

由酯交换反应合成聚碳酸酯的动力学研究*

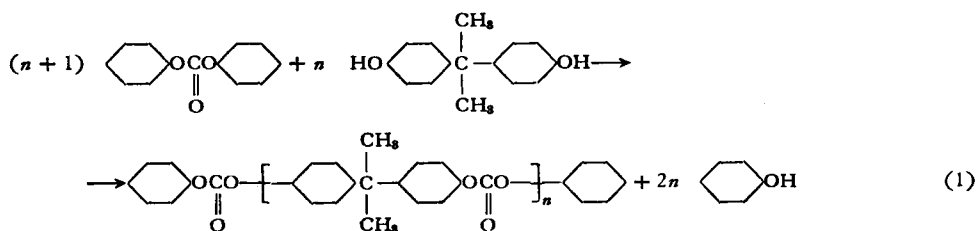
楊煥興 黃振豪 王世敏

(化工部沈阳化工研究院)

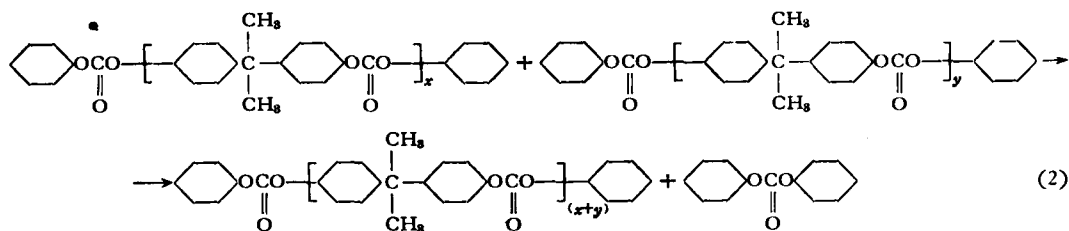
虽然酯交换法合成聚碳酸酯已经获得巨大的工业意义,但是对于这类反应的深入研究,前人工作报导殊不多见。尤其是关于作用过程的动力学问题,据作者所知,迄今为止,仅有 Лосев 曾进行研究^[1]。但是他的工作似乎尚有商榷的余地。因为:(1) Лосев 的工作没有对酯交换过程中作用物容积的变化作相应的考虑,而实验结果表明(见本文表1),这种变化已达到不容忽视的程度(例如反应程度为34%时,容积收缩约17.3%)。(2) Лосев 的实验是在作用物为非当量比的条件下进行的,但是他判断反应级数所采用的方法却只有在作用物为当量比时才有效。(3)尽管 Лосев 所作的结论认为作用过程属于一级反应,但是他仅在按二级反应计算速度常数时,才得到了比较恒定的数值。

本文拟提出作者的实验数据,对这类反应的动力学问题作进一步论证。

作者等按酯交换法合成聚碳酸酯的两个独立的反应阶段即(1)预缩聚(双酚A与碳酸二苯酯进行酯交换)



及(2)缩聚反应



分别观察了各种催化剂对反应速度的效应,测定了反应级数并根据实验数据对酯交换反应的活化能进行了计算。

实 验 方 法

酯交换及缩聚反应均在同一筒形反应器中进行。该反应器带有搅拌、测温装置及苯

* 1963年8月15日收到。

酚餾出管(縮聚階段, 餾出碳酸二苯酯)。酯交換過程中餾出的苯酚用附有恆溫夾套(由超恆溫水浴維持 50°C) 之玻璃受器承接並記量。這樣得到的苯酚, 經測定其熔點 $= 41 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 折光率 $n_D^{25} = 1.5403$ 。因此, 不另作苯酚含量的分析。在進行動力學計算時, 可根據餾出的毫升數計算重量及克當量數($=$ 苯酚毫升數 $\times 1.053/94.12$) (1.053 為苯酚 50°C 時的比重, 94.12 為分子量)。

