

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.010

熔融酯交换法合成异山梨醇型聚碳酸酯

王田田,常雪松,田恒水

(华东理工大学化工学院化工原理组,上海 200237)

摘要:以碳酸二苯酯和异山梨醇为原料,通过熔融酯交换合成了异山梨醇型聚碳酸酯。考察了催化剂的种类及其用量、温度、压力以及原料配比对产品性能的影响。采用傅立叶变换红外光谱仪、热重分析仪和凝胶渗透色谱仪分别对产物的结构、热稳定性和分子量进行了表征。结果表明,以四乙基氢氧化铵 (TEAH) 为催化剂,催化剂用量为 4.75×10^{-4} mol/mol 异山梨醇,原料配比 1:1,缩聚温度 245℃,预聚压力 0.03 MPa,合成产品的特性黏度为 34.61 mL/g,数均分子量为 12 219,透明度良好,具有较高的热稳定性。

关键词:异山梨醇型聚碳酸酯;碳酸二苯酯;催化剂;熔融酯交换

中图分类号: TQ 323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0039-04

Synthesis of Poly(isosorbide carbonate) by Melt-Transesterification Process

Wang Tiantian, Chang Xuesong, Tian Hengshui

(College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Poly(isosorbide carbonate) (PIC) was synthesized by melt-transesterification method using diphenol carbonate and isosorbide as raw materials. The influences of catalyst types, catalyst dosage, temperature, pressure and the raw materials ratio on the performance of PIC were investigated. The FTIR, thermogravimetric (TG) and gel permeation chromatography (GPC) were used to characterize the structure, thermostability and molecular weight of the products. The results show that the optimum conditions are: TEAH as catalyst, the catalyst dosage as 4.75×10^{-4} mol/mol isosorbide, molar ratio of raw materials as 1:1, the polycondensation temperature as 245 °C and prepolymerization pressure as 0.03 MPa. Then the intrinsic viscosity and number average molecular weight of PIC is 34.61 mL/g and 12 219 respectively with good transparency and thermostability.

Keywords: poly(isosorbide carbonate); diphenol carbonate; catalyst; melt-transesterification

随着生活质量的提高和环保意识的增强,国际上开始重视双酚 A 型聚碳酸酯 (BPA-PC) 的安全性。由于 BPA 的低毒性,美国、加拿大已经率先禁止进口和销售含双酚 A 成分的聚碳酸酯塑料奶瓶,虽然国内还没有相关政策出台,但是合成可替代双酚 A 聚碳酸酯的产品已经成为研究的热点。异山梨醇 (IS) 是化学性能和热性能比较稳定的环状脂肪族二醇^[1]。由于异山梨醇完全无毒、无副作用,合成原料是由可再生资源提供 (如山梨醇),而非石油基的原料,并且它的引入可以改善聚合物的耐高温性和耐冲击性^[2],赋予材料光学透明性及生物可降解性,所以异山梨醇有望替代双酚 A 成为合成聚碳酸酯的绿色环保原料。BPA-PC 的合成方法主要有光气法和熔融酯交换法。光气法是光气和双酚 A 进行界面缩聚,因其剧毒,正逐步淘汰^[3];熔融酯交换法是碳酸二烷基酯和双酚 A 在碱性催化剂和高温条件下进行酯交换反应^[4],合成过程简单、无

污染,所以受到越来越多的重视。李倩^[5]以乙酰丙酮锂 (LiAcac) 为催化剂,以碳酸二甲酯 (DMC) 和 IS 为原料,成功合成了刚性大、耐热性好的异山梨醇型聚碳酸酯 (PIC),而且研究表明,随着分子量的增加 PIC 的玻璃化转变温度、热稳定性及热氧稳定性也在增加。A. J. Bart 等^[6]采用 ZnO 为催化剂,IS 和碳酸二苯酯 (DPC) 为原料合成黏均分子量为 3 200 g/mol 的 PIC。

笔者采用熔融酯交换法,以 DPC 和 IS 为原料合成 PIC,以特性黏度和产品色度为指标筛选催化剂种类和考察催化剂用量、聚合温度以及压力等工艺条件,以期得到可以替代 BPA-PC 的 PIC 产品。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DPC:工业级,上海元吉化工有限公司;

联系人:田恒水,教授,主要从事精细化工和高分子合成研究

收稿日期:2016-02-12

IS:工业级,上海嘉辰化工有限公司;

四乙基氢氧化铵 (TEAH): 20% 水溶液, 分析纯, 阿法埃莎化学有限公司;

四甲基氢氧化铵 (25% 水溶液)、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

四丁基氢氧化铵 (10% 水溶液)、氢氧化钾、氢氧化锂、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、乙酰丙酮钙和亚硫酸钠: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

