

固相缩聚法合成双酚 A 型聚碳酸酯

戴峻,郭 鲲,丁一刚*,丁晓娟,乐武阳

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,
绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:由无定型和结晶态双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC)预聚体分别固相缩聚合成高分子量 BAPC,考察了缩聚时间、 N_2 吹扫流量、缩聚温度对产物分子量的影响,用凝胶渗透色谱(GPC)、红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)表征了产物的结构和性质。结果表明反应温度为 200 $^{\circ}C$, N_2 流速为 1.5 L/min,反应时间为 9 h 时,产物的数均分子量可达 71 163 g/mol,分子量分布指数为 1.37。

关键词:双酚 A 型聚碳酸酯;固相缩聚;数均分子量

中图分类号:TQ 31

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.03.002

0 引言

双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC)是一种无色透明的热塑性工程塑料,由于具有极高的耐蠕变性、成型稳定性和较高的玻璃化温度,被广泛应用于建筑、电子电器、汽车、航空航天、医药和包装等领域^[1,2]。

BAPC 传统生产方法有两种:由双酚 A 和光气在二氯甲烷溶液中界面缩聚反应得到产品;或用双酚 A 和碳酸二苯酯间的熔融酯交换反应制得 BAPC。工艺条件苛刻,污染较大。且 BAPC 预聚体缩聚是可逆反应,为使反应向链增长的方向进行,一般采用高温、高真空脱除苯酚等小分子副产物。然而,随着产物聚合度增加,熔体粘度急剧增大,即使在很高真空条件下,小分子的脱除也很困难^[3,8]。

本实验采用固相缩聚法,在间歇式反应器中,

由 BAPC 预聚体合成高分子量 BAPC,反应温度明显低于传统工艺,无需使用有机溶剂,路线简单,缩聚物为无定型。

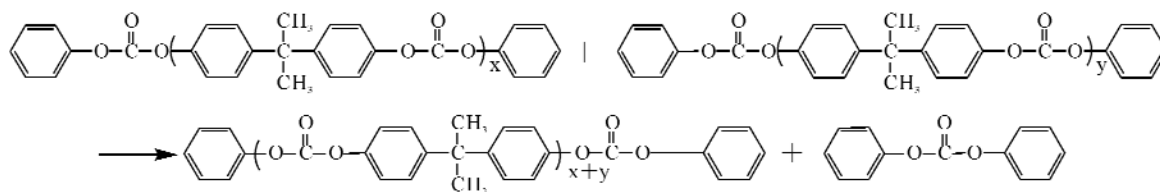
1 实验部分

1.1 主要原料

磷酸三丁酯、乙酸乙酯,天津市福晨化学试剂厂生产,均为分析纯。双酚 A、磷酸三丁酯、硼氢化钠,化学纯,天津市大茂化学有限公司生产;碳酸二苯酯,化学纯,上海福芝化工厂生产; CO_2 、 N_2 ,武汉弘盛工业气体有限责任公司生产;催化剂 DCA,自制。

1.2 实验原理

当体系加热至预聚体玻璃化转变温度 129 $^{\circ}C$ 以上,熔点 253 $^{\circ}C$ 以下时,进行缩聚反应。缩聚反应式如下:



1.3 实验装置

为使双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC)预聚体的缩聚反应向链增长的方向进行,需将小分子副产物移出反应体系,而 N_2 在反应器底部鼓入汽提气,

