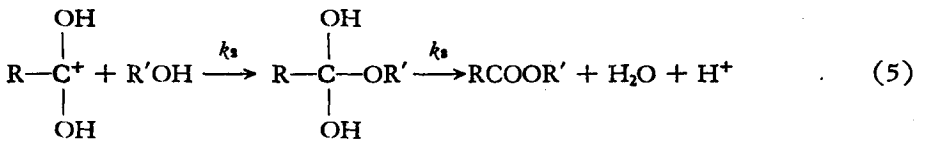
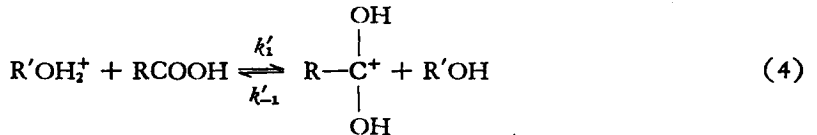
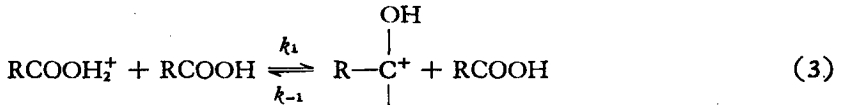
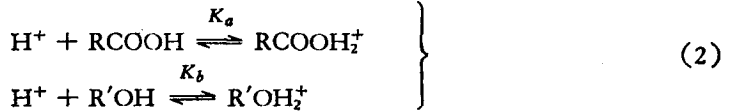


关于聚酯反应动力学方程*

吳恕求 林云青 馬恩羣
(南开大学化学系)

关于聚酯反应机理及其动力学,不少学者如 Flory^[1], Коршак 和 Рафииков^[2] 等都曾作过研究。但在我国化学家唐教庆以前,尚没有人提出过较为详细的机理。

唐教庆^[3] 等首先提出了氢离子催化机理,认为在聚酯反应中,当无外加酸存在时,聚酯反应机理如下:



按上述机理,当酸与醇为等克分子比时,得聚酯动力学方程

$$\frac{dC}{dt} = -\bar{K}K_e^{1/2}C^{5/2} \quad (6)$$

式中 \bar{K} 为一常数与反应式(2),(3),(4),(5)中的速度常数有关, K_e 为反应式(1)的电离常数。

我们认为,只有当常数 \bar{K} 和 K_e 在反应过程中与介质之性质变化无关,即若在反应过程中这些常数自始至终维持恒定时,(6)式的结论才是确立的。

已知 $\text{RCOOH} \xrightleftharpoons{K_e} \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ 在以水为介质时, K_e 为一恒定值(假定浓度影响可以忽略不计)。若在水介质中加入一些非水液体,则介质的介电常数将会减低。例如水和二氧六环混合介质(82%二氧六环)的介电常数为 9.5,而水的介电常数为 78.5。若以此混

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

合介質作为弱电解質的溶剂, 則正离子和負离子之間的靜电势将必然增加, 其結果将有利于正負离子之間的偶合。这样, 介質介电常数之遞減将促使弱酸的离解常数随之而減小。由此可知电离平衡常数 K_c 与电解質所处介質之介电常数有关。Born^[4] 根据离子在不同介質之間迁移能导得“介質效应”方程

$$-RT \ln \frac{{}'K_c}{{}''K_c} = \frac{Ne^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \quad (7)$$

或

$$-\ln {}'K_c = A \frac{1}{\epsilon_r} + B \quad (8)$$

式中 $'K_c$, $''K_c$ 各为弱电解質在混合介質和水介質中的电离平衡常数, ϵ_r , ϵ_w 为混合介質和水介質的介电常数, N 为 Avogadro 数, e 为离子所带电荷, r_+ , r_- 各为正負离子的半径, A 和 B 为(7)式所定义的常数。从(8)式可以看出常数 K_c 为 $\frac{1}{\epsilon_r}$ 的函数。

在聚酯反应过程中(反应生成之水不断除去), 不断有极性基团 COOH 和 OH 之消失而代之以非极性的酯基。可以預料介質的介电常数 ϵ 必然有改变, 从而 K_c 之值势难恆定。这样, K_c 将是反应程度的函数。

我們的目的就是想用实验来証明: K_c 值在上述介質的极性变化过程中是否改变不大, 可以忽略不計, 还是变化相当大, 应予以考虑。假如实验証明是前一种情况, 則按唐敦庆所提出的聚酯反应机理得出的二級半动力学方程是确立的; 若是后一种情况則該結論尙有待商榷。

