

熔融酯交换法合成聚碳酸酯的研究*

张廷健^{1,2,3} 杨先贵^{1,3} 李建国^{1,3} 胡 育^{1,2} 王公应^{1,3**}

(¹中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(²中国科学院研究生院 北京 100049) (³常州化学研究所 常州 213164)

摘 要 采用熔融酯交换法,以碳酸二苯酯(DPC)和双酚 A(BPA)为原料合成聚碳酸酯(PC). 考察了乙酰丙酮(HACAC)类金属配合物催化剂的活性,以及催化剂活性与相应金属离子螯合配位作用的关系. 以不同乙酰丙酮金属配合物为催化剂合成的 PC 的特性黏数($[\eta]$)对相应金属离子二苯甲酰甲烷(DBM)配合物的稳定常数的对数值($\lg \beta_1$)作图,得到 1 个双火山型曲线,证明 DPC 与 BPA 的熔融酯交换缩聚反应是受乙酰丙酮阴离子的碱性作用和金属离子的螯合配位作用共同影响的. 通过比较用各种催化剂合成的 PC 的性质,发现乙酰丙酮锂(LiACAC)是一种优良的催化剂,可以用来合成分子量超过 40000($[\eta] = 0.710 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$)、低支化物(Fries 产物)含量、低分散(PDI = 2.12)的 PC. 以 LiACAC 为催化剂,考察了催化剂用量、反应物配比、酯交换阶段压力以及温度等条件对反应的影响. 最佳反应条件为, LiACAC 的用量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$ BPA、原料配比 $n_{\text{DPC}}:n_{\text{BPA}} = 1.08$ 、酯交换阶段压力设在 4000 Pa、缩聚反应阶段反应温度为 260℃.

关键词 聚碳酸酯, 熔融酯交换, 乙酰丙酮锂, Fries 重排

聚碳酸酯(PC)是具有高强度、高韧性、高抗热性、高抗震性及较好的加工性能的透明树脂. PC 制品的应用已渗透到建筑、医学、服装、光盘片、汽车材料、包装材料、宽波透光的光学器械等行业之中,正在迅速改善和提升着人们的生活质量. PC 可分为脂肪族、酯环族、芳香族等几大类,目前,应用最多的是双酚 A 型 PC. 双酚 A 型 PC 是通过 BPA 与碳酸酯为原料合成,主要工艺有界面光气法、熔融酯交换法、固相聚合法、开环聚合法等. 其中界面光气法是最悠久,也是最成熟的一种合成方法,但由于在生产过程中使用了剧毒气体光气,对安全生产和三废处理的要求很高. 固相聚合法要求进行缩聚的预聚体必须具有一定结晶度才行,然而对预聚体进行结晶一般要消耗溶剂,往往是一些如二氯甲烷、氯仿等有毒的含氯溶剂,对环境造成很大危害. 对于开环聚合法跟界面光气法一样使用了有毒气体光气. 所以人们一直寻求一种绿色环保的工艺路线,熔融酯交换法避免使用剧毒光气,而且产品可直接用于加工,不需要溶剂,非常符合绿色环保的要求,受到国内外大型 PC 生产商的高度重视. 用熔融酯交换的方法合成 PC 是一个可逆的反应过程,在无催化剂存在时,反应非常困难. 从催化加速酯交换反应的观点来

看,碱性越强,催化效果越好,但由于高温、高黏性的反应条件,使用强碱性催化剂,将伴随越多的支化交联热降解等副反应的产生^[1],所以现在研究的热点就是改善反应条件、探索一种既能加快反应速率,又不会带来副反应的催化剂. 已报道的催化剂主要有简单的碱性无机盐和复杂的有机碱两大类. Ignatov 等^[2]考察了大量碱性无机盐类催化剂,发现大多数此类催化剂的催化活性都很低,而且还伴有很深的颜色,筛选出了 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Bu_2SnO 、 $\text{La}(\text{ACAC})_3$ 3 种催化剂,它们合成得到的聚碳酸酯产品的黏均分子量都达到了 20000 以上,而且 $\text{La}(\text{ACAC})_3$ 的热稳定性非常好. 一般盐类催化剂会带来颜色、支化交联副反应等问题,限制了 PC 的生产,像德国拜尔、美国通用等国际大公司也致力于寻找新催化剂解决这些问题,通过大量专利文献报道了吡咯、胍类、哌啶、吗啉等含氮含磷的有机碱类催化剂. 通用公司发明的 1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶及其同系物制备出黏均分子量超过 4×10^4 (甚至 5×10^4),端羟基小于 15% 的无色透明产品,苯酚收率超过 96%,并且没有发现催化剂的残留^[3]. 德国拜尔公司以吗啉、哌啶为催化剂得到的产品的支化物含量小于 5×10^{-6} ,端羟基含量在 300×10^{-6} 左

