

·研究简报·

环状碳酸酯低聚物的合成及其开环聚合的研究*

陈雨萍 魏 玮 李 革

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

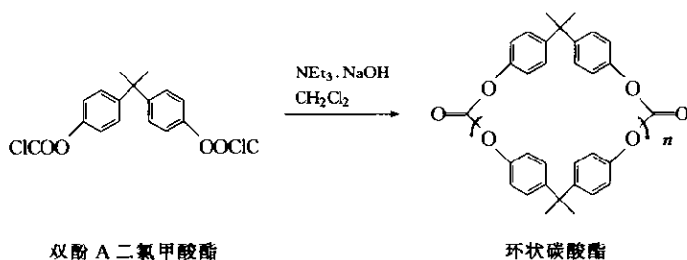
关键词 环状碳酸酯低聚物, 聚碳酸酯, 开环聚合

环状单体的开环聚合在合成高聚物方面具有突出的优点,即在聚合过程中没有副产物、热效应低、聚合速度快,能在短时间内达到很高的分子量,是一条重要的合成路线.双酚 A 型聚碳酸酯(BPAPC)的开环聚合研究始于六十年代,但进展缓慢,主要原因是由于环状碳酸酯低聚物的合成存在收率低、工艺过程繁琐等问题.最近几年环状碳酸酯的合成取得较大的进展^[1,2],大幅度地提高了环状碳酸酯的成环收率,为 BPAPC 开环聚合的研究奠定了基础.目前有关这方面的研究相当活跃,尤其是环状碳酸酯低聚物的合成、成环机理及其结构与性能的研究^[3,4].由于环状碳酸酯低聚物是 BPAPC 开环聚合的重要中间体,它的结构与性能将影响其开环聚合能力.因此本文着重报道环状碳酸酯低聚物的合成、结构及其开环聚合研究的初步结果.

1 环状碳酸酯低聚物的合成

1.1 双酚 A 二氯甲酸酯的制备 制备方法有两种:一是按文献[5]方法合成,得到固体的双酚 A 二氯甲酸酯,并用己烷进行重结晶得到纯的双酚 A 二氯甲酸酯.另一种方法是按常用的合成方法,即先将双酚 A 在 NaOH 水溶液中转化为双酚 A 双酚钠盐,加入二氯甲烷溶剂,再与通入的光气反应生成双酚 A 二氯甲酸酯的二氯甲烷溶液(1.0 mol/L),以上两种制备都由天津有机化工二厂代加工.

1.2 环状碳酸酯低聚物的合成 最近 Brunelle 等人提出一条有效的合成路线,即通过双酚 A 二氯甲酸酯的水解/缩合而合成.该方法是在通常的聚碳酸酯界面缩聚方法的基础上,提出一条所谓的“假高稀释”(Pseudo-highdilution)的反应条件,也就是将单体(双酚 A 二氯甲酸酯)二氯甲烷溶液,催化剂三乙胺, NaOH 水溶液等反应物由原来的一次性投料



* 1996-01-16 收稿;1996-09-18 修稿;国家自然科学基金资助项目

改成单体、催化剂等反应物连续加料,当单体一滴滴地加入,在高速搅拌下迅速分散,造成单体浓度处于高度稀释的状态,此时,分子内的缩合优于分子间的反应,因而大幅度地提高了环状碳酸酯的成环收率.环状碳酸酯低聚物是通过双酚 A 二氯甲酸酯的水解、缩合和成环三个过程完成的,严格地控制三者的反应速度比,寻找最佳的成环条件是很关键的.我们曾按 Brunelle 的合成条件进行重复实验,但环状低聚物成环收率只有 40% 左右,而且忽高忽低不稳定,经过仔细分析发现,双酚 A 二氯甲酸酯溶液(按上第二种方法制备),除主要产物外还有产物的二、三四聚体和其他反应不完全产物.单体纯度不纯,反应条件不易控制.后来改用固体和纯化双酚 A 二氯甲酸酯,并配制

