

知识介绍

双酚 A 与碳酸二苯酯酯交换反应动力学研究进展

王春艳, 魏东炜^{*}, 李复生

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

摘要:综述了双酚 A 与碳酸二苯酯熔融酯交换制备聚碳酸酯的反应动力学模型的研究进展, 对官能团模型和分子碎片模型两种比较成功的动力学模型进行了详细的说明。介绍了一种新的四面体中间物模型, 并对由不同模型导出的动力学方程式的计算结果与实验结果进行了讨论和比较。通过官能团模型可以得到反应级数, 活化能, 反应速率常数以及平衡常数, 分子碎片模型最显著的优势是可以随时跟踪物质的浓度变化, 进而得到物系的分子量分布和平均分子量, 四面体中间物模型的计算结果与已有的实验数据符合良好, 同时对动力学的进一步研究提出了改进方向。

关键词:双酚 A; 碳酸二苯酯; 聚碳酸酯; 酯交换; 动力学

双酚 A (BPA) 与碳酸二苯酯 (DPC) 熔融酯交换法制备聚碳酸酯 (Polycarbonate, 简称 PC) 与传统光气法相比, 绿色环保, 具有原子经济性, 日益受到人们的关注, 聚碳酸酯的工业化生产亦面临着重大变革^[1,2]。

聚合反应动力学是熔融酯交换法制备聚碳酸酯研究的重要内容和基础, 也是聚合反应工程中最活跃的领域及难点。一方面, 可以通过聚合反应动力学特征, 建立聚合物分子生成机理模型, 确定与动力学密切相关的聚合物分子特性与聚合工艺及聚合物最终性能的影响关系; 另一方面, 以动力学为基础, 可以对工业反应的装置的结构设计、最佳操作条件的确定及控制、放大、优化等进行研究, 以期应用于生产实践时获得良好的技术经济效果。

熔融酯交换法制备聚碳酸酯工艺条件方面的研究比较多, 对于动力学模型及反应机理方面的研究则是在近年来才深入展开, 如官能团模型、分子碎片模型和四面体中间物模型, 目前国内这方面研究报道较少。

1 官能团模型

参加缩聚反应的分子都包含两个可以参与反应的官能团, 虽然逐级聚合过程中存在许多不同分子之间的酯交换反应, 但是无论分子大小, 每个分子的两端都有一个官能团, 所有的反应都集中在这些官能团之间。宏观上讲, 整个聚合过程是每一步反应的总和, 是两类官能团相互作用的总和, 因此可以用任一时未反应的官能团的数量来表征聚合反应的速度或进度, 这就是所谓的官能团模型。其模型建立的依据是官能团等活性假设。

在官能团等活性条件下, 聚合反应的动力学方程式为:

$$r = \sum_{i=1}^n r_i = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

式中 $[A]$ 、 $[B]$ 代表反应官能团的浓度, r 代表总体反应速率, r_i 代表每一步的反应速率, k 代表反应速率

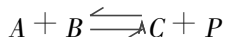
基金项目:中石油科技开发项目 (050509-01-01);

作者简介:王春艳 (1983-), 女, 天津大学在读硕士研究生, 研究方向为聚合物绿色合成工艺;

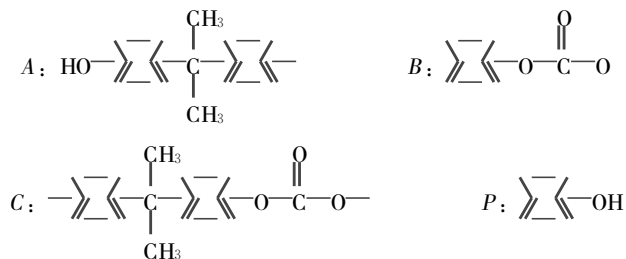
*** 通讯联系人:** Tel: 022-27406959, Email: weidwei@eyou.com.