* 2011-03-15 收稿, 2011-05-30 修稿; 国家科技支撑计划(项目号 2011BAZ03281); ** 通讯联系人, E-mail: gywang@cioc.ac
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11064

右,而且具有良好的热稳定性^[4].有机碱类催化剂不但从活性上有所改进,而且大大降低了副反应,改善了产品品质.但是有机碱类催化剂大都结构复杂,生产成本低,并且还有毒性,这些问题同样需要改进.本工作基于对合成 PC 的新型催化剂的探索的基础上,考察了催化剂用量、原料配比、反应时间、反应温度对反应的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

DPC,重庆长风生产,经重结晶提纯后使用;BPA,分析纯,成都市科隆化学试剂厂生产;二氯甲烷,氨水,盐酸,氢氧化钠,乙酰丙酮,吡啶,四氢呋喃,甲醇,乙酸酐都是分析纯试剂.

NICOLET MX-1X 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 NICOLET 公司生产);Bruker Advance 300 NMR 光谱仪(德国 Bruker 生产);0.37 mm 的乌式黏度计;HP 6890/5973 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司);安捷伦 6210 高效液相色谱-飞行时间质谱联用仪(美国 Agilent 公司生产);Waters515 型高效液相色谱仪,Waters2487 型紫外检测器(美国 Waters 公司生产);Waters 515 型凝胶渗透色谱仪(色谱柱为 HR4E-300 × 3.9 mm,检测器为 Waters 2410 RID,美国 Waters 公司生产);

1.2 乙酰丙酮配合物的合成

室温下,将金属的可溶盐溶于去离子水中,加入与金属离子的配位比相应摩尔量的乙酰丙酮,然后用氨水滴定至中性,搅拌 6.0 h,经抽滤,再在 60℃ 下真空干燥 12 h^[2,5].经红外色谱鉴定,证明得到了所要的产品.

1.3 PC 的合成

称取 43.2 mmol 双酚 A 和 46.7 mmol 碳酸二苯酯加入到三颈烧瓶中,然后加入 0.0108 mmol LiACAC,用真空泵排出体系中空气,调节体系压力到 4000 Pa,然后迅速升温到 140℃,待反应物熔化后开启搅拌.通过观察反应馏出物不再增加时,迅速升温至 160℃,保持压力不变.同样的方法先后升温至 180℃ 和 200℃.当反应液泛白变黏稠后,将体系压力降至 100 Pa,快速升温至 240℃.反应 10 min 后再次升温,至 260℃ 反应 10 min 后停止加热,保持压力自然冷却至室温.得到产品质量(通过反应器冷却后质量与反应器的质量差计算) 10.75 g,与理论产量相比,收率为 96.9%.

由于体系中催化剂用量很低,暂时没有采取措施除去.所得产物经核磁共振鉴定,证实为聚碳酸酯.

1.4 PC 的表征

1.4.1 PC 的黏均分子量(M_v)的测定

在 25℃ 恒温水浴环境下,以 CH_2Cl_2 为溶剂,用毛细管内径为 0.37 mm 的乌式黏度计测量 PC 的黏均分子量.25℃ 时 M_v 与特性黏数的关系式^[6]:

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-2} (M_v)^{0.815} \quad (1)$$

1.4.2 PC 产物中支化物(Fries)含量测定

称取 0.5 g PC 溶于 4.0 mL 四氢呋喃中,加入 3.0 mL 18% KOH 甲醇溶液,室温下搅拌 2.0 h,然后加入 1.0 mL 乙酸中和过量 KOH,在搅拌下,结晶 1.0 h 使乙酸钾充分析出,抽滤得滤液^[7].用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)、HPLC 对醇解产物进行定性、定量,从而确定 PC 产物中支化物的含量.

1.4.3 乙酰法测 PC 产品羟端基含量

用乙酰酐吡啶溶液做乙酰化试剂,以由 1 份 0.1% 甲酚红水溶液和 3 份 0.1% 百里酚蓝水溶液组成的混合液为指示剂,用 NaOH 甲醇溶液做滴定液(用标准级邻苯二甲酸钾进行标定)^[8],滴定 PC 产品的乙酰化溶液中过量的乙酸,从而计算羟基消耗的乙酸酐量,得到端羟基含量.

1.4.4 凝胶渗透法(GPC)测量产品的分子量分布

色谱柱为 HR4E (300 × 3.9 mm),Waters 515 型进样泵进样,检测器为 Waters 2410 RID,用四氢呋喃做溶剂兼洗脱剂,流量为 0.35 mL/min,进样量为 10 μL ,检测器温度和柱温都是室温,以 PST 做标准.

