

聚酯合成反应研究

(译 文 集)

大连合成纤维研究所 译

化 学 工 业 出 版 社

聚酯合成反应研究

(译 文 集)

大连合成纤维研究所 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书收集了七十年代国外关于聚酯合成反应方面的论文34篇。内容包括：对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换、对苯二甲酸与乙二醇或环氧乙烷的直接酯化、单体缩聚以及聚合物的降解等反应过程，着重介绍了国外在反应条件和影响因素、催化反应机理和催化剂活性、化学平衡与反应动力学、降解反应和副反应等方面的科研成果。可供从事聚酯科研和生产的技术人员阅读，也可作为大专院校高分子专业和化学纤维专业教学参考书。

聚酯合成反应研究

(译文集)

大连合成纤维研究所 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张11³/₈字数261千字印数1—1.850

1981年11月北京第1版1981年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3282定价1.20元

译 者 的 话

聚酯纤维（商品名称为涤纶）是合成纤维中增长速度最快、产量最高的品种。在轻纺工业中占有非常重要的地位，在其他工业领域中的应用范围也在日渐扩大。近几年来，我国的聚酯纤维工业获得了迅速的发展。世界各国对聚酯纤维的原料——聚对苯二甲酸乙二酯的合成，进行了大量的研究工作。但是，发表关于聚酯合成反应方面的理论性文章却不多，尤其是关于反应动力学的研究工作进展较缓慢，至今尚未提出一个理想的动力学模型。然而，关于催化剂的评选和影响因素的研究却取得了一些可喜的成果。为了促进我国聚酯纤维工业的发展，为了提高我国聚酯研究工作的理论水平，我们从七十年代国外所发表的有关聚酯合成反应的文献中，选译了34篇具有代表性的论文，介绍国外聚酯化学的研究成果和进展情况。按照内容分为四个部分：一、关于反应条件和影响因素的研究；二、关于催化反应机理和催化剂活性的研究；三、关于化学平衡和反应动力学的研究；四、关于降解反应和副反应的研究。其中所涉及的化学反应有：对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换反应，对苯二甲酸与乙二醇或环氧乙烷的直接酯化反应，单体对苯二甲酸双 β -羟乙酯（BHET）的缩聚反应以及聚合物的降解反应等。重点是关于缩聚反应的研究。因此，本译文集可供从事聚酯纤维生产和科研的技术人员参考，也可作为有关高等院校高分子专业和化纤专业教学参考书。

本书由大连合成纤维研究所情报室翻译，倪天民负责总审校。由于水平所限，书中错误在所难免，敬希读者批评指正。

目 录

关于反应条件和影响因素的研究	1
酸类对于对苯二甲酸二甲酯交换反应速度的影响	1
溶剂对于对苯二甲酸和环氧乙烷反应的影响	9
减压对于聚对苯二甲酸乙二酯生成的影响	23
催化剂、稳定剂和温度对BHET缩聚过程的影响	28
搅拌对BHET缩聚过程的影响	34
在酸的衍生物存在下高分子量PET缩聚的 改进方法	38
共聚的聚对苯二甲酸二甘醇醚酯对 PET 热稳定性的影响	62
在二羧酸存在下聚对苯二甲酸乙二酯的生成	72
聚对苯二甲酸乙二酯的固态缩聚方法	93
关于催化反应机理和催化剂活性的研究	106
金属化合物在DMT和EG酯交换反应中的 催化活性	106
金属化合物在BHET缩聚过程中的催化活性	120
对苯二甲酸双 β -羟乙酯缩聚过程中的 催化作用机理	129
在PET的生成模型反应中金属化合物催化作用的 Hammett关系	139
用分子轨道法研究PET生成反应中金属化合物的 催化作用	146
在PET的生成反应中用螯合型配位体	

