

技术进展

双酚 A 聚碳酸酯合成新方法的研究进展

秦吉臣 谢小莉 曹贤武 瞿金平

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了双酚 A 聚碳酸酯不同于工业生产中常用的光气法和熔融酯交换法的 3 种新的合成方法,即固相缩聚法、开环聚合、完全非光气法的实施方法、主要特点及其新进展,探讨了各种方法存在的主要问题以及对生成的聚合物结构和性能的影响。固相缩聚是由预聚物结晶后在固相缩聚,可以获得结晶型双酚 A 聚碳酸酯并提高聚合物质量;开环聚合首先合成环状碳酸酯低聚物再开环聚合得到聚合物,可以获得很高分子量聚合物;完全非光气法在合成过程中完全避免了光气的使用,环境友好,聚合物质量高,很有发展前景。

关键词:双酚 A 聚碳酸酯;固相缩聚;开环聚合;完全非光气法合成

中图分类号:TQ323.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)05-0009-04

Advances in new methods for synthesis of bisphenol-A polycarbonate

QIN Ji-chen, XIE Xiao-li, CAO Xian-wu, QU Jin-ping

(Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The current situation, technical characteristics and recent progress in three new methods for producing bisphenol-A polycarbonate, including the solid state polycondensation, ring-opening polymerization, and absolute non-phosgene process, were reviewed. The problems and main obstacles in industrial applications presented in these methods were pointed out. The effects of these synthetical technologies on the structure and properties of the produced polymer were discussed, too. The Solid state polycondensation by prepolymer's synthesis and crystallization and then polycondensation of prepolymer in solid state, can obtain crystallized polycarbonate and improve the quality of polycarbonate; the ring-opening polymerization which need first the synthesis of bisphenol A cyclic oligomeric carbonate and then ring-opening polymerization of it, can reach a very high molecule weight; the absolute non-phosgene synthesis which avoids the use of toxic phosgene, is environmentally benign and can obtain high quality polymer, it has very good prospects.

Key words: bisphenol-A polycarbonate; solid state polycondensation; ring-opening polymerization; absolute non-phosgene synthesis

聚碳酸酯是一类分子链中含有碳酸酯基的聚合物,可看作由二羟基化合物与碳酸的缩聚产物。双酚 A 聚碳酸酯所用的二羟基化合物是双酚 A (BPA)。双酚 A 聚碳酸酯由于其分子链的刚性及聚集态结构的独特性^[1]而表现出良好的力学性能、电性能、热性能、阻燃性、耐化学药品性,是一种十分重要的工程塑料,广泛应用于机械行业、电子电器、汽车制造、建筑以及医疗器械、包装器具等。近几年聚碳酸酯在光盘上的应用是其用量重要的增长点之一。

目前双酚 A 聚碳酸酯的工业生产方法主要是光气界面缩聚法和熔融酯交换法。光气法是将光气液化溶于二氯甲烷后通入 BPA 的氢氧化钠水溶液并在两相界面上发生反应;熔融酯交换法是 BPA 和碳酸二苯酯(DPC)在熔融状态下酯交换后再缩聚。前者直接使用剧毒的光气,溶剂的回收和处理相当麻烦;后者所用原料 DPC 的生产一般也需要使用光气,同样会污染环境,并且除去副产物需要高温可能导致有色物质产生,会降低聚合物的光学透明性。为了解决这些问题,以及开发新型的具有不同结构

收稿日期:2003-12-26;修回日期:2004-02-17

基金项目:“十五”国家重点科技攻关计划项目(2001BA303B-02)

作者简介:秦吉臣(1976-),男,博士生;瞿金平(1957-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为聚合物电磁动态加工理论与新型成型装备开发,通讯联系人,020-87112503, jpqu@scut.edu.cn。

