

研究论文

超临界 CO₂ 中合成聚碳酸酯

肖 杨^{1,3}, 吴元欣², 王存文², 应卫勇¹

(¹ 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; ² 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430073; ³ 中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在超临界 CO₂ 介质中由双酚 A (BPA) 和碳酸二苯酯 (DPC) 合成了双酚 A 型聚碳酸酯 (PC)。反应生成的苯酚能够溶解扩散到超临界流体中。用红外光谱 (FT-IR)、核磁共振谱 (¹H-NMR) 表征了产物的结构。凝胶渗透色谱 (GPC) 测试表明, 合成过程中存在线形缩聚和成环两种不同的反应机理, 产物的重均分子量高达 117740, 分子量分布指数 $P_d = 1.33$; 差示扫描量热法 (DSC) 测试表明, 超临界 CO₂ 能增塑 PC 致使其玻璃化转变温度 (T_g) 降低。考察了反应时间、搅拌转速、反应温度等因素对 PC 分子量的影响。在反应压力为 10 MPa 下较佳反应时间为 50 h, 较佳搅拌转速为 800 r · min⁻¹, 较佳反应温度为 120 °C。

关键词: 超临界; CO₂; 聚碳酸酯

中图分类号: TQ 203.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 09-2403-05

Synthesis of polycarbonate in supercritical CO₂

XIAO Yang^{1,3}, WU Yuanxin², WANG Cunwen², YING Weiyong¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; ² Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China; ³ College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) was prepared by transesterification between bisphenol-A (BPA) and diphenyl carbonate (DPC) in supercritical carbon dioxide (ScCO₂). In the process, phenol formed from the reaction was dissolved and diffused into ScCO₂ phase. The structure of the synthesized product was characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The results of GPC show that there are two different reaction mechanisms, linear condensation and cyclic reaction in the synthesis process, and the molecular weight (M_w) reaches 1.17×10^5 and P_d is 1.33. The DSC curves show that supercritical carbon dioxide can plasticize PC so that the T_g of PC decreased. Under the pressure of 10 MPa, the effects of reaction time, rotary speed of the propeller and reaction temperature on PC molecular weight were investigated. The optimal operation conditions are reaction time of 50 h, rotary speed of 800 r · min⁻¹, reaction temperature of 120 °C, respectively.

Key words: supercritical; carbon dioxide; polycarbonate

2007-01-11 收到初稿, 2007-06-06 收到修改稿。

联系人: 应卫勇。第一作者: 肖杨 (1974—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20076036); 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室开放基金。

Received date: 2007-01-11.

Corresponding author: Prof. YING Weiyong. E-mail: wyong@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20076036) and Open Foundation of Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology.

引 言

聚碳酸酯 (polycarbonate, 简称 PC) 是分子链中含有碳酸酯基的高分子化合物的总称。双酚 A 型聚碳酸酯由于结构上的特殊性而具有突出的抗冲击性、透光性和热稳定性、优良的机械强度和电绝缘性等一系列独特优点, 成为 5 类工程塑料中发展最快的品种之一^[1]。目前聚碳酸酯已在汽车、电子、电气、建筑、办公机械、包装、运动器材等领域内获得了普遍运用, 并正迅速地扩展到航空、航天、光盘等许多高新技术领域, 尤其在光盘使用上, 发展速度最快。同时聚碳酸酯还可与其他塑料共混而形成共混物, 改善其抗溶性及耐磨性等较差的缺点, 性能会更加完善^[2]。据统计^[3], 近几年我国 PC 需求量年均增长率为 15%, 国内生产能力远不能满足需求而几乎全部依靠进口, 2003 年进口 53.5 万吨, 2004 年 72.9 万吨, 2006 年已达 90 万吨。

工业上 PC 有两条合成路线: 一是由双酚 A (BPA) 和光气界面缩聚反应, 过程中使用了有毒的光气, 环境污染严重; 另一种方法, 双酚 A (BPA) 和碳酸二苯酯 (DPC) 间的熔融酯交换合成, 此方法需要较高的反应温度来移走熔融相里的

