

二元酸溶解度对二元醇与一些芳族二元酸的 聚酯化反应动力学的影响

朱庆松 王利生** 王淑仙 李前树

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

摘 要 一些芳族二元酸与二元醇的聚酯化反应过程包含非均相和均相两个反应阶段,针对这一反应特性,提出了二元酸在反应混合物中溶解度及反应清晰点的两个计算方程,并据此将 Chen 和 Wu 提出的自催化聚酯化反应的动力学模型修改为两个分别适用于非均相和均相反应阶段的速率方程.将这两个速率方程应用于双(对-羧苯基)苯基氧化膦与乙二醇的恒温自催化聚酯化反应,计算值与实验数据相一致,并计算得到了该反应的速率常数和活化能.

关键词 聚酯化反应,动力学,双(对-羧苯基)苯基氧化膦,乙二醇

有关二元酸与二元醇的聚酯化反应动力学的研究报道较多,仅就自催化反应而言,很多研究者从不同的反应机理出发,提出了多种形式的动力学模型^[1-5].然而,在这些研究中,除了 Chen 和 Hsiao^[4]及 Chen 和 Wu^[5]的工作外,聚酯化反应都是在恒定的油浴温度下进行的,并将油浴温度作为反应温度. Chen 和 Hsiao 的实验^[4]证实,在恒温油浴下进行的反应,在反应初期会产生快速而较大的温度降低现象,导致反应温度随时间发生变化,反应温度与油浴温度可相差 15~50℃.因而这些依据恒温油浴下的反应而提出的模型就难以描述恒温反应条件下的聚酯化反应. Chen 和 Hsiao^[4]虽维持了恒定的反应温度,但其提出的模型对接近等当量的二元酸与二元醇的聚酯化反应却不成立,而 Chen 和 Wu^[5]提出的动力学模型(CW 模型)与恒温反应的实验结果吻合较好. Kuo 和 Chen^[6]以及 Beigzadeh 等^[7]应用 CW 模型,研究了不同的反应体系,结果都表明 CW 模型对恒温聚酯化反应具有很好的适用性.

所有上述研究的聚酯化反应均为脂族二元酸与二元醇的均相反应,而未涉及芳族二元酸参与的反应.一些芳族二元酸(ARDA),如对苯二甲酸(TPA),双(对-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)等,它们的熔点很高,且在二元醇(DIOL)中的溶解度很小,这类 ARDA 的聚酯化反应,对于一般的反应条件,在反应的前期有未溶解的固相 ARDA 存在,这时的反应为非均相反应.随着反应进行,一方面反应体系中残留的固相 ARDA 的量逐渐减少,另一方面,酯化产物的生成使 ARDA 在反应混合物中的溶解度逐渐增大,当达到一定反应程度时,ARDA 全部溶解,非均相反应变为均相反应.由于发生这一转变时反应混合物变得清晰透明,所以称这时的羧基转化率为“清晰点”(p_c).对于非均相反应和均相反应,聚酯化反应的机理是相同的,但反应混合物中所溶解的 ARDA 的浓度随反应进行而发生变化的规律却不同.如前所述,CW 模型对均相反应具有很好的适用性,但将该模型应用到

非均相反应时,必须对其中的羧基浓度项作相应的修改.

据报道,由 BCPPO 共聚改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)而得到的 PET 共聚物具有较好的综合性能^[8,9],但所报道的这类 PET 共聚物都是酯交换法合成的.由于目前 PET 的生产已较多采用直接酯化法,要采用直接酯化法而得到综合性能较好的该类阻燃 PET 共聚物,就需研究 BCPPO 与乙二醇(EG)的酯化反应特征,而这项工作较少报道.

本文根据一些 ARDA 与 DIOL 的聚酯化反应存在非均相性这一特征,提出了 ARDA 在反应混合物中溶解度及反应清晰点的两个计算方程,在此基础上将 CW 模型修改为两个分别适用于非均相和均相反应阶段的速率方程,并用这两个速率方程研究 BCPPO 与 EG 的恒温自催化聚酯化反应的动力学.