反應的試驗條件(溫度、真空度及催化劑種類)均按具體實驗分別列於試驗結果及討論部分。雙酚與酯按預定之克分子比計算後配量, 加料次序不作特殊規定, 催化劑於物料升達預定溫度後加入反應器。

酯交換作用過程中物料容積的變化採用下述方法測定:

(1) V_0 ——按預定用量混合兩種作用物, 於恆溫浴中用量筒測定熔融物料在預定溫度下的容積。

(2) V ——按預定實驗條件及配料進行反應, 當作用時間達 t 分鐘時 ($t = 3, 9, 15, 21, \dots$), 立即消除真空, 加入預熱熔融之苯磺酸一滴以終止反應(破壞鹼性觸媒的催化效果), 並記錄苯酚餾出量。然後將物料趁熱傾入由恆溫油浴預熱的量筒中, 待物料溫度達到反應時的溫度後, 由量筒讀出其容積。以苯酚餾出量為橫座標, V 為縱座標, 將測定結果繪成綫, 即得二者之數值關係。

縮聚產物用二氯甲烷為溶劑, 於 $20 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 之恆溫水浴中測定粘度(Ubbelodhe 型粘度計)。並按 Schnell 所提出之公式^[2]: $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$ 計算分子量。

試驗所用原料規格如下:

雙酚 A: 熔點 $156 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 無金屬鹽雜質;

碳酸二苯酯: 熔點 $78.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 無金屬鹽雜質;

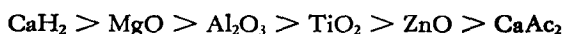
各種催化劑均為化學純試劑。

試驗結果及討論

酯交換階段(預縮聚)

酯交換作用是一種十分明顯的催化反應。若不採用催化劑, 反應速度十分緩慢。作者觀察了 LiAc 等十五種化合物對這種反應的催化效應。結果證明: LiAc, LiH, CdAc_2 , CoAc_2 和 COONa 對雙酚 A 與碳酸二苯酯的酯交換反應具有強烈的催化作用。這五種化合物催化效能的相對比較, 可以由圖 1 所示之曲綫表示。圖 1 的曲綫斜率反映酯交換反應的速度。由同一時間內苯酚餾出量的多寡可以判斷五種化合物催化效能的強弱。

CaH_2 , ZnO , MgO , TiO_2 , CaAc_2 及 Al_2O_3 也顯示了一定的催化效應。它們的效能, 可大致作相對比較如下:



出乎意料的是, 雖然 ZnAc_2 和 MnAc_2 對乙二醇與對苯二甲酸二甲酯的酯交換反應具有強烈的催化作用^[3], 但在此, 它們並沒有呈現明顯的催化效應。 Sb_2O_3 和 MgAc_2 也沒有顯示可察覺的催化效果。

催化剂用量对酯交换反应速度有重大的关系,从图 2 可以清楚地看到这种影响。在作者试验的范围内,反应速度与催化剂浓度呈正比关系(图 3)。

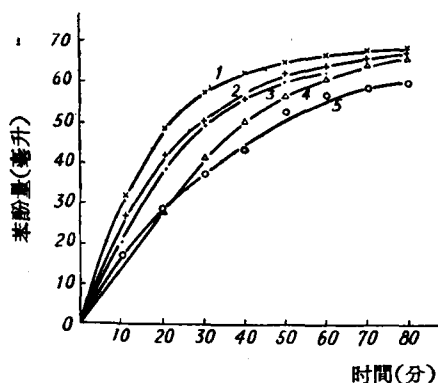


图 1 几种催化剂对酯交换过程的催化效应

反应温度: 150°C

真空度: 50 毫米汞柱剩余压

催化剂用量*(对每克分子双酚):

(1) C1=CC=CC=C1C(=O)O[Na], 10×10^{-4} 克分子;

(2) LiAc \cdot 2H_2O, 10×10^{-4} 克分子;

(3) CdAc_2 \cdot 2H_2O, 5×10^{-4} 克分子;