与反应物料逆流接触。汽提气在预聚体熔体中鼓泡,形成气-液界面,为小分子副产物提供了质量传递表面,使其由熔融相转入气相后被吹扫气带出系统进行缩聚。

收稿日期:2009-12-07

基金项目:湖北省教育厅重点项目资助(2003B002),武汉工程大学青年科学基金资助项目(Q200803),湖北省化学实验教学示范中心创新实验项目

作者简介:戴峻(1976-),男,湖北武汉人,讲师,硕士研究生,研究方向:化工传递与分离技术、化工新材料。

指导教师:丁一刚,教授,博士,博士研究生导师。研究方向:化工传递与分离技术、化工新材料。*通信联系人

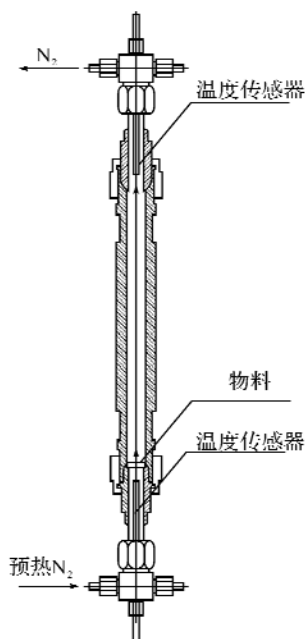


图1 聚碳酸酯预聚体固相缩聚实验装置

Fig. 1 The device of polycarbonate solid-state postpolycondensation

1.4 BAPC 预聚体的制备

以碳酸二苯酯和双酚 A 为原料,加入催化剂 DCA,通氮气搅拌,反应初始温度为 160 ℃、初始压强为真空度 5.3 kPa,反应 35 min 后,温度升至 220 ℃,减压至真空度为 1.3 kPa,继续反应 25 min,停止反应。趁热将产品倒入瓷钵,待其冷却后捣碎,装入样品袋,得到无定型 BAPC 预聚体,为样品 1。

将样品 1 放入高压釜内盛有共溶剂磷酸三丁酯的容器。用小流量 CO₂ 吹洗高压釜使釜内达到无氧氛围后,用高压泵注入 CO₂,当高压釜压力达到 30 MPa 时,关闭进气阀,升温至 140 ℃,反应 6 h,得到结晶态 BAPC 预聚体,为样品 2,X 射线图解分峰方法分析其结晶度是 36.11%。

1.5 BAPC 预聚体的固相缩聚

称取 0.3 g 预聚体样品和一定量催化剂硼氢化钠置于孔径为 0.075 0 mm 不锈钢砂网上,装入管式反应器中,升温。待样品温度达到 100 ℃时,从砂网下方吹入 N₂。当样品温度升至设定温度时开始计时,保持气体流量与缩聚温度不变。反应结束后,打开反应器,取出物料。

1.6 测试与表征

用 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪测定缩聚物分子量。聚苯乙烯作标样,四氢呋喃为洗脱剂,洗脱速率为 1 mL/min,洗脱时间为 30 min,测试温度为 25 ℃。

电镜扫描采用 JSM-5510LV 型扫描电镜,产

品在喷金制样后,观察其表面形貌。

热分析采用 CDR-4P 差动热分析仪,相同的样品量(10.2±0.1) mg,升温速率 10 ℃/min。

红外光谱(FT IR)分析采用 Nicolet 420 型红外色谱仪,粉末样品与 KBr 共研磨后压片制样。

2 结果与讨论

2.1 缩聚时间对缩聚的影响

190 ℃条件下,调节 N₂ 流量为 1.0 L/min,控制缩聚时间分别为 6,7,8,9,10,11,12 h,缩聚物的数均分子量如图 2 所示。由图可知,随着缩聚时间的增长,无定型 BAPC 预聚体的缩聚物(图 2a)和结晶态 BAPC 预聚体的缩聚物(图 2b)数均分子量均增大。缩合 9 h 后,体系粘度逐渐增大,预聚体活性官能团接触的几率变小,小分子产物也逐渐增多,反应趋于平衡,分子量变化不明显,说明适宜反应时间为 9 h。

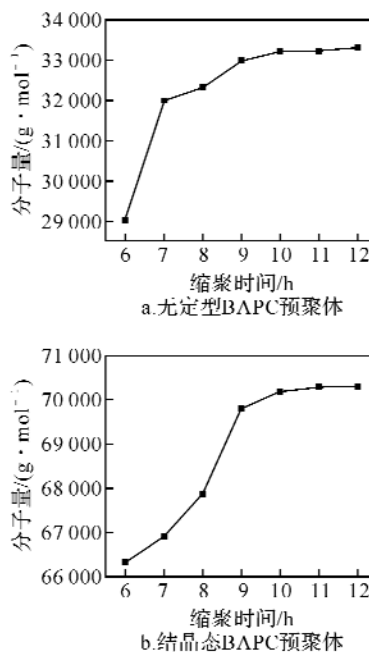


图2 缩聚时间对缩聚物分子量的影响

Fig. 2 Effects of polycondensation time on the number-average molecular weight of polycondensate

2.2 氮气流量对缩聚的影响

200 ℃条件下,调节 N₂ 吹扫流量分别为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 2.5 L/min, 缩聚 8 h 后缩聚物的数均分子量如图 3 所示。由图 3 可知,随着 N₂ 流量的增加,体系中气相小分子物质产物浓度逐步降低,对应的气-液界面小分子的浓度也随之降低,熔融相内部小分子向气-液界面扩散传质速率增大,有利于预聚体的缩聚。当 N₂ 流量超过 1.5 L/min 时,缩聚物数均分子量增加不再明显。相同反应条件下,由结晶态 BAPC 预聚体固相

