

# 异山梨醇型聚碳酸酯的合成工艺研究

沈 陶,周同心,王 涛,魏永梅,田恒水\*

(华东理工大学化工学院,上海 200237)

**摘要:**以异山梨醇(IS)和碳酸二苯酯(DPC)为主要原料,利用熔融酯交换法合成了异山梨醇型聚碳酸酯(PIC)。考察了原料摩尔比、缩聚温度、预聚温度、预聚压力、催化剂种类及用量对 PIC 特性黏度的影响,并对其外观、结构、热性能和分子质量进行了测试。较优的合成工艺条件为:乙酰丙酮锂为催化剂,用量为  $13.5 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{mol IS})$ ,DPC 和 IS 的摩尔比为 1:1,缩聚温度为  $210^\circ\text{C}$ ,预聚温度为  $110^\circ\text{C}$ ,预聚压力为 0.04 MPa。在该条件下所得 PIC 的特性黏度为  $46.72 \text{ mL/g}$ ,数均分子质量为  $1.98 \times 10^4$ ,色差为 3.89,玻璃化转变温度( $T_g$ )为  $144^\circ\text{C}$ 。

**关键词:**异山梨醇型聚碳酸酯;熔融酯交换;乙酰丙酮锂;合成

中图分类号:TQ323.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0158-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.036

## Synthesis technology of polyisobutide carbonate

SHEN Tao, ZHOU Tong-xin, WANG Tao, WEI Yong-mei, TIAN Heng-shui\*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Polyisobutide carbonate (PIC) is synthesized by melt transesterification using isobutide (IS) and diphenyl carbonate (DPC) as raw materials. The effects of molar ratio of raw materials, polycondensation temperature, prepolymerization temperature, prepolymerization pressure and types and dosage of catalyst on the intrinsic viscosity of PIC are investigated. The appearance, structure, thermal properties and molecular weight of PIC are also detected. The optimum synthesis conditions for PIC are obtained as follows: lithium acetylacetonate is used as catalyst and its dosage is  $13.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{mol IS})^{-1}$ , molar ratio between DPC and IS is 1:1, polycondensation temperature is at  $210^\circ\text{C}$ , prepolymerization temperature is at  $110^\circ\text{C}$  and prepolymerization pressure is 0.04 MPa. The intrinsic viscosity, the number average molecular weight, the color difference and  $T_g$  of PIC synthesized under the optimum conditions are  $46.72 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $1.98 \times 10^4$ , 3.89 and  $144^\circ\text{C}$  respectively.

**Key words:** polyisobutide carbonate; melt transesterification; lithium acetylacetonate; synthesis

聚碳酸酯(PC)是目前工业上应用广泛的一种工程塑料,具有无色透明、良好的抗冲击和机械性能等,在建筑板材、电子电器、光学等领域应用广泛<sup>[1]</sup>。目前,PC的合成方法有光气法和非光气法<sup>[2]</sup>。光气法因使用剧毒光气和有毒溶剂,生产过程中产生的氯化氢还会对设备造成一定的腐蚀,正被逐步淘汰。近年来,熔融酯交换缩聚法作为一种非光气的方法引起了人们的关注。该法避免了有毒单体和溶剂的使用,无需回收催化剂,是替代光气法的较佳选择,已成为人们的研究热点。赵贺猛等<sup>[3]</sup>以碳酸二苯酯(DPC)和双酚 A(BPA)为原料,在四乙基氢氧化铵的催化下,合成了  $M_n$  为  $1.33 \times 10^4$ ,分子质量分布指数为 1.68 的双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC),其溶液色差为 0.89,产品外观基本无色。常雪松等<sup>[4]</sup>在此基础上以熔融缩聚法先合成了