(4) CoAc_2 \cdot 4H_2O, 5×10^{-4} 克分子;

(5) LiH, 10×10^{-4} 克分子。

* 凡属二价金属的醋酸盐, 用量都相应地减半。

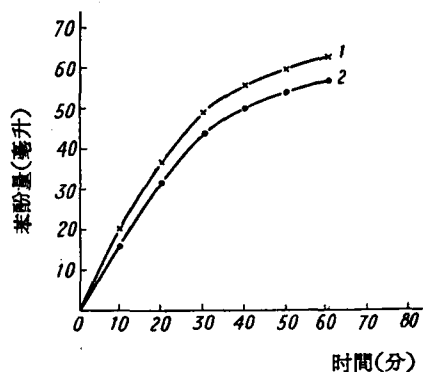


图 2 催化剂用量对酯交换反应速度的影响

反应温度: 150°C

真空度: 50 毫米汞柱剩余压

催化剂用量(对每克分子双酚):

(1) 5×10^{-4} 克分子; (2) 3.5×10^{-4} 克分子。

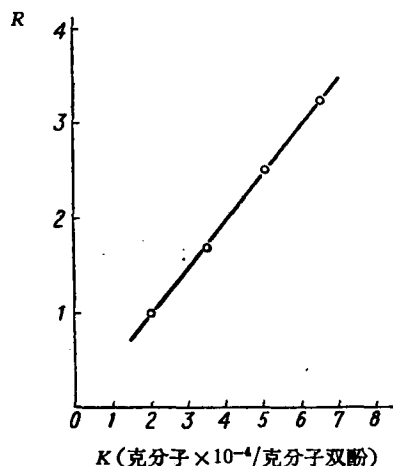


图 3 催化剂用量对酯交换反应速度的影响

催化剂: LiAc \cdot 2H_2O

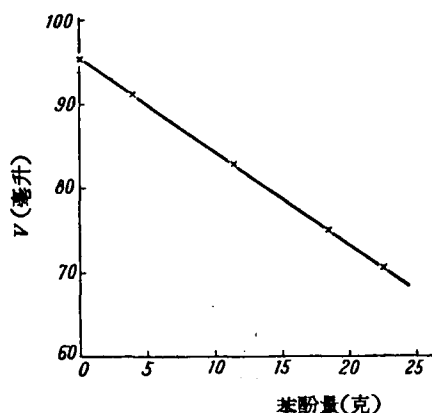


图 4 苯酚量与反应物容积变化的关系

克分子比为 酚:酯=1:1(双酚53.3克, 酯50.0克)

反应温度: 153°C。

酯交换过程的动力学关系可表述为:

$$-\frac{dc}{dt} = k[K][c^A]^m[c^B]^n$$

首先观察作用物按等克分子比配合时(因而 $c^A = c^B = c$)的反应速度数据。于是:

$$-\frac{dc}{dt} = k[K][c]^{m+n}$$

如果 $m + n = 1$ ，即酯交換反應對作用物的總級數為 1，則實驗數據應符合 $k = \frac{1}{t[K]} \ln \frac{c_0}{c}$ 之關係，如 $m + n = 2$ ，即反應屬二級，則應服從 $k' = \frac{1}{t[K]} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c}$ 之關係。

酯交換過程中，作用物官能團（酯或酚）消耗之克當量數，適為生成的苯酚克分子數，因此，苯酚餾出量是反應程度的可靠度量，連續測定其數值，便可追迹作用的進程。

作用過程所發生的容積變化十分可觀（見圖 4），因此，在進行濃度及反應程度的計算時，必須對此作相應的考慮。

表 1 列出了實驗數據及計算結果，不难看出，酯交換過程對反應物的總級數應為 1 ($m + n = 1$)，因為，只有按一級反應計算的速度常數 (k) 才是恆值。

