

doi : 10.3969 / j.issn.1001-3539.2015.08.015

固相缩聚合成高分子量双酚 A 型聚碳酸酯

常雪松,田恒水,赵文煊

(华东理工大学化工学院,上海 200237)

摘要:研究了以碳酸二苯酯和双酚 A 为原料,有机胺为催化剂,固相缩聚法合成高分子量双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC)的新工艺。探究了预聚体粉料颗粒大小、缩聚温度、缩聚时间、预聚体分子量及官能团比例等工艺条件对产品性能的影响。结果表明,以四乙基氢氧化铵为催化剂,大于 60 目(小于 250 μm)的预聚体颗粒在 210℃真空缩聚 8 h,制得的缩聚体特性黏度较大。预聚体分子量越大, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{OH}$ 官能团比例越接近 1,缩聚物的分子量越大。在较佳工艺条件下,可得到数均分子量为 52 572、分子量分布为 1.830、熔点 258℃、有一定结晶度的 BPA-PC 产品。

关键词:双酚 A 型聚碳酸酯;固相缩聚;高分子量;四乙基氢氧化铵

中图分类号:TQ 323.41 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)08-0065-05

High Molecular Weight Bisphenol A Polycarbonate Synthesized by Solid State Polymerization

Chang Xuesong, Tian Hengshui, Zhao Wenhuan

(Department of Chemical Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : The new method for synthesizing high molecular weight bisphenol A polycarbonate(BPA-PC) by solid state polymerization from diphenyl carbonate with 4,4'-dihydroxy-diphenyl-2,2-propane(BPA) was studied with tetraethyl ammonium hydroxide as catalyst. The effects of particle size, molecular weight and end group mole ratio of the prepolymer, reaction temperature and reaction time were analyzed. BPA-PC with high molecular weight ($M_n=52\ 572$) and low polydispersity index(1.830) can be achieved when the reaction was conducted at 210℃ for 8 h under vacuum. The polycarbonate showed higher intrinsic viscosity and higher melt temperature (258℃) with the particle size of prepolymer larger than 60 mesh. Higher-molecular-weight prepolymer resulted in higher-molecular-weight polymer and the stoichiometric imbalance in the prepolymer severely limited the maximum obtainable molecular weight.

Keywords : bisphenol A polycarbonate ; solid state polymerization ; high molecular weight ; tetraethyl ammonium hydroxide

双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC)是目前应用广泛的工程塑料之一^[1]。由于优良的耐高温和耐冲击以及独特的电学和光学特性,使得其在电子电气、光学记录、健康与医疗、建筑、汽车、休闲与安全产业等方面应用广泛。BPA-PC 的传统合成工艺有两种^[2-4]:一是双酚 A(BPA)和光气界面缩聚;二是 BPA 和碳酸二苯酯(DPC)熔融酯交换。BPA 和光气界面缩聚可以在低反应温度(40℃)下获得高分子量、高品质的聚合物产品,但该工艺使用有毒、有害原料光气,并产生大量的有机废水和固体废弃物。BPA 和 DPC 熔融酯交换是一种无溶剂反应,但反应是可逆反应,为使反应向正反应方向移动,需要高温、高真空脱除小分子副产物,然而随着反应的进行,熔体黏度急剧增加,小分子难脱除,反应受限,制得产品发黄^[5]。

笔者采用新型固相缩聚法(SSP)合成 BPA-PC。

SSP 是一种用于获得高分子量产品的聚合方法^[6],已被用于工业上生产聚对苯二甲酸乙二酯^[7],聚酰胺^[8]和聚对苯二甲酸丙二酯^[9]。SSP 是在真空或惰性气体流中加热结晶低聚体和小分子量预聚体,其反应温度高于反应物玻璃化转变温度,低于反应物熔点。与其它工艺相比,路线简单,可制得高分子量、透明并有一定结晶度的缩聚体^[10]。对于一般的酯交换反应,酸碱都可以作为催化剂,但对于 DPC 与 BPA 酯交换合成 PC,高温下路易斯酸催化剂的加入会导致 Fries 重排的产生,所以选择碱性催化剂四乙基氢氧化铵(TEAH)^[11]。

