

聚 酯 反 应 动 力 学 的 研 究

唐 敖 庆 岳 国 粹

(中国科学院应用化学研究所)

在最近三年中,我們在聚酯反应动力学方面进行了下列工作:(一)确定了聚酯反应动力学的反应級数,澄清了长久以来关于聚酯反应級数的爭論;(二)建議了一种新的酯化反应,聚酯反应和三向聚酯反应的氢离子催化机构;(三)从反应动力学的观点討論了三向縮聚反应中的凝胶化問題;(四)研究了反应速度常数与二元酸和二元醇的分子結構的关系。 下面我們分別作簡要說明^[1-9]。

聚酯反应动力学的反应級数問題

Меншуткин, Dostal 和 Raff 等人研究了丁二酸与乙二醇的聚酯反应动力学,認為是簡單的双分子反应(二級反应);但 Flory 認為 Dostal 等的实验数据是近乎三級反应。 Flory 研究了己二酸与乙二醇,以及己二酸与癸二醇等的聚酯反应动力学,認為二元酸分子本身作催化剂,故是三級反应。 Рафиков 和 Коршак 也研究了己二酸与乙二醇,己二酸与癸二醇的聚酯反应动力学,則認為是二級反应。 Davies, Colonge 和 Stuchlik 分別研究己二酸与戊二醇,以及己二酸与二乙二醇硫醚等的聚酯反应动力学,則認為反应前期是二級反应,反应后期則是三

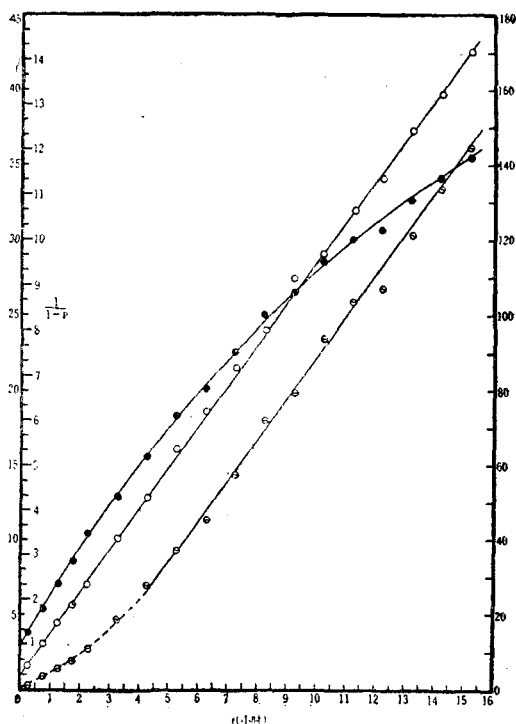


图 1 等克分子比的己二酸与己二醇在150°C时的反应

○—三級反应；○—二級反应；●—一級反应

左边纵座标为： $\left(\frac{1}{1-P}\right)^{3/2}$ ，右边纵座标为： $\left(\frac{1}{1-P}\right)^2$

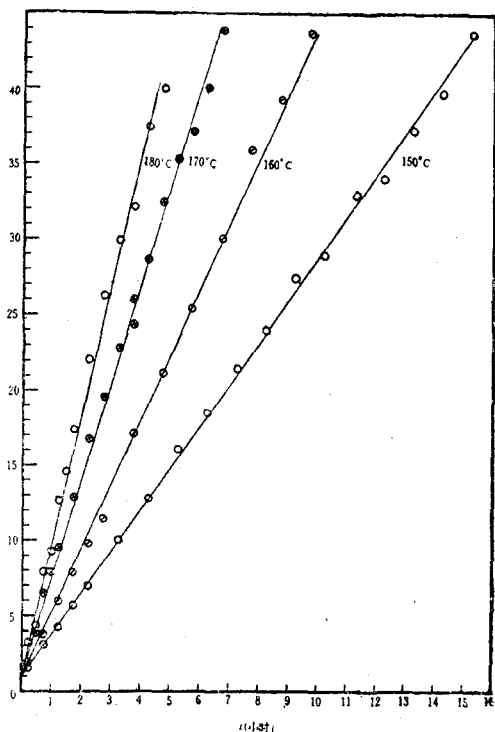


图 2 等克分子比的己二酸与己二醇在不同温度下的反应

纵座标为： $\left(\frac{1}{1-P}\right)^{3/2}$

表 1 等克分子比的癸二酸与己二醇在 170° 时的反应

$C_0 = 6.2418$ 克分子/千克

时间 (分)	P	$\frac{1}{1-P}$	$\left(\frac{1}{1-P}\right)^2$	$\left(\frac{1}{1-P}\right)^{3/2}$	$K_2^* \cdot 10^3$	$K_3^{**} \cdot 10^3$	$\frac{K_{5/2}}{1+K'} \cdot 10^8$
18	0.4839	1.938	3.756	2.697	8.35	1.97	4.03
30	0.5928	2.456	6.032	3.848	7.77	2.15	4.06
45	0.6656	2.990	8.940	5.169	7.09	2.26	3.98
60	0.7085	3.431	11.77	6.352	6.49	2.30	3.82
75	0.7435	3.899	15.20	7.692	6.19	2.43	3.82
105	0.7902	4.766	22.72	10.40	5.75	2.65	3.83
135	0.8235	5.666	32.11	13.48	5.54	2.96	3.96
165	0.8438	6.402	40.99	16.19	5.25	3.11	3.94
195	0.8605	7.168	51.34	19.25	5.07	3.31	4.01
225	0.8713	7.770	60.37	21.72	4.82	3.39	3.94
255	0.8826	8.518	72.56	24.90	4.72	3.60	4.01
285	0.8921	9.268	85.90	28.20	4.65	3.82	4.08
315	0.8993	9.930	98.60	31.29	4.54	3.98	4.11
345	0.9033	10.34	106.9	33.24	4.34	3.91	4.00
375	0.9070	10.75	115.5	35.29	4.17	3.92	3.91
405	0.9122	11.39	129.8	38.54	4.11	4.08	3.97

$$K_2^* = \frac{1}{C_0^2} - 1 \quad (\text{千克/克分子})/\text{分}; \quad K_3^{**} = \frac{\left(\frac{1}{1-P}\right)^2 - 1}{2C_0^2} \quad (\text{千克/克分子})^2/\text{分}.$$

