

## 实验 14 聚己二酸乙二醇酯的制备

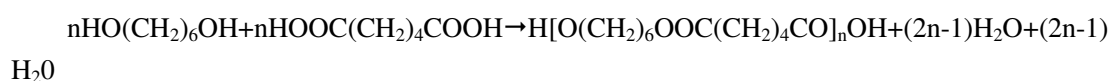
### 一、目的要求

- 1、通过聚己二酸乙二醇酯的制备，了解平衡常数较小的单体聚合的实施方法。
- 2、通过测定酸值和析出水量，了解缩聚反应过程中反应程度和平均聚合度的变化。
- 3、掌握缩聚物相对平均分子质量的影响因素及提高相对平均分子质量的方法。

### 二、基本原理

缩聚反应是由多次重复的缩合反应逐步形成聚合物的过程，大多数属于官能团之间的逐步可逆平衡反应，其中聚酯就是平衡常数较小（ $K=4\sim 10$ ）的反应之一。影响聚酯反应程度和平均聚合度的因素，除单体结构外，还与反应条件如配料比、催化剂、反应温度、反应时间、去水程度有关。配料比对反应程度和分子量的影响很大，体系中任何一种单体过量都会降低反应程度；采用催化剂可大大加快反应速度；提高温度也能加快反应速度，提高反应程度，同时促使反应产生的低分子产物尽快离开反应体系，使平衡向着有利于生成高聚物的方向移动。因此，水分去除越彻底，反应越彻底，反应程度越高，分子量越大。为了除去水分可采用升高体系温度、降低体系压力、加速搅拌、通入惰性气体等方法，本实验中采用了前三种方法。另外，反应未达平衡前，延长反应时间亦可提高反应程度和分子量。本实验由于实验设备、反应条件和时间的限制，不能获得较高分子量的产物，只能通过测定反应程度了解缩聚反应的特点及其影响因素。

聚酯反应体系中由于单体己二酸上有羧基官能团存在，因而在聚合反应中有小分子水排出。



通过测定反应过程中的酸值变化或出水量来求得反应程度，反应程度计算公式如下：

$$p = t \text{ 时刻出水量} / \text{理论出水量}$$

$$p = (\text{初始酸值} - t \text{ 时刻酸值}) / \text{初始酸值}$$

在配料比严格控制在时，产物的平均聚合度与反应程度的关系如下式所示，据此可求得平均聚合度和产物分子量。

$$X_n = 1/(1 - p)$$

在本实验中，外加对甲苯磺酸催化，催化剂浓度可视为基本不变（即 $[\text{H}^+]$ 为一常数），因此该反应为二级，其动力学关系为

$$-dc/dt = k^0[\text{H}^+]\text{C}^2 = k\text{C}^2$$

积分代换得

$$X_n = 1/(1 - p) = k\text{C}_0t + 1$$

式中： $t$ —反应时间(min)；

$\text{C}_0$ —反应开始时每克原料混合物中羧基或羟基的浓度  $\text{mol/g}$ ；

$k$ —该反应条件下的反应速度常数  $\text{g/mol} \cdot \text{min}$ 。

据上式，当反应程度达 80% 以上时，即可以  $X_n$  对  $t$  作图求出  $k$ ，验证聚酯外加酸的二级反应动力学。

### 三、主要试剂和仪器

#### 1、主要试剂

| 名称  | 试剂    | 规格   | 用量     |
|-----|-------|------|--------|
| 单体  | 己二酸   | C.P. | 1/3mol |
| 单体  | 乙二醇   | C.P. | 1/3mol |
| 催化剂 | 对甲苯磺酸 | C.P. | 60m g  |

其它包括乙醇-甲苯（1：1）混合溶剂，酚酞，0.1N KOH 水溶液，工业酒精。

## 2、主要仪器

聚合装置一套（包括 250 ml 三口烧瓶一只，电动搅拌器一套，冷凝管一只，0~300℃ 温度计一只，锅式电炉一套，分水器，毛细管，干燥管，如下图所示），真空抽排装置一套（包括 水泵一台，安全瓶一个）、250ml 锥形瓶若干、20 ml 移液管、碱式滴定管、量筒。

