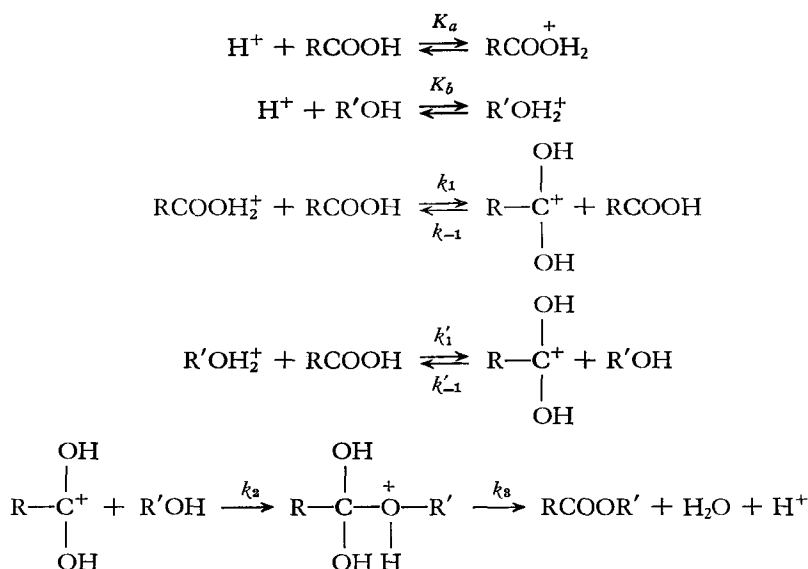


关于二元酸与二元醇的聚酯反应和 酯化与水解反应动力学*

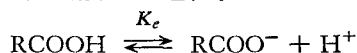
賴柱根 盧迦陵 房耀仁 鮑甫义

(北京林学院森工系)

关于二元酸与二元醇的聚酯反应动力学, Flory^[1] 和 Коршак^[2] 等人都曾做过研究, 唐敖庆等^[3] 在较广泛的实验基础上提出氢离子催化机理及其动力学。酯化机理为:



式中起催化作用的氢离子可来自羧酸本身电离:



或外加酸。

吳恕求等^[4] 通过模拟试验证明: (1) 聚酯反应中, 羧基的电离常数 K_e 在不断变化, (2) 反应程度 $p > 0.65$ 时体系中羧基几乎不电离出 H^+ 。我们曾从吳恕求所做的己二酸和乙二醇聚酯反应中反应程度 p 和电离常数 K_e 的实验数据求出 K_e 和 p 的函数关系, 然后把 K_e 看成变量, 重新依照唐敖庆所提出机理进行处理, 得到

$$\frac{dp}{dt} = KK_0^{1/2} C_0^{3/2} \cdot e^{-\frac{bp}{2}} (1-p)^{5/2} \quad (1)$$

其中 b 为常数, p 为反应程度,

$$K_e = K_0 e^{-bp}$$

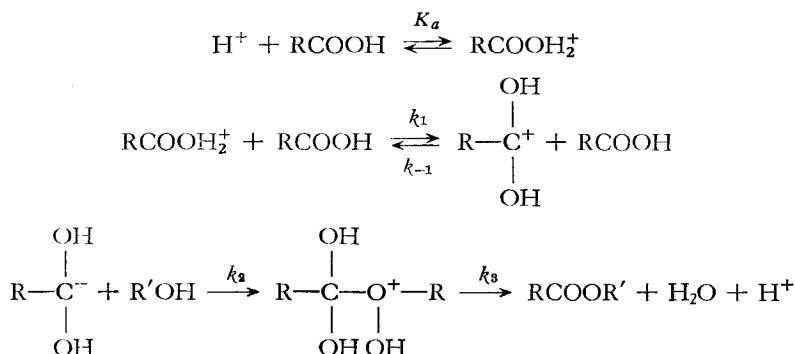
然而即使 $p < 65\%$, 它和唐敖庆、吳恕求和 Flory 的实验数据仍不符合。因而在无外加

* 1964年8月20日收到。

强酸作催化剂时唐敖庆等所提出机理是有问题的。

我们注意到唐敖庆等人在用实验来验证他们所提出来的动力学方程时,总是认为 K'' 很小可以忽略。而 $K'' = \frac{K_b \cdot k'_1}{K_a \cdot k_1}$, 即 $K_b k'_1 \ll K_a k_1$, 又据电子结构理论,伯醇作为氢离子载体的可能性远比羧酸为小。因此我们的目的是(1)探讨在外加强酸作催化剂的聚酯反应和除去水分的酯化反应中以伯醇作载体是否可以从机理上忽略去,(2)所修改的机理能否推广到不除去水分以强酸作催化剂的酯化反应和以强酸或弱酸作催化剂的酯的水解反应中去。

我们建议在除去水分情况下酯化反应机理改写为:

