

含 1,2-亚乙基单元的双酚 A 聚碳酸酯非光气法合成和表征*

荀红娣 王小梅 王家喜**

(河北工业大学化工学院 天津 300130)

摘 要 以双酚 A(BPA),碳酸乙二酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)为原料,制备双酚 A 二元醇(Ⅰ)和双酚 A 碳酸酯(Ⅱ),并用红外光谱与核磁共振波谱对其结构进行表征.通过Ⅰ与Ⅱ的共缩聚反应及Ⅱ的自聚实现了主链中含有一 CH_2CH_2 —单元的双酚 A 型聚碳酸酯(PC)的非光气法合成,用凝胶渗透色谱法(GPC)和 TGA-DSC 对 PC 的分子量和热性质进行分析.结果表明,Ⅱ在 240°C 自聚 6 h 后产物的 M_n 可达 17.6×10^3 ,主链中— CH_2CH_2 —单元的引入,可以降低聚合物的 T_g ,提高其结晶性,所得聚合物具有良好的热稳定性.

关键词 非光气合成,双酚 A,碳酸二甲酯,碳酸乙二酯,聚碳酸酯

双酚 A 型聚碳酸酯(PC)是一种无定型、高抗冲击、具有良好透明性能的热塑性工程塑料,广泛应用于电子、光学产品以及汽车、医疗设备等领域^[1].工业上通常采用将双酚 A 和光气在二氯甲烷溶液中缩合聚合制得 PC,该方法可形成分子量在 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 的聚合物,但这一过程存在着严重的环境问题,光气是高毒性气体,二氯甲烷也被怀疑是致癌物质.因此,非光气合成聚碳酸酯成为经济和社会发展的必然要求^[2].Ishii^[3,4]以钨的吡啶盐为催化剂催化 BPA 的氧化羰基化法制备聚碳酸酯,合成的聚合物分子量可达 5600,虽然该方法是一种合成 PC 的绿色工艺,但是合成的聚碳酸酯聚合度太小,工业应用价值不大.利用双酚 A 和碳酸二甲酯(DPC)、碳酸二甲酯(DMC)等碳酸酯的酯交换反应来制备 PC 近年来受到人们的关注^[5~7].Desimoni^[8]等以 BPA 和 DPC 在 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 介质中反应制得数均分子量 M_n 为 1.3×10^4 的 PC 缩聚物.该反应虽为非光气单体缩聚,但其所用单体 DPC 则多采用光气法生产.碳酸二甲酯(DMC)价格低廉,是合成 DPC 的绿色化工原料,由 DMC 和 BPA 直接酯交换直接制备聚碳酸酯是一个很好的选择,然而目前该方法制备的 PC 分子量较低^[9~11].Haba^[1]等利用 4-二甲氨基-吡啶(DMAP)/(BuSnCl)₂O 为催化剂,用 4 Å 分子筛脱甲醇,双酚 A 与碳酸二甲酯反应 120 h 后的双酚 A 碳酸二甲酯的收率仅为 80%,该碳酸酯的自聚可形成分子量为 2×10^4 的 PC.虽然该工艺路线

得到了高分子量的 PC,但是需要的反应时间太长.利用双酚 A 碳酸二甲酯的自缩合合成聚碳酸酯的研究也有少量报道,但原料制备困难^[1,6,7].由于双酚 A 的酸性大于醇,双酚 A 直接与酯发生酯交换反应来制备的聚碳酸酯在热力学上是不利,合成工艺条件较为苛刻,寻找一条高效的非光气法、环境友好的聚碳酸酯合成路线具有重要的理论意义及广阔的应用前景.

为解决酚羟基低活性的问题,探讨双酚 A 型 PC 的合成新途径,本文以双酚 A、碳酸乙二酯和碳酸二甲酯为原料,非光气法合成了主链中含有 1,2-亚乙基— CH_2CH_2 —单元的双酚 A 型 PC,并讨论了合成条件等对聚合物的结构及分子量的影响.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

双酚 A,天津市大茂化学试剂厂,CP;碳酸二甲酯,天津大学科威公司,AR,碳酸乙二酯、二丁基氧化锡,天津市化学试剂研究所,AR.

1.2 仪器

GC,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6800A 型气相色谱仪;SE-30 毛细管柱,内径 0.25 mm,长 30 m;数据处理,N2000 色谱数据工作站,浙江大学智能信息工程研究所. NMR,瑞士布鲁克公司 AVANCE400 型核磁共振谱仪. TGA,美国 TA 公司 SDT-2960 热重分析仪,升温速率

* 2009-11-20 收稿,2010-02-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 20674015)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:jwang252004@126.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09410

10 K/min, 氮气流速为 40 mL/min, 20 ~ 600℃ 温度范围内记录样品的失重曲线. DSC, 美国 PE 公司 Diamond DSC 型差示扫描量热仪, 氮气流速为 20 mL/min, 升温速率为 10 K/min, 降温速率为 10 K/min, 40 ~ 160℃ 温度范围内扫描纪录热流曲线. FTIR, 德国 BRUCK 公司 Vector-22 型红外光谱仪; GPC, 美国 SSI HPLC 公司 CS4000, GPC 柱为 Agilent PLgel 10 μ m MZXED-B, 流动相为 THF, 温度为 30℃, UV-监测器, 波长 259 nm.

