



界面缩聚 VIII

合成聚碳酸酯的光气化——界面缩聚

“一步法”基础研究*

汪锡锋 余其汝 王一璐

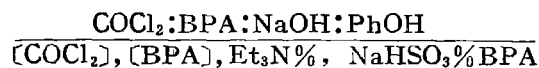
(晨光化工研究院成都分院, 成都, 610041)

摘要 本方案的特点是,在预加有催化剂的前提下,使全量光气的有机溶液,同步地与双酚A的碱性水溶液进行光气化——界面缩聚反应,合成聚碳酸酯。笔者等对有关的近10个影响因素,都逐个地进行了系统的实验考察。求得对其反应规律全面、系统的了解和理解。从而初步建立起光气化——界面缩聚“一步法”基础理论体系。理论和实践一致表明,正确地实施“一步法”可兼收优质、高产、低耗的综合功效,且易于实现合成工艺的连续化。

关键词 聚碳酸酯、双酚A、光气化、界面缩聚

笔者^[1]曾综合比较了光气化——界面缩聚法合成聚碳酸酯的有关资料,并通过必要的理论分析,认为预加催化剂而后进行合成反应的方案,较之原传统方案具有许多突出的优点,根据其操作方式及分子链增长历程的本质区别,相应定名为“一步法”和“二步法”。并进一步丰富和发展了光气化——界面缩聚“一步法”的基础理论体系,提出了有实用价值的专利技术^[2]。

探索试验所得基础配方及反应条件如下式所示:



反应时间/反应温度峰值

$$= \frac{1.10:1:2.40:0.015}{0.8, 0.6, 0.5, 1.5} \quad 2\text{min}/45^\circ\text{C}$$

基础研究的主要实验结果如图1~10所示,图中横坐标为待考察自变量 x ,纵坐标 M 、 n 分别为缩聚所得聚碳酸酯树脂的粘均分子

量和分子量分散性系数;Y系指关键组分双酚A(BPA)的转化率;pH系指反应终了后废水相的pH值; Δt 系指反应体系的温度升值。

从技术角度进行总结的论文已另行发表^[3]。本文则着重从理论方面分三个层次加以概括,以供研讨。



汪锡锋 1935年生,化工部晨光化工研究院成都分院(又名成都有机硅应用研究中心)高级工程师。1950年参军,1954年转业。1961年毕业于成都工学院塑料专业,此后一直从事界面缩聚(兼及溶液缩聚)法合成聚

