhahn 等^[5]分别报道了 DMP 在水和有机溶剂的两相介质中氧化聚合, 得到较高分子量的 PPO, 但由于在他们的方法中 DMP 和 PPO 均富集在有机溶剂相中, 故本质上聚合反应仍在有机溶剂相中进行。最近, Nishide 等^[6]首次报道了 DMP 在全水介质中的氧化偶合, 并得到了数均分子量为 13000 的 PPO。

本文主要综述 DMP 氧化聚合合成 PPO 的研究进展, 包括 DMP 氧化聚合的机理, 油/水两相以及全水介质中合成 PPO 的影响因素。

1 DMP 氧化聚合机理

一般采用 DMP 氧化偶合法合成 PPO, 如式 1 所示, 在催化剂作用下, DMP 发生碳-氧偶合反应, 得到 PPO。在生成 PPO 的同时, DMP 还伴有些许碳-碳偶合副反应, 生成少量的 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联苯醌(DPQ)^[2]。DMP 的氧化聚合包括 DMP 的氧化偶合和链增长过程, 具有逐步聚合反应特性。



1.1 DMP 的氧化偶合

Tsushima 等^[7,8]研究表明, 在催化剂作用下 DMP 的氧化过程如图 1 所示, DMP 首先脱去质子形成苯氧

基金项目: 国家自然科学基金(20674075)和浙江省自然科学基金(Y404299)资助项目;

作者简介: 刘群(1981-), 女, 四川仁寿人, 浙江大学聚合反应工程重点实验室博士研究生, 主要从事聚合反应工程方面的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: shentu@zju.edu.cn.

阴离子, 苯氧阴离子再与铜络合物催化剂配位, 并通过电子转移形成苯氧自由基, 而铜络合物催化剂则先被还原, 然后被氧气氧化而回到原来价态。

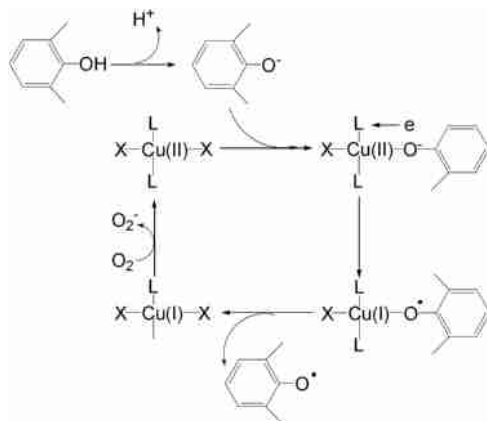


图 1 DMP 的氧化

Figure 1 Oxidation of DMP

许多学者研究了 DMP 的氧化偶合过程, 发现其存在 C—O 和 C—C 两种偶合方式, 其中 C—O 偶合生成 4-(2',6'-二甲基苯氧基)-2,6-二甲基苯酚(DPP), 而 C—C 偶合则生成 DPQ。偶合机理主要存在三种不同的看法(见图 2): (1) Hay 等^[9]认为 DMP 单电子氧化生成苯氧自由基, 苯氧自由基 C—O 偶合生成 DPP; (2) Challa 等^[10]研究表明, 苯氧自由基与铜催化剂形成络合物, 然后 C—O 偶合生成 DPP; (3) Baesjou 等^[11]则认为 DMP 通过二电子转移, 氧化生成苯氧鎓离子, 其与 DMP 发生 C—O 偶合生成 DPP。

