

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.024

固相缩聚法合成双酚 A 型聚碳酸酯的催化剂筛选

赵文焕,王涛,魏永梅,田恒水

(华东理工大学化工学院,上海 200237)

摘要:采用固相缩聚(SSP)法,以双酚 A(BPA)和碳酸二苯酯(DPC)为原料,在不同催化剂的作用下,反应得到双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC)。测定了产物的特性黏数和色差,并对产物进行了傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和热重(TG)分析。结果表明,四苯硼钠(NaTPB)为较优的催化剂,在 1 mol 的 BPA 中加入催化剂 NaTPB 用量为 1×10^{-4} mol 时,通过非光气熔融酯交换法合成并经部分结晶处理、筛分得到 $180 \sim 250 \mu\text{m}$ 预聚物颗粒,其在 210°C 、近真空(压力 $< 100 \text{ Pa}$)条件下,采用 SSP 法,反应 3 h,可得色差较小(0.52%)、特性黏数为 90.36 mL/g 、热稳定性良好的 BAPC。

关键词:双酚 A 型聚碳酸酯;固相缩聚;四苯硼钠

中图分类号: TQ323.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2017)05-0131-05

Catalyst Screening for Synthesis of Bisphenol A Polycarbonate by Solid Phase Polycondensation

Zhao Wenhuan, Wang Tao, Wei Yongmei, Tian Hengshui

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

Abstract: Bisphenol A polycarbonate (BAPC) was obtained with bisphenol A (BPA) and diphenyl carbonate (DPC) as raw materials under different catalyst by solid phase polycondensation (SSP). The intrinsic viscosities and color differences of the products were tested, and the products were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) and thermogravimetric (TG) analysis. The results show that sodium tetraphenylborate (NaTPB) is the better catalyst. Pre-polymer of low molecular weight is obtained through non-phosgene melting transesterification when the amount of catalyst NaTPB is 1×10^{-4} mol in 1 mol of BPA. After fraction crystallization and screening, $180 \sim 250 \mu\text{m}$ prepolymer particles are used as the reactant of SSP method. Then BAPC is got with intrinsic viscosity of 90.36 mL/g , small color difference (0.52%) and good thermal stability by SSP for 3 h at 210°C under near vacuum (pressure $< 100 \text{ Pa}$).

Keywords: bisphenol A polycarbonate; solid state polymerization; sodium tetraphenylborate

聚碳酸酯(PC)是五大工程塑料之一,其用量仅次于聚酰胺(PA)^[1]。双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC)是 PC 中应用最广泛的一类,由于其无色透明、优异的耐热性和耐冲击性,良好的力学、电气和光学性能,且有一定的阻燃性,广泛应用于电子电器、医疗器械、建筑、航空航天及军事、包装、汽车、光学记录及透镜、安全工业等领域^[2-3]。

目前 BAPC 主要的生产方法为光气界面缩聚法和熔融酯交换法^[4]。光气界面缩聚法使用剧毒的光气为原料和大量的二氯甲烷为反应溶剂,对环境危害性较大;熔融酯交换法的反应温度高,所得产品的分子量较低、光学性能较差。BAPC 的合成方法还包括开环聚合法、双酚 A 的氧化碳化法、固相缩聚(SSP)法等^[1],但目前还未得到工业应用。其中,SSP 法由于能够获得高分子量的 BAPC 且避免使用光气而得到更多的关注和研究。

SSP 法^[5-6]是合成高分子量聚合物的一种有效方法。它以一定结晶度、聚合度的预聚物为反应物,反应温度在预聚物的玻璃化转变温度以上、熔点温度以下,通过高分子链段的自由活动而进一步缩聚,副产物小分子通过惰性气体吹扫或减压操作脱除反应体系,使反应不断正向进行,最终得到分子量高、性能良好的高聚物。此方法已被用于工业上生产高分子量的 PA^[6]、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)^[7]、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)^[8]等,若能将 SSP 法用于 BAPC 的工业化生产,则将促进其快速发展。

目前用 SSP 法合成 BAPC 的研究中发现,SSP 的反应速率较低,反应时间较长,约 6 h 以上,且产物分子量较低^[9-11]。为了寻找优良的 SSP 法合成 BAPC 的反应催化剂,以提高 SSP 反应速率,缩短