常数, t 代表时间。

对于双酚 A 和碳酸二苯酯熔融酯交换的反应, 方程式可以写为:



其中 A、B、C、P 的结构式如下所示:



Choi 等^[3,4] 在 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为催化剂的条件进行实验, 在不考虑副反应发生的情况下, 以反应初始速率对催化剂的浓度作图, 发现其线性相关, 说明对催化剂的浓度是一级反应。假设两种可反应的官能团反应活性相同, 其中每步反应可近似看作基元反应, 则其反应级数对反应官能团 A 和 B 分别为一级, 反应总级数是三级。这与 Turska 等^[5] 以 ZnO 为催化剂所得到的实验结果一致。

若反应原料等物质的量加入, $[cat]$ 代表催化剂的浓度, 则反应速率 r 为:

$$r = \sum_{i=1}^n r_i = -\frac{d[A]}{dt} = k[cat][A][B] = k[cat][A]^2$$

由上式积分可以得到反应速率常数与时间的乘积 $kt = \frac{[P]}{([A]_0^2 - [P][A]_0)[cat]}$,

式中 $[P]$ 代表苯酚的浓度, $[A]_0$ 代表 A 的初始浓度。

因反应对催化剂浓度为一级, 如果在反应过程中催化剂的浓度不变, 那么总反应级数为二级, 此时反应速率常数与时间的乘积 $k't = k[cat]t = \frac{[P]}{([A]_0^2 - [P][A]_0)}$ 。

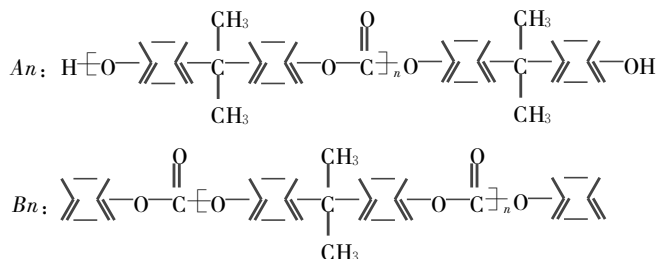
Ignatov 等^[6] 在研究 DPC 与 BPA 熔融酯交换所用的不同催化剂及其催化活性的过程中, 实验证明了当以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 作为催化剂时, 反应动力学曲线基本符合上式。

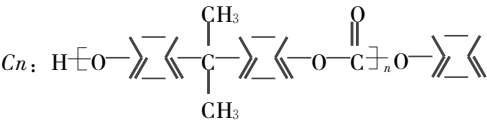
官能团模型只涉及到发生反应的官能团, 而不关心体系的分子量分布以及各种物质的浓度变化, 因此可以通过测定原料的初始浓度以及缩聚产生的小分子的浓度, 计算得到反应级数, 正、逆反应的活化能, 反应速率常数, 平衡常数等。

2 分子碎片模型

分子碎片模型是从物质守恒的角度出发, 以物系中各种分子间的每个独立反应作为研究对象来建立模型, 而不是简单地将不同分子间的反应归纳成两种官能团的反应, 故它可以随时跟踪任一物质的浓度变化, 计算出物系的分子量分布和平均分子量等, 这是分子碎片模型的最优势。

对于 BPA 和 DPC 的熔融酯交换反应, 体系中除苯酚以外, 各种分子的结构可以分为以下三种: A_n , B_n 和 C_n , 结构如下:





其中 n 代表重复基团的个数。

Choi 等^[7]认为体系中可能存在的反应包括(假设每一类反应的正或逆反应速率常数均相等, 分别为 k 和 k_{-1}):

$$\begin{aligned} A_n + B_m &\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} C_{n+m+1} + P \quad (n, m \geq 0) \\ B_n + C_m &\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} B_{n+m} + P \quad (n \geq 0, m \geq 1) \\ A_n + C_m &\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} A_{n+m} + P \quad (n \geq 0, m \geq 1) \\ C_n + C_m &\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} C_{n+m} + p \quad (n, m \geq 1) \end{aligned}$$

其中 A_0 和 B_0 分别表示 BPA 和 DPC 单体。

如果假设反应基团的活性不依赖于链的长度, 那么可以列出以下的物料平衡方程:

$\frac{dA_0}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} (-4kA_0B_0 - 4kA_0 \sum_{m=1}^{\infty} B_m + k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} C_m - 2kA_0 \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} A_m)$ (1)

$\frac{dB_0}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} (-4kA_0B_0 - 4kB_0 \sum_{m=1}^{\infty} A_m + k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} C_m - 2kB_0 \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} B_m)$ (2)

$\frac{dC_1}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} (4kA_0B_0 - k_{-1}PC_1 - 2kC_1B_0 - 2kC_1 \sum_{m=1}^{\infty} B_m + 2k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} B_m - 2kC_1A_0 - 2kC_1 \sum_{m=1}^{\infty} A_m + 2k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} A_m - 2kC_1 \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2k_{-1}P \sum_{m=2}^{\infty} C_m)$ (3)