和更独特性能的聚碳酸酯,人们不断研究双酚 A 聚碳酸酯合成制备的新方法,笔者就其中研究较多也比较重要的固相缩聚、开环聚合、完全非光气法作一介绍。

1 固相缩聚法

传统路线合成的双酚 A 聚碳酸酯主要是无定形态材料,具有很高的玻璃化温度和极低的结晶速率;近年来正利用固相缩聚法开发结晶型聚碳酸酯,高结晶度能提高力学性能、热变形温度和耐化学药品性。缩聚反应在固相进行,可以防止温度过高而产生有色物质,提高了产物色相;随着链增长产生结晶,结晶度很高,而且其片晶形态与传统方法获得的非晶态聚碳酸酯经处理后产生的球晶形态不同^[2];可以获得目前通过熔融缩聚无法得到的很高分子质量的聚碳酸酯^[3]。固相聚合反应温度要求高于玻璃化温度使聚合物分子链有足够的运动能力促进链增长反应的进行,且低于熔融温度使预聚物的结晶粒子不会粘连或粘合^[4]。

1.1 预聚物的合成与结晶

聚碳酸酯预聚物由 BPA 与 DPC 的熔融缩聚得到,可以通过抽真空或通入惰性气体来除去副产物苯酚。预聚物的分子质量依赖于苯酚的馏出量,数均相对分子质量从 2 500^[3]到 6 450^[4]不等。

聚碳酸酯能经升温退火(180℃, 8 天)^[5]、溶剂处理^[6]、加入成核剂^[7]而结晶。常用的导致结晶的溶剂如丙酮、二氯甲烷等因会带来潜在的环境问题而难以广泛应用。研究发现暴露于 CO₂ 中的聚碳酸酯薄膜能在升高的压力和温度下结晶^[8]。Gross 等^[3,9]研究了用超临界 CO₂ 去除缩聚副产物苯酚,并使低分子质量聚碳酸酯进行结晶的过程。超临界 CO₂ 能溶胀固态低聚物^[10],增加链的活动能力和自由体积,增加除去缩聚副产物的表面积,从而提高逐

步增长聚合反应过程的聚合速率,使固态聚合反应易于进行。使用超临界 CO₂ 处理聚碳酸酯预聚物的颗粒得到不透明的白色试样,70~90℃时结晶速率最大,超临界 CO₂ 压力为 20.8 MPa 时结晶度最大(28%)^[9-10]。

1.2 预聚物的固相缩聚

在固态进行的聚合反应温度应控制在低于高聚物熔融起始温度至少 3℃^[2]。在超临界 CO₂ 存在下,聚碳酸酯的固相聚合可以在低至 90℃下完成,这个温度比普通条件下聚合物的玻璃化温度低 60℃,能抑制形成有色体的副反应,得到具有良好光学透明性和色相的产物^[11]。固相缩聚可以在真空中进行,反应体系真空度的要求较高(压力 < 133 Pa),这是除去副产物苯酚以获得高分子质量聚合物的需要;也可以用 N₂ 或超临界 CO₂ 作吹扫气体^[3]。研究发现,固相缩聚所用颗粒的尺寸大小对产物的分子质量分布具有重要影响^[11]。预聚物为细小粉末时,没有观察到聚合物分子质量分布变宽;预聚物为大颗粒时,却发现分子质量分布变宽,这可能是由于苯酚在大颗粒中的扩散较慢^[11]。分子质量的增加强烈依赖于 CO₂ 的压力和温度;在高的 CO₂ 流速下,苯酚排出较快,链增长反应相应加快。

2 开环聚合法

开环聚合法制备双酚 A 聚碳酸酯包括环状低聚物的合成和环状低聚物的开环聚合两步^[12-15]。这种方法的主要优势在于环状低聚物的黏度比通常熔融方法中的低聚物黏度低,而且在后面的开环聚合过程中没有小分子副产物产生,因此可能获得分子质量很高的聚合物。

2.1 环状低聚物的合成

环状低聚物的合成中存在的主要问题是制备环状低聚物的产率不高、选择性低,低聚物混合物由多

(上接第 8 页)

[12] Cussler E L, Moggridge G D. Chemical Product Design [M]. London: Cambridge University Press, 2001.

[13] 康纪武. [J]. 中国石油和化工, 2002, (11): 28-31.

[14] 康纪武. [J]. 中国石油和化工, 2002, (11): 32-35.

[15] 闵恩泽, 杜泽学. [J]. 当代石油石化, 2002, 10(11): 1-6.

[16] 孙乐芳, 张洪美. [J]. 现代化工, 2000, 20(12): 15-19.