苯酚, 所产生的有色物质降低了产品的透明性^[4-8]。开发聚碳酸酯新的合成方法已越来越受到人们的重视, General Electric Company^[9-11]、Bayer^[12-13] 等对新方法进行了深入研究以期提高产品性能, 但未见其在超临界流体中合成 PC 的报道。超临界二氧化碳是优良的增塑剂, 而且还是反应副产物苯酚的优良溶剂, 能有效的提高苯酚在 PC 中的扩散速率^[14], 在此条件下由 BPA 和 DPC 合成 PC, 无环境污染, 是一种绿色新工艺, 对其进行开发研究具有重要意义。

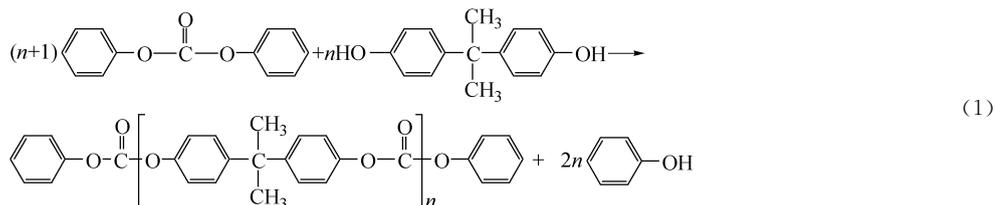
1 实验部分

1.1 原料和试剂

双酚 A, AR, 天津市巴斯夫化工有限公司; 碳酸二苯酯, AR, Acros Organic 公司; 丙酮, AR, 上海振兴化工一厂; 二氯甲烷, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 三氯化铁, 上海金山化工厂; 二氧化碳 (>99.99%), 长江生物化工厂; 氮气, 武汉市明辉气体科技有限公司。

1.2 实验原理

由 BPA 与 DPC 在超临界流体中发生酯交换并脱除苯酚即得 PC, 其化学反应式为



1.3 装置流程

BPA 与 DPC 在如图 1 所示的一个 100 ml 高压反应釜装置 9 中进行缩聚。CO₂ 的温度和压力分别超过临界值时即成为超临界流体, 隔膜压缩机 5 可增压 CO₂, 反应温度和搅拌转速由控制器 10 控制 (±0.1℃)。

1.4 实验操作

BPA 在甲醇中重结晶后 60℃ 真空干燥, DPC 在甲醇中重结晶后室温干燥; 准确称取 BPA 11.03 g、DPC 10.5 g、催化剂 0.014 g 加入反应釜中, 加盖密封反应釜, 用 N₂ 置换反应釜中的空气 30min, 然后充入 CO₂, 当反应釜压力达到 6 MPa 后关闭进气阀, 开启温控仪, 设置好反应的温度和搅拌转速以及加热电压, 随着温度的升高, 反应釜

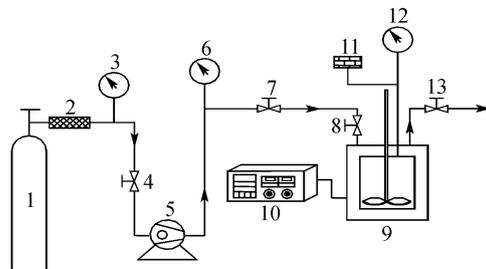


图 1 实验装置流程简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1—CO₂ cylinder; 2—filter; 3, 6, 12—pressure gauge;
4, 7, 8, 13—metering valves; 5—high pressure pump;
9—high pressure reactor; 10—temperature &
speed controller; 11—rupture disk

内压力增加，当反应釜的温度达到设定值后，开启 CO₂ 进气阀和增压泵，使反应釜的压力增至 10 MPa，反应 5 h，开启反应釜放气阀，CO₂ 流率为 20 ml · min⁻¹，反应釜压力维持恒定，反应一定时间后，关闭电源，冷却至室温开启反应釜，加入二氯甲烷溶解，过滤，干燥至恒重。

1.5 表征

红外光谱 (FT-IR)，Nicolet NEXUS 470 型，粉末样品与 KBr 共研磨后压片制样。

¹H NMR，Mercury Plus 400 型核磁共振谱仪，TMS 为内标，CDCl₃ 为溶剂，测试温度为 28℃。

分子量测定，Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪，聚苯乙烯作标样，THF 为洗脱剂，洗脱速率为 1 ml · min⁻¹，测试温度为 20℃。