2 结果与讨论

2.1 不同乙酰丙酮配合物的催化活性

制得的乙酰丙酮配合物的红外谱图与其标准谱图基本上吻合,证明制得的产品就是乙酰丙酮配合物^[9].除了乙酰丙酮金属配合物以外,还考察了其它碱性无机盐类催化剂的催化活性.用各种催化剂合成的 PC 产品的 $[\eta]$ 和产品颜色见表 1.从表 1 可以看出,催化剂活性顺序依次为氢氧化物 > 乙酰丙酮配合物 > 碳酸盐催化剂;碱金属 > 碱土金属-La 系金属 > 过渡金属(锌例外),其中 KOH、NaOH、LiACAC、NaACAC 的催化活性较

Table 1 Catalytic activity of different metal compounds in the melt transesterification of BPA with DPC ($n_{\text{BPA}}:n_{\text{DPC}}:n_{\text{LiACAC}} = 1.0:1.08:2.5 \times 10^{-4}$)

Catalysts	$[\eta] (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Color
Li_2CO_3	0.109	Yellowish
Na_2CO_3	0.510	Yellowish
K_2CO_3	0.259	Yellowish
LiOH	0.319	Colorless
NaOH	0.805	Colorless
KOH	1.097	Colorless
LiACAC	0.710	Colorless
NaACAC	0.766	Colorless
KACAC	0.589	Brown
CsACAC	0.309	Colorless
$\text{Mg}(\text{ACAC})_2$	0.407	Yellowish
$\text{Ca}(\text{ACAC})_2$	0.439	Yellowish
$\text{Sr}(\text{ACAC})_2$	0.490	Orange
$\text{Ba}(\text{ACAC})_2$	0.585	Yellow
$\text{TiO}(\text{ACAC})_2$	0.150	Dark brown
$\text{Cr}(\text{ACAC})_3$	0.251	Yellowish
$\text{Mn}(\text{ACAC})_2$	0.204	Yellowish
$\text{Ni}(\text{ACAC})_2$	0.144	Yellowish
$\text{Cu}(\text{ACAC})_2$	0.353	Reddish brown
$\text{Zn}(\text{ACAC})_2$	0.627	Colorless
$\text{Cd}(\text{ACAC})_2$	0.121	Colorless
$\text{La}(\text{ACAC})_3$	0.447	Orange
$\text{Ce}(\text{ACAC})_3$	0.482	Khaki
Bu_2SnO	0.351	Colorless
$\text{Al}(\text{ACAC})_3$	0.125	Dark brown

好,所得到的 PC 产品的 $[\eta]$ 达到 $0.7 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,且产品为无色. 根据螯合配位理论,金属离子与 DPC 的酯羰基配位,使羰基氧的电子密度降低,增加了对羰基的碳原子的吸电子作用,从而增强了碳原子的亲电性,促进酯交换反应. 金属离子的作用强弱由金属离子和羰基的配位键的强弱决定,然而配位键的键能很低很难测量. Tomita^[10]等曾经报道二苯甲酰甲烷 (DBM) 的金属配合物的羰基的伸缩振动频率与 DMB 的金属配合物的平衡常数的对数值 ($\lg\beta_1$) 呈直线关系,可以用来表征羰基与金属的配位能力,他们指出 $\lg\beta_1$ 值居中时催化活性最高. DPC 和乙酰丙酮与金属离子的配位能力可以用 $\lg\beta_1$ 值体现. 图 1 将 $[\eta]$ 对 $\lg\beta_1$ 作图,发现与 Tomita 等的结果不同. 图分为 2 个部分,从 K 到 Mg 以及从 Cd 到 Al 2 个火山型趋势. 从 K 到 Mg 的 $\lg\beta_1$ 太小,按照螯合配位理论,活性应该很低才对,而从 Cd 到 Al 的火山型曲线符合螯合配位理论, $\lg\beta_1$ 值处于中间的活性高. 说明催化合成 PC 反应的催化剂活性不能单单用螯合配位理论说明. 因为乙酰丙酮阴离子是一种弱

碱同样能够起到催化作用,而且 $\lg\beta_1$ 同时影响到在 $\lg\beta_1$ 较低时,乙酰丙酮离子容易解离,浓度大,从而活性会随着 $\lg\beta_1$ 的减小而增大,而且活性很高 (NaACAC 和 LiACAC 的都高过 $\text{Zn}(\text{ACAC})_2$ 的). 但是当 $\lg\beta_1$ 减小到一定值,螯合配位作用就太低了,从而出现减小的趋势,所以乙酰丙酮离子浓度和 $\lg\beta_1$ 共同影响着催化剂活性. 第 1 个火山头是乙酰丙酮阴离子浓度占主导作用的阶段,而由于随着 $\lg\beta_1$ 增大,乙酰丙酮离子浓度降低, $\lg\beta_1$ 作用逐渐增强,第 2 个火山头又 $\lg\beta_1$ 起到主导作用,受螯合配位作用影响较大. DPC 和 BPA 的熔融酯交换过程是受催化剂碱性和金属离子的螯合配位作用共同影响的,只有具有适当的碱性和合适的配位能力才能有效地催化这个反应.

