

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.003

生物基异山梨醇聚碳酸酯的合成和性能

冯俊², 李进², 冯健¹, 魏忠^{1,2}, 王自庆^{1,2}, 宋晓玲^{1,2}

(1. 石河子大学化学化工学院/兵团绿色化工过程重点实验室, 新疆石河子 832000; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆石河子 832001)

摘要: 研究了以1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD)、4-二甲氨基吡啶、7-甲基六元二环胍和四丁基氢氧化铵为有机碱催化剂催化碳酸二苯酯和异山梨醇酯交换缩聚合成生物基异山梨醇聚碳酸酯(PIC)反应, 解决含金属催化剂残留影响聚合物应用性能问题。研究发现, TBD在该反应中表现出最优活性。而后系统考察了催化剂浓度、聚合反应温度和时间对PIC的重均分子量(M_w)和分子量分布系数(PDI)的影响, 常压酯交换后获得的单体在250℃条件下缩聚90 min后, 合成PIC的 M_w 为48 760, 对应的PDI值为1.64。差示扫描量热和热重分析测试结果显示, 合成PIC聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和最大分解温度(T_{max})分别为164℃和378.8℃, 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇链段的引入会显著降低PIC的 T_g 和 T_{max} 值。

关键词: 有机碱; 酯交换缩聚; 碳酸二苯酯; 异山梨醇; 生物基聚碳酸酯

中图分类号: TQ323.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0016-05

Preparation and Performances of Isosorbide-Based Polycarbonate

Feng Jun², Li Jin², Feng Jian¹, Wei Zhong^{1,2}, Wang Ziqing^{1,2}, Song Xiaoling^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University/Key Laboratory of Green Chemical Processes, Corps, Shihezi 832000, China; 2. Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi 832001, China)

Abstract: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 2,3,4,6,7,8-Hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine (TBD), 4-Dimethylaminopyridine, 7-methylhexamembered bicyclic guanidine and tetrabutylammonium hydroxide were adopted as organic base catalysts to catalyze the transesterification polycondensation of diphenyl carbonate and isosorbide to bio-based isosorbide polycarbonate (PIC), which can solve the problem of metal-containing catalyst residues. It was found that TBD exhibited the best catalytic activity among all the tested catalysts in this reaction. The effects of catalyst concentration, polymerization reaction temperature and time on weight average molecular weight (M_w) and distribution index of molecular weight (PDI) of the obtained PIC polymer were then systematically investigated. The M_w of the synthesized PIC is 48 760 at 250℃ for 90 min, the corresponding PDI value of 1.64. Based on the results of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis tests, the glass transition temperature (T_g) and maximum decomposition temperature (T_{max}) of the obtained PIC polymer are found to be 164℃ and 378.8℃, respectively, and the introduction of 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol into the molecular chain of PIC would significantly reduce the T_g and T_{max} values of PIC.

Keywords: organic bases; transesterification polycondensation; diphenyl carbonate; isosorbide, bio-based polycarbonate

异山梨醇(ISB)作为一种生物基化工原料,在制药、食品和新材料等领域已经得到广泛应用^[1-3]。工业上,ISB主要通过山梨醇在酸催化剂的作用下经分子内脱水反应获得,而山梨醇则是美国能源部确定的十二种高值化生物质平台化合物之一^[4-5]。作

为一种可再生的生物基单体,ISB具有独特的手性中心和刚性结构,作为石油基单体双酚A的替代物,在生物基聚酯、聚氨酯和聚碳酸酯等功能高分子材料合成领域具有广泛应用前景^[6]。其中,以ISB为原料通过酯交换缩聚工艺合成的生物基聚碳酸

基金项目: 新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”重大科技计划项目(2022AA002),石河子市“揭榜挂帅”重大科技计划项目(2022JB02)

通信作者: 宋晓玲,正高级工程师,工学博士,博士生导师,主要研究方向为化工新材料技术开发与实践工作

收稿日期: 2022-07-28

引用格式: 冯俊,李进,冯健,等.生物基异山梨醇聚碳酸酯的合成和性能[J].工程塑料应用,2022,50(10):16-20.