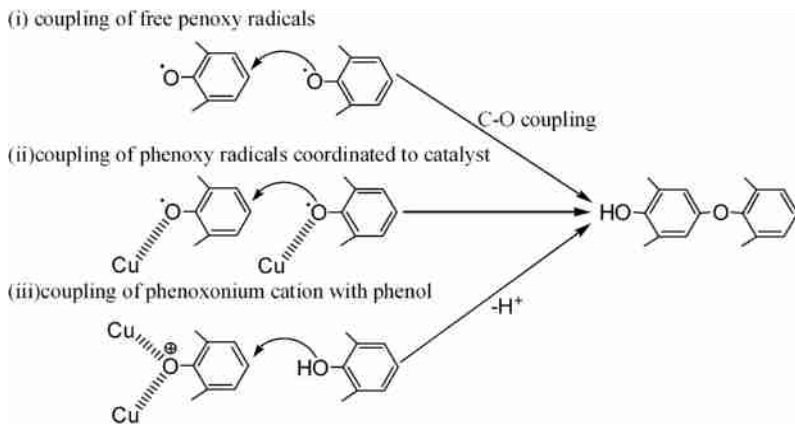


图 2 DMP 的偶合机理

Figure 2 Oxidative coupling mechanism of DMP

1.2 链增长

Mijs 和 Butte 等^[12,13]提出 DPP 经氧化生成二聚体自由基, 二聚体自由基偶合生成醌缩酮中间体(图 3)。Cooper 等^[14]认为醌缩酮中间体经再分配生成三聚体自由基和单体自由基; Baesjou 等^[15]则认为醌缩酮中间体经分子内重排, 生成四聚体, 然后再通过逐步反应, 进行链增长, 得到 PPO。

有机溶剂中 DMP 氧化聚合是目前工业合成 PPO 的方法, 但该方法需要甲苯、甲醇等溶剂回收工序和高温脱除挥发物装置, 后处理复杂。此外, 长时间高温熔融脱挥还可能使 PPO 降解变色, 影响性能, 更重要的是在溶剂处理过程中污染了环境, 因而许多学者研究了 DMP 在水介质中氧化聚合合成 PPO 的新方法。

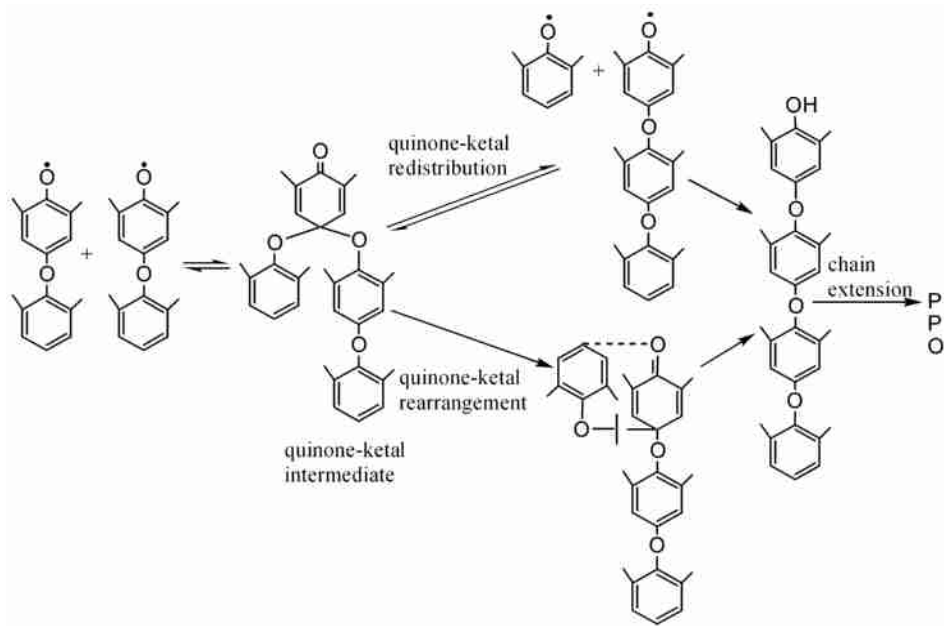


图 3 DMP 氧化偶合聚合的链增长机理

Figure 3 Chain extension mechanism for the oxidative polymerization of DMP

2 油/水两相介质中 DMP 氧化聚合合成 PPO

影响油/水两相介质中 DMP 氧化聚合反应的主要因素有水与溶剂的体积比、溶剂种类、反应体系的酸碱性和、催化剂种类与结构等。

2.1 溶剂

油水两相介质中，溶剂对 DMP 聚合反应速率有很大的影响，Chung 等^[16]研究了 DMP 在甲苯/水和氯仿/水两相介质中的氧化聚合，结果表明 DMP 在氯仿/水两相介质中聚合反应速率较甲苯/水介质快，原因在于 PPO 在氯仿中的溶解性比在甲苯中好。

