

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.014

超临界撞击流制备聚碳酸酯的反应动力学^{*}

肖杨, 韦吉

(中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委—教育部共建重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 研究了超临界撞击流反应器中双酚 A (BPA) 和碳酸二苯酯 (DPC) 缩聚合成聚碳酸酯 (PC) 的反应动力学。为了排除苯酚的内、外扩散阻力, 使反应动力学仅由正向酯交换反应速率控制, 对 PC 预聚物颗粒的粒径和 CO₂ 流量的影响进行了考察。结果表明, 当预聚物颗粒粒径小于 0.143 mm 后, 可以排除苯酚内扩散的阻力; 当 CO₂ 的流量超过 15 mL/min 后, 可以排除苯酚的外扩散阻力。在温度为 90 ~ 130℃、压力为 12 MPa 条件下, 缩聚反应在最初的 6 h 内为基元反应, 反应级数为 2 级, 并得到表观反应速率常数, 表观活化能为 46.2 kJ/mol。

关键词: 超临界; CO₂; 撞击流; 聚碳酸酯; 动力学

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0061-05

Kinetics of Polycarbonate Synthesis in Supercritical Impinging Stream Reactor

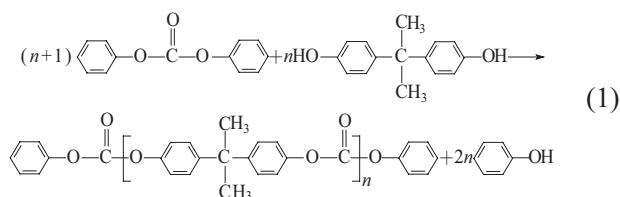
Xiao Yang, Wei Ji

(Key Laboratory of Catalysis and Material Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract : The kinetics of polycondensation reaction for polycarbonate(PC) synthesized by transesterification between bisphenol-A(BPA)and diphenyl carbonate(DPC) in supercritical impinging stream reactor were investigated. In order to eliminate the internal and external diffusion resistance of small molecule by product phenol, and ensure that the kinetics is controlled by the rate of the forward transesterification reaction, the prepolymer particle size and flow rate of CO₂ were chosen to ensure that the mass transfer resistance of phenol were negligible. The experimental results show that, the effect of internal phenol diffusion resistance on overall reaction rate can be negligible as prepolymer particle size is lower than 0.143 mm, and the effect of external phenol diffusion limitations can be negligible as CO₂ flow rate is up to 15 mL/min. In the first 6 hours, the polymerization of PC is an elementary reaction with an order of 2, and the apparent forward reaction kinetics constants were determined at temperatures from 90 °C to 130 °C, and pressure of 12 MPa, the apparent activation energy is 46.2 kJ/mol.

Keywords : supercritical ; carbon dioxide ; impinging stream ; polycarbonate ; kinetics

双酚 A 型聚碳酸酯 (PC) 结构中含有柔性的碳酸酯链和刚性的苯环, 使其具有许多其它工程塑料不具备的特殊性能, 已广泛应用于电子电器、建筑、汽车制造、航空航天、光学等领域^[1-3]。PC 已经工业化的生产方法主要有光气法和熔融酯交换法。光气法采用有毒光气, 且产生大量的有机污染物、废水和固体废弃物; 熔融酯交换法采用高温, 使得副反应增加, 产品的色泽较差^[3-4]。由双酚 A(BPA) 和碳酸二苯酯 (DPC) 发生缩聚反应合成 PC 的化学反应式为:



为了避免上述制备 PC 方法的弊端, 笔者首次尝试在超临界撞击流反应器中实施固相聚合的方式制备高性能 PC。该路线是一条绿色环保新工艺, 利用撞击流能够强化热、质传递, 以及超临界 CO₂ (SC-CO₂) 能够溶解该缩聚反应副产物苯酚, 并能溶胀增塑 PC^[5-6], 增加聚合物的自由体积, 有效地提高苯酚在 PC 中的扩散速率, 进而增大缩聚反应速率。聚合工艺决定了聚合物的分子特性以及聚合物的最终性能和应用范围, 而与聚合工艺密切相关的则是聚合动力学, 所以, 对超临界撞击流反应器中合成 PC 的本征反应动力学进行研究, 对整个合成动力学的了解具有重要现实意义。