$\frac{dP}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} [4kA_0B_0 + 4kA_0 \sum_{m=1}^{\infty} B_m + 4kB_0 \sum_{m=1}^{\infty} A_m + 4k \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sum_{j=1}^{\infty} B_j - k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} mC_m + 2kB_0 \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2k \sum_{m=1}^{\infty} B_m \sum_{j=1}^{\infty} C_j - 2k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} mB_m + 2kA_0 \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2k \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sum_{j=1}^{\infty} C_j - 2k_{-1}P \sum_{m=1}^{\infty} mA_m + k \sum_{m=1}^{\infty} C_m \sum_{j=1}^{\infty} C_j - k_{-1}P \sum_{m=2}^{\infty} (m-1)C_m]$ (4)

$\frac{dA_n}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} (-4kA_nB_0 - 4kA_n \sum_{m=1}^{\infty} B_m + k_{-1}P \sum_{m=n+1}^{\infty} C_m - 2kA_n \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2kA_0C_n + 2k \sum_{m=1}^{n-1} A_mC_{n-m} - 2k_{-1}PnA_n + 2k_{-1}P \sum_{m=n+1}^{\infty} A_m)$ ($n \geq 1$) (5)

$\frac{dB_n}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} (-4kB_nA_0 - 4kB_n \sum_{m=1}^{\infty} A_m + k_{-1}P \sum_{m=n+1}^{\infty} C_m - 2kB_n \sum_{m=1}^{\infty} C_m + 2kB_0C_n + 2k \sum_{m=1}^{n-1} B_mC_{n-m} - 2k_{-1}PnB_n + 2k_{-1}P \sum_{m=n+1}^{\infty} B_m)$ ($n \geq 1$) (6)

$\frac{dC_n}{dt} = n_{cat} \frac{1}{V^2} [4k \sum_{m=0}^{n-1} A_mB_{n-m-1} - k_{-1}PnC_n - 2kC_nB_0 - 2kC_n \sum_{m=1}^{\infty} B_m + 2k_{-1}P \sum_{m=n}^{\infty} B_m - 2kC_nA_0 - 2kC_n \sum_{m=1}^{\infty} A_m + 2k_{-1}P \sum_{m=n}^{\infty} A_m - 2kC_n \sum_{m=1}^{\infty} C_m + k \sum_{m=1}^{n-1} C_mC_{n-m} - k_{-1}P(n-1)C_n + 2k_{-1}P \sum_{m=n+1}^{\infty} C_m]$ ($n \geq 2$) (7)

式中各项的系数根据分子中可以参加反应的基团数目来确定。以方程(1)中的第一项为例, 因为 A_0

(B_0) 的两端均是可以与 B_0 (A_0) 反应的双酚 A (碳酸二苯酯) 端基, 所以 A_0 和 B_0 反应时, 各自的系数均为 2, 故第一项的系数为 4。后面各项的系数也可以同理得到。

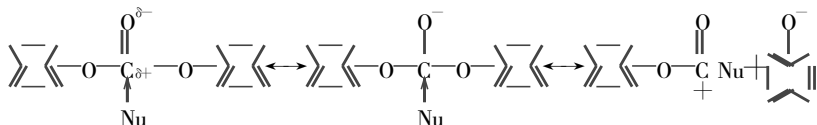
在以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 间歇反应条件下, 模型的计算结果与实验结果吻合良好。

若将催化剂的浓度看作常数, 或者反应在没有催化剂的条件下进行, 那么以上的 7 个方程式可以简化, 即将催化剂的浓度 n_{cat}/V 合并到反应速率常数 k 或 k_{-1} 中, 并且将 (3) 式合并到 (7) 中, 可以得到一组类似的方程式。使用简化得到的模型方程计算所得的低聚物浓度分布与实验所得到的结果符合良好^[7]。但是, Choi 等在数据处理的时候, 正反应速率常 k 根据反应开始一小段时间 BPA 的浓度变化曲线得到, 在计算过程中需要用到 $t=0$ 时刻曲线的斜率, 而这个斜率的数值是不容易准确测量的, 因此所得的 k 存在一定的误差。为了对 k 的误差进行弥补, 逆反应速率常数 k_{-1} 没有通过平衡常数 K 计算得到, 而是跟踪整个实验过程的 BPA 浓度变化得到, 这样做的结果就使得 k 和 k_{-1} 的比值可能不等于 K , 因此根据模型计算的活化能与热力学规律违背^[8]。