1.3 双酚 A 型二元醇 I 的制备

常压下, 将 BPA (11.40 g, 0.05 mol), 碳酸乙二酯 (8.80 g, 0.1 mol), 催化剂二丁基氧化锡 (DBTO, 0.20 g) 和三苯基膦 (0.20 g) 置入到四口瓶中, 180℃ 油浴加热, 电磁搅拌, 充分反应 4 h 后得到淡黄色黏稠物. 将粗产物溶于 10 mL 二氯甲烷, 然后用 100 mL 环己烷沉淀, 产品真空干燥至恒量, 得到白色粉末状固体 I, 产率为 75%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.1 (d, $J = 4.2$ Hz, 4H, CH , Ph), 6.8 (d, $J = 4.2$ Hz, 4H, CH , Ph), 3.9 (t, $J = 4.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.0 (t, $J = 4.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.63 (s, 6H, $-\text{CCH}_3$).

1.4 双酚 A 型碳酸酯 II

常压下, 将 I (3.16 g, 0.01 mol) 和催化剂 DBTO (0.04 g) 置入带有电磁搅拌、温度计、通氮气装置、恒压漏斗、精馏柱的四口瓶中, 加热到 120℃, 用恒压滴液漏斗将 DMC (18 g, 0.2 mol) 匀滴加反应体系中, 反应 5 h 后蒸出低沸点的 DMC 与甲醇的混合物, 得到淡黄色液体 II, 产率为 96%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.1 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H, CH , Ph), 6.8 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H, CH , Ph), 4.4 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.1 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}$), 3.8 (s, 6H, $-\text{OCOCH}_3$), 1.63 (s, 6H, $-\text{CCH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 31.01 (CH_3-C), 41.73 (CH_3-C), 54.91 ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 65.56 ($-\text{O}-\text{CH}_2$), 66.33 ($-\text{O}-\text{CH}_2$), 114.00 (CH , Ph), 127 (CH , Ph), 143.67 ($\text{C}-\text{C}$, Ph), 155.72 ~ 156.21 ($\text{C}=\text{O}$; $\text{C}-\text{O}$, Ph).

1.5 制备双酚 A 型的聚碳酸酯

常压下, 将 I 和 II 按 $n(\text{I}):n(\text{II}) = 1:1$ 置入四口瓶, 加入总质量比 1% 的 Bu_2SnO 做催化剂, 在搅拌及减压下 200℃ 反应 25 h. 反应结束

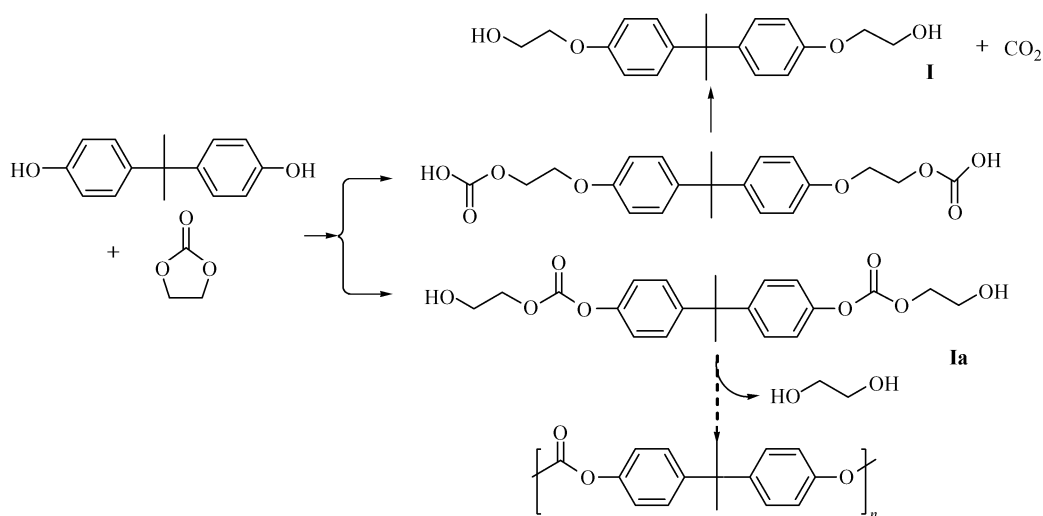
后, 得到玻璃状淡黄色固体. 将粗产物溶于二氯甲烷, 然后用环己烷沉淀, 产品真空干燥至恒量, 得到白色粉末状固体 PC, 产率为 76% (GPC, $M_n = 4400$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.1 (d, $J = 8.0$ Hz, 13.25H), 6.8 (d, $J = 8.0$ Hz, 13.25H), 4.4 (t, $J = 4.0$ Hz, 8.75H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.1 (t, $J = 4.0$ Hz, 8.75H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.0 (t, $J = 2.4$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.9 (t, $J = 2.4$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.63 (s, 19.88H, $-\text{CCH}_3$).