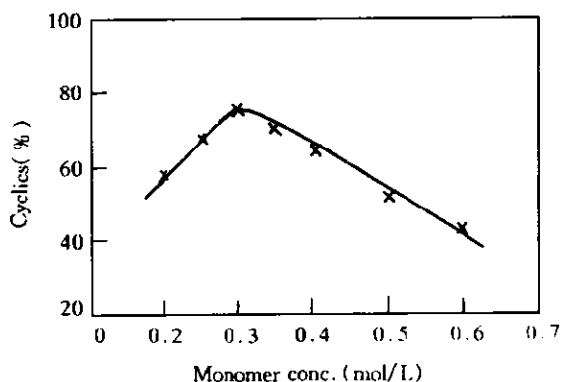


Fig. 1 Effect of monomer concentration on cyclic yield

成各种浓度的二氯甲烷溶液,在其他反应条件不变下,找出最佳的单体浓度如图 1 所示,当浓度为 0.3 mol/L 时,可获得成环收率为 75% 左右,这说明单体的纯度和浓度对其成环收率的影响是相当重要的,具体的合成方法参照文献[1].

2 环状碳酸酯低聚物的结构与性能

由上合成的环状碳酸酯低聚物是一种白色粉末状的混合物($n = 1 \sim 20$),熔点为 $180 \sim 195^\circ\text{C}$. 由于混合物不便于进行结构表征,故将其分级分离^[1],并挑选出有代表性的环状碳酸酯的二、三、四聚体进行如下的结构与性能的测试.

FTIR: 仪器用 Bruker IFS113 型付里叶红外光谱仪,溴化钾压片,一般认为 BPAPC 存在两种构象即苯环与羰基之间呈顺-反式(cis-trans)和反-反式(trans-trans)两种异构体,在 BPAPC 纯结晶中只呈单一的顺-反式构象结构,而在无定形 BPAPC 中顺-反和反-反式异构体同时存在,两种构象的存在与差别可借助红外光谱上谱带的差别和变化来鉴别,如碳酸酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 不对称伸缩振动,羟基($\text{C}=\text{O}$)和苯环骨架振动等谱带,在 BPAPC 纯结晶相中上述相应谱带分别出现在 1223 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1785 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 和 1603 cm^{-1} (苯环), 而无定形的 BPAPC 上述相应谱带呈双谱带的特性分别为 $1252/1223\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 其中 1252 cm^{-1} 为主吸收谱带, 1223 cm^{-1} 为肩带. $1767/1785\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), 其最大吸收谱带在 1767 cm^{-1} , 1785 cm^{-1} 为小肩带. 苯环的双谱带为 $1594/1603\text{ cm}^{-1}$ ^[6]. 图 2 是环状碳酸酯二、三、四聚体的 FTIR 谱图.

从谱图中可看到二聚体中上述相应谱带分别出现在 1230 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1783 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 和 1601 cm^{-1} (苯环) 与 BPAPC 纯结晶相谱带非常吻合. 四聚体中羟基谱带也在 1783 cm^{-1} 处呈强吸收谱带,但在低波数侧有个斜波. $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 谱带在 1230 cm^{-1} 处出现强吸收外, 1250 cm^{-1} 附近有个明显的肩带. 还可看到苯环宽的双谱带吸收,与半晶型的 BPAPC 谱带相似. 三聚体的谱带更类似于无定形 BPAPC 谱带,羰基谱带出现在

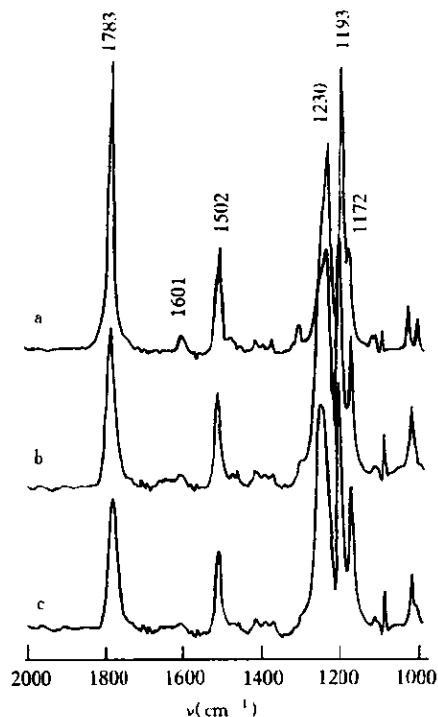


Fig. 2 FTIR of BPA cyclic dimer (a), cyclic tetramer (b), and cyclic trimer (c) carbonates