[17] 张志樵. [J]. 当代石油石化, 2001, 9(12): 12-16.

[18] 马紫峰, 等. [J]. 化工进展, 1999, 18(6): 44-46.

[19] 张浩勤, 等. 化工过程开发与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社,

2002.

[20] 梁朝林, 等. 绿色化工与绿色环保 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.

[21] 田秀凤. [J]. 石油化工, 2003, 32(4): 354.

[22] 寇元. 功能化的新型离子液体 [A]. 中国化学学会 2003 年石油化工学术年会论文集 [C]. 北京: 石油化工编辑部, 2003. 37-43.

[23] 李啸虎, 等. 自然与科学技术哲学 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2001.

[24] 石良平. 非典对中国经济影响有多大 [N]. 文汇报, 2003-5-17 (5). ■

种不同聚合度低聚物组成,需要非常冗繁的分离才能得到可用于聚合的环状低聚物。1991年 Brunelle 等^[12]采用假性高稀释技术,由双酚A双氯甲酸酯(BPA-BCF)的水解/缩合反应,以三乙胺为催化剂制备了环状碳酸酯低聚物,并说明这一过程是有选择性的,产率也较高,反应生成环状低聚体的产率为80%~90%,同时有约15%的高分子质量聚合物,几乎完全没有线型低聚物。

用作催化剂的胺必须是亲核性的并溶于有机相。催化剂的种类对反应进程产生决定性影响,不同催化剂使反应沿不同方向进行,即生成聚合物、环状低聚物、线型低聚物、水解生成BPA或不反应。例如使用吡啶作催化剂会以99%的产率生成线型低聚物,环状低聚物的产率非常低。反应两相的界面性质,搅拌速率和两相的比例对反应也具有重要影响,水相/有机相的体积比为1:1时最好。

2.2 环状低聚物的开环聚合

由环状低聚物开环聚合合成双酚A聚碳酸酯,可以在溶液中进行,也可以在熔融状态下进行^[13]。反应中没有副产物产生,反应速度快,因此可在较短时间内获得高分子质量聚合物。开环聚合所用的催化剂必须是阴离子催化剂,主要包括四苯基硼酸盐的四烷基胺盐(R_4NPh_4 ,其中R为Me、Bu;Ph上可以有取代基如 CH_3 、 CF_3 等)、金属螯合催化剂、苄基负碳离子催化剂和两性离子催化剂等^[14-15]。

最近, Nagahata 等^[16]使用BPA作引发剂,在氯仿中使碳酸酯环状四聚体与BPA混合均匀,并蒸发除去溶剂,然后在程序升温设备中,在 N_2 气氛下加热混合物完成聚合。在优化的反应条件下,较短时间内获得了无色的超高分子质量聚合物(重均相对分子质量 $>10^6$)。研究发现BPA作开环聚合的引发剂使开环容易,并有助于固态聚合,最终产物的分析表明BPA参与了反应并成为聚合物主链的一部分,所以反应产物中无残留催化剂杂质,提高了聚合物质量。但是环状低聚物的合成不易,分离麻烦,而且使用了光气,这都使开环聚合法难于工业化。

3 完全无光气法

前面2种制备双酚A聚碳酸酯的方法中,都离不开光气的使用。在当前环境问题越来越受到人们广泛重视的情况下,使用剧毒的光气就成为聚碳酸酯制备中的一个非常不利的因素,因此人们对开发完全无光气法制备双酚A聚碳酸酯产生了浓厚兴趣,这种方法全过程不使用剧毒光气,环境友好;制

得的双酚A聚碳酸酯质量好,无色,适于制作光盘。这里面主要包括使用碳酸二甲酯(DMC)代替DPC的聚合反应方法,以及氧化羰基化法制备DPC和聚碳酸酯的方法。

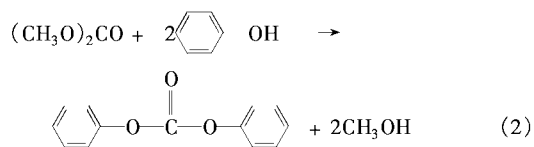
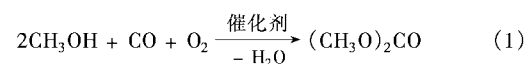
3.1 使用碳酸二甲酯代替碳酸二苯酯