3 四面体中间物模型

Hsu 等^[8]提出了一种反应机理, 并根据这种机理推出了一组反应动力学模型方程。该机理模型也是将整个反应体系看成是若干分子碎片的集合, 因此也可以将其归在分子碎片模型中。

该机理认为亲核性的催化剂(Nu) 能够提供电子给 DPC 中带正电的羰基, 从而形成稳定的四面体中间产物。反应途径如下:



具体的反应机理可以用图 1 表示:

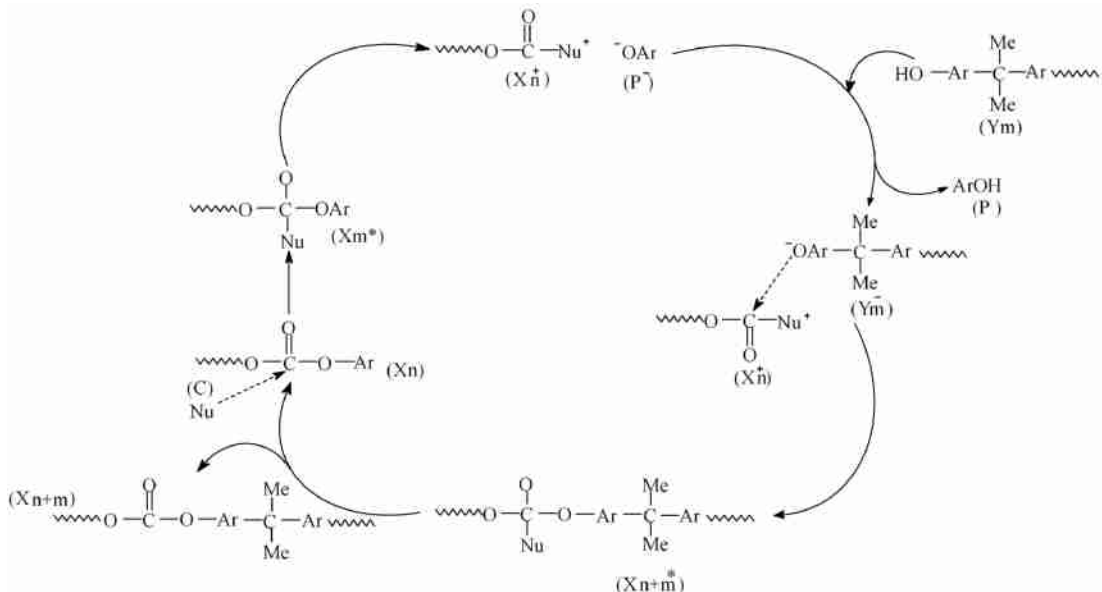


图 1 碳酸二苯酯与双酚 A 熔融酯交换反应机理

X_n 和 Y_m 分别代表两端均为碳酸二苯酯端基和一端为碳酸二苯酯端基, 另一端为双酚 A 端基的齐聚物

Figure 1 Reaction mechanism for melt transesterification of diphenyl carbonate and bisphenol-A

X_n and Y_m represent, respectively, the oligomers with phenyl carbonate groups at both chain terminals and the oligomers with phenyl carbonate group and propane biphenyl group at each chain terminal

以 B_n 与 C_m 的反应为例, 其反应过程如下:





总反应为： $B_n + C_m \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} B_{n+m} + P$ ，类似的，可以写出 A_n 与 B_m ， C_n 与 C_m ， A_n 与 C_m 的反应。

该机理还认为，亲核试剂攻击带正电的羰基从而形成中间产物的反应(a)是链增长反应的速度控制步骤，因此链增长反应是关于 DPC 浓度和催化剂浓度的二级反应。因为 P^- 比 C_m^- 更容易得到质子而形成苯酚，所以反应(c)的逆反应是链降解反应中最慢的一步，故链降解反应是关于齐聚物、苯酚和催化剂浓度的三级反应。