DSC: 用 Perkin Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪测定, 样品用量约 10 mg, 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 由 50°C 升至 380°C 进行第一次 DSC 升温扫描, 得到谱图 4. 从图 4 中可看到在二、三、四聚体的熔融峰分别出现在 325°C 、 341°C 和 355°C , 还可看到在二聚体熔融峰之后有很大的放热峰 ($\Delta H = -16 \text{ J/g}$), 而在三和四聚体熔融峰之后这种放热峰则变得很小, 该放热峰可认为是聚合放热峰. 图 5 是由第一次 DSC 升温扫描后, 快速降温至 50°C

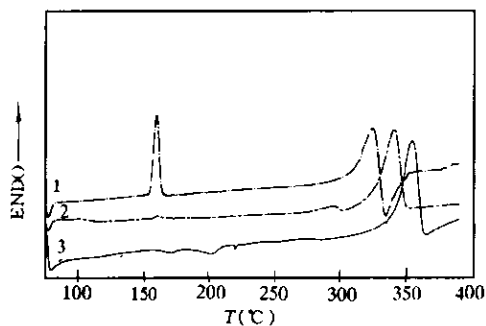


Fig. 3 The first heating of cyclic carbonates in DSC
1. BPA cyclic dimer; 2. cyclic trimer; 3. cyclic tetramer

1778 cm^{-1} 处, C—O—C 谱带在 1240 cm^{-1} 处呈宽谱带, 苯环也呈双谱带, 上述结果表明二聚体由于环尺寸小, 苯环的自由旋转受阻, 与羟基之间只呈单一的顺-反式构象并具有很高的结晶度, 在三和四聚体中由于环尺寸已足够大, 苯环的自由旋转空间障碍小, 故两种异构体可同时存在, 只是四聚体中顺-反异构体占较大的比例, 这可能是环状低聚物中偶数比奇数低聚物更易结晶, 四聚体的结晶性能比三聚体好.

$^1\text{H-NMR}$: 用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪测定, DCCl_3 作溶剂. 从测试得到的结果, 可看到环张力对苯环上 CH 质子化学位移的影响. 环张力大的二聚体, 由于环尺寸小, 易受对侧苯环的影响, 苯环上 CH 质子的化学位移显著地向高场移动, 移至 $\delta = 7.01$ 和 6.81 . 随着环尺寸的增大, 这种化学位移也逐渐减弱, 在三聚体中相应的化学位移值为 $\delta = 7.18$ 和 7.10 , 而在四聚体中这种化学位移值为 $\delta = 7.21$ 和 7.16 , 它与线型 BPAPC 的化学位移值 $\delta = 7.24$ 和 7.16 相差不多.

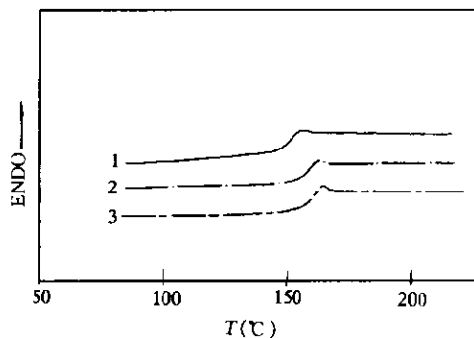


Fig. 4 The second heating of cyclic carbonates in DSC
1. BPA cyclic dimer; 2. cyclic trimer; 3. cyclic tetramer

时,又开始第二次 DSC 升温扫描(20℃/min)测到的谱图,图中的转变温度是二、三、四聚体在熔融后开环聚合得到的高分子量聚碳酸酯的玻璃化转变温度,分别为 149.8、157.5 和 158.1℃.这说明无论是二聚体还是三和四聚体在熔融之后,开环聚合立即开始,短短的几分钟就可得到高分子量的高聚物.