BAPC 的预聚体,再通过固相缩聚法(SSP)合成了高分子质量的 BAPC。

BPA 是一种源于石油的聚合单体,也是一种内分泌干扰物<sup>[5]</sup>,会导致内分泌失调,在高温下会有一定的分解,限制了其在食品和医药领域的应用。而异山梨醇(IS)是一种化学和热性质较稳定的环状二元醇,作为一种生物单体,完全无毒且无副作用<sup>[6]</sup>。通过引入 IS,聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ )也会有所改善,同时具有较优的光学性质,因此,IS 作为单体被广泛应用于各类聚合物的合成,如聚碳酸酯、聚氨酯等<sup>[7-8]</sup>。Yong 等<sup>[9]</sup>以碳酸铯为催化剂,DPC 和 IS 为原料,合成了  $M_n$  为  $1.83 \times 10^4$  的异山梨醇型聚碳酸酯(PIC)。Chatti S 等<sup>[10]</sup>以 IS 和双光气为原料,吡啶为溶剂,三乙胺为催化剂,通过缩聚反应合成了 PIC。王田田等<sup>[11]</sup>以 DPC 和 IS 为原

收稿日期:2017-02-20

作者简介:沈陶(1992-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料研究,taotao533@126.com;田恒水(1958-),男,硕士,教授,主要从事精细化工和  
高分子合成研究,通讯联系人,hstian@ecust.edu.cn。

料,四乙基氢氧化铵为催化剂,合成了透明性较好,特性黏度为 34.61 mL/g,  $M_n$  达到  $1.22 \times 10^4$  的 PIC。

笔者以 IS 和 DPC 为主要原料,采用熔融酯交换缩聚工艺合成 PIC,并通过工艺条件的优化,合成出能够替代 BAPC 的 PIC 产品。

## 1 实验部分

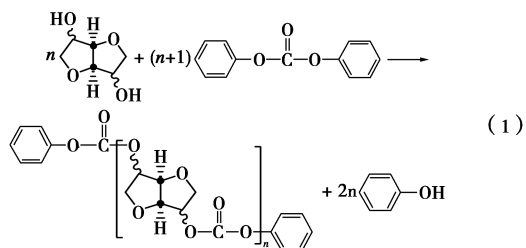
### 1.1 主要试剂及仪器

碳酸二苯酯,工业级,上海元吉化工有限公司生产,乙醇水析结晶后使用;异山梨醇,工业级,湖北远成赛创科技有限公司生产,乙酸乙酯三次重结晶后使用;乙酸乙酯,分析纯,上海天莲化工科技有限公司生产;高纯氮气,纯度 >99.99%;乙酰丙酮锂、四甲基氢氧化铵(25%水溶液),分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司生产;氢氧化钠、四硼酸钠、碳酸钠、一水合氢氧化锂、二氯甲烷、三氯甲烷、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

乌氏黏度计,毛细管内径为 0.3~0.4 mm,上海市玻璃器皿二厂生产;紫外分光光度计,721 型,上海仪电分析仪器有限公司生产;傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,Nicolet 6700 型,美国 Nicolet 仪器公司生产;差示扫描量热(DSC)仪,Q200 DSC,美国 TA 公司生产;热重(TG)分析仪,DSC-TGA Q600 型,美国 Simultaneous 公司生产;凝胶渗透色谱(GPC)仪,Waters1525 型,美国 Waters 公司生产。

### 1.2 PIC 的合成

将精制后的 DPC 和 IS 按一定比例加入聚合反应釜中,检查装置气密性,升温至预聚温度(110℃),开启搅拌,待原料全部溶解,加入一定量的催化剂,用真空泵减压至预聚压力(0.07 MPa),保持 45 min;随后逐渐升温至缩聚温度(190℃),将体系内的压力降低至 0.2 kPa,反应 20 min,充入  $N_2$ ,待体系内恢复常压后,趁热开釜取料,压片成型。酯交换缩聚法合成 PIC 的反应式为:



### 1.3 PIC 的表征及性能测试

特性黏度测定:配制一定浓度 PIC 的二氯甲烷溶液,在 25℃ 的恒温水浴下,采用毛细管内径为 0.3~0.4 mm 的乌氏黏度计测定特性黏度  $[\eta]$ 。

色差测定:通过紫外分光光度计进行测定。配置一定浓度 PIC 的三氯甲烷溶液,测定溶液在三基色光(445、555、600 nm)下与参照物三氯甲烷纯溶剂的透光率,通过其透明度( $T$ )计算色差( $\Delta C$ )来评价样品外观。

