文章编号：1006-3080(2019)06-0868-05 DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20181209002

# 熔融酯交换法合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯

鲁文芳， 张 明， 吴国章
（华东理工大学材料科学与工程学院，上海 200237）

**摘要：**以氢化双酚 A 为反应单体，通过与碳酸二苯酯熔融酯交换成功合成了氢化双酚 A 型聚碳酸酯，并考察了催化剂的种类及其浓度、单体配比、酯交换时间、缩聚温度等工艺条件对产品分子量、分子结构、热性能及外观等的影响。结果表明，氢化双酚 A 因二级醇的弱碱特性，在酯交换反应中难以解离成亲核试剂，导致其反应活性较双酚 A 低；与其他碱金属盐或碱土金属盐催化剂相比较，LiCl 具有较高的催化活性。当催化剂摩尔分数为 0.01%，碳酸二苯酯和氢化双酚 A 的物质的量之比为 1.01∶1，且酯交换反应时间为 2 h，缩聚温度为 250 ℃时，合成的氢化双酚 A 型聚碳酸酯的数均分子量($M_n$)可达 $1.12\times10^4$，玻璃化转变温度为 160 ℃，且色泽优异。

**关键词：**氢化双酚 A；聚碳酸酯；熔融酯交换；金属盐催化剂
**中图分类号：**O631.5 **文献标志码：**A

聚碳酸酯(PC)具有耐高温、高透明、高强度、耐冲击以及高热阻等特性，广泛应用于电子、电器材料，汽车以及光学部件等[1-2]。作为 5 种主要工程塑料之一，聚碳酸酯的全球年产量接近 $5\times10^6$ t，我国的年消费量已达 $1.73\times10^6$ t。目前，传统 PC 以双酚 A(BPA)为主要单体，双酚 A 型聚碳酸酯 (BPA-PC) 存在两大问题：一个是分子结构中带有苯环导致其耐候性特别是耐紫外光性能不好[3]；另一个是双酚 A 被判定为外源性雌性激素，有可能导致动物产生雌性早熟、干扰人体内分泌系统等[4]。2015 年 2 月欧盟禁止 BPA-PC 在食品器具、玩具和医疗器材等领域的使用[5]。因此，近几年来研究和开发替代性聚碳酸酯受到广泛关注。

氢化双酚 A(HBPA)是双酚 A 催化加氢的产物。由于 BPA 的两个苯环通过加氢反应[6]被转化为尺寸较大且饱和的环己烷，因此 HBPA 既无毒又耐紫外线，是替代 BPA 合成 PC 以及特种环氧树脂的理想单体[7]。目前合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯(HBPA-PC)的研究报道非常少。甘芸等[8]以 $CH_3ONa$ 为碱性催化剂，通过 HBPA 和碳酸二苯酯(DPC)间的熔融酯交换反应，合成了重均分子量($M_w$)仅为 $5.5\times10^3$ 的 HBPA-PC；Xia 等[9]以有机氧化锡为酸性催化剂，催化碳酸二甲酯(DMC)和 HBPA 间的酯交换反应，所得 HBPA-PC 的 $M_w$ 也只有 $6.5\times10^3$。上述产物的分子量尚未达到临界缠结点，无法使用，有必要通过催化剂筛选进一步提高 HBPA 的反应活性。

很多研究[10-12]表明，碱性催化剂在 BPA 和 DPC 的熔融酯交换反应过程中具有较高的催化活性。Lewis 碱催化剂不仅可以克服 DPC 的苯环位阻效应[13]，同时这种碱性环境可促进 BPA 上二元醇的解离，加强二元醇氧负离子的亲核性，有利于其进攻羰基碳[14]；螯合配位理论[15]还认为，配位能力强的金属离子在与 DPC 的羰基氧配位时，能较大程度提高羰基碳的亲电性。据此，我们认为，HBPA 与 DPC 间难以发生熔融酯交换反应可能与 HBPA 的酸度较 BPA 低有关，在酯交换反应过程中 HBPA 难以解离出氧负离子，进攻 DPC 羰基碳的亲核反应变得困难。在 $CH_3ONa$ 碱性催化剂作用下，HBPA 反应活性较低的原因可能是 $Na^+$与羰基氧的配位能力较弱，导致羰基碳的亲电性不高；反过来在有机锡催化的酸性环境下，羰基碳的亲电性有所提高，但 HBPA 解离程度更低，失去氧负离子的亲核进攻，导致最终产物分子量都很低。