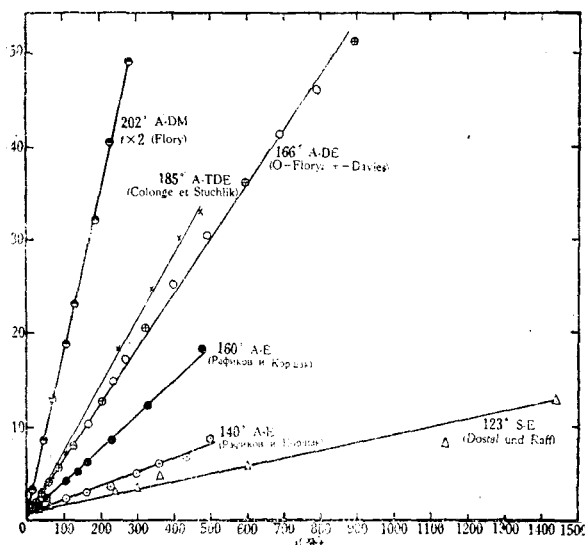


图 3 等克分子比的二元酸与二元醇在不同温度下的反应
S-E—丁二酸与乙二醇; A-E—己二酸与乙二醇;
A-DE—己二酸与二乙二醇醚;
A-DM—己二酸与癸二醇;
A-TDE—己二酸与二乙二醇硫醚。

纵座标为: $\left(\frac{1}{1-p}\right)^{3/2}$

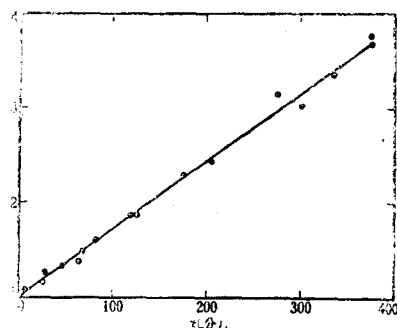


图 4 己二酸与戊二醇在二苯醚
中和在 208.5°C 时的反应
(Davies 和 Hill)

⊙和●—实验 12 和 13;
[COOH] = [OH] = 0.311 克当量/升
纵座标为: $\left(\frac{1}{1-p}\right)^{3/2}$

级反应。这些事实说明了聚酯反应动力学的反应级数是一个长期争论没有解决的问题^[10-16]。

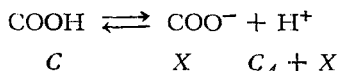
根据我们的实验结果,当二元酸与二元醇以等克分子比起反应,若无外加酸存在,聚酯反应既非二级,也非三级,而是 $2\frac{1}{2}$ 级反应(见图 1, 2 和表 1)。重新处理以往学者们的实验结果,也是 $2\frac{1}{2}$ 级反应(见图 3 和 4)。为什么聚酯反应是 $2\frac{1}{2}$ 级反应呢? 我们认为这是由于氢离子催化的原因。因为当二元酸与二元醇以等克分子比起反应时,聚酯反应遵从下述动力学方程式:

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -K[\text{H}^+][\text{COOH}][\text{OH}] \quad (1)$$

当无外加酸存在时, H^+ 完全由二元酸供给,根据电离平衡

$$[\text{H}^+] = K_e^{1/2}[\text{COOH}]^{1/2} \quad (2)$$

此处 K_e 为二元酸的电离平衡常数。将(2)式代入(1)式,就得到 $2\frac{1}{2}$ 级反应的动力学方程,解释了图 1, 2, 3, 4 和表 1 的实验结果。当有外加酸存在时,设外加酸供给的氢离子浓度为 C_A , COOH 和 OH 的浓度各为 C , 根据同离子效应,由化学方程式



得到

$$\frac{X(X + C_A)}{C} = K_e$$

因为 X 的平方项的值很小,可以忽略,故氢离子的总浓度为

$$[\text{H}^+] = C_A + \frac{K_e}{C_A} C \quad (3)$$

代入(1),积分,得到

$$\frac{1}{C} - \frac{K_c}{C_A^2} \ln \left(\frac{C_0}{C} + \frac{K_c C_0}{C_A^2} \right) - \frac{1}{C_0} + \frac{K_c}{C_A^2} \ln \left(1 + \frac{K_c C_0}{C_A^2} \right) = K C_A t \quad (4)$$

式中 C_0 为 COOH 或 OH 在反应开始时的浓度。当外加酸的量足够多，由二元酸供給的氢离子浓度与 C_A 比較，可以完全忽略时，(4)式簡化为

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K C_A t \quad (5)$$

这就是二級反应。但(4)式的意义不仅說明有外加酸作催化剂时聚酯反应动力学是二級反应，并且它反映了由二級半到二級的过渡。当沒有外加酸存在时，聚酯反应为二級半；当外加酸的量足够多，可以完全忽略二元酸的电离作用所供給的氢离子时，聚酯反应为二級；当氢离子由外加酸和二元酸两方面供給时，聚酯反应則既非二級，亦非二級半，而是介乎二者之間。定义反应程度为

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (6)$$

代入(4)和(5)式，得到

$$\frac{1}{1-P} - \frac{K_c C_0}{C_A^2} \ln \left(\frac{1}{1-P} + \frac{K_c C_0}{C_A^2} \right) - 1 + \frac{K_c C_0}{C_A^2} \ln \left(1 + \frac{K_c C_0}{C_A^2} \right) = K C_A C_0 t \quad (7)$$

$$\frac{1}{1-P} - 1 = K C_A C_0 t \quad (8)$$

我們的实验数据，完全証实了这些討論，如图 5, 6 和 7，显示出由二級半向二級的过渡。

当二元酸和二元醇以不等克分子比起反应，我們发现实验数据不符合(1)式，而是遵循下列动力学方程：

$$\frac{d[\text{COOR}]}{dt} = K[\text{H}^+][\text{COOH}][\text{OH}] - \frac{1 + K'' \frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]}}{1 + K' \frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]}} \quad (9)$$

显然，当二元酸与二元醇以等克分子比起反应，亦即当 $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$ 时，(9)式还原为(1)式，这是应有的結果。

設酸基和醇基的起始浓度分别为 C_0 和 C_0/r ，并設在時間 t 时酸基的浓度为 C ，再引进符号 $a = \frac{1}{r} - 1$ ，代入(9)式，得到

$$\frac{dC}{dt} = -K[\text{H}^+]C(aC_0 + C) \frac{C + K''(aC_0 + C)}{C + K'(aC_0 + C)} \quad (10)$$

根据实验結果， K'' 很小，可以忽略。 K' 一般为 0.02。因此(10)式簡化为

$$\frac{dC}{dt} = -K[\text{H}^+]C(aC_0 + C) \frac{C}{C + K'(aC_0 + C)} \quad (11)$$