笔者以 TEAH 为催化剂,对 BPA-PC 预聚体的固相缩聚工艺进行探讨,以期对生产高品质的 PC 工艺研究提供借鉴。

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:2015-05-28

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%, 台湾信昌公司;

TEAH: 20% 的水溶液, 阿法埃莎化学有限公司;

二氯甲烷: 纯度大于 99.5%, 上海化学试剂有限公司;

甲醇: 纯度大于 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验装置与设备

旋转蒸发器: R-300 型, 上海大颜仪器设备有限公司;

固相缩聚实验装置: 自制, 如图 1 所示;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: Waters 1525, 美国 Waters 公司;

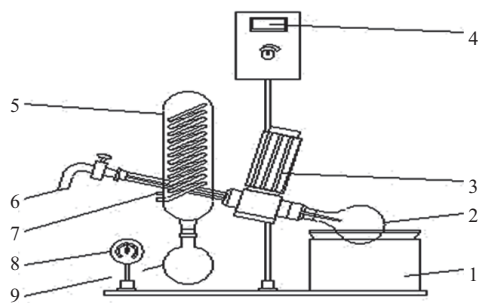
乌氏黏度计: 0.3 ~ 0.4 mm, 上海市玻璃器皿二厂;

扫描电子显微镜 (SEM): NOVA Nano SEM450 型, 美国 FEI 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q200 DSC, 美国 TA 公司;

核磁共振 (NMR) 仪: AVANCE 500, 德国 Burkert 公司。



1—油浴; 2—旋转瓶; 3—电机; 4—调速器; 5—回流型冷凝管;

6—N₂入口; 7—抽真空口; 8—真空表; 9—收集瓶

图1 固相缩聚合成 BPA-PC 实验装置

1.3 试样制备

(1) BPA-PC 预聚体的制备。

采用乙醇水析结晶法将原料 DPC 提纯, 提纯后的 DPC 与 BPA 以一定物质的量比加入反应釜中, 升温至 180℃, 待物料完全熔化后加入催化剂

TEAH, TEAH 的用量为 5×10^{-4} mol/mol BPA, 升温至 210℃, 并用氮气调节釜压至 18 kPa, 保持 25 min; 将釜内压力降至 10 kPa, 保持 10 min; 升温至 260℃, 釜压降至 0.4 kPa, 反应一定时间。趁热取料, 压板成型。

(2) BPA-PC 预聚体的固相缩聚。

采用溶剂沉析法制作预聚体粉料, 取一定量的粉料加入旋转蒸发器的旋转瓶中, 在确保气密性的前提下, 通 N₂ 置换空气 3 次后抽真空, 再将体系温度升至 180 ~ 220℃, 高真空固相缩聚 6 ~ 12 h。

1.4 性能测试及表征

数均分子量 (M_n) 及重均分子量 (M_w) 测定: 采用凝胶渗透色谱仪测定。ME-Gel plus 10⁵ nm, 10⁴ nm, 10² nm 串联使用, 三氯甲烷为流动相, 流速为 1 mL/min, 柱温 25℃, 进样量 100 μL, 浓度为 0.1 mg/mL。

特性黏度测定: 精确配制一定浓度 PC 样品的二氯甲烷溶液, 使用乌氏黏度计测定并计算得到该试样特性黏度 $[\eta]$, 测试温度为 25℃。

BPA-PC 表面形貌观察: 产品喷金制样后用 SEM 观察。

FTIR 分析: 采用 FTIR 仪分析, 扫描范围 4000 ~ 500 cm⁻¹, 热熔涂层制样。

BPA-PC 熔点分析: 采用 DSC 仪分析, 50 ~ 300℃, 升温速率 10℃/min, 再降至 50℃, 降温速率 20℃/min, N₂ 氛围, 流速为 50 mL/min。

