

· 研究简报 ·

乙二醇与顺丁烯二酸及邻苯二甲酸酐 聚酯化反应动力学的研究*

张栗红** 雷依庆
(太原工业大学精细化工研究所, 太原)

袁履冰
(大连理工大学化学系, 大连)

关键词 动力学, 乙二醇, 邻苯二甲酸酐, 顺丁烯二酸, 聚酯化

聚酯化反应是逐步增级的缩聚过程^[1], 是由氢离子催化的反应^[2], 总的动力学方程为

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

k 为真实反应速率常数。Flory^[3] 认为自催化时, 氢离子浓度等同于羧基浓度, 从而得到自催化时的动力学方程(2)及积分式(3)。

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (2)$$

$$\frac{r-1}{1-P} - \ln \frac{r-P}{1-P} = k_1 t + k_0 \quad (3)$$

式中 $r = [\text{OH}]_0/[\text{COOH}]_0$, $P = (C_0 - C)/C_0$, $k_0 = (a/a_0) - \ln r$, $k_1 = a^2 k$, $a = (r-1)C_0$ 。

Lin^[4,5] 则认为, 自催化反应中氢离子浓度取决于二元醇的浓度, 即 $[\text{H}^+] = k_b[\text{OH}]$, k_b 为二元酸的表观解离常数。他得到的动力学方程为方程(4)及积分式(5)。

$$-d[\text{COOH}]/dt = k'[\text{COOH}][\text{OH}]^2 \quad (4)$$

$$\ln \frac{r-P}{1-P} - \frac{r-1}{r-P} = a^2 k' t + k_b = k_1 t + k_0 \quad (5)$$

式中 $k' = k_b k$, $k_0 = \ln r - (r-1)/r$, 其余符号意义同上。

Lin 等人还认为, 当二元醇浓度较大时 ($r > 4$), 氢离子浓度不饱和而依赖于酸本身的电离, $[\text{H}^+] = k'_b[\text{COOH}]$, 忽略二元醇浓度变化, 则得到方程(6)及积分式(7)。

$$-d[\text{COOH}]/dt = k''[\text{COOH}]^2 \quad (6)$$

$$C_0 k'' t = \frac{1}{1-P} - 1 \quad (7)$$

其中 $k'' = k k'_b$ 。

本文研究了乙二醇与顺丁烯二酸及邻苯二甲酸酐(分别简称顺酸及苯酐)在无外酸催化及不等摩尔比时的聚酯化反应, 其动力学结果有一定的规律性。

1. 实验方法

实验所用药品均为分析纯试剂。乙二醇经重蒸馏后使用, 馏分 92—93°C/13mmHg。

* 1989年3月5日收到; ** 通讯联系人。

顺酸 mp139—140°C, 苯酐 mp130—131°C. 反应在细长锥形三口瓶中进行, 用油浴恒温 ($\pm 0.2^\circ\text{C}$), 反应中通 1—4 l/h 的纯 N_2 以保证反应生成的水份及时带出. 定时取样, 称重后用丙醇溶解, KOH/乙醇滴定羧基浓度, 酚酞为指示剂. 实验中由于水的移去, 酸浓度用下式纠正

$$C = \frac{C_e(W_0 - 18) \times 1000}{W_0(1000 - 18C_e)}$$

其中 C_e 是表观酸浓度 (equiv./Kg), C 是实际酸浓度 (equiv./Kg), W_0 是基于 1mol 二元酸的初始样品总重 (Kg).

根据动力学方程做图, 用最小二乘法求出直线斜率, 从而求出反应速率常数 k , 由不同温度下的 k 即可求出反应的表现活化能 E .

2. 乙二醇与顺酸及苯酐的反应

乙二醇与顺酸及苯酐的反应结果见图 1、图 2、图 3、图 4 及表 1. 由图 1—4 求出的反应速率常数列于表 2. 结果表明, 乙二醇与顺酸及苯酐的反应动力学过程与 Lin 的

表 1 乙二醇与顺酸的反应

t (min)	C (mol/Kg)	P	$\ln \frac{r-P}{1-P} - \frac{r-1}{r-P}$
0	4.1631	0.0000	0.1931
10	2.1563	0.4820	0.4164
20	1.4123	0.6608	0.6325
40	1.2329	0.7039	0.7049
60	0.8925	0.7856	0.9107
80	0.7430	0.8125	1.0390
150	0.4014	0.9036	1.5192
250	0.2185	0.9475	2.0480
350	0.0944	0.9773	2.8300
465	0.0559	0.9866	3.3390
500	0.0464	0.9888	3.5141