Gamez 等^[17]研究表明，在铜-*N*-甲基咪唑络合物催化作用下 DMP 在溶剂乙腈中氧化聚合反应速率较快，在丙腈、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺等溶剂中聚合反应速率较慢，而在苯乙腈溶剂中 DMP 不能氧化聚合，原因在于乙腈可作为铜的弱配位体，阻止由于水解引起的催化剂中毒。

2.2 油/水比

在油水两相介质中，DMP 的聚合发生在油水界面，因此油/水体系的乳化效果越好，氧化聚合速率越快^[5,18]。Gamez 等^[4]研究表明，溶剂和水的比例对 PPO 分子量有较大影响。在一定的反应体系中，油/水比存在最佳值，以甲苯/水两相介质为例，当甲苯与水的体积比为 2 时，乳化效果最好，DMP 在铜胺络合物催化剂作用下，所得 PPO 的分子量最大，反应速率也最快。

2.3 反应体系的酸碱性和

影响 C—O 偶合或 C—C 偶合选择性的另一重要因素是反应体系的酸碱性和^[19]。在碱性条件下，有利于 C—O 偶合，而在酸性条件下有利于 C—C 偶合。Higashimura 等^[20]研究表明，在酸性条件下 DMP 氧化得到大量的 DPQ。DMP 分别在含有正戊胺或醋酸的反应介质中氧化偶合，产物如表 1 所示，当反应介质中不添加这两种物质时，PPO 和 DPQ 的产率为 1:1；当反应介质中含有正戊胺时，PPO 的产率>99%；当反应介质中含有醋酸时，PPO 的产率为 0。

Chung 等^[16,21]研究表明，在油水两相介质中，DMP 的聚合速率也受到反应体系酸碱性的影响。当反应介质处于中性时，DMP 氧化聚合反应也能进行，但反应速度较慢；当体系中加入胺成为碱性后，DMP 的聚合速率加快，反应速率增加近 3 倍。原因在于胺有利于 DMP 和低聚物的脱质子反应，使氧化聚合反应

表 1 正戊胺(*n*PA)或醋酸对 DMP 氧化聚合产物的影响 (40℃)
Table 1 Effect of *n*-amylamine or acetic acid on the yield of oxidative polymerization of DMP (40℃)

Additive	Yield/%	
	PPO	DPQ
C ₅ H ₁₁ NH ₂	>99	0
no additive	50	50
CH ₃ COOH	0	100

速率提高,时间缩短。

2.4 催化剂

由于金属络合物催化能力强,用量少,可以循环利用且易于回收,因此,许多金属络合物如铜、铁、锰、银、钯及钴的络合物常被用作 DMP 氧化聚合反应的催化剂。金属络合物的还原电位必须大于单体的氧化电位时才能发生电子转移^[22]。

金属络合物催化剂中金属与配位体的摩尔比对 C—O 和 C—C 偶合选择性有很大影响,金属/配位体摩尔比较小时,有利于 C—O 偶合;金属/配位体摩尔比较大时,有利于 C—C 偶合。Endres 等^[23]研究表明,若以吡啶和氯化亚铜络合物作为催化剂,催化剂中铜/胺比较大(>1.5)时,氯化亚铜氧化不完全,使催化剂的活性降低,且 DMP 易发生 C—C 偶合生成 DPQ。