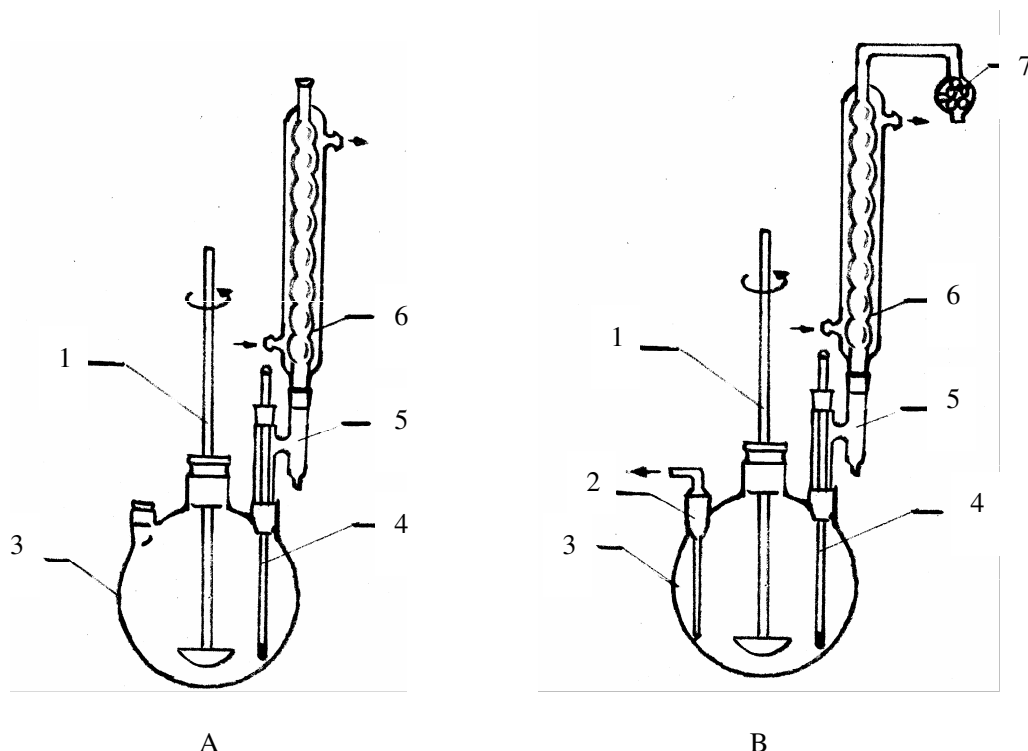


图 2-12 己二酸乙二醇酯的聚合装置

1、搅拌器 2、毛细管 3 三口瓶 4、温度计 5、分水器 6、冷凝管 7、干燥管

## 四、实验步骤

1、按图 2-12A 安装好实验装置，为保证搅拌速度均匀，整套装置安装要规范。

2、向三口瓶中按配方顺序加入己二酸、乙二醇和对甲苯磺酸，充分搅拌后，取约 0.5g 样品（第一个样）用分析天平准确称量，加入 250 ml 锥形瓶中，再加入 15ml 乙醇-甲苯（1：1）混合溶剂，样品溶解后，以酚酞作指示剂，用 0.1N KOH 水溶液滴定至终点，记录所耗碱液体积，计算酸值。

3、用电炉开始加热，当物料熔融后在 15min 内升温至  $160 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 1h。在此段共取五个样测定酸值：在物料全部熔融时取第二个样，达到  $160^\circ\text{C}$  时取第三个样，此温度下反应 15min 后取第四个样，至半小时时取第五个样，至第 45min 取第六个样。第六个样后再反应 15min。

4、然后于 15min 内将体系温度升至  $200 \pm 2^\circ\text{C}$ ，此时取第七个样，并在此温度下反应 0.5h 后取第八个样，继续再反应 0.5h。