1 实验部分

1.1 原料

EG、三乙胺、苯甲醇、氢氧化钾、氯仿、酚红指示剂均为分析纯试剂,直接使用. BCPPO 是按照 Mergan 和 Herr^[10]的方法合成的. BCPPO 的元素分析结果为(%):C, 65.89; H, 4.22. 计算值(%):C, 65.58; H, 4.13. DSC 测得的熔点为 337.4℃(文献值为 335℃^[10]、337~341℃^[11]).

1.2 实验装置和方法

反应在一个 500mL 的玻璃烧瓶内进行. 烧瓶上装有搅拌器、温度计、填充床蒸馏柱和冷凝管. 用配有调温和控温仪器的加热罩加热. EG 先在反应瓶内加热到反应温度,然后将预热到反应温度的 BCPPO 连续地加入到反应瓶内. 反应过程中维持恒定的反应温度,并连续地通入 N₂,通过 N₂ 气泡以促进水的排出. 蒸馏柱顶端的温度维持在 100~110℃. 每隔 30~60min 取出 5g 左右的样品,放入锥形瓶内,并立即用冰水冷却. 冷却后的样品溶解于苯甲醇中,加入少许氯仿,以酚红为指示剂,用 0.1mol/L 的 KOH-苯甲醇标准溶液滴定,以测定羧基转化率.

1.3 实验结果

实验观察到,BCPPO 在 EG 中的溶解度较小,在反应的前期反应物为糊状;而在反应后期反应物变得清晰透明. 这说明该反应先后经历了非均相和均相两个反应阶段. 在恒定的反应温度下,对不同的 EG 与 BCPPO 的初始摩尔比 r 和不同的反应温度 T ,实验测定的羧基转化率(p)随时间的变化关系如图 1、图 2 所示. 从图中可看出,反应速率随温度提高和 r 增大而加快. 在反应的前一阶段,反应速率随 p 的增加而加快;而在后一阶段,反应速率随 p 的增加而降低.

2 结果讨论

2.1 溶解度和清晰点的计算方程

如前所述,如 TPA、BCPPO 这类 ARDA 与 DIOL 的聚酯化反应,ARDA 在反应混合物中的溶解度(对反应体系的总质量而言)随 p 的增大而逐渐增大. 这说明 ARDA 在酯化产物中的溶解度大于其在 DIOL 中的溶解度. 而随 p 的增大,生成的酯化产物增多,反应混合物中酯基浓度 $[RCOOR']$ 增大. 因此可以认为 ARDA 在反应混合物中的溶解度

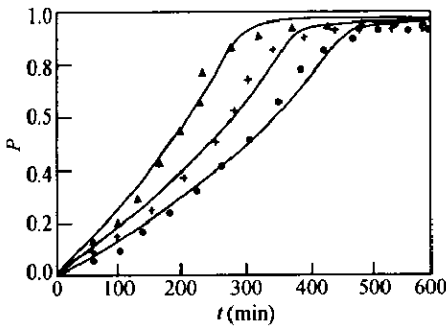


Fig.1 Conversion versus reaction time at 180°C and different r values

r (●) 1.8247; (+) 2.0714; (▲) 2.3061

The smoothed curves were obtained with eq. (9) and (10)

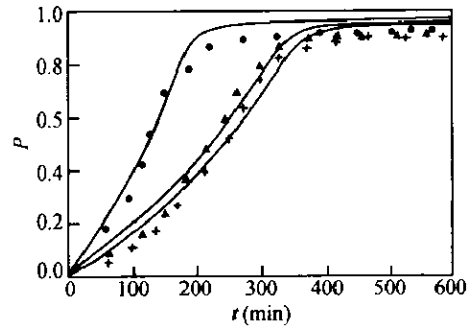


Fig. 2 Conversion versus reaction time at various temperatures and r value

T and r (+) 190°C, 1.5239; (▲) 197°C, 1.5301; (●) 197°C, 1.3085 The smoothed curves were obtained with eq. (9) and (10)