金属络合物催化剂中胺配位体结构对 DMP 氧化聚合反应速率也有较大影响。Dautenhahn 和 Chung 等^[5, 16, 21]研究了铜胺络合物催化剂的配位体结构对 DMP 氧化聚合反应的影响。与单配位点配位体相比,具有二个配位点的配位体,如乙二胺,与铜络合后的催化活性较大,但配位体分子较大时,也会阻碍单体与催化剂的配位,影响反应速率,如 *N, N*'-二丁基乙二胺/铜络合物的催化活性比 *N, N*'-二苄基乙二胺/铜络合物高。

2.5 温度

反应温度对 DMP 的偶合选择性也有很大的影响。Hay 等^[1]研究表明,当反应温度为 25℃时,有利于 C—O 偶合,产物以 PPO 为主;当温度升高到 100℃时,有利于 C—C 偶合,产物以 DPQ 为主。

油/水两相介质中 DMP 氧化聚合合成 PPO,虽然降低了有机溶剂的用量,但 DMP 和其氧化偶合生成的 PPO 均富集在有机溶剂相中,本质上聚合反应仍是在有机溶剂相中进行的氧化聚合,只是减少了溶剂用量,尚未实现全水介质聚合,仍存在溶剂回收和高温脱除挥发物等问题。

3 全水介质中 DMP 氧化聚合合成 PPO

最近 Nishide 等^[6, 22]在全水介质中实现了 DMP 的氧化偶合聚合。以全水作为 DMP 氧化聚合的反应介质,解决了有机溶剂的污染问题,符合绿色化学的要求^[3]。另外,由于生成的 PPO 不溶于水,产物易与反应介质水分离,而且反应体系粘度小,聚合热易于散发。

研究表明,影响 DMP 在全水介质中聚合的主要因素有反应介质的 pH 值、表面活性剂、催化剂等。

3.1 pH 值

DMP 的氧化偶合选择性和产物分子量都受到反应体系 pH 值的影响。Penketh^[24]研究发现,DMP 的氧化电位与 pH 值存在如式(2)所示的线性关系,即 pH 升高,氧化电位降低。

$$E = E_0 - 0.058\text{pH} \tag{2}$$

Nishide 等^[6, 22, 25]研究发现,当反应体系中不含氢氧化钠(NaOH)时,无 PPO 生成,原因在于 DMP 难溶于水,且氧化电位高。在水介质中加入 NaOH 后,可使 DMP 的氧化电位降低,且 DMP 与 NaOH 反应生成酚钠,酚钠可溶于水。

随 NaOH 浓度的升高,PPO 的产率和分子量迅速增加;当 NaOH 浓度为 0.75mol·L⁻¹时(pH=13.87),

PPO 的产率和分子量达到最大值;随 NaOH 浓度进一步增加,由于铜胺络合物催化剂的水解,使 PPO 的产率和分子量降低^[22]。

3.2 表面活性剂

全水介质中 DMP 氧化聚合制备 PPO 时,表面活性剂对 PPO 的分子量和产率也有较大影响。Nishide 等^[6]研究发现,在反应体系中加入表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)后,乳液粒子更稳定,使 PPO 的分子量和产率显著提高。相同条件下,加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDS 后,PPO 的分子量和产率从不加 SDS 时的 3500 和 76% 提高到 13000 和 98%。但合成的 PPO 分子量仍偏低,未能达到工程塑料的要求。

3.3 催化剂

Saito 等^[22]研究表明,催化剂也影响全水介质中 DMP 氧化聚合产物的分子量。全水介质中用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为催化剂时,PPO 分子量可达 1.3 万; MnO_2 为催化剂时,PPO 分子量为 5000;采用铜络合物为催化剂时,PPO 分子量为 2900。