芳酯及聚碳酸酯的研究工作。已发表论文26篇,申请专利4份。碳酸二苯酯的合成获首届北京国际发明展览金奖。一步法合成聚碳酸酯获第四届全国发明展览金奖。

* 此文曾在1987年全国高分子科学论文报告会上宣读。相应的发明项目在第四届全国发明展览会上获金奖。

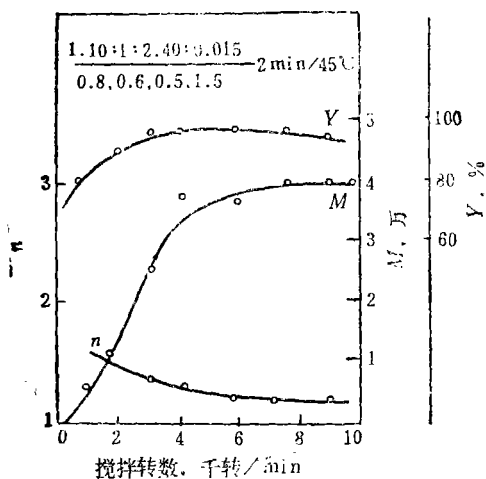


图 1 搅拌强度的影响

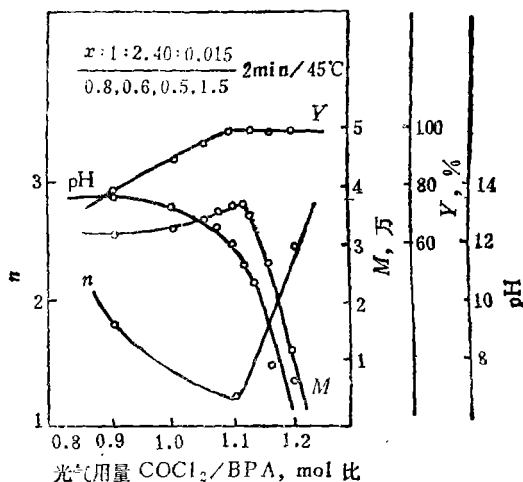


图 4 光气用量的影响

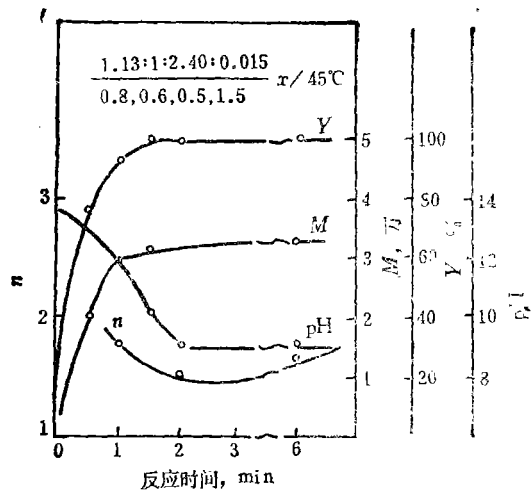


图 2 反应时间的影响

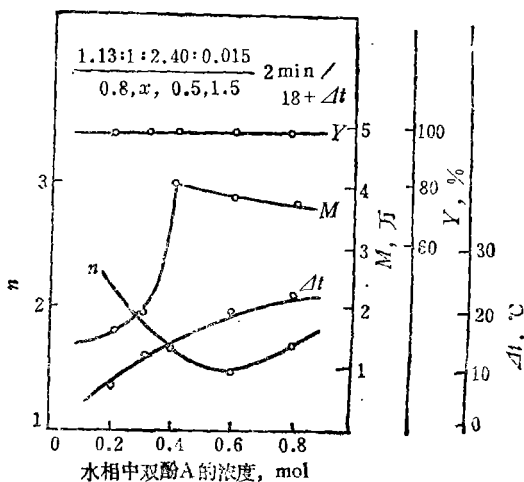


图 5 水相中双酚浓度的影响

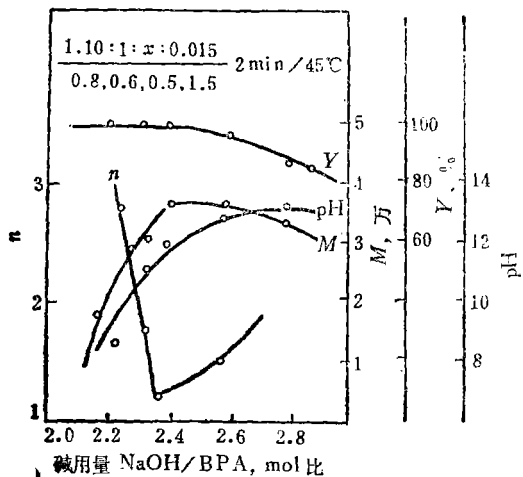


图 3 碱用量的影响

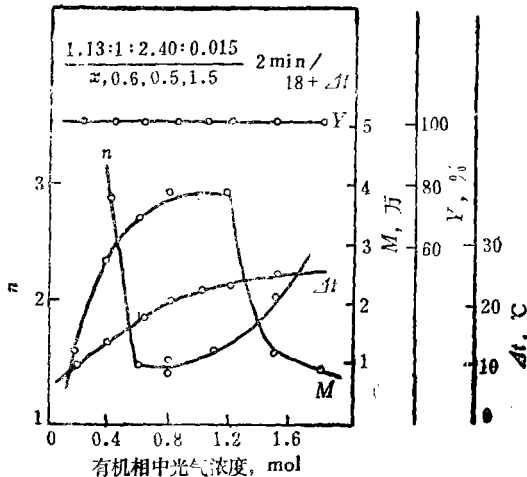


图 6 有机相中光气浓度的影响

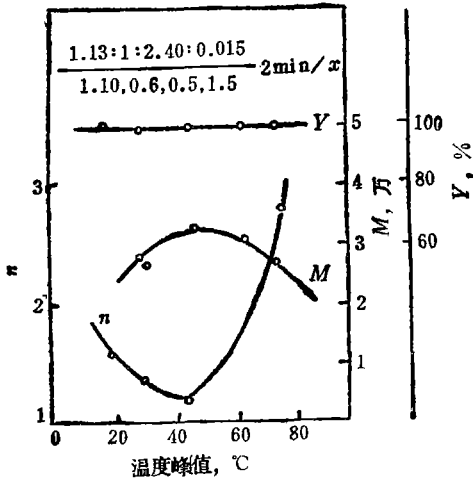


图 7 反应温度的影响

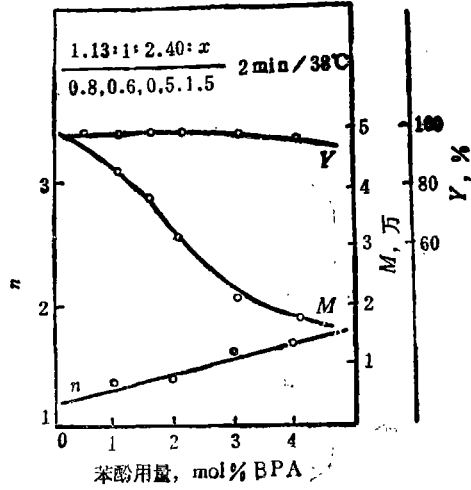


图 9 分子量调节剂用量的影响

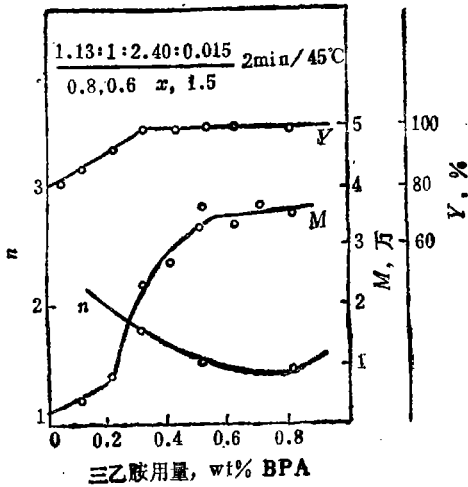


图 8 催化剂用量的影响

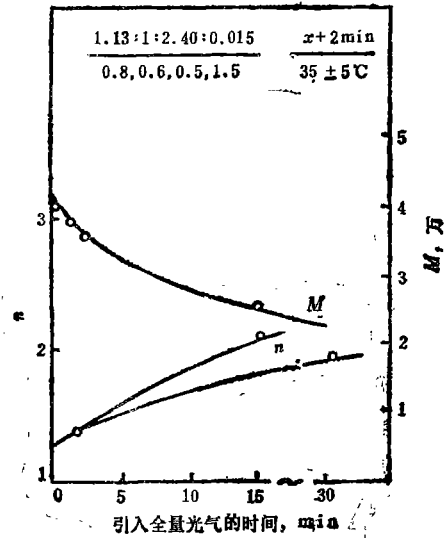


图 10 光气引入速率的影响