实验及結果

按 Ostwald 定律, 若不考虑离子間的相互作用, 則

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad \alpha = \Lambda / \Lambda_0 \quad (9)$$

Λ 和 Λ_0 各为浓度 c 时和无限稀释时的当量电导。故用測定当量电导的方法, 可以求得常数 K_c 的值。

Ostwald^[5] 曾指出, 在相当寬的浓度范围内, 介質粘度对离子迁移的影响而引起的 K_c 值的改变, 可用

$$\alpha = \Lambda \eta / \Lambda_0 \eta_0 \quad (10)$$

改正。同时根据 Walden 法則^[6], 电解質在不同溶剂中之无限稀释当量电导 Λ_0 与粘度 η_0 之乘积接近于一常数, 即

$$\left. \begin{aligned} {}''\Lambda_0 {}''\eta_0 &= {}'\Lambda_0 {}'\eta_0 = \text{常数} \\ {}''\Lambda_+ {}''\eta_0 &= {}'\Lambda_+ {}'\eta_0 = \text{常数} \\ {}''\Lambda_- {}''\eta_0 &= {}'\Lambda_- {}'\eta_0 = \text{常数} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

式中 $''\eta_0$ 和 $'\eta_0$ 各为水和非水溶剂的粘度, $''\Lambda_0$ 和 $'\Lambda_0$ 各为电解質在水和非水介質中的无限稀释当量电导, $''\Lambda_+$, $'\Lambda_+$, $''\Lambda_-$, $'\Lambda_-$ 各为正負离子所贡献的相应值。 $'\Lambda$ 和 $'\eta$ 是可以測定的; 而 $'\Lambda_0$ 和 $'\eta_0$ 之积可由 $''\Lambda_0$ 和 $''\eta_0$ 之积代替。誠然, Walden 法則是不十分严格的, 但按文献^[7] 所列数据可以认为是一近似常数, 誤差是在同一个数量級范围内。因此弱电解質

在非水溶剂中之电离度 α 为

$$\alpha = \Lambda' \eta / \Lambda_0 \eta_0 \quad (13)$$

Walden 曾指出^[7] $\Lambda_0 \eta_0 =$ 常数与温度无关。因此(13)式也无需温度改正。

在聚酯反应中(設以乙二醇-己二酸的縮聚为例)用測定 Λ 方法以定 K_e 值时,会出现这样的問題: 阴离子半径将随反应程度而异, Λ_0 之数据将从何而来? 关于这一問題, 我們根据

$$l_0 = l_+ + l_-$$

在 25°C 时 ${}^{25}l_{H^+} = 349.81$, 而已二酸在水溶液中 ${}^{25}\Lambda_0 = 376.60$, 說明 l_+ 在 l_0 中是主要貢獻。同时根据下列数据^[8](表 1)說明鏈长对 l_- 的影响不大。所以聚酯分子的 Λ_0 数据可取单体酸在水介质中的无限稀释当量电导值代之, 其誤差也不大。

表 1 有机酸負离子的无限稀释当量电导^[4,8]

羧 酸	${}^{25}l_-$
丁 酸	35.0
戊 酸	33.3
己 酸	30.7
辛 酸	28.7
壬 酸	27.0

按照上述根据我們做了如下实验:

(1) 在不同溶剂中測得乙酸的当量电导, 得出不同的 K_e 值, 見表 2。可見介质极性不同对弱酸的电离有很大的影响。

(2) 我們取乙酸在不同組成之乙醇-乙酸乙酯混合溶剂中的溶液作为聚酯反应在不同反应程度时的模拟, 以測定当量电导法求

表 2 乙酸在不同极性介质中的电离平衡常数(25°C)

介 质	水	己 醇	乙 酸 乙 酯
K_e	1.85×10^{-5}	1.21×10^{-10}	7.44×10^{-18}

得其 K_e 值, 如表 3。按表 3 数据, 以酯之克分子分数对 $-\log K_e$ 作图, 得一綫性关系, 見图 1。

表 3 乙酸在不同組成的乙醇-乙酸乙酯混合溶剂中的电离平衡常数(25°C)

組 成 (酯之克分子分数)	K_e
0.0000	1.212×10^{-10}
0.1280	8.060×10^{-11}
0.2814	3.699×10^{-11}
0.3701	2.165×10^{-11}
0.4338	1.326×10^{-12}
0.7015	3.382×10^{-18}
1.0000	7.444×10^{-18}