^{*} 湖北省自然科学基金资助项目 (2010CDB02005)

联系人: 肖杨, 博士, 副教授, 化学工艺专业

收稿日期: 2012-11-30

1 实验部分

1.1 主要原材料

BPA: 分析纯,在甲醇中重结晶后 60℃ 真空干燥,天津巴斯夫化工有限公司;

DPC: 分析纯,在甲醇中重结晶后室温干燥,美国 Acros Organic 公司;

氢氧化锂: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

CO₂: 纯度 >99.99%,武钢集团公司。

1.2 主要仪器与设备

调温电热套: DZTW 型,北京市永光明医疗仪器厂;

超临界流体装置: HL-0.5 / 50MPa-11A 型,杭州华黎泵业有限公司;

台式电热恒温干燥箱: 202-00AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型,武汉科尔仪器设备有限公司;

循环水式真空泵: SH2-DC III 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

精密增力电动搅拌器: JJ-1 型,常州国华电器有限公司;

电子天平: FA2004 N 型,上海精密科学仪器有限公司;

凝胶渗透色谱仪 (GPC): Agilent 1100 型,德国安捷伦公司。

1.3 预聚物的制备

首先准确称取 11.03 g BPA, 10.56 g DPC 及 0.0079 g 催化剂,加入带有搅拌装置的不锈钢反应釜中,盖紧密封反应釜,用 N₂ 置换反应釜中的空气 0.5 h,调节反应釜温度至 165℃,搅拌转速为 800 r/min,反应 30 min 后,调节反应釜温度至 180℃,待反应 1 h 后,再升至 195℃,反应 1 h,用循环水式真空泵抽真空至真空度为 0.03 MPa,5 min 后关闭所有阀门及电源,在室温下,待熔体在反应釜中冷却后,收集低分子量预聚物固体,用溶剂洗出催化剂,干燥后研磨并筛分成不同粒径范围的颗粒。

1.4 缩聚实验

预聚物的进一步缩聚实验在如图 1 所示的装置中进行。将事先备好的预聚物置于反应器中,用 CO₂ 置换其中空气 30 min,由温控仪控制反应器的温度至设定值,CO₂ 从钢瓶流出经缓冲、净化、冷凝后通过主泵增压使反应器内压力达到设定值,通过 CO₂ 连续流动脱出反应体系的副产物苯酚,反应器出口的 CO₂ 经过两次分离后循环利用,通过平衡反应器进出口的 CO₂ 流量保持反应釜内压力恒定。经一定时间缩聚后,对反应器进行降温泄压处理,收集产物,干燥至恒重,得到 PC。