3 环状碳酸酯低聚物的开环聚合

从上 FTIR、NMR 和 DSC 对环状二、三、四聚体的结构表征来看,虽然环尺寸不同,受到的环张力的影响也不同.但在结构上仅存在构象和结晶状态上的差别,而对它们的开环聚合能力影响不大,因此用环状碳酸酯低聚物的混合物进行开环聚合是可以顺利进行的.这里聚合是采用熔融聚合(在试管或模具中进行),由于环状低聚物的熔点较低,聚合可在较低的温度下进行(280℃),在氮气的保护下,加入少量的催化剂,聚合时间 5 min,具体聚合条件列于表 1 中,表中高聚物分子量是用粘度法测得的粘均分子量.表中 4# 样品的分子量要比 2# 样品高得多,它们的差别在于 4# 样品是经过柱色谱纯化过的,经纯化后 4# 样品的熔点范围变窄,由原来的 180~195℃ 变成 185~195℃,分子量的增高可能是环状低聚物中某些杂质被去除,因为杂质的存在起到链终止剂的作用,这里还对 2# 和 4# 样品进行力学拉伸行为(Instron 1122 型拉伸仪,拉伸速率 20 mm/min)和动态力学行为(Perkin Elmer, DMA-7 型, 5℃/min, 1Hz)的测量,试样是用溶液浇铸成膜,膜厚约 0.5 mm,测试结果列于表 2 中,可以看到 4# 样品的力学性能普遍比 2# 样品高,起始模量,断裂强度和断裂伸长分别提高 22%, 18% 和 20%,同时由动态力学 DMA 测到的 T_g ,也由 153℃ 提高到 157℃.

Table 1 The polymerization of cyclic carbonate oligomers

Samples	Catalyst	Conc. (mol%)	Temp. (℃)	Time (min)	Polymer M_g
1	<i>n</i> -Bu ₄ NBPh ₄	0.05	280	5	7000
2	<i>n</i> -Bu ₄ NBPh ₄	0.1	280	5	54000
3	<i>n</i> -Bu ₄ NBPh ₄	0.2	280	5	49500
4	<i>n</i> -Bu ₄ NBPh ₄	0.1	280	5	110000

Table 2 Mechanical properties of polycarbonate obtained from cyclic carbonate oligomers

Samples	Modulus (GPa)	Tensile break (MPa)	Elongation (%)	T_g^* (℃)
2	0.18	69	180	153
4	0.23	85	230	157

* by DMA measurement

REFERENCES

- 1 Brunelle D J, Boden E F, Shannon T G. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2399 ~ 2402
- 2 Brunelle D J, Shannon T G. *Macromolecules*, 1991, 24: 3035 ~ 3044
- 3 Kosky P G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29: 101 ~ 111
- 4 Brunelle D J, Grabauskas M F. *Macromolecules*, 1993, 26: 2724 ~ 2729
- 5 Wingfoot Corp. Br. Patent, 613280, 1948
- 6 Schmidt P, Dybal J, Turska E, et al. *Polymer*, 1991, 32: 1862 ~ 1865

SYNTHESIS AND RING OPENING POLYMERIZATION OF THE CYCLIC OLIGOMERIC AROMATIC CARBONATES

CHEN Yuping, WEI Wei, LI Ge

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The synthesis of cyclic oligomeric carbonates of 2, 2-bis-(4-hydroxyphenyl) propane (BPA) were carried out in an interfacial hydrolysis/condensation of BPA-bischloroformates. The cyclic oligomeric carbonates are an important intermediate (cyclic monomer) in the preparation of the polycarbonates (BPAPC) via a ring opening polymerization. The ability of ring opening polymerization of cyclic monomer is influenced by its ring size and ring strain. In this paper, the different ring size of cyclic dimer, trimer and tetramer carbonates have been chosen to investigate the effect of the ring strain on their structure and properties. The structure of cyclic dimer, trimer and tetramer carbonates were characterized by FTIR, NMR, and DSC. The ring strain in the cyclic dimer carbonate is evident from FTIR, $^1\text{H-NMR}$ and DSC results. The DSC results demonstrate that either cyclic dimer or trimer or tetramer carbonates, the ring opening polymerization take place immediately after melting. Polymerization of the cyclic oligomeric carbonates to polycarbonate with molecular weight 110000 was obtained by heating at 280°C for 5min. in the present of catalyst. The polycarbonate has an initial modulus of 0.23GPa, tensile break strength 85MPa and an elongation 230%. The DMA measurement showed that the T_g of polycarbonate presented at 157°C

Key words Cyclic oligomer carbonates, Polycarbonate, Ring opening polymerization