缩聚所得缩聚物(图3b)数均分子量明显高于无定型BAPC预聚体的缩聚物(图3a)。

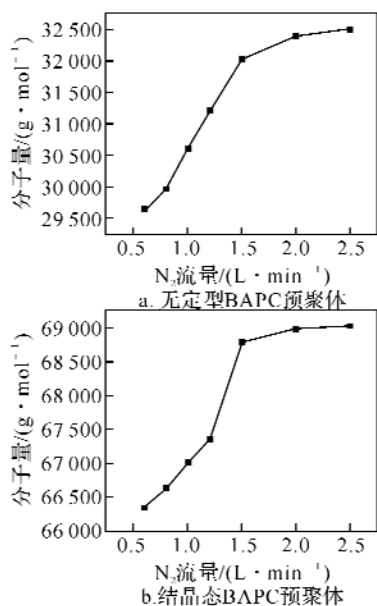


图3 N₂流量对缩聚物分子量的影响

Fig. 3 Effects of the flow of N₂ on the number-average molecular weight of polycondensate

2.3 缩聚温度对缩聚的影响

N₂吹扫流量为1.5 L/min,缩聚9 h后,考察不同缩聚温度下缩聚物的数均分子量,结果如图4所示。

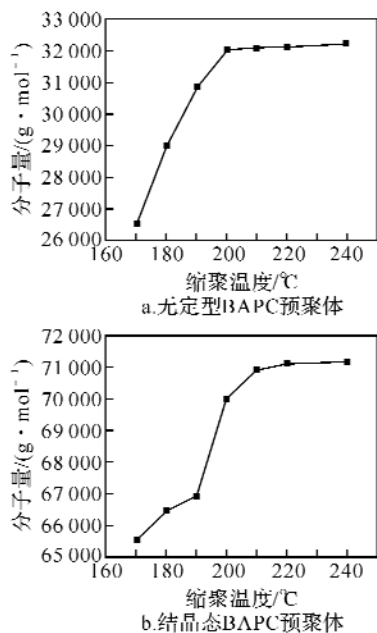


图4 缩聚温度对缩聚物分子量的影响

Fig. 4 Effects of polycondensation temperature on the number-average molecular weight of polycondensate

由图4可知,随着反应温度的提高,预聚体缩聚后聚合物的数均分子量逐步提高.主要是因为升温提高了反应速率,同时降低了随分子量增加

而增加的体系粘度,有利于小分子物质从体系中排出,使此可逆反应向着有利于聚合方向移动,从而提高产物的数均分子量.当温度超过最佳反应温度200 °C时,催化剂活性降低且生成的缩聚物易于分解,结晶态BAPC预聚体的缩聚物(图4b)数均分子量增加趋势不再明显。

结晶态BAPC预聚体固相缩聚所得缩聚物(图4b)数均分子量可达71 163 g/mol,明显高于无定型BAPC预聚体的缩聚物(图4a),GPC分析得分子量分布指数为1.37。

2.4 结晶态BAPC预聚体缩聚物红外图谱分析

图5中1 774.6 cm⁻¹处是C=O的振动吸收峰,1 230.3 cm⁻¹处是C—O的伸缩振动吸收峰,2 968.9 cm⁻¹和1 364.7 cm⁻¹处是CH₃的特征吸收峰,3 041 cm⁻¹处是苯环上的C—H振动吸收峰,1 602.3 cm⁻¹和1 504.9 cm⁻¹处是苯环的振动吸收峰,说明缩聚物为双酚A双聚碳酸酯.在690 cm⁻¹没有出现游离的苯酚所引起的吸收峰,这表明缩聚体中游离的苯酚浓度极低.同时在1 193.823 cm⁻¹附近处的波谱带强度很高,而1 193.823 cm⁻¹附近处的波谱带是引起的吸收峰,这表明了缩聚物链中重复性单元多,从而缩聚体的分子量高。