联系人:田恒水,教授,博导,研究方向为精细化工和高分子合成

收稿日期:2017-03-06

反应时间,酸和碱一般可作为酯交换反应的催化剂,但对于碳酸二苯酯(DPC)与双酚A(BPA)的酯交换反应,高温下Lewis酸或Bronsted酸类催化剂的加入多会导致Fries重排副反应的发生^[12],故催化剂的选择以弱碱性的催化剂为主。以熔融酯交换反应所得预聚物为反应物进行SSP反应,通过测定产品的特性黏数和色差,并进行傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)和热重(TG)分析,从而得到较优的催化剂及其用量。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DPC:纯度大于99.0%,上海元吉化工有限公司;

BPA:纯度大于99.8%,台湾信昌国际有限公司;

无水甲醇:纯度大于99.5%,国药集团化学试剂有限公司;

二氯甲烷、三氯甲烷:纯度大于99.5%,上海化学试剂有限公司;

四乙基氢氧化铵(TEAH):20%水溶液,阿法埃莎(中国)化学有限公司;

一水合氢氧化锂(LiOH·H₂O):纯度大于95.0%,上海凌峰化学试剂有限公司;

碳酸锂(Li₂CO₃):纯度大于98.0%,国药集团化学试剂有限公司;

乙酰丙酮锂(LiACAC):纯度大于99.5%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;

乙酰丙酮钙[Ca(ACAC)₂]:国药集团化学试剂有限公司;

焦亚硫酸钠(Na₂S₂O₅):纯度大于96.0%,国药集团化学试剂有限公司;

四苯硼钠(NaTPB):纯度大于99.0%,国药集团化学试剂有限公司;

二水乙酸锌[Zn(Ac)₂·2H₂O]:纯度大于98.0%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备和仪器

旋转蒸发仪:R-300型,上海大颜仪器设备有限公司;

低温恒温循环反应浴:DFY-5L/20型,巩义市予华仪器有限公司;

玻璃聚合反应釜:500 mL,定制;

电子节能温控仪:ZnI-iw-Ⅱ型,巩义市予华仪器有限公司;

旋片式真空油泵:2XZ-4型,临海市谭氏真空泵有限公司;

乌氏黏度计:直径为0.3~0.4 mm,上海市玻璃器皿二厂;

分光光度计:721型,上海第三分析仪器厂;

FTIR仪:Nicolet 6700型,美国Nicolet公司;

NMR仪:AVANCE 500型,德国Burker公司;

TG分析仪:SDT-Q600型,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

将DPC与BPA以物质的量比为1.05:1加入到反应釜中,并在1 mol的BPA中加入 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ mol的催化剂,采用熔融酯交换法得到分子量较低的预聚物;再采用抗溶剂结晶方法^[13]进行半结晶处理,先用二氯甲烷溶解,然后用等体积的无水甲醇析出,真空干燥并筛分得不同粒径范围的半结晶预聚物颗粒;称取一定量粒径为180~250 μm的半结晶预聚物颗粒,置于旋转蒸发仪的旋转瓶内进行反应,转速约为100 r/min,在近真空(压力<100 Pa)条件下,于210℃下反应3 h,得到产物BAPC。

1.4 性能测试及表征

特性黏数及色差测定:依据HG/T 2503-1993中的特性黏数及色差测定方法,分别配制BAPC样品浓度为0.01 g/mL的二氯甲烷溶液及0.1 g/mL的三氯甲烷溶液,测试温度为25℃;

FTIR分析:扫描范围为500~4000 cm⁻¹,KBr压片制样;

¹H-NMR分析:氘代氯仿作为溶剂,用共振频率为400 MHz的¹H谱测定;

TG分析:样品用量为5 mg,加热温度区间为50~700℃,空气氛围,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对固相缩聚的影响