控制催化活性	153
五价铋化合物在PET合成中催化活性的评价	161
在DMT与EG的酯交换反应中催化剂的阴离子对 反应效果的影响	166
关于化学平衡与反应动力学研究	170
对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯交换反应动力学的 两个模型	170
对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换速度	184
聚对苯二甲酸乙二酯生成中的缩聚平衡和催化酯 交换反应动力学	196
齐聚反应在对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯交换 中的重要性	216
对苯二甲酸与乙二醇直接酯化所得生成物的 缩聚反应	233
对苯二甲酸双 β -羟乙酯的熔融缩聚反应	245
BHET缩聚过程的链增长反应和降解反应	255
聚酯熔体中的扩散和反应	266
对苯二甲酸乙二酯的缩聚反应动力学	279
减压下聚对苯二甲酸乙二酯的缩聚反应速度	295
对苯二甲酸乙二酯缩聚过程的模拟方法	304
关于降解反应和副反应的研究	320
BHET缩聚过程中的降解反应	320
作为PET模型化合物的二苯甲酸乙二酯的热解	328
PET热降解模型反应中金属化合物催化效应的 Hammett关系	334
金属化合物在二苯甲酸乙二酯热解中的催化活性	338
PET制造过程中的副反应：二甘醇的生成	341
DMT与EO反应过程中生成醚键的动力学研究	346

关于反应条件和影响因素的研究

酸类对于对苯二甲酸二甲酯 酯交换反应速度的影响

E. Šitter, J. Jalovecký

提 要

本文研究了某些有机酸存在时，对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 与乙二醇 (EG) 酯交换的反应速度。当单羧酸存在时，通常形成所用催化剂的阴离子，它对反应速度仅略有降低；但是，有二羧酸存在时，则大大降低反应速度。上述这些酸可能存在于 EG、DMT 或改性剂中，如草酸存在于 EG，对苯二甲酸则存在于 DMT 中。对苯二甲酸的单酯也具有同样的影响。反应时，二级反应速度常数的降低可用酯交换中生成羧基来解释。

前 言

Zimmermann 和 Schaaf⁽¹⁾ 曾报道过羧基对 DMT 和 EG 酯交换反应速度的影响，他们发现反应速度随着羧基含量的增加而降低。

Hovenkamp⁽²⁾ 也研究了羧基含量对于由苯甲酸乙二醇生成二苯甲酸乙二醇模拟反应系统的影响。他用加入不同数量苯甲酸的方法，改变反应混合物中羧基含量，来说明与反应速度常

数的依赖关系。用醋酸锰(Ⅰ)(以及类似的醋酸铅、醋酸锌和醋酸钙)为催化剂,则反应速度常数随着羧基含量的增加而降低。

根据上述这些人的工作,反应混合物中羧基的含量会引起酯交换反应速度的降低,并且这种降低取决于所用酸的强度和所用酸的分子结构。但是,人所共知,在酯交换反应时,常把按克分子比过量的脂肪酸加到所用催化剂盐类中去,以便防止生成不溶性的化合物^[3]。

同样,纯DMT和纯EG反应时,在反应混合物中,也会遇到羧基含量的增加。羧基的生成是由于与酯交换反应同时发生的副反应所引起的,在这种条件下,不仅生成—COOH基,而且还会生成二缩乙二醇、二恶烷、醛等等^[5]。

此外,在反应前,当DMT加热熔融时,通过水解特别是氧化也可能生成羧基^[1、4]。同样,当EG和空气接触受热时(如EG由缩聚回收,或EG储存期间等等^[6]),在EG中也会生成某些酸性化合物(如醇酸,水合乙醛酸,草酸)。

根据上述事实,可见研究某些个别酸类对酯交换反应速度的影响是十分必要的。我们选择了下列各种酸、是因它们存在于反应混合物中,或可能在反应混合物中产生的具有代表性的酸。通常形成催化剂阴离子的酸,有甲酸、乙酸和丙酸以及类似的挥发性棕榈酸。我们使用了对苯二甲酸和对苯二甲酸单甲酯,是因为DMT中可能含有这些酸。就可能存在于EG中的那些酸来说,我们使用了草酸。此外,我们还使用了另一些酸,以便获得关于酸度和分子结构影响的数据。