预聚物中官能团比例分析: 采用 NMR 仪, 氘代氯仿做溶剂, 500 MHz 的 H 谱来测定。

2 结果与讨论

2.1 粉末颗粒大小对固相缩聚的影响

为了确定固相缩聚是否受苯酚在颗粒内部内扩散的影响, 选取了 40 ~ 60 目 (250 ~ 380 μm) 及大于 60 目 (小于 250 μm) 两种颗粒在 210℃ 反应 6 h。缩聚体特性黏度随预聚体颗粒大小变化结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 选择 40 ~ 60 目颗粒较大的 PC 预聚体, 缩聚物的特性黏度增长较慢, 而选择颗粒较小的 PC 预聚体在反应过程中特性黏度基本呈直线增长, 并且最终特性黏度远远大于较大的颗粒。实验结果表明, 在此颗粒粒径范围内, 固相缩聚受副产物内扩散影响较重。大颗粒在进行固相缩聚时, 由于在分子链增长之前, 副产物苯酚分子要从聚合物分子内部向外扩散^[12], 颗粒表面的链增长较颗粒内部

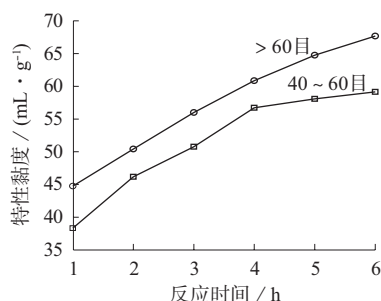


图2 预聚体颗粒对缩聚物特性黏度的影响

快,导致颗粒中心和颗粒表面可能存在分子量梯度。较小的聚合体颗粒扩散路径较短,副产物苯酚内扩散较快,所以缩聚物特性黏度较大。并且小颗粒的较大比表面积使得苯酚从聚合物颗粒到周围环境的外扩散更有效。所以,选择较小的预聚体颗粒更有利于固相缩聚的进行。

2.2 反应温度对固相缩聚的影响

通过控制预聚反应时间,获得 PC_1 , PC_2 , PC_3 三种预聚体(特性黏度分别为 15, 25, 31 mL/g, 预聚体颗粒粒径大于 60 目), 三种预聚体在不同反应温度下反应, 缩聚物的特性黏度随时间变化如图 3 所示。

由图 3 可知,随着反应温度的提高, PC 的特性黏度都明显提高,这是因为反应温度越高,分子链端基流动性越强,链端基碰撞接触加剧,同时副产物小分子苯酚在颗粒内部扩散脱除的速率加快。220℃ 时, PC_1 , PC_2 和 PC_3 在反应后期特性黏度开始下降,是因为产品在高温下会发生降解,并且高温下会发生 Fries 重排^[13],产生支化副产物,使得产品变黄变色。因此,固相缩聚的较佳温度为 210℃。

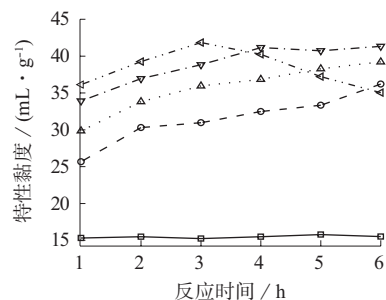
2.3 缩聚时间对固相缩聚的影响

在 210℃ 对 PC_1 , PC_2 , PC_3 三种预聚体进行缩聚,产品最终特性黏度结果如图 4 所示。

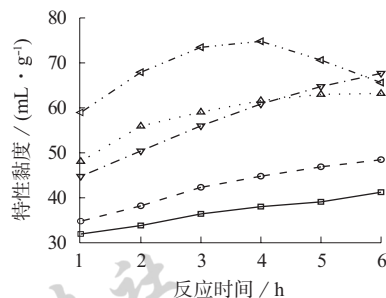
由图 4 可看出,产品特性黏度在 8 h 内增长较快,是因为分子链较短且端基流动性较强,端基反应速率较大,并且苯酚副产物脱除速率较快,其分子量增长较快; 8~12 h 基本趋于稳定,因为到反应后期,颗粒内部端基已经基本反应完全,固相缩聚反应趋近平衡。综上所述,对于不同特性黏数的 PC 预聚体,最优反应时间为 8 h。

2.4 预聚体分子量及官能团比例对固相缩聚的影响

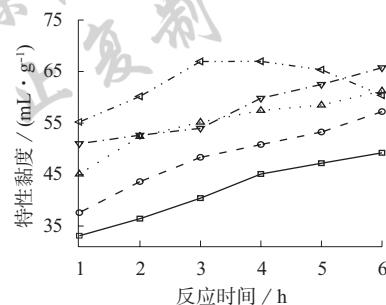
由以上讨论可知,在相同的反应条件下(预聚体颗粒大于 60 目、反应温度 210℃、反应时间 6 h),



