

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.008

熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体

王金

(武汉生物工程学院化学与环境工程学院,武汉 430415)

摘要:采用氮气吹扫工艺,在较低的真空度下将碳酸二苯酯(DPC)与氢化双酚A(HBPA)熔融酯交换,合成氢化双酚A型聚碳酸酯(HBPA-PC)预聚体。研究了氮气吹扫熔融酯交换法的工艺条件,对HBPA-PC预聚体的结构采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)法表征,热性能由差示扫描量热(DSC)法表征、特性黏度和外观由乌氏黏度计和紫外可见分光光度计来表征,比较了在相同反应条件下HBPA-PC预聚体和双酚A型聚碳酸酯(BAPC)预聚体的结构和性能。结果表明,合成的样品具有聚碳酸酯结构,在相同合成条件下生成的HBPA-PC预聚体的色差低于BAPC预聚体,熔融温度高于BAPC预聚体。当DPC与HBPA的物质的量之比为1.06:1,催化剂用量LiOH与HBPA的物质的量之比为0.00048:1,170~190℃反应25 min,200~220℃反应30 min时,特性黏度为14.72 mL/g,色差为2.90,熔融温度为220.1℃。

关键词:氢化双酚A;熔融酯交换;聚碳酸酯预聚体

中图分类号:TQ323.41 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)10-0039-05

Synthesis of Prepolymer of Polycarbonate through Melt Transesterification Process

Wang Jin

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan University of Bioengineering, Wuhan 430415, China)

Abstract: The hydrogenated bisphenol A polycarbonate prepolymer was synthesized from diphenyl carbonate (DPC) and hydrogenated bisphenol A(HBPA) by melt transesterification in the N₂ sweep fluid and low vacuum degree. The prepolymer was analyzed using some simple methods, and its structure was determined by Fourier transform infrared spectroscopy, thermal property was determined by differential scanning calorimetry, intrinsic viscosity was determined by Ubbelohde viscometer, and appearance of the product was determined by ultraviolet-visible spectrophotometer and Ubbelohde viscometer. The structure and properties of hydrogenated bisphenol A polycarbonate (HBPA-PC) prepolymer were compared to that of bisphenol A polycarbonate (BAPC) prepolymer. The results show that the structure of the polymer indicates that the polymer is polycarbonate. The prepolymer of HBPA-PC have lower than the prepolymer of BAPC in color property, and have higher than the prepolymer of BAPC in the melting temperature under the same synthesis condition in thermal stability and color property. The optimum synthesis conditions are obtained as follows: the dosage of catalyst is 0.00048 mol (1 mol HBPA), the molar ratio between DPC and HBPA is 1.06:1, polycondensation time is 25 min in the range of 170~190℃, polycondensation time is 30 min in the range of 200~220℃. The intrinsic viscosity, the chromatic aberration and the melting temperature of HBPA-PC prepolymer under the optimum conditions are 14.72 mL/g, 2.90, 220.1℃, respectively.

Keywords: hydrogenated bisphenol A; melt transesterification; polycarbonate prepolymer

聚碳酸酯(PC)是目前工业上应用广泛的一种工程塑料。双酚A型聚碳酸酯(BAPC)具有较好的力学、热稳定性、光学等性能,因此被广泛应用于汽车制造、电子电器、光学制品等许多领域^[1-2]。目

前工业上广泛采用的工艺方法有熔融酯交换法和光气界面缩聚法^[3]。熔融酯交换法避免了光气界面缩聚法使用大量的溶剂,而造成溶剂回收困难的缺点。熔融酯交换法合成BAPC是由单体双酚A(BPA)和

基金项目:武汉市教育局科研项目(2011079,2015105)

通信作者:王金,副教授,从事化学工程与工艺研究

收稿日期:2021-07-22

引用格式:王金. 熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 39-43.

Wang Jin. Synthesis of prepolymer of polycarbonate through melt transesterification process[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 39-43.