FTIR 测试条件:产品经 KBr 压片制样,扫描波长范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

TGA 测试条件:在  $N_2$  氛围中,气体的体积流量为 50 mL/min,以 10℃/min 从室温升至 700℃。

DSC 测试条件:准确称取 5 mg 样品于铝制坩埚中,在  $N_2$  氛围下以 10℃/min 升温,从室温扫描至 210℃,恒温 5 min;再以 20℃/min 降温至 0℃;最后以 10℃/min 升温至 210℃,进行二次升温。

GPC 测试条件:以三氯甲烷为流动相,测试温度为 35℃,流速为 1 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂种类对 PIC 特性黏度和色差的影响

碱金属和碱土金属化合物是较好的酯交换催化剂,具有较高的催化活性。当原料  $n(\text{DPC}) : n(\text{IS}) = 1.04 : 1$ ,催化剂的用量为  $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{mol IS})$ ,预聚温度为 110℃,缩聚温度为 190℃,预聚压力为 0.07 MPa,缩聚压力为 0.2 kPa,缩聚时间为 20 min 时,以不同催化剂制备的 PIC 的特性黏度和色差如表 1 所示。

表 1 不同催化剂合成 PIC 的特性黏度和色差

催化剂	特性黏度( $\eta$ )/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	色差( $\Delta C$ )
四甲基氢氧化铵	20.83	7.52
氢氧化钠	18.05	5.78
四硼酸钠	21.83	7.87
碳酸钠	33.16	11.42
一水合氢氧化锂	23.73	8.09
乙酰丙酮锂	25.05	7.15

从表 1 可以看出,以碳酸钠为催化剂所得 PIC 的特性黏度和色差都最大;氢氧化钠为催化剂所得 PIC 的色差和特性黏度最小;在其他所选催化剂中, LiAcac 为催化剂所得 PIC 的特性黏度较高,说明其催化效果较好。因此,选择 LiAcac 作为合成 PIC 的酯交换催化剂。

### 2.2 催化剂摩尔比对 PIC 特性黏度的影响

催化剂用量对 PIC 特性黏度的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出,催化剂用量在  $2.25 \times 10^{-4} \sim$

18.0×10<sup>-4</sup> mol/(mol IS) 范围内时,随着催化剂用量的增加,产品 PIC 的特性黏度也增加。当催化剂用量为 13.5×10<sup>-4</sup> mol/(mol IS) 时,PIC 的特性黏度最大,达到 26.7 mL/g。这是因为当催化剂用量增加时,相应被活化的异山梨醇的量也会增加,加快了反应速率,提高了反应进程。当催化剂用量增加到 18.0×10<sup>-4</sup> mol/(mol IS) 时,产品 PIC 的特性黏度反而下降,说明过量的催化剂引发了副反应,导致 PIC 的特性黏度有所降低。所以,催化剂的用量选为 13.5×10<sup>-4</sup> mol/(mol IS)。

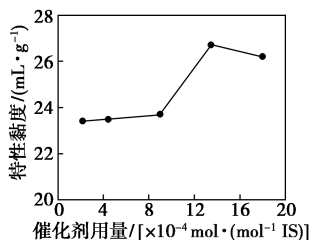


图 1 催化剂用量对 PIC 特性黏度的影响

### 2.3 缩聚温度对 PIC 特性黏度的影响

缩聚温度对 PIC 特性黏度的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当缩聚温度从 190℃ 升高至 240℃ 时,PIC 的特性黏度随着缩聚温度的升高而升高。当温度在 190~210℃ 范围内时,PIC 的特性黏度增加较为平缓,当温度达到 210℃ 以上时,PIC 的特性黏度增加较快;但当缩聚温度达到 230℃ 时,产物色差为 13.45,外观呈现深褐色;当缩聚温度为 240℃ 时,产品发黑。这是因为过高的缩聚温度会引发产物的支化和交联反应。因此,确定 210℃ 为较佳的缩聚温度。

