

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.006

高分子量异山梨醇型聚碳酸酯共聚物的合成及性能

杨超¹,刘红宇¹,钟家春²,蒲泽军²

(1.川化集团有限责任公司,成都 610301; 2.四川轻化工大学材料科学与工程学院,四川自贡 643000)

摘要:为了解决异山梨醇型聚碳酸酯(PIC)柔韧性差、分子量小的缺点,首先通过高效液相色谱(HPLC)法测试PIC合成反应生成副产物苯酚的含量,用于判断反应程度,进而筛选出稳定高效的催化剂乙酰丙酮锂(LiAcac),然后以异山梨醇(ISB)和1,4-环己烷二甲醇(CHDM)为原料,与碳酸二苯酯(DPC)通过熔融酯交换法制备了PIC共聚物(PCIC)。通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱证明了合成聚合物的结构与理论分子设计相符。同时测试了不同CHDM含量的PCIC的分子量、热性能、力学性能、光学性能和热降解过程。结果表明,CHDM的引入显著提高了PIC的分子量、拉伸强度和断裂伸长率。并且随着CHDM含量的增加PCIC薄膜透过率增加,黄蓝色值(b' 值)降低。当CHDM在二醇(CHDM+ISB)中的物质的量分数(简称为CHDM物质的量分数)为70%时,该薄膜的透过率和色度最优,其在可见光波长范围内的透过率达到92.58%, b' 值低至2.04。当CHDM含量增加时,聚合物链中的柔性链段增多,降低了整体分子链的刚性,PCIC的玻璃化转变温度(T_g)也随之降低,当CHDM物质的量分数达到50%及以上时,PCIC的 T_g 降低至100℃以下。PCIC的初始热分解温度则受分子量和结构刚性的综合影响,当CHDM物质的量分数为30%时,初始热分解温度最高,达到353.94℃。总之,通过引入生物基的ISB和CHDM,可成功制备具有高分子量、高强度、良好柔韧性和高透明度的PIC材料。

关键词:聚碳酸酯;异山梨醇;熔融酯交换法;高分子量;共聚物;透过率

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0039-09

Synthesis and properties of isosorbitol-type polycarbonate copolymers with high molecular weight

YANG Chao¹, LIU Hongyu¹, ZHONG Jiachun², PU Zejun²

(1. Sichuan Chemical Works Group Limited, Chengdu 610301, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract : To address the shortcomings of isosorbitol-type polycarbonate (PIC), such as poor flexibility, low molecular weight, firstly, the content of phenol, a by-product generated from the PIC synthesis reaction, was tested by high performance liquid chromatography (HPLC) to determine the reaction degree, and then the stable and efficient catalyst lithium acetylacetonate (LiAcac) was screened out. Then, the PIC copolymers (PCIC) was prepared by melt transesterification method with diphenyl carbonate (DPC) using isosorbitol (ISB) and 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) as raw materials. The structure of the polymer was proved to be consistent with the theoretical molecular design by Fourier transform infrared spectrum and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy. Meanwhile, the molecular weight, thermal properties, mechanical properties, optical properties and thermal degradation process of PCIC with different CHDM contents were tested. The results show that the introduction of CHDM significantly improves the molecular weight, tensile strength and elongation at break of PIC. As the content of CHDM increases, the light transmittance of the PCIC film increases and the yellow-blue value (b^* value) decreases. When the molar fraction of CHDM in diol (CHDM+ISB) is 70%, the film has the best light transmittance and chromaticity, with a light transmittance reaching 92.58% and the b^* value as low as 2.04 in the wavelength range of visible light. When the content of CHDM increases, the number of flexible segments in the polymer chain increases, reducing the rigidity of the overall molecular chain, and the glass transition temperature (T_g) of PCIC also decreases accordingly. When the molar fraction of CHDM in diol (CHDM+ISB) reaches 50% or more, the T_g of

通信作者: 蒲泽军, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2025-07-29

引用格式: 杨超, 刘红宇, 钟家春, 等. 高分子量异山梨醇型聚碳酸酯共聚物的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 39-47.

YANG Chao, LIU Hongyu, ZHONG Jiachun, et al. Synthesis and properties of isosorbitol-type polycarbonate copolymers with high molecular weight[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 39-47.

PCIC drops below 100 °C. The initial thermal decomposition temperature of PCIC is comprehensively affected by the molecular weight and structural rigidity. When the molar fraction of CHDM in diol (CHDM+ISB) reaches 30%, the initial decomposition temperature is the highest, reaching 353.94 °C. In a word, through introducing bio-based ISB and CHDM, PIC with high molecular weight, high strength, good flexibility and high transparency can be successfully prepared.

Keywords : polycarbonate ; isosorbide ; melt transesterification ; high molecular weight ; copolymer ; light transmittance

聚碳酸酯(PC)作为五大通用工程塑料之一,其透过率高、冲击强度高^[1],同时具有良好的热稳定性、电绝缘性、抗寒和阻燃性等特点,在容器板材、汽车工业、电器电子、医疗防护器械、航空航天等领域具有广泛的应用^[2]。近年来,我国PC产能不断增长,但其中大部分产能都集中于中低端PC产品上,而航空航天、光电信息、光学元件等新兴高端领域所需要的高端PC产品大多依赖进口。因此,如何推动PC产业在未来实现健康、可持续的发展,已成为PC行业内广泛探讨的重点话题之一。

目前PC的合成工艺主要有溶液光气法^[3]、界面缩聚法^[4]和熔融酯交换法^[5-6],其中溶液光气法和界面缩聚法都需要使用剧毒光气和大量有机溶剂,存在环境污染、副产物多、后处理工序复杂等问题,所以已逐渐被淘汰。目前工业界采用的最主要的PC生产方法是熔融酯交换法,该方法是将熔融态的碳酸二苯酯(DPC)和双酚A(BPA)历经酯交换和缩聚两个阶段,同时高温高真空和催化剂的作用下脱出副产物苯酚,最终得到高分子量的双酚A型聚碳酸酯(BPA-PC)。该工艺过程不使用有机溶剂,流程简单,副产物苯酚还可以用于合成DPC。

