

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ПОЛИКАРБОНАТА  
МЕТОДОМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ НА ОСНОВЕ  
4-4'-ДИОКСИДИФЕНИЛ-2,2-ПРОПАНА И ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА  
УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

*И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова*

Большая часть литературных данных, касающихся поликарбонатов, освещает свойства, применение и переработку последних. Что же касается более глубокого исследования процесса образования этой группы гетероцепных полиэфиров, позволяющего выяснить оптимальные условия ведения реакции и ее особенности, то такие данные в литературе совершенно отсутствуют.

Продолжая работы по синтезу и исследованию поликарбонатов, полученных методом переэтерификации [1, 2], мы поставили задачу — исследовать кинетику этого процесса на примере взаимодействия диана и дифенилкарбоната в присутствии катализатора (окиси цинка).

Для наших исследований необходимо было иметь возможность отбирать пробы из реакционного сосуда в течение всего процесса переэтерификации. С этой целью мы проводили реакцию одновременно в десяти реакционных пробирках, снабженных пробками с вводными трубками для азота. Посредством отвода каждую реакционную пробирку соединяли с ловушкой, охлаждаемой водой. Для более полного поглощения фенола, выделяющегося во время реакции, и для проверки скорости прохождения инертного газа через каждую реакционную пробирку к охлаждаемой водой ловушке присоединяли промывную склянку, заполненную метиловым спиртом. Отводы промывных склянок объединялись двумя коллекторами, через которые всю систему присоединяли к водоструйному насосу. Пробирки помещали в термостат с силиконовой жидкостью № 5. Температуру реакции регулировали контактным термометром. Через определенные промежутки времени пробирки извлекали из термостата, охлаждали и отключали от системы. Контроль степени завершенности реакции осуществляли определением молекулярного веса полиэфира и количества выделившегося фенола. Определяли также выход как непереосажденного, так и переосажденного поликарбоната. Как уже сообщалось нами ранее [2], данная реакция протекает в две последовательные стадии. Первая стадия осуществляется при нагревании в течение 2—3 час. при 200—210° и остаточном давлении 50—70 мм. Что касается второй стадии, то она завершается за 5—6 час. при постепенном повышении температуры от 230 до 280° и остаточном давлении ~ 1 мм.

Для исследования кинетики данного процесса мы проводили опыты при различной температуре первой стадии реакции поликонденсации, а именно при 180, 200 и 220°.

Основными задачами этого исследования были: а) определение порядка реакции, б) вычисление констант скорости реакции, в) определение энергии активации.

Для расчета порядка реакции нами был применен графический метод, в основе которого лежит зависимость степени поликонденсации  $P$ , ее натурального логарифма  $\ln P$  и квадрата  $P^2$  от времени [3]. Степень поли-

Таблица 1  
Кинетические опыты при 182°

| Проба, № | Время отбора пробы, мин. от начала реакции | Мол. вес поликарбоната | Степень поликонденсации, $P$ | $\ln P$ | $P^2$ | Количество фенола, г | Степень завершенности, $p$ | Коэффициент поликонденсации, $C_p$ |
|----------|--|------------------------|------------------------------|---------|-------|----------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1        | 15   | 930                    | 3,7                          | 0,250   | 13,7  | 0,036                | 0,08                       | 1,09                               |
| 2        | 45   | 1090                   | 4,3                          | 0,275   | 18,4  | 0,1                  | 0,213                      | 1,27                               |
| 3        | 75   | 1500                   | 5,9                          | 0,335   | 35    | 0,16                 | 0,351                      | 1,54                               |
| 4        | 105  | 1800                   | 7,0                          | 0,37    | 49    | 0,155                | 0,336                      | 1,56                               |
| 5        | 150  | 2300                   | 9,05                         | 0,416   | 81,5  | 0,25                 | 0,524                      | 2,1                                |
| 6        | 180  | 3240                   | 12,8                         | 0,46    | 162   | 0,40                 | 0,877                      | 8,12                               |
| 7        | 210  | 3600                   | 14,2                         | 0,5     | 196   | 0,43                 | 0,944                      | 18                                 |
| 8        | 240  | 3980                   | 15,7                         | 0,52    | 256   | 0,442                | 0,965                      | 28,5                               |
| 9        | 300  | 5900                   | 23,2                         | 0,59    | 529   | 0,448                | 0,977                      | 44                                 |
| 10       | 360  | 9000                   | 35,4                         | 0,675   | 1260  | 0,447                | 0,984                      | 64                                 |