常压下将 II 置入四口瓶, 加入总质量比 1% 的 Bu_2SnO 作催化剂, 在搅拌及减压下 200℃ 反应 3 h. 反应结束后, 得到玻璃状淡黄色固体. 将粗产物溶于二氯甲烷, 然后用环己烷沉淀, 产品真空干燥至恒量, 得到白色粉末状固体 PC, 产率为 89% (GPC, $M_n = 10.5 \times 10^3$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.1 (d, $J = 4.0$ Hz, 200H), 6.8 (d, $J = 4.0$ Hz, 200H), 4.4 (t, $J = 4.0$ Hz, 200H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.1 (t, $J = 4.0$ Hz, 200H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 3.94 (s, 17.3H, $-\text{OCOCH}_3$), 1.63 (s, 300H, $-\text{CCH}_3$).

2 结果与讨论

利用双酚 A 和碳酸酯的酯交换反应合成 PC 是环境友好的过程, 常用的碳酸酯是碳酸二甲酯、碳酸二苯酯及碳酸二乙酯 (DEC)^[1,11,12]. 研究发现 DPC 在超临界二氧化碳中可以形成高分子量的聚碳酸酯, 但反应要在较高的温度下进行, 因而导致聚碳酸酯中副产物多、聚碳酸酯性能差, 此外 DPC 的价格较高不利于聚碳酸酯生产成本的降低. 由于双酚 A 的羟基与 DMC 和 DEC 的反应活性很低, 反应受化学平衡的限制, 提高反应速度, 将反应副产物及时分离以促进反应的进行是关键, 然而 DMC 和 DEC 的沸点较低, 反应温度很难提高, 形成的碳酸酯的收率低, 聚碳酸酯聚合度不高, 且在反应过程中还会形成大量的烷基副产物^[11].

乙二醇在聚酯合成中具有重要的调节作用, 为此我们研究了碳酸乙二酯与双酚 A 反应. 从化学反应的角度羟基与碳酸乙二酯可以按下列两种途径反应, 一种是脱羧反应形成二元醇 I, 另一种是开环反应形成二元醇 I a, 二元醇 I a 可望进一步反应形成 PC (示意图 1).

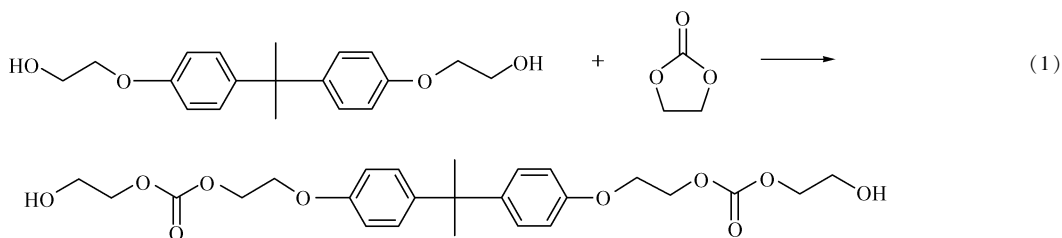


Scheme 1 Proposed reaction pathway of BPA with EC

2.1 双酚 A 二元醇 (I) 的合成

碳酸乙二酯与双酚 A 反应在碱性催化剂的存在下主要生产脱羰基的二元醇,产物的结构随 EC/BPA 的比例变化而变化,受温度及催化剂的影响较大^[13~17]. 为了考察催化剂效应及探索 I a 合成的可能性,以二丁基氧化锡为催化剂,研究了不同温度下的碳酸乙二酯与双酚 A 反应(摩尔比 2:1),4 h 后不同温度下反应的产物经 FTIR 分析(见图 1). 从图中可以看出碳酸乙二酯在 1800 cm^{-1} 的特征吸收峰随着温度的升高逐渐变弱,说明碳酸乙二酯的转化率随温度的升高逐渐提高,这与文献报道一致^[16],当温度升至 180℃ 时,碳酸乙二酯的特征吸收峰已经全部消失,转化率达到 100%. 图 2 为反应温度为 180℃ 的产物¹H-NMR 图谱,图中所有信号都得到很好的归属,结合 FTIR 分析,高温下的反应产物中无羰基的吸收峰,表明主要发生了脱羰基反应形成二元醇 I.