在无加外酸作催化剂时，氢离子由二元酸本身电离得来，将(2)式代入(11)式，得到

$$\frac{dC}{dt} = -K_{5/2} C^{5/2} \frac{aC_0 + C}{C + K'(aC_0 + C)} \quad (12)$$

式中 $K_{5/2} = K \cdot K_e^{1/2}$

当酸与醇以等克分子比起反应，或醇与酸分别过量时，亦即当 $a = 0$ ， $a > 0$ 和 $a < 0$ 时，(12)式的解分别为

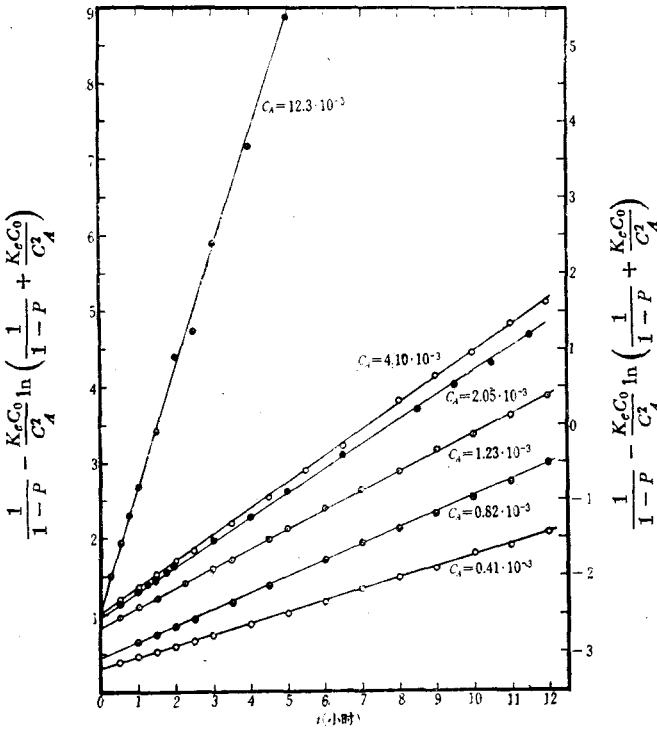
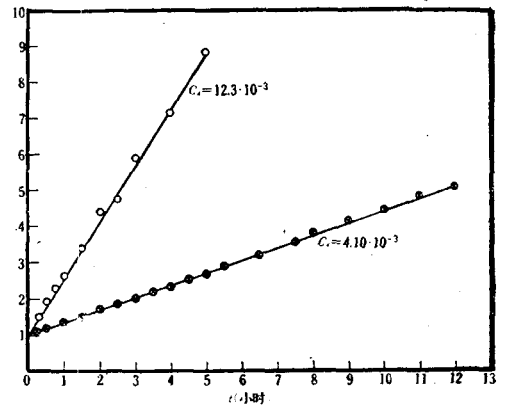


图 6 等克分子的己二酸与乙二醇在 140°C 和以 2.235NH₂SO₄ 作催化剂的聚酯反应
[COOH] = [OH] = 9.6063 克分子/千克;
C_A = 加入催化剂的浓度(克分子/千克).
纵座标为: $\frac{1}{1-P}$

图 5 己二酸与乙二醇在 140°C 和以 2.235NH₂SO₄ 作催化剂时的聚酯反应
[-COOH] = [-OH] = C₀ = 9.6063 克分子/千克;
C_A = 加入催化剂的浓度(克分子/千克)



$$\left(\frac{1}{1-P}\right)^{3/2} - 1 = \frac{3}{2} \frac{K_{5/2}}{1+K'} C_0^{3/2} t \quad (13)$$

$$\frac{1}{\sqrt{1-P}} + \frac{1}{\sqrt{a}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1-P}{a}} + \frac{K'a}{3(1-P)^{3/2}} - \left(1 + \frac{1}{\sqrt{a}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1}{a}} + \frac{K'a}{3}\right) = \frac{1}{2} K_{5/2} a C_0^{3/2} t \quad (14)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{1-P}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{-a}} \ln \frac{\sqrt{1-P} + \sqrt{-a}}{\sqrt{1-P} - \sqrt{-a}} + \frac{K'(-a)}{3(1-P)^{3/2}} + \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{-a}} \ln \frac{1 + \sqrt{-a}}{1 - \sqrt{-a}} - \frac{K'(-a)}{3}\right) = \frac{1}{2} K_{5/2} (-a) C_0^{3/2} t \quad (15)$$

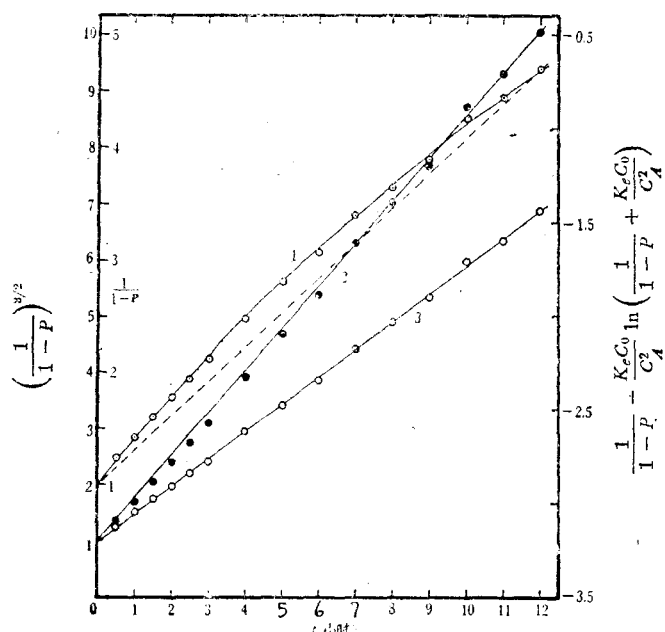


图 7 己二酸与乙二醇在 140°C 和以 2.235NH₂SO₄作催化剂时的反应
[-COOH] = [-OH] = C₀ = 9.6063 克分子/千克;
C_A = 0.41 × 10⁻³ 克分子/千克.
1—二級反应; 2—2¹/₃級反应;
3—按公式(13)作图。

我們的实验結果, 完全适合(13), (14)和(15)式(见图 2 和 8). 在此須要指出的一点, 就是以往学者們曾作过醇过量至常数(即酸与醇之克分子比为 1/30)时的聚酯反应(或酯化反应), 他们按二級反应处理, 可得一条直綫, 但反应后期的实验数据, 不在直綫上, 而是落在直綫的下面, 实际上应按(14)式处理, 則所得直綫的綫性比前者更好。