Таблица 2  
Кинетические опыты при 198°

| Проба, № | Время отбора пробы, мин. от начала реакции | Мол. вес поликарбоната | Степень поликонденсации, $P$ | $\ln P$ | $P^2$ | Количество фенола, г | Степень завершенности, $p$ | Коэффициент поликонденсации, $C_p$ |
|----------|--|------------------------|------------------------------|---------|-------|----------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1        | 15   | 1000                   | 3,95                         | 0,193   | 15,6  | 0,193                | 0,42                       | 1,73                               |
| 2        | 60   | 1200                   | 4,73                         | 0,294   | 22,4  | 0,201                | 0,452                      | 1,87                               |
| 3        | 105  | 2200                   | 8,65                         | 0,408   | 70,9  | 0,196                | 0,426                      | 1,75                               |
| 4        | 150  | 3000                   | 11,8                         | 0,467   | 140   | 0,358                | 0,778                      | 4,5                                |
| 5        | 180  | 4050                   | 15,9                         | 0,52    | 252   | 0,434                | 0,943                      | 17,6                               |
| 6        | 240  | 6600                   | 26                           | 0,63    | 676   | 0,441                | 0,957                      | 23,2                               |
| 7        | 285  | 8300                   | 32,7                         | 0,66    | 1160  | 0,452                | 0,985                      | 50                                 |
| 8        | 330  | 13300                  | 52,4                         | 0,75    | 2750  | 0,453                | 0,985                      | 65                                 |
| 9        | 360  | 16400                  | 65                           | 0,785   | 4200  | 0,456                | 0,986                      | 74                                 |

Таблица 3  
Кинетические опыты при 216°

| Проба, № | Время отбора пробы, мин. от начала реакции | Мол. вес поликарбоната | Степень поликонденсации, $P$ | $\ln P$ | $P^2$ | Количество фенола, г | Степень завершенности, $p$ | Коэффициент поликонденсации, $C_p$ |
|----------|--|------------------------|------------------------------|---------|-------|----------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1        | 15   | 2300                   | 9,05                         | 0,416   | 82    | 0,27                 | 0,587                      | 2,42                               |
| 2        | 60   | 3200                   | 12,6                         | 0,482   | 158,6 | 0,38                 | 0,825                      | 5,7                                |
| 3        | 105  | 4200                   | 16,54                        | 0,528   | 273   | 0,409                | 0,885                      | 8,7                                |
| 4        | 150  | 5000                   | 19,7                         | 0,563   | 387   | 0,429                | 0,932                      | 14,6                               |
| 5        | 180  | 6300                   | 24,8                         | 0,605   | 615   | 0,444                | 0,964                      | 28,2                               |
| 6        | 225  | 8800                   | 35,0                         | 0,671   | 1220  | 0,451                | 0,98                       | 50                                 |
| 7        | 270  | 12500                  | 49,2                         | 0,735   | 2420  | 0,454                | 0,987                      | 75                                 |
| 8        | 315  | 14500                  | 57,0                         | 0,763   | 3250  | 0,457                | 0,99                       | 100                                |
| 9        | 360  | 18500                  | 73                           | 0,81    | 5300  | 0,456                | 0,992                      | 120                                |

конденсации равна молекулярному весу, деленному на вес звена цепи поликарбоната, равному 254. Линейная зависимость  $\ln P$  от  $t$  определяет первый порядок реакции, второй порядок реакции определяет линейная

зависимость  $P$  от  $t$  и в случае линейной зависимости  $P^2$  от  $t$  наблюдается третий порядок реакции. Данные опытов при различных температурах и расчеты приведены в табл. 1, 2, 3 и показаны на рис. 1, а, б и в.