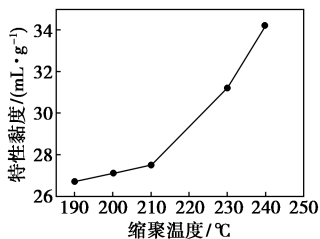


图 2 缩聚温度对 PIC 特性黏度的影响

### 2.4 原料摩尔比对 PIC 特性黏度的影响

DPC 和 IS 合成 PIC 属于本体的聚合反应,选择合适的原料摩尔比可以得到分子质量较高的产物。原料摩尔比对特性黏度的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,当  $n(\text{DPC}) : n(\text{IS})$  在 0.98 : 1 到 1.06 : 1 之间变化时,产品的特性黏度变化也较大,呈现出先增大后减小的趋势。当  $n(\text{DPC}) : n(\text{IS})$  为 1 : 1 时,产

品具有最高的特性黏度为 32.30 mL/g。当任意一原料过量时,产物的特性黏度值都会有所下降,外观也泛黄。因此,原料摩尔比选择  $n(\text{DPC}) : n(\text{IS}) = 1 : 1$ 。

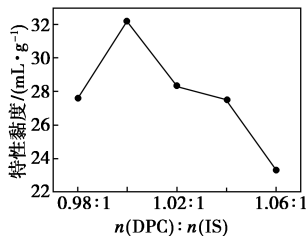


图 3 原料摩尔比对 PIC 特性黏度的影响

### 2.5 预聚温度对 PIC 特性黏度的影响

预聚温度对 PIC 特性黏度的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,预聚温度在 90~110℃ 内变化时,产物的特性黏度随着预聚温度的升高而逐渐增大,当预聚温度为 110℃,产物的特性黏度达到最高值。原因是升高预聚温度有助于提高反应速率,并且可以移走副产物苯酚,促进反应向正向进行。之后随着预聚温度继续升高,特性黏度略有下降。因此,较佳的预聚温度为 110℃。

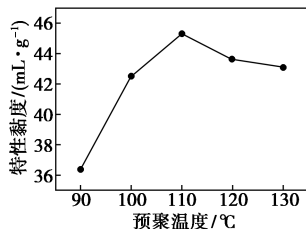


图 4 预聚温度对 PIC 特性黏度的影响

### 2.6 预聚压力对 PIC 特性黏度的影响

预聚压力对 PIC 特性黏度的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,适当的降低预聚压力,可以促进反应向正向进行,产物的特性黏度逐渐升高,当预聚压力为 0.04 MPa 时,产物的特性黏度最大;当预聚压力进一步下降时,产物特性黏度会下降,原因是过低的压力会将少量的原料带出,造成一定的损失,改变原料的配比。所以,选择预聚压力为 0.04 MPa。

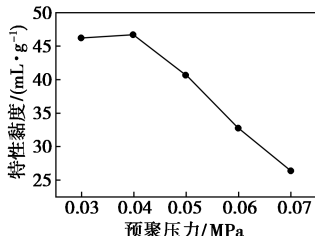


图 5 预聚压力对 PIC 特性黏度的影响

### 3 产物表征

#### 3.1 红外谱图分析

PIC 的红外光谱图如图 6 所示。其中:3 492  $\text{cm}^{-1}$  处为—OH 的特征吸收峰,2 879  $\text{cm}^{-1}$  处为—CH 的特征吸收峰,2 979  $\text{cm}^{-1}$  处对应—CH<sub>2</sub> 的特征吸收峰。1 749  $\text{cm}^{-1}$  为碳酸酯基团中 C=O 的特征吸收峰,说明样品含有碳酸酯基,1 261  $\text{cm}^{-1}$  为 O—C—O 的不对称伸缩振动吸收峰,与文献[9]一致,因此,所得产品为 PIC。