一、界面聚酯化共性^[4~6]

1. 反应物系属多组份复相物系；主要的反应区在液-液相际界面；实际过程属扩散控制，比相际界面的大小对反应的过程有很大的影响（参见图1）。

2. 双酚盐与酰氯之间的界面缩聚聚合化反应，是高速、不可逆的放热反应（参见图2，图5，图6）。

3. 足量碱的存在，以保证双酚全部转化成相应的酚盐⁽⁷⁾，是后者能以界面聚酯化

成高分子产物的必要条件 (参见图3)。

4. 其它参数的优良组合, 特别是催化剂的促进作用及良好的相际接触条件, 则是双酚盐能以界面聚酯化成高分子产物的充分条件 (参见图1, 图4~图9)。

5. 据质量作用定律, 较高的反应物浓度将有利于获得高分子量的产品。但若有机相浓度过高, 则由于分子链的相互绕结, 甚至呈凝胶状析出, 反会使分子链的增长受到限制 (参见图5, 图6)。

6. 缩聚反应过程中, 乃至缩聚反应完成之后, 均伴随有酰氯基团的碱水解及聚酯分子链的界面皂解副反应 (这在图3, 图4, 图7中有反映)。碱性愈强, 温度愈高, 比相际界面愈大, 则效应愈显著。

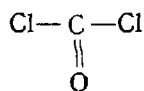
7. 适当增大酰氯的实际用量, 以补偿其副反应消耗量, 才能保证双酚的转化率 (参见图4)。但补偿过度则配比失调, 难以得到高分子量的产物。

8. 双酚盐过量时转化率相应降低, 但仍可得到高分子量的产物 (参见图4)。原因是^[4,5]缩聚生成的双酚盐型端基的聚酯分子链(~~~ORO⁻)具有界面活性; 它在相际界面形成的酚盐负离子层, 有节制水相中过量的双酚盐进一步参与缩聚反应的界面静电效应。