但是,由于BPA-PC的生产原料BPA具有的雌激素效应对人类特别是新生儿有害,其产生的慢性毒效应也会对环境有害^[7],是近几年新认定的“内分泌干扰物”之一,这极大限制了BPA-PC在食品包装材料、医疗器械及生物高分子材料的应用。加拿大、美国等国已正式宣布禁止进口和销售含BPA成分的PC婴儿奶瓶,我国也于2011年发布了该条禁令。寻找新的刚性无毒单体以取代BPA将是一个很大的挑战。

在生物质原料来源提供的单体中,异山梨醇(ISB)作为目前唯一工业化的糖类二醇,含有刚性五元环结构,同时具有手性和无毒等特点,已被应用于聚酯、聚氨酯和PC的生产中^[8]。采用ISB为单体合成的异山梨醇型PC(PIC)具有良好的透明性和热稳定性,成为传统BPA-PC的理想替代品^[9]。但是ISB存在羟基反应活性低、分子刚性大、副反应多以

及反应条件受限等缺陷,导致由其合成的PIC的分子量低,因此如何提高PIC的分子量同时改善其脆性成为该领域的重点研究内容。

相比于BPA-PC,PIC具有更好的透明性、耐热性和环保特性。然而通过熔融酯交换法合成PIC时存在分子量低的缺陷并且ISB的双呋喃环之间的空间结构会使得PIC具有较强的刚性,导致PIC的韧性和熔体流动性不如BPA-PC。ISB的生产工艺(通常由山梨醇脱水制得)比合成BPA的工艺更复杂、能耗更高,导致ISB单体价格远高于BPA,进而使PIC的成本也高于BPA-PC。但是随着技术突破和生产规模的扩大,这一差距有望逐渐缩小。

1,4-环己烷二甲醇(CHDM)是一种具有六元环的脂肪族二元醇,其端羟基活性和分子柔性大于ISB。通过引入CHDM为共聚单体合成PIC既能改善ISB端羟基反应活性不足的问题,提高分子量,还能中和ISB的刚性结构,提升材料韧性。并且CHDM具有良好的稳定性,不易变色,能够改善材料的颜色。笔者采用CHDM复配ISB与DPC共聚对PIC进行改性,通过调整CHDM的含量,从而获得高分子量的共聚PIC(PCIC),在尽量保证PIC力学性能和热性能的同时还使其兼具优良的光学性能,从而为兼顾高透明、高力学性能和高耐热性PIC的合成与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ISB:分析纯,韩国三养Innochem公司;

乙酰丙酮锂(LiAcac)、氯化锂(LiCl)、氢氧化钾(KOH)、碳酸铯(Cs₂CO₃)、甲醇钠(NaOCH₃):分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

CHDM:99.5%,广州昊毅新材料科技股份有限公司;

DPC:99.5%,濮阳市盛源集团;

乙酸乙酯:99%,安耐吉化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高精度数显真空表: testo 552, 深圳市汇驰恒达科技有限公司;

电子分析天平:LT502,天量仪器(常熟)有限责任公司;

油浴锅:S212,无锡申科仪器有限公司;

恒速搅拌器:S212,无锡申科仪器有限公司;

循环水真空泵:SHZ-95B,上海坎昆仪器设备有限公司;

旋片式真空泵:2XZ-4,济南奥鑫精机械设备有限公司;

电热鼓风干燥箱:BGZ-76,上海一恒科学仪器有限公司;

高温压机:500KN-1,威迪机电科技有限公司;

核磁共振波谱仪:NEO600MHz,德国 Bruker Avance公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET iS5,美国 Thermo Scientific公司;

乌氏黏度计:SBQ81834,上海颀高仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200 F3,德国 Netzsch公司;

综合热分析仪:TGA/DSC 3+,瑞士 Mettler Toledo公司;

同步热分析仪:STA-2500-IS50,德国 Netzsch公司;

微机控制电子万能试验机:CMT4104,美特斯工业系统(中国)有限公司;

台式分光测试仪:CS-820N,杭州彩谱科技有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-1800PC,上海菁华科技仪器有限公司;

高效液相色谱(HPLC)仪:Agilent 1260,安捷伦科技公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PCIC的合成方法

称取 DPC, LiAcac, CHDM 和 ISB, 放入 500 mL 四颈烧瓶中, 在 N_2 气氛和温度 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 快速搅拌 30 min 确保原料完全熔化; 使用高精度数显真空表调节循环水真空泵压力, 在压力 0.06, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01 MPa 下各反应 30 min; 然后将温度升至 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 压力降至 0.002 MPa, 继续反应 30 min; 最后, 将旋片式真空泵的真空压力调节到 100 Pa 以下, 并将温度升至 $240\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 后终止反应。使用相同的制备方法, 通过添加不同比例的 CHDM 合

成了一系列 PCIC, 具体原料配比见表 1, 反应方程式如图 1 所示。PCIC 样品代号中的 10%, 30%, 50% 和 70% 是 CHDM 在二醇(CHDM+ISB)中的物质的量分数, 后续简称为 CHDM 物质的量分数。

表 1 PCIC 合成原料配比(物质的量)

Tab. 1 Raw material ratios for PCIC synthesis (amount of substance)

Raw materials	PIC	PC _{10%} IC	PC _{30%} IC	PC _{50%} IC	PC _{70%} IC
ISB	1	0.9	0.7	0.5	0.3
CHDM	0	0.1	0.3	0.5	0.7
DPC	1	1	1	1	1
LiAcac	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