Feng Jun, Li Jin, Feng Jian, et al. Preparation and performances of isosorbide-based polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2022,50(10):16-20.

酯(PIC)具有优异的耐热、耐滑和光学特性,在日本已经实现产业化。

以有机碳酸酯为羰基化试剂,经酯交换缩聚工艺合成PIC具有过程简单和反应可控的优点,作为一种典型的绿色化工反应过程得到研究者的广泛关注,其中高效催化剂是获得高性能PIC聚合物的关键^[7-10]。Li等^[8]考察了乙酰丙酮盐在碳酸二甲酯和ISB酯交换缩聚合成PIC反应中的催化性能,结果发现乙酰丙酮锂的催化活性最高,最佳工艺条件下合成PIC的重均分子量 M_w 可以达到46 500。Eo等^[10]还考察了碱金属碳酸盐在碳酸二苯酯(DPC)和ISB酯交换缩聚反应中的催化性能,发现 Cs_2CO_3 体系中合成PIC的 M_w 可以达到39 500。尽管碱金属盐在PIC酯交换反应中表现出优良催化活性,但是该类催化剂反应速度快会导致聚合物色泽发黄,且残留在聚合物基体中还会降低聚合物的加工热稳定性。最近,有课题组还设计合成了一系列离子液体作为催化剂用于DPC和ISB酯交换缩聚反应,尽管离子液体作为催化剂可以解决金属离子残留问题,但是高昂的价格会增加聚合物成本^[11-13]。基于反应条件温和,无金属离子残留的性能优势,以不含金属离子的有机碱为催化剂用于聚合物合成成为聚合反应工程的研究热点^[14]。

笔者以不含金属离子有机碱作为催化剂用于DPC和ISB酯交换缩聚合成PIC反应,系统考察了反应条件对PIC聚合物分子量的影响,获得缩聚反应的最优工艺参数,并对聚合物结构和性能进行表征测试。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DPC:工业纯,使用前采用无水乙醇重结晶,重庆长风化学工业有限公司;

ISB:分析纯,武汉卡米克科技有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

1,5-戊二醇(PDO,纯度 $\geq 97\%$)和1,6-己二醇(HDO,纯度 $\geq 98\%$):阿拉丁化学试剂有限公司;

Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$:分析纯,麦克林化学试剂有限公司;

1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU):纯度 $\geq 98\%$,国药集团化学试剂厂;

1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD):纯度 $\geq$

98%,广东翁江化学试剂有限公司;

4-二甲氨基吡啶(DMAP):北京百灵威科技有限公司;

7-甲基六元二环胍(MTDB):纯度98%;四丁基氢氧化铵[(TBAH),10%水溶液]:使用前都未经任何处理,阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振仪:Bruker-er300/Instrum av300型,瑞士Bruker公司;

凝胶渗透谱仪(GPC):GPC-20A型,日本岛津公司;

动态扫描量热-热重分析(DSC-TGA)仪:STA449 F3型,德国耐驰仪器制造公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-200F3型,德国耐驰仪器制造公司。

1.3 酯交换缩聚法合成PIC

ISB和DPC酯交换缩聚反应的方程式如图1所示,具体反应过程如下:将DPC(21.4 g,0.1 mol),ISB(14.6 g,0.1 mol)和一定量的催化剂加入到100 mL带有导气管、机械搅拌和回流冷凝装置的三口瓶中。在 N_2 气氛中,190℃条件下快速搅拌熔融反应90 min获得聚合单体。而后将反应系统压力逐渐降至200 Pa以下,升温至设定反应温度进行缩聚反应,在搅拌条件下反应一定时间后停止反应即可获得PIC聚合物。

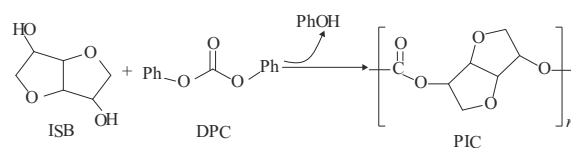


图1 DPC和ISB酯交换缩聚合成PIC反应式

按照相同的制备方法,以BDO,PDO和HDO部分替代ISB分别制备了聚碳酸丁二酯、聚碳酸戊二酯和聚碳酸己二酯与PIC的共聚物PBIC、PPIC和PHIC,对应化学反应式如图2。反应物料中脂肪族二元醇单体BDO,PDO和HDO与ISB单体的物质的量之比为1:1。

