



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105461912 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201410459200. 3

(22) 申请日 2014. 09. 10

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 谢海波 赵宗保 陈沁

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

C08G 64/24(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种生物基双酚或聚碳酸酯材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生物基双酚及聚碳酸酯材料的制备方法,其制备方法包括:(1)以愈创木酚、紫丁香酚衍生物为原料与甲醛在酸催化下按化学计量比合成生物基双酚;(2)将生物基双酚单体用碱溶液溶解,加入催化剂后,在剧烈搅拌下滴加三光气的二氯甲烷溶液,滴加完毕后继续反应一定时间;(3)停止反应,溶液分层,有机相用去离子水洗涤至中性,反溶剂析出产物,真空干燥获得生物基聚碳酸酯材料。本发明制备的生物基聚碳酸酯具有很好的热稳定性。本方法以生物基的双酚为原料,可以代替传统石油基的双酚A,从而减少对石化资源的依赖,环境友好,成本低廉,工艺操作简单易行,适用于工业化生产。

1. 一种生物基双酚或聚碳酸酯材料的制备方法,其特征在于:

生物基双酚的制备步骤如下(1)所述;

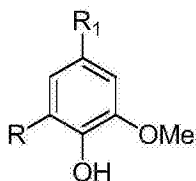
聚碳酸酯材料的制备步骤如下(1)(2)和(3)所述、或(2)和(3)所述;

(1) 以愈创木酚、紫丁香酚衍生物中的一种为原料与甲醛在酸催化下反应制备生物基双酚;

(2) 将生物基双酚单体用碱溶液溶解,加入催化剂后,在搅拌下滴加三光气的二氯甲烷溶液,滴加完毕后继续反应;

(3) 反应完成后,溶液分层,有机相用去离子水洗涤至中性,滴加反溶剂析出产物,真空干燥获得生物基聚碳酸酯材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)以愈创木酚、紫丁香酚衍生物中的一种为原料与甲醛,以水为溶剂,在酸催化下反应制备生物基双酚;其所述的愈创木酚、紫丁香酚衍生物具有如下结构特征:

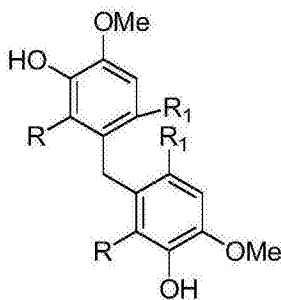


其中 R 为氢或甲氧基;R₁ 为氢、甲基、乙基或丙基。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)的反应过程以水为溶剂,其使用的酸性催化剂为布朗斯特酸催化剂,具体为:盐酸、硫酸、磷酸、对甲基苯磺酸、苯磺酸、木质素磺酸中的一种或二种以上;

布朗斯特酸催化剂在溶剂中的质量浓度为 2% -40%;优选为 10% -20%。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所制备的生物基双酚具有如下结构特征:



其中 R 为氢或甲氧基,R₁ 为氢、甲基、乙基或丙基;更优选为 R 为氢,R₁ 为甲基。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

步骤(1)制备生物基双酚的反应条件为:

其中愈创木酚、紫丁香酚衍生物中的一种与甲醛的摩尔比为 3:1 至 1:1;优选为 2.2:1 至 1.8:1;

反应物质量浓度范围为 5% -40%,优选为 10% -20%;反应温度:80°C -120°C;反应时间为 3-48 小时。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)将生物基双酚单体用碱溶液溶解,加入催化剂后,在剧烈搅拌下滴加三光气的二氯甲烷溶液,滴加完毕后继续反应一

定时间；

将生物基双酚单体用氢氧化钠溶液溶解，得到质量浓度为 2% -30% 的生物基双酚钠盐水溶液，加入有机碱催化剂后，搅拌下加入三光气的二氯甲烷溶液，滴加完毕后在 20-60℃ 继续反应 10-240 分钟。

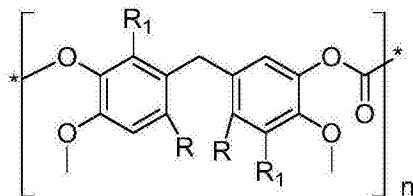
7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：加入的有机碱催化剂为：三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、吡啶、N,N-二甲基吡啶、1,8-二氮杂二环-双环(5,4,0)-7-十一烯、1,5-二氮杂二环(4,3,0)-5-壬烯、吡咯烷中的一种或两种以上；优选为三乙基胺、三丁基胺中的一种或两种。

8. 根据权利要求 1 或 6 所述的制备方法，其特征在于：步骤(2)的反应条件为生物基双酚与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.5-1:4；优选为 1:2-1:2.5；

生物基双酚与三光气的摩尔比为 3:1-3:2，三光气在二氯甲烷中的浓度为 0.1-1.0 摩尔/升。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：反溶剂可选择为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮中的一种或两种以上；