酚与DMC的反应在热力学上是不容易进行的,在 $180^\circ C$ 时反应平衡常数为 3×10^{-4} ,即使有催化剂也需要较长的反应时间^[17]。Deshpande 等^[17]为克服BPA与DMC反应中热力学上不利于反应的因素,使用了双酚A二醋酸酯(BPAAc₂)代替BPA。反应分为2个阶段:第一阶段,在四苯氧基钛的催化下获得平均聚合度2~4的低聚物;第二阶段,低聚物进一步聚合。第一阶段产物中的酯基与碳酸酯基的比例,会影响到第二阶段的反应,低聚物中碳酸酯端基含量增加则生成的聚芳基碳酸酯分子质量更高,Deshpande 等在第一阶段的反应中获得的碳酸酯端基最高摩尔分数是60%,用这个低聚物制得的聚合物分子质量最高。

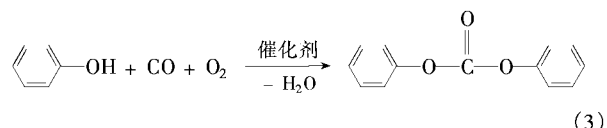
Haba 等^[18]研究了BPA与DMC的直接反应:第一步酯交换反应使用Lewis酸催化剂,使用4A分子筛以除去副产物甲醇,推动反应的进行,催化剂和分子筛的用量对反应速率和产率都有影响;第二步是在真空中加热二碳酸双酚A甲基酯和催化剂的混合物,得到聚碳酸酯。

3.2 直接氧化羰基化制备碳酸二苯酯及聚碳酸酯

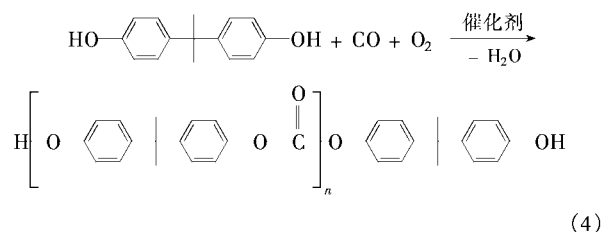
氧化羰基法制备DPC由反应(1)和(2)来实现^[19]:



也可以由苯酚直接与CO和O₂反应(3)实现:



BPA的直接氧化羰基化反应(4)可以用于制备聚碳酸酯^[20]:



Goyal 等^[20-21]使用多种催化剂体系研究了上述双酚 A 聚碳酸酯合成方法。首先研究合成 DPC, 催化剂体系包括羰基化催化剂、原位重新生成活性 Pd 类的有机-无机氧化还原共催化剂、一种碱和一种脱水剂。反应实施方法如下: 催化剂和干燥剂 3A 分子筛放入一个不锈钢高压反应釜, 70℃ 真空干燥 2 h, 然后加入 BPA 和 CH₂Cl₂, 通入 CO 和 O₂, 反应釜油浴加热到 100℃, 24 h 后冷却终止反应, 在甲醇中沉淀分离聚合物。发现在 V III B 金属化合物中, 只有 Pd 化合物作羰基化催化剂是有效的; Cu(OAc)₂ 和对苯二酚共用是最好的氧化还原共催化剂; 四丁基溴化铵[(nBu)₄NBr]可以有效地活化苯酚为酚氧基离子。在 100℃ 反应 24 h, CO 和 O₂ 压力分别为 5.88 MPa 和 0.294 MPa 时, DPC 产率有 76%, 还有少量其他副产物。

在优化条件下完成聚合反应所得聚合物的重均相对分子质量和数均相对分子质量分别为 3 600 和 2 800, 聚合物产率也只有 50%; 但是 BPA 却几乎完全转化了, 这是因为反应产生了低聚物, 生成了邻苯基碳酸酯和水杨酸端基, 以致聚合物端基被封锁而不能进一步反应。在进一步的研究中, 用 Ce 代替 Cu 使邻苯基碳酸酯端基无法形成, 用双三苯基亚膦基溴化铵(PPNBr)代替 (nBu)₄NBr 使水杨酸端基不再形成, 而合成出了羟端基的聚合物, 此聚合物可以进一步缩合聚合生成高分子质量聚合物。