实 验

酯交换反应是在三颈烧瓶中进行的。并备有精馏柱、搅拌器、水银温度计、电阻温度计以及带有不锈钢针头的注射器,

它的作用是为了向反应混合物中注入一定量的催化剂溶液。烧瓶浸入由恒温加热器加热的硅油浴中，由插入反应混合物中的电阻温度计控制。将反应混合物的温度控制在 $\pm 6^{\circ}\text{C}$ 。反应生成的甲醇，在 25°C 收集于锥形量管中计量。在量管和接通外部大气之间，设有用冰制冷的冷凝器。量管中甲醇的体积精确测准至0.1毫升，并且要把冷凝器中收集的甲醇量予以校正。在开始反应前，全部装置充入干燥氮气冲洗，然后，再将氮气的流速固定在2毫升/分钟。

将DMT97.1克（0.5克分子）、EG122.1克（约2克分子）、甲醇20毫升（为使反应混合物和蒸汽空间在开始反应前达到饱和）和少量作为试验的酸装入烧瓶中。在达到要求温度并蒸出过量的甲醇以后，催化剂的乙二醇溶液为0.0004克分子/克分子DMT。

根据下列假设可由蒸出甲醇的数量算得反应速度常数。

- （1）在此实验条件下，预缩聚反应可以忽略不计。
- （2）一生成甲醇，则立即蒸出，不使产生有影响的逆反应。
- （3）实验时，装置中甲醇的排除量保持不变。
- （4）反应混合物体积的改变与馏出的甲醇量成正比。

反应混合物的初始体积数按所使用的反应组分在 160°C 时的总体积数计算，100%转化后的体积数按在相同温度下生成的对苯二甲酸双 β -羟乙酯和过量乙二醇的总体积数计算。

在上述的假设条件下，根据具有连续变化的反应混合物体积的二级催化反应公式，来计算酯交换反应速度常数。

$$\frac{kN_{kat}t}{V_0^2} = \frac{v^2}{M_0^2} M - \frac{\left(2 \frac{v}{M_0} D_0 - 1\right)^2}{2G_0 - 2D_0} \ln \left[\frac{2D_0 - M}{2D_0} \right]$$

$$+ \frac{\left(\frac{V}{M_0} G_0 - 1\right)^2}{2G_0 - 2D_0} \ln \left[\frac{2G_0 - M}{2G_0} \right]$$

其中

$$v = \frac{V_0 - V}{V_0}$$

V_0 ——反应前反应混合物的体积 (升);

V ——在100%转化时, 反应混合物的体积 (升);

t ——时间 (分);

N_{kat} ——催化剂数量 (克分子);

M ——蒸出甲醇的数量 (克分子);

D_0 ——DMT的初始数量 (克分子);

G_0 ——EG的初始数量 (克分子);

M_0 ——在100%转化时, 甲醇的理论数量 (克分子);

k ——反应速度常数 ($\text{升}^2 \times \text{克分子}^{-2} \times \text{分}^{-1}$)。

结 论

图1表示出DMT和EG的酯交换反应转化率为时间的函数。我们可由图看到脂肪族和芳香族单羧酸对酯交换反应速度没有多大影响。另一方面, 在有邻羟基苯甲酸、对苯二甲酸单甲酯以及芳香族和脂肪族二羧酸存在时, 则反应速度显著下降。在草酸、己二酸和对苯二甲酸存在的情况下, 反应速度的降低是由于从反应系统中沉淀出锌盐所引起的。在向反应混合物中加入催化剂溶液以后, 我们能立即观察到生成了不溶的化合物。

在邻羟基苯甲酸存在的情况下, 可以用生成比较稳定的锌的螯合物, 或者生成这种较强酸的锌盐来解释反应速度降低的原因。同样的解释也可分别用于对苯二甲酸单甲酯和3,5-二羧