所制备的生物基聚碳酸酯材料具有如下结构特征：



其中：R 为氢或甲氧基，R₁ 为氢、甲基、乙基或丙基；更优选为 R 为氢，R₁ 为甲基；n 为聚合度，其范围为 20 < n < 300。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：步骤(1)的反应后制备生物基双酚的分离过程为过滤分离，然后以二氯甲烷-石油醚为溶剂再进行重结晶或以石油醚与乙酸乙酯（体积比 3:1）的混合溶剂为洗脱剂进行柱分离。

一种生物基双酚或聚碳酸酯材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体地涉及生物基聚碳酸酯材料的合成。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯是聚酯类,按其结构特征可以分为脂肪族及芳香族两类,脂肪族类聚碳酸酯由于其熔点和玻璃化温度低,强度差,不能得到广泛的应用。芳香族的聚碳酸酯因其熔点高,热稳定性好,机械性能强,在众多领域中得到广泛的应用。

[0003] 目前工业上广泛应用的聚碳酸酯材料主要由双酚 A 和光气合成,合成方法包括光气直接法和酯交换法两种。光气法多采用界面缩聚技术,将光气的有机溶解滴加到双酚 A 的碱性水溶液中,以胺类作为催化剂,在剧烈搅拌下反应。但光气有剧毒、且不易于定量,同时聚碳酸酯的分子量较小,其发展受到限制。酯交换法以双酚 A 及碳酸二苯酯为原料,在催化剂存在下通过熔融缩聚得到产品。反应过程中会产生副产物苯酚,苯酚沸点高,不容易从高粘度体系中脱除,因此对反应设备的搅拌混合和传热有着更高的要求,这些缺点限制了该工艺的商业应用。为克服以上缺点,已有报道用三光气代替光气,合成新型结构的聚碳酸酯材料,三光气熔点、沸点高,挥发性低,低毒性,它的合成和参加化学反应所要求的条件都十分温和,而且选择性强、收率高、使用安全方便、易运输储存,因此三光气可作为光气和双光气的理想替品。文献 (Macromolecules 2004, 37, 1742-1748, Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 432 - 438) 报道了利用三光气和双酚 A 制备环状聚碳酸酯材料,材料的玻璃化转变温度在 139.5-150.5℃,但是产率较低。

[0004] 公开号为 CN 1603353A 的发明专利报道了以三光气及双酚 A 为原料,摩尔比为 1:0.3-0.5,在相转移催化剂、叔胺及扩链剂存在下,通过缩聚、洗涤、沉降和分离几个单元过程得到了超高分子量聚碳酸酯。公开号为 CN 102660111A 的发明专利报到了双酚 A 和双酚芬与三光气共聚,从而得到聚碳酸酯光波导材料,通过共聚的方法是的聚碳酸酯的刚性及热稳定性提高。公开号为 CN 101759848A 的发明专利公开了一种二元共聚聚碳酸酯粘结树脂的制备方法,由不同比例的双酚 A 及双酚 Z 与三光气共聚而成,得到的聚碳酸酯溶解度提高,同时成本降低。

[0005] 上述制备的聚碳酸酯都以传统的双酚 A 为原料,主要依赖于化石资源,随着对化石资源的开采,由此带来的各种能源危机及环境问题势必会影响到以双酚 A 为原料的聚碳酸酯的合成。据了解,每年全世界生产 2700 万吨含有 BPA 的塑料,而 BPA 是导致内分泌失调的主要凶手,威胁着胎儿和儿童的健康,癌症和新陈代谢紊乱导致的肥胖也被认为与此有关。欧盟自从 2011 年 3 月 2 日起,就禁止生产含化学物质双酚 A (BPA) 的婴儿奶瓶,目前,在我国市场中 PC 塑料奶瓶也已被渐渐逐出市场。

[0006] 因此本专利提出以生物基的双酚为原料来制备聚碳酸酯,生物基双酚具有更好的生物相容性与低毒性,有望缓解能源危机带来的影响,绿色环保,成本低廉,工艺操作简单易行,适用于工业化生产。

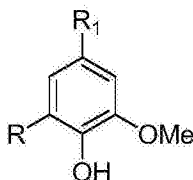
发明内容

[0007] 本发明的目的是,以木质素催化转化获得的酚类化合物,为原料,在绿色溶剂水中,通过催化方法,构建新型环境友好的生物基双酚,再利用生物基双酚合成新型生物基聚碳酸酯材料。

[0008] 其主要步骤包括:(1)以愈创木酚、紫丁香酚衍生物中的一种为原料与甲醛在酸催化下反应制备生物基双酚;(2)将生物基双酚单体用碱溶液溶解,加入催化剂后,在剧烈搅拌下滴加三光气的二氯甲烷溶液,滴加完毕后继续反应一定时间;(3)停止反应,溶液分层,有机相用去离子水洗涤至中性,反溶剂析出产物,真空干燥获得生物基聚碳酸酯材料。

[0009] 木质素主要由紫丁香基丙烷结构、愈创木基丙烷结构、对-羟基苯基丙烷结构所聚合的交联聚合物,通过催化或热解等方法,可以获得不同结构的苯酚类单体。本发明专利拟以愈创木酚、紫丁香酚衍生物为原料与甲醛在酸催化下反应制备生物基双酚,其所述的愈创木酚、紫丁香酚衍生物具有如下结构特征:

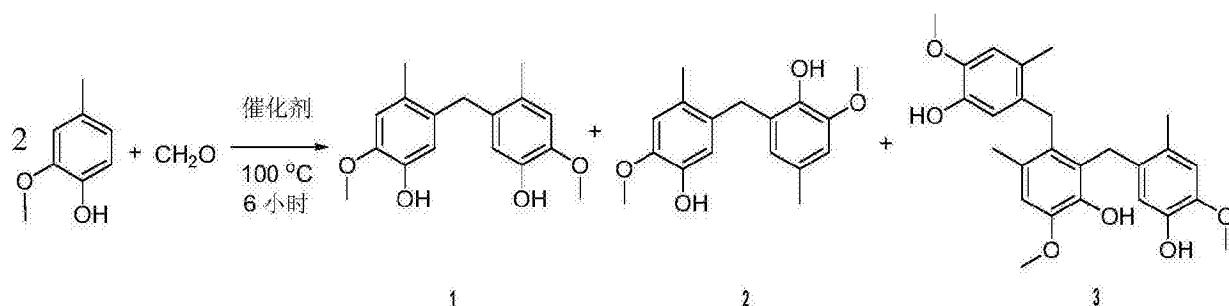
[0010]



[0011] 其中 R 为氢或甲氧基;R₁ 为氢、甲基、乙基或丙基。

[0012] 其中甲基愈创木酚更容易获得与制备,因此,更优选以甲基愈创木酚为原料制备新型生物基双酚。其反应方程式如下所示:

[0013]

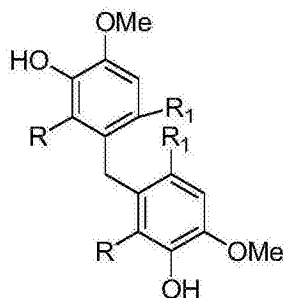


[0014] 根据反应原理,酚类化合物与甲醛的亲核取代反应,需要要有质子酸活化甲醛,理论上讲,各种质子酸都能达到此目的,为了达到更好的经济及反应效能,质子酸可以选择如盐酸,硫酸,磷酸,对甲基苯磺酸,苯磺酸,木质素磺酸。当以不同当量的催化剂及不同的催化剂时,对产率具有一定的影响,具体见实施例 1。我们研究发现,造纸工业废弃物,木质素磺酸也能有效的催化该反应。当木质素磺酸的用量为 20%时,在 100℃反应 6 小时,产物的产率达到 52.7%。优于同反应条件下的盐酸,硫酸等催化剂。虽然其余催化剂也具有较好的催化活性,基于木质素磺酸的环境友好性及循环使用性能,本发明专利催化剂更优选木质素磺酸为催化剂,催化剂的浓度为 2% -40%,更优选为 10% -20%。

[0015] 当以愈创木酚、紫丁香酚衍生物的一种为原料与甲醛,以水为溶剂,在酸催化下反应制备生物基双酚,其中愈创木酚、紫丁香酚衍生物与甲醛的摩尔比为 3:1 至 1:1;可以更优选为 2.2:1 至 1.8:1。基于反应原理,可以更进一步的优选为 2:1。

[0016] 本发明专利所描述的生物基双酚具有如下结构特征：

[0017]



[0018] 其中 R 为氢或甲氧基；R₁ 为氢、甲基、乙基或丙基。更优选为 R 为氢；R₁ 为甲基。

[0019] 按权利要求所描述的以愈创木酚、紫丁香酚衍生物为原料与甲醛在酸催化下反应制备生物基双酚。其反应条件为：底物反应质量浓度范围为 5% -40%，可以更优选为 10% -20%；反应温度：80℃ -120℃；反应时间为 3-48 小时。

[0020] 当以木质素磺酸为催化剂时，反应完后，所生成的生物基双酚不溶于水，从而以沉淀的形式析出，基于此，我们可以通过简单过滤的方式实现催化剂与产物的分离，产物通过简单的分离纯化后，如以二氯甲烷 - 石油醚为溶剂进行重结晶或以石油醚与乙酸乙酯（体积比 3:1）的混合溶剂为洗脱剂进行柱分离。用于下一步聚合反应，制备新型聚碳酸酯材料。催化体系可以直接应用于下一步催化转化，具体见实施例 4。结果显示，催化体系在循环使用 4 后，产物产率达到 56。说明催化体系具有良好的循环使用性能。

[0021] 本专利保护的是一种生物基双酚及聚碳酸酯材料的制备方法，其主要步骤包括：
 (1) 以愈创木酚、紫丁香酚衍生物中的一种为原料与甲醛在酸催化下反应制备生物基双酚；
 (2) 将生物基双酚单体用碱溶液溶解，加入催化剂后，在剧烈搅拌下滴加三光气的二氯甲烷溶液，滴加完毕后继续反应一定时间；
 (3) 停止反应，溶液分层，有机相用去离子水洗涤至中性，反溶剂析出产物，真空干燥获得生物基聚碳酸酯材料。