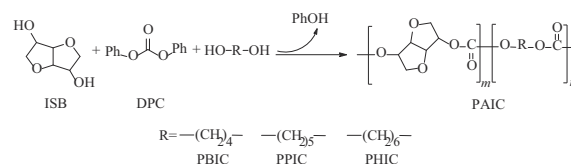


图2 DPC、ISB和脂肪族二元醇酯交换缩聚合成PIC共聚物

1.4 PIC的结构表征和性能测试

分子结构确定:四甲基硅烷为基准,氘代氯仿为溶剂。

分子量测定:所用流动相为氯仿,1 mL/min,测试温度为35℃。通过GPC标准曲线方程获得重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n , M_w/M_n 即得到分子量分布系数PDI值。

TG分析:测试温度100~450℃,N₂流速40 mL/min,升温速度为10℃/min。

DSC测试:N₂气氛,从0℃升温到200℃保持5 min后,再冷却至10℃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂筛选

表1为不同有机碱在DPC和ISB酯交换缩聚合成PIC反应中的催化性能,由表1可以发现,在相同反应条件下不同催化体系中合成PIC聚合物分子量按照DMAP<DBU<MTDB<TBAH<TBD的顺序递增,其中TBD在该反应中表现出最优活性。在210℃条件下聚合90 min后获得PIC聚合物的 M_n 为21 420,对于收率为96.2%。由表1还可以发现,在给定聚合条件下,TBD体系中合成PIC分子量明显大于K₂CO₃和NaOCH₃等文献报道高活性催化体系。分析不同催化体系中获得PIC的PDI值可以发现,有机碱催化体系获得PIC的分子量分散系数明显低于无机碱催化剂,获得聚合物的分子量分布更窄。因此,选择TBD作为最优催化剂,继续研究聚合反应工艺对PIC的 M_n 值和收率的影响。

表1 不同催化体系中合成PIC聚合物的分子量

催化剂	M_w	PDI	收率/%
DBU	18 640	1.46	97.5
TBD	21 420	1.58	96.2
DMAP	12 450	1.40	97.2
MTDB	13 840	1.38	94.6
TBAH	17 850	1.62	98.2
K ₂ CO ₃	13 460	1.96	96.8
NaOCH ₃	18 540	1.98	96.4

注:缩聚条件:210℃。

2.2 聚合工艺条件的影响

常压酯交换后的预聚体在210℃条件下缩聚60 min,催化剂浓度(相对于DPC质量)对PIC的 M_w 和收率的影响见图3。由图3可以发现,当TBD浓度由0.5%提高到2%时,合成PIC聚合物 M_w 由9850快速增加到26 420;继续增加TBD催化剂浓度, M_w 值缓慢降低。这主要是因为,在低浓度条件下,催化剂用量增加会提高活性位数量增加聚合反应速

率;当催化剂用量达到饱和时,活性位数量不再是影响聚合反应速率的主要因素,催化剂浓度过高反而会促进解聚反应的进行,降低聚合分子量^[12-13]。从催化剂浓度和PIC收率的关系来看,在低浓度条件下PIC聚合物收率无明显变化;当催化剂浓度过高时,催化剂同时会促进解聚和分解反应的进行,显著降低PIC产率^[15-16]。综合以上分析,当TBD和DPC质量浓度为2.0%时最为适宜。

