

生物质聚异山梨醇碳酸酯的合成方法 及其性能研究

封东廷 单玉华* 王 超 刘入强 黄 超

(常州大学,江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心,常州 213164)

摘 要 采用新的合成方法,以异山梨醇(IS)和氯甲酸三氯甲酯(TCF)为原料,合成了高相对分子质量的生物质聚异山梨醇碳酸酯(PIC),考察了原料配比和反应温度对产品相对分子质量的影响。采用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪、热重分析仪和凝胶渗透色谱仪分别对产物的结构、热稳定性和相对分子质量进行了表征。结果表明:在 IS 与 TCF 摩尔比为 1:0.59,反应温度 5℃的条件下,合成的 PIC 数均分子量(M_n)达到 53172(远高于用碳酸二苯酯合成的 M_n 18300),玻璃化转变温度为 118℃,失重 5%时热分解温度为 326℃,产品透明度良好、热稳定性高。

关键词 异山梨醇,氯甲酸三氯甲酯,聚异山梨醇碳酸酯,合成,性能

Synthesis and property of poly (isosorbide carbonate) derived from biomass

Feng Dongting Shan Yuhua Wang Chao Liu Ruqiang Huang Chao

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center,
Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract A high molecular weight poly (isosorbide carbonate) (PIC) derived from biomass was synthesized with a new method using isosorbide (IS) and trichloromethyl chloroformate (TCF) as raw materials. The influences of reaction temperature and raw materials ratio on the molecular weight of PIC were investigated. FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, thermogravimetric (TG) and gel permeation chromatography (GPC) were used to characterize the structure, thermostability and molecular weight of products. The results showed that when the molar ratio of IS and TCF as 1:0.59, reacting at 5℃, the number average molecular weight (M_n) of PIC was up to 53172 (far higher than reported data of 18300) with a T_g of 118℃ and $T_{d,5\%}$ of 326℃, exhibited good transparency and thermostability.

Key words isosorbide, trichloromethyl chloroformate, poly(isosorbide carbonate), synthesis, property

聚碳酸酯(PC)是耐热性、抗冲击性、尺寸稳定性、透明性优良的工程树脂,用途广泛,常用于汽车、建筑、电子以及光学等领域^[1]。近年来,其需求量以每年 15%的速度增长,而目前国内的生产能力严重不足、产品质量差^[2]。

目前,市场上主要是双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC),合成 PC 的工艺主要有:(1)光气法^[3],即利用光气与双酚 A 在碱存在下于惰性溶液中进行缩聚反应。但光气有剧毒、且不易于定量,同时 PC 相对分子质量较小,因此发展受到限制。(2)酯交换法^[4],即在催化剂存在的条件下,利用光气合成的碳酸二苯酯与双酚 A 进行反应。该方法生产周期长,生产条件较为严格。(3)碳酸酯合成法^[5],即利用碳酸二苯酯在熔融状态下与双酚 A 交换。此法虽环

保,但生产成本较高。研究表明,过量生产和使用双酚 A 会造成严重的环境污染,且双酚 A 对人体危害严重。双酚 A 被认定为内分泌干扰物,在生物体内外具有类雌性激素的作用^[6]。

通过糖类物质转化得到的异山梨醇(IS),是力学性能和生物相容性优异的环状脂肪族二醇^[7],IS 无毒、无副作用,并且可以改善聚合物的耐高温性和耐冲击性^[8],能赋予材料光学透明性及生物可降解性。因此,IS 有望代替双酚 A 成为合成 PC 的绿色环保材料,研究聚异山梨醇碳酸酯(PIC)会有更大的经济效益^[9-11]。Eo 等^[12]以碳酸铯为催化剂,碳酸二苯酯和 IS 为原料,合成了数均分子量(M_n)为 1.83×10^4 的 PIC。王田田等^[13]以碳酸二苯酯和 IS 为原料,四乙基氢氧化铵为催化剂,合成了透明

作者简介:封东廷(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为有机化学。

联系人:单玉华(1963-),男,教授,研究生导师,主要研究方向为绿色催化。

性较好,特性黏度为 34.61mL/g, M_n 达到 1.22×10^4 的 PIC。但这些方法得到的 PIC 相对分子质量都较低。

本研究采用氯甲酸三氯甲酯(TCF)法合成了高相对分子质量 PIC。TCF 是一种无色透明液体,具有沸点高、蒸汽压低等优点。与光气法相比,TCF 法具有操作简单安全,污染小易于量化,反应过程平稳等优点,适宜工业化生产^[14]。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