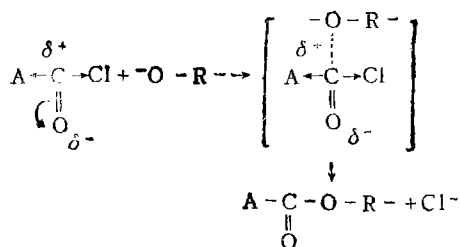
9. 加单官能亲核试剂(例如苯酚或对叔丁基苯酚)作封端剂^[8], 是调控聚酯分子量的有效措施 (参见图9)。

二、光气化—界面缩聚特性

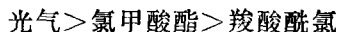
由于光气分子特有的化学结构



它的两个酰氯基团共用了一个碳原子。而酚盐的酰化机理, 可以用如下的模式来描述^[7]:



即取代基A的电负性越强, 则诱导效应越大, 致羰碳原子正电性越强, 越容易发生负离子的亲核取代反应。故反应活性的顺序是:

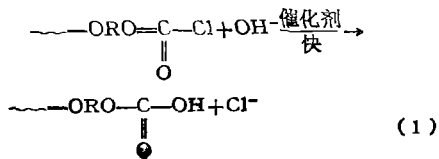


1. 光气的反应活性极高。它很容易发生碱水解副反应, 故其界面聚酯化的原料单耗比聚芳酯的高^[4,5](按“二步法”需过量20~30%)。

2. 即使不加催化剂, 光气也易与双酚盐反应; 但光气半酯化成氯甲酸酯后, 进一步使酚盐酰化的反应活性显著降低。故按“二步法”操作方式, 在光气化阶段总是倾向于生成富含氯甲酸酯端基的齐聚物^[1]。

3. 氯甲酸酯基团进一步与酚盐酰化成碳酸酯的反应, 可通过添加合适的催化剂^[1,6,9]得以大幅度加速。而笔者等^[5]所建议的界面活性阳离子静电催化机理, 则从另一方面对其催化机制作了补充。

4. 有趣的是, 在加有催化剂时, 只要碱量足够, 均可制得高分子量的聚碳酸酯。与羧酸二酰氯不同, 即使光气过量甚至反应初期所形成的聚酯分子链全部都以氯甲酸酯为端基(~~~ORO-C(=O)-Cl), 它也能由有机相内扩散到界面反应区, 而后按如下历程实现链增长:



分子链中部的酯键^[12], 表现为平均分子量的降低(图3~图5, 图7中均有所反映)。

三、“一步法”独特性

1. 分子链增长历程根本改变。由于预加有催化剂时, 氯甲酸酯的反应活性与光气的不相上下, 故在双酚盐光气化成酯的同时, 即伴随着聚酯分子链的快速增长(如图2所示)。不象“二步法”那样^[1,12], 可分成齐聚物的形成和分子链的后增长两个明显的阶段。

2. 由于预加有催化剂, 故可直接按(5)式实现分子链的增长, 从而不仅可使反应时间极度缩短, 且可使各种碱解副反应相应受到抑制, 使光气和碱的消耗量都能以大幅度降低(参见图2~图4)。

3. 由于分子链增长极为迅速, 致反应终了时相互绕结的新生分子链的构形还来不及降到自由能最低的状态。表现出原胶液在陈化过程中有树脂分子量维持恒定, 而胶液粘度却成倍降低至2日后才趋于稳定值的现象。

4. 容许、甚至要求采用比“二步法”更高的反应温度^[1](参见图7)。需知“二步法”温度上限为30℃^[1,11]; 否则, 单耗及分子链支化度增大。实测Huggins常数 <0.4 , 属线型分子结构。

5. 综观图1~图10可以看出, 有利于促进分子链增长及抑制其界面皂解降解的参数变动。总有利于缩小产物的分子量分散性系数 n 。

6. 光气引入速率对链增长过程及结果有严重影响。据图10可以看出, 若仍按传统“二步法”方式徐徐鼓入全量光气, 将不利于获得理想结果。结合图5数据可以推想到, 在光气化的初期, 水相中双酚盐浓度较高, 易于生成链分子, 且该分子链有较长的链增长期。而光气化后期新生分子链的情却恰好相反, 何况通光气时间愈长则平行副