文献报道碳酸乙二酯在发生开环反应时脱除 CO_2 是热力学上有利的反应^[18]. 从图 1 中还可以看出,在 145℃ 时,产物在 1748 cm^{-1} 出现新的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,该羰基吸收峰不属于原料碳酸乙二酯,说明反应过程中生成少量不脱羧的产物. 图 3 为 145℃ 的产物¹H-NMR 图谱,从图中可以看出在 $\delta = 4.1, 4.5$ 出现了与碳酸酯基相连的亚甲基质子峰信号,该副产物可能是生成的二元醇与 EC 进一步反应形成的碳酸酯(反应式 1). Pawlowski 等^[19]以碳酸乙二酯为原料与脂肪族二元醇 142~145℃ 合成部分脱羧的聚醚聚碳酸酯,碳酸乙二酯与脂肪族二元醇在碱性催化剂存在下,可以形成具聚碳酸酯,但乙二醇仅能形成脱二氧化碳的产物^[20],综上所述,上述反应主要受温度控制,与催化剂的酸碱性关系较少. 对于脂肪族二元醇而言,酸性催化剂有利于形成碳酸酯.



2.2 I 和 DMC 反应制备 II

由于碳酸乙二酯与双酚 A 很难形成聚碳酸酯,只形成脱二氧化碳的醇,为此我们将 I 与过量的 DMC 反应,生成甲酯基封端的小分子双酚 A 碳酸酯 II (反应式 2). 由于碳酸二甲酯的沸点较低,与副产物甲醇共沸,为了维持反应体系的温

度,实验过程中 DMC 采用滴加的方式加入,且 DMC 过量,反应装置中的精馏柱以减少 DMC 损失,从而提高 II 的产率. 图 4 为产物 II 的¹H-NMR 与¹³C-NMR. 在¹H-NMR 图中 $\delta = 3.8$ 的峰归属为 $-\text{OCH}_3$ 峰,与苯环连接的一组亚甲基质子峰由原来的 $\delta = 3.9$ 和 4.0 位移至 $\delta = 4.1$ 和

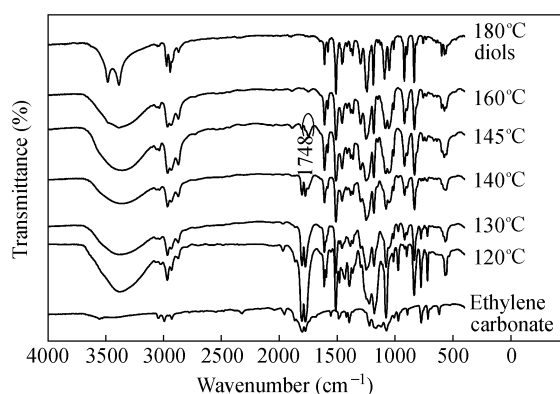


Fig. 1 FTIR spectra of the products obtained at different temperatures for 4 h

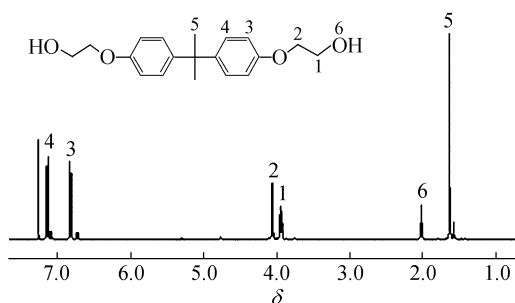


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of product obtained at 180°C

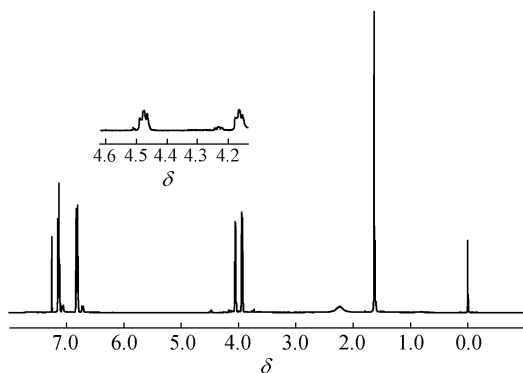
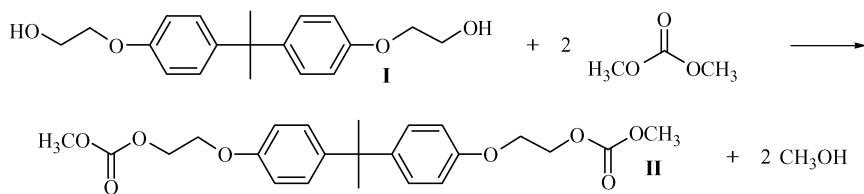


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of product obtained at 145°C



仅发生了醇 **I** 和酯 **II** 的酯交换反应,而且 **II** 自身也发生了缩合反应(方程式 4). 反应蒸出馏分的 GC 测试有 DMC 的生成,进一步证明了 **II** 的自缩合反应. 为了进一步证实 **II** 的自缩合反应, **II** 在 180°C 时反应 6 h 后产物的 ^1H -NMR 如图 6 所示,

4. 4. ^{13}C -NMR 图中出现了对应的各个碳的信号.