表 1 酯交換反應動力學實驗數據及速度常數的計算

雙酚：酯 = 1:1 ($N_0 = 0.4668$ 克當量)；催化劑：LiAc · 2H₂O ($K_0 = 1.118 \times 10^{-4}$ 克當量)；反應溫度：153℃；真空度：50 毫米汞柱剩餘壓。

t (分)	苯 酚 量		p ($= \frac{y}{N_0} \times 100$) (%)	V (毫升)	c ($= \frac{N_0 - y}{V} \times 10^3$) (克當量/升)	$[K]$ ($= \frac{K_0}{V} \times 10^3$) (克當量/升)	k ($= \frac{1}{t[K]} \ln \frac{c_0}{c}$) (分 ⁻¹)	k' ($= \frac{1}{t[K]} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c}$) (升/克當量 · 分)
	(克)	y (克當量)						
0	0	0	0	95.5 (V_0)	4.90 (c_0)	1.17×10^{-3} ($[K_0]$)		
3	3.9	0.0413	8.9	91.3	4.66	1.23×10^{-3}	13.5	2.84
6	7.8	0.0835	17.8	86.8	4.42	1.29×10^{-3}	13.4	2.94
9	11.4	0.1212	25.8	82.8	4.16	1.35×10^{-3}	13.4	2.99
12	14.9	0.1582	34.0	79.0	3.90	1.42×10^{-3}	13.4	3.07
15	18.4	0.1959	41.9	75.1	3.62	1.49×10^{-3}	13.5	3.23
18	21.0	0.2235	47.8	72.2	3.36	1.55×10^{-3}	13.5	3.40

再改變作用物克分子比（雙酚及碳酸二苯酯之原始濃度也因而改變），作進一步觀察，發現：不管原始濃度如何變化，雙酚 A 官能團濃度下降定值所需之時間不變，但碳酸二苯酯則不然（見表 2）。

表 2 改變起始濃度，每種官能團濃度下降定值所需之時間

反應溫度：150℃；真空度：50 毫米汞柱剩餘壓；催化劑濃度 $[K_0] = 1.16 \times 10^{-3}$ 克分子/升。

克分子比 酚(A):酯(B)	起 始 濃 度 (克分子/升)		濃度下降 1/8 所需之時間 (分)		濃度下降 1/5 所需之時間 (分)	
	c_0^A	c_0^B	酚	酯	酚	酯
1:1.4	2.04	2.86	8.4	15.2	13.7	26.6
1:1.1	2.36	2.56	8.2	9.8	13.4	16.4
1:1.0	2.45	2.45	8.1	8.1	13.5	13.5
1.4:1	2.83	2.02	8.4	4.2	13.8	6.8

這顯然說明：酯交換作用，僅對雙酚濃度具有一級反應的關係 ($m = 1$)。

表 3 列出了作用物克分子比為 1:1.4（酚：酯）時的實驗數據及計算結果（作用過程的容積變化見圖 5）。實驗表明：無論按二級反應計算的速度常數 k' 或以碳酸二苯酯濃度按

表 3 酯交换反应动力学实验数据及速度常数的计算

双酚: 酯 = 1:1.4 ($N_0^A = 0.3942$ 克当量, $N_0^B = 0.5518$ 克当量); 催化剂: LiAc·2H₂O ($K_0 = 1.118 \times 10^{-4}$ 克当量); 反应温度: 150 °C; 真空度: 50 毫米汞柱残余压。