基苯磺酸钠的反应。确切的来说，这些盐类如同易溶的离子一样可溶解于反应混合物中，因此，在金属和乙二醇氧基之间很

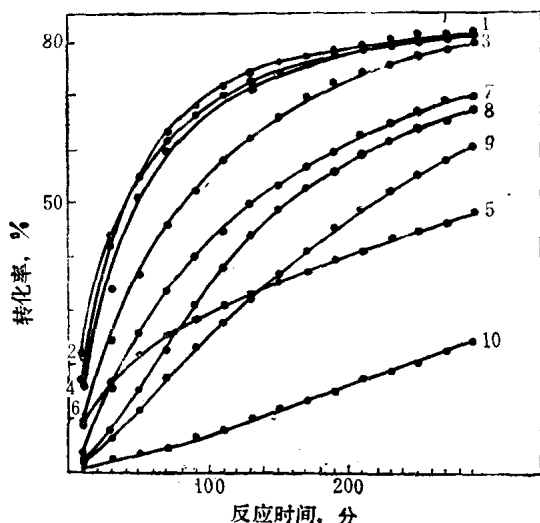
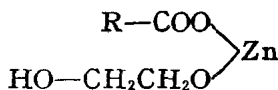


图 1 转化率与时间的函数关系

1—未加酸；2—醋酸；3—棕榈酸；4—苯甲酸；5—草酸；6—邻羟基苯甲酸；7—对苯二甲酸单甲酯；8—3,5-二羧基苯磺酸钠；9—己二酸；10—对苯二甲酸
浓度皆为 1×10^{-3} 当量/克分子 DMT

难生成共价键^[7-8]，仅生成少量的半乙二醇锌，例如：



这种过程是通过“授受”（Push and pull）反应，然后，于酯基交换过程中发生的。

图 2 表示时间与速度常数 k 的依赖关系。正如图 2 中可看到

的那样，在单羧酸存在下进行反应时，反应速度常数随着时间而不断降低，没有酸存在时也是如此。但是，如有二羧酸和对苯二甲酸单甲酯存在时，则速度常数几乎保持稳定。这一事实说明，在前一种情况下，反应速度常数不断降低是由于催化活性不断降低的结果，而不是由于进行这种反应的实验安排不当所造成的。

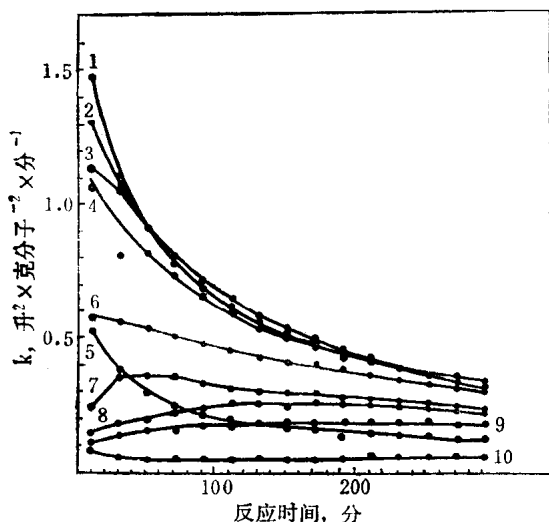


图 2 在160℃下酯交换反应速度常数 k 与时间的函数关系
1~10所代表的各种酸及其浓度均同图1

上述催化活性的降低，多半由于酸的生成引起的。在反应系统中，这些酸的产生，是因对苯二甲酸酯水解，或酯同乙二醇反应而进一步生成二缩乙二醇^[5]，或者因乙二醇被催化氧化而生成的。

