

УДК 678.6

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКОГОЛИЗА КАРБОНАТОВ

**М.В. Коршунов аспирант, А.Я. Самуилов к.х.н., доцент, Я.Д. Самуилов  
д.х.н., профессор**

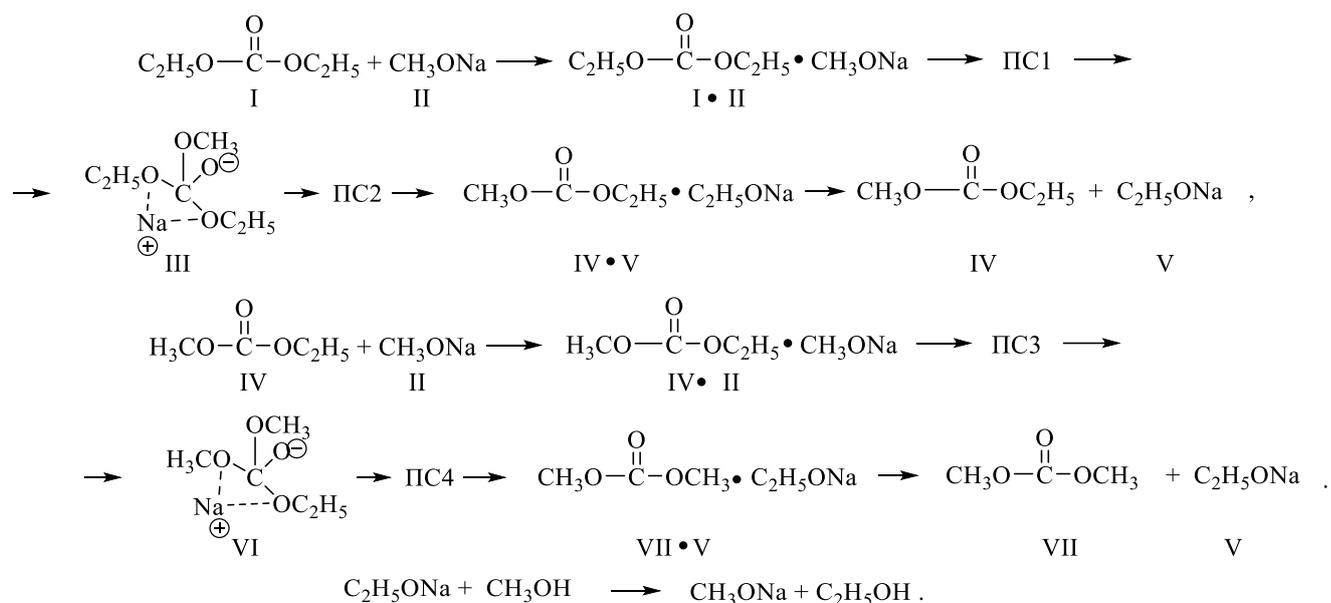
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
г . Казань

Поликарбонаты относятся к классу синтетических полимеров - линейный полиэфир угольной кислоты и двухатомных фенолов. Поликарбонаты являются крупнотоннажными продуктами органического синтеза, мировые производственные мощности за последние годы составляли более 4 млн тонн в год. Использование сотового и монолитного поликарбоната в различных областях техники и бытового потребления приводит к ежегодному увеличению на 10–12% объемов его производства и, соответственно, росту отходов потребления поликарбоната. Можно ожидать, что к 2020–2025 гг. объем образующихся отходов поликарбонатов будет составлять не менее 7–10 % от всего объема образующихся полимерных отходов. В настоящее большинство отходов поликарбонатов утилизируются захоронением на свалках или сжиганием в мусоросжигательных установках.

В качестве альтернативного метода утилизации отходов поликарбонатов можно выделить химическую деполимеризацию, которая в настоящее время является наиболее перспективным методом утилизации отходов полимеров. Среди методов химической деполимеризации поликарбонатов наиболее перспективным является алкоголиз, поскольку помимо основного мономера (дифенилолпропана, БФА), данным методом можно получать и диалкилкарбонаты, которые сами по себе находят широкие области применения.