C (mol/kg混合物)与反应混合物中酯基浓度 $[RCOOR']$ (mol/kg混合物)有关。设一定温度下 $C = a + b[RCOOR']$, (a, b 为常数)。那么当 $[RCOOR'] = 0$ 时, $C = a$. 因这时的反应混合物为初始反应物, 所以 a 就表示单位质量的初始反应中 ARDA 在 DIOL 中的溶解度。而当 $[RCOOR'] = 1$ 时, $C = a + b$, 则 $\Delta C = (a + b) - a = b$. b 就表示含 1mol 羧基的 DIOL 转化为含 1mol 酯基的酯化产物时, ARDA 在反应混合物中溶解度的增量, 就是说每生成 1mol 酯基时 ARDA 的溶解度就增加 b 。

在所生成的酯化产物中, 除了 ARDA 与 DIOL 形成的 ARDA 的双羟烷基酯(BHDA)外, 还含有分子两端均为羟基或羧基以及分子一端为羟基另一端为羧基的各种聚体, 总称这些酯化产物为齐聚物。由前述可知, ARDA 在齐聚物中的溶解度是由齐聚物中的酯基浓度决定, 因而可以从 ARDA 在 BHDA 中的溶解度 S (mol/mol) 求出 ARDA 在含 1mol 酯基的酯化产物中的溶解度 D (mol/mol酯基), 即 $D = S/2$ 。同理, 可以从 ARDA 在 DIOL 中的溶解度 S_0 (mol/mol) 求出 ARDA 在含 1mol 羟基的 DIOL 中的溶解度 E (mol/mol羟基), 即 $E = S_0/2$ 。

$$\text{那么 } b = D - E = (S - S_0)/2, (\text{mol/mol酯基}) \quad (1)$$

设 ARDA 的羟基初始浓度为 C_0 (mol/kg 混合物), DIOL 对 ARDA 的初始摩尔比为 r , 羧基的转化率为 p , 则有:

$$C = C_0[rS_0 + (S - S_0)p]/2 \quad (2)$$

方程(2)即为 ARDA 在反应混合物中溶解度的计算方程。

当反应达到清晰点 p_c 时, 则有 $2C = C_0[rS_0 + (S - S_0)p_c = C_0(1 - p_c)$

$$\text{则 } p_c = (1 - rS_0)/(1 + S - S_0) \quad (3)$$

方程(3)即为清晰点的计算方程。

实验证实, BCPPO 与 TPA 不仅在 EG 中的溶解性能相近, 而且在它们与 EG 形成的酯化产物中也具有相近的溶解性。TPA 与 EG 的反应同样包含非均相和均相两个反应阶段。对于 TPA 与 EG 反应体系的 TPA 的溶解度和反应的清晰点文献中拟合的计算方程

分别为^[12]:

$$S' = 7.81 \times 10^{-5}(t - 71.1)(6.817x/x_c + M_R), (x < x_c) \quad (4)$$

$$x_c = 1 - 7.81 \times 10^{-5}(t - 71.1)(6.817 + M_R) \quad (5)$$

式中 S' 为 TPA 的溶解率, x_c 为清晰点, M_R 为 EG 对 TPA 的初始摩尔比, x 为转化率, t 为反应温度($^{\circ}\text{C}$).

将由 TPA 的溶解度随温度的表达式^[13]求出的 TPA 与 EG 反应体系的 S_0 和 S 代入方程(2)和(3), 可以计算出该反应的清晰点 p_c 和 TPA 的溶解度($2C/C_0$). 为了检验方程(2)和(3), 对于上述实验的不同温度和 r , 将用方程(2)和(3)以及(4)和(5)分别计算的 TPA 与 EG 反应体系的 TPA 的溶解率和反应的清晰点一并列于表 1 中.