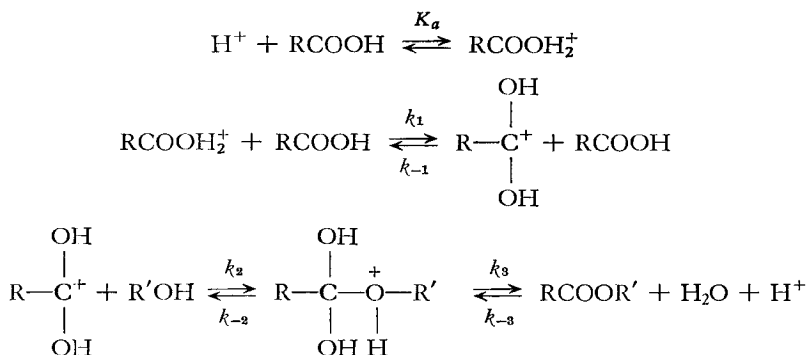


动力学方程为:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} &= K[\text{H}^+][\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOH}] + K'[\text{R}'\text{OH}]} \quad (2) \\
 K &= \frac{k_1 k_2 K_a}{k_{-1}} \quad K' = \frac{k_2}{k_{-1}}
 \end{aligned}$$

这和唐敖庆等人所提出的忽略 K'' 后得到动力学方程相同。

将上述机理引用到封闭体系的酯化反应,要考虑酯的水解,这时机理可写为:



动力学方程为:

$$\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = K[\text{H}^+][\text{RCOOH}] \frac{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] - K''[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] + K'[\text{R}'\text{OH}]} \quad (3)$$

式中

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3 K_a}{k_{-1}(k_{-2} + k_3)} \quad K' = \frac{k_2 k_3}{k_{-1}(k_{-2} + k_3)} \quad K'' = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{k_1 k_2 k_3 K_a}$$

设酸的起始浓度为 C_0 , 醇的起始浓度为 $\frac{C_0}{r}$, 酯和水的起始浓度为零。在时刻 t 时, 酸的浓度为 C , 醇的浓度为 $aC_0 + C \left(a = \frac{1}{r} - 1 \right)$, 酯和水的浓度为 $C_0 - C$ 。

代入(3)式, 得:

$$-\frac{dC}{dt} = K[H^+]C \frac{C(aC_0 + C) - K''(C_0 - C)^2}{C + K'(aC_0 + C)} \quad (4)$$

如果外加强酸较多, 可忽略羧基电离出来的 H^+ 。当 $a = 0$ 时, (4) 式积分结果为:

$$\ln \frac{C(1 - K'') + C_0[K'' + \sqrt{K''}]}{C(1 - K'') + C_0[K'' - \sqrt{K''}]} - \ln \frac{1 + \sqrt{K''}}{1 - \sqrt{K''}} = \frac{2\sqrt{K''}}{1 + K'} K C_0 [H^+] t \quad (5)$$

当 $a \neq 0$ 时, (3) 式积分结果为:

$$\begin{aligned} I = & \ln \frac{(1 - K'')(1 - p)^2}{(1 - K'')(1 - p)^2 + (2K'' + a)(1 - p) - K''} + \\ & + \frac{2K'' + a}{\sqrt{4K''(a + 1) + a^2}} \times \\ & \times \ln \frac{2(1 - K'')(1 - p) + [2K'' + a + \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}]}{2(1 - K'')(1 - p) + [2K'' + a - \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}]} - \\ & - \ln \frac{1 - K''}{1 + a} - \frac{2K'' + a}{\sqrt{4K''(a + 1) + a^2}} \ln \frac{2 + a + \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}}{2 + a - \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}} + \\ & + \frac{2K''(1 + K')}{K'a\sqrt{4K''(a + 1) + a^2}} \times \\ & \times \left\{ \ln \frac{2(1 - K'')(1 - p) + [2K'' + a + \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}]}{2(1 - K'')(1 - p) + [2K'' + a - \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}]} - \right. \\ & \left. - \ln \frac{2 + a + \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}}{2 + a - \sqrt{4K''(a + 1) + a^2}} \right\} \\ = & \frac{2KK''}{K'} \cdot \frac{1}{a} [H^+] C_0 t \quad (6) \end{aligned}$$

上面在讨论酯化反应时考虑到水解反应。反之, 在水解反应时也应考虑酯化反应。它们的机理和动力学方程应该是一样的。

先考虑在外加强酸时酯的水解。设酯的起始浓度为 A , 水的起始浓度为 B , 醇和羧酸的起始浓度为零。即当时刻 t 时, 酯的浓度为 $A - x$, 水的浓度为 $B - x$, 醇和羧酸的浓度各为 x 。代入(3)式后积分得:

$$\begin{aligned} I = & \frac{1}{\sqrt{K''^2(A - B)^2 + 4K''AB}} \times \\ & \times \left\{ \ln \frac{2(1 - K'')x + K''(A + B) + \sqrt{K''^2(A - B)^2 + 4K''AB}}{-2(1 - K'')x - K''(A + B) + \sqrt{K''^2(A - B)^2 + 4K''AB}} - \right. \\ & \left. - \ln \frac{\sqrt{K''^2(A - B)^2 + 4K''AB} + K''(A + B)}{\sqrt{K''^2(A - B)^2 + 4K''AB} - K''(A + B)} \right\} = \frac{K}{1 + K'} [H^+] t \quad (7) \end{aligned}$$