热分析 (DSC)，METTLER TOLEDO DSC822^o，N₂ 气氛 (40 ml · min⁻¹)，升温速率 10℃ · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 2 是在反应釜压力为 10 MPa、搅拌转速 (*N*) 为 700 r · min⁻¹、反应温度 (*T*) 为 120℃ 的条件下，当排气管导入 FeCl₃ 溶液中不再显蓝紫色时结束反应所得产物的红外光谱图。1774 cm⁻¹ 处存在强吸收峰，表明样品中有羰基，是双酚 A 聚碳酸酯中酯基上 ν_{C=O} 的特征吸收峰；2968 cm⁻¹ 处为 -CH₃ 上 ν_{C-H} 振动吸收峰；1506 cm⁻¹ 和 1598 cm⁻¹ 是苯环上 ν_{C=C} 的吸收峰；1235 cm⁻¹、1192 cm⁻¹ 和 1162 cm⁻¹ 处的三重峰为酯基上 ν_{C-O} 伸缩振动吸收峰；1100~830 cm⁻¹ 处峰对应于对位芳环的指纹峰。通过红外谱图分析，所得产物具有双酚 A 聚碳酸酯特征结构。

图 3 是上述产物的核磁共振谱图。δ7.261、δ7.238 对应 PC 结构式中 a 处质子的化学位移，δ7.174、δ7.152 对应 b 处质子的化学位移，δ1.678 对应 c 处质子的化学位移；由于产品聚合度很大，分子链末端 d、e 处质子峰没有出现。吸收峰面积积分比值为 4 : 4 : 6 与 PC 结构式中 a、b、c 三处氢原子数比例一致，在红外的基础上进一步表明合成了双酚 A 聚碳酸酯。

2.2 双酚 A 聚碳酸酯的分子量及其分布

图 4 为上述产物的凝胶渗透色谱 (GPC) 测试

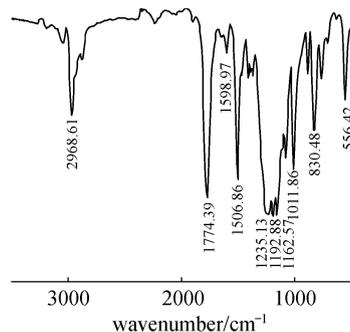


图 2 产物的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of polymer

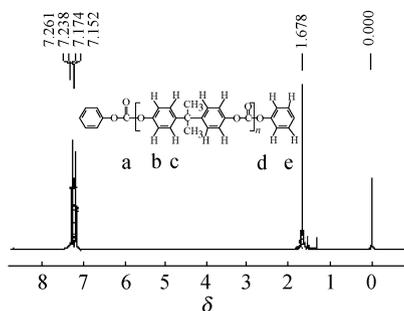


图 3 产物的质子核磁共振谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra of polymer

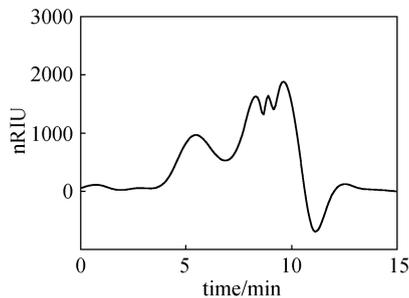


图 4 产物的 GPC 曲线

Fig. 4 GPC curve of polymer

结果。该曲线有两组峰，可能是在合成过程中存在有两种不同反应机理的结果^[15]。第一组高分子量峰为单峰，对应的重均分子量达到了 117740 g · mol⁻¹，分子量分布较窄，分布指数为 1.33，是线型缩聚的结果；第二组低分子量峰可细分为三峰，分子量分布很窄，仅为 1.01，是成环反应生成寡聚体的结果。高分子量 PC 可直接用作材料，低分子量 PC 可用作增塑剂。

2.3 双酚 A 聚碳酸酯的玻璃化温度

上述产物的 DSC 结果如图 5 所示，可以看到玻璃化转变温度比正常值 (150℃) 低，为 120℃ 左右，这可能是由于超临界 CO₂ 具有高的扩散速

率能迅速穿透并均匀分布在无定形 PC 中, 即其增塑作用使得自由体积增加, 导致高分子链之间的相互作用力减弱, 链段间相互运动的摩擦力也减弱, 使原来在本体中无法运动的链段能够运动, 因而玻璃化转变温度降低。