t (分)	苯 酚 量		V (毫升)	c^A $(= \frac{N_0^A - y}{V} \times 10^3)$ (克当量/升)	c^B $(= \frac{N_0^B - y}{V} \times 10^3)$ (克当量/升)	[K] $(= \frac{K_0}{V} \times 10^3)$ (克当量/升)	k_A $(= \frac{1}{t[K]} \ln \frac{c_0^A}{c^A})$ (分 ⁻¹)	k_B $(= \frac{1}{t[K]} \ln \frac{c_0^B}{c^B})$ (分 ⁻¹)	k' $(= \frac{1}{t[K]} \frac{c_0^A c^B}{(c_0^B - c^A)(c_0^A c^A)})$ (升/克当量·分)
	(克)	y (克当量)							
0	0	0	96.5(V_0)	4.08(c_0^A)	5.72(c_0^B)	$1.16 \times 10^{-3}([K_0])$			
3	2.5	0.0266	93.7	3.92	5.52	1.19×10^{-3}	11.5	9.95	1.89
6	4.9	0.0522	91.1	3.76	5.40	1.23×10^{-3}	11.2	7.78	4.20
9	7.2	0.0766	88.5	3.58	5.30	1.26×10^{-3}	11.6	6.71	5.97
12	9.6	0.1022	85.8	3.40	5.16	1.30×10^{-3}	11.7	6.58	6.30
15	11.8	0.1256	83.4	3.22	5.00	1.34×10^{-3}	11.8	6.68	7.69
18	13.9	0.1480	81.1	3.04	4.90	1.38×10^{-3}	11.9	6.22	6.94
21	15.7	0.1672	79.1	2.88	4.78	1.42×10^{-3}	11.7	4.03	7.00
24	17.3	0.1842	77.3	2.72	4.68	1.45×10^{-3}	11.7	5.76	7.25

表 4 不同酯交换反应温度时的速度常数

酯交换反应温度(°C)	k (分 ⁻¹)
150	11.6
153	13.5
160	19.3
170	31.2

表 5 不同催化剂对酯聚反应的影响

反应温度: 280 ± 2 °C; 真空度: 残余压 < 1 毫米汞柱。

缩聚催化剂名称	加 入 量 (克分子/克分子双酚)	反 应 时 间 (分)	[η]
 -COONa	10×10^{-4}	165	交联
LiAc·2H ₂ O	10×10^{-4}	165	0.61
LiH	10×10^{-4}	165	0.55
Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	5×10^{-4}	165	0.49
Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O	5×10^{-4}	165	0.47