考虑在外加羧酸时酯的水解。设酯的起始浓度为 A , 水的起始浓度为 B , 羧酸的起始浓度为 C , 醇的起始浓度为零。即当时刻 t 时, 酯的浓度为 $A - x$, 水的浓度为 $B - x$, 羧酸的浓度为 $C + x$, 醇的浓度为 x 。此时 $[H^+] \approx K_e^{1/2}(C + x)^{1/2}$ 。代入 (3) 式后积分得:

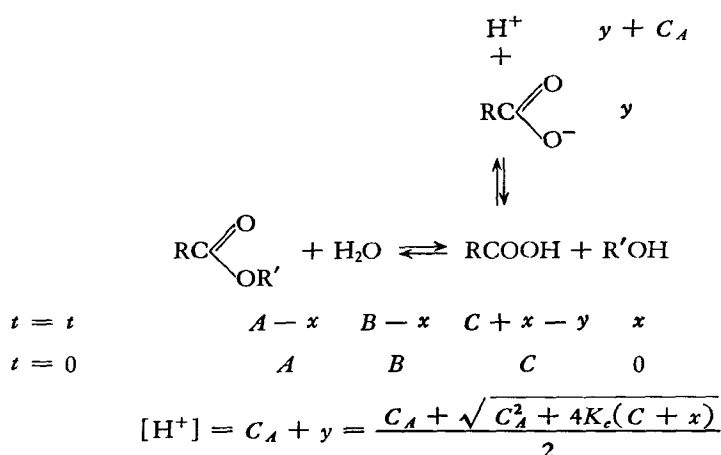
$$\begin{aligned}
 I = & \frac{1}{(1 - K'')E} \left\{ \frac{1}{\sqrt{-D + E}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C + x}}{\sqrt{-D + E}} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2\sqrt{D + E}} \ln \frac{\sqrt{D + E} + \sqrt{C + x}}{\sqrt{D + E} - \sqrt{C + x}} \right\} - \\
 & - \frac{1}{(1 - K'')E} \left\{ \frac{1}{\sqrt{-D + E}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{-D + E}} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2\sqrt{D + E}} \ln \frac{\sqrt{D + E} + \sqrt{C}}{\sqrt{D + E} - \sqrt{C}} \right\} + \\
 & + K' \left\{ \frac{K''AB + C(1 - K'')(C - D - E)}{K''(A + C)(B + C)(1 - K'')E} \times \right. \\
 & \times \frac{1}{2\sqrt{D + E}} \ln \frac{\sqrt{D + E} + \sqrt{C + x}}{\sqrt{D + E} - \sqrt{C + x}} + \\
 & + \frac{K''AB + C(1 - K'')(C + E - D)}{K''(A + C)(B + C)(1 - K'')E} \times \frac{1}{\sqrt{-D + E}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C + x}}{\sqrt{-D + E}} + \\
 & + \frac{2C}{K''(A + C)(B + C)} \cdot \frac{1}{\sqrt{C + x}} - \\
 & - \frac{K''AB + C(1 - K'')(C - D - E)}{K''(A + C)(B + C)(1 - K'')E} \times \\
 & \times \frac{1}{2\sqrt{D + E}} \ln \frac{\sqrt{D + E} + \sqrt{C}}{\sqrt{D + E} - \sqrt{C}} - \frac{2C^{1/2}}{K''(A + C)(B + C)} - \\
 & - \frac{K''AB + C(1 - K'')(C + E - D)}{K''(A + C)(B + C)(1 - K'')E} \times \\
 & \left. \times \frac{1}{\sqrt{-D + E}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{-D + E}} \right\} = KK_e^{1/2}t \quad (8)
 \end{aligned}$$