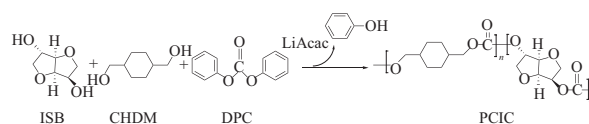


图 1 PCIC 合成反应方程式

Fig. 1 Reaction equation for synthesis of PCIC

1.3.2 PCIC 薄膜的制备方法

称取 15 g 合成的 PC_{10%}IC 粒料放入事先裁制好的模具中, 设置压机温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 当温度达到 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 施加 10 MPa 压力压制 3 min, 压制期间排气 2~3 次。压制完成后, 将模具取出, 得到薄膜并裁剪成 $100\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ 样条备用。用同样的方法制备得到 PC_{30%}IC, PC_{50%}IC 和 PC_{70%}IC 的薄膜样条, 并对制得的薄膜样条进行相应的性能测试。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 表征: 采用 FTIR 仪对 PIC 和 PCIC 样品进行全反射测试, 光谱频率范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

HPLC 测试: 以乙腈/水为流动相, 色谱柱为 InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 ($4\ \mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$), 采用 HPLC 仪对体系中苯酚含量进行测试。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)表征: 采用核磁共振波谱仪对 PIC 和 PCIC 样品进行表征, 溶剂为氘代氯仿(CDCl_3), 四甲基硅烷(TMS)为内标。

特性黏度测试: 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中利用乌氏黏度计测试样品特性黏度。其计算公式见式(1)。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2\left(\frac{t}{t_0} - \ln \frac{t}{t_0} - 1\right)}}{C} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ 为特性黏度; t 与 t_0 分别为聚合物溶液与纯溶剂的流出时间; C 为聚合物溶液的浓度。

热性能测试: 通过 DSC 仪测试所有样品的玻璃

化转变温度(T_g);通过综合热分析仪测试所有样品的热稳定性。

力学性能测试:采用微机控制电子万能试验机,按 GB/T 1040.1-2025 对样品进行拉伸性能测试,测试速率为 50 mm/min。

透过率测试:通过紫外可见分光光度计在可见光范围内对薄膜样品进行透光率测试。

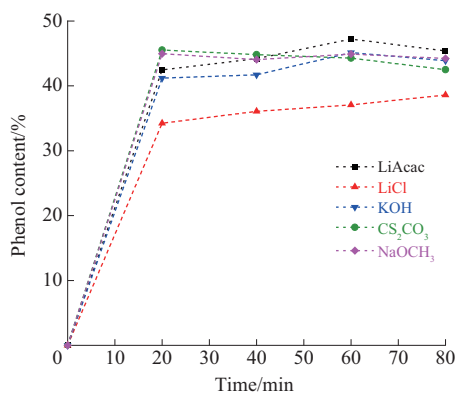
黄度测试:将物料配置成质量分数为 20% 的溶液,溶剂为 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),通过台式分光测试仪在 D65 光源 10° 模式下对其进行黄度测试。

热降解过程测试:采用同步热分析仪测试所有样品的热降解过程。在 N_2 气氛下,从室温升温至 600 °C,升温速度为 10 K/min,红外测试波数范围为 4 000~400 cm^{-1} 。

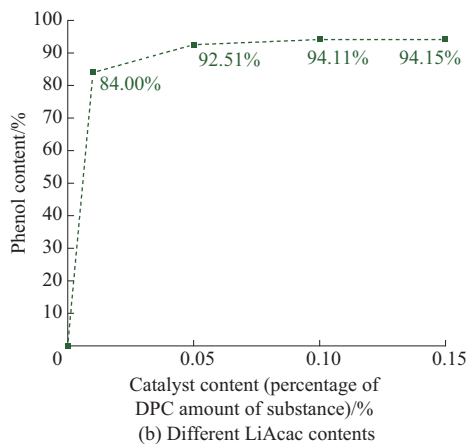
2 结果与讨论

2.1 催化剂筛选

在酯交换反应中,催化剂的催化活性是影响反应速率常数和反应时间的重要因素。据文献报道,在酸性条件下,ISB 容易开环形成 1,4-山梨糖醇,并且由于存在多个羟基,可能会发生各种未知的副反应^[10-11]。因此,笔者选择了 5 种常见的碱性催化剂作为合成 PIC 的催化剂,包括 LiAcac, LiCl, KOH, CS_2CO_3 , $NaOCH_3$ 。将相同含量的 ISB, DPC 和催化剂投入密闭的四口烧瓶中,200 °C 反应 2 h,然后将体系中的溶液取样,通过高效液相色谱(HPLC)法测试溶液中的苯酚含量,计算实际苯酚含量与理论苯酚含量的比值。图 2a 显示了 5 种催化剂体系的 HPLC 测试结果,整个反应过程没有移除副产物,测试的是反应体系中的苯酚含量,催化剂活性越好,反应越完全,体系中苯酚含量越高,可以发现在 5 种催化剂中, LiAcac 显示出最好的催化活性。图 2b 显示了不同 LiAcac 含量体系的 HPLC 测试结果,发现随着 LiAcac 含量的逐渐增加,催化作用趋于稳定。然而,过量的催化剂可能会导致降解反应。综合考虑所有因素,当 LiAcac 的物质的量为 DPC 的 0.1% 时,整体催化效果良好。根据相关文献报道, ISB 和 DPC 熔融聚合的活性位点分别为 DPC 中的 C=O 基团和 ISB 中的内羟基(endo-OH)和外羟基(exo-OH)基团。聚合过程涉及 ISB 中的羟基攻击 DPC 中的 C=O,然后是电子迁移并消除副产物的分子苯酚^[12], LiAcac 的催化机理如下:最初, LiAcac 中的 Li^+ 通过孤对电子与 DPC 的羰基氧形成配位复合物,使



