



三光气界面缩聚法合成高分子质量聚碳酸酯

陈晓婷, 李恺军, 唐旭东

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以双酚 A (BPA) 和三光气 (BTC) 为单体, 在水/ CH_2Cl_2 两相体系中, 通过界面缩聚的方法合成了高分子质量的聚碳酸酯 (PC). 讨论了单体摩尔配比、氢氧化钠用量和油相浓度对聚合物分子质量的影响. 在三光气/双酚 A/ NaOH 摩尔比为 1.25/3.00/7.50, 油相浓度为 0.2 mol/L 时, 得到特性黏度为 3.41 dL/g 的 PC. 用 FT-IR 确定了聚合物的结构. PC 的玻璃化转变温度为 158.5 $^{\circ}\text{C}$, TG 结果表明, 高分子质量的 PC 起始分解温度为 402 $^{\circ}\text{C}$, 具有很好的热稳定性.

关键词: 聚碳酸酯; 三光气; 界面缩聚; 高分子质量

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 03-0048-03

Synthesis of the High Molecular Weight Polycarbonate by Interfacial Polycondensation of Bisphenol A and Triphosgene

CHEN Xiao-ting, LI Kai-jun, TANG Xu-dong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) was prepared by interfacial polycondensation of bisphenol A (BPA) and triphosgene (BTC) in the water/dichloromethane system. The influence of different factors on the polymerization were investigated, such as the ratio of monomers, the amount of NaOH and concentration of oil phase. When the molar ratio of BTC/BPA/NaOH was 1.25/3.00/7.50 and concentration of oil phase was 0.2 mol/L, the polycarbonate with inherent viscosity of 3.41 dL/g was obtained. The structure of the polymer was characterized by FT-IR. DSC shows that the T_g of PC is 158.5 $^{\circ}\text{C}$. The TGA shows that the PC with high molecular weight possesses excellent thermal stability, the onset decomposition temperature is 402 $^{\circ}\text{C}$, which is higher than normal PC.

Keywords: polycarbonates; triphosgene; interfacial polycondensation; high molecular weight

聚碳酸酯 (PC) 具有优良的透光性, 较高的玻璃化温度, 良好的抗冲击性、抗蠕变性、电绝缘性、耐候性等优点, 是工程塑料中发展最快的品种, 在电子电器、汽车制造、航空航天、医疗器械等领域有着广泛的用途. 与普通 PC 相比, 高分子质量 PC 具有更加优异的抗冲击性能、耐磨性和耐水解性等优点. 通过固相缩聚或开环聚合方法可合成高分子质量的 PC^[1-5], 但这两种方法的合成路线长且成本高. 三光气化学名称为双(三氯甲基)碳酸酯, 因其稳定性高, 所以在贮运和使用过程中较为安全. 三光气通常在活化亲核剂三乙胺、吡啶和二甲基甲酰胺等存在下实现光气化反应, 1 mol 三光气相当于 3 mol 气体光气, 在化学反应中可完全替代剧毒的光气和双光气. 已有研究报道

采用三光气合成新型结构 PC^[6-8]. 本文以三光气和双酚 A 为单体, 采用界面缩聚的方法合成了高分子质量的 PC, 并对其结构、热性能和力学性能进行了表征.

1 实验

1.1 主要原料

双酚 A, 天津市大茂化学仪器供应站; 二氯甲烷, 天津市北方天医化学试剂厂; 三乙胺, 天津大学科威公司; 氢氧化钠, 天津市北方天医化学试剂厂; 以上试剂均为分析纯, 使用前未加处理. 三光气为工业级, 纯度 99%. PC 2 805 为 Bayer 公司产品, 特性黏度为 0.44 dL/g.

收稿日期: 2007-01-10; 修回日期: 2007-04-09

作者简介: 陈晓婷 (1972—), 女, 天津人, 副教授, 从事高性能材料及聚合物阻燃材料的研究.

1.2 界面缩聚反应

在装有搅拌器、温度计、冷凝管、衡压漏斗的250 mL 四口烧瓶中,加入 30 mmol BPA、75 mmol NaOH、40 mL 水和 3 mmol 催化剂三乙胺;将 12.5 mmol BTC 溶于 60 mL CH₂Cl₂ 中,在强烈搅拌下,40 min 内滴加到反应瓶中,再继续反应 10 min. 分离出有机相,用去离子水洗涤至中性,倒入无水乙醇中沉淀,得到白色纤维状聚合物. 过滤,用蒸馏水洗涤,在 70℃ 下真空干燥 24 h.

反应条件对固体光气法合成 PC 的收率影响不大,PC 的收率均在 98% 以上.