在所采用的实验条件下，于开始反应后的20至200分钟内，

通过羧基的化学分析，观察到反应混合物中羧基浓度不断增加。反应开始前的羧基浓度，是由所用混合物组分的分析结果来计算的。

如果羧基的增加是转化率的函数，则能算出各个实验测定的催化剂瞬间活性，再将活性数值代入动力学方程（1）中，即可算出反应速度常数 k ，如表 1 所示。

表 1

时间, 分	10	20	30	40	50	60
羧基, 克分子 $\times 10^4$	8.00	9.45	10.98	11.89	12.47	12.98
k (平均值)	2.34	2.39	2.42	2.39	2.25	2.15

时间, 分	70	80	90	100	200	
羧基, 克分子 $\times 10^4$	13.43	13.76	14.08	14.31	16.49	
k (平均值)	2.08	1.99	1.91	1.83	1.30	

在反应后期，算出的速度常数 k 值下降的特征，很可能是由于生成大量的酸，而极大地降低了催化剂活性所引起的。这种事实在测定羧基时可看出。但是，也不能排除在反应描述和反应速度常数计算时所忽略的因素有较大的影响。

在对苯二甲酸单甲酯存在下，与反应时间有关的速度常数收敛于反应过程中观察得到的实际常数值的事实，部分地证实了上述的观点。

由图 2 可看到单羧酸也影响反应速度，特别是在反应初期。对常压反应系统来说，这种作用的大小首先取决于酸的沸点，但是，从逻辑上来讲，我们绝不能消除所用酸的强度的影响。然而，基于我们实验的结果还不能进一步论证这一事实。

当论述实验中所用酸的影响时, 反应速度常数 $k(50)$ 是按所有常数 k 的算术平均值来计算的。这些常数 k 是每隔10分钟从蒸出甲醇的量来计算的, 直至转化率达到50%为止。算得的数值 $k(50)$ 连同所用酸的沸点和离解常数一并列于表2中。

表 2

酸	沸点, $^{\circ}\text{C}$	离解常数 $\times 10^4$	用量, 克分子/ 克分子DMT	$k(50)$
甲 酸	100.7	1.76	0.001	1.11
乙 酸	118.5	0.175	0.001	1.08
丙 酸	141.3	0.134	0.001	0.98
棕 榈 酸	339 (分解)	0.020	0.001	1.03
苯 甲 酸	249	0.624	0.001	0.90
邻羟基苯甲酸	79 (升华)	20.4	0.001	0.51
草 酸	150 (升华)	590	0.0005	0.20
		0.640		
己 二 酸	265.0	0.370	0.0005	0.16
		0.387		
对苯二甲酸单甲酯	?	?	0.001	0.32
对苯二甲酸	300 (升华)	3.10	0.001	0.05
		0.150	0.0005	0.05
			0.0002	0.33
			0.0001	0.93
3,5-二羧基苯磺酸钠	?	?	0.001	0.22
未加酸	—	—	—	1.20

参 考 文 献

- [1] H. Zimmermann and E. Schaaf, Faserforsch Textiltech., 20, 185(1969)
- [2] S. G. Hovenkamp, Int. Union Pure Appl. Chem. Symp. Macromol. Chem., Budapest 1, 113(1969)
- [3] U. S. Patent 3,597,471, E. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, Del.
- [4] I. Alexandru Etal., Mater. Plast., 1, 136(1964)

- [5] S. G. Hovenkarop and J. P. Munting, Int. Union Pure Appl. Chem. Symp. Macromol. Chem., Budapest, 1, 119(1969)
 [6] R. Řeřicha, M. Řeřichová, Z. Šir, unpublished results.
 [7] E. Berner, E. Aaberg, Suom Kemistsilenti, 31, 53(1958)
 [8] K. Yoda et al., Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 909(1964)

译自 “J. Polym. Sci., Sympo., ”

No. 42, P. 331-337(1973)

(张益千译 倪天民校)