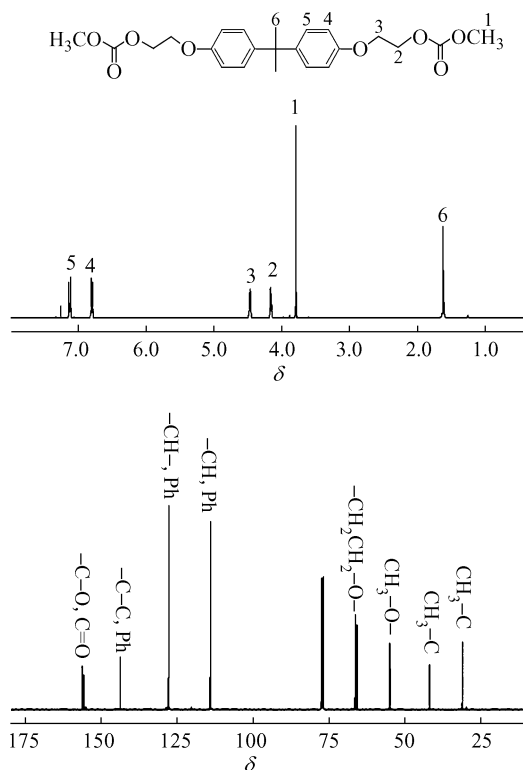


Fig. 4 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of **II**

2.3 PC 的制备

从化学角度看,利用双酚 A 二元醇 **I** 及其改性的甲基碳酸酯 **II** 的酯交换反应,可以合成含亚乙基片段的聚碳酸酯(反应式 3a). 当 **I** 和 **II** 以摩尔比 1:1 反应时,产物的 ^1H -NMR (图 5),在 $\delta = 3.9$ 和 4.0 处有双酚 A 二元醇与苯环相连的 $-\text{CH}_2-$ 质子峰,表明二元醇没有完全反应,但 $\delta = 3.8$ 处 $-\text{OCH}_3$ 峰消失,这表明产物中无甲酯基端基而全部为羟基封端(反应式 3b),反应体系中不

与图 3 所示的 **II** 的 ^1H -NMR 图相比甲酯基的含量明显降低,经计算平均聚合度为 4.5,蒸出的馏分经检测为 DMC.

为了进一步研究双酚 A 二元醇与二元酯的缩合反应, **I** 和 **II** 的配比对 PC 分子量的影响见

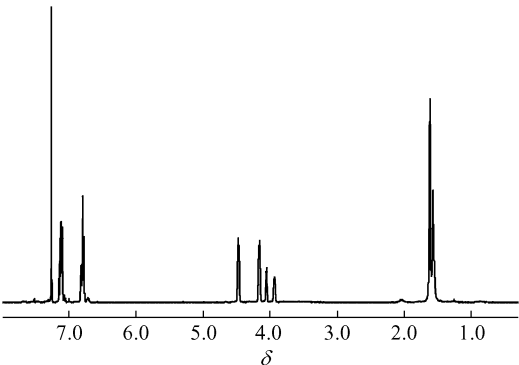
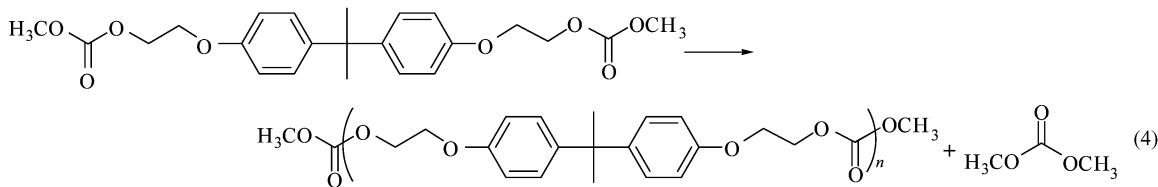
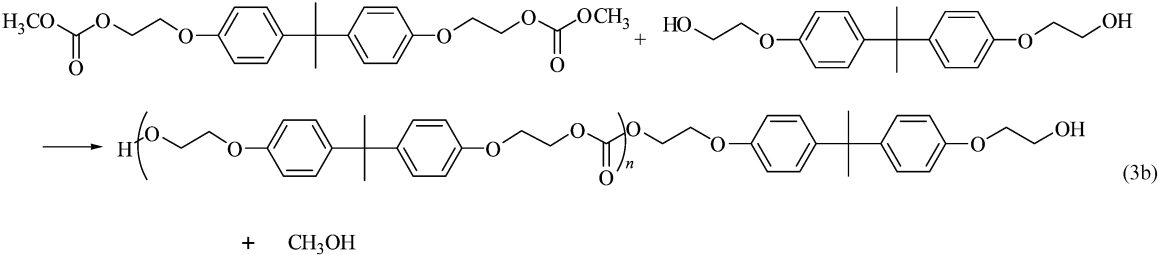
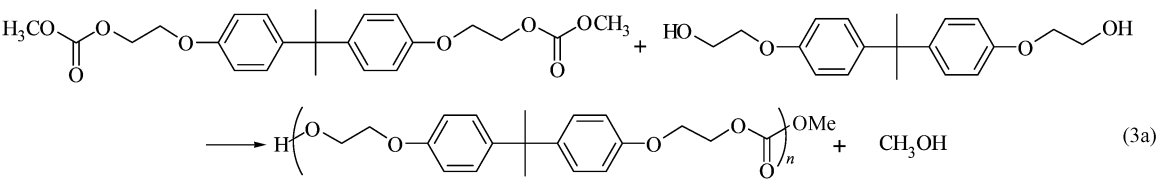