碳酸二苯酯(DPC)聚合而成。合成时温度高才能使原料变为熔融态,但双酚A在高温下易分解,生成有色杂质,致使产品呈黄色,性能下降^[4-5]。同时,近年来国内外研究者发现双酚A是一种内分泌干扰物,影响人的生殖和发育^[6-7]。在高温和机械碰撞中BPA会从BAPC中释放出来,造成污染环境,同时限制了BAPC在食品和医药领域的应用^[8-9]。

氢化双酚A(HBPA)具有两个尺寸较大且饱和的环己烷,既是无毒PC合成原料,其色泽又优异^[10]。笔者采用熔融酯交换法聚合HBPA与DPC,同时采用氮气吹扫工艺,使氮气在熔融的反应物料底部吹入,鼓泡,带走生成的副产物苯酚,推动反应正向进行,从而在较低的真空度,较短的时间内合成氢化BAPC(HBPA-PC)预聚体。该研究结果可望为开发更适用的聚碳酸酯聚合工艺提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原材料

DPC:纯度99.5%,美国ACROS ORGANICS公司;

HBPA:纯度95%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

BPA:化学纯,天津市大茂化学试剂厂;

氮气:纯度99%,武汉荣祥气体有限公司;

氢氧化锂(LiOH):分析纯,天津市博迪化工有限公司;

二氯甲烷、无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

三氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5型,美国赛默飞世尔公司;

差示扫描量热(DSC)仪:HCT-1型,北京恒久科学仪器厂;

紫外可见分光光度计:TU-1810型,北京普析通用仪器有限责任公司;

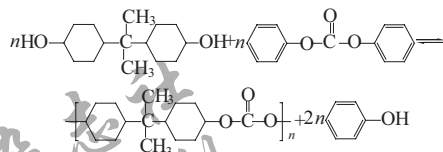
乌氏黏度计:内径0.3~0.4 mm,上海申谊玻璃制品有限公司。

1.3 实验过程

称5 g左右的HBPA,按一定物质的量之比准确称取DPC和HBPA置于氮气置换过的三口烧瓶中,并向其中加入适量的催化剂LiOH,通入氮气置换体系内的空气。DPC和HBPA的物质的量之比

$[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 首先按照1.08 : 1投料,加热使体系温度达到170~190℃使物料熔融,同时向反应体系中通入 N_2 起到搅拌的作用,反应25 min。然后抽真空在60~80 kPa下升温反应一定时间。反应结束后,将合成的聚合物趁热倒入研钵,研磨成粉末状。

笔者在 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 按照1.08 : 1的条件下筛选出催化剂用量为LiOH与HBPA的物质的量之比 $[n(\text{LiOH}) : n(\text{HBPA})]$ 为0.00048 : 1,后在此催化剂用料下筛选 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 为1.06 : 1,得出在抽真空60~80 kPa下反应的温度为200~220℃,反应时间为30 min。HBPA-PC预聚体化学反应方程式为:



用少量的二氯甲烷溶解,再加入适量的无水乙醇,并且置于50℃水浴中30 min,使HBPA-PC预聚物晶体沉淀析出。趁热抽滤分离,在干燥箱中80℃烘干6 h,放入样品袋中,干燥放置。

1.4 测试与表征

采用FTIR仪测定预聚体的结构,扫描范围400~4000 cm^{-1} ,扫描次数32次。

采用DSC仪测定样品的热性能,在氮气保护下,以10℃/min的升温速率测试。

采用紫外可见分光光度计在三基色光(445, 555, 600 nm)下测试样品溶液的透光率,按照HG/T 2503-1993(方法A)计算色差 $\Delta c^{[11]}$ 。称取2.5 g样品溶解至三氯甲烷中,在25 mL的容量瓶中定容,配置成样品溶液。

$$\Delta c = \left[\left| \frac{1}{3} - \frac{T_{445}}{T} \right| + \left| \frac{1}{3} - \frac{T_{555}}{T} \right| + \left| \frac{1}{3} - \frac{T_{600}}{T} \right| \right] \times 100$$

式中: T_{445} ——溶液在445 nm下相对于三氯甲烷的透光率;