(a) Different catalysts



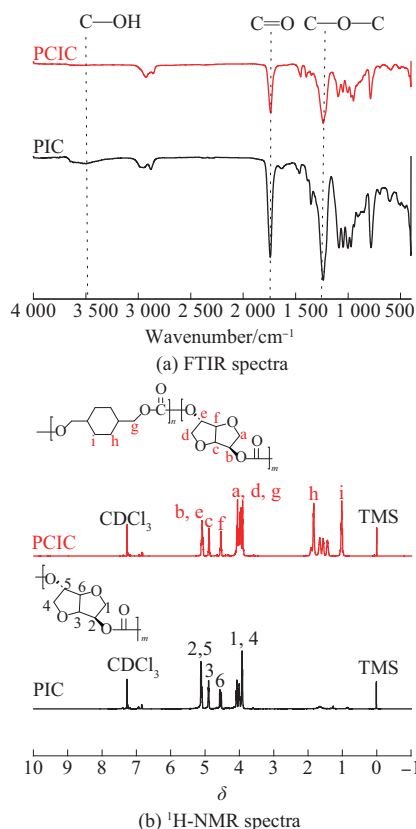
(b) Different LiAcac contents

图2 酯交换过程中不同催化剂及不同 LiAcac 含量下的苯酚含量
Fig. 2 Phenol contents under different catalysts and LiAcac contents during transesterification

羰基碳带部分正电荷,变得更易被亲核体攻击,从而激活 C=O 基团,同时 ISB 的 endo-OH 和 exo-OH 与 Li^+ 形成弱配位,降低 O—H 键的电子云密度,使羟基更易解离为亲核性的氧负离子,酯交换时,活化的 ISB 羟基进攻 DPC 的羰基碳,生成中间体并释放苯酚。ISB 单碳酸酯中间体的羟基或另一 ISB 分子的羟基再次进攻 DPC 或中间体的羰基碳,进一步释放苯酚,形成更长的低聚物,高温低压条件促进苯酚移除,推动平衡向聚合方向移动。LiAcac 通过持续活化羰基和羟基,加速链增长。催化剂的阴离子通过与 Li^+ 配位,降低 Li^+ 的 Lewis 酸性,稳定催化体系,减少副反应。

2.2 PIC 及 PCIC 结构表征

通过 ^1H-NMR 和 FTIR 对产物 PIC 和 PCIC 的化学结构进行了表征, PIC 和 PCIC 的 FTIR 谱图如图 3a 所示。两个样品在 1 751 cm^{-1} 处表现出吸收峰,对应于羰基键的 C=O 伸缩振动,醚键的 C—O—C 伸缩振动峰在 1 250 cm^{-1} 处出现。脂肪族 C—H 的不对称和对称伸缩振动峰是 2 980 cm^{-1} 和 2 870 cm^{-1} 附

图3 PIC和PCIC的FTIR和¹H-NMR谱图Fig. 3 FTIR and ¹H-NMR spectra of PIC and PCIC

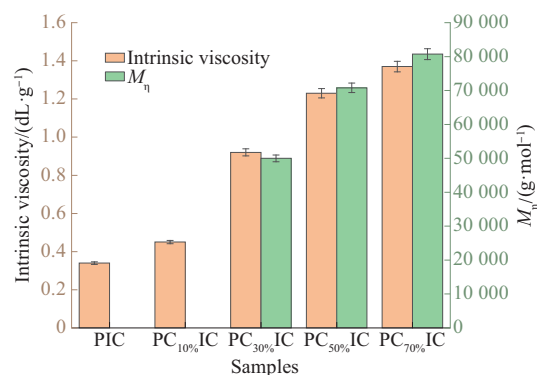
近的两个吸收峰,3 600 cm⁻¹处的吸收带与C—OH伸缩振动有关。PIC和PCIC的¹H-NMR谱图如图3b所示,PIC的¹H-NMR谱图中,在化学位移 δ 为3.5~5.5,3.9~4.3,4.5~4.7,4.9~4.5和5~5.3处的质子峰分别归属于PIC重复单元结构中呋喃环上的6个氢,即为H_{1,4},H₆,H₃和H_{2,5},由于工艺未涉及纯化,所以 $\delta=7\sim 7.5$ 处的残留质子峰可能是由少量DPC未反应完全导致的。同时PCIC谱图中的 $\delta=3.83\sim 4.13$,4.52~4.60,4.83~4.93和5.03~5.15的质子峰分别归属于PCIC重复单元结构中呋喃环上的H_{a,d},H_f,H_c和H_{b,e};此外, $\delta=1.84$ 和 $\delta=1.01$ 分别归属于环己烷结构中的H_h和H_i, $\delta=3.94$ 归属于1,4-环己烷二甲醇结构中的H_g。¹H-NMR和FTIR的表征结果表明PIC和PCIC合成成功。

2.3 不同CHDM含量的PCIC特性黏度及分子量分析

图4为PIC和不同CHDM含量的PCIC的特性黏度测试结果。测得特性黏度后,通常采用Mark-Houwink公式计算样品的黏均分子量,见式(2)。

$$[\eta] = K \times M^a \quad (2)$$

式中:[η]为特性黏度,在稀溶液中通过黏度测

图4 PIC及不同CHDM含量的PCIC的特性黏度和黏均分子量(M_η)Fig. 4 Intrinsic viscosity and viscosity-average molecular weight (M_η) of PIC and PCIC with different CHDM contents

量获得,单位dL/g;M为黏均分子量或重均分子量,单位g/mol;K为常数,与聚合物类型、溶剂和温度有关;a为指数,反映聚合物链在溶液中的构象(通常为0.5~0.8,取决于是否为球形团或扩展链)。