乙酸乙酯: 分析纯, 上海天莲化工科技有限公司。

1.2 仪器及设备

乌氏黏度计: 上海市玻璃器皿二厂;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 美国 Nicolet 公司;

动态扫描量热-热重分析 (DSC-TGA) 仪: STA 449 F3 型, 德国 Netzsch 公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: Waters1525 型, 美国 Waters 公司。

1.3 试样制备

采用乙醇水析结晶法提纯工业级 DPC^[7], 采用乙酸乙酯重结晶工业级 IS, 50℃ 真空烘干。将提纯后的 DPC 和 IS 按一定的比例加入 500 mL 的聚合釜, 检查装置气密性, 置换氮气后加热至 180℃, 搅拌 6 min, 待原料全部融化后加入一定量的催化剂, 升温至 220℃, 用氮气调节压力, 保持 40 min, 升温至一定温度, 调节至一定的真空度, 保持 30 min, 反应结束后出料, 制得 PIC, 压片成型。

1.4 性能测试与表征

特性黏度: 用乌氏黏度计测定^[8];

FTIR 分析: 扫描范围 4000~500 cm⁻¹, 热涂制样;

热重 (TG) 分析: 测试温度 50~700℃, N₂ 氛围, 升温速率 10℃/min;

分子量测定: 三氯甲烷流动相, 1 mL/min, 测试温度为 35℃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对产品特性黏度的影响

催化剂的用量为 4.52×10^{-4} mol/mol IS, 在相同的工艺条件下, 考察不同催化剂对 PIC 产品特性黏度的影响。表 1 为催化剂种类对产品特性黏度的影响。从表 1 可知, 产品的特性黏度都达到 20 mL/g 以上, 说明 IS 与 DPC 较易聚合。然而, TEAH 合成的产品呈微黄色且透明, 其余产品均发黄或者

发黑, 可能是因为含金属离子的催化剂在缩聚反应后期会有滞留使得副反应加剧, 生成大量有色物质, 而 TEAH 在高温条件下会分解成小分子在减压的情况下从体系脱除, 减少了副反应, 从而产品透明且色度较好。所以选择 TEAH 作为 PIC 熔融酯交换的催化剂。

表 1 催化剂种类对产品特性黏度的影响

催化剂种类	特性黏度 / (mL · g ⁻¹)
乙酸锌	30.00
TEAH	26.51
氢氧化锂	26.01
磷酸二氢钾	21.35
乙酰丙酮钙	22.72
亚硫酸钠	20.80

2.2 催化剂用量对产品特性黏度的影响

以 TEAH 为催化剂, 在相同的工艺条件下, 研究 TEAH 用量对产品特性黏度的影响。图 1 为催化剂的用量对产品特性黏度的影响。由图 1 可知, 随着催化剂用量的增加, PIC 产品的特性黏度先增大后减小。这是因为催化剂的用量较低, 反应速率较低, 影响聚合度; 而催化剂用量太高则会使得副反应加剧, 影响产物的最终性能。所以较优催化剂用量为 4.75×10^{-4} mol/mol IS。

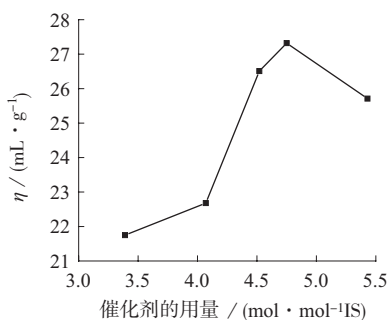


图 1 催化剂的用量对产品特性黏度的影响

2.3 原料比对产品特性黏度的影响

TEAH 的用量为 4.75×10^{-4} mol/mol IS, 在相同的工艺条件下考察原料比对特性黏度的影响。图 2 为原料比对特性黏度的影响。由图 2 可见, 原料的比对产品的特性黏度影响很大, 原料配比 DPC : IS=1 : 1 时所得产品特性黏度最高, 达到 33.65 mL/g。对于 IS 和 DPC 合成 PIC 的反应, 官能团理论化学计量比为 1 : 1, 无论是 DPC 或 IS 过量都会导致产物的分子量降低, 而且随着 DPC 用量的增加会导致样品的颜色发黄, 透明度下降。所以为了得到较高分子量的产物, 原料 DPC 和 IS 的物质的量之比选 1 : 1 最优。