T_{555} ——溶液在555 nm下相对于三氯甲烷的透光率;

T_{600} ——溶液在600 nm下相对于三氯甲烷的透光率;

T ——溶液在三基光下三个透光率之和。

采用0.3~0.4 mm的乌氏黏度计测定特性黏度 $[\eta]$ 。称取样品0.500 g,溶解至二氯甲烷中,在25 mL的容量瓶中定容。在20℃恒温条件下由一

点法^[12]计算 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

式中: η_r ——相对黏度, 等于溶液流动时间与纯溶剂流动时间的比值;

η_{sp} ——增比黏度, 等于 $\eta_r - 1$;

c ——试样溶液的浓度, g/mL。

2 结果与讨论

2.1 HBPA-PC 预聚体和 BAPC 预聚体的结构和性能分析

结构和性能分析中的 HBPA-PC 预聚体反应条件 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 为 1.06 : 1, 催化剂 $[n(\text{LiOH}) : n(\text{HBPA})]$ 为 0.000 48 : 1, 170 ~ 190 °C 反应 25 min, 200 ~ 220 °C 反应 30 min。BAPC 预聚体反应条件除了反应物将 HBPA 换为 BPA, 其它反应条件与 HBPA-PC 预聚体相同。笔者在以前的文章中采用此工艺合成了 BAPC 预聚体^[13]。

图 1 为 HBPA-PC 预聚体和 BAPC 预聚体的 FTIR 谱图。图 1 中在 HBPA-PC 预聚体和 BAPC 预聚体的谱图中 1 738.2, 1 772.6 cm^{-1} 为碳酸酯中 C=O 的特征吸收峰, 1 251.3, 1 258.6 cm^{-1} 为 O—C—O 的不对称伸缩振动吸收峰, 说明样品中含有碳酸酯基^[14]。2 946.2, 2 969.2 cm^{-1} 处为饱和的 C—H 的伸缩振动峰。在 BAPC 预聚体的谱图中 1 505.9, 1 010.1, 830.1 cm^{-1} 为芳香环的伸缩振动吸收峰, 这三个峰的强度在 HBPA-PC 预聚体的光谱图中不同程度的减弱。这是因为 HBPA-PC 中重复的官能团中已由环己环代替了苯环, 但碳酸二苯酯中具有苯环, 所以聚合物端基还有苯环存在。

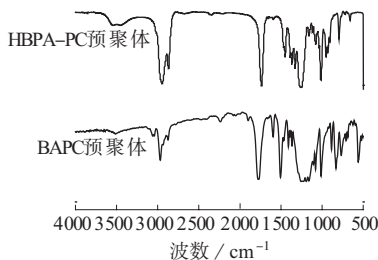


图 1 HBPA-PC 预聚体和 BAPC 预聚体的 FTIR 谱图

图 2 为 HBPA-PC 预聚体和 BAPC 预聚体的 DSC 图。图 2 中 HBPA-PC 预聚体在 172 ~ 252 °C, 出现明显的吸热峰, 熔融峰温度为 220.1 °C。BAPC 预聚体在 164 ~ 223 °C, 出现明显的吸热峰, 熔融峰温度为 204.3 °C。在相同的反应条件下 HBPA-PC 预聚体的熔融温度略高于 BAPC 预聚体。这可能

是因为 HBPA-PC 预聚体的特性黏度为 14.72 mL/g 高于 BAPC 预聚体的特性黏度 10.55 mL/g。特性黏度越高, 分子量越大, 熔融温度越高^[15]。