收稿日期：2018-12-09
作者简介：鲁文芳(1993-)，女，江西人，硕士生，主要研究方向为聚碳酸酯的合成。E-mail: 852602301@qq.com
通信联系人：吴国章，E-mail: wgz@ecust.edu.cn
引用本文：鲁文芳，张 明，吴国章. 熔融酯交换法合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2019, 45(6): 868-872.
**Citation:** LU Wenfang, ZHANG Ming, WU Guozhang. Synthesis of Hydrogenated Bisphenol A Polycarbonate via Melt Transesterification[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2019, 45(6): 868-872.

本文拟采用配位能力较强的金属盐催化剂, 在碱性环境下来促进 HBPA 和 DPC 间的酯交换反应, 制备高分子量 HBPA-PC。先以 LiCl 作为催化剂, 考察了催化剂用量、反应单体配比、酯交换时间、缩聚温度等反应参数对合成 HBPA-PC 的分子量、分子结构、热性能及外观质量的影响, 以期获得较优的合成工艺条件, 然后选用一系列具有不同配位能力的金属盐催化剂进行合成, 筛选出较优的催化剂以合成高分子量、高玻璃化转变温度($T_g$)以及具有优异色泽的 HBPA-PC。

## 1　实验部分

### 1.1　原料和试剂

DPC: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司, 经乙醇重结晶后使用[16]; HBPA: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司, 经乙酸乙酯重结晶后使用; BPA-PC: S3000 型, 三菱化学有限公司; 碳酸铯 ($Cs_2CO_3$)、碳酸钾 ($K_2CO_3$)、氢氧化钠 (NaOH)、氯化锂 (LiCl)、乙酸镁 ($Mg(OAc)_2$)、乙酰丙酮铝 ($Al(acac)_3$): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷、无水乙醇: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 高纯氮气: 纯度>99.99%, 上海液化空气有限公司。

### 1.2　测试与表征

配制一定浓度 HBPA-PC 的二氯甲烷溶液, 利用紫外分光光度计(中国上海佑科仪器仪表有限公司, UV1900 型)测定溶液在三基色光 (445、555、600 nm) 下的透光率 ($T$), 通过其透光率计算色差 ($\Delta C$) 来评价样品外观质量; PC 的特性黏度: 通过乌氏黏度计(中国江苏曙光玻璃仪器有限公司)测得[17]; 傅里叶红外光谱(FT-IR): 运用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司, Nicolet 6700 型)检测, 样品经 KBr 压片制样, 扫描波长范围为 400~4 000 $cm^{-1}$; 核磁共振氢谱($^1$H-NMR): 运用核磁共振氢谱仪(德国 Bruker 公司, AVANCE500 型)检测, 频率为 400 MHz, 溶剂采用 $CDCl_3$, 标物采用 TMS; 差示扫描量热(DSC): 运用差示扫描量热仪(美国 TA 公司, DSC20 型)检测, 先从 0℃ 升温至 200 ℃, 恒温 3 min 后降至 0℃, 恒温 3 min, 再从 0℃ 升至 200 ℃ 进行二次升温, $N_2$ 氛围, 气体流速为 20 mL/min, 升/降温速率均为 10 ℃/min; 凝胶渗透色谱(GPC): 运用凝胶渗透色谱仪(日本岛津公司, GPC-20A 型)检测, 三氯甲烷流动相, 流速1 mL/min, 测试温度为 35 ℃。