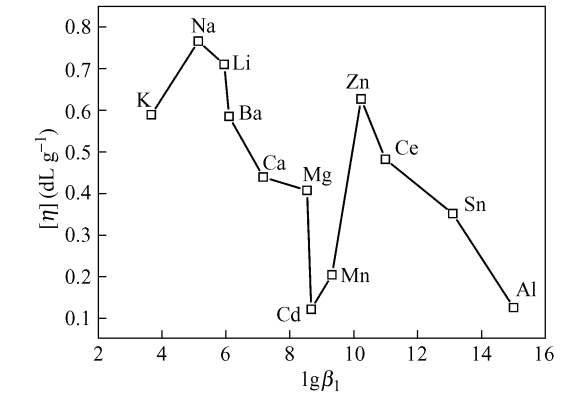


Fig. 1 Values of $[\eta]$ of PC synthesized with various metal acetylacetonates as catalysts against stability constants ($\lg\beta_1$) of dibenzoyl methane (DBM) complexes of the corresponding metal species

2.2 不同催化剂对 PC 产品的端羟基含量、多分散性的影响

端羟基的含量、多分散性指数 (polydispersity index, PDI) 是影响 PC 热稳定性、抗水解性重要指标, Adam^[11]等的报道,端羟基量与分子量的平方根成反比,以及文献报道^[12],当分子量低于 1.1×10^4 的质量分数在 10% ~ 15% 以上时,就会对 PC 的机械性能和热稳定性能造成较大的影响. 为提高 PC 产品的使用寿命和产品强度,应该尽量减少端羟基含量,降低 PDI 值. 将端羟基含量和 PDI 的测量结果列于表 2. 从表 2 可以看出,由 K、Na、Li、Ba 的乙酰丙酮盐催化剂合成的 PC 羟基含量低于 KOH 催化剂,其中, LiACAC、NaACAC 催化剂合成的 PC,不仅羟基含量低,而且 PDI 值小,分子量分布较窄,有利于改善 PC 的性能. 从表 2

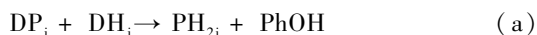
中还可看出,PC 的 PDI 与 ρ_n 有较大的关系,当 ρ_n 在 1.0 附近时,对应的 PDI 值最小,对应的 PDI 值最小,而当 ρ_n 偏离 1 时,不论是 >1 、还是 <1 ,其 PDI 较大.

Table 2 Terminal hydroxy group content and polydispersity index of PC samples catalyzed by different catalysts

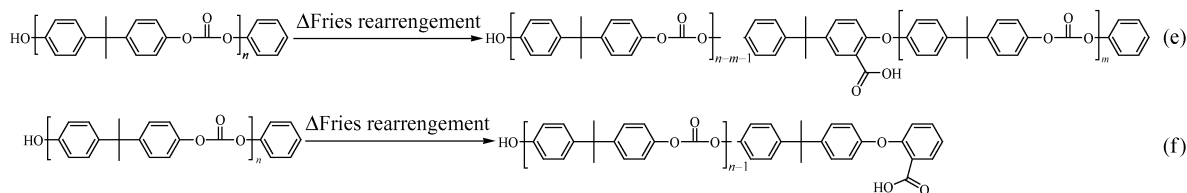
Catalysts	$\rho_m^a \times 10^{-4}$	ρ_n^b	M_w	M_n	PDI
KACAC	0.602	0.733	37700	12200	3.10
Ba(ACAC) ₂	0.648	0.786	37600	12100	3.10
LiACAC	0.444	1.005	47900	22600	2.12
NaACAC	0.582	1.154	49100	19800	2.48
Zn(ACAC) ₂	0.798	1.253	43000	15700	2.74
KOH	0.733	1.485	55700	20300	2.75
CsACAC	1.643	1.539	28400	9400	3.03
Ce(ACAC) ₃	1.393	1.673	31000	12000	2.58

^aThe molar concentration of hydroxyl end in 1 g of PC; ^bThe number of hydroxyl end in one PC molecular; $\rho_n = \rho_m \times M_n$

BPA 和 DPC 2 种单体通过熔融酯交换反应合成 PC,PC 两端的基团可能会有 3 种形式:两边端基都为苯氧基(DP)、两边端基都为酚羟基(DH)、一边为苯氧基另一边为酚羟基(PH),在反应过程中,链增长的主要模式及端基的变化可能有以下 4 种:



在链增长过程中,端基含量会不断降低,但端基的形式会发生变化,在(a)方式中,两种中间体端基的形式变为另一种端基形式,在(b)、(c)、(d)3 种方式中,具有两边端基相同的形式保持不变,端基配比不发生变化.催化剂在体相中的分布及催化性能的差异,可使催化剂在不同聚合度端基的催化活性的大小不同,从而要产生不同的主链增长模式.