(1)催化剂种类对BAPC特性黏数和色差的影响。

采用不同催化剂所得BAPC的特性黏数和色差见表1。

由表1可以看出,使用NaTPB,TEAH和LiOH·H₂O三种催化剂催化所得缩聚物的特性黏数最大(>50 mL/g),三种催化剂的催化效果由大到小依次为NaTPB>TEAH>LiOH·H₂O,其中使用催化剂NaTPB所得缩聚物的特性黏数最大,为78.30 mL/g,且所得预聚物的色差符合优等品要求(≤3%),催化效果较好。实验中并未测定缩聚物的

表1 使用不同催化剂的BAPC的特性黏数及色差

催化剂种类	预聚物特性黏数/(mL·g ⁻¹)	预聚物色差/%	缩聚物特性黏数/(mL·g ⁻¹)
TEAH	31.66	0.35	61.73
LiOH·H ₂ O	18.50	1.48	52.66
Li ₂ CO ₃	16.55	2.98	41.50
LiACAC	21.71	7.37	41.07
Ca(ACAC) ₂	17.17	25.44	41.33
Na ₂ S ₂ O ₅	39.74	1.05	49.52
NaTPB	36.18	1.35	78.30
Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O	18.29	2.33	37.62

色差是因为其难溶于三氯甲烷,可能是因为BAPC为晶态非极性聚合物^[14]。其他几种催化剂催化所得缩聚物的特性黏数较小,均低于50 mL/g,其中Ca(ACAC)₂、LiACAC催化所得预聚物的色差较大,分别为25.44和7.37,均大于3,因此这两种催化剂不是良好的催化剂,可能是因为反应中发生了Fries重排副反应^[15]。Na₂S₂O₅催化所得预聚物的特性黏数最高,为39.74 mL/g,但其催化所得缩聚体的特性黏数仅为49.52 mL/g,对固相缩聚反应来讲,其催化活性较低,故不是一种良好的SSP反应催化剂。因此,初步判定NaTPB、TEAH和LiOH·H₂O为SSP反应有效的催化剂。

(2) FTIR 分析。

通过对反应所得产物的简单分析而对催化剂的催化效果进行了初步考察,并初步判定NaTPB、TEAH和LiOH·H₂O为SSP反应有效的催化剂,但是反应所得产物是否为目标产物BAPC并不确定,因此通过FTIR对反应产物的官能团进行表征,分析反应中是否有副反应发生。对NaTPB、TEAH和LiOH·H₂O三种催化剂催化所得产物进行FTIR分析,得到FTIR谱图如图1所示。

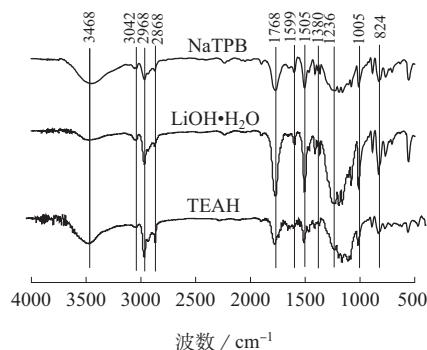


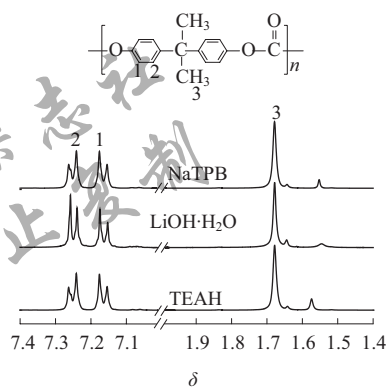
图1 不同催化剂催化所得产物的FTIR谱图

由图1可以看出,三种催化剂催化SSP反应所得产物的FTIR谱图保持一致,并与BAPC标准的FTIR谱图相吻合。其中3468 cm⁻¹处的峰代表—OH官能团,3042 cm⁻¹处的峰代表苯环上的

C—H键,2968 cm⁻¹和2868 cm⁻¹的峰代表甲基中的C—H键,1768 cm⁻¹处的峰代表C=O官能团,1599 cm⁻¹和1505 cm⁻¹处的峰表示苯环中的C=C键,1380 cm⁻¹处可能为甲基的 δ_{C-H} 对称弯曲振动峰,1236 cm⁻¹为C—O—C的伸缩振动吸收峰,1005 cm⁻¹和824 cm⁻¹处的峰表示苯环的对位取代结构。因此,可初步判断NaTPB、TEAH和LiOH·H₂O均可能为SSP法合成BAPC的有效催化剂。