(a)



(b)



(c)

□—180℃; ○—190℃; △—200℃; ▽—210℃; ◇—220℃

a— PC_1 ; b— PC_2 ; c— PC_3

图3 反应温度对缩聚物特性黏度的影响

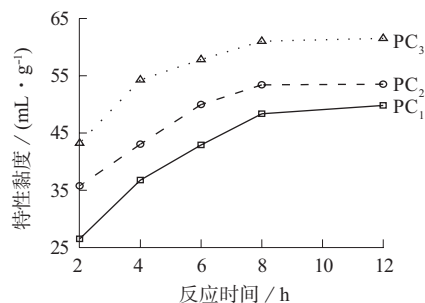


图4 反应时间对缩聚物特性黏度的影响

缩聚产物的特性黏度 $PC_3 > PC_2 > PC_1$ 。通过控制预聚反应时间和原料 BPA 与 DPC 的配比,获得特性黏度以及官能团比例不同的预聚体,如表 1 所示,在相同反应条件下(预聚体颗粒大于 60 目、反应温度 210℃、反应时间 8 h),研究四种预聚体缩聚合成缩聚物特性黏度列于表 1。

表1 预聚体分子量及官能团比例对缩聚物特性黏度的影响

预聚体	预聚体特性黏度/(mL·g ⁻¹)	C ₆ H ₅ OH/OH官能团比例	缩聚物特性黏度/(mL·g ⁻¹)
PC ₄	21.20	0.80	50.37
PC ₅	21.20	0.75	33.01
PC ₆	27.27	0.75	84.78
PC ₇	27.27	0.68	57.83

由表1可知,预聚体特性黏度越大,合成的缩聚物特性黏度越大。对于小分子量预聚物短链,在聚合早期更容易形成聚合物晶格,聚合物链段刚性增强,链活泼性减弱。相反,长链较难结晶,在固相缩聚过程中分子内部晶片较薄,链活泼性较高。所以,在高分子量预聚物中,官能团扩散和链增长更快,形成缩聚体分子量更大。相同的预聚体特性黏度, C₆H₅OH/OH 官能团比例越接近1,所合成的缩聚物特性黏度越大。在 AA-BB 型聚合反应中(例如 BPA 和 DPC 合成 BPA-PC),任何官能团比例偏离1的反应对聚合物的链增长都是不利的^[14],所以为了降低熔融预聚中 DPC 挥发的损失,预聚阶段会使 DPC 稍微过量,从而保证缩聚物分子量的增大。

2.5 BPA-PC 的凝胶渗透色谱分析

上述最佳工艺得到的缩聚体,特性黏度为 84.78 mL/g,经 GPC 测试,数均分子量为 52 572,黏均分子量为 88 919,重均分子量为 96 224,分子量分布指数为 1.830。而熔融缩聚一般只能制得数均分子量为 10 000~20 000 的 BPA-PC,因为当制得产品数均分子量大于 30 000 时,BPA-PC 的高熔融黏度使得苯酚的移除受限^[15]。

2.6 BPA-PC 的红外分析

图5为所合成预聚体、缩聚物的 FTIR 谱图,与典型 BPA-PC 的 FTIR 谱图基本一致。其中,预聚体(缩聚物)在 2966(2897)cm⁻¹ 处的峰对应于饱和 C—H 的伸缩振动峰;1762(1774)cm⁻¹ 处为羰基的吸收峰,该峰位于常规羰基吸收高频的一侧,这是因为 C₆H₅OCOOC₆H₅ 体系使羰基的双键特