### 1.3　实验步骤

将装置搭载好后检查装置的气密性, 然后依次加入一定量的催化剂及一定比例的反应单体 DPC 和 HBPA, 抽真空后通入氮气置换体系内的空气, 加热至 180 ℃, 搅拌 10 min 后升温至 210 ℃, 恒温一定时间; 升温至 230 ℃, 抽真空至 10 kPa, 维持 30 min; 升温至一定温度, 抽真空至 5 kPa, 维持 20 min; 抽真空至 0.2 kPa, 维持 15 min, 反应结束。待熔体冷却至室温后溶于二氯甲烷, 再用乙醇提纯, 将所得白色固体干燥后进行性能测试。

## 2　结果与讨论

### 2.1　HBPA-PC 的结构与性能表征

选择 LiCl 作为催化剂合成 HBPA-PC, 利用 FT-IR, $^1$H-NMR 对所制备聚合物的化学结构进行了表征。图 1 为 HBPA 和 HBPA-PC 的红外光谱图。由图可知, 1 730 $cm^{-1}$ 处为碳酸酯基团中 C=O 的特征吸收峰, 说明样品含有碳酸酯基, 1 260 $cm^{-1}$ 处为 O—C—O 的不对称伸缩振动吸收峰, 与文献 [18] 中报道一致, 说明成功合成了 HBPA-PC。

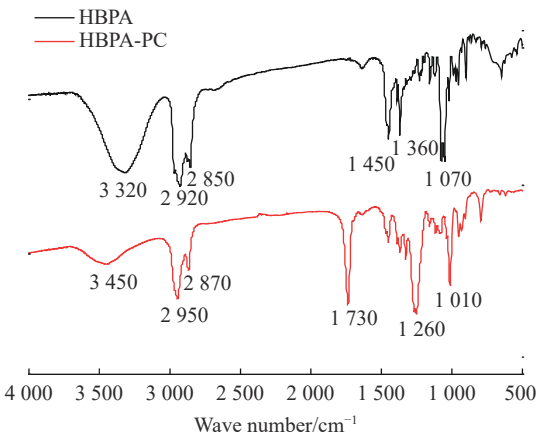


图 1　HBPA 和 HBPA-PC 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 1　FT-IR spectra of HBPA and HBPA-PC samples

HBPA 和 HBPA-PC 的$^1$H-NMR 图分别如图 2、3 所示。经酯交换反应后 HBPA 上的羟基脱去质子与 DPC 上的羰基相连, 此时 HBPA 上的质子峰 **1**(3.26~3.40)由于羰基的强吸电子作用, 在形成 HBPA-PC 后会移往低场(4.39~4.79), 说明了 HBPA-PC 的成功合成。

HBPA-PC 的第 2 次 DSC 升温曲线如图 4 所示, 相较于传统的 BPA-PC, HBPA-PC 的 $T_g$ 较高, 这是由于双酚 A 氢化后具有较大的尺寸, 同时 HBPA 中的异丙基限制了环己烷结构的运动, 所以 HBPA-PC 具有较大的刚性。

### 2.2　催化剂浓度对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

以 LiCl 为催化剂, 考察了催化剂浓度对 HBPA-PC 的 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响, 其他反应参数均不变, 其结果

如图 5所示。随着催化剂摩尔分数的增加，HBPA-PC 的 $M_n$ 先增大后减小，$T_g$ 也有相同的趋势。这是因为适量的催化剂有利于提高 HBPA 的反应活性，从而提高产品的 $M_n$；但催化剂摩尔分数过高会引发支化或交联等副反应发生[19]，从而使产品的 $M_n$ 下降。而在聚合物缠结分子量内，聚合物的 $T_g$ 会随 $M_n$ 的增大而增大，因此 $T_g$ 也先上升后下降。所以较优的催化剂摩尔分数为 0.01%，此时 $M_n$ 为 $1.12\times10^4$，$T_g$ 为 160 ℃。