Fig. 5 ^1H -NMR spectrum of PC obtained from the copolymerization of **I** and **II** (ratio 1:1) for 25 h at 200°C

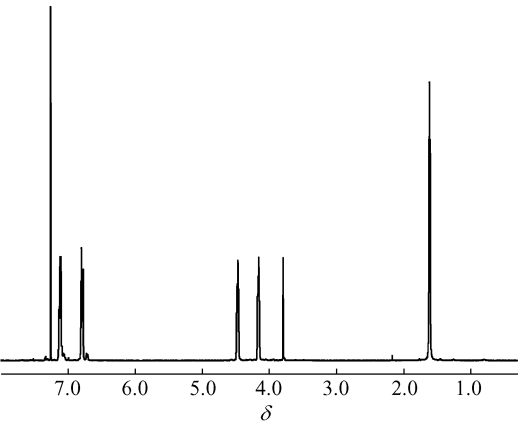


Fig. 6 ^1H -NMR spectrum of PC obtained from the self-polymerization of **II** for 25 h at 180°C

大,所得 PC 的分子量逐步增大,并没有出现常规缩聚反应中的两原料比例接近有利于高分子量聚合物形成的结果,原因可能是 **II** 的自聚快于共聚,酯基与醇羟基的比例很快打破,且醇羟基将成为封端剂阻止反应的进一步进行. 反应温度与反应时间对双酚 A 碳酸酯 **II** 自聚反应的影响见表 1,随着反应时间延长,聚合物的分子量逐渐变大,但是变化幅度不是很大,主要是由于在缩聚反应后期体系黏度变大,妨碍了链段活动. 提高反应温度,可降低了反应体系的黏度,进一步提高聚合反应程度,增大 PC 的分子量. 双酚 A 碳酸酯 **II** 在 240°C 自聚 6 h 后所得的 PC 的分子量可达 $M_n = 17.6 \times 10^3$. 部分自缩聚产物的 GPC 如图 7 所示.

Table 1 Effects of reaction condition on the molecular weight of PC

No.	Temperature (°C)	Time (h)	$n(\text{I}):n(\text{II})$	PC	
				$M_n (\times 10^3)$	M_w/M_n
1	200	25	1:1	4.3	1.51
2	200	25	1:2.8	6.6	1.68
3	200	25	1:4.2	7.0	1.64
4	200	25	1:5.2	7.7	1.49
5	200	25	1:10	8.2	1.28
6	200	3	0:1	10.5	1.64
7	200	13	0:1	12.0	1.52
8	200	25	0:1	12.6	1.47
9	210	6	0:1	11.7	1.54
10	240	6	0:1	17.6	1.43