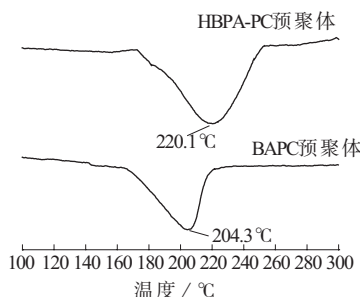


图 2 HBPA-PC 预聚体和 BAPC 预聚体的 DSC 图

HBPA-PC 预聚体的色差为 2.90, BAPC 预聚体的色差为 5.60, 且合成后未用溶剂提纯前的 BAPC 预聚体呈黄褐色晶体, HBPA-PC 预聚体为微带黄色的透明晶体。这可能是因为碱性环境下, 双酚 A 上的羟基氧化成醌类, 致使产品呈黄色^[16]。BAPC 预聚体在未提纯前, 未参加聚合反应的双酚 A 会在催化剂的作用下氧化为黄色的醌类, 这些醌类残留在预聚体中使预聚体变为黄色晶体; 而氢化双酚 A 中的苯环已被氢化为环己烷, 环己烷上的羟基无法被氧化为醌类, 因此未提纯前 HBPA-PC 预聚体色泽优于 BAPC 预聚体。

提纯后, 虽然有一些醌类被除去, 但由于 BAPC 预聚体的端基的苯环存在羟基, 使产品呈黄色。HBPA-PC 预聚体中的端基苯环的羟基就大大减少, 因此有色物质也会减少。HBPA-PC 预聚体的透光性优于 BAPC 预聚体。

2.2 催化剂用量对特性黏度的影响

图 3 为 HBPA-PC 预聚体在反应条件为 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 为 1.08 : 1, 170 ~ 190 °C 反应 25 min, 200 ~ 220 °C 反应 25 min 合成样品的特性黏度的变化曲线。

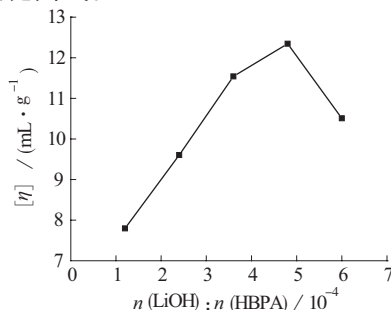


图 3 不同的催化剂用量下 HBPA-PC 预聚体的特性黏度

由图 3 可知, 随催化剂用量的增加, 特性黏度呈现先增后减的趋势, 催化剂用量达到 $[n(\text{LiOH}) : n(\text{HBPA})]$ 为 0.000 48 : 1 时特性黏度

最大。这是因为适量的催化剂能提高 HBPA 活性,有利于聚合物碳链的增长,因此特性黏度增加,但催化剂用量过多在反应温度下会有副反应发生^[17],不利于聚合物碳链的增长,因此特性黏度下降。

2.3 原料对比对特性黏度的影响

图4为HBPA-PC预聚体在 $[n(\text{LiOH}) : n(\text{HBPA})]$ 为0.00048 : 1,改变DPC与HBPA的投料配比,170~190℃下反应25 min,200~220℃下反应25 min合成样品的特性黏度的变化曲线。 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 为1 : 1,但由于DPC的熔点较低,在170~190℃酯交换时DPC易挥发,所以增加其用量,使两物质的比例尽量保持为1 : 1。因此反应投料时 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 为1.06 : 1时,特性黏度最大,此投料比有利于反应进行。

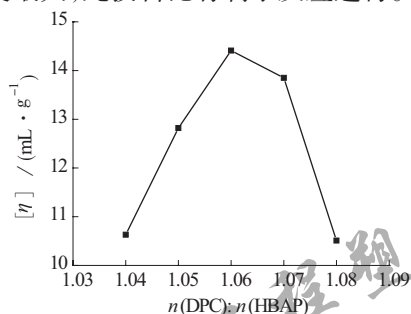


图4 不同原料配比制得的HBPA-PC预聚体特性黏度

2.4 反应时间对特性黏度的影响

图5为HBPA-PC预聚体在 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 为1.06 : 1, $[n(\text{LiOH}) : n(\text{HBPA})]$ 为0.00048 : 1,170~190℃反应25 min,200~220℃反应一定时间合成样品的特性黏度的变化曲线。随着反应时间的延长,有利于酯化反应充分进行,但反应时间过长,在碱性的催化剂作用下,会有较多的重排反应发生,使高分子链发生支化和交联^[18],不利于碳链的增长,所以特性黏度呈现先增后减的趋势。