На практике процесс алкоголиза ПК проводят в присутствии катализаторов – оснований или кислот Льюиса. До настоящего времени в литературе не описан ни механизм, ни кинетические термодинамические параметры данных процессов. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом. С целью изучения механизма и термодинамических параметров активации и реакций каталитического алкоголиза ПК нами была изучена модельная реакция - переэтерификация диэтилкарбоната метанолом в присутствии метилата натрия и ацетата цинка.

Проведенное нами квантово-химическое изучение реакции показало, что реакции с участием метилата натрия протекают по механизму «присоединения-отщепления» с образованием тетраэдрических интермедиатов и включает следующие стадии:



В таблице 1 приведены термодинамические параметры активации и реакций обсуждаемых превращений.

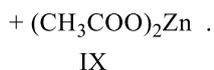
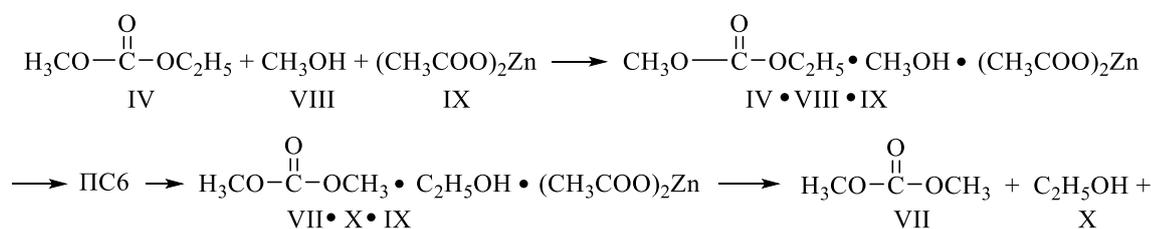
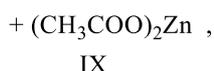
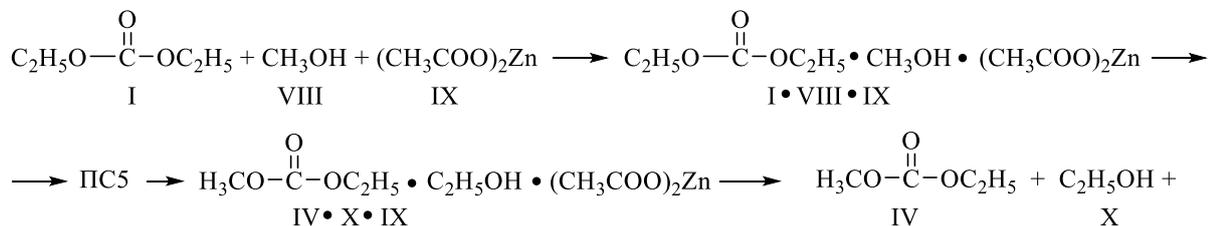
Таблица 1. Термодинамические параметры активации и реакций диэтилкарбоната с метилатом натрия

Реакция	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/ моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/ моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/ (моль·К)	$\Delta G$ , кДж/ моль	$\Delta H$ , кДж/ моль	$\Delta S$ , Дж/ (моль·К)
I+II→III	30.9	-26.4	-191.7	20.3	-35.5	-186.7
III→IV+V	12.3	9.5	-9.6	-21.8	33.1	183.9
IV+II→VI	24.8	-32.3	-191.5	20.5	-30.4	-170.9
VI→VII+V	3.9	-1.8	-18.9	-23.0	28.3	172.2

Как следует из данных таблицы 1, стадией, лимитирующей скорость реакции, является стадия образования биполярного интермедиата (III). Эта стадия характеризуется отрицательной энтальпией активации, что находится в полном соответствии со сделанным выше указанием, что для нее наблюдается сильное донорно-акцепторное взаимодействие. Положительная величина свободной энергии активации полностью обусловлена большой отрицательной величиной энтропии активации, что является не удивительным, поскольку при образовании интермедиата (III) теряются 3 поступательные и 3 вращательные степени свободы движения. Стадия β-распада интермедиата (III) характеризуется небольшими энтальпиями и энтропиями активации, что обуславливает незначительный барьер свободной энергии на пути ее протекания. Кинетически эта стадия является быстрой. Кинетические термодинамические параметры активации стадий превращения метилэтилкарбоната в диметилкарбонат имеют подобные же закономерности.