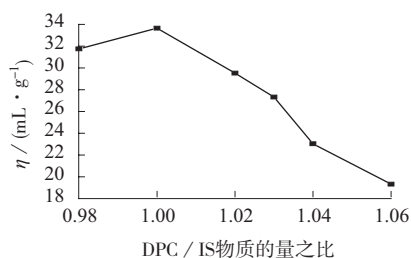


图2 原料配比对产品特性黏度影响

2.4 缩聚温度对产品特性黏度的影响

TEAH的用量为 4.75×10^{-4} mol/mol IS, 原料配比 DPC : IS=1 : 1, 保持相同的工艺条件考察不同的缩聚温度对产品特性黏度的影响。图3为缩聚温度对产品特性黏度的影响。缩聚反应是链增长和降解反应同时存在的平衡反应, 当温度升高至一定温度时, 降解速率大于链增长速率就会导致分子量下降。由图3可见, 随着温度的增加, 产品的特性黏度先逐渐上升后开始下降, 温度超过 245℃ 特性黏度开始下降, 且产品的色度变化很大, 250℃ 产品发黄, 260℃ 产品已经发黑炭化。所以, 最优缩聚温度是 245℃。

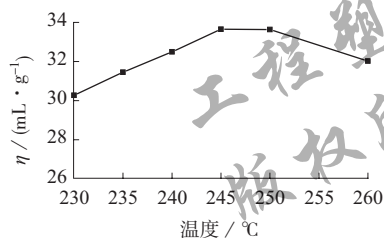


图3 缩聚温度对产品特性黏度的影响

2.5 预聚压力对产品黏度和色差的影响

TEAH的用量为 4.75×10^{-4} mol/mol IS, 原料配比 DPC : IS=1 : 1, 缩聚温度 245℃, 保持相同的工艺条件考察预聚压力对产品特性黏度的影响。图4为预聚压力对产品特性黏度的影响。

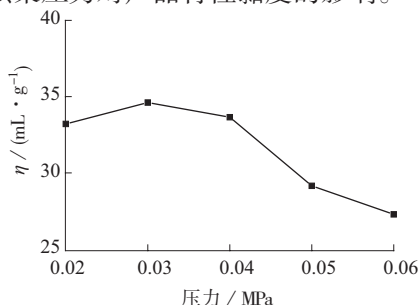


图4 预聚压力对产品特性黏度影响

由图4可见, 压力为 0.03 MPa 时, 产物的特性黏度最大, 达到 34.61 mL/g。压力过高, 苯酚无法被及时移除, 导致聚合物分子链较短, 分子量较低;

压力过低, 原料 DPC 会有一部分损失, 造成特性黏度降低。所以最优预聚压力为 0.03 MPa。

2.6 产品性能表征

PIC 产品的 FTIR 谱图如图5所示。其存在以下特征峰: 3492 cm^{-1} 为—OH 的特征吸收峰, 1749 cm^{-1} 为羰基 C=O 的吸收峰, 1261 cm^{-1} 为—O—C—O 的吸收峰, 2879 cm^{-1} 和 2979 cm^{-1} 处对应的是 C—H 和—CH₂ 的吸收峰, 与 PC 的标准谱图对应^[9], 确定产物为 PIC。

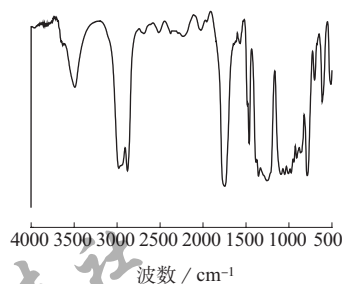


图5 PIC样品的FTIR谱图

PIC 产品的 TG 谱图如图6所示。由图6可以看出, PIC 样品热分解温度 (T_{gel}) 是 351℃, 样品失重 5%、10% 和 50% 对应的温度分别为 335、345、371.5℃。

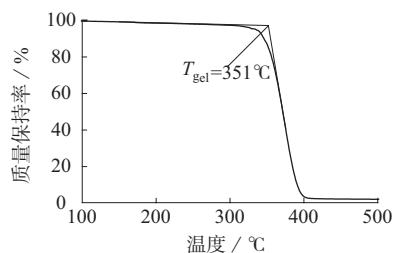


图6 PIC样品的TG谱图

PIC 产品的 GPC 分析结果如图7所示。由图7可以看出, PIC 产品的数均分子量 12 219, 重均分子量 26 226, 分子量分布 2.15。

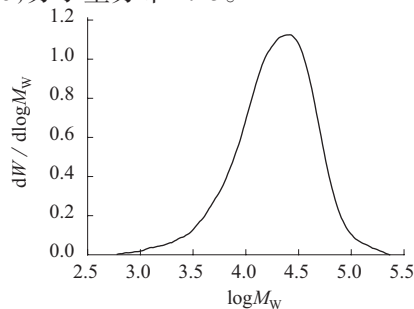


图7 PIC样品的凝胶色谱谱图

表2 PIC样品的分子量及分子量分布指数

样品	M_n	M_w	M_w / M_n
自合成 PIC	12 219	26 226	2.15
GE 产品	10 500	23 600	2.25

美国 GE 公司的 BPA-PC 的起始分解温度为 350℃左右^[10],与本工艺合成 PIC 产品的热分解温度基本相当,说明熔融缩聚法合成 PIC 产品具有与 BPA-PC 相当的热稳定性。由表 2 可以看出,熔融缩聚法合成 PIC 产品分子量以及分子量分布与 GE 产品相比略高,并且 PIC 绿色环保,所以用异山梨醇可以取代双酚 A 合成聚碳酸酯产品。