形成带有羧基支链的结构,支链羧基继续增长形成带支链结构的 PC,这种结构影响到 PC 的结晶度、密度、机械强度、耐热、耐溶剂等的稳定性以及熔融加工性能,对 PC 的应用有很大的负面

影响,所以在生产过程中应该尽量减少支化反应的发生.由于 PC 的分子量太大,很难用常规的分析方法,如红外光谱、核磁共振、气相色谱、液相色谱,对其进行直接分析来检测 Fries 产物.所以本

PC 合成分为 2 个阶段,首先是预聚过程,这个过程反应温度较低,真空度较低;其次是缩聚过程,过程中温度较高,真空度较高.从以上反应结果我们可以得到一个推论:在预聚阶段,反应体系中主要是 2 种原料双酚 A(DH 型,2 种端基都为羟基)和 DPC(DP 型,2 种端基都为苯氧基),链增长主要是(a)方式,随着反应的进行 DH、DP 型逐渐减少,生成的混合端基(PH)逐渐增多,在预聚结束时,体系存在的主要类型是 PH,同时也可能存在一部分 DH 型或 DP 型,DH 和 DP 同时存在的可能性较小,存在 DH 还是 DP 型与所用的催化剂有关.

在缩聚阶段,根据预聚阶段的结果会出现 3 种情况:

(1)主要为 PH 型预聚体,聚合的链增长模式主要以(d)种为主;(2)主要为 PH、还有少量 DH 型预聚体,聚合的链增长模式主要为第(c)、(d)2 种模式;(3)主要为 PH、还有少量 DP 型预聚体,聚合的链增长模式主要为第(b)、(d)2 种模式.

链增长模式越多,可导致聚合物的分子的分布越广,PDI 越大.

从表 2 可以看出, LiACAC、NaACAC 催化剂所得 PC 的 ρ_n 值约等于 1,表明聚合物中端基主要存在的为 PH,其分子量分布最好. Zn(ACAC)₂、KOH、CsACAC、Ce(ACAC)₃ 催化剂所得 PC 的 ρ_n 值约 >1 ,表明聚合物的端基应存在 PH 和 DH 型,其分子量的分布次之. KACAC、Ba(ACAC)₂ 催化剂所得 PC 的 $\rho_n < 1$,表明聚合物的端基应存在 PH 和 DP 型,其分子量分布最差.所以 LiACAC 催化剂可以得到高品质的 PC 产品.

2.3 PC 样品的 Fries 含量测定

由于熔融酯交换法合成 PC 反应温度很高,会引起 Fries 重排^[13]:

影响,所以在生产过程中应该尽量减少支化反应的发生.由于 PC 的分子量太大,很难用常规的分析方法,如红外光谱、核磁共振、气相色谱、液相色谱,对其进行直接分析来检测 Fries 产物.所以本

研究是先对 PC 样品进行醇解,然后对醇解产物进行分析.首先对其进行了 GC-MS 分析,在气相色谱图中除了溶剂、苯酚、双酚 A,还发现了一种含量非常少的杂质,其质谱图与 Shibata^[14]等的研究结果比较,证明是对-异丙烯苯酚.即使用纯双酚 A 进行 GC-MS,也产生了对-异丙烯苯酚,正如 Hirano^[15]等的研究,双酚 A 非常容易热分解出对-异丙烯苯酚,所以需要选择低温条件的分析手段.为确定支化产物的存在,又采用 LC-MS 对 PC 醇解样品进行分析,确定样品中含有非常微量的水杨酸和含支羧基双酚 A 两种支化产物,正是 Fries 重排产生的结构.确定了存在 Fries 产物后,对 PC 醇解产品进行 HPLC 定量分析. PC 醇解产物中除了溶剂、苯酚以及大量 BPA 外,还有 1 个峰,它的紫外吸收在 190 ~ 400 nm 之间有 3 个最大吸收峰,分别为 223.7、284.0 和 313.8 nm,可以断定为 Fries 产物的吸收峰^[16,17].通过面积归一法测得 Fries 产物含量,结果列于下表 3.