[0022] 其中步骤 (2) 将生物基双酚单体用碱溶液溶解，得到质量浓度为 2% -30% 的生物基双酚钠盐水溶液，加入催化剂后，在剧烈搅拌下滴加三光气的二氯甲烷溶液，滴加完毕后继续反应一定时间；其具体特征是将生物基双酚单体用氢氧化钠溶液溶解，得到生物基双酚钠盐水溶液，加入有机碱催化剂后，剧烈搅拌下加入三光气的二氯甲烷溶液，滴加完毕后在 20-60℃ 继续反应 10-240 分钟；

[0023] 所加入的有机碱催化剂具体可以为：三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、吡啶、N,N-二甲基吡啶，1,8-二氮杂二环 - 双环 (5,4,0)-7-十一烯、1,5-二氮杂二环 (4,3,0)-5-壬烯、吡咯烷中的一种或两种以上。可以进一步优选为三乙基胺、三丁基胺。

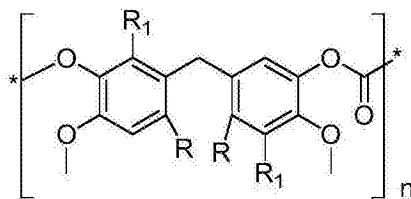
[0024] 其中，生物基双酚与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.5-1:4；更进一步优选为 1:2-1:2.5。

[0025] 其中，生物基双酚与三光气的摩尔比为 3:1-3:2，三光气在二氯甲烷中的浓度为 0.1-1.0 摩尔 / 升。

[0026] 本发明专利，同时保护一种生物基聚碳酸酯材料，权利要求中所述的，步骤 (3) 停止反应，溶液分层，有机相用去离子水洗涤至中性，反溶剂析出产物，真空干燥获得生物基聚碳酸酯材料。反溶剂可选择为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮中的一种或两种以上。所制备的

生物基聚碳酸酯材料具有如下结构特征：

[0027]



[0028] 其中：R 为氢或甲氧基；R₁ 为氢、甲基、乙基或丙基。更优选为 R 为氢；R₁ 为甲基。

[0029] 本发明通过利用绿色催化体系，利用生物基苯酚类化合物为原料合成新型生物基双酚，同时合成新型生物基聚碳酸酯材料，和传统技术相比具有如下特征：

[0030] (1) 利用绿色催化剂，如木质素磺酸，水为溶剂，以木质素转化产物为原料，构建绿色化学品，符合可持续性发展要求；

[0031] (2) 以生物基双酚为单体构建新型聚碳酸酯材料，由于生物基双酚的生物可再生性与生物相容性，比传统双酚 A 聚碳酸酯具有更好的生物相容性和低毒性；

[0032] (3) 生物基聚碳酸酯材料，苯环上具有甲氧基、烷基，将赋予新型聚碳酸酯材料不同的材料性能。

附图说明

[0033] 图 1 为木质素磺酸催化体系循环使用性能；

[0034] 图 2 为生物基聚碳酸酯核磁氢谱；

[0035] 图 3 为生物基聚碳酸酯核磁碳谱；

[0036] 图 4 为生物基聚碳酸酯红外；

[0037] 图 5 为生物基聚碳酸酯热重。

具体实施方式

[0038] 以下实施例有助于了解本专利，但不局限于本发明的内容。

[0039] 生物基双酚单体的合成是本发明专利的第一步，我们通过如下实施例来说明。

[0040] 实施例 1

[0041] 往单口烧瓶中加入甲基愈创木酚 (2 毫摩尔)、甲醛 (1 毫摩尔) 及 2 毫升水，加入木质素磺酸 (0.4 毫摩尔)，置于 100℃ 油浴锅中氮气保护回流 6h，反应结束后离心过滤，沉淀用质量浓度 95% 乙醇洗涤，以石油醚与乙酸乙酯 (体积比 3:1) 为洗脱剂，过柱分离得到生物基双酚，5-5'-亚甲基双 (2-甲氧基-4-甲基苯酚)，产率 48.9%，熔点 135-138℃，¹H NMR (500MHz DMSO-d₆)，δ = 8.54 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.72 (s, 6H), 3.57 (s, 2H), 2.09 (s, 6H)。¹³C NMR (125MHz DMSO-d₆)，δ = 145.5, 144.2, 130.8, 126.0, 116.6, 114.4, 55.7, 34.6, 18.6。FT-IR (KBr) ν max (cm⁻¹) 1078, 1196 (C-O); 1446, 1511, 1595 (aromatic); 2956, 3458, 3528 (O-H)。HRMS calcd for C₁₇H₂₀O₄Na[M+Na]⁺: 311.1259, found 311.1252。