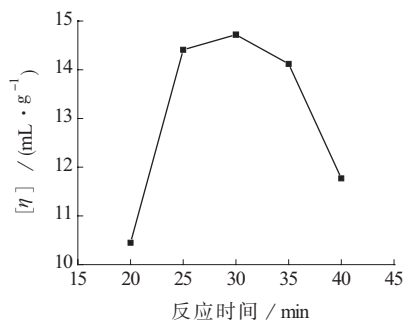


图5 不同反应时间的HBPA-PC预聚体特性黏度

2.5 反应温度对特性黏度的影响

图6为HBPA-PC预聚体在 $[n(\text{DPC}) : n(\text{HBPA})]$ 1.06 : 1, $[n(\text{LiOH}) : n(\text{HBPA})]$ 为

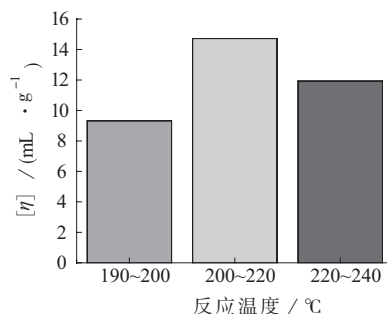


图6 反应温度对HBPA-PC预聚体特性黏度的影响

0.00048 : 1,170~190℃反应25 min,在一定温度下反应30 min合成样品的特性黏度的变化。升高反应温度有利于副产物苯酚的脱出,推动反应正向进行,但在高温下逆反应速率提高,不利于碳链的增长,同时也伴随着副反应的发生,产品外观的黄色加深。

3 结论

采用氮气吹扫工艺,以LiOH为催化剂将DPC与HBPA熔融酯交换,合成了HBPA-PC预聚体,并研究了氮气吹扫熔融酯交换法的工艺条件,得出如下结论:

(1) 在真空度不高(60~80 kPa),氮气吹扫的条件下,合成的样品具有聚碳酸酯特征结构。

(2) 相同反应条件下,HBPA-PC预聚体的熔融温度高于BAPC预聚体,HBPA-PC预聚体的色差优于BAPC预聚体。

(3) 合成的单项条件:DPC与HBPA的物质的量之比为1.06 : 1,催化剂用量LiOH与HBPA的物质的量之比为0.00048 : 1,170~190℃反应25 min,200~220℃反应30 min,特性黏度为14.72 mL/g。色差为2.90,熔融温度为220.1℃。

参考文献

- [1] 范海平,戢子龙,宋淑群,等. 熔融酯交换合成聚碳酸酯预聚体的动力学[J]. 合成树脂及塑料,2012,29(5):34-38.
Fan Haiping, Ji Zilong, Song Shuqun, et al. Kinetics of synthesizing polycarbonate prepolymer via melt transesterification[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(5):34-38.
- [2] 闫海涛. 聚碳酸酯工艺研究进展[J]. 化工设计通讯,2021, 47(5):101-102.
Yan Haitao. Research progress of polycarbonate process[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(5):101-102.
- [3] 殷芳喜. 全非光法聚碳酸酯生产工艺概述[J]. 安徽化工,2021, 47(2):11-16.
Yin Fangxi. Review on production technology of polycarbonate by entire-non-phosgene process[J]. Anhui Chemical Industry, 2021,