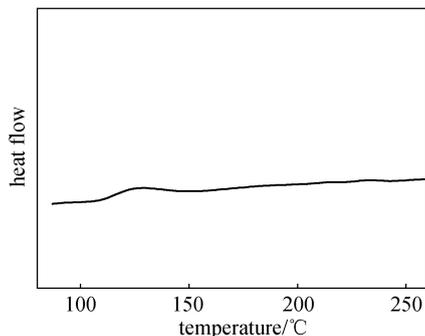


图 5 产物的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of polymer

2.4 操作条件的影响

2.4.1 反应时间的影响 DPC 与 BPA 反应生成聚碳酸酯属于逐步聚合机理。显然, 反应时间的长短对聚碳酸酯分子量 M_w 的影响很大。在转速 $N=600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $T=90^\circ\text{C}$ 下, 考察了反应时间对 PC 分子量的影响, 结果如图 6 所示。

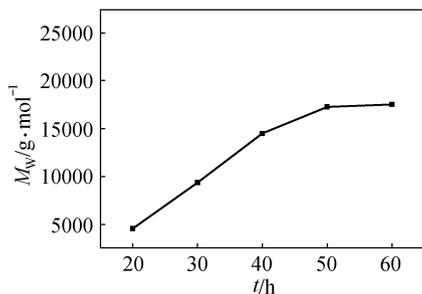


图 6 反应时间对 PC 分子量的影响

Fig. 6 Influence of reaction time on M_w

从图 6 中可以看出, 随着反应时间 (t) 的延长, PC 分子量也随之增加。原因在于随着反应时间的延长, 副产物苯酚溶解在超临界 CO_2 中并随之从反应体系中脱除的量更多, 使反应向聚酯化方向移动, 从而生成的 PC 的分子量提高。从图中还可以看到, 随着反应时间的增加, 分子量增加的幅度逐渐变小, 这是由于反应体系到达后期, 链段移动困难, 体系的黏度增大, 苯酚被二氧化碳萃取的难度增大, 造成了分子量增加变缓, 其较佳反应时间为 50 h。

2.4.2 搅拌转速的影响 搅拌转速对混合状况具

有重要影响, 进而影响反应程度。在 $T=90^\circ\text{C}$, $t=40 \text{ h}$ 条件下考察了搅拌转速分别为 500、600、700、800、900 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 PC 的分子量, 结果如图 7 所示。

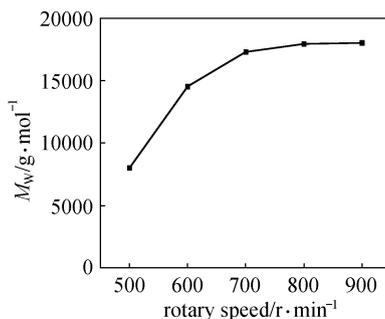


图 7 搅拌转速对分子量的影响

Fig. 7 Influence of rotary speed on M_w

从图 7 可以看到, 随着搅拌转速的提高, 分子量逐渐增大, 这是由于提高转速可促使超临界 CO_2 溶胀聚合体系更完善, 副产物苯酚的传质速率增大, 从反应体系中脱除更快, 反应程度增大, 分子量提高。但转速从 700 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 提高到 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时分子量的增加程度远小于从 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 到 700 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的, 这是由于到了聚合后期, 体系的黏度过大, 妨碍了链段活动, 使端基活性降低, 单纯提高转速, 分子量增加不显著, 其较佳转速 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.4.3 温度的影响 图 8 为在转速 $N=700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应时间 $t=40 \text{ h}$ 条件下 PC 的分子量 M_w 随反应温度变化的曲线。可以看到, 黏均分子量 M_v 随温度的提高而增加, 但温度从 90°C 升高到 110°C 时, M_w 的增加程度显著, 从 110°C 到 120°C 时 M_w 的增加程度趋缓, 温度再进一步的提高, M_w 的增加微弱。温度的升高, 有利于提高反应速率, 而且温度的升高, 反应体系的黏度下降, 分子链易于移动, 端基活性增强, 分子量增加; 另一方面, 温度增加, 超临界二氧化碳流体密度减小, 溶解能力下降, 使得副产物苯酚的扩散系数减小, 分子量不易增加, 而且温度过高会引发一些副反应, 可能导致碳化, 影响产品的色泽。最适宜的操作温度为 120°C 。