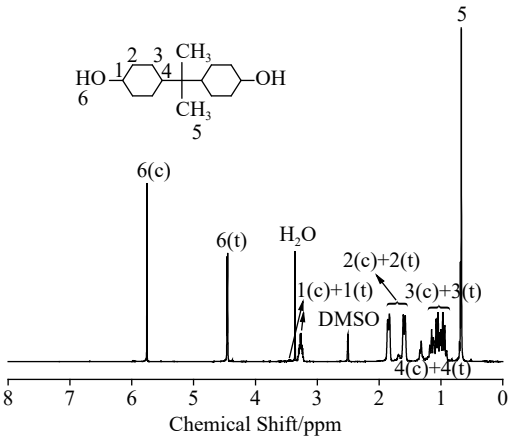


图 2 HBPA 的$^1$H-NMR 谱图

Fig. 2 $^1$H-NMR spectrum of HBPA

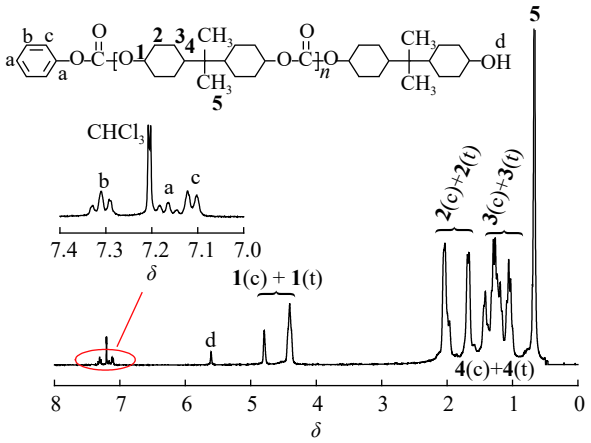


图 3 HBPA-PC 样品的$^1$H-NMR 谱图

Fig. 3 $^1$H-NMR spectrum of HBPA-PC sample

## 2.3 单体物质的量之比对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

DPC 和 HBPA 的熔融缩聚反应是个可逆过程，在酯交换阶段，为了使反应趋于平衡，两者投料比应接近其化学计量比 1∶1。由于在反应过程中，DPC 易挥发，因此往往 DPC 的量需稍过量，使反应熔体中两者投料比尽可能接近于 1∶1。本文研究了单体的投料物质的量之比对产物的 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响，结果如图 6 所示。随着 $n$(DPC)∶$n$(HBPA) 增大，HBPA-PC 的 $M_n$ 呈先增大后减小的趋势，$T_g$ 随着 $M_n$ 的增加