1.5 性能测试

以聚苯乙烯作为标样,四氢呋喃作为洗脱剂,用 GPC 仪测定 PC 的分子量。洗脱速率为 1 mL/min,测试温度为 25℃。

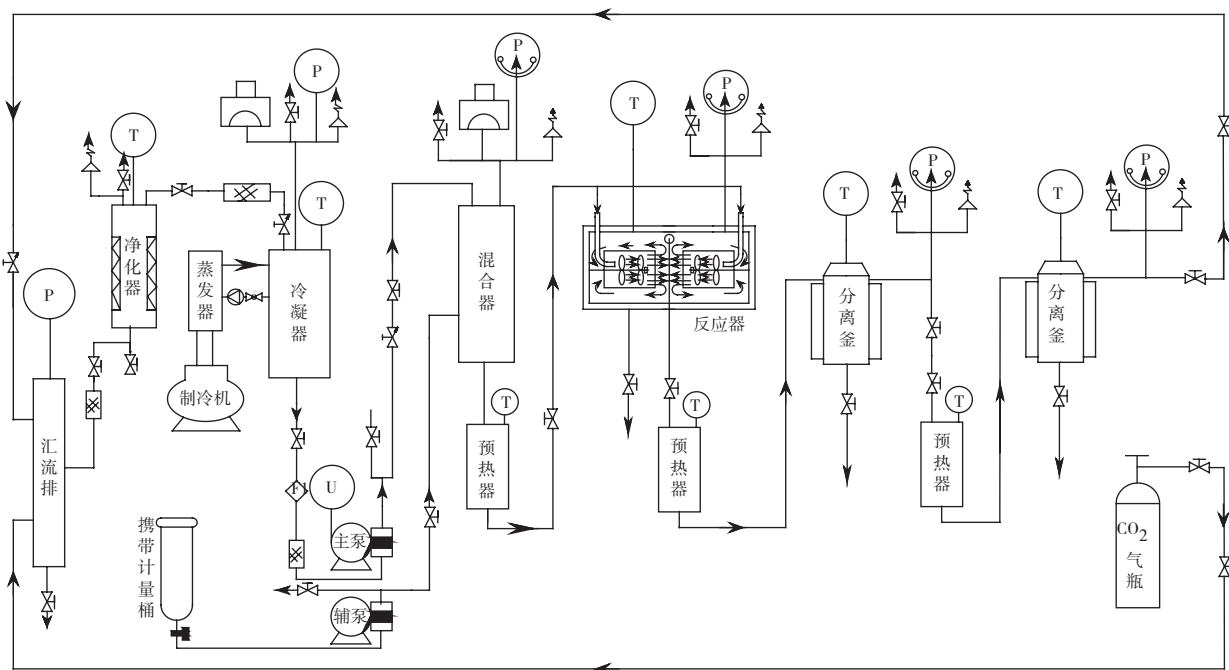


图 1 实验装置流程示意图

2 结果与讨论

实验反应体系中存在超临界流体和预聚物固体颗粒,属于非均相反应体系,缩聚反应副产物苯酚的传递过程包括以下步骤:(1)从聚合物颗粒内部扩散到表面(内扩散);(2)从聚合物颗粒表面扩散到SC-CO₂中(外扩散)。为使反应不可逆,需要消除苯酚内、外扩散的阻力。

2.1 内扩散阻力的排除

缩聚反应副产物苯酚首先必须通过固体预聚物颗粒的内表面,扩散至外表面。内扩散系数随预聚物颗粒粒径的减小而增大,当粒径小于一定值后,内扩散速率不受影响,内扩散阻力可以忽略不计。

在温度为110℃、压力为10 MPa条件下,对粒径范围属于:<0.078 mm,0.078~0.098 mm,0.098~0.143 mm,0.143~0.592 mm,0.592~1.143 mm,>1.143 mm的预聚物颗粒分别进一步在图1所示的实验装置中进行缩聚反应,当CO₂的流量为20 mL/min时,所得产物PC的数均分子量随缩聚时间的变化曲线如图2所示。由图2可以看出,当预聚物颗粒粒径小于0.143 mm后,出现了曲线几乎重合的现象,PC的数均分子量随时间的增加不再受预聚物颗粒大小的影响,进一步减小粒径不能增加PC的分子量,可以认为苯酚的内扩散阻力已经排除。因为颗粒粒径为0.078~0.098 mm的预聚物数量比较多且比较容易筛分得到,所以在后面的实验中选择颗粒粒径为0.078~0.098 mm的预聚物。

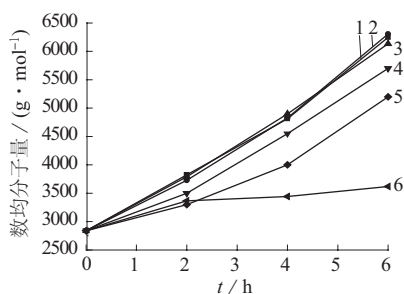


图2 预聚物颗粒粒径对PC数均分子量的影响
预聚物颗粒粒径: 1—<0.078 mm; 2—0.078~0.098 mm;
3—0.098~0.143 mm; 4—0.143~0.592 mm;
5—0.592~1.143 mm; 6—>1.143 mm