Table 1 Values of percentage of solution and clear point calculated by two methods

$T(^{\circ}\text{C})$	r	Percentage of solution		Clear point	
		$2C/C_0 \times 10^2$	$S' \times 10^2$	p_c	x_c
180	1.8247	$2.49 + 6.40p$	$1.55 + 6.26r$	0.916	0.926
190	1.5239	$2.22 + 6.88p$	$1.42 + 6.86x$	0.915	0.923
197	1.5301	$2.32 + 7.27p$	$1.51 + 7.30x$	0.911	0.918

从表 1 可以看出, 本文的计算方程(2)和(3)的计算结果与文献方法的计算结果十分接近.

2.2 总速率方程

对于二元酸与二元醇的恒温自催化聚酯化反应, Chen 和 Wu^[5]提出了总速率方程:

$$d[\text{RCOOR}']/dt = k_a e^{\alpha p} [\text{RCOOH}]^2 [\text{R}'\text{OH}] - k_b [\text{H}_2\text{O}] [\text{RCOOR}'] \quad (6)$$

式中, $[\text{RCOOR}']$ 为生成的酯基浓度, $[\text{RCOOH}]$ 为羧基浓度, $[\text{ROH}]$ 为羟基浓度, α 为与介电常数变化有关的常数, k_a 为正反应速率常数, $k_b [\text{H}_2\text{O}]$ 为逆反应速率常数与未排出的水的浓度乘积, p 为羟基转化率. 考虑 r 及 p 的定义, 方程(6)变为:

$$dp/dt = k_a C_0^2 \exp(\alpha p) (1 - p)^2 (r - p) - k_b [\text{H}_2\text{O}] p \quad (7)$$

式中 C_0 为羧基的初始浓度. 方程(7)即称为 CW 模型.

CW 模型仅适用于均相反应. 而一些 ARDA 与 DIOL 的聚酯化反应, 其反应过程包含前期的非均相和后期的均相两个反应阶段, 对于后期的均相反应动力学可用方程(7)进行描述, 而对于前期的非均相反应, 方程(7)不再适用, 但由于反应机理并没有改变, 其速率方程可以从方程(6)重新导出.

假设: (a) 仅有溶解的 ARDA 才能参加反应, (b) ARDA 的溶解速率很快, 对整个反应速率起决定作用的是 ARDA 的反应速率, 而不是 ARDA 的溶解速率.

当 $p < p_c$ 时, 由方程(2)可得反应混合物中所溶解的 ARDA 的羧基浓度为:

$$[\text{RCOOH}]_s = 2C = rC_0 S_0 + C_0 (S - S_0) p \quad (8)$$

将方程(8)代入方程(6), 并应用 r 和 p 的定义, 则得到非均相反应阶段的速率方程:

$$dp/dt = k_a C_0^2 \exp(\alpha p) [rS_0 + (S - S_0)p]^2 (r - p) - k_b [\text{H}_2\text{O}] p, (p < p_c) \quad (9)$$

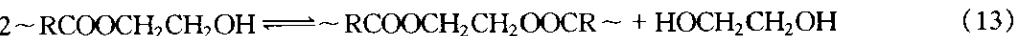
当 $p \geq p_c$ 时, 即均相反应阶段的速率方程仍为:

$$dp/dt = k_a C_0^2 \exp(\alpha p) (1 - p)^2 (r - p) - k_b [\text{H}_2\text{O}] p, (p \geq p_c) \quad (10)$$

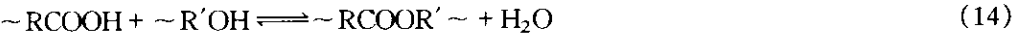
以上两式中, S_0 和 S 分别为 ARDA 在 DIOL 和 BHDA 中的溶解度(mol/mol), 其余各项与方程(7)中相同.