这样, 無論在有外酸或无外酸存在时等克分子或不等克分子比的二元酸与二元醇的实验

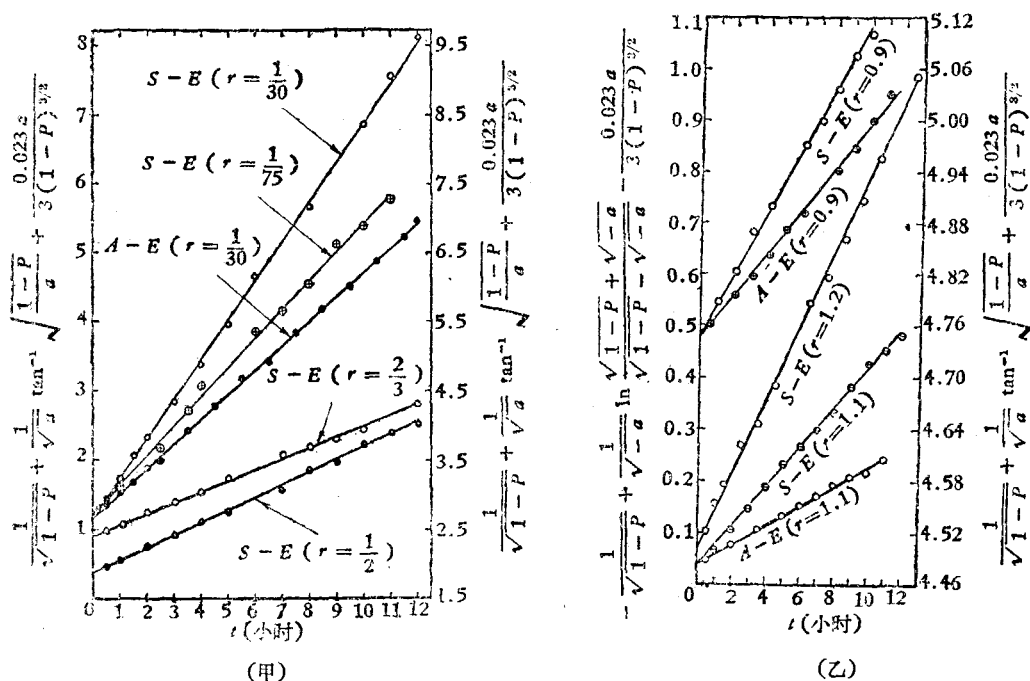


图 8 不同克分子比的二元酸与乙二醇在 140°C 时的反应
(甲) A-E—己二酸与乙二醇; (乙) S-E—丁二酸与乙二醇

結果,都充分証明氫离子在聚酯反应中的催化作用。氫离子可以单独从二元酸本身电离得来,也可从外加酸和二元酸两方面得来,不管那一种情况,聚酯反应所遵循的动力学方程总是(9)式。为什么聚酯反应的总动力学方程表现为(9)式的形式呢? 也就是氫离子究竟怎样起催化作用,它的詳細反应机构怎样? 下一节将回答这个问题。

氫离子催化机构

当我们研究聚酯反应的动力学,得到动力学方程(9)式后,我们推测这样一个动力学方程,一定也同样适用于单元酸与单元醇的酯化反应,以及多元酸与多元醇的三向聚酯反应。我们进行了这方面的实验工作,完全证实了这个预测(见图 9 至 14)。因此,我们根据大量的实验结果,以及前人所有有关的工作,得出酯化,聚酯以及三向聚酯反应,都是通过氫离子催化作用,遵循动力学方程(9)式的结论。现在的问题是氫离子究竟怎样起催化作用? 我们建议以下的反应机构。

对于单元酸与单元醇的酯化反应机构为:

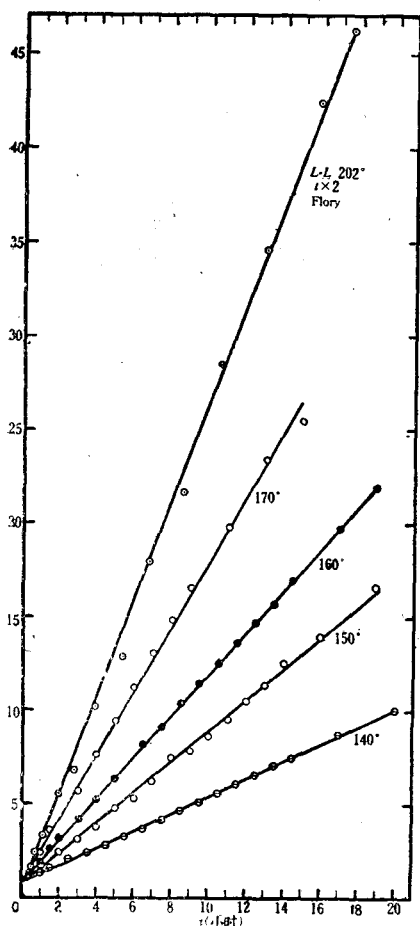
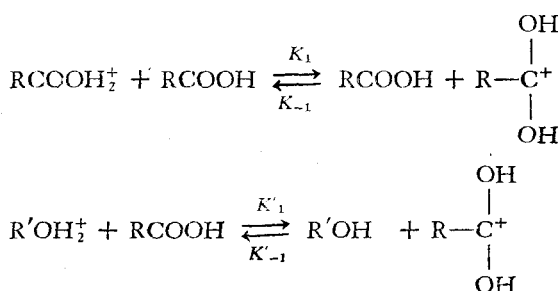
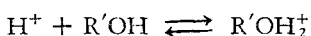
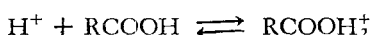
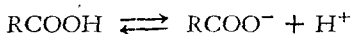


图 9 月桂酸与正辛酸在不同温度下的酯化反应

L-L-月桂酸与月桂醇(Flory)

纵坐标为: $\left(\frac{1}{1-p}\right)^{3/2}$

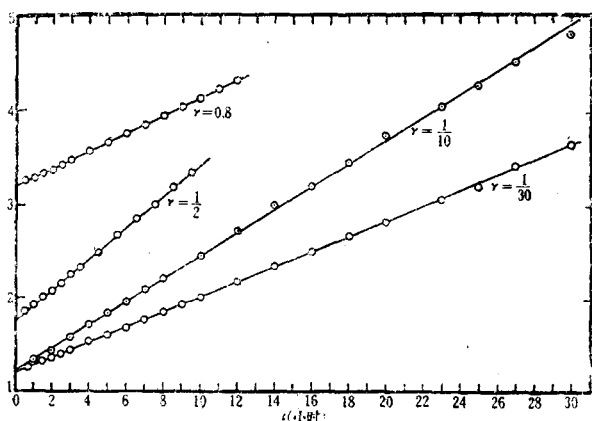


图 10 不等克分子比的月桂酸与正辛酸在 160°C 时的酯化反应

纵坐标为: $\frac{1}{\sqrt{1-p}} + \frac{1}{\sqrt{a}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1-p}{a}} + \frac{0.020a}{3(1-p)^{3/2}}$