1.3 结构表征及性能测试

用 FT-IR 170SX 作红外光谱分析;用 Setaram DSC141 测定 PC 的玻璃化转变温度, N₂ 氛, 升温速率 20℃/min. 用乌式黏度计法测定 PC 的特性黏度,以 CH₂Cl₂ 为溶剂,溶液质量浓度 0.2 g/dL,测定温度 20℃,根据 Mark-Houwink 公式^[9] $[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0.82}$ 计算 PC 的黏均分子质量. 用 TGA-Q50 热重分析仪测定聚合物热稳定性, N₂ 氛, 升温速率为

10℃/min. 将样品溶于 CH₂Cl₂, 将溶液浇铸在水平的玻璃板上,60℃ 烘干,得到厚度约为 0.1 mm 的薄膜,将薄膜裁成长为 110 mm,中间平行部分宽度为 25 mm 的哑铃型标准样条,用 RGT-5 电子万能试验机测试拉伸性能,拉伸速率为 5 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 高分子质量 PC 的合成

在界面缩聚反应中,影响 PC 分子质量的因素很多,研究发现单体配比、NaOH 用量和油相浓度对聚合物分子质量影响很大. 表 1 是 BPA 和 BTC 配比对 PC 分子质量的影响. 理论上 1 mol 三光气可以起到 3 mol 光气的作用,因此 BPA 与 BTC 理论摩尔配比应为 3 : 1,但由于三光气在碱性溶液中容易发生水解副反应,水解和聚合形成竞争反应,因此实际反应中,三光气应过量. 结果表明,在 BTC 比理论值过量 15%~25% 摩尔时,合成的 PC 特性黏度较高,其中 BTC 过量 25% 时特性黏度最高.

表 1 BPA 与 BTC 摩尔比对 PC 特性黏度的影响

Tab. 1 Influence of ratio of BPA and BTC on inherent viscosities of PCs

$n(\text{BPA}) : n(\text{BTC})$	3.00 : 1.00	3.00 : 1.10	3.00 : 1.15	3.00 : 1.20	3.00 : 1.25	3.00 : 1.30
$\eta_{\text{inh}} / \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.29	0.34	2.14	2.19	2.24	1.33

注: BPA 的用量为 30 mmol, NaOH 为 75 mmol, H₂O 为 40 mL, CH₂Cl₂ 为 48 mL.

表 2 是 NaOH 用量对 PC 分子质量的影响. 在 NaOH 水溶液中, BPA 的酚羟基转化为酚氧负离子,使反应活性大大提高,而且碱能迅速中和反应体系产生的 HCl,从而使平衡反应向右移动,使得聚合反应顺利进行. 但碱性过强,会促进 BTC 的水解,并与 BTC 作用生成 NaCl 盐而消耗 BTC,影响反应物配比. 结果表明, BPA 与 NaOH 的摩尔比为 1.0 : 2.5 时,合成 PC 的分子质量最高.

表 2 BPA 与 NaOH 摩尔比对 PC 特性黏度的影响

Tab. 2 Influence of ratio of BPA and NaOH on inherent viscosities of PCs

$n(\text{BPA}) : n(\text{NaOH})$	1.0 : 2.3	1.0 : 2.4	1.0 : 2.5	1.0 : 2.6
$\eta_{\text{inh}} / \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	1.04	1.25	2.83	2.24

注: BTC 的用量为 12.5 mmol, BPA 为 30 mmol, H₂O 为 40 mL, CH₂Cl₂ 为 48 mL.

表 3 是油相浓度对 PC 分子质量的影响. 由于合成的 PC 分子质量高,因此与普通光气法相比,溶剂的用量较大,生成的 PC 在有机相中呈溶胀状态. 当油相浓度为 0.2 mol/L 时, PC 的特性黏度达到 3.41 dL/g, 根据 Mark-Houwink 公式计算, PC 黏均相对分子质量

接近 30 万,而普通 PC 相对分子质量在 2~7 万.

表 3 油相浓度对 PC 特性黏度的影响

Tab. 3 Influence of concentration of oil phase on inherent viscosities of PCs

油相浓度 / mol · L ⁻¹	0.50	0.35	0.25	0.20	0.15
$\eta_{\text{inh}} / \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	1.67	2.29	2.83	3.41	1.85

注: BTC 的用量为 12.5 mmol, BPA 为 30 mmol, NaOH 为 75 mmol, H₂O 为 40 mL.

2.2 结构表征

图 1 是 PC 红外光谱,图中 1 775 cm⁻¹ 处是 -C=O- 的振动吸收峰, 1 229 cm⁻¹ 处是 C-O 的伸缩振动吸收峰, 2 968 cm⁻¹ 和 1 364 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 cm⁻¹ 和 1 505 cm⁻¹ 处是苯环的振动吸收峰,说明合成产物为聚碳酸酯.