溶剂对于对苯二甲酸和 环氧乙烷反应的影响

桶田秀雄等

提 要

本文探讨了用对苯二甲酸 (TPA) 和 环氧乙烷 (EO) 合成对苯二甲酸双 β -羟乙酯 (BHET) 的方法。

研究结果证实：与以往用溶剂可促进反应的说法相反，用溶剂稀释反应物导致反应速度降低，不用溶剂反而使反应进行顺利，并加快反应速度。

探讨无溶剂系统的反应条件，获得如下结果：

(1) 反应速度对催化剂的用量是一级反应，对 EO 的浓度也是一级反应。

(2) 反应温度在 90~130℃，以 110℃ 为佳。

(3) 副产物 (醚化物) 的生成量受反应系统中 EO/TPA 克分子比的影响，如果 EO 量过多，但能适

当地控制反应条件，那么可使反应产物中醚化物含量保持在1.0%（克分子）以下，此量在实际应用上无影响。

并且对无溶剂法和溶剂法的聚合物（反应生成物直接聚合制得的聚合物）质量作了对比研究，发现在色泽上无溶剂法远远优于溶剂法，而在其他方面二者无甚差别。

前 言

合成纤维中对苯二甲酸乙二酯（PET）的生产最近发展很快，产量已超过尼龙^[3]。这可能是因其性能优良和价格便宜之故。实际上，其制造过程即使在高度合理化的今天，仍然大部分采用对苯二甲酸二甲酯（DMT）法，但目前正在摆脱此法，以寻求更加合理的制法。

DMT法或所谓直接聚合法，是用乙二醇（EG）与DMT或对苯二甲酸（TPA）反应，放出甲醇或水，聚合制得PET。

若用环氧乙烷（EO）同TPA直接进行加成反应并能有效地制得BHET，则过程将被缩短并且合理。TPA极难精制，而BHET却很容易地用溶剂（例如水等）进行精制。由于BHET精制对原料TPA的质量要求低，得到的BHET纯度也高，所以用此法制得的PET质量好。关于这一点Ludewig已强调过。

关于用EO制BHET的方法，ICI^[2]、Du Pont^[3]、Mobil^[4]、Olin Mathieson^[5]等公司已进行过研究，但这些公司都使用水或有机溶剂（以下简称溶剂法），该法不仅收率低，而且操作复杂，据说均未实现工业化。

作者用溶剂法进行的条件探索发现：不用溶剂反而使反应进行得迅速而顺利。对各种反应条件进行研究，取得了预期的

结果, 本文便介绍在以下几方面的研究结果: (1) 甲乙酮溶剂法, (2) 其他溶剂法, (3) 无溶剂法。

实 验 方 法

1. 试剂

TPA: 直接使用市售的精TPA, 表观密度为0.81克/毫升; 按酸值测定纯度为99.93%, 有害杂质4-羧基苯甲醛含量为20ppm以下。

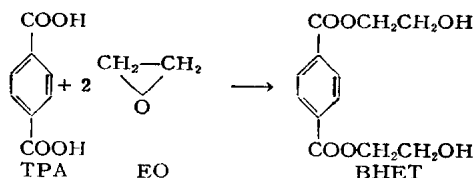
EO: 使用市售品, 进行一次蒸馏精制(除掉由聚合生成的微量杂质)。

2. 加成反应装置

反应装置用 SUS27 型不锈钢制成的高压釜, 带有上下移动式电磁搅拌器, 容积为200毫升, 可用油浴加热。

3. 加成反应方法

反应式



将 TPA、EO、催化剂(是否加溶剂需根据情况而定)装入高压釜中, 用氮气置换空气, 然后将高压釜用油浴加热升温, 使之在规定的温度下反应一定时间。反应结束后, 排除未反应的EO(使用溶剂时, 须蒸出溶剂), 即得反应生成物。

用4倍(重量)、60~70℃的温水处理反应生成物, 然后过滤分离(如未反应的TPA, 但仍含有中间生成物对苯二甲酸单β-羟乙酯及不溶性副产物, 其量很少, 计算反应转化率时可