在建立方程时， B_n 的反应速率(R_{B_n})分为了下列五项：链增长反应中 B_n 的消耗速率($R_{B_{na}}$)、 B_{n-m} 与 C_m 结合生成 B_n 的生成速率($R_{B_{nb}}$)、链降解反应中 B_n 的消失速率($R_{B_{nc}}$)、 B_{n+m} 降解生成 B_n 的生成速率($R_{B_{nd}}$)以及 C_{n+m+1} 降解生成 B_n 的生成速率($R_{B_{ne}}$)。即：

$$R_{B_n} = \frac{1}{V} \frac{dB_n}{dt} = R_{B_{na}} + R_{B_{nb}} + R_{B_{nc}} + R_{B_{nd}} + R_{B_{ne}}$$

以 $R_{B_{na}}$ 为例，因为 B_n 中含有 $n+1$ 个羰基，亲核试剂有 $n+1$ 个位置可以攻击，从而形成四面体中间物，另外，由表示反应途径的反应方程式可以看出，苯氧基的离去位置只能在两端，所以在反应速率常数前加上系数 $\frac{2}{n+1}$ ，故：

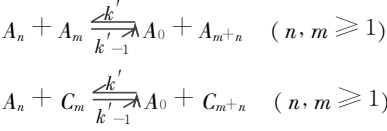
$$R_{B_{na}} = -\frac{2k}{n+1} \frac{CB_n}{V^2} \quad (n \geq 0)$$

式中 C ， B_n 分别代表催化剂和 B_n 的物质的量， V 为反应体积。

类似的可以写出其它分速率的表达形式，进而得到反应物(A_0 ， B_0)及各种生成物(A_n ， B_n ， C_n ， P)的物质的量随时间变化的动力学方程。经检验，方程的计算结果与已有实验数据符合较好。

4 对进一步进行动力学研究的建议

在上面所提到的分子碎片模型中，提出了三种基团存在的 4 个可逆反应，其中正反应从本质上说都是碳酸二苯酯端基与双酚 A 端基反应缩聚，脱掉一个苯酚的反应，称之为缩合反应。但是除了缩合反应之外，还会发生聚合反应。聚合反应是指两个双酚 A 端基结合生成双酚 A 的反应，聚合反应可以发生在 A_n 与 A_n 、 A_n 与 C_n 之间。反应方程式表示为(假设两类反应的正或逆反应速率常数相等，分别为 k' 和 k'_{-1})：



这样，用 6 个可逆反应来描述反应体系就要比一般的分子碎片模型的 4 个可逆反应更准确，在以后的动力学研究中如果将聚合反应也作为研究内容，得到的结果会更加符合实际情况。

参考文献：

[1] 李复生,殷金柱,魏东伟,等.化工进展,2002,21(6):395~398.

[2] 魏东伟,崔金华,李复生,等.现代化工,2003,23(10):54~57.

[3] Woo B G,Choi K Y,Kim Y,et al. J Appl Poly Sci, 2001,80,1253~1266.

[4] Hersh S N,Choi K Y. J Appl Poly Sci, 1990,41,1033~1046.

(c)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [5] Turska E, Wrobel A M. *Polymer*, 1970, 11, 415~419.
- [6] Ignatov V N, Tartari V, Carraro C, et al. *Macro Chem Phys*, 2001, 202, 1941~1945.
- [7] Kim Y, Choi K Y. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31, 2118~2127.
- [8] Hsu J P, Wong J J. *Polymer*, 2003, 44, 5851~5857.

Research Progress on Reaction Kinetics of Transesterification of Bisphenol-A with Diphenyl Carbonate

WANG Chun-yan, WEI Dong-wei, LI Fu-sheng

(*Research and Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: The research on reaction kinetic model of polycarbonate by melt transesterification of bisphenol-A with diphenyl carbonate was summarized in this text. Two successful models, the functional group model and the molecular species model were explained in detail. A new tetrahedral intermediate model was also introduced. The calculating results of kinetic equations that deduced from different models were discussed and compared with the experimental data. The reactive order, activation energies, rate constants and equilibrium constants can be gained via the functional group model. The most prominent advantage of the molecular species model was the concentration of material can be tracked at any moment, so the distribution of molecular weight and average molecular weight can be figured out sequentially. The applicability of the tetrahedral intermediate model was justified by fitting it to the available experimental data. Several amendatory aspects about further research on kinetics were also mentioned.

Key words: Bisphenol-A; Diphenyl carbonate; Polycarbonate; Transesterification; Kinetics