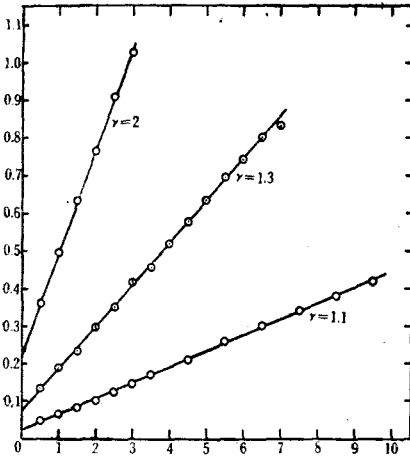


图 11 不等克分子比的月桂酸与正辛醇在 160°C 时的酯化反应
纵座标为:

$$\frac{1}{\sqrt{1-P}} + \frac{1}{\sqrt{-a}} \ln \frac{\sqrt{1-P} + \sqrt{-a}}{\sqrt{1-P} - \sqrt{-a}} - \frac{0.020a}{3(1-P)^{3/2}}$$

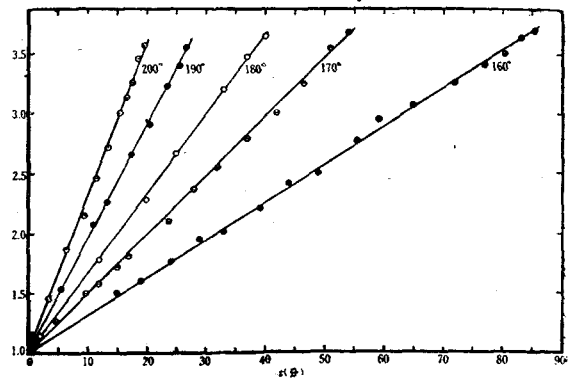


图 12 等克分子比的癸二酸与异戊四醇在不同温度下的反应

$$[\text{COOH}] = [\text{OH}] = 7.4440 \text{ 克分子/千克}$$

纵座标为:

$$\left(\frac{1}{1-P} \right)^{3/2}$$

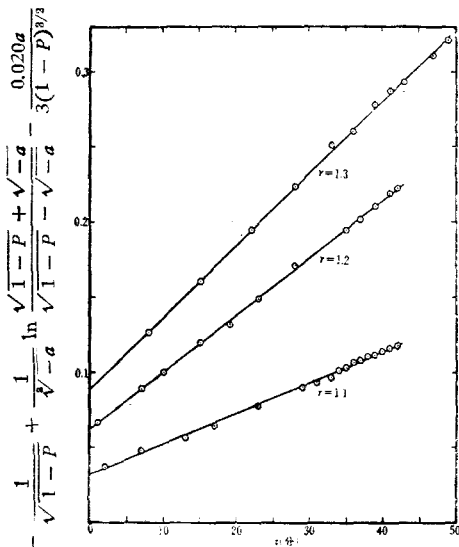


图 13 不等克分子比的己二酸与异戊四醇在 170°C 时的反应

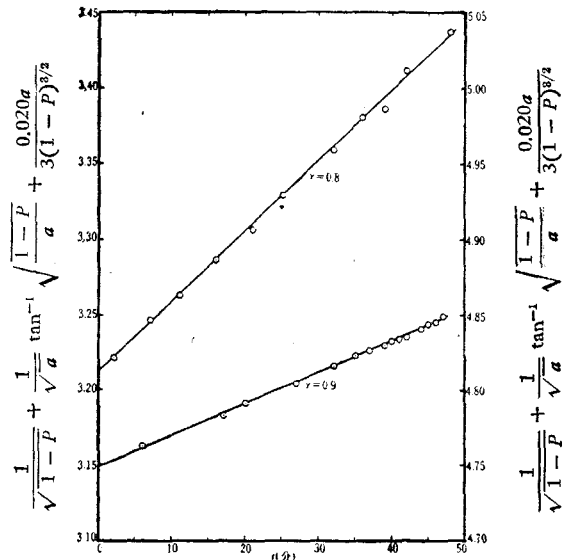
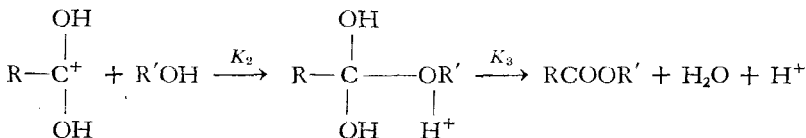


图 14 不等克分子比的己二酸与异戊四醇在 170°C 时的反应



第一式代表酸的电离,第二和第三两式分别代表氢离子以酸和醇为载体的平衡方程式。动力学方程为:

$$[\text{RCOOH}_2^+] = K_a[\text{H}^+][\text{RCOOH}]$$

$$[\text{R}'\text{OH}_2^+] = K_b[\text{H}^+][\text{R}'\text{OH}]$$

$$\frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}^+ \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right] = K_1[\text{RCOOH}_2^+][\text{RCOOH}] + K'_1[\text{R}'\text{OH}_2^+][\text{RCOOH}]$$

$$- \{K_{-1}[\text{RCOOH}] + K'_{-1}[\text{R}'\text{OH}] + K_2[\text{R}'\text{OH}]\} \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}^+ \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right] = 0$$

$$\frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H}^+ \end{array} \right] = K_2 \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}^+ \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right] [\text{R}'\text{OH}] - K_3 \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H}^+ \end{array} \right] = 0$$

$$\frac{d}{dt} [\text{RCOOR}'] = K_3 \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H}^+ \end{array} \right]$$

由上列諸式,即可推得(9)式。式中

$$K = \frac{K_a K_1 K_2}{K_{-1}}, \quad K' = \frac{K_2 + K'_{-1}}{K_{-1}}, \quad K'' = \frac{K_b K'_1}{K_a K_1}$$

K_a 和 K_b 分别为酸和醇作为 H^+ 的载体的平衡常数。

同样的机构,适用于二元酸与二元醇的聚酯反应。設 AA 代表二元酸, BB 代表二元醇,当这两种分子起反应时,以末端的官能团来分类,有下列三类分子:

AA(BBAA) $_{2n-2}$ BB, AA(BBAA) $_{2n-4}$ BBAA, BB(AABB) $_{2n-4}$ AABB.