[0042] 催化剂的种类对生物基双酚单体合成具有重要的影响，我们通过如下比较性实施例来予以说明。

[0043] 实施例 2

[0044] 往单口烧瓶中加入甲基愈创木酚 (2 毫摩尔)、甲醛 (1 毫摩尔) 及 2 毫升水，加入

布朗斯特酸催化剂 (0.2 毫摩尔), 置于 100°C 油浴锅中氮气保护回流 3h, 反应结束后离心过滤, 沉淀用质量浓度 95% 乙醇洗涤, 以石油醚与乙酸乙酯 (体积比 3:1) 为洗脱剂, 过柱分离得到生物基双酚, 5-5' - 亚甲基双 (2- 甲氧基 -4- 甲基苯酚), 具体结果如下表:

[0045]

编号	催化剂	产率 (%) ^a
1	AcOH	1
2	HCl	25.0
3	H ₂ SO ₄	21.2
4 ^b	HCl	63
5	苯磺酸	41.6
6	对甲基苯磺酸	36.0
7	木质素磺酸	33.2

^a 分离产率, ^b HCl 浓度为 2.5 摩尔/升

[0046] 催化剂的用量及反应时间对生物基双酚单体合成具有重要的影响, 我们通过如下比较性实施例来予以说明。

[0047] 实施例 3

[0048] 往单口烧瓶中加入甲基愈创木酚 (2 毫摩尔)、甲醛 (1 毫摩尔) 及 2 毫升水, 加入布朗斯特酸催化剂 (相对于甲基愈创木酚的摩尔数加入), 置于 100°C 油浴锅中氮气保护回流 3h, 反应结束后离心过滤, 沉淀用质量浓度 95% 乙醇洗涤, 以石油醚与乙酸乙酯 (体积比 3:1) 为洗脱剂, 过柱分离得到生物基双酚, 5-5' - 亚甲基双 (2- 甲氧基 -4- 甲基苯酚), 具体结果如下表:

[0049]

编号	木质素磺酸 (摩尔%)	反应时间 (h)	产率 (%)
----	-------------	----------	--------

[0050]

1	5	3	20.5
2	10	3	33.2
3	20	3	37.1
4	20	6	52.7
5	20	12	44.7
6	20	24	48.9
7	20	48	49.9

[0051] 实施例 4

[0052] 往单口烧瓶中加入甲基愈创木酚 (2.5 毫摩尔)、甲醛 (1 毫摩尔) 及 2 毫升水, 加入木质素磺酸 (0.1 毫摩尔), 置于 80°C 油浴锅中氮气保护回流 48h, 反应结束后离心过滤, 沉淀用质量浓度 95% 乙醇洗涤, 以石油醚与乙酸乙酯 (体积比 3:1) 为洗脱剂, 过柱分离得到生物基双酚, 5-5'-亚甲基双 (2-甲氧基-4-甲基苯酚), 产率 50%, 熔点 135-138°C, ¹H NMR (500MHz DMSO-d₆), δ = 8.54 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.72 (s, 6H), 3.57 (s, 2H), 2.09 (s, 6H). ¹³C NMR (125MHz DMSO-d₆), δ = 145.5, 144.2, 130.8, 126.0, 116.6, 114.4, 55.7, 34.6, 18.6. FT-IR (KBr) ν max (cm⁻¹) 1078, 1196 (C-O); 1446, 1511, 1595 (aromatic); 2956, 3458, 3528 (O-H). HRMS calcd for C₁₇H₂₀O₄Na [M+Na]⁺: 311.1259, found 311.1252.

[0053] 实施例 5

[0054] 往单口烧瓶中加入正丙基愈创木酚 (2 毫摩尔)、甲醛 (1 毫摩尔) 及 2 毫升水, 加入木质素磺酸 (0.4 毫摩尔), 置于 100°C 油浴锅中氮气保护回流 6h, 反应结束后离心过滤, 沉淀用质量浓度 95% 乙醇洗涤, 以石油醚与乙酸乙酯 (体积比 3:1) 为洗脱剂, 过柱分离得到生物基双酚, 5-5'-亚甲基双 (2-甲氧基-4-正丙基苯酚), 产率 45.2%, ¹H NMR (500MHz DMSO-d₆), δ = 8.54 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.72 (s, 6H), 3.57 (s, 2H), 2.09 (t, J = 5Hz 4H), 1.60 (m, 4H), 0.95 (t, J = 7Hz 6H). ¹³C NMR (125MHz DMSO-d₆), δ = 145.5, 144.2, 130.8, 126.0, 116.6, 114.4, 55.7, 34.6, 33.5, 23.5, 18.6.