式中

$$D = \frac{C - K''(A + B + 2C)}{2(1 - K'')},$$

$$E = \frac{\sqrt{K''^2(A - B)^2 + C^2 + K''(4AB + 2AC + 2BC)}}{2(1 - K'')}$$

考虑在外加强酸和羧酸时酯的水解。设外加强酸浓度为 C_A 。



代入(3)式后积分得:

$$\begin{aligned}
 I = & -\frac{8K_e}{1-K''} \left\{ -\frac{C_A}{(C_A^2 - D)^2 - E^2} \ln[C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}] - \right. \\
 & -\frac{C_A}{4E(C_A^2 - D + E)} \ln[C_A^2 + 4K_e(C + x) + E - D] + \\
 & + \frac{(D + E)(C_A^2 - D + E) - 2EC_A^2}{2E\sqrt{E - D}[(C_A^2 - D)^2 - E^2]} \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}}{\sqrt{E - D}} + \\
 & + \frac{C_A}{4E(C_A^2 - D - E)} \ln[E + D - C_A^2 - 4K_e(C + x)] + \\
 & + \left. \frac{(D + E)^{1/2}}{4E(C_A^2 - D - E)} \ln \frac{\sqrt{D + E} + \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}}{\sqrt{D + E} - \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}} \right\} - \\
 & -\frac{8K_e}{1-K''} K' \left\{ -\frac{B_1}{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}} + \right. \\
 & + B_2 \ln[C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}] + \\
 & + B_3 \ln[\sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)} - C_A] + \\
 & + \frac{1}{2} B_4 \ln[C_A^2 + 4K_e(C + x) - D + E] + \\
 & + \frac{B_5}{\sqrt{-D + E}} \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}}{\sqrt{-D + E}} + \\
 & + \frac{1}{2} B_6 \ln[C_A^2 + 4K_e(C + x) - D - E] + \\
 & + \frac{B_7}{2\sqrt{D + E}} \ln \frac{\sqrt{D + E} - \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}}{\sqrt{D + E} + \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}} \left. \right\} + \\
 & + \frac{8K_e}{1-K''} \left\{ -\frac{C_A}{(C_A^2 - D)^2 - E^2} \ln[C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e(C + x)}] - \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{C_A}{4E(C_A^2 - D + E)} \ln[C_A^2 + 4K_e C + E - D] + \\
& + \frac{(D + E)(C_A^2 - D + E) - 2EC_A^2}{2E\sqrt{E - D}[(C_A^2 - D)^2 - E^2]} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C_A^2 + 4K_e C}}{\sqrt{E - D}} + \\
& + \frac{C_A}{4E(C_A^2 - D - E)} \ln[E + D - C_A^2 - 4K_e C] + \\
& + \frac{(D + E)^{1/2}}{4E(C_A^2 - D - E)} \ln \frac{\sqrt{D + E} + \sqrt{C_A^2 + 4K_e C}}{\sqrt{D + E} - \sqrt{C_A^2 + 4K_e C}} \Big\} + \\
& + \frac{8K_e}{(1 - K'')} K' \Big\{ - \frac{B_1}{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e C}} + \\
& + B_2 \ln[C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e C}] + B_3 \ln[\sqrt{C_A^2 + 4K_e C} - C_A] + \\
& + \frac{1}{2} B_4 \ln[C_A^2 + 4K_e C - D + E] + \\
& + \frac{B_5}{\sqrt{-D + E}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{C_A^2 + 4K_e C}}{\sqrt{-D + E}} + \frac{1}{2} B_6 \ln[C_A^2 + 4K_e C - D - E] + \\
& + \frac{B_7}{2\sqrt{D + E}} \ln \frac{\sqrt{D + E} - \sqrt{C_A^2 + 4K_e C}}{\sqrt{D + E} + \sqrt{C_A^2 + 4K_e C}} \Big\} = \frac{1}{2} K_t \quad (9)
\end{aligned}$$

式中:

$$\begin{aligned}
D &= \frac{(1 - K'')(C_A^2 + 4K_e C) - 2K_e[K''(A + B) + C]}{1 - K''} \\
E &= \frac{2K_e\sqrt{4K''AB(1 - K'')} + [K''(A + B) + C]^2}{1 - K''} \\
B_1 &= \frac{2K_e C}{E^2 - (C_A^2 - D)^2} \\
B_2 &= \{C_A^2[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^2 - K_e C\{[C_A^4 + E^2 - D^2] + \\
& + 10C_A^2(C_A^2 - D)[E^2 - (C_A^2 - D)^2]\}\}/\{C_A[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^3\} \\
B_3 &= \frac{K_e C}{C_A[E^2 - (C_A^2 - D)^2]} \\
B_4 &= -\{C_A[E^2 - (C_A^2 - D)^2](D - C_A^2 + E) + 4K_e C C_A[E^2 + \\
& + (C_A^2 - D)^2 - 2E(C_A^2 - D)]\}/\{2E[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^2\} \\
B_5 &= \frac{E - D}{2E} \{[E^2 - (C_A^2 - D)^2](C_A^2 - D - E) - 4K_e C[E^2 + \\
& + (C_A^2 - D)^2 - 2E(C_A^2 - D)]\}/[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^2 \\
B_6 &= \{C_A[E^2 - (C_A^2 - D)^2](D - C_A^2 - E) + 4K_e C C_A[E^2 + \\
& + (C_A^2 - D)^2 - 2E(C_A^2 - D)]\}/\{2E[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^2\} \\
B_7 &= \frac{E + D}{2E} \{[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^2(C_A^2 + E - D) - 4K_e C[E^2 + \\
& + (C_A^2 - D)^2 - 2E(C_A^2 - D)]\}/[E^2 - (C_A^2 - D)^2]^2
\end{aligned}$$