令 P_{2n} , P'_{2n-1} 和 P''_{2n-1} 分别代表第一,第二和第三三类分子,不难証明,动力学方程式为

$$\frac{d[P_{2n}]}{dt} = \left\{ -2K[P_{2n}] \left(\sum_i [P_{2i}] + \sum_i [P'_{2i-1}] + \sum_i [P''_{2i-1}] \right) \right.$$

$$\left. + K \sum_i [P_{2i}] [P_{2n-2i}] + 4K \sum_i [P'_{2i-1}] [P''_{2n-2i+1}] \right\} \cdot F$$

$$\frac{d[P'_{2n-1}]}{dt} = \left\{ -2K[P'_{2n-1}] \left(\sum_i [P_{2i}] + 2 \sum_i [P'_{2i-1}] \right) \right.$$

$$\left. + 2K \sum_i [P'_{2n-2i-1}] [P_{2i}] \right\} \cdot F$$

$$\frac{d[P''_{2n-1}]}{dt} = \left\{ -2K[P''_{2n-1}] \left(\sum_i [P_{2i}] + 2 \sum_i [P'_{2i-1}] \right) \right.$$

$$\left. + 2K \sum_i [P''_{2n-2i-1}] [P_{2i}] \right\} \cdot F$$

$$F = [H^+] \frac{1 + K'' \frac{\sum_i ([P_{2i}] + 2[P'_{2i-1}])}{\sum_i ([P_{2i}] + 2[P'_{2i-1}])}}{1 + K' \frac{\sum_i ([P_{2i}] + 2[P'_{2i-1}])}{\sum_i ([P_{2i}] + 2[P'_{2i-1}])}} \quad (16)$$

($n = 1, 2, \dots$)

对 n 求和, 并記得 $\sum_n ([P_{2n}] + 2[P'_{2n-1}])$ 代表醇基的浓度, $\sum_n ([P_{2n}] + 2[P'_{2n-1}])$ 代表酸基的浓度, 我們就得到(9)式.

也可用类似的方法, 将酯化反应的氢离子催化机构运用到多元酸与多元醇的三向聚酯反应中来. 令 A_a 代表含 a 个官能团的多元酸, B_b 代表含 b 个官能团的多元醇, 它們的起始分子数分别为 N_A 和 N_B , $[P_{nl}]$ 代表由 n 个 A_a 分子和 l 个 B_b 分子所生成的聚酯的浓度, 于是, 它的动力学微分方程組为

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{nl}]}{dt} = & -K[P_{nl}] \left[\sum_{ij} (an - n - l + 1)(bj - i - j + 1)[P_{ij}] \right. \\ & + \sum_{ij} (bl - n - l + 1)(ai - i - j + 1)[P_{ij}] \\ & + \frac{K}{2} \left[\sum_{ij} (ai - i - j + 1)[b(l - j) - (n - i) - (l - j) + 1][P_{ij}][P_{n-i, l-j}] \right. \\ & \left. + \sum_{ij} (bj - i - j + 1)[a(n - i) - (n - i) - (l - j) + 1][P_{ij}][P_{n-i, l-j}] \right] \cdot F \\ & F = [H^+] \frac{1 + K'' \frac{\sum_{ij} (ai - i - j + 1)[P_{ij}]}{\sum_{ij} (bj - i - j + 1)[P_{ij}]} }{1 + K' \frac{\sum_{ij} (ai - i - j + 1)[P_{ij}]}{\sum_{ij} (bj - i - j + 1)[P_{ij}]} } \quad (17) \end{aligned}$$

$$\frac{l-1}{a-1} \leq n \leq bl-l+1, \quad \frac{l-1}{b-1} \leq n \leq bl-l+1$$

($n, l = 1, 2, \dots$)

对 n, l 求和, 并記得 $\sum_{nl} (bl - n - l + 1)[P_{nl}]$ 代表酸基的浓度, $\sum_{nl} (an - n - l + 1)[P_{nl}]$ 代表醇基的浓度, 代入, 即得到(9)式.

用我們所建議的氢离子催化机构, 对于酯化, 聚酯和三向聚酯反应, 都推导出同一的动力学方程式(9), 解释了所有的实验結果, 这就是我們所建議的氢离子催化机构的实验基础. 再从理論上看, 醇分子中的氧原子有独对电子, 酸分子中的羧基有大 π 鍵, 都可用来吸引氢离子,

因此, 它們都可以作为 H^+ 的载体; 同时, 反应机构的最后一个方程, 以及 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}^+ \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 离子的存在,

都已被大家所公认, 这就是我们所建议的氢离子催化机构的理论基础。因此我们认为, 这样一种氢离子催化机构是合理的, 在很大程度上反映了酯化反应的真正规律。

三向缩聚反应中的凝胶化问题

当两个不同的单体起缩聚反应, 只要它们具有二个以上的官能团, 如邻苯二甲酸与甘油, 或与异戊四醇的三向聚酯反应, 就会产生凝胶。凝胶在分子化学工业, 特别在合成树脂和油漆工业上是一个重要的问题, 它不溶于任何有机溶剂中。开始出现凝胶时的反应程度, 通常称为凝胶点, 以 P_0 表示之。关于凝胶点的理论计算, Flory 首先从官能团间相互作用的机率出发, 推导了 A_3 和 B_2 , 以及 A_4 与 B_2 型分子间的三向缩聚反应的凝胶点^[17], Stockmayer 采 Mayer 处理非理想气体的办法, 计算了 A_a 与 B_2 型分子间的三向缩聚反应的凝胶点, 推广了 Flory 的结果^[18]。他们也进行了许多实验工作, 但实测的凝胶点与理论值不十分符合, 有的相差比较远。例如等当量比的己二酸与异戊四醇的三向聚酯反应, 实测的凝胶点, Flory 为 0.606, Stockmayer 为 0.630, 而理论值为 0.577。

我们从动力学微分方程组入手, 计算了 A_a 和 B_b , A_aB_b 以及 A_a 和 BC 型分子间的三向缩聚反应的凝胶点, 其中 a 和 b 为任意正整数。显然, Flory 和 Stockmayer 的结果只是我们处理第一种类型分子, 当 $b = 2$ 时的一个特例。