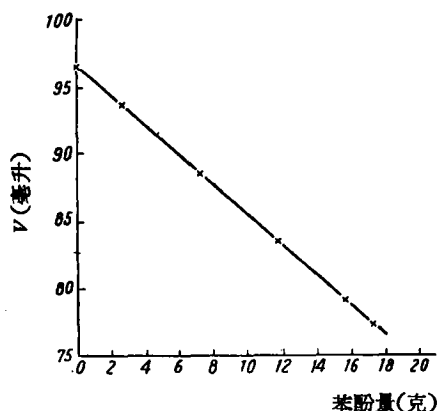


图5 苯酚餾出量與反應物容積變化的關係

克分子比：酚：酯=1:1.4
(雙酚 45.0 克，酯 59.1 克)；
反應溫度：150°C。

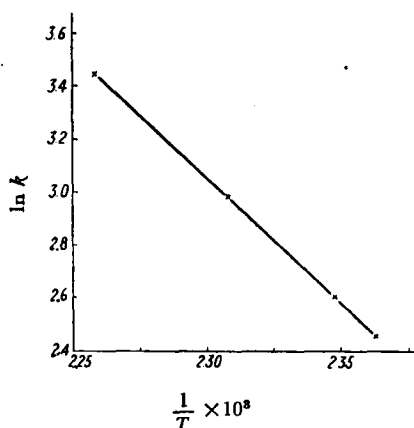


图7 酯交換反應速度與溫度的關係

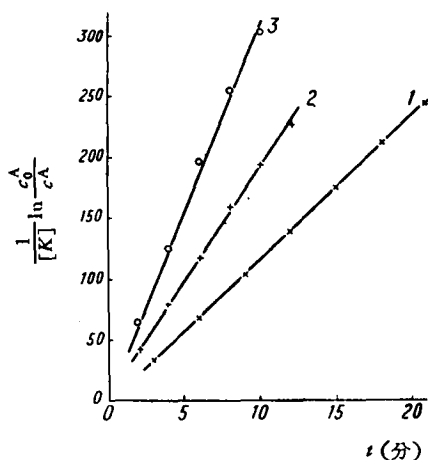


图6 時間 t 與 $\frac{1}{[K]} \ln \frac{c_0^A}{c^A}$ 值的關係

催化劑：LiAc·2H₂O；催化劑濃度：1.16×10⁻³ 克分子/升；真空度：50 毫米汞柱剩餘壓；
反應溫度：(1) 150°C；(2) 160°C；(3) 170°C。

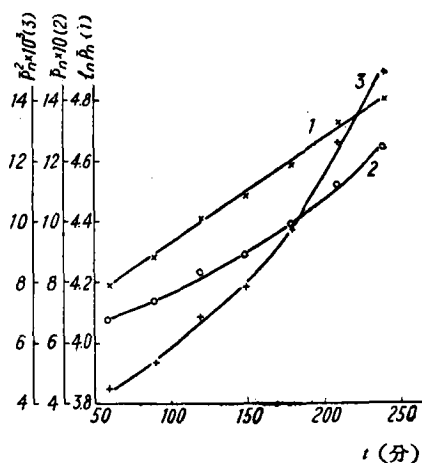


图8 t 與 P_n , $\ln P_n$ 及 P_n^2 的關係

一級反應計算之 k_B ，均不成恆值。只有 k_A 值(以雙酚濃度按一級反應計算之速度常數)才恆定不變。這種結果與上述判斷完全一致。

既然實驗數據證明酯交換作用對雙酚具有一級反應的關係 ($m = 1$)，而這種反應對兩種作用物的總級數又是 1 ($m + n = 1$)。那麼，反應對碳酸二苯酯就應該是零級的關係 ($n = 0$)，亦即反應速度與碳酸二苯酯的濃度無關。

不同反應溫度下 $\frac{1}{[K]} \ln \frac{c_0^A}{c^A}$ 的數值與 t 的關係示於圖 6，這種直線關係均資證明酯交換過程屬於一級反應。

圖 6 中線 1, 2 及 3 斜率的懸殊，說明反應速度常數的數值受溫度的影響極大。幾種

温度的 k 值列于表 4。以不同温度下 k 值的自然对数与 $1/T$ 作图, 得一直线 (图 7)。因此, 酯交换反应的活化能可按 Arrhenius 公式计算, 得 $E_a = 18$ 千卡/克分子。

縮聚阶段

由表 5 所示之实验结果可以看出, —COONa 等五种化合物对縮聚反应催化效能的相对比較序列为: —COONa > LiAc > LiH > CoAc₂ $\approx$ CdAc₂

縮聚过程显然为逐步性可逆反应, 为制得高分子量产物, 必须将反应过程中产生的碳酸二苯酯尽速蒸出。由于碳酸二苯酯的沸点较高, 而且, 在縮聚阶段, 物料熔融粘度较高, 因此, 高真空度无疑对縮聚过程是十分必要的。作者采用几种真空度进行试验, 结果列于表 6。

表 6 真空度对縮聚反应的影响

催化剂: LiAc·2H₂O (5×10^{-4} 克分子/克分子双酚); 反应温度: $280 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[η] 剩余压	時間(小时)						
		3.5	4	5	6	7	8
5×10^{-3} 毫米汞柱		0.60	0.67	0.93			
1 毫米汞柱		0.59	0.68	0.94			
2 毫米汞柱		0.19	0.30	0.38	0.39	0.40	
3 毫米汞柱		—	—	0.28	0.32	0.36	0.37

由表 6 所列的数据可以看出真空度对縮聚速度的影响。剩余压高于 1 毫米汞柱时, 真空度已成为对縮聚反应速度的控制因素, 但如剩余压降至 1 毫米汞柱以下, 则真空度变化对反应速度便不再产生明显的效应。因此, 观察縮聚反应的化学动力学, 应该采用剩余压低于 1 毫米汞柱的真空度, 只有这样, 才可以免除真空度这种物理性因素对縮聚速度的控制性效应。