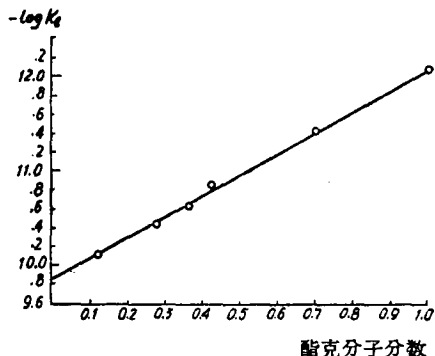


图 1 乙酸在乙醇-乙酸乙酯混合溶剂中的电离平衡常数 K_e 与酯克分子分数之关系(25°C)

从这一实验中可以看出, 弱酸的电离平衡常数 K_e 是其酯的克分子分数的函数。在聚酯反应中, 大分子生成和鏈的增长可以看成是酯的克分子分数的增加, 因此羧酸基的电离度也可能按酯基的增加而以指数函数递减, 亦即按反应程度的增加而递减。

(3) 我們在 100°C 时进行了乙二醇-和己二酸的聚酯反应, 并测定了不同反应程度 P 时羧酸的电离平衡常数 K_e , 见表 4。可以看出在 $P = 0$ 到 $P = 0.65$ 这一范围内, K_e 值

表 4 聚乙二醇-己二酸反应体系中 COOH 之电离平衡常数(100°C)

P	\bar{M}_n	电导, $10^{-8} \Omega^{-1}$	密度	$\log \eta$	$-\log K_e$
0.000	—	24.6	1.078	0.1776	6.3062
0.504	191.8	3.15	1.131	0.902	8.3457
0.529	201.0	1.32	1.137	0.922	9.0339
0.650	264.4	0.50	1.148	1.054	9.4902

相差三个数量级, 在 $P > 0.65$ 时反应体系的电导已无法测得 ($< 10^{-7} \Omega^{-1}$)。这就说明由于介质极性的改变, 弱酸的电离平衡往有利于离子间偶合的方向转移。以 $-\log K_e$ 对反应程度 P 作图, 如图 2。反应在 100°C 时进行, 其目的在于取得 η_0 和 η_0' 的数据。

(4) 我們重复了 140°C 时乙二醇-己二酸的缩聚反应动力学实验。将实验结果按二级半方程处理, $1/(1-P)^{3/2}$ 对时间 t 作图在开始阶段是符合线性关系的, 但随后则有偏离, 见表 5 和图 3。我们也处理了 Flory 的实验数据^[1], 其偏离二级半方程的结果与我们的结果相类似, 见图 3。

表 5 等克分子比乙二醇-己二酸聚酯反应动力学数据(140°C)

时间(小时)	\bar{M}_n	$1/(1-P)$	$1/(1-P)^{3/2}$
1	163.0	1.685	2.186
3	236.8	2.542	4.056
5	285.4	3.106	5.974
7	365.0	4.030	8.090
9	425.5	4.733	10.29
11	480.4	5.310	12.45
13	560.0	6.295	15.81
15	605.0	6.817	17.80
16	618.0	6.969	18.40
17	629.0	7.106	18.94
19	647.4	7.311	19.77

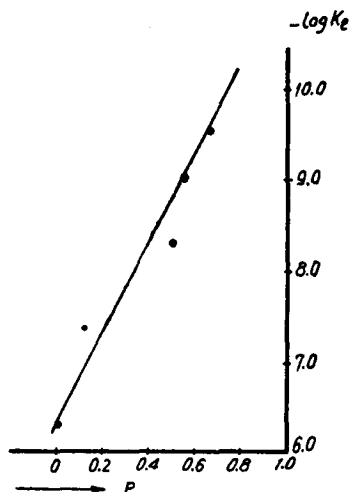


图 2 乙二醇-己二酸缩聚反应体系中 $-\text{COOH}$ 之电离常数与反应程度之关系

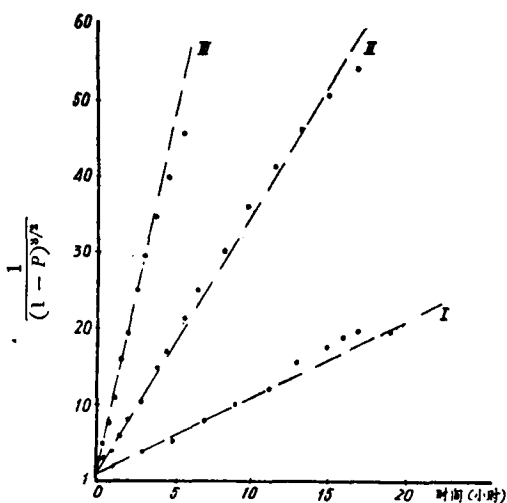


图 3 聚酯反应动力学数据与二级半规律之偏差(虚线为二级半理论曲线)