实验结果的处理

由(3)式或由(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)式都不难看出 K'' 和酯化 $\rightleftharpoons$ 水解平衡常数 K_c 之关系。

$$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$$
$$K'' = \frac{1}{K_c} = \frac{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}$$

我们将 Leyes 和 Othmer^[5] 所做的丁醇与乙酸酯化反应动力学的实验数据按(6)式重行处理。从(6)式不难看出可以用二组 p, t 值来算出 K' 。以平均值 $\overline{K'}$ 代回(6)式可以计算出各个时刻的 $\frac{2KK''}{K'}$ 。见表 1, 2; 图 1, 2, 3, 4。

表 1 丁醇与乙酸酯化反应的实验条件及 K' 和 p' 值

实 验	H ₂ SO ₄ 重量, %	t, °C	a	C ₀	p', %	K' × 10 ³
D	0.0198	100	4.029	2.307	99.07	6.706
E	0.0307	100	4.029	2.287	98.81	5.965
H	0.0316	100	4.087	2.284	99.31	6.355
I	0.0211	100	7.030	1.524	99.12	1.972
J	0.0179	100	8.619	1.292	98.71	1.405
N	0.0322	100	3.972	2.329	99.10	9.625
O	0.0322	110	3.972	2.329	98.70	6.651
P	0.0322	115	3.972	2.329	97.18	5.071
R	0.0322	120	3.972	2.329	98.24	4.584
T	0.0418	100	4.001	2.318	99.89	5.189
X	0.0690	100	1.991	3.542	99.31	30.76

$p' = \frac{\text{表 2 中各个实验的最后一个实验数据之反应程度}}{\text{平衡时的反应程度}}$

表 2 各实验的 $\frac{2KK''}{K'}$ 值

$\frac{2KK''}{K'}$ / 实验 时间 (小时)	D	E	H	I	J	N	O	T	X
0.5	—	—	—	—	—	3.98	7.19	6.25	1.48
1	5.55	4.91	5.56	18.4	27.1	3.81	7.03	5.73	1.37
1.5	—	—	—	—	—	—	7.18	—	—
2	5.16	4.54	5.36	14.8	24.2	3.73	7.25	5.49	1.56
3	5.03	4.71	6.06	18.4	24.4	3.71	7.15	5.98	1.41
4	4.90	4.75	6.05	16.7	25.9	3.88	7.11	5.50	1.35
5	5.05	4.97	6.05	18.6	26.7	3.79	—	—	—
6	5.38	4.87	5.70	17.7	25.9	—	—	5.82	—
7	—	4.76	5.55	17.8	26.6	—	—	—	—
8	5.53	—	—	18.0	26.1	3.67	—	6.00	—
9	5.61	—	—	—	—	—	—	—	—

续 表 2

$\frac{2KK''}{K'}$ 时间 (小时)	实 验	P	R
0.33		13.1	15.1
0.67		12.3	14.4
1		12.3	15.0
1.5		12.5	14.8
2		12.7	15.0