2.3 高分子质量 PC 的热性能

图 2 是合成 PC 的 DSC 曲线图,图中表明,玻璃化转变温度为 158.5℃. 图 3 分别是合成的特性黏度为 2.24 dL/g 的 PC 和 PC2805 的热重曲线图,从图中可以看出,合成的高分子质量 PC 的外推起始分解温度

为 402.2℃, PC2805 为 321.2℃, 从微分曲线上看, 高分子质量 PC 只有一个失重阶段, 而 PC2805 则分为两个失重阶段. 高分子质量 PC 具有良好的热稳定性, 这有利于其加工应用.

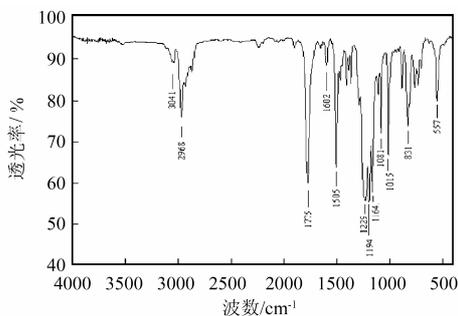


图 1 PC 红外光谱

Fig. 1 FTIR spectrum of PC

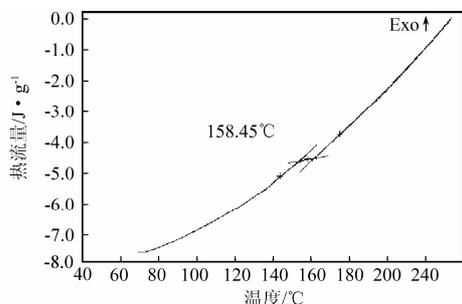


图 2 PC 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of PC

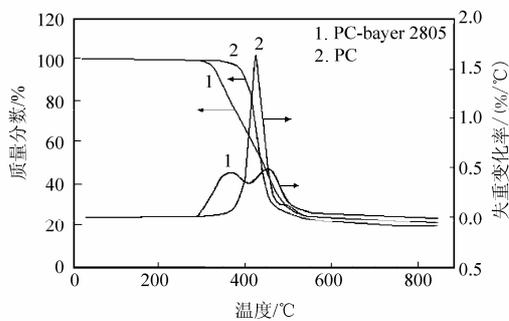


图 3 PC 热重曲线

Fig. 3 TG curve of PC

2.4 力学性能

将实验室合成的特性黏度为 2.24 dL/g 的 PC 制成薄膜, 其薄膜拉伸强度为 51 MPa, 断裂伸长率 84%, 而 PC2805 薄膜拉伸强度为 43 MPa, 断裂伸长率 76%. 相比较而言, 高分子质量 PC 的力学性能更好.

3 结 论

以双酚 A 和三固体光气为原料单体, 通过界面缩聚的方法合成了高分子质量的聚碳酸酯, 在三光气/双酚 A/NaOH 的摩尔比用量为 1.25/3.00/7.50 mmol, 油相浓度为 0.2 mol/L 时, 得到特性黏度为 3.41dL/g 的 PC. 研究表明, 高分子质量聚碳酸酯具有良好的热性能和力学性能.

参 考 文 献:

- [1] Hans R Kricheldorf, Sigrid Böhme, Gert Schwarz. Hydrolytic polycondensation of bisphenol-A bischloroformate catalyzed by phase-transfer catalysts [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204: 1636—1642.
- [2] Stephen M Gross, George W Roberts, Douglas J Kiserov. Synthesis of high molecular weight polycarbonate by solid-state polymerization [J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 3916—3920.
- [3] Hans R Kricheldorf, Sigrid Böhme, Gert Schwarz. Polymers of carbonic acid, 31 cyclic polycarbonates by hydrolytic polycondensation of bisphenol-A bischloroformate[J]. *Macromolecular Rapio Communi-cations*, 2002, 23: 803—808.
- [4] Nagahata R, Sugiyama J, Goyal M. Synthesis of ultra high-molecular-weight polycarbonate [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, 11: 727—732.
- [5] 陈雨萍, 魏 玮, 李 革. 环状碳酸酯低聚物的合成及其开环聚合的研究3[J]. *高分子学报*, 1997 (2): 240—244.
- [6] Der-Jang Liaw, Ping Chang. Synthesis and characterization of aromatic and brominated aromatic polycarbonates by two-phase phase-transfer-catalyzed polycondensation of bisphenols with trichloromethyl chloroformate[J]. *Journal of Applied Polymers Science*, 1997, 63 (2): 195—204.
- [7] Hans R Kricheldorf, Dirk Lubbers. Polymers of carbonic acid. 3. thermotropic polycarbonates derived from 4,4'-dihydroxybiphenyl and various diphenols [J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 2656—2662.
- [8] Humayun Mandal, Allan S Hay. Synthesis and characterization of polycyclic structures and linear polycarbonate copolymers from A bisphenol A dimmer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42: 2129—2136.
- [9] Ueda, Mitsuru, Kanno, et al. Process for Preparation of Polycarbonate: USP5025083[P]. 1991-06-18.