I 乙二醇-己二酸, 140°C (按我们实验室的数据)
 II 乙二醇-己二酸, 166°C (按 Flory^[1] 的数据)
 III 月桂醇-己二酸, 202°C (按 Flory^[1] 的数据)

結 論

从以上实验看来,可以得出如下結論:

(1) 弱酸在极性不同的介质中,其电离平衡常数是不相同的。当介质为水或为酯时,羧酸(以乙酸为例)的电离平衡常数 K_a 在数值上要相差几个数量级。

(2) 羧酸在醇和酯的混合溶剂中(20°C) K_a 值是酯的克分子分数的函数。以此作为聚酯反应的模拟体系,可以估计到在聚酯反应过程中,羧酸电离的离解常数是不可能维持恒定的。

(3) 在聚酯反应过程中,羧酸的电离常数 K_a 是反应程度的函数。此 K_a 值的改变不能忽略。

(4) 我们应用 Walden 法则以计算电离平衡常数 K_a 是可能会引起误差的,但误差的结果将使介质效应所引起的 K_a 值的改变实际上要比我们所估计的还要来得大。

如上所述,当我们按唐敖庆聚酯反应机理列出其动力学方程时,写成 $[H^+] = K_a^{1/2} C^{1/2}$ 是不确当的。因此我们认为二级半动力学规律不能与所设想的机理相符。

同时,我们在测定聚酯(乙二醇~己二酸)反应体系的电导时,发现当反应程度大于 0.65 时,电导实际上接近于零(与无离子水同)。因此,我们认为当反应程度达到 $P = 0.65$ 以后,反应借 H^+ 催化是难于理解的。

摘 要

从弱酸电离的介质效应讨论了唐敖庆的聚酯反应动力学方程。由于在缩聚过程中介质性质的改变,反应体系中羧酸的电离常数 K_a 不可能维持恒定,因此二级半动力学方程不能确立。实验数据说明 K_a 确是反应程度的函数。当反应程度在 0.65 以上时反应体系的电导已极小。用乙二醇与己二酸聚酯化反应得到的动力学数据并不完全符合二级半动力学方程。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3334 (1939); **62**, 2261 (1940).
- [2] С. Р. Рафи́ков, В. В. Коршак, ДАН СССР, **64**, 211 (1949).
- [3] 唐敖庆,岳国粹,化学学报 **25**, 1 (1959).
- [4] R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions" Butterworths, London, p. 344.
- [5] W. Ostwald, Z. physik. Chem. **2**, 270 (1880).
- [6] P. Walden, H. Ulich, G. Bush, Z. physik. Chem. **123**, 429 (1926).
- [7] P. Walden, H. Ulich, Z. physik. Chem. **107**, 219 (1923).
- H. Ulich, Fortschritte Chem. **18**, No. 10 (1926).
- [8] H. S. Harned, B. B. Owen, "The Physical Chemistry of electrolytic Solutions", Reinhold, New York.

报告 会 上 的 討 論

唐敖庆: 1. 用模拟试验来研究聚酯反应过程中酸的电离常数的改变,是很有意义的事。但作者根据实验数据,用 Walden 法则和 Born 的公式来计算平衡常数,误差会很大,需进一步改进和分析。

2. 我们四年前提出的动力学方程是:

$$-\frac{d[-\text{COOH}]}{dt} = \frac{k'_1 k_1 [-\text{COOH}] + k'_2 k_2 [-\text{OH}] + k'_3 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_1 [-\text{COOH}] + k_2 [-\text{OH}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}]} \cdot [\text{H}^+] [-\text{COOH}] [-\text{OH}]$$

式中 k_1 , k_2 和 k_3 分别代表酸、醇、水作为载体的分配常数, k'_1 , k'_2 和 k'_3 分别代表 $[-\text{COOH}]$, $[-\text{OH}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 作为催化剂的反应速度常数。当 $[\text{H}_2\text{O}]$ 为零, 它还原到我们从前提出的动力学方程。