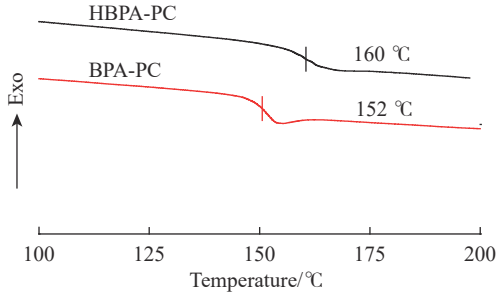


图 4 HBPA-PC 与 BPA-PC 的 DSC 曲线对比图

Fig. 4 DSC curves of HBPA-PC and BPA-PC

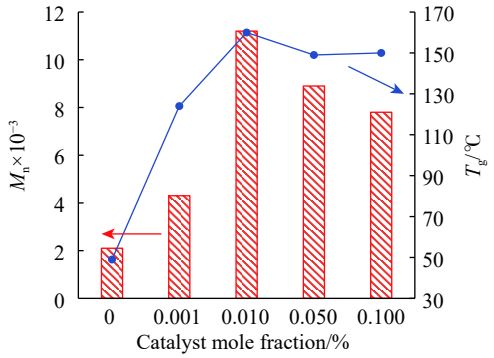


图 5 催化剂摩尔分数对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

Fig. 5 Influences of catalyst concentration on $M_n$ and $T_g$ of the products

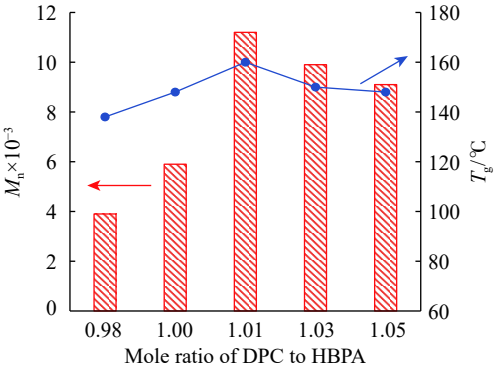


图 6 单体投料比对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

Fig. 6 Influences of monomer feed ratio on $M_n$ and $T_g$ of the products

而增加，因此 $T_g$ 也呈先增加后减小的趋势，所以 $n$(DPC)∶$n$(HBPA)=1.01∶1 较优。

## 2.4 酯交换时间对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

酯交换反应发生在熔融缩聚反应的前一阶段，主要是单体反应形成低聚物的过程，为使单体充分反应，需要适当的酯交换时间。酯交换时间对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响如图 7 所示，随着酯交换时间的延长，HBPA-PC 的 $M_n$ 呈先增大后减小的趋势。这是因为适当地提高酯交换反应阶段的时间有利于单体间的充分反应，此时 $M_n$ 增加；但酯交换时间过长，容易加剧支化或交联等副反应的发生[20]，从而使 $M_n$ 减

小, 此时 $T_g$ 随酯交换时间的延长呈先升高后下降的趋势, 所以较优的酯交换时间为 2.0 h。

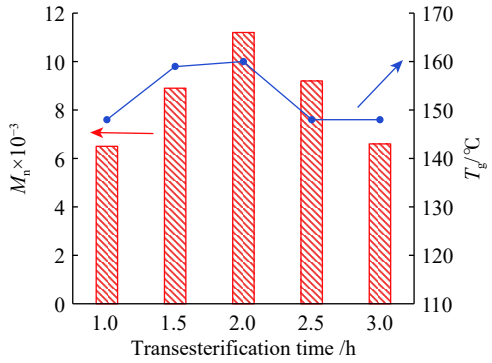


图 7　酯交换时间对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

Fig. 7　Influences of transesterification time on $M_n$ and $T_g$ of the products

### 2.5　缩聚温度对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

DPC 和 HBPA 的熔融缩聚过程是个可逆反应, 缩聚反应发生在整个反应的后一阶段, 主要通过高温、高真空度等手段去除副产物苯酚以提高产物的分子量, 其同时存在链增长和降解反应, 当温度升高至一定温度时, 降解速率大于链增长速率就会导致分子量下降[21], 因此缩聚温度的控制对实验结果十分重要, 其对 HBPA-PC 的 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响如图 8 所示。由图 8 可知, 随着缩聚温度的升高, HBPA-PC 的 $M_n$ 先缓慢增大后急剧减小。这是由于适当地升高温度会加速苯酚的馏出, 从而使反应正向进行, 此时 $M_n$ 增加, 而过高的温度会加剧降解反应的进行, 从而导致 $M_n$ 减小, 此时 $T_g$ 也随缩聚反应温度的升高呈先升高后下降的趋势, 所以较优的缩聚温度 250 ℃。

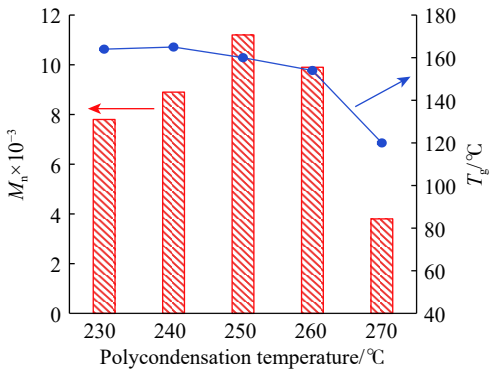


图 8　缩聚温度对产物 $M_n$ 及 $T_g$ 的影响

Fig. 8　Influences of polycondensation temperature on $M_n$ and $T_g$ of the products