2.3 速率方程(9)与(10)与实验结果的比较

将方程(9)和(10)应用于 BCPPO 与 EG 的反应体系, 并与该反应的实验数据进行比较以考察其适用性. 对于该反应体系, 其主反应可以官能团的形式表示如下:



除了这些主反应外, 还可能发生一些副反应, 如醚键的生成, 末端(-羟乙酯基和内二酯基的高温分解反应等. 本实验是在相对低的温度下进行的, 这些副反应可以忽略. 对于缩聚反应(13)来说, 反应前后并不影响官能团的浓度, 因此在进行动力学计算时该反应可以不考虑, 对于所要考虑的反应(11)和(12), 根据官能团等活性理论, 可用一个聚酯化反应表示:



以上反应式中 $R = (C_6H_4)_2(C_6H_5)PO$, $R' = CH_2CH_2$

因而, 可以将速率方程(9)和(10)分别应用于该反应体系的两个反应阶段.

参照文献报道的溶解度随温度变化的方程^[13], 可计算出不同温度下 BCPPO 与 EG 反应体系的 S_0 和 S 的值, 然后将其代入方程(3), 可求出不同温度和 r 时的 p_c 值. 对于上述实验中的各种温度和 r 值, 计算得到的该反应体系的 S_0 、 S 和 p_c 值列于表 2 中.

Table 2 Values of S_0 , S and p_c in the reaction system of BCPPO with EG

$T(^{\circ}C)$	$S_0 \times 10^{-2}$ (mol/mol)	$S \times 10$ (mol/mol)	$p_c(r)$
180	1.4334	1.4800	0.859(1.8247), 0.856(2.0714), 0.853(2.3061)
190	1.5286	1.5970	0.853(1.5239)
197	1.5966	1.6818	0.847(1.5301), 0.850(1.3085)

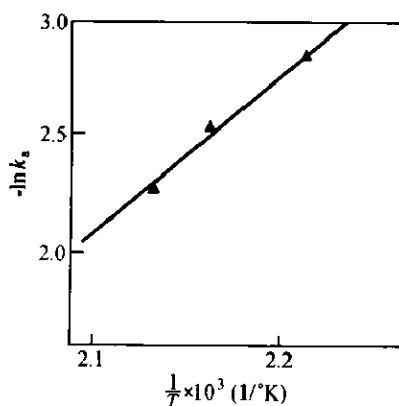
反应过程中, 反应混合物中水的浓度可能会发生变化, 并且取决于氮气与混合物的接触程度以及混合效果. 但是方程(9)和(10)中的最后一项对反应速率的影响, 在反应的早期由于转化率较低所以很小, 只有在反应的后期才变得较为明显, 而在反应后期随着转化率的增加, 生成的水量也相应减少, 因而 $k_b[H_2O]$ 可以看作一个常数.

基于上述条件和表 2, 应用非线性回归程序将方程(9)和(10)对图 1~2 中的实验数据进行拟合, 计算得到了方程(9)和(10)中的三个参数 k_a 、 $k_b[H_2O]$ 和 α 的值, 这些值列表 3 中. 应用列出的参数值将方程(9)和(10)进行数值积分后, 计算得到的转化率对反应时间的关系曲线如图 1、图 2 所示. 在这些图中, 连续线表示计算结果, 各个点表示实验数据. 从图中可以看出, 对所有 r 和 T , 计算结果与实验数据都相一致.