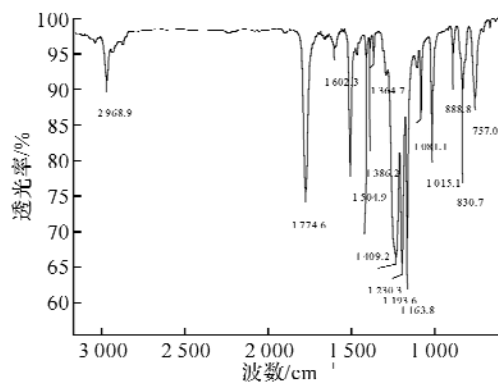


图5 结晶态BAPC预聚体缩聚物的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of polycondensate of crystalline BAPC prepolymer

2.5 结晶态BAPC预聚体缩聚物SEM分析

图6和图7分别为结晶态BAPC预聚体及其缩聚物的SEM形貌;由图可知,经缩聚后,由排列有序的片状BAPC预聚体晶体变成了无规结构的高分子聚合物.这是因为缩聚物的分子量较大,分子链缠结,链迁移困难,且缩聚时温度不高,不易发生热结晶过程。

2.6 结晶态BAPC预聚体缩聚物玻璃化温度的测定

结晶态BAPC预聚体经缩聚所得产物的DSC结果如图8所示,可以看出且玻璃化转变温度为

150 ℃, 与国际标准 149 ℃ 相近.

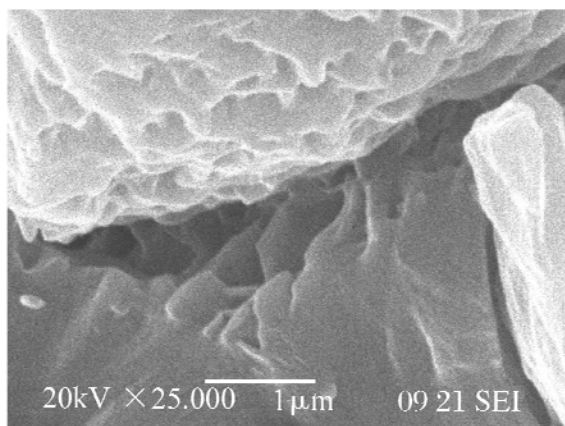


图 6 结晶态 BAPC 预聚体的扫描电镜图

Fig. 6 SEM image of crystalline BAPC prepolymer

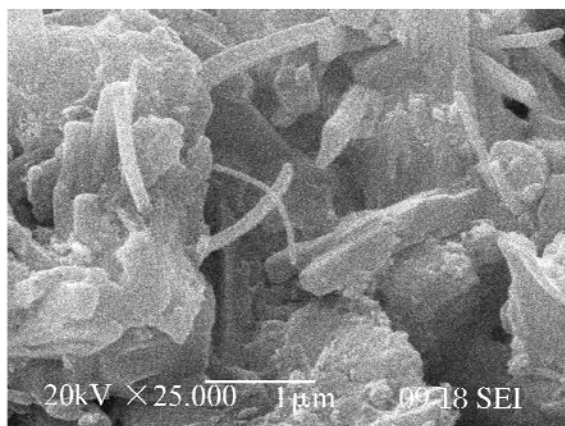


图 7 结晶态 BAPC 预聚体缩聚物的扫描电镜图

Fig. 7 SEM images of polycondensate of crystalline BAPC prepolymer

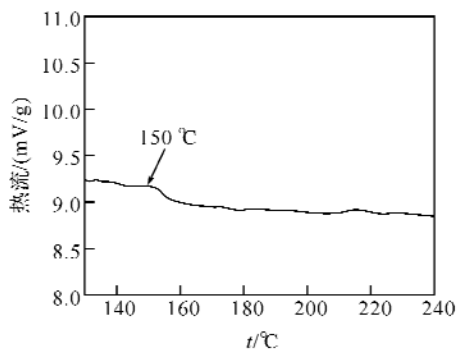


图 8 结晶态 BAPC 预聚体缩聚物的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of polycondensate of crystalline BAPC prepolymer

3 结 语

a. 采用 BAPC 预聚体在 N_2 吹扫下可以固相缩聚合成无定型高分子量的 BAPC, 最佳反应温度为 200 ℃, 最佳 N_2 流量和反应时间为 1.5 L/min 和 9 h. 此时产物的数均分子量可达 71 163 g/mol, 其分子量分布指数为 1.37, 玻璃化温度为 150 ℃.

b. 结晶态 BAPC 预聚体缩聚所得产物的分子量比无定型 BAPC 预聚体缩聚得到的产物分子量要高. 预聚体由无定形态变为排列有序的结构单元, 具有活性的官能团接触几率增大, 具有活性官能团的预聚体发生缩聚反应的几率增多, 从而缩聚物的分子量增大.