2.2 外扩散阻力的排除

苯酚从固体预聚物外表面需要通过SC-CO₂流体在颗粒外表面形成的滞流层,扩散至流体主体,产生的外扩散阻力随流体流速的增大而减小:流速增大,滞流层减薄,阻力降低,扩散系数增加,扩散速

率提高。对粒径为0.078~0.098 mm的预聚物,在CO₂流量分别为10,15,20和30 mL/min,温度为110℃,压力为10 MPa条件下,进一步进行缩聚反应,PC的数均分子量随时间的变化曲线如图3所示。由图3可知,在相同缩聚时间内,PC的数均分子量在CO₂流量为10 mL/min时最小,当CO₂流量大于15 mL/min后,相同缩聚时间的PC的数均分子量相差甚微,数均分子量随时间变化的曲线几乎重合,可以认为苯酚外扩散的阻力已经排除。在后面实验中选择CO₂的流量为20 mL/min。

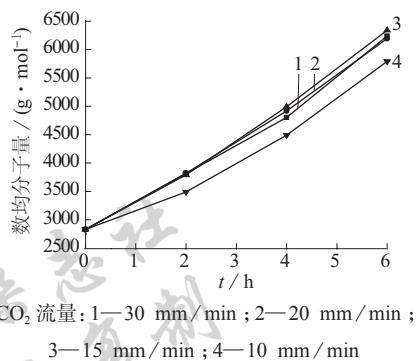
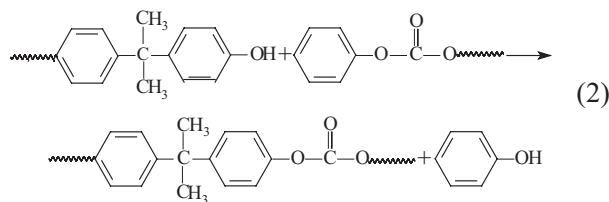


图3 CO₂流量对PC数均分子量的影响

2.3 动力学模型

苯酚的内、外扩散阻力消除后,逆向反应可忽略不计,成为不可逆条件下的缩聚反应。实际上,合成产物PC是含相同重复结构单元但两端基团不同的混合体系,端基可以是如反应式(2)左边的羟端基或苯端基,所以反应式(1)中产物PC的结构式只是其中一种特例。因为整个反应体系中可以进行酯交换反应的基团发生在羟端基和苯端基之间,所以可以用式(2)代表整个体系内的所有缩聚反应。



缩聚反应速率仅由羟端基和苯端基间的化学反应控制,若两端基的反应为基元反应,则该缩聚反应的速率方程可表示为:

$$-\frac{dc_{\text{OH}}}{dt} = c_{\text{OH},0} \frac{dx}{dt} = k c_{\text{OH}} c_{\text{phenyl}} = k c_{\text{OH},0}^2 (1-x)(1+\lambda-x) \quad (3)$$

式(3)中 c_{OH} 和 c_{phenyl} 分别代表羟端基和苯端基的浓度, $c_{\text{OH},0}$ 代表预聚物中羟端基的浓度, λ 代表苯端基的过量摩尔分数,本实验中苯端基的过量摩

尔分数为 2%, x 代表转化率 (预聚物中羟端基的转化率记为 x_0), t 代表缩聚时间, k 代表反应速率常数。

将式 (3) 变为转化率与缩聚时间的关系:

$$\frac{dx}{dt} = k c_{\text{OH},0} (1-x)(1+\lambda-x) \quad (4)$$

λ 是给定的非零值 ($\lambda=2\%$), 边界条件为 $t=0$ 时, $x=x_0$, 对式 (4) 进行积分得:

$$\ln \frac{1+\lambda-x}{1-x} - \ln \frac{1+\lambda-x_0}{1-x_0} = k c_{\text{OH},0} t \quad (5)$$