吳恕求(通信): 1. 我們引用 Born 方程是作为我們提出問題的出发点, 即弱酸电离是存在有介质的效应的。在計算电离平衡常数时, 我們用的是 Ostwald 公式。由 Ostwald 公式得到的 K_e 之值对組成作图(如在模拟体系中)时是很符合 Born 方程的。

2. 在計算真实体系中之 K_e 之值时应用 Walden 法則, 是可能有誤差的, 这个誤差的结果使我們过高地估計在某一反应程度 P 时之 K_e 之值, 也即低估了 K_e 之值随反应程度 P 之增长而遞減。

錢人元: 聚酯反应的动力学, 在整个反应进程中應該說是复杂的, 可能有許多因素还没有很好考虑, 因此我們不必追求在整个反应进程中(例如从轉化率 0 到 90% 以上) 結果在作图上是否符合一条直綫, 而更重要的应設法弄清楚什么是控制反应速度的催化体。

唐教庆: 同意錢先生的意見, 关键确实在弄清楚控制反应的催化体是什么? 是氢离子还是酸分子? 如果不依靠反应級数的測定, 而能用更直接更准确的方法研究催化剂本身, 将对聚酯反应动力学起极大的推动作用。

王葆仁: 本文报告了介质对电离度的影响的实验, 結果很有兴趣, 介质的性质在反应最初, 从无水到有水改变很大。而在反应末期, 体系的粘度大为增加, 使大分子不易扩散, 也对反应速度发生很大影响。

同时对于 Flory 的功能基活性都相等的說法, 有机化学家总难于接受, 在有机化学反应中, 位阻問題影响反应, 是十分肯定的。在縮聚进行的过程中, 随着鏈的增长, 对于功能基的屏蔽作用, 越来越大, 很难設想一个动力学方程式能从反应开始到 $P = 0.9$ 以上时都能适用。

吳恕求(通信): 我想, 从末端距的高斯分布和鏈段密度的高斯分布来看, 也很难設想当分子大到一定程度时, Arrhenius 的碰撞理論是可以不加修飾地应用, 也即功能基活性与鏈长无关的局限性, 除了 Flory 自己列举的因素外, 恐怕还应该有构象的因素。

黃志鐘: 除了羧酸, 醇及水能作为氢离子的载体外, 反应所生成的酯能否亦能作为载体, 因从有机結構理論考虑, 如象酯上的羰基比羧酸更能与氢形成配位。

吳恕求(通信): 我想是可能的。

錢人元: 1. 是否可以考虑直接測定反应进程中体系介电常数的改变情况。

2. 本文引用了 Walden 規律, 来改正体系粘度改变对电导的影响, 但是对高分子溶液中小分子或离子的移动扩散等很可能不符合 Walden 規律, 建議做一个模拟实验在溶液中加入不同量高聚物改变粘度, 观察电导与溶液粘度的关系。

吳恕求: 我們正在进行类似的实验。

何炳林: 从有机化学的观点来看一些酯化反应, 在强酸存在下, 苯酚不与一般的羧酸反应, 而当反应溫度升至 $160-170^\circ\text{C}$ 左右时就是沒有酸存在, 也可发生反应的, 因而想到这里的酯化反应是否为羧酸先脫水成酸酐而后再与醇作用?

吳恕求(通信): 如果反应是先經羧酸脫水成酸酐而后再与醇作用, 則很难理解如下三点:

1. 反应可以由外加酸催化;

2. 溫度低于 $160-170^\circ\text{C}$ 时, 反应同样能順利进行;

3. 从 Flory 和唐教庆等实验数据定性地可以看出 k 对 T 的依賴关系并没有越出 Arrhenius 方程的規律, 也即溫度高于或低于 $160-170^\circ\text{C}$ 时活化能 E 是同一之值并无改变。

ON THE KINETIC EQUATION OF POLYESTERIFICATION

WU SHU-CHIH, LIN YEN-TSEN AND MA AN-CHUNG

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

The kinetic equation of polyesterification proposed by Tang is discussed from the view point of the medium effect on the ionization of weak acids, so that the ionization constant, K_e , of the reacting acid would not be a constant during the course of polycondensation and consequently the $2\frac{1}{2}$ order kinetic equation would not be valid. Experimental data show that K_e is actually a function of the extent of reaction. No appreciable conductivity is observed when the extent of reaction is over 0.65. Both the kinetic data of the present study and those of Flory for the polyesterification of ethylene glycol and adipic acid do not exactly follow the $2\frac{1}{2}$ order kinetic equation.