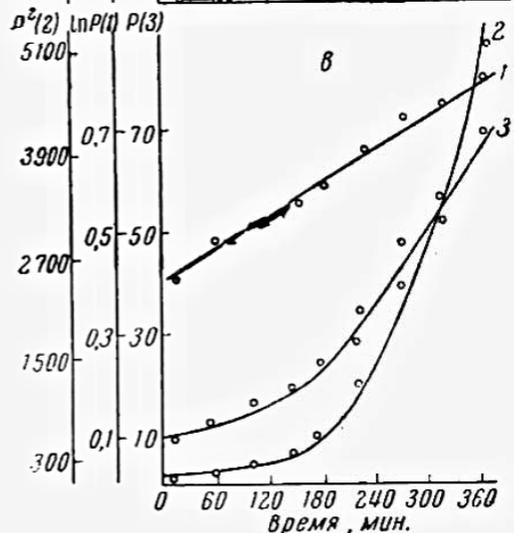
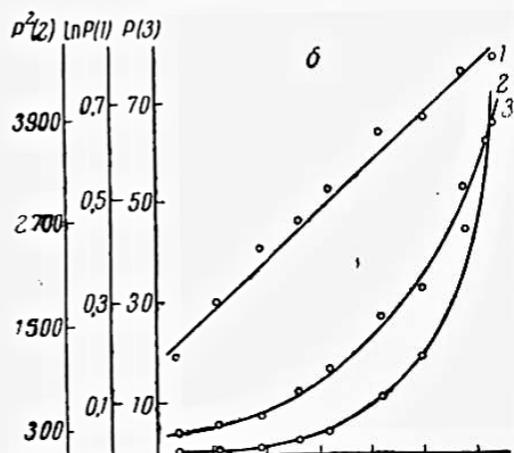
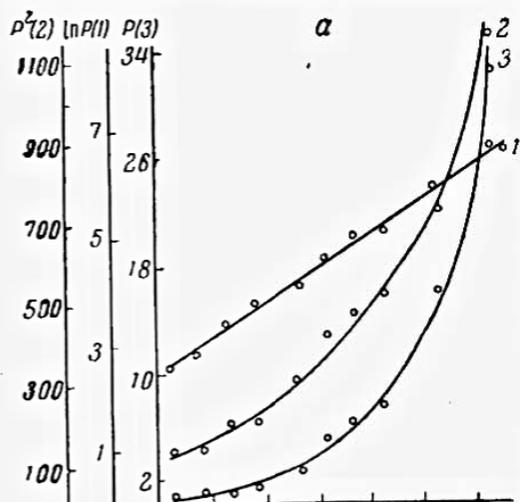


Рис. 1

Рис. 1. Определение порядка реакции: а — при 182°, б — при 198°, в — при 216°:

1 — зависимость  $\ln P$  от  $t$ ; 2 — зависимость  $P^2$  от  $t$ ; 3 — зависимость  $P$  от  $t$

Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакции от температуры.

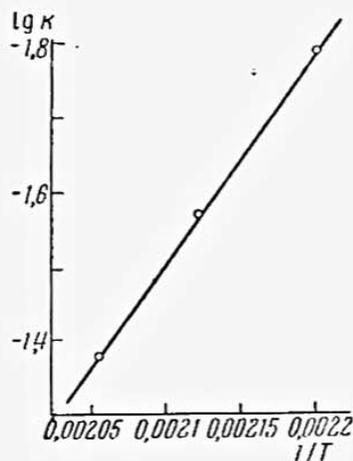


Рис. 2.

### Экспериментальная часть

Для проведения опытов были взяты в качестве исходных компонентов дифенилкарбонат, диан и окись цинка, причем молярное отношение диана к дифенилкарбонату было равно 1 : 1,2.