$r = 2.0, T = 170^\circ\text{C}$

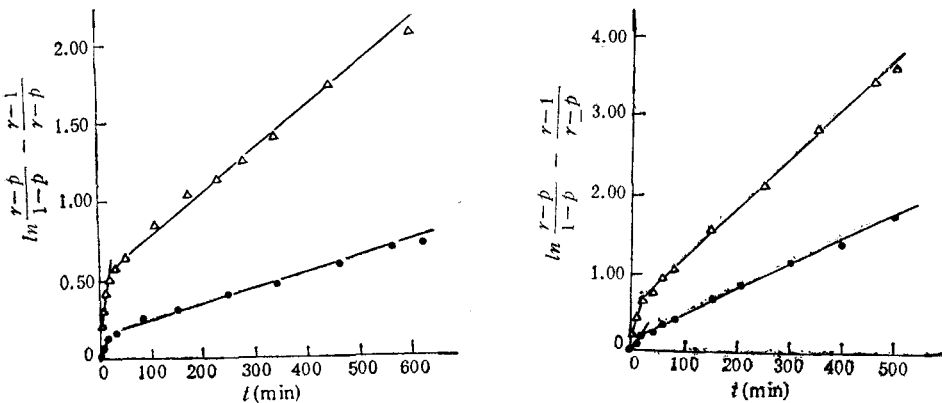


图 1—2 乙二醇与顺丁烯二酸的反应结果

○ $r = 1.3 T = 150^\circ\text{C}$ △ $r = 2.0 T = 150^\circ\text{C}$ ○ $r = 1.3 T = 170^\circ\text{C}$ △ $r = 2.0 T = 170^\circ\text{C}$

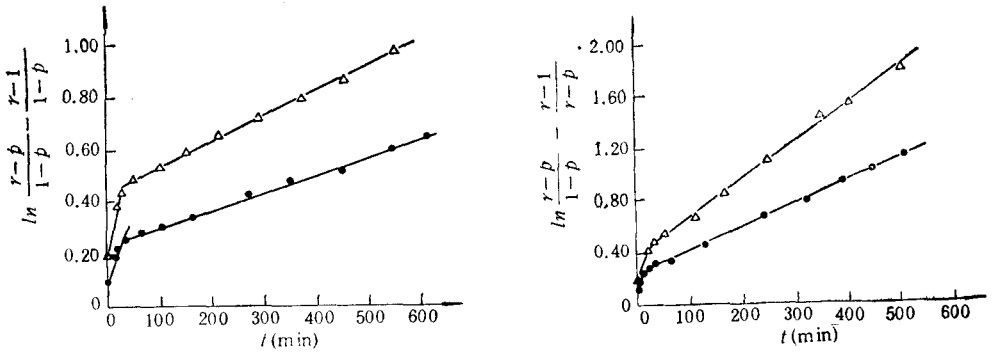


图 3-4 乙二醇与邻苯二甲酸酐的反应结果

○ $r = 1.6$ $T = 150^\circ\text{C}$ $\Delta r = 2.0$ $T = 150^\circ\text{C}$ ○ $r = 1.6$ $T = 170^\circ\text{C}$ $\Delta r = 2.0$ $T = 170^\circ\text{C}$

方程相一致。两个反应中都明显存在着两个反应速率常数 k_1 及 k_2 ，这是由于反应较快的第一个羧基反应后生成的单酯对第二个羧基的反应有空间障碍作用的结果。直线交点处的 P 基本等于 50%。

表 2 乙二醇与顺酸及苯酐的反应速率常数

二元酸 r		二元酸			
		顺 $k_1(\times 10^{-4})$	酸 $k_2(\times 10^{-4})$	苯 $k_1(\times 10^{-4})$	酐 $k_2(\times 10^{-4})$
$T(^\circ\text{C})$	150	1.3	1.830	0.355	
		1.6		3.681	0.403
		2.0	11.780	1.482	7.867
	170	1.3	2.660	1.205	
		1.6		6.072	1.069
		2.0	12.740	3.511	11.030

k 的单位均为 $\text{Kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

表 3 列出了不同反应温度、不同 r 值时顺酸及苯酐与乙二醇反应的速率常数 k_1 与 k_2 之比 k_1/k_2 。由表中可看出，在反应温度及 r 值相同时 ($r = 2.0$)，顺酸的 k_1/k_2 值小于苯酐的 k_1/k_2 ，这主要是由于苯酐生成的单酯的空间障碍比顺酸生成的单酯的空间障碍大的缘故。对同一种反应，随着反应温度升高，这种空间障碍的影响相对减小，表现在 k_1/k_2 值的逐渐减小。

表 4 是由表 2 中的反应速率常数所计算的活化能值。 E_1 及 E_2 分别对应于 k_1 及 k_2 。表中所有 E_1 及 E_2 都分别相接近，对于同一反应， $E_1 < E_2$ ，这是可以预料的。二种反应的 E_1 和 E_2 基本处于同一数量级，对于同样的反应，可以预见它们反应历程的相似性。

3. 乙二醇浓度较大时与顺酸及苯酐的反应

乙二醇浓度较大时与顺酸及苯酐的反应结果分别按方程 (5) 及 (7) 做图得图 5 及图

表 3 乙二醇与顺酸及苯酐的反应速率常数之比 k_1/k_2

二元酸		r		1.3		1.6		2.0	
		$T(^{\circ}\text{C})$							
顺酸	150	5.15	—	7.95	—	—	3.63	—	—
	170	2.21	—	—					
苯酐	150	—	9.13	10.67	—	5.68	5.05	—	—
	170	—	—	—					