虽然 Nishide 等实现了全水介质中 DMP 的氧化聚合,但所得 PPO 的分子量较低,还有待进一步的深入研究。

4 结束语

随着全球性环境污染的加剧和社会公众对环境保护及国民经济可持续发展的关注,以水代替有机溶剂作为反应介质合成 PPO 将成为今后的发展方向。随着我国对 PPO 需求量的日益增加,研究对环境污染少的 PPO 绿色化学制备方法更具重要意义。虽然目前全水介质中合成的 PPO 分子量不高,但随着研究工作的深入,该新型的 PPO 制备方法将具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Hay A S. J Polym Sci A: Polym Chem, 1998, 36: 505.
- [2] Hay A S, Blanchard H S, Endres G F, Eustance J W. J Am Chem Soc, 1959, 81: 6335.
- [3] Desimone J M. Science, 2002, 297: 799.
- [4] Gamez P, John A P P D, Driessen W L, Challa G, Reedijk J. Adv Synth Catal, 2002, 344(8): 890.
- [5] Dautenhahn P C, Lim P K. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(2): 463.
- [6] Saito K, Tago T, Masuyama T, Nishide H. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 730.
- [7] Tsuchida E, Nishide H, Nishiyama T. Makromol Chem, 1975, 176: 1349.
- [8] Tsuchida E, Kaneko M, Nishide H. Makromol Chem, 1972, 151: 221.
- [9] Hay A S. J Polym Sci, 1962, 58, 581.
- [10] Viersen F J, Renkema J, Challa G, Reedijk J. J Polym Sci A: Polym Chem, 1992, 30: 901.
- [11] Baesjou P J, Driessen W L, Challa G, Reedijk J. J Am Chem Soc, 1997, 119(51): 12590.
- [12] Mijs W J, Lohuizen O E V, Bussink J, et al. Tetrahedron, 1967, 23: 2253.
- [13] Butte W A, Price C C. J Am Chem Soc, 1962, 84: 3567.
- [14] Cooper G D, Blanchard H S, Endres G F, Finkbeiner H. J Am Chem Soc, 1965, 87(17): 3996.
- [15] Baesjou P J, Driessen W L, Challa G, Reedijk J. Macromolecules, 1999, 32(2): 270.
- [16] Chung Y M, Ahn W S, Lim P K. Appl Catal A, 000, 192: 165.
- [17] Gamez P, Simons C, Steensma R, et al. Eur Polym J, 2001, 37: 1293.
- [18] Zhong Y, Abrams C F, Lim P K. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(5): 1529.
- [19] Cecil R, Littler J S. J Chem Soc B, 1968, (12): 1420.
- [20] Higashimura H, Fujisawa K, Namekawa S, et al. Polym Prep Jpn, 2001, 50: 208.
- [21] Chung Y M, Ahn W S, Lim P K. J Mol Catal A: Chem, 1999, 148: 117.
- [22] Saito K. New synthesis of poly(phenyleneoxide)s by oxidative polymerization based on green chemistry. Tokyo: Waseda University, 2004.
- [23] Finkbeiner H L, Hay A S, Blanchard H S, Endres G F. J Org Chem, 1966, 31, 549.
- [24] Penketh G E. J Appl Chem, 1957, 7: 512.
- [25] Saito K, Masuyama T, Nishide H. Green Chem, 2003, 5: 535.

Polymerization of 2, 6-Dimethylphenol by Oxidative Coupling Mechanism in Aqueous Medium

LIU Qun, SHENTU Bao-qing^{*}, ZHU Jin-hua, WENG Zhi-xue

(*State Key Lab of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Poly(2, 6-dimethylphenylene oxide) (PPO) is an important engineering plastics and is synthesized by oxidative polymerization of 2, 6-dimethylphenol (DMP) in an organic solvent, therefore both a solvent recovery process and an explosion-proof reactor are needed. On the view of green chemistry, the use of water as the reaction medium is environmentally friendly. Furthermore, PPO can be separated from water easily due to its insolubility in water. The synthesis of PPO by oxidative polymerization of DMP in oil/water biphasic and aqueous media has been developed. The polymerization of 2, 6-dimethylphenol, including the oxidative coupling mechanism, and factors that influence the polymerization rate of DMP, oxidative coupling selectivity and molecular weight of PPO in oil/water biphasic and aqueous media, was reviewed in this paper.

Key words: 2, 6-Dimethylphenol (DMP); Poly (2, 6-dimethylphenylene oxide) (PPO); Oxidative polymerization; Green chemistry