5、将反应装置改成减压系统（图 2-12-B），即在加上毛细管，并在其上和冷凝管上各

接一只硅胶干燥管，继续保持  $200 \pm 2^\circ\text{C}$ ，真空度为 100mmHg，反应 15min 后取第九个样，至此结束反应。

6、在反应过程中从开始出水时，每析出 0.5~1ml 水，测定一次析水量，直至反应结束，应不少于 10 个水样。

7、反应停止后，趁热将产物倒入回收盒内，冷却后为白色蜡状物。用 20ml 工业酒精洗瓶，洗瓶液倒入回收瓶中。

## 五、结果与讨论

1、按下式计算酸值。

酸值 =  $(V \times N \times 0.056 \times 1000) / \text{样品重(g)}$  (mgKOH/g 样品)

V---滴定试样所消耗的 KOH 水溶液的体积

N---KOH 的当量浓度

2、按下表记录酸值，计算反应程度和平均聚合度，绘出 p-t 和  $X_n$ -t 图。

| 反应时间<br>(min) | 样 品<br>重量(g) | 消耗的 KOH<br>溶液的体积(ml) | 酸值<br>(mgKOH/g<br>样品) | 反应<br>程度 | 平<br>均 聚 合<br>度 |
|---------------|--------------|----------------------|-----------------------|----------|-----------------|
|               |              |                      |                       |          |                 |

3、按下表记录出水量，计算反应程度和平均聚合度，绘出 p-t 和  $X_n$ -t 图。

| 反应时间<br>(min) | 出 水 量<br>(ml) | 反应程<br>度 | 平均聚合<br>度 |
|---------------|---------------|----------|-----------|
|               |               |          |           |

4、思考题

(1) 说明本缩聚反应实验装置有几种功能？并结合 p-t 和  $X_n$ -t 图分析熔融缩聚反应的几个时段分别起到了哪些作用？

(2) 与聚酯反应程度和分子量大小有关的因素是什么？在反应后期黏度增大后影响聚合的不利因素有哪些？怎样克服不利因素使反应顺利进行？

(3) 如何保证等摩尔的投料配比？

## 六、背景知识

1、聚己二酸乙二醇酯的熔点较低，只有  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ ，不宜用作塑料和纤维。以对苯二甲酸代替二元脂肪酸来合成聚酯，在主链中引入芳环，可提高刚性和熔点，这使得聚对苯二甲酸乙二醇酯即涤纶成为重要的合成纤维和工程塑料。一般按分子量（黏度）大小用在三个方面：高黏度（1.0 以上）的树脂用作工程塑料，制成一般的摩擦零件如轴承、齿轮、电器零件等；黏度在 0.72 左右的用作纺织纤维；黏度稍低的（0.60 左右）用于制薄膜如电影胶片的片基材料、录音磁带和电机电器中的绝缘薄膜等。

2、影响缩聚反应产物相对平均分子质量的因素包括平衡常数、反应程度、残留小分子浓度和表示两官能团相对过量程度的当量系数，平衡常数越大、反应程度越高、残留小分子浓度越低和当量系数越趋于一，缩聚反应产物相对平均分子质量越高。其中对于某一特定体系当量系数是最重要的因素。在实际工业化生产中要做到两官能团等当量非常困难，以聚对

苯二甲酸乙二醇酯(PET)的缩聚为例，早期对苯二甲酸不易提纯，采用直接缩合不易得到分子量较高的产物，为了保证原料配比精度，采用酯交换法(DMT 法)合成聚对苯二甲酸乙二醇酯：先将对苯二甲酸与甲醇反应生成对苯二甲酸二甲酯(DMT)，再将 DMT 提纯至 99.9% 以上，然后将高纯度的 DMT 与乙二醇进行酯交换生成对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)，最后以  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  为催化剂，在  $270\sim 280^\circ\text{C}$  和  $66\sim 133\text{Pa}$  条件下进行熔融缩聚即得。随着技术发展，1963 年开始用高纯度的对苯二甲酸直接与乙二醇反应制备，该法为直接酯化法(TPA 法)，省去了对苯二甲酸二甲酯的制造和精制及甲醇的回收，降低了成本。另外,还可采用对苯二甲酸直接与环氧乙烷反应制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(EO 法)。

3、除本实验中采用的直接由二元醇和二元酸反应制取聚酯外，还可由  $\omega$ -羟基羧酸自身缩合得到，或由二元酰氯和二元醇通过 Schotten-Baumann 反应来合成。而酯交换反应是合成聚酯的最实用的反应。