4 结语

双酚 A 聚碳酸酯的合成方法的改进, 可以在现有基础上获得工艺的优化以及产品性能的提高, 随着它在光盘以及其他领域应用的不断扩大, 人们对其性能不断提出了新的要求。许多大的生产商如 GE^[22-24]、Bayer^[25-26] 等都对这些新的方法进行了深入研究, 以期提高产品性能或开发出新产品。如今, 聚碳酸酯已在从电子、航天等尖端科学到百姓生活的各个领域得到越来越广泛应用, 发展聚碳酸酯工业、开发新的合成方法具有很大战略意义。对双酚 A 聚碳酸酯新的制备方法的研究也会越来越受到人们的重视。

参考文献

- [1] 张克惠. 塑料材料学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2000.
- [2] Radhakrishnan S, Iyer V S, Sivaram S. [J]. Polymer, 1994, 35(17): 3789 - 3791.
- [3] Iyer V S, Sehra J C, Ravindranath K. [J]. Macromolecules, 1993, 26(5): 1186 - 1187.
- [4] Gross S M, Flowers D, Roberts G. [J]. Macromolecules, 1999, 32(9): 3167 - 3168.
- [5] Tangle L H, Diaz F R. [J]. Eur Polym J, 1987, 23(2): 109 - 112.
- [6] Garg A, Gulari E, Manke C W. [J]. Macromolecules, 1994, 27(20): 5643 - 5653.
- [7] Condo P D, Paul D R, Johnston K P. [J]. Macromolecules, 1994, 27(2): 365 - 371.
- [8] Beckmen E, Porter R S. [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1987, 25(7): 1511 - 1517.
- [9] Gross S M. Step-growth polymerizations facilitated by supercritical CO₂: The synthesis of poly(bisphenol A carbonate)[D]. Chapel Hill: University of North Carolina at Chapel Hill, 2000.
- [10] Gross S M, Givens R D, Jikei M. [J]. Macromolecules, 1998, 31(25): 9090 - 9092.
- [11] Gross S M, Roberts G W, Kiserow D J. [J]. Macromolecules, 2001, 34(12): 3916 - 3920.
- [12] Brunelle D J, Shannon T G. [J]. Macromolecules, 1991, 24(11): 3035 - 3044.
- [13] Evans T L, Berman C B, Carpenter J C. [J]. Polym Prepr, 1989, 30(2): 573 - 574.
- [14] 王一路. [J]. 现代塑料加工应用, 1992, 4(4): 41 - 45.
- [15] Stewart K R. [J]. Polym Prepr, 1989, 30(2): 575 - 576.
- [16] Nagahata R, Sugiyama J, Goyal M. [J]. Polym J, 2000, 32(10): 854 - 858.
- [17] Deshpande M M, Iyer V S, Sivaram S. [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1995, 33(4): 701 - 705.
- [18] Haba O, Itakura I, Ueda M. [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37(13): 2087 - 2093.
- [19] 陈燕, 唐小斗. [J]. 材料导报, 1997, 11(1): 57 - 61.
- [20] Goyal M, Nagahata R, Sugiyama J. [J]. Polymer, 1999, 40(11): 3237 - 3241.
- [21] Goyal M, Nagahata R, Sugiyama J. [J]. Polymer, 2000, 41(6): 2289 - 2293.
- [22] General Electric Company. Continuous method for manufacturing polycarbonate[P]. US 6340738B2, 2002 - 01 - 22.
- [23] General Electric Company. Extrusion method for making polycarbonate[P]. US 6420512B1, 2002 - 7 - 16.
- [24] General Electric Company. Method of making polycarbonates[P]. US 6492486B1, 2002 - 12 - 10.
- [25] Bayer AG. Method and device for evaporating polymer solutions of thermoplastic polymers, and a polycarbonate which can be obtained by evaporation[P]. US 6545122B1, 2003 - 04 - 08.
- [26] Bayer AG. Verfahren zur herstellung von polycarbonaten(Process of producing polycarbonates)[P]. DE 10118307A1, 2002 - 10 - 17. ■