- 47(2):11-16.
- [4] 孙中耀. 合成碳酸二苯酯及聚碳酸酯的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- Sun Zhongyao. Study on synthesis of diphenyl carbonate and polycarbonate[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [5] 杨孔波, 周静宜, 陈放. 熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体 [J]. 石油化工, 2012, 41(1): 76-81.
- Yang Kongbo, Zhou Jingyi, Chen Fang. Synthesis of polycarbonate precursors through melt transesterification process[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(1): 76-81.
- [6] Tsai W T. Human health risk on environmental exposure to bisphenol A: A review[J]. Journal of Environmental Science and Health Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews, 2006, 24(2): 225-255.
- [7] Arce M M, Ortiz M C, Sanllorente S. HPLC-DAD and PARAFAC for the determination of bisphenol-A and another four bisphenols migrating from BPA-free polycarbonate glasses[J]. Microchemical Journal, 2021, 168: 1-10.
- [8] 周楠, 陈彬, 杨俊, 等. 聚碳酸酯水杯湿热老化过程中双酚 A 迁移量的研究 [J]. 包装与食品机械, 2018, 36(6): 69-72.
- Zhou Nan, Chen Bin, Yang Jun, et al. The study of bisphenol A migration amount during polycarbonate drinking cup damp heat aging[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(6): 69-72.
- [9] 池海涛, 高峡, 刘伟丽, 等. 聚碳酸酯新料和回收料中双酚 A 含量及迁移规律分析 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4424-4429.
- Chi Haitao, Gao Xia, Liu Weili, et al. Analysis of bisphenol A content and migration rule in new and recycled polycarbonate[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(11): 4424-4429.
- [10] 鲁文芳, 张明, 吴国章. 熔融酯交换法合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯 [J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2019, 45(6): 868-872.
- Lu Wenfang, Zhang Ming, Wu Guozhang. Synthesis of hydrogenated bisphenol A polycarbonate via melt transesterification[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2019, 45(6): 868-872.
- [11] 范海平, 戢子龙, 宋淑群, 等. 熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体 [J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(2): 12-15.
- Fan Haiping, Ji Zilong, Song Shuqun, et al. Synthesis of prepolymer of bisphenol-A polycarbonate through melt transesterification process[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(2): 12-15.
- [12] 汪锡锋. 聚碳酸酯粘均分子量测算方法的改进和熔体指数的预测 [J]. 塑料工业, 1984(1): 58-60.
- Wang Xifeng. Predict the viscosity average molecular weight polycarbonate improved calculation and melt index[J]. China Plastics Industry, 1984(1): 58-60.
- [13] 王金. 熔融酯交换法合成双酚 A 型聚碳酸酯预聚体 [J]. 武汉大学学报: 理学版, 2014, 60(2): 178-181.
- Wang Jin. Synthesis of prepolymer of bisphenol-A polycarbonate through melt transesterification process[J]. Journal of Wuhan University: Natural Science Edition, 2014, 60(2): 178-181.
- [14] 龚云表, 石安富. 合成树脂与塑料手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993.
- Gong Yunbiao, Shi Anfu. Handbook of synthetic resin and plastics[M]. Shanghai: Shanghai scientific and Technical Publishers, 1993.
- [15] 王金. 固相聚合合法合成双酚 A 型聚碳酸酯 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(12): 204-206.
- Wang Jin. Synthesis of bisphenol-A polycarbonate by solid state polycondensation[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(12): 204-206.
- [16] 高建峰, 王久芬, 王苏. 双酚 A 在碱中的氧化及其防止 [J]. 华北工学院学报, 1996, 17(4): 323-327.
- Gao Jianfeng, Wang Jiufen, Wang Su. The oxidation and its prevention of bisphenol A in alkaline solution[J]. Journal of North China Institute of Technology, 1996, 17(4): 323-327.
- [17] 房根祥, 马少波, 辛昭, 等. 酯交换法合成聚碳酸酯催化剂性能考察 [J]. 工业催化, 2017, 25(11): 73-76.
- Fang Genxiang, Ma Shaobo, Xin Zhao, et al. Investigation on behaviors of the catalysts for synthesis of polycarbonate by transesterification[J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(11): 73-76.
- [18] 张廷健, 杨先贵, 李建国, 等. 熔融酯交换法合成聚碳酸酯的研究 [J]. 高分子学报, 2012, 54(1): 63-69.
- Zhang Tingjian, Yang Xiangui, Li Jianguo, et al. Synthesis of polycarbonate by melt transesterification process[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012, 54(1): 63-69.

欢迎订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2022 年定价 20 元/期, 全年 240 元。《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2022 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355