[0055] 我们以木质素磺酸为催化剂来研究与说明其循环使用性能, 通过如下实施例予以说明:

[0056] 实施例 6

[0057] 往单口烧瓶中加入甲基愈创木酚 (2 毫摩尔)、甲醛 (1 毫摩尔) 及 2 毫升水, 加入木质素磺酸 (0.4 毫摩尔), 置于 100°C 油浴锅中氮气保护回流 6h, 反应结束后离心过滤产物, 产物用质量浓度 95% 乙醇洗涤, 以石油醚与乙酸乙酯 (体积比 3:1) 为洗脱剂, 过柱分离得到生物基双酚, 5-5'-亚甲基双 (2-甲氧基-4-甲基苯酚), 产率 48.9%。滤液利用 5

毫升乙酸乙酯萃取三遍,减压去掉残留的乙酸乙酯,滤液中再重新加入甲基愈创木酚(2 毫摩尔)、甲醛(1 毫摩尔),置于 100℃油浴锅中氮气保护回流 6h。重复上述操作,循环使用。具体结果见附图 1。

[0058] 生物基聚碳酸酯的合成,我们通过如下实施例来说明:

[0059] 实施例 7

[0060] 往 50 毫升三口烧瓶中加入生物基双酚 5-5'-亚甲基双(2-甲氧基-4-甲基苯酚)(0.865 克,3 毫摩尔),NaOH(0.300 克,7.5 毫摩尔),吡啶(0.3 毫摩尔),4 毫升水,在 35℃下机械搅拌溶解,将三光气(0.371 克,1.25 毫摩尔)溶解在二氯甲烷(6 毫升)中,缓慢滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续在 60℃下反应 10 分钟。反应结束后,分出二氯甲烷相,二氯甲烷相用水洗至中性,倒入无水乙醇中析出沉淀产物,产物 50℃真空干燥 24h 得 0.785 克白色固体粉末。¹H NMR(500MHz, F₃CCOOD) δ = 6.80(s, 2H), 6.62(s, 2H), 3.74(s, 6H), 3.67(s, 2H), 2.09(s, 6H). ¹³C NMR(125MHz, F₃CCOOD) δ = 155.2, 148.2, 138.0, 137.5, 132.2, 122.4, 116.0, 56.2, 34.9, 18.0。产物通过以二氯甲烷与三氟乙酸(体积比为 20:1)为溶剂进行黏均分子量测试,获得黏均分子量为 38904。

[0061] 其核磁谱图、红外,热稳定性分析见附图 2,3,4,5。

[0062] 实施例 8

[0063] 往 50 毫升三口烧瓶中加入生物基双酚 5-5'-亚甲基双(2-甲氧基-4-乙基苯酚)(0.865 克,3 毫摩尔),NaOH(0.180 克,4.5 毫摩尔),4 毫升水,在 20℃下机械搅拌溶解,将三光气(0.594 克,2 毫摩尔)溶解在二氯甲烷(1 毫升)中,缓慢滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后加入三乙胺(42 微升,0.3 毫摩尔),继续在 20℃下反应 240 分钟。反应结束后,分出二氯甲烷相,二氯甲烷相用水洗至中性,倒入甲醇中析出沉淀产物,产物 50℃真空干燥 24 小时得 0.880 克白色固体粉末。产物通过以二氯甲烷与三氟乙酸(体积比为 20:1)为溶剂进行黏均分子量测试,获得黏均分子量为 62994。

[0064] 实施例 9

[0065] 往 50 毫升三口烧瓶中加入生物基双酚 5-5'-亚甲基双(2-甲氧基-4-正丙基苯酚)(0.865 克,3 毫摩尔),NaOH(0.180 克,4.5 毫摩尔),4 毫升水,在 20℃下机械搅拌溶解,将三光气(0.594 克,2 毫摩尔)溶解在二氯甲烷(1 毫升)中,缓慢滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后加入吡啶(42 微升,0.3 毫摩尔),继续在 40℃下反应 120 分钟。反应结束后,分出二氯甲烷相,二氯甲烷相用水洗至中性,倒入丙酮中析出沉淀产物,产物 50℃真空干燥 24 小时得 0.860 克白色固体粉末。产物通过以二氯甲烷与三氟乙酸(体积比为 20:1)为溶剂进行黏均分子量测试,获得黏均分子量为 52897。

[0066] 实施例 10

[0067] 往 50 毫升三口烧瓶中加入生物基双酚 5-5'-亚甲基双(2-甲氧基-4-甲基苯酚)(0.865 克,3 毫摩尔),NaOH(0.300 克,7.5 毫摩尔),吡啶(0.3 毫摩尔),4 毫升水,在 35℃下机械搅拌溶解,将三光气(0.075 克,0.25 毫摩尔)溶解在二氯甲烷(6 毫升)中,缓慢滴加到三口烧瓶中,滴加完毕后继续在 60℃下反应 10 分钟。反应结束后,分出二氯甲烷相,二氯甲烷相用水洗至中性,倒入无水乙醇中析出沉淀产物,产物 50℃真空干燥 24h 得 0.685 克白色固体粉末。产物通过以二氯甲烷与三氟乙酸(体积比为 20:1)为溶剂进行黏均分子量测试,获得黏均分子量为 6904。

[0068] 本发明制备的生物基聚碳酸酯,具有很好的热稳定性。本方法以生物基的双酚为原料,可以代替传统石油基的双酚 A,从而减少对石化资源的依赖,环境友好,成本低廉,工艺操作简单易行,适用于工业化生产。