表 1. 从表中可以看出,随着 $n(\text{II}):n(\text{I})$ 的增

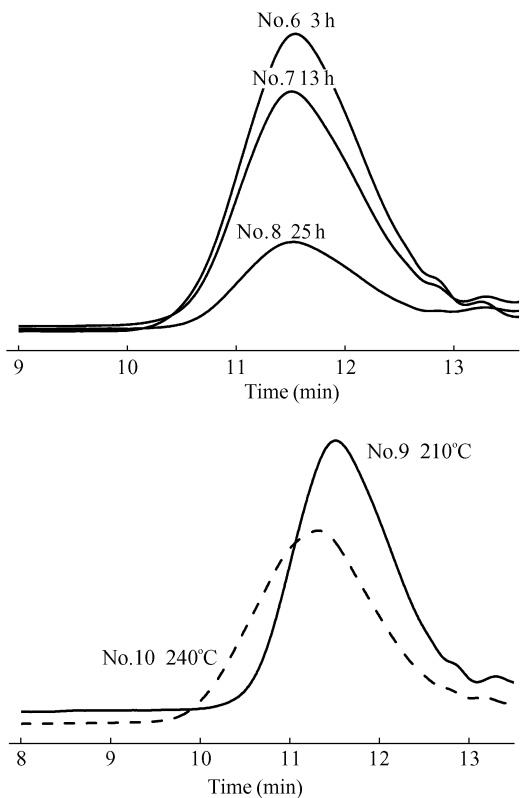


Fig. 7 Effects of time and temperature on the molecular weight of PC

2.4 PC 的热分析

双酚 A 聚碳酸酯具有很好的热稳定性,但由于主链的刚性较大,熔融黏度很大,加工非常困难;而脂肪族聚碳酸酯虽然具有较好的柔性,但是降解温度很低,限制了它的使用范围.本研究合成的双酚 A 型聚碳酸酯主链上既含有刚性的苯环结构,又含有一 CH_2CH_2 —单元,因此可望在基本保持双酚 A 聚碳酸酯较好性能的前提下,改善其加工性能.图 8 为 PC1(表 1 中的 No. 1 样品)和 PC2(表 1 中的 No. 8 样品)的 DSC 曲线.由图可见,分子量较小的 PC1 在检测范围内未观察到明显的 T_g ,在 122°C 出现熔融峰,该样品在冷却过程中在 115°C 还出现结晶峰,而分子量较大的 PC2 在 60°C 有明显的玻璃化转变温度(比双酚 A 聚碳酸酯的玻璃化转变温度 145 ~ 150°C 低约 90°C),在 123°C 出现熔融峰,该样品在冷却过程中在 116°C 出现结晶峰.一般而言,双酚 A 聚碳酸酯的分子链中含有较多的苯环,刚性链段特性导致其本体结晶速率极为缓慢,结晶焓也较低,在 190°C 结晶 1 天才能观察到有微晶生成^[21].由此可见含有一 CH_2CH_2 —单元的双酚 A 聚碳酸酯的结晶温

度要低于双酚 A 聚碳酸酯,且其结晶性比双酚 A 聚碳酸酯高.此外从图 8 中还可以看出,聚合物的玻璃化转变随聚合物分子量的增加而增强,结晶性随分子量的增加而下降.

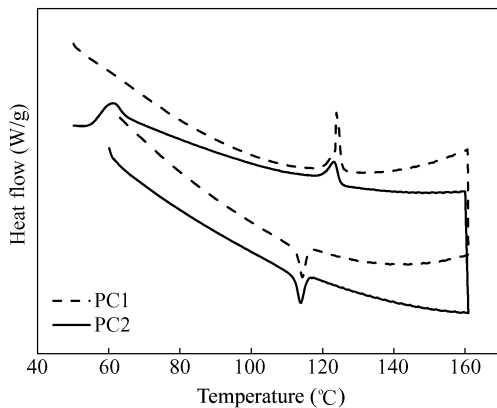


Fig. 8 DSC curves of PC1 and PC2

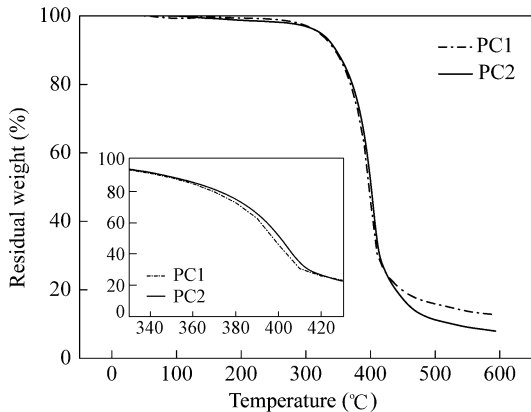


Fig. 9 TGA curves of PC1 and PC2

PC1、PC2 热重分析结果如图 9 所示,由图可以看出含有一 CH_2CH_2 —单元的双酚 A 聚碳酸酯的起始分解温度是 300°C 左右,在 N_2 气氛下最大分解速率时温度约为 405°C.脂肪族聚碳酸酯的最大分解速率时温度约为 242°C;双酚 A 聚碳酸酯的最大分解速率时温度一般为 450°C^[22].由此可见双酚 A 型 PC 中烷基链的引入对 PC 的热力学稳定性有一定影响.从图 9 中可以看出 PC1(—OH 基封端)和 PC2(— OCOOCH_3 基封端)主链结构上基本无差异,但热稳定性有所不同,甲酯基封端且分子量高的聚合物,主链断裂温度相对略高,但羟基封端的 PC1 的残留率要高于甲基碳酸酯封端的 PC2.