我们首先推导了 A_a 与 B_b 分子间的三向缩聚反应的凝胶点。假设反应最初的条件只有 A_a 和 B_b 单基物, 并定义 A 基与 B 基的反应程度分别为

$$P = \frac{\sum_{nl} (n + l - 1) [P_{nl}]}{aN_A}$$

$$P' = \frac{\sum_{nl} (n + l - 1) [P_{nl}]}{bN_B} = \gamma P$$

$$\gamma = \frac{aN_A}{bN_B}$$
(18)

将(17)式逐式相加, 并将(18)式代入, 得到

$$\frac{dP}{dt} = KbN_B(1 - P)(1 - \gamma P) \cdot F$$
(19)

用(19)式除(17)式, 逐式求解, 最后得到

$$[P_{nl}] = bN_B \frac{(an - n)!(bl - l)!}{(an - n - l + 1)!(bl - n - l + 1)!n!l!} \gamma^n P^{n+l-1} (1 - P)^{an-n-l+1} \cdot (1 - \gamma P)^{bl-n-l+1}$$
(20)

根据(20)式, 求出数均、重均和悬均三种平均分子量分别为

$$M_n = \frac{m_A N_A + m_B N_B}{N_A + N_B - aN_A P}$$
(21)

$$M_w = \frac{(m_A^2 N_A + m_B^2 N_B) + 2m_A m_B a N_A P + [m_A^2 N_A (b - 1) + m_B^2 N_B (a - 1)] \gamma P^2}{(m_A N_A + m_B N_B) [1 - (a - 1)(b - 1) \gamma P^2]}$$
(22)

$$M_z = f / \{ [1 - (a - 1)(b - 1) \gamma P^2] \{ m_A^2 N_A + m_B^2 N_B \} + 2m_A m_B a N_A P + [m_A^2 N_A (b - 1) + m_B^2 N_B (a - 1)] \gamma P^3 \}$$

$$f = (m_A^3 N_A + m_B^3 N_B) + m_A m_B (m_A + m_B) a N_A P$$
(23)

$$\begin{aligned}
& + [m_A^2(3m_A + am_B)N_A(b-1) + m_B^2(3m_B + bm_A)N_B(a-1)]\gamma P^2 \\
& + [m_A^3(b-1)(b-2) + m_B^3(a-1)(a-2)bN_B\gamma P^3 \\
& - [3m_A^3N_A(b-1) + m_A^2m_BaN_A + m_Am_B^2bN_B + 3m_B^3N_B(a-1)](a-1)(b-1)\gamma^2P^4 \\
& - [m_A^2m_B(b-1) + m_Am_B^2(a-1)]aN_A(a-1)(b-1)\gamma^2P^5 \\
& - [m_A^3N_A(b-1)^2 + m_B^3N_B(a-1)^2](a-1)(b-1)\gamma^3P^6
\end{aligned}$$

式中 m_A 和 m_B 分别为 A_a 和 B_b 一个分子的重量减去一个水分子的重量。当重均分子量趋于无穷大,亦即粘度趋于无穷大时,就产生凝胶化现象,由(22)式立即得到凝胶点为

$$P_0 = \frac{1}{\sqrt{(a-1)(b-1)\gamma}} \quad (24)$$

当 $b = 2$ 时,(24)式即变为

$$P_0 = \frac{1}{\sqrt{(a-1)\gamma}} \quad (25)$$

这就是 Flory 和 Stockmayer 所得到的结果。

用同样的方法,可求得 A_aB_b 型,以及 A_a 与 BC 型分子间的三向缩聚反应的凝胶点分别为

$$P_0 = \frac{a - \sqrt{(a-1)(b-1)\gamma}}{(a+b-1)\gamma} \quad (26)$$

$$\left. \begin{aligned} P_0P'_0 &= \frac{1}{2\gamma(a-1)} \\ 1 - P_0 &= (1 - P'_0)^{K/K'} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

(26)式中的 P_0 为 A 基在凝胶点时的反应程度, $\gamma = \frac{a}{b}$ 。(27)式中的 P_0 和 P'_0 分别为 B 基和 C

基在凝胶点时的反应程度, K 和 K' 为 B 基和 C 基分别与 A 基起反应时的反应速度常数。

我们进行了等克分子或不等克分子比的丁二酸与异戊四醇,己二酸与异戊四醇,癸二酸与异戊四醇,己二酸与丙三醇,磷苯二甲酸分别与丙三醇和异戊四醇,在不同温度,有或无外酸作催化剂,以及有或无间甲酚作溶剂时的三向聚酯反应,实测的凝胶点与理论计算值都列举在表 2 和 3 中。由此可见,实测的凝胶点与理论计算值都很相近,均在 $\pm 1\%$ 的误差范围之内。并且证实凝胶点的确只与起始的多元酸的羧基和多元醇的羟基的克当量比,以及多元酸和多元醇的官能团的数目有关,与反应温度,多元酸或多元醇的种类,有无催化剂和溶剂存在,以及加入催化剂的量无关。Stockmayer 和 Flory 等人在研究己二酸与异戊四醇,以及磷苯二甲酸与丙三醇的三向聚酯反应时,实测的凝胶点与计算值不符,他们用分子内的缩合来解释。由我们的己二酸与异戊四醇在有间甲酚溶剂中,即在比较稀的浓度下进行试验,实测的凝胶点仍与计算值很相近,因此我们认为他们的解释是不必要的。至于磷苯二甲酸与丙三醇的三向聚酯反应,它与饱和的二元酸与多元醇的三向聚酯反应不同,凝胶点出现的时间很长,从开始至全部胶凝不能取样为止约有 10 分钟左右,后者则很快,一般均在 2~4 分钟内。如从开始出现凝胶时算作凝胶点,实测的与计算值仍很相近;如以完全胶凝不能取样时算作凝胶点,则实测的比计算值大。我们认为应该从开始出现凝胶时算作凝胶点比较合理。

反应速度常数与分子结构的关系

我们以等克分子比的乙二醇,二乙二醇醚,1,2-丙二醇,1,4-丁二醇和 1,6-己二醇分别与丁二酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸和癸二酸,以及乙二醇,1,2-丙二醇和 2,3-丁二醇分别与顺丁烯二酸,次甲基丁二酸和磷苯二甲酸在 150°C 和无外加酸存在时进行聚酯反