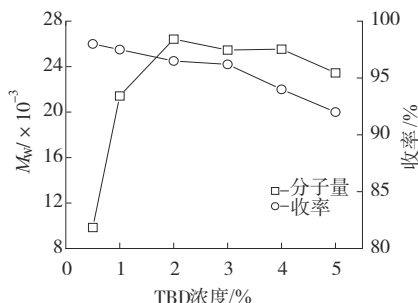


图3 TBD催化剂浓度(相对于DPC质量)对PIC分子量和收率的影响

按照TBD浓度为2.0%添加催化剂,经酯交换后在设定温度条件下聚合反应60 min,考察聚合温度对PIC分子量和收率的影响,结果如图4所示。

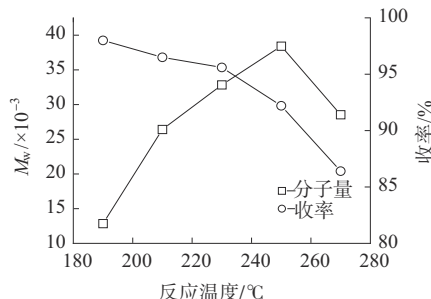


图4 聚合反应温度对PIC的重均分子量和收率的影响

由图4可以发现,当聚合反应温度由190℃增加到250℃时,合成PIC的 M_w 由12 850快速增加到38 420;继续提高聚合反应温度, M_w 的分子量开始逐渐下降。随着缩聚反应进行,PIC分子链增长导致反应体系黏度增大,限制了聚合反应的传质和传热过程;提高反应温度可以降低反应体系的黏度,有利于聚合单体的扩散,所以聚合物分子量随着反应温度升高而增大。同时,聚合反应过程为典型的可逆过程,温度过高强碱性催化剂也会加快PIC的解聚和分解反应过程,导致PIC的 M_w 和产率开始逐渐下降^[17]。因此,选择250℃作为TBD催化DPC和ISB酯交换缩聚合成PIC的最佳反应温度。

在TBD浓度为2%,聚合反应温度为250℃条件下,考察了聚合反应时间对PIC分子量和收率的影

响,结果如图5。由图5可以发现,当缩聚反应时间由30 min延长到90 min时,合成PIC的 M_w 由12 850快速增加到48 760;继续延长反应时间PIC的 M_w 和收率均开始缓缓降低,这也是由于反应时间过长导致PIC解聚和热分解。由此可知,TBD与DPC质量浓度为2.0%,250°C条件下反应90 min可作为本反应的最佳聚合工艺参数,获得PIC的最大 M_w 值为48 760,对应产物收率为91.6%。

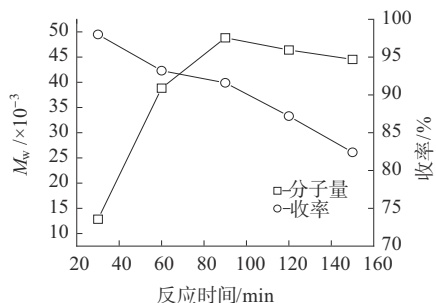


图5 聚合反应时间对PIC的重均分子量和收率的影响

2.3 聚合物结构表征

当TBD与DPC质量浓度为2.0%,250°C条件下反应90 min后获得聚合物样品的¹H-NMR谱图和¹³C-NMR谱图如图6所示。

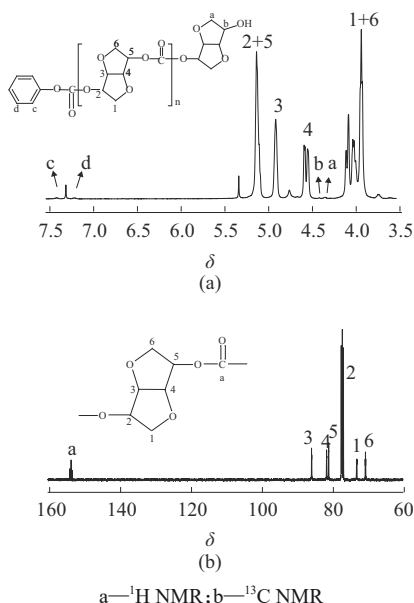


图6 最佳工艺条件下合成聚合物的¹H NMR和¹³C NMR谱图

由图6a可以发现,化学位移为 $(3.8 \sim 4.1) \times 10^{-6}$, 4.55×10^{-6} , 4.88×10^{-6} , $(5.0 \sim 5.12) \times 10^{-6}$ 处的信号峰为ISB结构中呋喃环上质子的信号峰^[17],而在 7.20×10^{-6} 和 7.42×10^{-6} 处的信号峰则为端基苯氧基结构中苯环的质子峰^[13]。由图6b可以同时观察到ISB结构中呋喃环和DPC结构中羰基碳的信号峰,获得聚合物的¹H NMR和¹³C NMR与文献报道的PIC标准谱