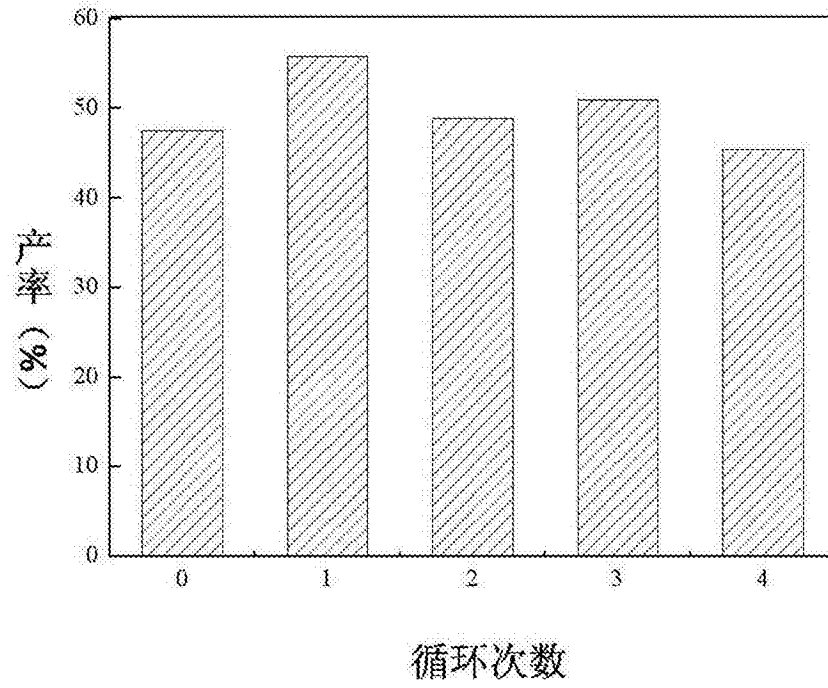


图 1

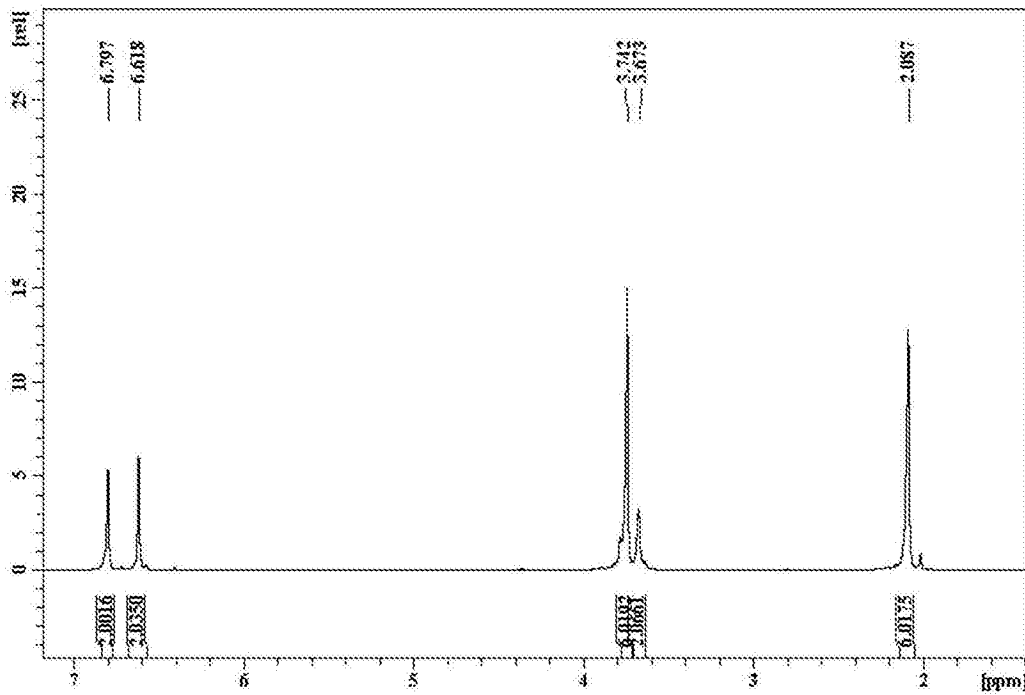


图 2

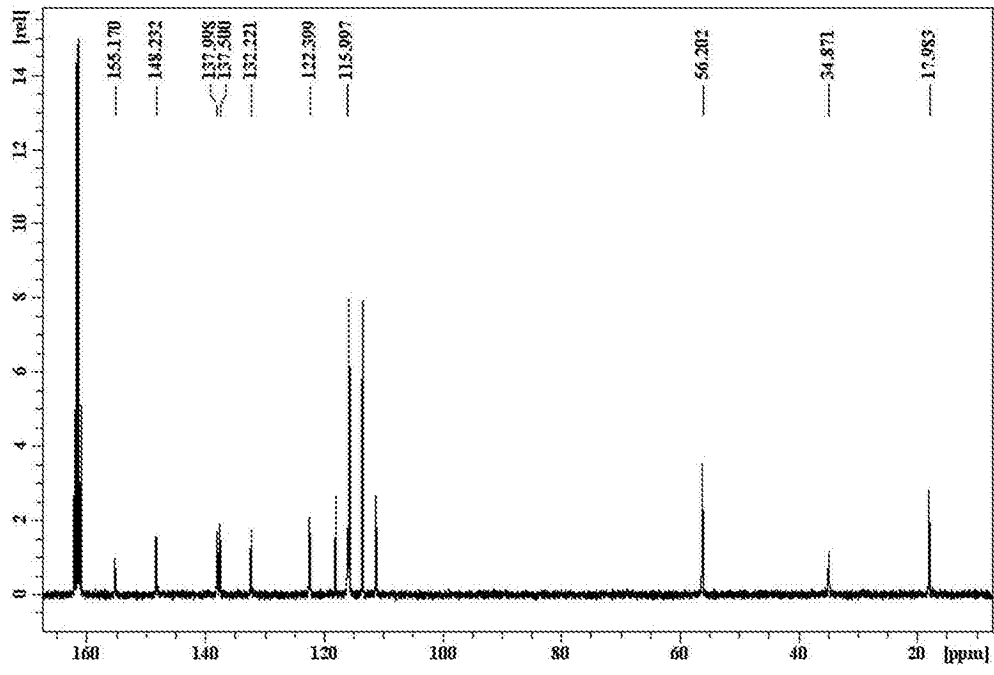