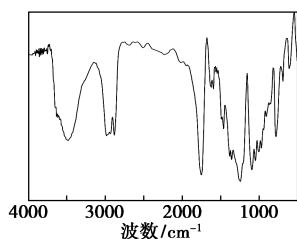


图 6 PIC 产品的红外谱图

#### 3.2 热重分析

PIC 产品的 TGA 曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,合成的 PIC 样品在 N<sub>2</sub> 氛围下为一步式降解,失重率可达 100%。样品在 300℃ 以前无较大的热失重现象,这是因为 PIC 分子中相邻呋喃环的存在使得大分子结构中链结构的刚性更大。由 DSC 测得 PIC 样品的玻璃化转变温度在 144℃ 左右,与双酚 A 型聚碳酸酯相当。

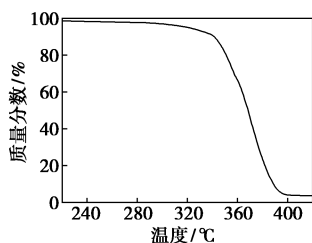


图 7 PIC 样品的 TGA 图

#### 3.3 PIC 产品与 BAPC 的对比

自制 PIC 样品和重庆长风生产的 BAPC 样品在分子质量和色差上的比较如表 2 所示。

表 2 PIC 样品的分子量和色差

样品	$M_n/\times 10^4$	$M_w/\times 10^4$	$M_w/M_n$	色差( $\Delta C$ )
PIC	1.98	4.18	2.11	3.89
BAPC	1.01	4.71	4.66	2.63

由表 2 可以看出,重庆长风的 BAPC 重均分子

质量较大,达到  $4.71\times 10^4$ ,但是分子质量分布指数与自合成 PIC 相比也较大。从色差上来看,自合成 PIC 样品的色差略高于 BAPC,但其原料绿色无毒。因此,可以考虑以 PIC 来替代 BAPC。

### 4 结论

(1) 乙酰丙酮锂催化 DPC 和 IS 酯交换合成 PIC 的较佳工艺为:催化剂用量  $13.5\times 10^{-4}$  mol/(mol IS),原料摩尔比为 1:1,预聚温度为 110℃,预聚压力为 0.04 MPa,缩聚温度为 210℃。

(2) 制得 PIC 样品的特性黏度为 46.72 mL/g,数均分子质量为  $1.98\times 10^4$ ,重均分子质量为  $4.18\times 10^4$ ,分子质量分布指数为 2.11,色差为 3.89, $T_g$  为 144℃,外观较佳,热性能较好。

### 参考文献

- [1] 孙欲晓,关俊超,周占发.聚碳酸酯生产及市场分析[J].塑料工业,2010,38(8):1-4.
- [2] 李复生,殷金柱,魏东炜,等.聚碳酸酯应用与合成工艺进展[J].化工进展,2002,21(6):395-398.
- [3] 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):67-70.
- [4] 常雪松,田恒水,赵文焕.固相缩聚合成高分子量双酚 A 型聚碳酸酯[J].工程塑料应用,2015,43(8):65-69.
- [5] Tsai W T. Human health risk on environmental exposure to Bisphenol-A: A review. [J]. Journal of Environmental Science & Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews, 2006,24(2):225-255.
- [6] 朱虹,李春虎,牟新东.异山梨醇的制备及应用研究进展[J].现代化工,2011,31(s1):78-81.
- [7] Kricheldorf H R, Chatti S, Schwarz G, et al. Macrocycles 27: Cyclic aliphatic polyesters of isosorbide [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2003,41(41):3414-3424.
- [8] Ren H F, Guan Y, He Y N, et al. Polyimide containing isosorbide units: Synthesis and characterization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006,24(2):248-252.
- [9] Yong S E, Rhee H W, Shin S. Catalyst screening for the melt polymerization of isosorbide-based polycarbonate [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016,37:42-46.
- [10] Saber Chatti, Gert Schwarz A, Hans R K. Cyclic and noncyclic polycarbonates of isosorbide (1,4:3,6-dianhydro-d-glucitol) [J]. Macromolecules, 2006,39(26):9064-9070.
- [11] 王田田,常雪松,田恒水,等.熔融酯交换法合成异山梨醇型聚碳酸酯[J].工程塑料应用,2016,44(5):39-42. ■