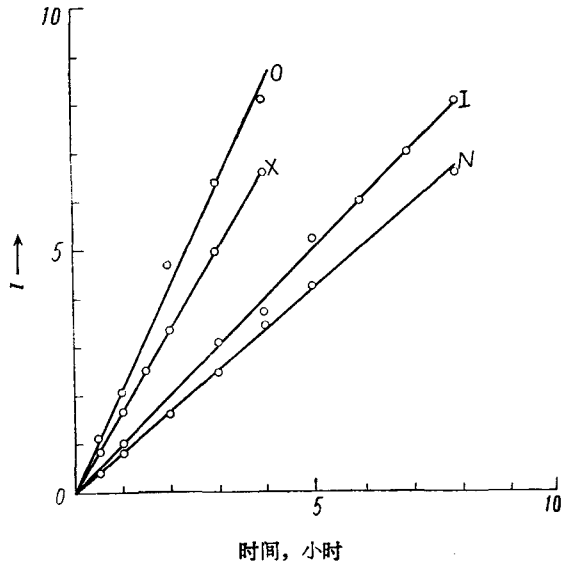


图 1 丁醇和乙酸酯化动力学曲线

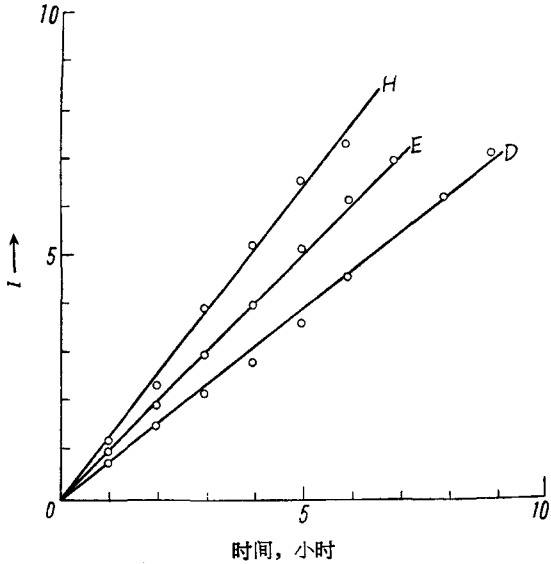


图 2 丁醇和乙酸的酯化动力学曲线

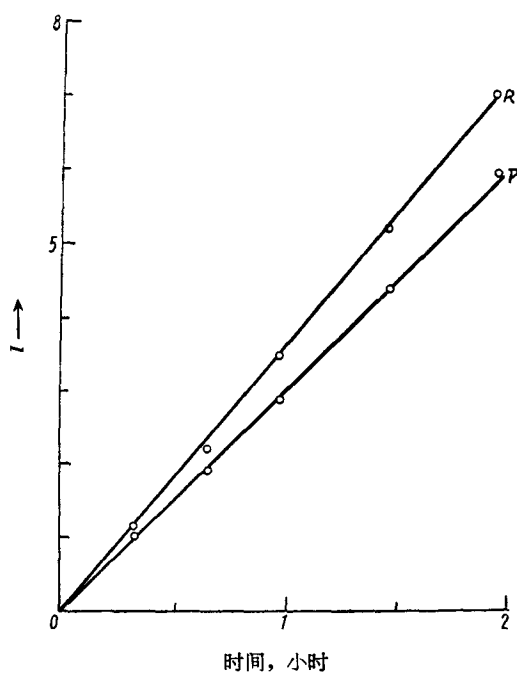


图3 丁醇和乙酸的酯化动力学曲线

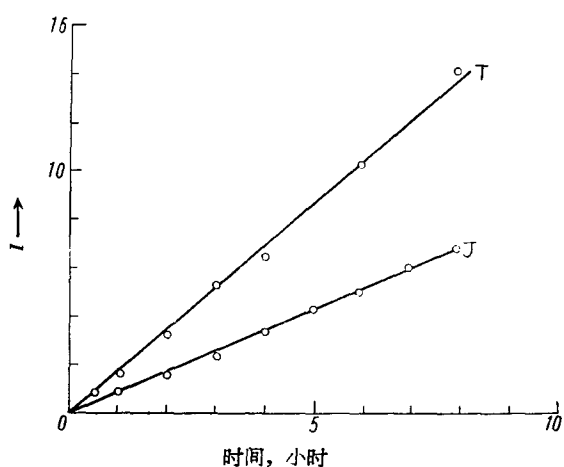


图4 丁醇和乙酸的酯化动力学曲线

Leyes 曾指出用

$$\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = k_1[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] - k_2[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}] \quad (10)$$

动力学方程来处理实验数据比用

$$\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = k_1[\text{RCOOH}]^2 \quad (11)$$

略差一些, 在 $p < 75 \sim 85\%$ 时(11)式是比较符合线性关系的。和(3)式对比, 可以看出当 $[\text{RCOOH}] = [\text{R}'\text{OH}]$ 时(10)式才和(3)式一致。必须指出(11)式缺乏历程的依据。

(10),(11)式之积分形式为(10)'和(11)'式.

$$I = \frac{1}{\sqrt{K''^2(A-B)^2 + 4K''AB}} \left\{ \ln \frac{K''(A+B) + \sqrt{K''^2(A-B)^2 + 4K''AB} - 2(K''-1)x}{K''(A+B) - \sqrt{K''^2(A-B)^2 + 4K''AB} - 2(K''-1)x} - \ln \frac{K''(A+B) + \sqrt{K''^2(A-B)^2 + 4K''AB}}{K''(A+B) - \sqrt{K''^2(A-B)^2 + 4K''AB}} \right\} = K_2 t \tag{10}'$$

$$\frac{X}{A-X} = K_1 A t \tag{11}'$$

式中 A 为酸之起始浓度, B 为醇之起始浓度, X 为时刻 t 时酯的浓度. 图 5 和表 3 为用 (6),(10)',(11)'式处理实验 N 所得到的对比结果.