3 结论

(1) TEAH 是 IS 和 DPC 熔融酯交换法合成异山梨醇型聚碳酸酯的良好催化剂。

(2) 以 TEAH 作催化剂,催化剂用量为 4.75×10^{-4} mol/mol 异山梨醇,缩聚温度 245℃,预聚压力为 0.03 MPa 的优化条件下可得到特性黏度为 34.61 mL/g 异山梨醇型聚碳酸酯,透明度良好。

(3) PIC 产品的数均分子量 12 219,分子量分布 2.15,热分解温度为 351℃,热稳定性良好。

参考文献

- [1] Kamps J H, OP Zoom B, Jansen B, et al. Isosorbide-based polycarbonates, method of making, and articles foemed therefrom:US,0160422A1[P].2011-06-30.
- [2] Mostafazadeh A K, Rahimpour M R, Shariati A. Vapor-liquid equilibria of water+triethylene glycol(leg) and water+TEG+toluene at 85 kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2009, 54:876-881.
- [3] Feng Jun, Zhuo Renxi, Zhang Xianzheng. Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications[J]. Prog Polym Sci,2012,37(2):211-236.
- [4] Pokharkar V, Sivaram S. Poly(alkylene carbonate)s by the carbonate interchange reaction of aliphatic diols with dimethyl carbonate:synthesis and characterization[J]. Polymer,1995,36 (25):4 851-4 854.
- [5] 李倩. 异山梨醇型聚碳酸酯的合成及其改性研究 [D]. 北京:中国科学院大学,2013.
Li Qian. Study on the synthesis and modification of poly(isosorbide carbonate)[D]. Beijing:China University Academy of Sciences, 2013.
- [6] Bart A J, Noordover E A. Chemistey, functionlity, and coating performance of biobased copolycarbonates from 1,4:3, 6-dianhydrohexitols[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011, 121:1 451-1 456.
- [7] 赵军. 双酚 A 型聚碳酸酯的固相缩聚工艺研究 [D]. 上海:华东理工大学,2010.
Zhao Jun. Study on solid state condensation polymerization process of bisphenol A polycarbonate[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology,2010.
- [8] 杨万泰. 聚合物材料表征与测试 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2008.
Yang Wantai. Characterization and testing of polymer materials[M]. Beijing:China Light Industry Press,2008.
- [9] 尹俊侨. 商业双酚 A 基聚碳酸酯的表征 [J]. 信阳师范学院学报,2002,15(3):305-308.
Yin Junqiao. Characterization of commercial bisphenol A based polycarbonate[J]. Journal of Xinyang Normal University,2002,15 (3):305-308.
- [10] 杜振霞,饶国英,南爱玲,等. 聚碳酸酯的热行为 [J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(3):164-165.
Du Zhenxia, Rao Guoying, Nan Ailing, et al. Thermal behavior of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science& Engineering,2003, 19(3):164-165.

(上接第 38 页)

- Zhang Ning. Study on mechanical properties of PVC synergistic toughened with CPE/CaCO₃[J]. Plastics Science and Technology, 2012,40(2):40-44.
- [6] 张宁,郭强.MAH-SBS 和纳米 CaCO₃ 复合改性 PC-ABS 共混材料 [J]. 复合材料学报,2014,31(3):591-596.
Zhang Ning, Guo Qiang. PC-ABS blending materials with MAH-SBS and nano-CaCO₃ compound modification[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2014,31(3):591-596.
- [7] Kemal I, Whittle A, Yurford R, et al. Toughening of unmodified polyvinyl chloride through the addition of nano-particulate calcium carbonate[J]. Polymer,2009,50(16):4 066-4 079.
- [8] Kemal I, Whittle A, Yurford R, et al. Toughening of unmodified polyvinyl chloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate and titanate coupling agent[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,127(3):2 339-2 353.
- [9] 张宁,郭强. 丙烯酸酯类共聚物与纳米 CaCO₃ 协同改性聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物合金 [J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(5):81-86.
Zhang Ning, Guo Qiang. Synergistic effect of acrylic resin and nano-caco₃ on polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer alloy[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014,30(5):81-86.
- [10] Panasyuk G P, Azarova L A, Khaddaj M, et al. Preparation and properties of sodium, potassium, magnesium, calcium, and aluminum terephthalates[J]. Rganic Materials,2003,39 (12):1 292-1 297.
- [11] Hayakawa T, Hirayama S, Ohno J, et al. Computational approach for calcium complex formation of aromatic carboxylic acid monomers[J]. Nano Biomedicine,2011,3 (1):200-207.