Table 3 Fries level in PC samples catalyzed by different catalysts

Catalysts	BPA (%)	Fries level (%)
KOH	97.94	0.21
NaOH	97.64	0.22
Zn(ACAC) ₂	97.07	0.43
KACAC	97.52	0.26
CsACAC	97.82	0.53
NaACAC	98.30	0.29
LiACAC	97.24	0.25

比较以上几种产品的支化含量,可以看出 PC 醇解产物中只含有少量 Fries 产物,其中反应活性较高的 KOH、NaOH 以及 LiACAC 3 种催化剂所得到的产品中 Fries 产物含量反而更少, KOH 和 NaOH 为强碱,影响 PC 热稳定性,所以 LiACAC 不但是一种高效催化剂,而且得到产品的支化物含量也非常少.

2.4 反应条件对反应的影响

原料 BPA 在 150℃ 会发生副反应^[18],热分解出对羟基异丙烯,对羟基异丙烯是非常有活性的物质,会进一步引起支化交联反应,考虑到尽量保证反应速率,将酯交换阶段的反应初温设定在 140℃ 以下. DPC 的挥发性要比 BPA 好,这样在相同条件下,在反应过程中 DPC 要损失的更多,在选择原料配比时, DPC 的加入量要比 BPA 多.

2.4.1 催化剂用量的影响

由图 2 可以看出, LiACAC 用量对 PC 特性黏数影响非常明显,随着 LiACAC 用量的增加,黏均

分子量呈直线上升,当其用量为 1.5×10^{-4} mol/mol BPA 是黏均分子量已经达到 20500,已经能够满足生产需求,而且催化剂用量增加除对成本有影响外,对产品稳定性影响很大.在尽量减少催化剂用量的基础上,选择 1.5×10^{-4} mol/mol BPA 的催化剂用量进行进一步研究.

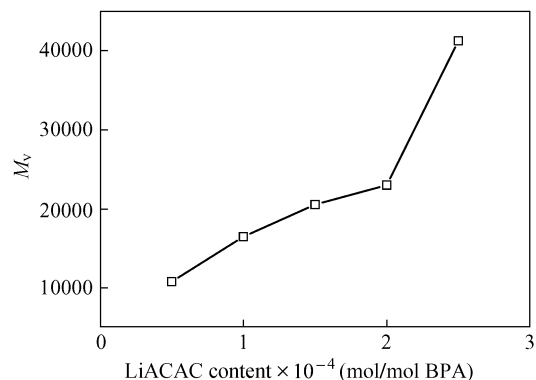


Fig. 2 Effect of LiACAC content on Viscosity-average molecular weight (M_v) of PC samples

$n_{\text{BPA}} : n_{\text{DPC}} = 1.0 : 1.08$; Temperature: 140 ~ 250℃; Transesterification pressure: 4000 Pa; Melt polymerization pressure: 100 Pa

2.4.2 反应物配比的影响

反应物配比也是影响 PC 黏均分子量的一个重要因素,因为在反应缩聚阶段,端基浓度不平衡会引起反应终止,造成产品达不到高聚合度.因为 DPC 跟 BPA 挥发性以及在反应体系的扩散性不同,配比会偏离理论的 1:1,结果如图 3.

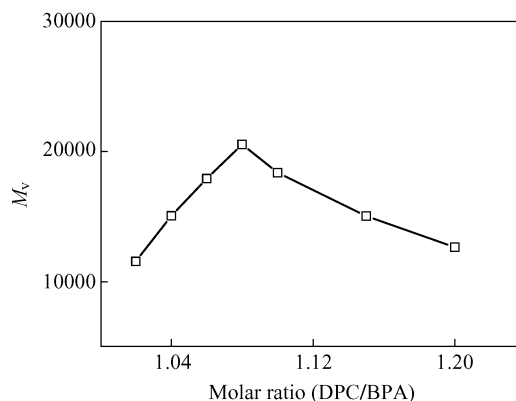


Fig. 3 Effect of initial DPC/BPA molar ratios on the M_v of PC samples

$n_{\text{BPA}} : n_{\text{LiACAC}} = 1.0 : 1.5 \times 10^{-4}$; Temperature: 140 ~ 250℃; Transesterification pressure: 4000 Pa; Melt polymerization pressure: 100 Pa

由图 3 可以看出 M_v 随配比先增加后降低,

当配比为 1.08 时达峰值 20500, 在 1.06 到 1.10 之间时, 黏均分子量在 20000 左右.

2.4.3 酯交换阶段的压力对反应的影响

酯交换阶段需要不断蒸除反应产生的苯酚, 促进反应进行, 而苯酚常压的沸点为 182℃, 所以需要减压才能保证反应进行. 当减压到 13300 Pa 时, 沸点变为 118℃^[19], 为尽量保证苯酚蒸除, 压力应小于 13000 Pa. DPC 在 2000 Pa 的沸点为 167 ~ 168℃^[20], 为防止把 DPC 蒸出, 压力应设在 2000 Pa 以上. 选择 4000 Pa 到 10000 Pa 考察酯交换阶段压强的影响, 结果如图 4.