对于PIC,因K和a与聚合物的化学结构、溶剂选择和测量温度密切相关,故具体的K和a值需要通过试验测定。由于PIC是一种相对较新的生物基PC,文献中直接针对其Mark-Houwink参数的试验数据较少,但可以参考BPA-PC在氯仿(CHCl₃)中25℃下的数据,该条件下BPA-PC的Mark-Houwink参数为:a=0.82,PIC含有刚性双环结构的ISB单元,比BPA-PC更刚硬,链扩展性可能更高,因此a值可能接近或略高于0.82。K值受重复单元分子量影响,PIC的约为206 g/mol,BPA-PC的约为254 g/mol,所以PIC的K值可能略高。结合文献[6]中通过乌氏黏度计测定的PIC特性黏度为0.5 dL/g,通过凝胶渗透色谱法测得的数均分子量为21 000 g/mol,得出K=1.3×10⁻⁴,所以PIC的Mark-Houwink公式可以用式(3)表示。

$$[\eta] = 1.3 \times 10^{-4} \times M^{0.82} \quad (3)$$

样品的黏均分子量均介于数均和重均分子量之间且更接近于重均分子量。因此可以证明此K值和 α 值均可以用于正确计算所合成样品的黏均分子量。同时,为了更简便地表征合成样品的分子量,可以采取测试特性黏度的方法来代替GPC测试结果,作为初步参考,由式(3)计算得到的黏均分子量如图4所示。

从图4可以看出,随着CHDM含量的增加,PCIC的特性黏度和分子量也随之增加,当CHDM的物质的量达到50%及以上,分子量的增长趋势变得缓慢。这是因为ISB的两个羟基均为二级醇,其

反应活性低于 CHDM 中的初级醇,所以当少量 CHDM 进入反应体系时,CHDM 更易与 DPC 反应,启动或推动链增长,同时 ISB 在高温反应条件下可能形成环状低聚物或副产物,终止链增长,而 CHDM 的加入可能降低这些副反应的发生概率,促成更长的线性链同时减少短链和交联结构的生成,使得 PCIC 的分子量增加,这种通过引入柔性的脂肪族二醇来增加 PIC 分子量的方法在文献中早有报道,如 Allen 等^[13]也通过引入柔性二醇,包括 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和 CHDM,使得共聚 PIC 的数均分子量增加到 34 400 g/mol。但通过特性黏度计算结果也可以看出,当 CHDM 物质的量分数进一步增加,达到 50% 及以上时,PCIC 分子量的增长趋势变缓,这是因为当 CHDM 物质的量分数超过 50% 时,共聚物的组成从以 ISB 为主的刚性结构转向以 CHDM 为主的柔性结构,链的堆积效率和反应体系的均匀性可能下降。这种结构变化可能影响聚合物在熔融状态下的分子链增长,导致分子量增长速度减缓。Zeng 等^[14]也提到,高 CHDM 含量可能使反应体系达到动态平衡,从而使酯交换反应的正向推进受阻。

2.4 不同 CHDM 含量的 PCIC 热性能分析

图 5a 为 PIC 和不同 CHDM 含量的 PCIC 的 DSC 曲线,表 2 列出对应的玻璃化转变温度(T_g)。由图 5a 和表 2 可以看出升温曲线中没有熔融结晶峰,表明当 PCIC 中的碳酸酯基团结构不对称时,PCIC 是无定形聚合物。随着 CHDM 含量的增加,PCIC 的 T_g 逐渐降低,当 CHDM 物质的量分数超过 50% 时,PCIC 的 T_g 降低至 100 °C 以下,这是因为 ISB 是一种刚性单体,具有双环结构,赋予聚合物高的 T_g 和强度。相比之下,CHDM 较 ISB 具有更好的柔性,随着 CHDM 的含量增大,聚合物链中的柔性链段增多,降低了整体链的刚性。特别是当 CHDM 物质的量分数超过 50% 时,共聚物的组成从以 ISB 为主的刚性结构转向以 CHDM 为主的柔性结构,这使得聚合物链更容易在较低温度下运动,从而导致 PC_{70%}IC 的 T_g 降低到 74 °C。

PIC 和不同 CHDM 含量的 PCIC 的 TG 和 DTG 曲线如图 5b 和图 5c 所示,对应的 TG 分析数据见表 2。CHDM 物质的量分数不高于 50% 时,PCIC 的初始热分解温度(质量损失率达到 5% 的温度)高于 PIC。PC 的热分解温度主要与分子量分布和端基的

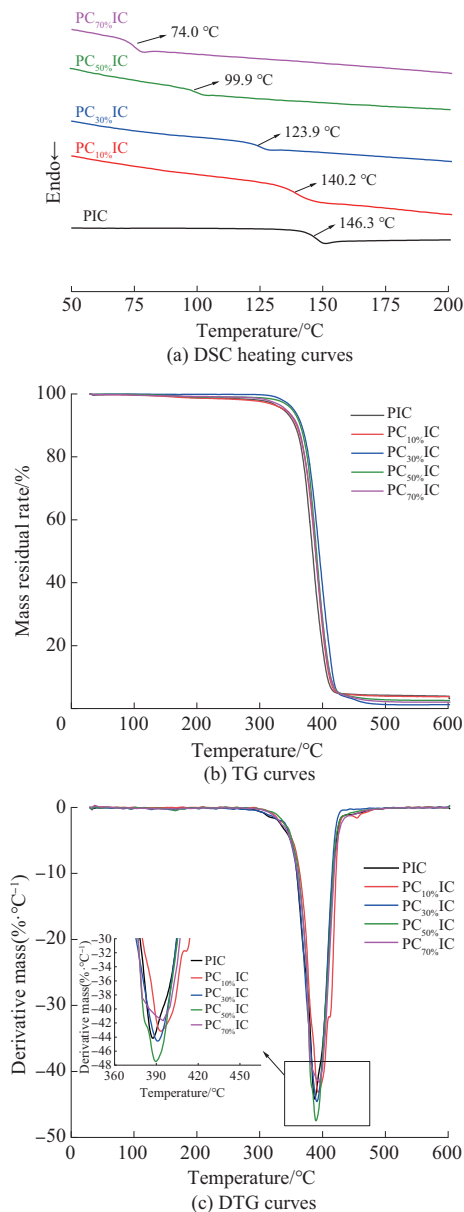


图 5 PIC 及不同 CHDM 含量的 PCIC 的 DSC 升温曲线、TG 曲线和 DTG 曲线

Fig. 5 DSC heating curves, TG curves and DTG curves of PIC and PCIC with different CHDM contents