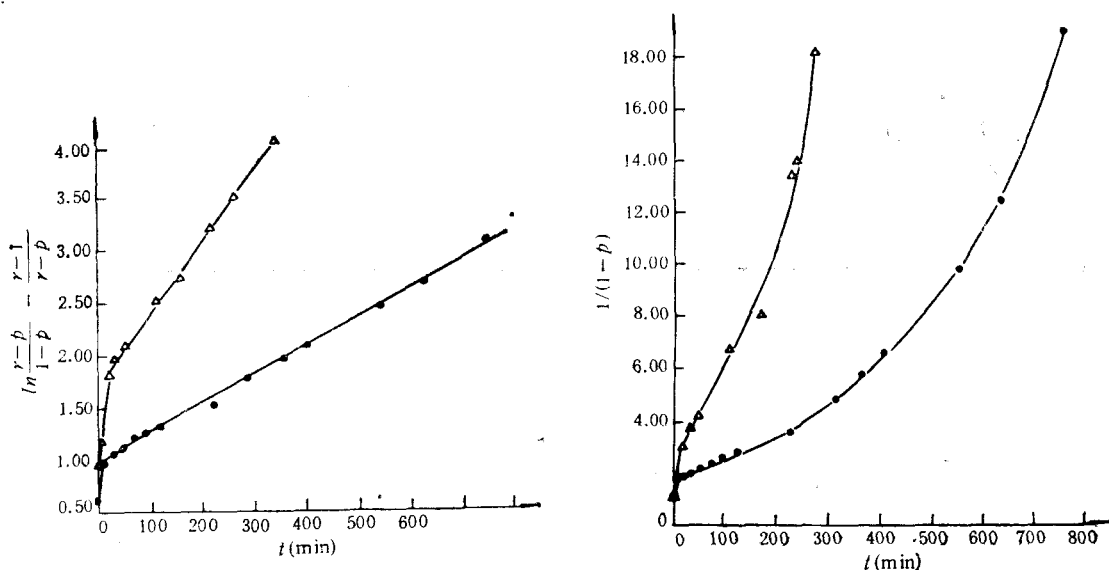


图 5-6 乙二醇与顺酸及苯酐的反应

○ $r=4.0$ $T=170^{\circ}\text{C}$ △ $r=6.0$ $T=170^{\circ}\text{C}$

6. 按照 Lin 的观点,一般当 r 较大时 ($r > 4$), 二元酸与二元醇聚酯化反应的动力学

表 4 乙二醇与顺酸及苯酐反应的活化能值

二元酸		r		1.3		1.6		2.0	
		E ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-4}$)		E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
顺酸	150	2.913	9.520	—	—	0.610	6.719	—	—
	170	—	—	—	—	—	—		
苯酐	150	—	—	3.899	7.592	2.633	8.455	—	—
	170	—	—	—	—	—	—		

过程符合方程(7),即 $1/(1-p)-t$ 应为直线.由图(6)可看出,即使当 $r=6$ 时,顺酸与

乙二醇的反应按方程(7)做图仍不是直线,而按方程(5)做图则是很好的直线(图(5)).所以, Lin 的结论不适用于乙二醇与顺酸或苯酐的反应. 在此时的反应条件下, $[H^+]$ 仍等于 $k_b[OH]$, 而不等于 $k'_b[COOH]$. 这说明即使二元醇浓度较大时, 二元酸在二元醇中的解离仍然很小, $[H^+]$ 并不取决于 $[COOH]$, 而取决于二元醇的浓度.

参 考 文 献

- [1] 林尚安、陆耘、梁兆熙,《高分子化学》,科学出版社,1978,214.
- [2] Goldschmidt H. et al., *Z. Physic Chem.*, **1913**, 81, 30.
- [3] Flory P.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, 59,466.
- [4] Lin C.C. and Hsieh, K.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 2711.
- [5] Lin C.C. and Yu, P. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1978**, 16, 1005.

KINETIC STUDIES ON THE POLYESTERIFICATION OF ETHYLENE GLYCOL WITH MALEIC ACID AND PHTHALIC ANHYDRIDE

ZHANG Lihong LEI Yiqing

(Special Institute of Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan)

YUAN Lübing

(Department of Chemistry, Dalian University of Science and Technology, Dalian 116024)

ABSTRACT

Kinetic studies of polyesterification of ethylene glycol and dibasic acid (maleic acid and phthalic anhydride) were investigated. The kinetic data obtained from reactions are agree with the corresponding equations proposed by Lin, but when the concentration of ethylene glycol is higher, the kinetic processes do not fit with Lin's view. In all reactions, two reactive rate constants are existed obviously.

Key words kinetic, ethylene glycol, phthalic anhydride, maleic acid, polyesterification