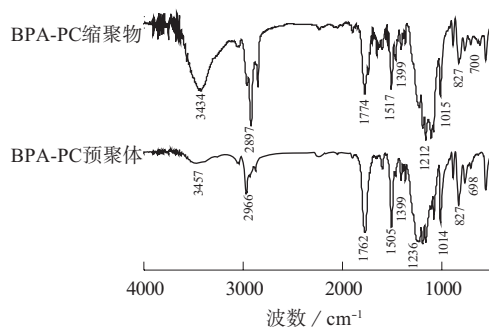
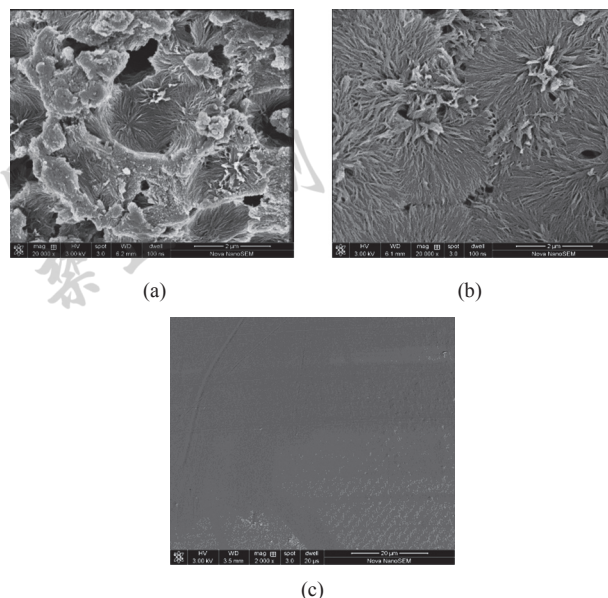


图5 BPA-PC 预聚体及缩聚物的 FTIR 谱图

性增加;1236(1212)cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 C—O 伸缩振动引起的;1505,1014,827(1517,1015,827)cm⁻¹ 处属于对位芳香环的吸收峰;异丙基在 1399 cm⁻¹ 处引起弱的双吸收峰;此外,样品在波数为 3500 cm⁻¹ 附近均有一个较大的吸收峰,对应水分中的羟基吸收峰。

2.7 BPA-PC 的 SEM 分析

图6为 BPA-PC 缩聚物、溶剂沉积处理 BPA-PC 预聚体及未经处理 BPA-PC 预聚体 SEM 照片。从图6a、图6b中均可以看出针状晶体,但图6c中无晶体;说明 BPA-PC 的预聚体预处理过程以及固相缩聚反应过程是存在一定程度结晶的,而且晶体排列比较规整,有利于分子量的进一步提高。



a—BPA-PC 缩聚物;b—溶剂沉积处理 BPA-PC 预聚体;
c—未处理 BPA-PC 预聚体

图6 BPA-PC 预聚体及缩聚物的 SEM 照片

2.8 BPA-PC 的 DSC 分析

图7为 BPA-PC 预聚体及缩聚物的 DSC 曲线。由图7可知,缩聚物的熔融温度高于预聚体,预聚体

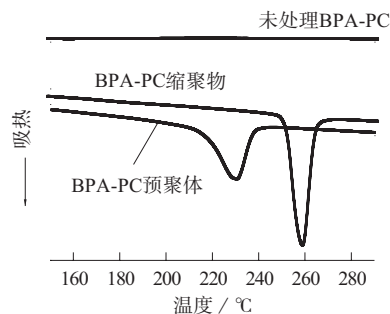


图7 BPA-PC 预聚体及缩聚物的 DSC 曲线

的熔融峰为 230℃,缩聚物的熔融峰为 258℃,而无定型的 BPA-PC 无明显熔点^[16],熔融温度在 220~230℃温度范围内。由此可知,BPA-PC 的熔融温度是随着其分子量的提高而提高的,同时验证了本实验的预聚体及其固相缩聚产物都有一定的结晶度,在 DSC 熔融曲线上会出现明显熔融峰。

3 结论

(1) TEAH 催化固相缩聚合成 BPA-PC 的优化工艺条件为:缩聚温度 210℃,预聚体颗粒大于 60 目,反应时间 8 h,预聚体分子量较大且 C₆H₅OH/OH 官能团比例接近 1。