表 2 PIC 及不同 CHDM 含量的 PCIC 的 DSC 和 TG 分析数据
Tab. 2 DSC and TG analyzing data of PIC and PCIC with different CHDM contents

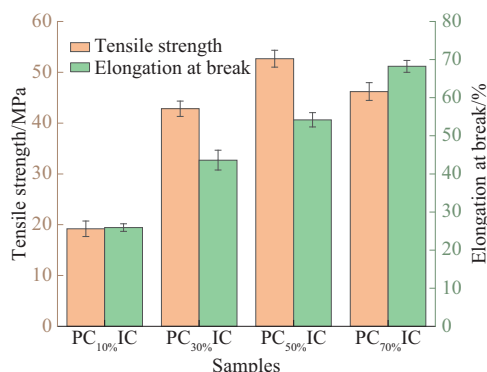
Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{dmax}/^\circ\text{C}$	$Y_{600^\circ\text{C}}/\%$
PIC	146.3	337.21	385.40	3.91
PC _{10%} IC	140.2	338.93	391.00	3.78
PC _{30%} IC	123.9	353.94	389.60	2.56
PC _{50%} IC	99.9	351.41	388.74	2.02
PC _{70%} IC	74.0	335.92	393.10	1.23

Notes: T_g represents the glass transition temperature; $T_{d5\%}$ represents the temperature at 5% weight loss; T_{dmax} is the temperature corresponding to the maximum weight loss rate; $Y_{600^\circ\text{C}}$ is the residual carbon rate at 600 °C.

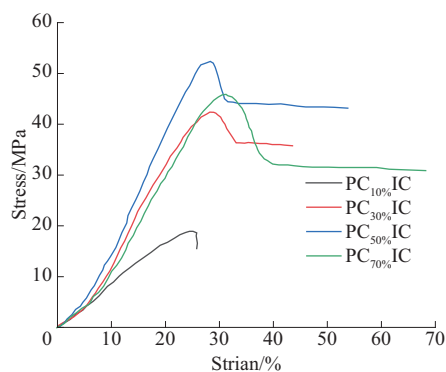
性质有关。PIC和PCIC都含有一定数量的酯键,当温度升高时,它们会吸收更多的能量,因此,在较低温度下,酯键开始断裂,PC开始分解。但是当PIC和PCIC都具有端羟基时,分子量越低,结构中的酯键就越少,而分子量测试结果表明,加入CHDM后,分子量增加,酯键数量增加,因此热分解温度升高。但当CHDM物质的量分数达到50%时,PCIC分子量的增长趋势变缓,此时CHDM的脂肪族C—H键比ISB刚性的双环结构和醚键更容易发生热降解^[15],导致PC_{50%}IC和PC_{70%}IC的初始分解温度比PC_{30%}IC更低。

2.5 不同CHDM含量的PCIC力学性能分析

由于未添加CHDM的PIC分子量较小,分子链的刚性较大,制成的膜脆性大,因此无法进行力学性能测试。不同CHDM含量的PCIC的拉伸强度和断裂伸长率测试结果如图6a所示,拉伸应力-应变曲线如图6b所示。拉伸强度和断裂伸长率都随着CHDM含量的增加而增加,因为CHDM是具有顺式和反式异构体形式的单体,并且这种环状单体可以通过扭船结构发生构象变化^[16]。这种变化可以提升分子链的迁移率,从而赋予材料更好的韧性和应力



(a) Tensile strength and elongation at break



(b) Stress-strain curves

图6 不同CHDM含量的PCIC力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PCIC with different CHDM contents

松弛行为。因此,ISB与CHDM的共聚可以显著提高PIC的韧性,故随着CHDM含量的增加,PCIC的断裂伸长率也逐渐增加。PCIC的拉伸强度主要受分子量和结构两个因素影响,当CHDM含量较少时,PCIC整体分子量低,对应的拉伸强度也低,当CHDM物质的量分数达到50%时,拉伸强度达到峰值,但当CHDM物质的量分数超过50%时,共聚物的组成从以ISB为主的刚性结构转向以CHDM为主的柔性结构,所以PC_{70%}IC的拉伸强度又低于PC_{50%}IC。

2.6 不同CHDM含量的PCIC光学特性分析

聚合物黄变不仅影响初始原材料的颜色,还影响材料后期的加工和染色,甚至可能降低材料的整体性能和稳定性。根据现有研究,PIC的黄变主要是由于ISB在合成过程中的开环副反应。在酸性条件下,ISB更有可能开环形成1,4-山梨糖醇,但笔者使用的LiAcac催化剂体系可以大大降低ISB的开环概率。此外,引入的第3种共聚单体CHDM具有良好的稳定性,不易变色,同时还降低了ISB的相对含量,合成的PCIC的色度更接近于无色。PIC作为光学级PC,具有良好的紫外线透过率。图7为不同CHDM含量的PCIC薄膜的紫外-可见光透过率,厚度为100 μm的一系列PCIC薄膜在可见光波长范围内的透过率均超过85%。随着CHDM含量的增加,PCIC的透过率也逐渐增加,PC_{70%}IC的透过率达到92.58%,这是因为PCIC分子中的重复单元含有ISB和碳酸酯键单元,ISB本身是从植物来源中提取的多元醇,以其优异的光学透明度而闻名,碳酸酯键通常不吸收紫外线光谱中的光,这有利于形成透明聚合物,同时引入的CHDM单元具有无色透明和折