反应愈严重。这就是按前人“一步法”方案^[1]实施结果, 所得树脂分子量分布反常^[14], 低分子级份含量很高, 分子量分散性系数很大^[15]的原因。

最后可以概括地指出, 据此基础研究认定的方案^[2,3], 极度地简化了配料、加料及反应热处理方式, 利于实现合成工艺的连续化; 单耗属先进水平而反应时间仅需2分钟; 且可确保反应物呈水包油(O/W)型, 比传统方案更易实现原胶液的彻底分离和萃洗精制, 并有效地抑制界面皂解降解; 所得树脂分子量分布正常, 分子量 <1 万的低分子组份含量仅3~5%; 分子量分散性系数 $n=1.2+12(\text{PhOH/BPA})$, 优于对比测试的其它样品。此外, 连续化工艺反馈自控用废水相pH值静态数学模型的建立和实证^[16], 也反证了笔者等有关机制认识的正确性。

参 考 文 献

- [1] 汪锡锋, 塑料工业, 1978, 4, 49.
- [2] CN85 102769; CN85 102875; CN85 102876.
- [3] 汪锡锋等, 塑料工业, 1989, 6, 10.
- [4] 杨焕兴等, 高分子通讯, 1965, 5, 304.
- [5] 杨焕兴等, 《一九八〇年全国高分子科学论文报告会(摘要汇编)》, 中国化学会一九八〇年全国高分子科学论文报告会秘书处, 苏州, 界面缩聚IV~VII.
- [6] Morgan, P. W., "Condensation Polymer: by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965.
- [7] O. A. 莱乌托夫, 《有机化学理论问题》, 高等教育出版社, 北京, 1957, 260.
- [8] 汪锡锋, 塑料工业, 1984, 4, 19.
- [9] Schnell, H., "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Interscience, New York, London, 1964, 31~44.
- [10] CA59, 782; CA63, 11730; CA64, 11349; CA65, 13884.
- [11] Washburn, E. W., "Internationnal critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology", National Research Council, New York, London, 169~211.
- [12] 顾惕人, 化学通报, 1964, 6, 361.
- [13] 野口昭雄, 有机合成化学(日), 1963, 9, 694.
- [14] 野口昭雄, 有机合成化学(日), 1963, 21, 611~935.
- [15] CA82, 31791; Brit. Pat. 1, 409, 351.
- [16] 李风云, 计算机与化工, 1985, 3, 53.

Interfacial Polycondensation VIII A Basic Study on the Synthesis of Polycarbonate by Phosgenation Interfacial Polycondensation "One Step Method"

Wang Xifeng, Yu Qiru and Wang Yilu

(Chengdu Branch of Chenguang Research Institute of Chemical Industry, Chengdu 610041)

Summary Authors have made a series of experiments and about ten related factors were examined one by one. Acquiring a thorough and systematic understanding of the reaction regularity, then we preliminarily set up a basic theory system on the phosgenation interfacial polycondensation "one step method". Theoretical and practical results show that a correct practice of the "one step method" has such advantages as good quality, high output and low consumption. And it is easy to realize continuation.

Key words Polycarbonate, Bisphenol A, Phosgen, Interfacial Polycondensation

CRinese Journal of Reactive Polymers

期刊出版发行

由中国科学院学部委员, 南开大学高分子化学研究所所长何炳林教授主编的英文版期刊《CRinese Journal of Reactive Polymers》, 经国家科委批准正式出版, 并向国内外公开发行人。

《CRinese Journal of Reactive Polymers》的出版, 对于促进我国反应性高分子研究, 加强国际学术交流, 扩大我国反应性高分子科研成就在国际上的影响, 提高我国反应性高分子科学在国际上的学术地位, 具有重要的意义。

《CRinese Journal of Reactive Polymers》主要刊登高分子试剂、高分子催化剂、离子交换剂、高分子吸附剂、模板聚合物、高分子螯合剂、医用高分子、酶和细胞载体等各种反应性高分子的合成, 机理和表征及应用基础工艺、理论等方面的论文, 研究简报, 以及各种反应性高分子在有机合成、无机物制备、湿法冶金、催化反应、水处理、能量转换、信息储存、微电子、生物化学、生物医学工程、石油化工、制药工业、食品工业、核能工业、印刷行业、粘接及涂料行业、以及分析化学、三废治理、物质的分离、提取和回收等各行各业的应用研究论文及经验交流, 同时还刊登专论与综述, 书刊介绍, 国内外科技动态以及有关的会议消息。

(车容睿)