В каждую реакцию пробирку во всех случаях загружали 0,5 г дифенилкарбоната, 0,437 г диана и 0,0025 г ZnO.

О кривых, изображенных на рис. 1, а, б и в, можно сказать, что они имеют идентичный характер. Линейную зависимость от времени на всех трех рисунках обнаруживает  $\ln P$ . Последнее указывает на то, что в целом процесс получения поликарбонатов методом переэтерификации протекает как реакция первого порядка. Следует отметить, что определяющим фактором является в данном случае вторая стадия реакции, протекающая в условиях пониженного давления и более высокой температуры.

При расчете констант скоростей реакции оказалось, что они сохраняют постоянную величину при применении для расчета уравнения второго поряд-

ка в его видоизмененном виде [3]

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{M_t}{1000} - \frac{M_0}{1000} \right) \text{ г/ммоль} \cdot \text{мин.}$$

где  $M_0$  — начальный мол. вес,  $M_t$  — мол. вес в момент времени  $t$ .

Вычисленные значения констант сведены в табл. 4.

Согласно известному уравнению Аррениуса величина  $\lg k$  в функции от  $1/T$  должна давать прямую линию, что и наблюдается в данном случае (рис. 2).

Энергию активации данной реакции мы определяли, пользуясь уравнением Аррениуса в следующей его форме [4]:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Таблица 4

Константы скоростей реакции при различных температурах

| Температура, °C | $k_t$  |        |        |        |         |        |        |        |        |        | $k_{ср}$ |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| 182             | 0,045* | 0,0186 | 0,0166 | 0,0147 | 0,01367 | 0,0166 | 0,016  | 0,0155 | 0,0188 | 0,0243 | 0,0151   |
| 198             | 0,0497 | 0,0158 | 0,0185 | 0,0211 | 0,0223  | 0,0282 | 0,0282 | 0,0395 | 0,0448 |        | 0,02608  |
| 216             | 0,136* | 0,0491 | 0,0375 | 0,0316 | 0,0336  | 0,0338 | 0,0453 | 0,0452 | 0,0465 |        | 0,0408   |

\* Эти величины констант не принимали во внимание при расчете  $k_{ср}$ .

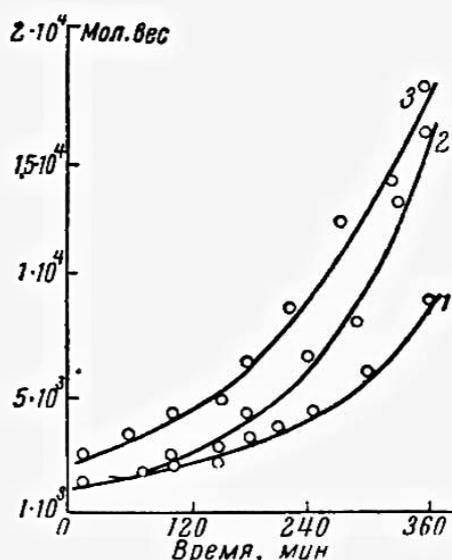


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса поликарбоната от продолжительности реакции: 1 — 182°; 2 — 198°; 3 — 216°

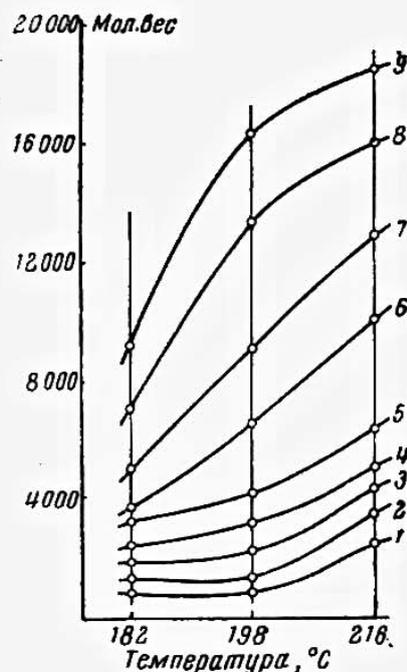


Рис. 4

Рис. 4. Изменение молекулярного веса поликарбоната при различных температурах за одинаковый промежуток времени от начала реакции (мин.): 1 — 15; 2 — 60; 3 — 105; 4 — 150; 5 — 180; 6 — 240; 7 — 285; 8 — 330; 9 — 360