Следующим этапом являлось изучение реакции переэтерификации диэтилкарбоната метанолом при катализе кислотой Льюиса – ацетатом цинка.

Проведенное нами квантово-химическое изучение реакции диэтилкарбоната (I) с метанолом (VIII) при катализе ацетатом цинка (IX) показало, что взаимодействие протекает по типу нуклеофильного замещения  $S_N2$  у  $sp^2$ -гибридного атома углерода карбоната (I) и включает следующие стадии:



В таблице 2 приведены термодинамические параметры активации и реакций превращений карбоната (I) с участием ацетата цинка как катализатора.

Таблица 2. Термодинамические параметры активации и реакций превращений диэтилкарбоната с метанолом при катализе ацетатом цинка в газовой фазе при 298К

Реакция	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/ моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/ моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/ (моль·К)	$\Delta G$ , кДж/ моль	$\Delta H$ , кДж/ моль	$\Delta S$ , Дж/ (моль·К)
$\text{I} + \text{VIII} + \text{IX} \rightarrow \text{IV} + \text{X} + \text{IX}$	235.8	138	-328	0.8	-0.5	-4.5
$\text{I} + \text{VIII} + \text{IX} \rightarrow \text{VII} + \text{X} + \text{IX}$	250	153.9	-322.4	-0.3	-0.3	-0.4

В отличие от реакций при катализе метилатом (II) при катализе ацетатом цинка (IX), стадией, определяющей скорость реакции является превращение карбоната (IV) в диметилкарбонат (VII). На обеих стадиях при катализе ацетатом (IX) наблюдаются большие энтальпии активаций и малые величины энтропий активации. Это приводит к появлению больших величин барьеров свободной энергии на пути превращений. Кинетически реакции с участием метилата (II) намного более предпочтительнее, чем превращения с участием ацетата (IX).

В соответствии с теоретическими посылками нами был изучен процесс алкоголиза поликарбонатов с использованием основного катализатора.

Эффект влияния температуры на процесс метанолиза поликарбоната представлен на рис. 1.

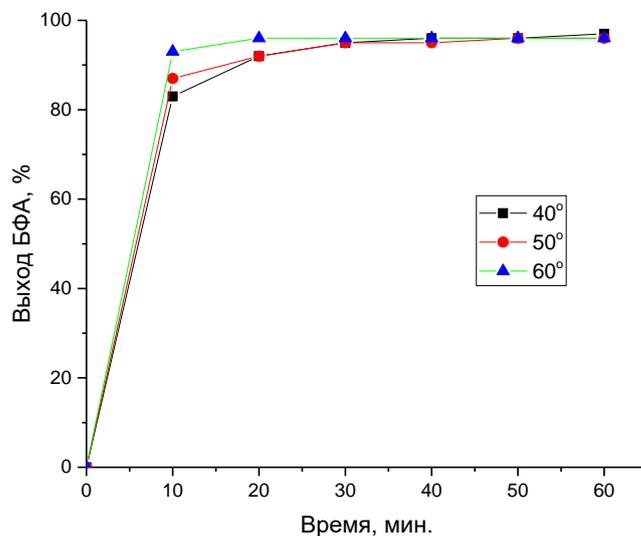


Рис.1. Влияние температуры на выход БФА в реакции метанолиза поликарбоната (ПК 5г, метанола 5г, ТГФ 10г, NaOH 0.1 г).