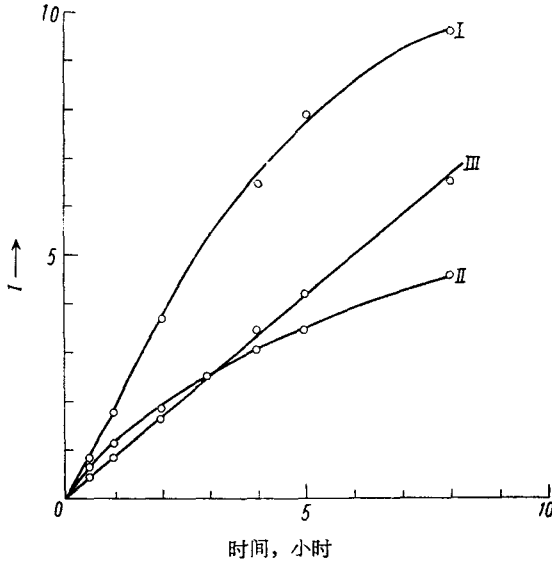


图 5 曲线 I 按方程 (11)' 处理
曲线 II 按方程 (10)' 处理
曲线 III 按方程 (6) 处理

表 3 实验 N 用 (6), (10)', (11)' 式处理所得到的速率常数

时 间	(11)' 式之 K_1	(10)' 式之 K_2	(6) 式之 $\frac{2KK''}{K'}$
0.5	0.707	1.27	3.72
1	0.742	1.11	3.58
2	0.782	0.935	3.54
3	0.767	0.821	3.54
4	0.748	0.763	3.73
5	0.678	0.692	3.65
8	0.514	0.576	3.56

我们将 Harned 和 Pfanstiel^[6] 所做的乙酸乙酯在强酸下水解动力学实验数据按 (7) 式重新处理. 其结果见表 4 和图 6.

表 4 乙酸乙酯在强酸中水解
反应动力学数据

时间,分	X	$\frac{K}{1+K'}$
48	0.02675	4.60×10^{-4}
119	0.06433	4.71
206	0.1058	4.69
307	0.1486	4.69
419	0.1895	4.68
539	0.2283	4.70
686	0.2676	4.70
885	0.3102	4.67
1085	0.3406	4.71

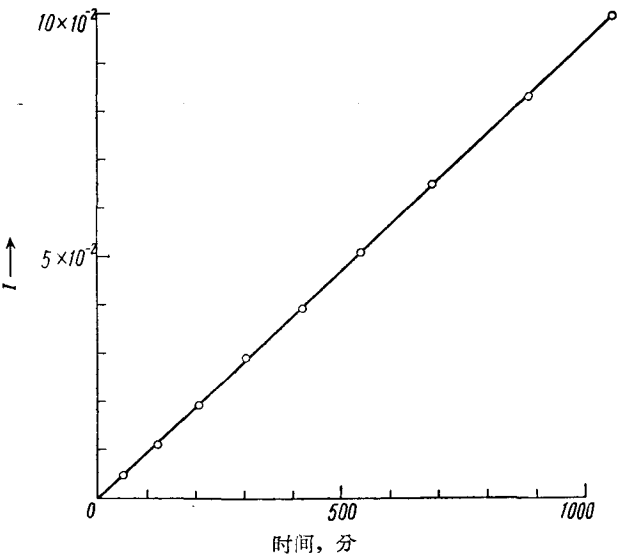


图 6 0.472 N 乙酸乙酯在 25℃ 于 0.2 N HCl 溶液中水解的动力学曲线

我们将 Salomaa^[7] 在浓酸下所进行的乙酸乙酯的水解动力学实验数据按 (7) 式重新处理, 其结果见表 5 和图 7。

表 5 乙酸乙酯在浓酸下水解动力学实验数据

时间,分	X	$\frac{K}{1+K'} \times 10^3$	Salomaa 的速率常数 $K \times 10^3$
2	0.03138	6.91	154
4	0.05325	6.27	140
6	0.07535	6.40	144
8	0.09214	6.29	142
10	0.1109	6.63	151
12	0.1220	6.47	148
14	0.1326	6.46	148
16	0.1410	6.41	148
∞	0.1860	—	

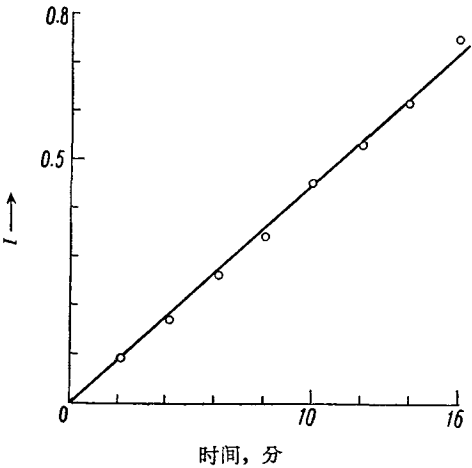


图 7 0.2 N 乙酸乙酯在 25℃ 于 6.79 M HCl 溶液中水解的动力学曲线

将 Dawson 和 Lowson^[8] 在弱酸存在下所做的水解动力学实验数据按 (8) 式处理, 其结果见表 6 和图 8。

Harned 等是按方程(10)来处理他们的实验数据的, 从 (3) 式可以看出在以强酸作催化剂时, 它们是一致的。

Salomaa 是用

$$-\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = k_2[\text{H}_2\text{O}]\{[\text{RCOOR}']_e - [\text{RCOOR}']\}$$