Рассчитанная энергия активации равна 12 800 кал/моль. Процесс образования поликарбонатов можно представить в виде кинетических кривых зависимости молекулярного веса полимера от времени при различных температурах реакции (см. рис. 3).

Из рассмотрения кривых рис. 3 видно, что молекулярный вес поликарбоната растет постепенно и через одинаковые промежутки времени он тем выше, чем выше температура первой стадии реакции. Последнее обстоятельство более наглядно иллюстрируется рис. 4.

Из рассмотрения этого рисунка видно, что чем больше промежуток времени, через который определялся молекулярный вес, тем больше угол наклона кривых к оси абсцисс, т. е. тем заметнее влияет температура на рост молекулярного веса поликарбоната. Особенно сильно сказывается это влияние на полимере, полученном при 198°. Если в начале процесса молекулярные веса образцов, полученных при 182 и 198°, почти не различаются между собою (кривые 1, 2, 3), то к концу реакции эта разница становится резко заметной (кривые 6, 7, 8, 9). Одновременно разница между молекулярными весами образцов, полученных при 198 и 216°, имеет обратную зависимость, заметно снижаясь к концу реакции (кривые 8, 9).

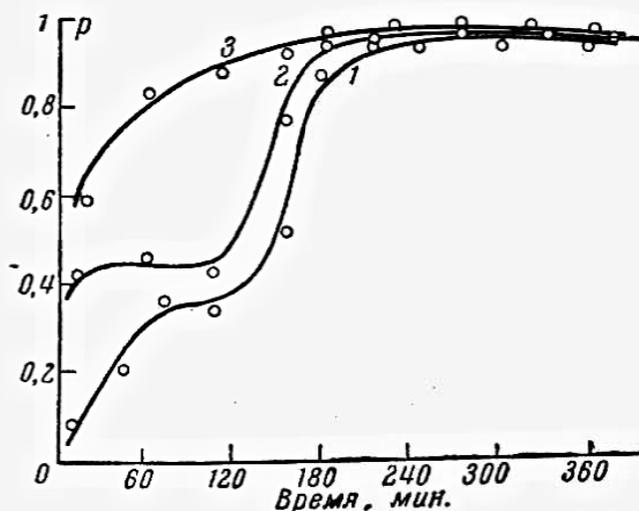


Рис. 5. Зависимость степени завершенности реакции от времени:  
1 — 182°; 2 — 198°; 3 — 216°

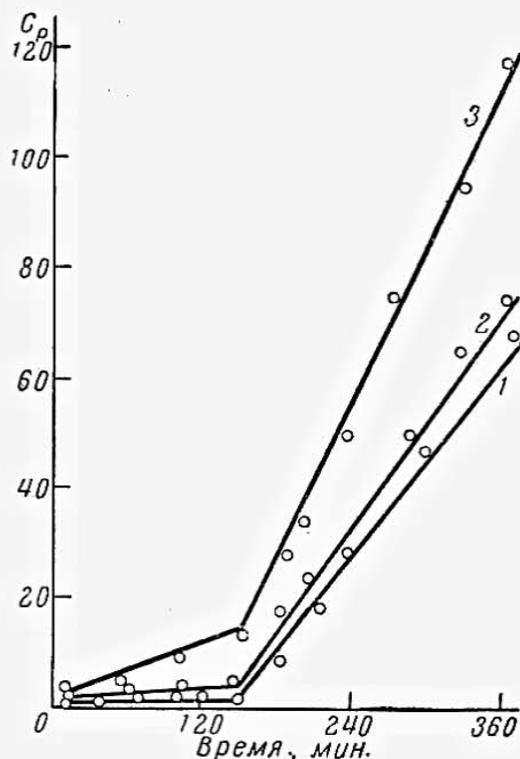


Рис. 6. Зависимость коэффициента поликонденсации от времени:  
1 — 182°; 2 — 198°; 3 — 216°