(3) ¹H-NMR 分析。

通过FTIR分析可知,所得产物初步判断为目标产物。为进一步确定产物的分子结构,对其进行NMR分析,所得¹H-NMR谱图如图2所示。

图2 不同催化剂催化所得产品的¹H-NMR谱图

由图2可以看出,不同催化剂合成的BAPC样品的¹H-NMR谱图保持一致,都含有典型PC中的氢。由于所处环境有所不同,化学位移一般为一个范围,具体为: δ 约为7.25处的峰代表PC结构中苯环上2处的氢,为双重峰; δ 约为7.16处的峰代表苯环上1处的氢,为双重峰; δ 约为1.68处的峰代表3处甲基上的氢,为单重峰; δ 约为1.56处的峰为氘代氯仿中的水峰。理论上,根据BAPC的产品结构,1,2,3处氢的数量比应为2:2:3,但由于溶剂氘代氯仿质子峰(δ 为7.26)与2处质子峰(δ 为7.25)相近而对其峰面积有所影响,使其较1处质子峰面积略小。

综合产品的FTIR,¹H-NMR表征结果及特性黏数、色差数据,可以得出催化剂NaTPB、TEAH和LiOH·H₂O均是SSP法合成BAPC的有效催化剂,其中NaTPB的催化效果最好。

2.2 催化剂用量对固相缩聚的影响

催化剂对SSP反应的影响包括其种类及用量两个方面。催化剂的用量应适当,因为催化剂不仅

能催化 BAPC 的合成反应,还对其热降解反应具有促进作用,以至于影响 BAPC 的热性能及使用性能等。以 1 mol 的 BPA 中加入的催化剂的物质的量作为催化剂用量,考察不同用量的 NaTPB 催化所得产物的特性黏数、色差及热稳定性,结果如图 3~图 5 所示。

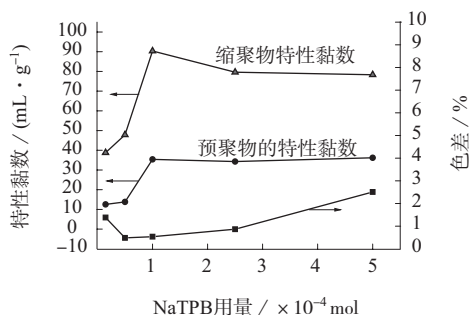


图3 不同 NaTPB 用量时所得 BAPC 的特性黏数及色差

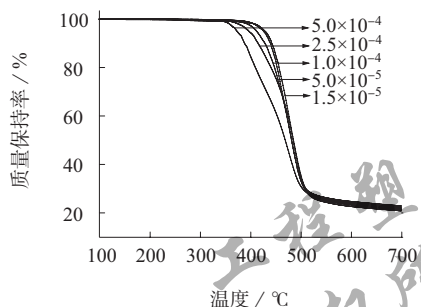


图4 不同 NaTPB 用量时所得 BAPC 的 TG 曲线

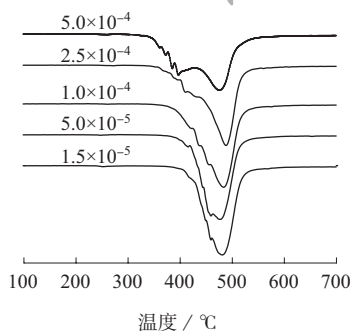


图5 不同催化剂用量时所得 BAPC 的 DTG 曲线

由图 3 可以看出,缩聚体与预聚物特性黏数的变化趋势较一致,均随着催化剂 NaTPB 用量的增加呈现先升高后降低的趋势,当 NaTPB 用量为 1.0×10^{-4} mol 时,特性黏数最高,为 90.36 mL/g,相应预聚物的色差较小,为 0.52%。

由图 4、图 5 可以看出,催化剂 NaTPB 用量对产物的热稳定性有一定影响,催化剂用量越小,其热稳定性越好。当 1 mol 的 BPA 中加入 NaTPB 的用量分别为 5.0×10^{-4} , 2.5×10^{-4} , 1.0×10^{-4} , 5.0×10^{-5} ,