(12)

表 6 乙酸乙酯在弱酸下水解动力学实验数据

时 间, 分	$C + x$	$KK_e^{1/2} \times 10^6$	Dawson 的速率常数 $K \times 10^5$
1645	0.1033	1.99	2.61
5640	0.1172	2.01	2.63
9970	0.1326	2.00	2.61
14300	0.1481	1.99	2.61
17160	0.1587	2.00	2.61
25985	0.1902	1.99	2.59
33005	0.2158	2.00	2.60
36030	0.2262	1.99	2.59
43120	0.2509	2.00	2.59
50310	0.2739	2.00	2.59
64675	0.3167	2.00	2.57
74840	0.3427	2.00	2.56
84860	0.3661	2.01	2.55
94950	0.3859	2.03	2.54
106870	0.4066	2.01	2.52

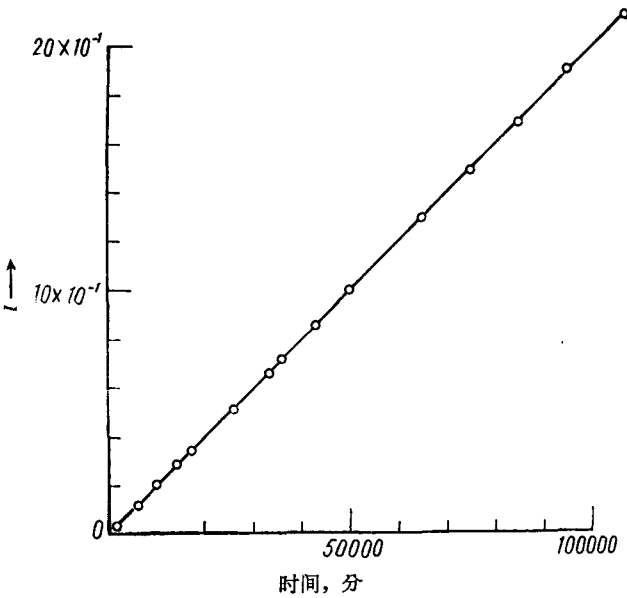


图 8 0.413 N 乙酸乙酯在 25℃ 于 0.0977N 乙酸溶液中水解动力学曲线

来处理实验数据的。式中 $[RCOOR']_e$ 为平衡时水解掉的酯的浓度，Dawson 和 Lowson 曾指出当酯浓度很小时，用(12)式处理会与(10)发生小于 5% 的偏离。显然用(10)式是较合理的，所以我们按(7)式重新处理实验数据所获得的速率常数比 Salomaa 稳定。如表 5 所示。

Dawson 等是用(9)式来处理实验数据的。然而由于 $[RCOOH] \approx [R'OH]$ ，正如(3)式所预示的，当用(8)式处理就得到更为满意的结果。表 6 对比这二种计算结果。

結 論

1. 在聚酯、酯化和酯的水解反应中，伯醇作为氢离子载体是完全可以忽略的。
2. 经修改后的机理引用到以强酸作催化剂，在封闭体系中的酯化反应，当 $p' > 97\%$ (为达到理论上反应程度的百分数) 时仍获得良好结果。
3. 经修改后的机理引用到以强酸或以弱酸作催化剂的酯水解，都比前人获得更好结果。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **59**, 466 (1937); **61**, 3344 (1939).
- [2] С. Р. Рафи́ков, В. В. Коршак, ДАН СССР **64**, 211 (1949).
- [3] 唐敖庆、岳国粹、林德厚、李玉伟、李时伟, 科学记录 新 **1**, 225(1957).
- [4] 吴恕求、林云青、马恩羣, 高分子通讯 **5**, 84(1963).
- [5] C. E. Leyes, D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem. **37**, 968 (1945).
- [6] H. S. Harned, R. Pfanstiel, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2193 (1922).
- [7] P. Salomaa, Suomen Kimistilehti **32B**, 81 (1959).
- [8] H. M. Dawson, W. Lowson, J. Chem. Soc. **1927**, 2107.

THE KINETICS OF POLYESTERIFICATION, ESTERIFICATION, AND HYDROLYSIS OF ESTER

LAI CHU-GEN, LU JIA-LIN, FANG YAO-REN AND BAO FU-YI

(Department of Lumber Industry, Peking Forest Institute)

ABSTRACT

In polyesterification, the action of alcohol as a carrier of H^+ -ion was supposed to be negligible, in contrast to the result obtained by Tang Au-Ching. A new hypothesis of polyesterification was then suggested.

This mechanism can be used to explain some other types of esterification as well. Favourable results were obtained even if p (the percent of the theoretical degree of reaction) is greater than 97%. In the hydrolysis of esters by using strong or weak acid as catalysts, results obtained were found to be better than those obtained by previous authors.