本实验中, $c_{\text{OH},0}$ 为一固定值, 所以 $k c_{\text{OH},0}$ 可以视为表观正向反应速率常数。由于 PC 的结构单元数是重复单元数的 2 倍, 由聚合度的定义得转化率 x 与 PC 分子量间的关系^[7]:

$$2 \times \frac{M_{n,\text{PC}}}{254} = \frac{2+\lambda}{2+\lambda-2x} \quad (6)$$

其中, 254 g/mol 为 PC 中重复单元的分子量。 $M_{n,\text{PC}}$ 为 PC 的数均分子量。

对于初始转化率 x_0 , 可将已测得的预聚物数均分子量代入式 (6) 计算得到。本实验中预聚物的数均分子量为 2838 g/mol, 而 $\lambda=2\%$, 则 $x_0=0.965$ 。

令:

$$F = \ln \frac{1+\lambda-x}{1-x} - \ln \frac{1+\lambda-x_0}{1-x_0} \quad (7)$$

$$k_f = k c_{\text{OH},0} \quad (8)$$

则式 (5) 可表示为:

$$F = k_f t \quad (9)$$

k_f 表示表观反应速率常数。

如果把由实验数据整理得到的 F 对时间 t 作图, 得到的是通过原点的直线, 说明该缩聚反应为二级反应, 先前基元反应的假设合理, 动力学方程成立。

2.4 动力学实验

在压力为 12 MPa 条件下, 将粒径为 0.078 ~ 0.098 mm 的预聚物颗粒分别在 90, 110, 130℃ 下进行进一步缩聚, 控制 CO_2 流量为 20 mL/min, 所得 PC 的数均分子量随缩聚时间的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可以看到, PC 的数均分子量随温度的增加而增大, 数均分子量与反应时间的线性关系在较短缩聚时间内较好, 较长时间时则较弱, 但缩聚反应时间在 0 ~ 6 h 内, 不同温度下的分子量几乎是线性增加, 缩聚时间超过 6 h 后, 数均分子量增加的速率减慢, 温度越高, 减慢越明显。这可能由于温度越高, 反应速率越快, 加之反应时间越长, 使得 PC 的数均

分子量越大, 反应体系的黏度随之增大。当缩聚时间超过 6 h 后, 体系内缩聚副产物苯酚扩散的阻力已经不能排除, 苯酚的及时脱除受阻, 导致整个聚合过程不仅受本征反应动力学控制, 还受苯酚扩散的控制, 所以 PC 的数均分子量增加速率减缓, 温度越高, 减缓越明显。

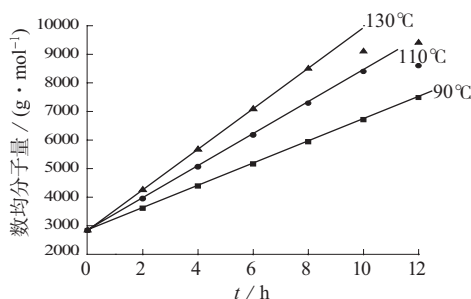


图 4 不同温度下 PC 数均分子量随时间变化的曲线

2.5 速率常数的推导

根据 PC 的数均分子量, 由式 (6) 和 (7) 求得 F 值, 作 F 与缩聚时间 t 的关系曲线, 如图 5 所示。由图 5 可以看出, 在缩聚反应时间 0 ~ 6 h 内, 将实验数据点连接起来是一条通过原点的直线, 证明建立的动力学模型合理。

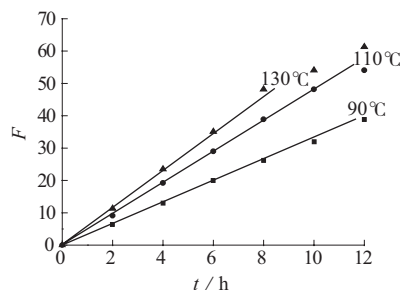


图 5 不同温度下 F 值与缩聚反应时间的关系曲线

在不同温度下及缩聚反应时间 0 ~ 6 h 内, F 与 t 的关系曲线图中直线的斜率即为该压力下的表观反应速率常数 k_f 。当温度为 90, 110, 130℃ 时, k_f 分别为 3.241, 4.263, 5.245 h^{-1} 。