3 结 论

在超临界二氧化碳中由双酚 A 和碳酸二苯酯缩聚可以合成出双酚 A 型聚碳酸酯, 重均分子量

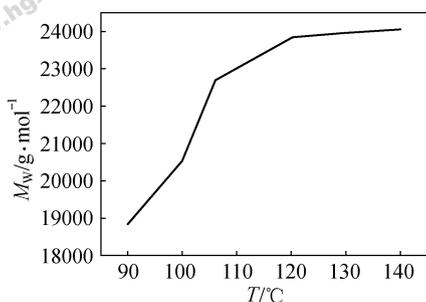


图8 温度对 PC 分子量的影响

Fig. 8 Influence of temperature on M_w

最高可达 $117740 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布较窄, 利于加工成型; 超临界二氧化碳的增塑作用使得 PC 的玻璃化温度降低; 延长反应时间, 提高搅拌转速和增加反应温度有利于增大产物分子量, 但存在一极限。在反应压力为 10 MPa 时较佳反应时间为 50 h, 较佳搅拌转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 较佳反应温度为 120°C 。

References

- [1] Li Fusheng (李复生), Yin Jinzhu (殷金柱), Wei Dongwei (魏东炜), Cui Jinhua (崔金华), Song Guangfu (宋光复). Progress on the application and synthesis technology of polycarbonate. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2002, **21** (6): 395-398
- [2] Yang Zhenzhong (杨振忠), Jiang Zhenhua (姜振华), Ma Rongtang (马荣堂). The development of polycarbonate. *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 1994, **10** (7): 1-7
- [3] Zhong Xiaoping (钟晓萍). Present situation and prospect for market of PC and its alloy. *China Plastics Industry* (塑料工业), 2006, **34** (B05): 9-12
- [4] Chunmei S, Joseph M D, Douglas J K, George W R. Reaction kinetics of the solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 2001, **34** (22): 7744-7750
- [5] Stephen M G, Ramone D G, Mitsutoshi J K, Joseph R R, Saad K, Joseph M D. Synthesis and swelling of poly(bisphenol A carbonate) using supercritical CO₂. *Macromolecules*, 1998, **31** (25): 9090-9092
- [6] Stephen M G, Devin F, George R, Douglas J K, Joseph M D. Solid-state polymerization of polycarbonates using supercritical CO₂. *Macromolecules*, 1999, **32** (9): 3167-3169
- [7] Qin Jichen (秦吉臣), Xie Xiaoli (谢小莉), Cao Xianwu (曹贤武), Qu Jinping (瞿金平). Advances in new methods for synthesis of bisphenol-A polycarbonate. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2004, **24** (5): 9-12
- [8] Chunmei S, Joseph M D, Douglas J K, George W R. Reaction kinetics of the solid state polymerization of poly (bisphenol A carbonate). *Macromolecules*, 2001, **34** (7): 2060-2064
- [9] General Electric Company. Continuous method for manufacturing polycarbonate: US, 6340738B2. 2002-01-22
- [10] General Electric Company. Extrusion method for making polycarbonate: US, 6420512B1. 2002-07-16
- [11] General Electric Company. Method of making polycarbonates: US, 6492486B1. 2002-12-10
- [12] Bayer A G. Method and device for evaporating polymer solutions of thermoplastic polymer, and a polycarbonate which can be obtained by evaporation: US, 6545122B1. 2003-04-08
- [13] Bayer A G. Verfahren zur herstellung von polycarbonaten (process of producing polycarbonates): DE, 10118307A1. 2002-10-17
- [14] Chunmei S, George W R, Douglas J K. Effect of supercritical carbon dioxide on the diffusion coefficient of phenol in poly (bisphenol A carbonate). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**: 1143-1156
- [15] Yu Faquan (喻发全), Chang Zhi (常志). Study on TBBPA-PC synthesized by triphosgene and tetrabromobisphenol A. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2006, **22** (2): 104