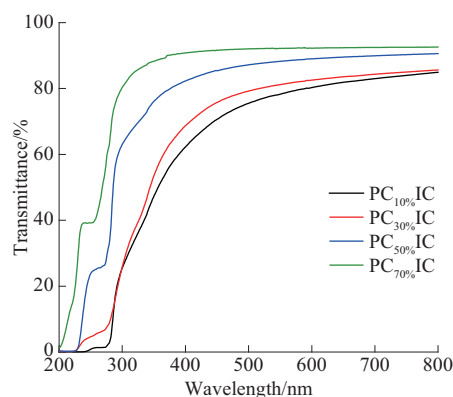


图7 不同CHDM含量的PCIC薄膜的紫外-可见光透过率

Fig. 7 Ultraviolet-visible light transmittance of PCIC films with different CHDM contents

射率低等特性,并表现出稳定的化学性质。因此,PCIC保持了优异的透光性能。表3列出不同CHDM含量的PCIC色度值。表3中 L^* 表示颜色的亮度,正值表示偏向白色,负值表示偏向黑色; a^* 表示红绿值,正值表示偏向红色,负值表示偏向绿色; b^* 表示黄蓝色值,正值表示偏向黄色,负值表示偏向蓝色; C^* 表示色度,为颜色分量与白色分量的比率,0表示无颜色,100表示非常鲜艳的颜色。从图7和表3可以看出,PCIC透过率增加的总体趋势与 b^* 值的下降趋势一致,PC_{70%}IC薄膜的 b^* 值为2.04,其在可见光波长范围内的透过率为92.58%。这是因为随着CHDM含量的增加,ISB含量的相对减少,更有利于大分子链段的形成,以羟基为端基的低聚物减少,更有利于透过率的增加和 b^* 值的降低,因为这种低聚物在高温缩聚阶段常常不能继续反应,容易发生热降解,引起聚合物黄变,从而影响聚合物的色度和透过率。

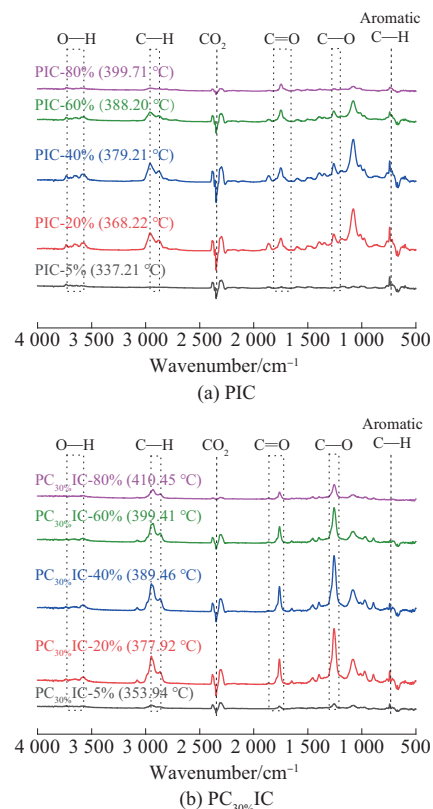
表3 不同CHDM含量的PCIC色度值

Tab. 3 Chromaticity values of PCIC with different CHDM contents

Samples	L^*	a^*	b^*	C^*
NMP	100	0	-0.01	0.01
PIC	89.45	0.33	7.89	9.24
PC _{10%} IC	95.44	0.14	5.72	7.75
PC _{30%} IC	97.76	-0.23	2.42	2.42
PC _{50%} IC	98.14	-0.50	2.23	2.19
PC _{70%} IC	98.25	-0.61	2.04	2.05

2.7 PCIC热降解过程分析

PIC的热降解对其加工性能、力学性能、使用性能及透明性均有很大影响,PIC的主链含有碳酸酯键 $[-O-C(=O)-O-]$,在高温下(通常温度高于300℃)易发生热解,生成端羟基和二氧化碳(CO₂),这一过程可能是随机断链或链末端解聚。图8a显示了不同热失重阶段(质量损失率为5%,20%,40%,60%,80%)的PIC的热降解FTIR谱图,结合表2数据可以发现,当温度为337.21℃时,质量损失率达到5%,此时在FTIR谱图中的1200~1238 cm⁻¹处能捕捉到一些小峰,归属于PIC酯基的C—O伸缩振动,PIC的C—O相对较弱,在高温下容易断裂,同时伴有挥发性小分子的CO₂释放(2350 cm⁻¹处的峰归属于CO₂),这是PC热降解的典型第一步。700 cm⁻¹处的弱峰,对应芳香族C—H面外弯曲振动,此峰可能来自未反应完全DPC单元分解形成的芳香族挥发性小分子。当温度为368.22℃时,质量损失率达到20%,当温度为379.21℃时,质量损失率达

图8 不同热失重阶段PIC和PC_{30%}IC的热降解FTIR谱图Fig. 8 FTIR spectra of thermal degradation of PIC and PC_{30%}IC at different stages of thermal weight loss

到40%,这两个阶段的热降解FTIR谱图趋势一致,2350 cm⁻¹处的CO₂峰面积增强,降解进一步加剧,700 cm⁻¹处的峰面积略增,芳香族挥发性小分子释放量增加,1700~1800 cm⁻¹处的C=O峰出现,对应于碳酸酯键转化成其他中间碳类化合物(如醛、酮),说明此阶段碳酸酯键开始迅速断裂,1000~1300 cm⁻¹处的C—O振动明显加强,可能来自ISB单元分解生成的醇或醚。当温度为388.20℃时,质量损失率达到60%,2350 cm⁻¹处的CO₂峰面积仍得到增强,但增长放缓。700 cm⁻¹处峰的面积开始下降,表明芳香族挥发性小分子减少,DPC单元已分解殆尽,1700~1800 cm⁻¹处的C=O和1000~1300 cm⁻¹处的C—O峰面积也开始变小,说明ISB单元的分解和碳酸酯键的断裂开始变缓。当温度达到399.71℃时质量损失率达到80%,此时材料的热降解基本完成,只有少量CO₂的释放,以及1700~1800 cm⁻¹和700 cm⁻¹处的弱峰,表明仍有少量醛类(如甲醛)或酮类以及芳香族挥发性小分子的释放。