图可以很好地吻合^[11-14],说明ISB和DPC已经发生聚合,生成目标聚合物PIC。

2.4 聚合物性能

在最优条件下合成PIC聚合物的热性能通过DSC和TG进行了测试,结果如图7和图8所示。由图7可知,合成PIC聚合物的 T_g 值为164°C,说明ISB的刚性结构使得PIC具有优异的热学性能。由PIC的TG可以发现,PIC在N₂气氛中为一步式分解,对应失重5%,10%,50%的温度分别为334,346,372°C。同时还可以发现310°C条件下聚合物没有任何分解,超过400°C以后PIC的热分解率可以达到100%,说明采用TBD催化DPC和ISB通过酯交换缩聚法合成的PIC聚合物具有优异的热稳定性,可以满足日常应用。

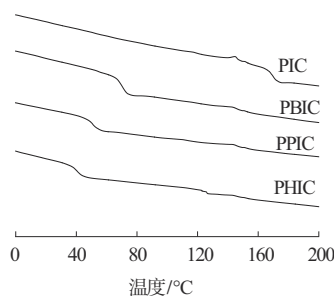


图7 合成PIC及其共聚物的DSC曲线

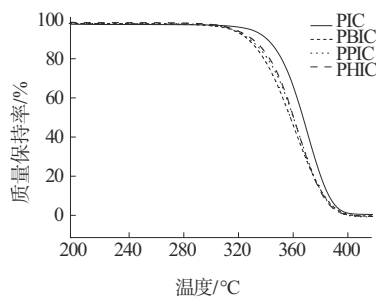


图8 合成PIC及其共聚物的TG曲线

为改善PIC性能,还采用脂肪族二元醇与ISB共聚的策略合成一系列脂肪族聚碳酸酯和异山梨醇聚碳酸酯的共聚物,获得PIC共聚物的 M_w 、PDI和收率见表2。由表2中数据可以发现,在相同反应条件下TBD对于PIC共聚物的合成也表现优异催化活性,获得共聚物的分子量与PIC相当。根据图7和图8结果,获得了PIC共聚物的 T_g , $T_{5\%}$, T_{max} , 结果列于表2。由表2结果可知,PIC共聚物的 T_g 分布在40.5~70.0°C之间,按照PHIC<PPIC<PBIC顺序递增,显然亚甲基的数量越多,共聚物的 T_g 值越低,这主要是因为脂肪族链段的引入增加了共聚物分子链的柔韧性所致^[18]。由表2还可以发现,PIC与脂肪

族聚碳酸酯共聚物 PBIC, PPIC 和 PHIC 的 $T_{5\%}$ 分别为 309.6, 316.5, 318.6°C, 分别较 PIC 降低了 19, 12, 10°C, 说明脂肪族链段的引入会降低 PIC 的热稳定性。

表2 酯交换缩聚法合成 PIC 共聚物分子量和热性能

共聚物	M_w	PDI	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
PIC	48 760	1.64	164	328.4	378.8
PBIC	45 600	1.78	70	309.6	360.6
PPIC	36 600	1.83	52	316.5	365.5
PHIC	42 500	1.74	40	318.6	362.8

3 结论

TBD 作为有机碱催化剂在 DPC 和 ISB 酯交换缩聚合成 PIC 反应中表现出优异的催化活性, 在最优条件下合成 PIC 的最大 M_w 值可以达到 48 760, 对应产物收率为 91.6%。合成聚合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 和 PIC 的标准谱图可以很好地吻合。通过将脂肪族二元醇与 ISB 共聚可以调控共聚物性能, 脂肪族链段的引入会降低 PIC 的热稳定性和玻璃化转化温度, 以有机碱催化酯交换合成 PIC 可以有效解决金属离子残留影响聚合物应用性能的缺陷, 具有绿色环保和反应活性高的优点。