1.5×10^{-5} 时,5% 热失重温度依次为 372, 396, 412, 425, 428 °C; 最大分解温度依次为 475, 488, 484, 475, 481 °C, 呈先升高后降低的趋势。1 mol 的 BPA 中加入 NaTPB 的用量为 1.0×10^{-4} mol 时,产物的热稳定性较好。

综合产物 BAPC 的特性黏数、色差及热稳定性,1 mol 的 BPA 中加入催化剂 NaTPB 的较优用量为 1.0×10^{-4} mol。

3 结论

(1) 通过 FTIR, $^1\text{H-NMR}$ 表征及特性黏数及色差分析,得到四苯硼钠 (NaTPB) 为 SSP 法合成 BAPC 的较优催化剂。

(2) 当 1 mol 的 BPA 中加入催化剂 NaTPB 的量为 1×10^{-4} mol 时,得到粒径为 180~250 μm 的预聚物,在 210 °C,真空条件下,固相缩聚反应 3 h,得到 BAPC 产品,其特性黏数为 90.36 mL/g,色差较小且热稳定性良好。

参考文献

- [1] 王晓茹. 聚碳酸酯的合成方法及其研究进展 [J]. 广东化工, 2012, 39(1):57-58.
Wang Xiaoru. Synthesis and research progress of polycarbonate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(1):57-58.
- [2] 李建国, 孙婧丽. 聚碳酸酯的生产和应用 [J]. 中国城市经济, 2011(3):114-115.
Li Jianguo, Sun Jingli. Production and application of polycarbonate[J]. China Urban Economy, 2011(3):114-115.
- [3] 杨文华, 杨霞, 郑世清. 聚碳酸酯的生产与应用 [J]. 广州化工, 2010, 38(8):76-79.
Yang Wenhua, Yang Xia, Zheng Shiqing. Application and production of polycarbonate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(8):76-79.
- [4] 杨泽铭, 崔小明. 我国聚碳酸酯的市场分析 [J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(2):14-16.
Yang Zeming, Cui Xiaoming. Market analysis of polycarbonate in China[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2017, 25(2):14-16.
- [5] Vouyiouka S, Karakatsani E, Papaspyrides C. Solid state polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30(1):10-37.
- [6] 蒋爱云, 李新法, 牛明军, 等. 固相缩聚的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5):15-18.
Jiang Aiyun, Li Xinfu, Niu Mingjun, et al. Advance in study of solid state polycondensation[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2006, 22(5):15-18.
- [7] Duh B. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer, 2002, 43(11):3 147-3 154.
- [8] 李仁海, 张建, 黄娟. PBT 固相缩聚的影响因素分析 [J]. 合成技术

- 及应用,2015,30(2):5-9.
- Li Renhai, Zhang Jian, Huang Juan. Influence factors on solid state polymerization of PBT[J]. Synthetic Technology and Application, 2015, 30(2):5-9.
- [9] Colonna M, Fiorini M. Solid state polymerization of bisphenol A polycarbonate:Effect of the crystallization method and polymerization conditions[J]. Polymer Engineering & Science,2015, 55(5):1 024-1 029.
- [10] 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(12):204-206.
- Wang Jin. Synthesis of bisphenol-A polycarbonate by solid state polycondensation[J]. New Chemical Materials, 2016(12):204-206.
- [11] 常雪松,田恒水,赵文焕. 固相缩聚合成高分子量双酚A型聚碳酸酯[J]. 工程塑料应用,2015,43(8):65-69.
- Chang Xuesong, Tian Hengshui, Zhao Wenhuan. High molecular weight bisphenol A polycarbonate synthesized by solid state polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43 (8):65-69.
- [12] 史春越. 浅谈Fries重排反应在有机合成中的应用[J]. 化学教育, 2009, 30(5):7-8.
- Shi Chunyue. Application of Fries rearrangement reaction in organic synthesis[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2009, 30(5):7-8.
- [13] Chang X, Ding T, Tian H, et al. Antisolvent crystallization and solid-state polymerization of bisphenol-A polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(27):doi:10.1002/app.43636.
- [14] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
- Jin Riguang, Hua Youqing. Polymer physics[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2000.
- [15] 钱晶,吴超. 聚碳酸酯加工的抗黄变性能研究[J]. 工程塑料应用,2015,41(9):115-118.
- Qian Jing, Wu Chao. Study on anti-yellowing property of polycarbonate processing[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 41(9):115-118.