图8b为不同热失重阶段(质量损失率为5%,20%,40%,60%,80%)PC_{30%}IC的热降解FTIR谱图,

结合表2数据可以发现,当温度为353.94 °C时,质量损失率达到5%,此时处于降解初期,2 350 cm^{-1} 处出现 CO_2 的 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动,700 cm^{-1} 处出现芳香族的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动,2 700~3 000 cm^{-1} 处峰型较平缓,表明ISB和CHDM单元尚未显著分解。此阶段的热降解主要包括:碳酸酯键最先断裂,释放 CO_2 ,DPC单元分解,释放少量芳香族挥发性小分子。当温度为377.92 °C时,质量损失率达到20%,温度为389.46 °C时,质量损失率达到40%,这两个阶段的热降解FTIR谱图趋势一致,主要涉及ISB和CHDM单元的降解。CHDM的环己烷结构较稳定,但可能通过 β -消除或链断裂形成小分子碎片。1 710 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 峰面积增加,表明碳酸酯键转化为其他碳类化合物(如醛、酮)。 $\text{C}-\text{H}$ 峰(2 950~2 870 cm^{-1})也开始增强,表明脂肪族链降解。 $\text{O}-\text{H}$ 峰(3 400 cm^{-1})稳定,表明羟基化合物仍在形成。当温度为399.41 °C时,质量损失率达到60%,此阶段聚合物链进一步断裂,ISB和CHDM单元降解变缓,形成小分子挥发性产物(如 CO_2 , H_2O ,醛类)。当温度为410.45 °C时,质量损失率达到80%,所有主要峰($\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$)强度显著下降,表明聚合物结构已几乎完全分解。CHDM的引入增加了聚合物中的脂肪族成分,谱图中2 950~2 870 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{H}$ 峰在中期降解阶段(20%~40%)面积有所增强,表明其脂肪族链的降解贡献较大。相比于PIC,CHDM的环己烷结构可能提高初期热稳定性,使质量损失率为5%阶段的降解延迟。

3 结论

探究了催化剂的种类、含量等因素对PIC合成过程的影响,在成功合成出PIC后,为了提升PIC的分子量,改善其性能,拓宽其适用范围,采用CHDM复配ISB与DPC共聚对PIC进行改性,通过优化CHDM的含量,以求获得高分子量的PCIC,并对产物的一系列性能进行了测试,得到以下结论。

(1)选取了5种常见的碱金属催化剂(LiAcac, LiCl, KOH, Cs_2CO_3 和 NaOCH_3)测试它们的催化效率,其中LiAcac的催化效果最佳,只需要添加DPC物质的量的0.1%,就可以展现出良好的催化效果。

(2)CHDM的加入最显著的影响是提升了PCIC的分子量,CHDM凭借着更高的反应活性使得PCIC的分子量随着CHDM含量的增加而增加。

(3)CHDM的加入可以极大提升PCIC的力学性

能,同时随着CHDM含量的增加PCIC的透过率增加, b^* 值降低,其中 $\text{PC}_{70\%}\text{IC}$ 薄膜的透过率和色度最优,其在可见光波长范围内的透过率为92.58%, b^* 值为2.04。

(4)PCIC的 T_g 随着CHDM含量的增加而降低,当CHDM物质的量分数达到50%及以上时,PCIC的 T_g 降低至100 °C以下,其热分解温度受分子量和结构刚性的综合影响,其中 $\text{PC}_{30\%}\text{IC}$ 的初始分解温度最高,达到353.94 °C。

参考文献

- [1] LIU B H, WEI D W, WANG C Y, et al. Refined kinetic model for the simulation of polycarbonate synthesis via continuous melt transesterification[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 30. DOI: 10.1016/j.ces.2024.120618.
- [2] 李涛,沈佶,麦富航,等.双酚苈、双酚A型聚碳酸酯共聚物的合成及其耐热性能研究[J].*广东化工*,2022,49(20):44-46,58.
LI Tao, SHEN Ji, MAI Fuhang, et al. Synthesis of 4,4'-(9-fluorenylidene)diphenol and bisphenol A polycarbonate copolymer and research on heat resistance[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(20):44-46, 58.
- [3] HUANG J, WORCH J C, DOVE A P, et al. Update and challenges in carbon dioxide-based polycarbonate synthesis[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(3):469-487.
- [4] 臧国强.酯交换法合成脂肪族聚碳酸酯的研究现状[J].*聚酯工业*,2022,35(3):1-4.
ZHANG Guoqiang. Research status on synthesis of aliphatic polycarbonates via transesterification[J]. *Polyester Industry*, 2022, 35(3): 1-4.
- [5] 张瑞金,孙宁,杨霞.熔融酯交换法双酚A型聚碳酸酯反应工艺建模及分析[J].*青岛科技大学学报(自然科学版)*,2019,40(5): 44-49.
ZHANG Ruijin, SUN Ning, YANG Xia. Simulation and analysis for the polymerization process of the bisphenol A polycarbonate by melt transesterification[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2019, 40(5): 44-49.
- [6] 于凯,韩小旭,韩国强.非光气熔融酯交换法制备芳香族聚碳酸酯合成技术研究[J].*辽宁化工*,2023,52(6):843-845,856.
YU Kai, HAN Xiaoxu, HAN Guoqiang. Synthesis of aromatic polycarbonate by non phosgene melting transesterification[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2023, 52(6):843-845, 856.
- [7] 程瑾,白毓黎,王宜迪,等.异山梨醇的应用研究进展[J].*现代化工*,2024,44(z1):36-41.
CHENG Jin, BAI Yuli, WANG Yidi, et al. Research progress on application of isosorbide[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44 (z1):36-41.