根据 Arrhenius 公式得到:

$$k_f = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

$$\ln k_f = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (11)$$

式中: E_a 代表表观反应活化能, R 代表普适气体常数, k_0 代表指前因子, T 代表绝对温度。将不同温度下测得的 k_f 利用最小二乘法对式 (11) 进行线性回归, 由 $\ln k_f$ 与 T^{-1} 关系曲线图中直线的斜率可求得该缩聚反应的表观反应活化能 E_a , 根据截距可求得指前因子 k_0 。在实验条件下, $\ln k_f$ 与 T^{-1} 的

关系曲线如图 6 所示。由图 6 中的直线可以得到对应实验条件下的表观反应速率常数指前因子 $k_0=1.15 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, $E_a=46.2 \text{ kJ/mol}$, 比文献 [8] 的 E_a 值 (99.6 kJ/mol) 低, 可能原因是在超临界反应器中由于 PC 的溶胀增塑使自由体积增加, 端基活性增强。

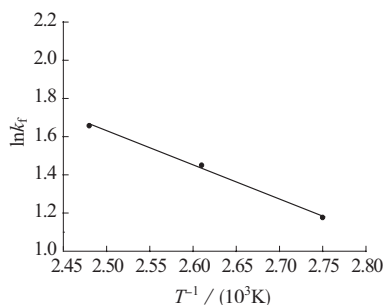


图 6 $\ln k_f$ 与 T^{-1} 的关系曲线

将 $k_0=1.15 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, $E_a=46.2 \text{ kJ/mol}$ 代入式 (10), 得到 Arrhenius 的具体表达式:

$$k_f = 1.15 \times 10^3 \exp\left(\frac{-46200}{RT}\right) \quad (12)$$

3 结论

利用撞击流能够强化物质传递以及 SC-CO_2 可以溶解反应副产物小分子苯酚的特点, 在超临界撞击流反应器中, 实现了 PC 的固相聚合。当 CO_2 的流量足够大, 反应体系中的预聚物颗粒粒径足够小时, 能够及时排除副产物苯酚, 缩聚过程仅由本征反应动力学控制。当预聚物颗粒粒径小于 0.143 mm 后, 苯酚的内扩散阻力可以排除, 当 CO_2 的流量超

过 15 mL/min 后, 苯酚的外扩散阻力可以排除。在温度为 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ 、压力为 12 MPa 下、初始 6 h 内, 缩聚反应为二级反应, 得到了该反应的表观反应速率常数。

参考文献

- [1] Kim J H. Solid-state polymerization of bisphenol A polycarbonate with a spray-crystallizing method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(2):883-889.
- [2] Taghavinia N, Yaghoubi H. Surface chemistry of atmospheric plasma modified polycarbonate substrates[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(23):9 836-9 839.
- [3] Gross S M, Roberts G W, Kiserow D J, et al. Synthesis of high molecular weight polycarbonate by solid-state polymerization[J]. Macromolecules, 2001, 34 (12):3 916-3 920.
- [4] Lee J Y, Song C H, Kim J I, et al. Preparation of aromatic polycarbonate nanoparticles using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2002, 4(2):53-59.
- [5] Lan Qiaofeng, Yu Jian, Zhang Jun, et al. Enhanced crystallization of bisphenol A polycarbonate in thin and ultrathin films by supercritical carbon dioxide[J]. Macromolecules, 2011, 44(14):5 743-5 749.
- [6] Zhao Jijie, Zhao Yaping, Yang Bin. Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3):1 661-1 666.
- [7] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2003. Pan Zuren. Polymer chemistry[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [8] Shi Chunmei, DeSimone J M, Kiserow D J, et al. Reaction kinetics of the solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate)[J]. Macromolecules, 2001, 34(7):7 744-7 750.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高工、中国塑协专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。

●适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市旧堡 邮编: 114041 电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com