参考文献:

- [1] 孙川, 覃伟中, 刘锋, 等. 碳酸酯合成技术进展[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(1): 78-81.
- [2] 陈晓婷, 李恺军, 唐旭东. 三光气界面缩聚法合成高分子质量聚碳酸酯[J]. 天津科技大学学报, 2007, 22(3): 48-50.
- [3] 姚日生, 豆海华, 尤亚华, 等. 三光气法超高分子量聚碳酸酯的结构与性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 193-196.
- [4] Kricheldorf H R, Bhme S, Schwarz G. Hydrolytic polycondensation of bisphenol-a-bischloroformate catalyzed by phase-transfer catalysts [J]. Macromolecular chemistry and physics, 2003, 204: 1636-1642.
- [5] 吴选军, 袁继祖, 余永富, 等. 聚乳酸/聚乙二醇共混材料的性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(5): 60-63.
- [6] 刘生鹏, 程均, 谭开军, 等. HIPS/改性氢氧化镁晶须复合材料的流变性能[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7): 18-22.
- [7] Ajji A, Elkoun S, Zhang X. Biaxial orientation characterization in PE and PP using WAXD X-RAY pole figures, FTIR spectroscopy, and birefringence [J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2005, 12: 115-126.
- [8] Mochizuki H, Mizokuro T, Tanigaki N, et al. Crystallization of bisphenol-A polycarbonate by a vacuum process[J]. Polym Adv Technol, 2005, 16: 67-69.

(下转第 15 页)

- 学工业出版社,2007:140-237.
- [13] 陈洁. 油脂化学[M]. 北京:化学工业出版社,2004:45-49.
- [14] 武向红,郑丹星,何信菊,等. 微量热法测定生物柴油和菜籽油的比热容[J]. 工程热物理学报,2007,28(5):737-740.
- [15] Sheng Zheng. Biodiesel production from waste frying oil: conversion monitoring and modeling [D]. Ottawa :University of Ottawa,2003.
- [16] Horstmann S, Fischer K, Gmehling J. P²SRK group contribution equation of state: revision and extension III [J]. Fluid Phase Equilibria,2000,167:173-186.
- [17] 江浩,李铭. ASPEN PLUS 成本估算与经济评价系统及其应用[J]. 油气田地地面工程,1995,14(1):55-57.

Energy utilization and economic evaluation of 10 000 t/a biodiesel production processes via supercritical method

CHEN Ping, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo, YU Fa-quan, TANG Zheng-jiao

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Three different production processes of bio-diesel via supercritical transesterification from soybean oil were introduced. While the methanol oil molar ratio was 40 : 1, biodiesel yield was 95%, transesterification reaction temperature was 300 °C, and reaction pressure was 15 MPa, a heat balance and economic evaluation of 10 000 t/a plant processes for biodiesel has been studied for three different processes (process without flash device, flash process after product cooling and flash process without pre cooling). For supercritical transesterification processes for biodiesel continuous production from methanol, compared with the processes without flash device or with flash process without pre-cooling, the flash process after product cooling had the lowest energy consumption, with a 88.7% methanol recovery rate for the flash device. Despite this process had the highest cost with the greatest number of equipment pieces than the other two processes, its overall costs was still the lowest.

Key words: bio-diesel; CHEMCAD; flash; heat balance

本文编辑:张 瑞



(上接第8页)

Synthesis of bisphenol-a polycarbonate by solid state polycondensation

JI Jun, GUO Kun, DING Yi-gang, DING Xiao-juan, YUE Wu-yang

(Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: High molecular weight bisphenol A polycarbonate was respectively synthesized by solid state polycondensation with amorphous and crystalline bisphenol-A polycarbonate pre-polymer, and the products were characterized by GPC, FT-IR SEM and DSC. The influences of such operating parameters as polycondensation time, polycondensation temperature, the flow of N₂ sweeping on the molecular weight (M_n) of the product were investigated. According to the experiment results, the molecular weight (M_n) of polycondensate is 1.17×10^5 and PDI is 1.37 under synthesis condition: 220 °C, 9 h, and N₂ flow is 1.5 L/min.

Key words: bisphenol-A polycarbonate; solid state polycondensation; M_n

本文编辑:张 瑞