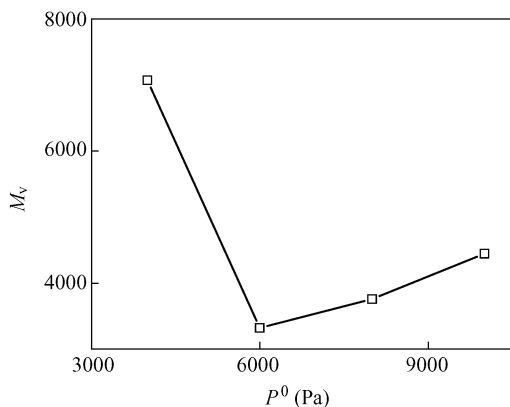


Fig. 4 Effect of transesterification pressure on the M_v of prepolymer samples

$n_{\text{BPA}} : n_{\text{DPC}} : n_{\text{LiACAC}} = 1.0 : 1.08 : 1.5 \times 10^{-4}$; Temperature: 140 ~ 200℃

从图上看出从 10000 Pa 到 6000 Pa 黏均分子量变化很少, 都在 4000 以下. 反应前后质量变化情况 (如表 4).

Table 4 Effect of initial pressure on the mass reduce during the transesterification process

P_0 (Pa)	Δm (g)	m_{pc} (g)	m_{L} (g)
4000	8.72	10.557	0.773
6000	8.31	9.257	2.763
8000	7.85	9.190	2.370
10000	8.54	9.758	1.392

从表 4 可以看出, 压力不同, Δm (反应瓶前后质量变化)、 m_{pc} (经过重结晶处理后的样品质量) 和 m_{L} (相对于加料质量, 反应后的质量损失: $m_{\text{L}} = m_{\text{BPA}} + m_{\text{DPC}} - m_{\text{pc}} - \Delta m$) 有很大不同. 经过分析可以看出, 在 10000 Pa 时, 原料被蒸出的量小, 反应充分, 但是因为毕竟真空度不够, 酯交换后的预聚物的聚合程度达不到. 6000 Pa 和 8000

Pa 的时候反应速率跟不上蒸出速率, 使前后损失很多, 反而黏均分子量比在 10000 Pa 时还低. 只有在 4000 Pa 时, 反应速率够快, 真空度够低, 合成的预聚物的黏均分子量达到 7069, 是最高的.

2.4.4 缩聚阶段反应温度对反应的影响

考察了催化剂用量、原料配比以及酯交换阶段反应初压对反应的影响后, 还考察了缩聚阶段反应温度对反应的影响. 因为考虑到 BPA 的分解, 以及还要保证一定的反应速率, 所以将酯交换阶段初温设定为 140℃, 然而还需要对反应的缩聚阶段的温度进行考察, 结果如图 5. 从图上可以看出, 缩聚阶段, PC 黏均分子量是随着温度增加而提高的. 温度到达 260℃ 后增加就不明显.

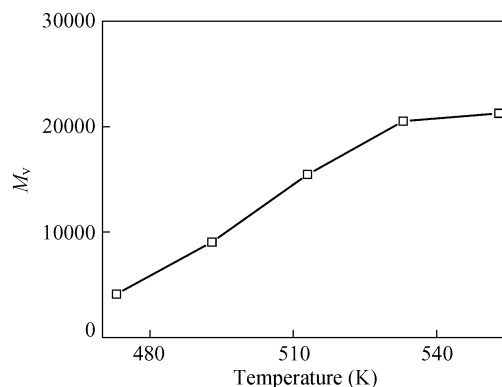


Fig. 5 Effect of temperature on the M_v of PC samples during the melt polymerization stage

$n_{\text{BPA}} : n_{\text{DPC}} : n_{\text{LiACAC}} = 1.0 : 1.08 : 1.5 \times 10^{-4}$; Transesterification pressure: 4000 Pa; Melt polymerization pressure: 100 Pa

3 结论

本文采用熔融法合成 PC, 选择 LiACAC 做催化剂, 考察了催化剂用量、原料配比、反应初压以及反应温度对反应的影响, 并且研究了端羟基量、端基分布、分子量以及 PDI 之间的相互关系. 研究表明端羟基含量随着分子量的增加而减小; 当两种端基接近等当量时, 产品分散性也好. 在合成 PC 的过程中发生了 Fries 重排. LiACAC 是一种优良的催化剂, 可以用来合成高黏均分子量、低支化含量、低 PDI 值的 PC, 最佳反应条件为, LiACAC 的用量为 1.5×10^{-4} mol/mol BPA、原料配比 $n_{\text{DPC}} : n_{\text{BPA}} = 1.08$ 、缩聚阶段反应温度为 260℃、酯交换阶段压强设在 4000 Pa.