Как видно из рис. 1, с повышением температуры скорость реакции увеличивается. Время, необходимое для достижения количественного выхода для температур 40°, 50°, 60° составляют 50 мин., 40 мин., 20 мин. соответственно.

Следующим этапом являлось изучение влияния количества растворителя. Эффект влияния температуры на процесс метанолиза поликарбоната представлен на рис. 2.

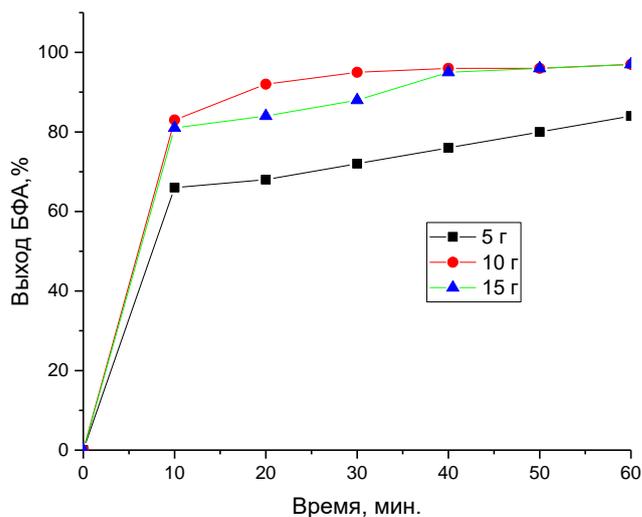


Рис.2. Влияние растворителя на выход БФА в реакции метанолиза поликарбоната (ПК 5г, метанола 5г, NaOH 0.1 г, 40°C).

Как видно из рис. 2, реакция с 5 г растворителя характеризуется низкой скоростью, которая увеличивается, при увеличении количества растворителя

до 10 г. Увеличения количества растворителя до 15 г наоборот приводит к уменьшению скорости реакции, вероятно, вследствие уменьшения концентрации катализатора и спирта в реакционной смеси.

Далее было исследовано влияние катализатора на процесс метанолиза поликарбоната. Эффект влияния температуры на процесс метанолиза поликарбоната представлен на рис. 3.

Как видно из рис.3, скорость реакции, по мере увеличения количества катализатора увеличивается. Оптимальным можно считать 0.1 г NaOH. При использовании такого количества катализатора количественный выход БФА достигается за 40 минут.

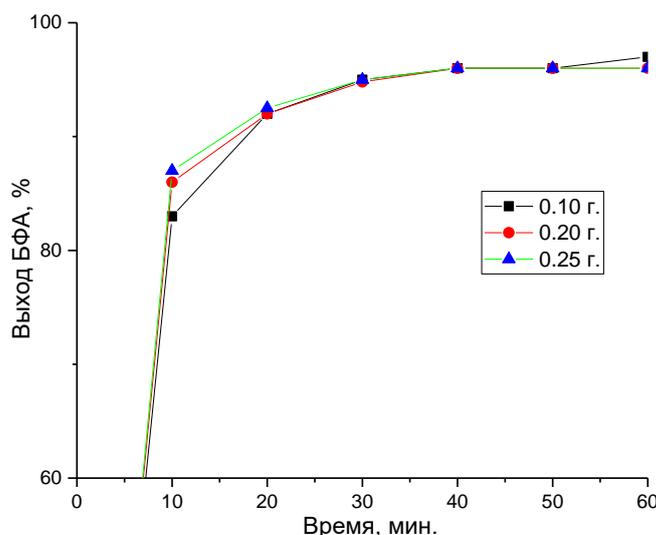


Рис.3. Влияние количества катализатора на выход БФА в реакции метанолиза поликарбоната (ПК 5г, метанола 5г, NaOH 0.1 г, 40°C).

Для характеристики полученного продукта применялась ИК-спектроскопия и хромато-масс спектрометрия, которые подтвердили строение продукта деструкции – бисфенола А.