表 2 二元酸与多元醇的三向聚酯反应实验测得的凝胶点与理论计算值的比较

二元酸与多元醇	$\gamma = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{OH}]}$	反应温度 ℃	凝 胶 点	
			实验值	理论值
丁二酸与异戊四醇	1	160	0.591	0.572
”	1	170	0.580	”
”	1	180	0.575	”
”	1	190	0.564	”
己二酸与异戊四醇	1	160	0.570	”
”	1	170	0.566	”
”	1	180	0.569	”
”	1	190	0.571	”
”	1	200	0.569	”
”*	1	160	0.579	”
”**	1	170	0.574	”
”	0.8	170	0.651	0.646
”	0.9	170	0.619	0.609
”	1.1	170	0.553	0.550
”	1.2	170	0.526	0.522
”	1.3	170	0.505	0.506
癸二酸与异戊四醇	1	160	0.582	0.577
”	1	170	0.581	”
”	1	180	0.579	”
”	1	190	0.571	”
”	1	200	0.572	”
己二酸与丙三醇	1	180	0.709	0.707
”	1	190	0.701	”
”	1	200	0.704	”
”	1	210	0.707	”

* 有 0.1N 硫酸作催化剂;余无。

** 有间甲酚作溶剂;余无。

表 3 等当量比的磷苯二甲酸与多元醇的三向聚酯反应实测的凝胶点与理论计算值的比较

多 元 醇	反应温度 ℃	凝 胶 点	
		实验值	理论值
丙 三 醇	180	0.698—0.726	0.707
”	190	0.709—0.735	”
”	200	0.705—0.741	”
”	210	0.707—0.735	”
异 戊 四 醇	190	0.580—0.601	0.572
	200	0.571—0.597	”

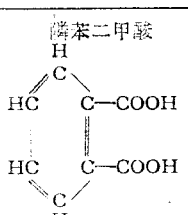
应,所得实验结果都是 2½ 级反应,再一次以大量的实验数据验证了我们提出的氢离子催化机构。它们的反应速度常数分别如表 4 和 5 所示。

由表 4 明显看出:同一种二元醇与不同的二元酸起聚酯反应,反应速度常数相差不大,平均在 ±20% 范围内变化,说明分子末端的两个羧基,当中间相隔的原子数多时,彼此影响很小,可以把它们看作彼此独立的官能团,具有相同的反应速度常数。

表 4 二元酸与二元醇的反应速度常数 $K \cdot 10^3$ [(千克/克当量)^{3/2}/分]

酸 名	乙 二 醇	1,2-丙二醇	二乙二醇醚	丁 二 醇	己 二 醇
丁 二 酸	0.68	0.37	0.80	1.65	2.24
戊 二 酸	0.64	0.34	0.75	1.44	1.96
己 二 酸	0.57	0.29	0.65	1.27	1.48
庚 二 酸	0.43	0.28	0.64	1.07	1.67
辛 二 酸	0.57	0.30	0.61	1.17	1.49
壬 二 酸	0.61	0.30	0.63	1.12	1.49
癸 二 酸	0.70	0.36	0.69	1.39	1.77

表 5 不饱和的二元酸与二元醇在 150°C 时的反应速度常数 $K \cdot 10^3$ [(千克/克当量)^{3/2}/分]

酸 名	乙 二 醇 HO CH ₂ CH ₂ OH	1,2-丙二醇 HO CH ₂ CH OH CH ₃	2,3-丁二醇 HO CH CH OH CH ₃ CH ₃
顺丁烯二酸 CH=CH COOH COOH	0.75	0.30	0.20
次甲基丁二酸 CH ₂ =C-CH ₂ COOH COOH	0.36	0.19	0.16
邻苯二甲酸 	0.29	0.19	0.17

从表 4 和 5 中的实验数据,还可看出三个现象:(1)当乙二醇中的氢原子换成一个甲基或两个甲基,成为 1,2-丙二醇或 2,3-丁二醇时,反应速度常数相应降低,即 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{HOCH}_2\text{CHOH} > \text{HOCH} \text{CHOH}$;

(2)当碳链增长,由乙二醇到 1,4-丁二醇,再到 1,6-己二醇时,反应速度常数逐步增加;

(3)同一种二元醇与不饱和的二元酸起聚酯反应时,顺丁烯二酸的反应速度常数最大,次甲基丁二酸与邻苯二甲酸的较小,并且二者相差不大。前二现象可从分子结构和聚酯反应机构得到解释。后一现象可用这三种二元酸的电离常数不同来解释,即顺丁烯二酸的电离常数最大,故反应最快,反应速度常数最大,次甲基丁二酸与邻苯二甲酸的电离常数基本相近,比顺丁烯二酸的小,故其反应速度常数相差不大,比顺丁烯二酸的小。

总的来说,最近这三年,我们在聚酯反应动力学方面作了这些工作,目前正在进行酯的裂解反应机构,如醇解,酸解,氨解和水解反应机构的研究。为了进一步使我们的研究结果更臻完善,请我国化学家多多提出批评,是我们深切期望的。

参 考 文 献

- [1] 唐敦庆,岳国粹,林德厚,李玉伟,李时伟,科学记录, 1, 225 (1957).
 [2] 唐敦庆,岳国粹, J. Polymer Sci.; 35, 219 (1959).

- [3] 唐敖庆, 岳国粹, 丁开爽, 赵成大, 朗佩珍, 化学学报, **25**, 1 (1959).
- [4] 唐敖庆, 岳国粹, 同上, **25**, 10 (1959).
- [5] 唐敖庆, 岳国粹, 金春山, 曲宝成, 刘金香, 同上, **25**, 17 (1959).
- [6] 唐敖庆, 江元生, 同上, **22**, 271 (1956).
- [7] 唐敖庆, 江元生, 科学记录, **2**, 100 (1958).
- [8] 唐敖庆, 岳国粹, 郑仁坤, 金荣达, 同上, **3**, 9 (1959).
- [9] 唐敖庆, 岳国粹, 许川璧, 刘金波, 同上, **3**, 16 (1959).
- [10] N. N. Menshytkin, Ber., **15**, 162 (1882).
- [11] H. Dostal and R. Raff, Monatsh. Chem. **58**, 188, 247 (1936).
- [12] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **59**, 466 (1937): ibid., **61**, 3334 (1939).
- [13] С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ДАН. **64**, 211 (1949).
- [14] J. Colonge and P. Stuchlik, Bull. Soc. chin. France, 267 (1950).
- [15] M. Davies, Research (London), **2**, 544 (1949).
- [16] M. Davies and J. Hill, Trans. Faraday Soc., **49**, 395 (1953).
- [17] P. J. Flory, J. Am. chem. Soc., **63**, 3083, 3091, 3079 (1941).
- [18] M. H. Stockmayer, J. chem. phys., **11**, 45 (1943).