По количеству выделившегося фенола была рассчитана степень завершенности реакции по формуле:

$$p = N_t / N,$$

где  $N_t$  — количество фенола, выделившееся за время  $t$ ,  $N$  — теоретическое количество фенола.

Результаты вычисленной степени завершенности показаны в табл. 1, 2, 3, а зависимость последней от времени реакции изображена на рис. 5.

При рассмотрении кривых рис. 5 следует отметить, что они имеют различный характер. В то время как кривые 1, 2 имеют резкий скачок в интервале времени 120—180 мин., кривая 3 такого скачка не имеет и, постепенно повышаясь, становится почти параллельной оси абсцисс.

Это обстоятельство указывает на то, что при более низких температурах реакции пониженное давление во второй стадии оказывает резкое влияние на степень завершенности реакции, приближая последнюю к максимальной величине. И далее, в интервале времени от 210 до 360 мин. степень завершенности почти не изменяется, имея величину, близкую к единице. Что касается кривой 3, то в данном случае более высокая температура реакции оказывает заметное влияние на степень завершенности реакции и уже через 105 мин. после начала реакции степень завершенности характеризуется величиной, равной 0,885. Поэтому в данном

случае пониженное давление во второй стадии реакции не так заметно повышает степень завершенности реакции переэтерификации.

Коэффициент поликонденсации был рассчитан по формуле  $C_p = 1/(1-p)$ , где  $p$  — степень завершенности реакции. Результаты расчета коэффициента поликонденсации приведены в табл. 1, 2 и 3 и графически показаны на рис. 6, из которого видно, что коэффициент поликонденсации обнаруживает линейную зависимость от времени как в первой, так и во второй стадии реакции. Последнее обстоятельство указывает на то, что реакция переэтерификации имеет ступенчатый характер.

### Выводы

1. Температурные условия первой стадии реакции переэтерификации оказывают существенное влияние на скорость реакции. Процесс взаимодействия диана и дифенилкарбоната наиболее полно и быстро протекает при повышенной температуре (216°). Чем выше температура реакции, тем заметнее рост молекулярного веса за один и тот же промежуток времени. При более высокой температуре реакции степень завершенности значительно быстрее достигает величины, близкой к единице.

2. Реакция имеет ступенчатый характер, на что указывает линейная зависимость коэффициента поликонденсации от времени.

3. При расчете порядка реакции на основании графической зависимости степени поликонденсации  $P$ ,  $\ln P$  и  $P^2$  от времени установлено, что реакция имеет первый порядок.

4. Энергия активации данного процесса переэтерификации равна 12 800 кал/моль.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
15 VII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 4, 478, 1960.
2. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова, Высокомолек. соед., 2, 1665, 1960.
3. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., 1, 1586, 1959.
4. А. И. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, 1948 г., стр. 846.

### KINETICS OF POLYCARBONATE SYNTHESIS BY TRANSESTERIFICATION BETWEEN 4,4'-DIHYDROXYPHENYL-2,2-PROPANE AND DIPHENYL CARBONATE

*I. P. Losev, O. V. Smirnova, E. V. Smurova*

### S u m m a r y

The kinetics of transesterification of dian by diphenyl carbonate have been investigated. Determinations have been made of the reaction order, rate constant and activation energy, found equal to 12,800 cal/mole. The dependence of the molecular weight, degree of completion of the reaction and the polycondensation coefficient upon the reaction time at various temperatures has been investigated. It has been shown that the reaction is of a stepwise nature.