3 结论

双酚 A 和碳酸乙二酯反应合成了双酚 A 二

元醇 **I** ,与双酚 A 相比,这种二元醇更容易和碳酸二甲酯发生酯交换反应形成双酚 A 碳酸甲酯 **II** . 双酚 A 碳酸甲酯 **II** 的自聚及与改性的双酚 A 二元醇 **I** 共聚,实现了聚碳酸酯的非光气法合成.

双酚 A 碳酸酯 **II** 自聚可以合成甲基碳酸酯封端的 PC,所得双酚 A 型聚碳酸酯的分子量分布较窄,热稳定性较好,有望成为新型聚碳酸酯的绿色合成方法.

REFERENCES

- 1 Haba O, Itakura I. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2087 ~ 2093
- 2 Clagett D C, Shafer S J. *Comprehensive Polymer Science*, 1989, 5: 345 ~ 356
- 3 Ishii H, Goyal M, Ueda M. *Macromolecular Rapid Commun*, 2001, 22(5): 376 ~ 381
- 4 Ishii H, Takeuchi K, Asai M. *J Synthesis Org Chem Japan*, 2001, 59(8): 790 ~ 799
- 5 Brunelle D J, Sannon T G. *Macromolecules*, 1991, 24(11): 3035 ~ 1044
- 6 Shaikh A G, Sivaram S, Puglisi C. *Polym Bull*, 1994, 32: 427 ~ 432
- 7 Shaikh A G, Sivaram S. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(4): 1167 ~ 1170
- 8 Desimone J M, Maury E E, Manceloglu Y Z. *Science*, 1994, 265(5170): 356 ~ 359
- 9 Cooper A I, DeSimone J M. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1996, 1(6): 761 ~ 768
- 10 Li Z H, Cheng B W, Su K, Gu Y, Xi P, Guo M. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 289(1-2): 100 ~ 105
- 11 Hsu J P, Wong J. *J Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(8): 2672 ~ 2676
- 12 Hsu J P, Wong J. *J Polymer*, 2003, 44(19): 5851 ~ 5857
- 13 SoóS L, Deák. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 545 ~ 550
- 14 Rokicki G. *Prog Plymer Sci*, 2000, 25: 259 ~ 342
- 15 Du Zhiping(杜治平), Wang Yue(王越), Wang Yingsong(王应松). *Natural Gas Chemical Industry(天然气化工)* 2005, 30: 21 ~ 26
- 16 Vogdanis L, Martens B, Uchtmann H. *Makromol Chem Phys*, 1990, 191(3): 465 ~ 472
- 17 Vogdanis L, Heitz W. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1986, 7: 543 ~ 547
- 18 Rokicki G, Piotrowska A. *Polymer*, 2002, 43: 2927 ~ 2935
- 19 Pawlowski P, Rokicki G. *Polymer*, 2004, 45: 3125 ~ 3137
- 20 Soga K, Hosoda S, Tazuke Y. *J Polym Sci Polym Lett Ed*. 1976, 14(3): 161 ~ 165
- 21 Hu X B, Lesser A J. *Polymer*, 2004, 45: 2233 ~ 2340
- 22 Rokicki G. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 259 ~ 342

A NONPHOSGENE PROCESS FOR BISPHENOL-A POLYCARBONATE WITH ETHYLENE UNITS AND CHARACTERIZATION OF THE POLYMER

XUN Hongdi, WANG Xiaomei, WANG Jiaxi

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract The reaction of bisphenol A (BPA) with ethylene carbonate (EC) promoted by Bu_2SnO at 180°C produces di-hydroxyethyl-bisphenol A (**I**) along with the liberation of CO_2 . The influence of temperature on the reaction of EC and BPA is investigated by FTIR. The diol **I** reacted with dimethyl carbonate (DMC) at 120°C to generate bisphenol A carbonate (**II**) in yield of 96%. Their structures were characterized by FTIR and NMR. A novel nonphosgene process for producing bisphenol-A polycarbonate (PC) was developed through the self transesterification of **II** and co-transesterification of **I** and **II**. The self transesterification of **II** is much faster than co-transesterification of **I** and **II**. The reaction temperature strongly affects the molecular weight of polycarbonate. NMR, gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and thermo-gravimetric analysis (TGA) were used to measure the molecular structure and thermodynamic properties. The average number molecular weight of PC obtained from the self-polymerization of **II** for 6 h at 240°C is up to 17.6×10^3 . The T_g of PC ($M_n = 12.4 \times 10^3$) is about 60°C , which is much lower than that of the regular PC ($T_g = 145 \sim 150^\circ\text{C}$). The introduction of CH_2CH_2 unit into the main chain can reduce the T_g of PC and increase the crystallization ability. The obtained PC has a good thermal stability.

Keywords Nonphosgene process, Bisphenol A, Dimethyl carbonate, Ethylene carbonate, Polycarbonate