REFERENCES

- Kim Y S, Choi K Y, Chamberlin T A. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31 (9) : 2118 ~ 2127
- Ignatov V N, Tartari V, Carraro C, Pippa R, Nadali G, Berti C, Fiorini M. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202 (9) : 1941 ~ 1949
- General Electric Company (通用电气公司). CN patent, C08G64/06, 1 098419. 1994-05-27
- Bayer (拜耳公司). CN patent, C08G64/30, 1 261903. 1998-06-24
- Journal of the Chemical Society of Japan (日本化学会). *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry* (无机化合物合成手册), Vol 3 (第三卷). 1st ed (第一版). Translated by Cao Huimin (曹惠民). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化工出版社), 1988. 601 ~ 618
- Moore W R, Uddin M. *Eur Polym J*, 1969, 5 (1) : 185 ~ 193
- General Electric Company (通用电气公司). CN patent, C08G64/30, 1 701085. 2003-07-18
- Collins E A. *Experiments in Polymer Science* (聚合物科学实验), 1st ed (第一版). Translated by Wang Yingkang (王盈康), Cao Weixiao (曹维孝). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1983. 381 ~ 387
- West R, Riley R. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1958, 5 (4) : 295 ~ 303
- Tomita K, Ida H. *Polymer*, 1975, 16 (3) : 185 ~ 190
- Adam G A, Hay J N, Parsons I W, Haward R N. *Polymer*, 1976, 17 (1) : 51 ~ 57
- Chenguang Company of Chemical Industry (晨光化工厂). *Polycarbonate* (聚碳酸酯), 1st ed (第一版). Beijing (北京): Journal of Fuel Chemistry (燃料化学出版社), 1973. 147 ~ 148
- Oba K, Ishida Y, Ito Y, Ohtani H, Tsuge S. *Macromolecules*, 2000, 33 (22) : 8173 ~ 8183
- Shibata A, Toyota K, Miyake K, Katayama A. *Chemosphere*, 2007, 68 : 2096 ~ 2103
- Hirano T, Honda Y, Watanabe T, Kuwahara M. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2000, 64 (9) : 1958 ~ 1962
- Bisht P B, Okamoto M, Hirayama S. *J Phys Chem B*, 1997, 101 (44) : 8850 ~ 8855
- Zhao Hemeng (赵贺猛), Jiang Meijia (姜美佳), Tian Hengshui (田恒水). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (2) : 192 ~ 197
- Hsu J P, Wong J J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (8) : 2672-2676
- Vostrikova V N, Komarova T V, Reshetov S A. *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, 1981, 54 (5) : 967 ~ 968
- Oki M, Nakanish H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1971, 44 (12) : 3419 ~ 3423

SYNTHESIS OF POLYCARBONATE BY MELT TRANSESTERIFICATION PROCESS

ZHANG Tingjian^{1, 2, 3}, YANG Xiangui^{1, 3}, LI Jianguo^{1, 3}, HU Yu^{1, 2}, WANG Gongying^{1, 3}

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049) (³ Changzhou Institute of Chemistry, Changzhou 213164)

Abstract Polycarbonate is synthesized by melt transesterification of diphenyl carbonate (DPC) with bisphenol A (BPA). The catalytic activity of metal acetylacetonates and the effects of the stronger or weaker bond between the catalyst and the reactant, catalyst concentration, initial monomer molar ratio, initial pressure and temprature are investigated. The logarithms of the stability constants ($\lg\beta_1$) of dibenzoyl methane (DBM) complexes of the corresponding metal species are regarded as corresponding to the bond strength between metal species (catalyst) and benzoyl group (reactant), which are correlated by double volcanoes-shaped relationship with the intrinsic viscosity ($[\eta]$) of the PC produded with the corresponding metal acetylacetonates as catalysts. Consequently, the catalytic activity of the metal compounds is affected by the basic of acetylacetonate anion and the chelating capacity of each metal species, which is found to be very useful in forecasting the catalytic activity of the metal compound. In all the catalysts, lithium acetylacetonate (LiACAC) is the best one, by which the sample catalyzed has the lowest fries level and polydispersity index ($PDI = 2.12$), besides its colorless and high molecular weight ($[\eta] = 0.710 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$). Our study exhibites that the best reagent molar ratio: $n_{\text{BPA}} : n_{\text{DPC}} : n_{\text{LiACAC}} = 1.0 : 1.08 : 1.5 \times 10^{-4}$, the optimal initial pressure in the transesterification stage: 4000 Pa and the optimal melt polymerization temperature 260°C.

Keywords Polycarbonate, Melt transesterification, Lithium acetylacetonate, Fries arrangement