图 3

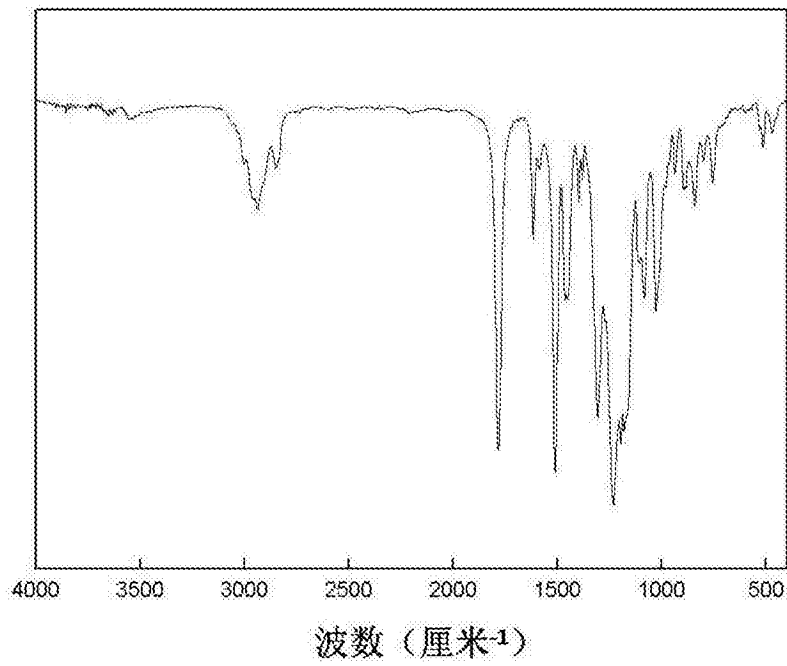


图 4

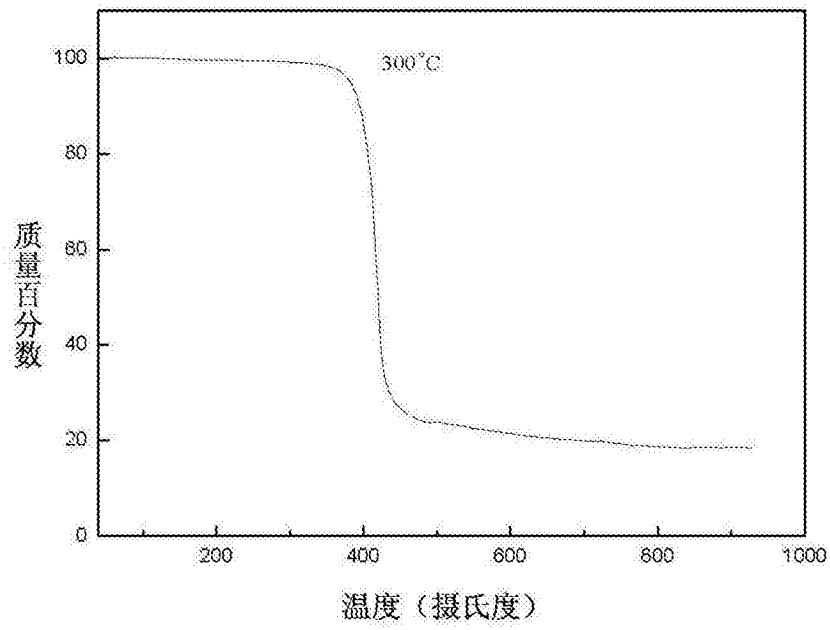


图 5