从表 3 可知, 计算得到的 $k_b[H_2O]$ 随 r 变化很小, 但随温度的升高而降低. 由于 k_b 应随温度的升高而增大, 这就意味着 $[H_2O]$ 随温度升高而降低. 这是合理的, 因为温度越高, 反应混合物的粘度越低, 水的排出就越容易; 表示反应过程中介电常数变化的参数 α 受 r 的影响很小, 但随温度升高略显增大. 在恒定温度下 α 是一个常数. 正反应速率常数 k_a 几

Table 3 Values of parameters under different reaction conditions

$T(^{\circ}\text{C})$	r	C_0 (mol/kg of mixture)	$k_s \times 10^2$ ($\text{kg}^2/\text{mol}^2 \text{ min}$)	$k_h[\text{H}_2\text{O}] \times 10^3$ (min^{-1})	α
180	1.8247	4.1686	5.9682	4.7158	0.3851
180	2.0714	4.0409	5.9842	4.7962	0.3896
180	2.3061	3.9253	5.8919	4.7074	0.3884
190	1.5239	4.3390	8.2556	1.1009	0.5077
197	1.5301	4.3354	10.376	0.6317	0.6502
197	1.3085	4.4687	10.221	1.0703	0.6531

Fig. 3 Plot of $-\ln k_s$ versus $1/T$ for the reaction system of BCPPO with EG

乎与 r 无关,但随温度的升高而增大,并且遵守 Arrhenius 方程,如图 3 所示.由图 3 中 $-\ln k_s$ 对 $1/T$ 的线性关系计算得到了该反应的活化能为 13.658 kcal/mol .

REFERENCES

- 1 Flory P J. J Am Chem Soc, 1939, 61: 3334~3340
- 2 Tang A C, Yao K S. J Polym Sci, 1959, 35: 219~233
- 3 Lin C C, Hsieh K H. J Appl Polym Sci, 1977, 21: 2711~2719
- 4 Chen S A, Hsiao J C. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1981, 19: 3123~3136
- 5 Chen S A, Wu K C. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1982, 20: 1819~1831
- 6 Kuo C T, Chen S A. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1989, 27: 2793~2803
- 7 Beigzadeh D, Saijadi S, Taromi F A. J Polym Sci Part A Polym Chem 1995, 33: 1505~1510
- 8 Morgan P W, Kenmore N Y. US Pat, 2646420. 1953-07-21
- 9 Wan I Y, McGrath J E, Keifer L A. Polym Prepr, 1995, 36(1): 491~492
- 10 Morgan P W, Herr B C. J Am Chem Soc, 1952, 74: 4526~4529.
- 11 Thiesing N, Feld W A. Polym Prepr, 1995, 36(2): 271
- 12 Chen Jun(陈昀), Huo Donghai(霍东海), Li Yanli(李燕立). Synthetic Fiber Industry, 1995, 18(2): 14~19
- 13 Gupta S K, Kumar A. Reaction Engineering of Step Growth Polymerization. New York: Plenum Press, 1987. 265~278

KINETICS OF POLYESTERIFICATION OF DIOLS WITH SOME ARYL-DIACIDS

ZHU Qingsong, WANG Lisheng, WANG Shuxian, LI Qianshu

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract In view of that polyesterification reactions of diols with some aryl-diacids consists of the non-homogeneous and homogeneous reaction stages, two equations were proposed for calculation of the solubilities of aryl-diacids in reaction mixtures and of the "clear points" of reactions, respectively. On the basis of the two equations, the kinetic model proposed by Chen and Wu for self-catalyzed polyesterification reactions was modified into two rate equations which were used for the non-homogeneous and homogeneous reaction stages, respectively. The two rate equations fitted the experimental data well, as was confirmed by the reaction of bis(4-carboxyphenyl) phenyl phosphine oxide with ethylene glycol under constant reaction temperatures of 180~197°C and at different ratios of diol to diacid, whose rate constant and activation energy were calculated. The reaction rate constant was affected by temperature according to Arrhenius' law. The results of application of the two calculation equations of solubility and clear point and of the two rate equations shows that these equations were reasonable.

Key words Polyesterification, Kinetics, Bis(4-carboxyphenyl)phenyl phosphine oxide, Ethylene glycol