吡啶(Py),国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF),上海凌峰化学有限公司;IS,根据文献^[15]自制,经乙酸乙酯重结晶,纯度为 99.98%;TCF(纯度 99.7%),菏泽力邦化工有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),美国 Bruker 公司;核磁共振氢谱仪(^1H -NMR, Avance III-300MHz 型),瑞士 Bruker 公司;凝胶渗透色谱仪(GPC, PL-GPC 120 Plus 型),瑞士 Bruker 公司;热重分析仪(TGA, SDT Q600 型),美国 TA 公司;差示扫描量热仪(DSC, Diamond/Pyris1 型),美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 PIC 的合成

在带有机机械搅拌的四口烧瓶中,按比例加入 IS 和 Py,快速搅拌至全部溶解。反应温度控制在 $0 \sim 10^\circ\text{C}$,缓慢滴加 TCF。全部滴加完成后,补加一部分溶剂和催化剂,在 $0 \sim 10^\circ\text{C}$ 继续反应 2h。反应结束后,用甲醇沉淀,用水和乙醇洗涤沉淀,烘干得到产物 PIC。

1.3 结构分析与性能测试

FT-IR 表征:采用 KBr 压片,测定波数范围为 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。 ^1H -NMR 表征:溶剂为氘代氯仿。GPC 分析:溶剂为 THF,流速为 $1.0\text{mL}/\text{min}$,温度为 30°C 。热重分析(TGA): N_2 气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围为室温至 700°C 。玻璃化转变温度(T_g): N_2 气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围为 $-40 \sim 180^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原料配比对产品相对分子质量的影响

理论上 $n(\text{IS}):n(\text{TCF})$ 为 2:1,TCF 活性很强,在碱性溶液中会分解,TCF 分解会影响聚合反应的进行,但过多的 TCF 又会减小聚合物的聚合度。由表 1 可知:在温度低于 10°C 条件下反应,当 $n(\text{IS}):n$

(TCF)在 $1:0.51 \sim 1:0.61$ 之间变化时,产品 M_n 变化比较大,呈现出先增大后减小的趋势;当 $n(\text{IS}):n(\text{TCF})$ 为 $1:0.59$ 时,产品 M_n 达到最大值,为 50258。当 TCF 量再增大时,产品相对分子质量会减小,且外观开始变黄。其中 Py 作为反应的催化剂和缚酸剂,只要按照 TCF 的量适当调整,可以过量吸附反应产生的 HCl。由此可见,采用新方法合成的 PIC,其 M_n 远高于用碳酸二苯酯合成的 PIC 的 $M_n(1.83 \times 10^4)^{[12]}$ 。

表 1 原料配比对 PIC 产品 M_n 的影响

$n(\text{IS}):n(\text{TCF})$	1:0.51	1:0.53	1:0.55	1:0.57	1:0.59	1:0.61
M_n	34102	34521	38742	42135	50258	47652

2.2 反应温度对产品相对分子质量的影响

TCF 活性很强,温度过高反应会很剧烈不易控制,同时伴随着 TCF 的分解以及产物的支化和交联反应,因此影响聚合物的聚合度。在保持原料配比 $n(\text{IS}):n(\text{TCF})$ 为 $1:0.59$ 的条件下,考察反应温度对产品 M_n 的影响。从表 2 可以看出,在较低的反应温度下,产物的 M_n 较大,当温度逐渐升高时,产物的 M_n 会快速下降。当温度为 5°C 时,产物的 M_n 最大,为 53172;随着温度的逐渐升高,产物外观颜色泛黄,当温度达到 20°C 时,产物变成了深黄色。这可能是因为反应温度升高引起了 TCF 的分解和副反应的发生,从而导致聚合物的聚合度下降。根据实验结果确定最优反应条件: $n(\text{IS}):n(\text{TCF})$ 为 $1:0.59$,反应温度 5°C 。

表 2 反应温度对 PIC 产品 M_n 的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20
M_n	52101	53172	50258	35200	15205

2.3 FT-IR 表征

图 1 为 PIC 样品的 FT-IR 谱图。从图可以看出: 3445cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; 1734cm^{-1} 处的强吸收峰表明结构中含有 $\text{C}=\text{O}$; 1268cm^{-1} 处

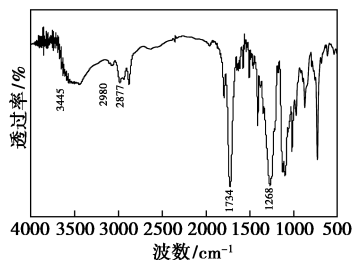


图 1 PIC 样品的 FT-IR 谱图

的吸收峰为 O—C—O 的伸缩振动峰; 2980cm^{-1} 和 2877cm^{-1} 分别对应—CH 和—CH₃ 的伸缩振动峰, 这与标准的 PC 谱图基本一致^[16], 可以确定产物为 PIC。