以作用过程中馏出的碳酸二苯酯的数量增长值来追迹反应进程是不现实的, 因为高真空下不可能定量地捕集并测定由反应器不断馏出的痕迹量碳酸二苯酯。但是这里也存在着测定动力学数据的有利条件: (1) 作用过程中, 物料容积变化极微, 可以忽略不计; (2) 作用物仅有一种官能团, $\bar{P}_n = 1/(1 - p)$ 能够成立。因此, 采用 $\bar{P}_n$ 的变化以追迹作用过

表 7 縮聚过程中, 时间与 $\bar{P}_n$ 、 $\ln \bar{P}_n$ 及 $\bar{P}_n^2$ 的关系

催化剂: LiAc·2H₂O (5×10^{-4} 克分子/克分子双酚); 反应温度: $280 \pm 2^\circ\text{C}$; 真空度: 剩余压 < 1 毫米汞柱。

反 应 时 間 (分)	[η]	$\bar{M}$	$\bar{P}_n$	$\ln \bar{P}_n$	$\bar{P}_n^2$
60	0.40	17,000	67.0	4.19	4,489
90	0.43	18,600	73.2	4.28	5,358
120	0.48	21,000	82.6	4.41	6,823
150	0.51	22,500	88.6	4.48	7,850
180	0.55	25,000	98.5	4.58	9,702
210	0.61	28,500	112.0	4.72	12,544
240	0.66	31,000	124.0	4.80	14,884

程,并以縮聚時間 t 与聚合度 $\bar{P}_n$ 間的函数关系来鉴别反应級数是完全可行的。

作者以縮聚反应所得到的实验数据,按公式^[2] $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.83}$ 計算聚合物的分子量及聚合度(单位鏈节分子量为 254)。数据处理的结果表明,只有聚合度的自然对数才能与時間呈直綫关系(見表 7 及图 8)。由此可见,縮聚过程和酯交換反应相同,属于一級反应。

摘 要

(1) 作者观察了十五种化合物对酯交換反应的催化效应,其中 LiH, LiAc, CoAc₂, CdAc₂ 及  COONa 对酯交換及縮聚反应具有极強烈的催化效能。

(2) 在一定范围内,酯交換反应速度与催化剂浓度呈正比关系。

(3) 酯交換及縮聚过程均属一級反应,反应速度与温度之关系,符合 Arrhenius 公式,活化能为 18 千卡/克分子。

参 考 文 献

- [1] И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова, Высокомол. Соед., **5**, 57 (1963).
- [2] H. Schnell, Angew. Chem. **68**, 633 (1956); Ind. Eng. Chem. **51**, 157 (1959).
- [3] 楊煥興等,沈阳化工研究院院报 **2**, 第一期, 82 (1959)。

KINETICS OF POLYCARBONATE SYNTHESIS BY TRANSESTERIFICATION

YANG HUAN-SHING, HWANG JENN-HAUR AND WANG SHIH-MING
(Shenyang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The catalytic effect of 15 metallic compounds on the transesterification reaction between bisphenol-A and diphenyl carbonate has been investigated, among which  COONa, LiH, LiAc, CoAc₂ and CdAc₂ were found to be most active.

The rate of transesterification was followed by the amount of phenol liberated in a definite interval of time. Experimental data showed that the reaction is of first order with respect to bisphenol and catalyst (LiAc) but independent of the concentration of diphenyl carbonate. Activation energy were found to be 18 kcal/mole.

The rate of polycondensation with similar catalyst was determined by vacuum removal of diphenyl carbonate at 280°C and estimation of the degree of polymerization by viscosity determination at 20°C. Based on the data obtained a conclusion was drawn that the polycondensation is also a first order reaction.