(2) 经过处理的 BPA-PC 预聚体和固相缩聚的缩聚物都有一定程度的结晶,并且呈现有序的针状晶体。

(3) 所得产品的特性黏度为 84.78 mL/g,数均分子量为 52 572,重均分子量为 96 224,分子量分布指数为 1.830,熔点为 258℃。

参考文献

- [1] Runelle D B. Polycarbonate in encyclopedia of polymer science and technology[M]. New York:John Wiley & Sons, 2006:1-33.
- [2] Kim J H. Solid-state polymerization of bisphenol A polycarbonate with a spray-crystallizing method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111:883-889.
- [3] 陈兰辉,白帆. 光气法生产聚碳酸酯的工艺流程[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(1):28-33.
Chen Lanhui, Bai Fan. Process of polycarbonate producing by phosgene method[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(1):28-33.
- [4] Kim Y, Choi K Y. Multistage melt polymerization of bisphenol-A and diphenyl carbonate to polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49:747-764.
- [5] Kim J, Kim Y J. The effect of prepolymer crystallinity on solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate)[J]. Polymer, 2010, 51(12):2 520-2 526.
- [6] Vouyiouka S N, Karakatsani E K, Papaspyrides C D. Solid State polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30(1):10-37.
- [7] Duh B. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer, 2002, 43:3 147-3 154.
- [8] 蒋爱云,李新法,牛明军. 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. Advance in study of solid state polycondensation[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2006, 22(5):15-18.
- [9] Kim Y J, Kim J, Oh S-G. Solid-state polymerization of poly(trimethylene terephthalate) reaction kinetics and prepolymer molecular weight effects[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51:2 904-2 912.
- [10] Ye Y S, Choi K Y. Reduction of bisphenol A residue in polycarbonates in a two-stage step-growth polymerization process[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48:4 274-4 282.
- [11] 赵贺猛,田恒水. 有机胺催化酯交换合成聚碳酸酯树脂工艺[J]. 化工进展, 2010, 29(1):69-70.
Zhao Hemeng, Tian Hengshui. Synthesis of polycarbonate through melt transesterification process catalyzed with organic amine[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(1):69-70.
- [12] Goodner M D, Gross S M, Desimone J M, et al. Broadening of molecular-weight distribution in solid-state polymerization resulting from condensate diffusion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79:928-943.
- [13] 赵贺猛,姜美佳,田恒水. NaOH 与 TEAH 催化熔融酯交换合成聚碳酸酯及其重排产物研究[J]. 高分子学报, 2011(2):192-197.
Zhao Hemeng, Jiang Meijia, Tian Hengshui. NaOH and TEAH catalyzed polycarbonate syntheses through melt transesterification and the rearrangement products in both processes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(2):192-197.
- [14] Ye J S, Machado B, Choi K Y. Modeling of solid-state polymerization of bisphenol A polycarbonate[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44:2 494-2 505.
- [15] Fukuoka S, Watanabe T, Dozono T. Method for producing a crystallized aromatic polycarbonate obtained thereby:US, 4948871[P]. 1990-08-14.
- [16] Lu J, Xi D K, Huang R, et al. Crystal morphology of high-pressure crystallized bisphenol-A polycarbonate[J]. Journal of Macromolecular Science Part B:Physics, 2011, 50:1 018-1 030.

欧洲研发多种自愈合高分子材料

近日,欧洲 SHINE 自愈合高分子材料研发创新公私伙伴伙伴关系 (PPP) 组织研发出多种高分子聚合物弹性体材料,获得欧盟第七研发框架计划提供的 400 万欧元资助,总研发投入 620 万欧元。

该组织由欧盟成员国和 12 家高分子企业组成,其已成功研制开发出的多种创新型弹性体材料包括:基于环氧树脂的自愈合超分子弹性体材料、基于可逆共价键交联结构的

自愈合热固性弹性体材料、自愈合纳米颗粒材料和自修复纳米颗粒复合材料。该组织研制开发的创新型自愈合材料,须确保可恢复到原物质材料最初设定功能的 60% 以上,主要研发目标是应用于制造业的自愈合离子聚合物弹性体材料和应用子中子散射试验的氨基聚合物弹性体材料,其他自愈合弹性体材料的商业化应用开发包括应用于风力发电机和汽车制造业的密封,应用于道路和桥梁的减震或减噪音,应用于沥青路面延长道路寿命。
(化工热线)