2.4 GPC 分析

图 2 为最优条件下 [$n(\text{IS}):n(\text{TCF})$ 为 1:0.59, 反应温度 5°C] 合成的 PIC 产品的 GPC 谱图。从图可以发现, PIC 的 M_n 为 53172, 重均分子量(M_w)为 92695, 最高峰位的相对分子质量(M_p)达到 82094, 相对分子质量分布为 1.74。由表 3 可以看出, TCF 法合成的 PIC 产品相对分子质量以及相对分子质量分布比熔融法合成的 PIC 产品高。

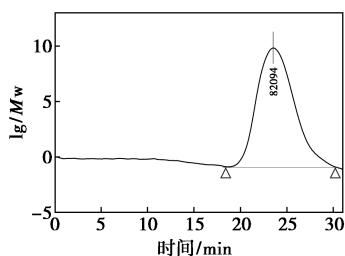


图 2 PIC 样品的 GPC 谱图

表 3 PIC 的相对分子质量及相对分子质量分布

样品	M_n	M_w	M_p	相对分子质量分布
TCF 法制 PIC	53172	92695	82094	1.74
熔融法制 PIC	19421	35643	28914	2.21

2.5 热性能分析

图 3 为 PIC 样品的 TG 曲线。由图可以看出: 合成的 PIC 样品在 N_2 气氛下为一步式降解, 失重率可达 99.13%。样品在 300°C 之前无较大热失重现象, 失重 5%、50% 对应的热分解温度分别为 326.0°C 、 365.7°C 。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。

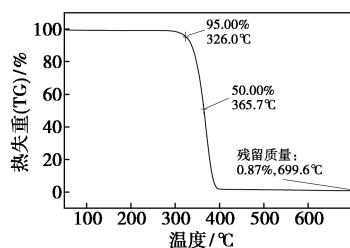


图 3 PIC 样品的 TG 曲线图

图 4 为 PIC 样品的 DSC 曲线。以 DSC 曲线的拐点-中点方法确定 PIC 的 T_g 。从图 4 可知, PIC 样品的 T_g 为 118.01°C 。BPA-PC 的 T_g 能达到 145°C , 由此可以看出 PIC 样品的 T_g 比 BPA-PC 的

略低, 这是因为 PIC 结构中不含苯环结构, 因此不如 BPA-PC 结构中链结构刚性大。

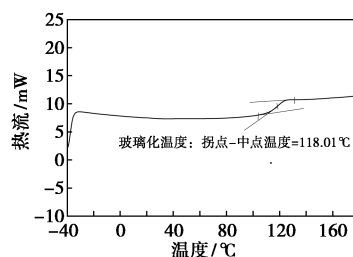


图 4 PIC 样品的 DSC 曲线图

美国 GE 公司 BPA-PC 产品的起始分解温度为 350°C 左右^[17], 与本工艺合成的 PIC 产品的热分解温度基本一致, PIC 的 T_g 与 BPA-PC 的差异不是太大, 说明 TCF 法合成的 PIC 产品具有与 BPA-PC 相当的热稳定性。TCF 法合成的 PIC 产品相对分子质量以及相对分子质量分布比其他方法合成的 PIC 产品相比略高(见表 3)。所以用 TCF 法合成 PIC 可以取代 BPA-PC 产品。

3 结论

(1) 以 TCF 为原料合成 PIC, 其相对分子质量远高于碳酸二苯酯合成的 PIC。以 Py 为催化剂和缚酸剂, THF 为溶剂, 在反应温度 5°C , 原料配比 $n(\text{IS}):n(\text{TCF})$ 为 1:0.59 的条件下, 得到的 PIC 产品 M_n 能达到 53172, 相对分子质量分布为 1.74。

(2) 新方法合成的 PIC 产品外观较佳, 热稳定性良好; 失重 5% 和 50% 对应的热温度分别为 326.0°C 、 365.7°C ; T_g 达到 118.01°C 。

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] 唐颂超, 郭卫红. 聚碳酸酯/聚乙烯相容性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 150-152.
- [3] 黄振豪, 孙云波, 周光心, 等. 一步法合成聚碳酸酯的连续化: 中国, 85102876A[P]. 1986-09-17.
- [4] 潘鹤林, 徐志珍, 宋新杰, 等. 合成碳酸二甲酯的技术进展[J]. 浙江化工, 1999, 30(1): 32-35.
- [5] 秦吉臣, 谢小莉, 曹贤武, 等. 双酚 A 聚碳酸酯合成新方法的研究进展[J]. 现代化工, 2004, 24(5): 9-12.
- [6] Kunz N, Camm E J, Somm E, et al. Developmental and metabolic brain alterations in rats exposed to bisphenol A during gestation and lactation[J]. International Journal of Developmental Neuroscience, 2011, 29(1): 37-43.
- [7] Kamps J H, OP Zoom B, Jansen B, et al. Isosorbide-based polycarbonates, method of making, and articles foamed therefrom: US. 0160422A1[P]. 2011-06-30.

(下转第 194 页)