参考文献

- [1] Inayat A, Van Assche A, Clark J H, et al. Greening the esterification between isosorbide and acetic acid[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2018(7):41-49.
- [2] Sadler J M, Toulan F R, Nguyen A P, et al. Isosorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins[J]. Carbohydr Polym, 2014, 100:97-106.
- [3] 李永朋, 崔然, 奚桢浩, 等. 生物基增塑剂异山梨醇二庚酯在 PVC 中的应用[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):22-27.
Li Yongpeng, Cui Ran, Xi Zhenhao, et al. Application of bio-based plasticizer isosorbide diheptyl in PVC[J]. Engineering Plastics Applications, 2020, 48(3):22-27.
- [4] Delbecq F, Khodadadi M R, Rodriguez Padron D, et al. Isosorbide: Recent advances in catalytic production[J]. Molecular Catalysis, 2020 482. DOI.10.1016/j.mcat.2019.110648.
- [5] 郭佳星, 李通, 王新承, 等. 非均相催化法制备异山梨醇的研究现状[J]. 石油化工, 2021, 50(9):951-959.
Guo Jiaxing, Li Tong, Wang Xincheng, et al. Current status of the preparation of isosorbide by non-homogeneous catalytic method [J]. Petrochemicals, 2021, 50(9):951-959.
- [6] Saxon D J, Luke A M, Sajjad H, et al. Next-generation polymers: Isosorbide as a renewable alternative[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 101. DOI.10.1016/j.progpolymsci.2019.101196.
- [7] 李晨浩, 孙认, 沙娇, 等. 异山梨醇基聚碳酸酯的制备及共聚改性研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(1):166-171.
- [8] Li Chenhao, Sun Renren, Sha Jiao, et al. Progress in the preparation and copolymerization modification of isosorbide based polycarbonate[J]. Applied Chemistry, 2021, 50(1):166-171.
- [9] 陶国行, 余锦涛, 魏永梅, 等. 异山梨醇与碳酸二甲酯两步法合成聚碳酸酯的工艺[J]. 化工进展, 2019, 38(10):4 632-4 638.
Tao Guoxing, Yu Jintao, Wei Yongmei, et al. Two-step process for the synthesis of polycarbonate from isosorbide and dimethyl carbonate[J]. Chemical Progress, 2019, 38(10):4 632-4 638.
- [10] Eo Y S, Rhee H-W, Shin S. Catalyst screening for the melt polymerization of isosorbide-based polycarbonate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37:42-46.
- [11] Sun W, Xu F, Cheng W, et al. Synthesis of isosorbide-based polycarbonates via melt polycondensation catalyzed by quaternary ammonium ionic liquids[J], 2017, 38(5):908-917.
- [12] Qian W, Liu L, Zhang Z, et al. Synthesis of bioderived polycarbonates with adjustable molecular weights catalyzed by phenolic-derived ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2020, 22(8): 2 488-2 497.
- [13] Zhang Z, Xu F, He H, et al. Synthesis of high-molecular weight isosorbide-based polycarbonates through efficient activation of endo-hydroxyl groups by an ionic liquid[J]. Green Chemistry, 2019, 21(14):3 891-3 901.
- [14] Flores I, Demarteau J, Müller A J, et al. Screening of different organocatalysts for the sustainable synthesis of PET[J]. European Polymer Journal, 2018, 104:170-176.
- [15] Ma C, Xu F, Cheng W, et al. Tailoring molecular weight of bioderived polycarbonates via bifunctional ionic liquids catalysts under metal-free conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2):2 684-2 693.
- [16] 王田田, 常雪松, 田恒水. 熔融酯交换法合成异山梨醇型聚碳酸酯[J]. 工程塑料应用, 2016(5):39-42.
Wang Tiantian, Chang Xuesong, Tian Hengshui. Synthesis of isosorbide type polycarbonate by molten ester exchange[J]. Engineering Plastics Applications, 2016(5):39-42.
- [17] Wu J, Eduard P, Thiyagarajan S, et al. Semi-aromatic polyesters based on a carbohydrate-derived rigid diol for engineering plastics[J]. ChemSusChem, 2015, 8(1):67-72.
- [18] Li C, Zhang Z, Yang Z, et al. Synthesis of bio-based poly(oligoethylene glycols-co-isosorbide carbonate)s with high molecular weight and enhanced mechanical properties via ionic liquid catalyst[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 155. DOI.10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104689.