### 2.6　催化剂的筛选

离子势是用来衡量离子或电荷的原子吸引或排斥电子(云)能力大小的物理量[22], 其值为金属离子的电荷数与离子半径的比值的平方根[23], 离子势越大, 金属离子吸引电子云的能力越强, 与羰基氧的作用也越强。本文在以上优化的工艺条件下进一步筛选合适的酯交换催化剂。催化剂种类对产品各项性能的影响见表 1(其中, PDI 为分子量分布宽度)。由表 1 可知, 随着金属离子的离子势增大, HBPA-PC 的分子量呈先增大后减小的趋势, 碱金属催化剂中 LiCl 所制备产物的分子量最高, 这可能是由于 $Li^+$与 DPC 的羰基氧作用较强, 增加了对羰基碳原子的吸电子作用, 使碳原子电子云密度降低、亲电性增强。随着离子势的进一步增大, HBPA-PC的分子量下降, 其中酸性催化剂 $Al(acac)_3$ 催化制备得到聚碳酸酯的二氯甲烷溶液在乙醇中未见明显沉淀, 这可能是因为催化剂的碱性减弱, 导致 HBPA 的电离程度下降, 亲核能力减弱, 从而分子量降低。因此, LiCl 这种具有较高配位能力的弱碱性催化剂的催化效果较优, 此时 $M_n$ 为 $1.12\times10^4$, $T_g$ 为 160 ℃, 各组聚碳酸酯的热稳定性相差不大, 色差值 ($\Delta C$) 均较低。

表 1　催化剂种类对产品各项性能的影响

Table 1　Influences of the types of catalyst on the product properties

| Catalysts | Ion potential[23] | $[\eta]$/ (dL·g$^{-1}$) | $M_w\times10^{-4}$ | $M_n\times10^{-4}$ | PDI | $T_g$/℃ | $\Delta C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cs_2CO_3$ | 0.769 | 16.60 | 0.86 | 0.51 | 1.7 | 147 | 0.36 |
| $K_2CO_3$ | 0.867 | 15.56 | 1.05 | 0.66 | 1.6 | 148 | 0.11 |
| NaOH | 1.026 | 24.22 | 1.55 | 0.98 | 1.6 | 154 | 0.13 |
| LiCl | 1.213 | 24.35 | 1.58 | 1.12 | 1.4 | 160 | 0.11 |
| $Mg(OAc)_2$ | 1.754 | 16.88 | 1.03 | 0.56 | 1.8 | 149 | 0.16 |
| $Al(acac)_3$ | 2.449 | — | — | — | — | — | — |

## 3　结　论

(1)以 LiCl 为催化剂, 优化 HBPA-PC 的合成工艺, 当催化剂摩尔分数为 0.01%, $n$(DPC) : $n$(HBPA) 为 1.01 : 1, 酯交换时间为 2.0 h, 缩聚温度为 250 ℃时, HBPA-PC 的综合性能较优, 此时 HBPA-PC 的 $M_n$ 为 $1.12\times10^4$, PDI 为 1.4, 色差值为 0.11, $T_g$ 为 160 ℃, 其外观质量较佳, 热性能较优, 耐紫外性能优异。

(2)以上述工艺进一步筛选催化剂, 结果表明碱性催化剂 LiCl 的催化效果较优, 一方面其使反应环境呈碱性能有效促进 HBPA 解离出醇氧负离子, 提高 HBPA 的亲核性能; 另一方面 $Li^+$和羰基氧的配位作用较其他碱金属化合物强, 使羰基碳上的电子云密度下降、亲电能力增强, 因此促进了酯交换反应的进行。

## 参考文献:


[1] 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.

[2] 吕军, 黄锐. 双酚A型聚碳酸酯结晶行为研究进展[J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2006, 32(2): 225-234.

[3] DU Pont Company. Polyester production process: US5849849[P]. 1998-12-15.

[4] 龙御云. 氢化双酚A型环氧树脂的生产及性能[J]. 热固性树脂, 2005, 20(1): 22-24.