美德意 2016 年塑料机械行业景象各异

2016 年北美和欧洲的塑料机械行业呈现各自不同的景象,德国塑料机械行业增长最佳,增幅近 4%,而美国和意大利的塑料机械行业则业绩一般。

(1) 2016 年北美塑料机械行业与 2015 年基本持平。

据美国塑料行业协会报告,整个北美地区 2016 年塑料机械的销售额与 2015 年基本持平,但第 4 季度呈现环比下降态势。这家位于华盛顿的贸易团体表示,2008~2009 年的大萧条后,2010 年注塑机械行业开始恢复增长。这是第一次出现季度环比下跌。

2016 年第 4 季度的总销售额是 3.617 亿美元,较 2015 年的第 4 季度下降 7.4%,报告称这一降幅不小。全年来看,主要注塑设备的销售额 2016 年较 2015 年增长 1.2%。

《塑料新闻》曾经报道,注塑机行业领导表示,2015 年美国注塑机的总销量超过 4 000 台,2016 年将会达到 4 100 台左右。这次协会未报告具体销售台数。

塑料经济学家 BillWood 表示,连续 6 年平衡增长后,塑料设备的销售量 2016 年达到了高峰,全年销售数量正好使增长延续了 7 年。2017 年上半年销售不好预测,但经济情况将逐渐改善。

(2) 德国继续保持良好态势。

根据德国贸易团体 VDMA 的报告,德国塑料和橡胶机械制造商在 2016 年获得不错的增长,延续了过去几年的良好态势。VDMA 塑料橡胶机械协会主席说,4% 的增长高于原来预期的 2% 的增幅。协会还提到 2016 年 10 月 K 展的盛况,表示对该行业的未来比较乐观。

2016 年德国橡塑机械制造商对美国的出口增长 7.6%,达 8.354 亿美元。对我国的出口则继续下跌,为 6.789 亿美元,下跌 3.6%。协会同时指出,协会成员在我国工厂的产量

大幅增加,我国仍然是重要的销售市场。

(3) 墨西哥排名第三。

2016 年采购德国塑料和橡胶机械达 2.752 亿美元,增幅 51.9%。

(4) 意大利恢复到“危机前”水平。

8 年前的全球金融危机使意大利的国内加工行业陷于衰退,到 2016 年,意大利的塑料和橡胶机械市场终于表现出一定的活力。

意大利贸易协会 Assocomplast 预测,意大利公司出产的塑料和橡胶机械产值 2016 年增长 1.9%,达 45.7 亿美元。

官方外贸数据显示,2016 年意大利的机械进口增长了 12.2%,达到 9.188 亿美元,这基本回到了“危机前水平”。

协会主席表示,在停滞多年后,意大利国内市场终于有点活力了。

2016 年意大利橡塑机械制造商的出口增长 1.7%,为 32 亿美元。对主要欧盟国家的销售也在增长,但对美国市场的出口下跌了 11.5%,仅为 2.486 亿美元。但另一方面对墨西哥的出口增幅最大,达到 70%,总金额为 1.869 亿美元。

(中塑在线)

美军全新超高分子量聚乙烯头盔 减重 22%

英国《每日邮报》3 月 29 日报道,美军全新头盔设计将使用超高分子量聚乙烯,头盔减重 22%,更加轻巧但依旧强硬,能够抵挡 9 mm 手枪和多种弹片的袭击,这将有助于士兵在无需缩减保护设备的情况下提高战斗效率。

第二代头盔的减重与具体的尺寸相关。最常见的大号头盔仅有约 1.1 kg,比现在美军使用的头盔减重约 0.34 kg,而超大号头盔减重幅度最大,减重约 0.45 kg。专家表示,更加轻便的头盔将降低佩戴的疲惫感,帮助士兵保持警觉,提升美军整体的作战能力和耐久性。

(中国聚合物网)