[5] RALPH J D, CONSTANTINOS S, SHAISTA M. Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health[J]. Environmental Health Perspectives, 2005, 113(8): 934-946.

[6] 王开林, 张英杰, 张磊, 等. 双酚A催化加氢制备氢化双酚A[J]. 精细石油化工, 2007, 24(5): 39-44.

[7] 李洪春, 张广成, 陈挺, 等. 氢化双酚A型环氧树脂的合成与表征[J]. 西安石油大学学报 (自然科学版), 2008, 23(1): 85-88.

[8] 甘芸. 氢化双酚A型环氧树脂及聚碳酸酯的研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.

[9] XIA R R, LI Z H CHENG B, *et al*. The structure of organotin oxides playing a key role on the transesterification of dimethyl carbonate with hydrogenated bisphenol A[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(3): 427-430.

[10] MASAAKI M. Process for production of aromatic polycarbonates: CN20018016204[P]. 2004-01-07.

[11] SCHNELL H. Preparation of Aromatic Polycarbonate by Transesterifation[M]. New York: Interscience, 1964: 44-51.

[12] IGNATOV V N, TARTARI V, CARRARO C, *et al*. New catalysts for bisphenol A polycarbonate melt polycarbonate[J]. Macromolecule Chemical Physics, 2001, 202(9): 1941-1945.

[13] HSU J P, WONG J J, TSENG S. Modeling the melt transesterification of polycarbonate[J]. Journal Applied Polymer Science, 2008, 108(2): 694-704.

[14] 毕丰雷. 季铵碱催化合成聚碳酸酯过程的反应[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.

[15] 张廷健, 杨先贵, 李建国, 等. 熔融酯交换法合成聚碳酸酯的研究[J]. 高分子学报, 2012, 1(1): 63-69.

[16] 张小艳, 白荣献, 王庶. 重结晶提纯碳酸二苯酯的溶剂选择[J]. 化学工程, 2006, 34(10): 21-23.

[17] 杨万泰. 聚合物材料表征与测试[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 102-104.

[18] 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.

[19] SUN W, XU F, CHENG W G, *et al*. Synthesis of isosorbide - based polycarbonates via melt polycondensation catalyzed by quaternary ammonium ionic liquids[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(5): 908-917.

[20] 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.

[21] 王田田, 常雪松, 田恒水. 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.

[22] 王海军. 离子势的含义及其对物质性质的影响[J]. 化学教育, 2018, 39(13): 69-74.

[23] 张丕俭. 离子势计算的讨论[J]. 烟台师范学院学报, 1989, 5(1): 87-90.


# Synthesis of Hydrogenated Bisphenol A Polycarbonate via Melt Transesterification


LU Wenfang, ZHANG Ming, WU Guozhang

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



**Abstract:** Application of traditional polycarbonates is forbidden in some fields due to the fact that bisphenol A (BPA) is not UV-resistant and it is usually regarded as an exogenous estrogen. As a result, the development of alternative polycarbonates has attracted wide attention. Here hydrogenated bisphenol A (HBPA) polycarbonate was successfully synthesized by melt polycondensation between HBPA and diphenyl carbonate (DPC). The influences of factors, such as the types and concentrations of catalysts, monomer ratio, transesterification time and temperature on the molecular weight, molecular structure, thermal properties and appearance of the products were investigated. The results show that, as a secondary alcohol bearing weak alkalinity, HBPA is difficult to dissociate into nucleophile, which leads to a lower reactivity compared with BPA. An alkaline catalyst with strong coordination ability, such as LiCl, exhibits high catalytic activity. With the addition of the catalyst of 0.01% (molar fraction), the molar ratio of DPC to HBPA at 1.01 : 1, transesterification reaction time for 2.0 h, and the polycondensation temperature at 250 ℃, the number average molecular weight of the synthesized HBPA polycarbonate is $1.12\times10^4$ with $T_g$ of 160 ℃, showing good color property.



**Key words:** hydrogenated bisphenol A; polycarbonatemelt; melt transesterification; metal salt catalyst