文章编号:1674-2869(2025)05-0497-05

对苯二甲酸/新戊二醇/羟乙基化双酚A的酯化动力学研究

余文杰[1],石成龙[1,2],曾梓睿[1],安耀辉[1],柳程伟[1],樊庆春*[1]
1.武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430205;
2.浙江海利得新材料股份有限公司,浙江 嘉兴 314400

摘 要:以对苯二甲酸(PTA)、新戊二醇(NPG)、羟乙基化双酚A(BPA-EO)为原料,在反应温度为160~240 ℃的熔融状态下进行缩聚以制备聚酯树脂。基于质量浓度法分别建立了一级和二级反应动力学方程,并通过反应出水量的数据计算质量浓度,进而对动力学方程进行曲线拟合。结果表明:一级和二级反应拟合曲线的线性相关系数均大于0.99,曲线拟合良好。通过进一步的统计学分析及模型辨识发现,一级反应动力学方程能更好地拟合该体系的动力学实验数据,表明PTA与NPG、BPA-EO的反应整体上遵循一级反应动力学规律,该反应的活化能(E_a)为15.67 kJ/mol,指前因子(k_0)为0.211 7 min^{-1}。

关键词:对苯二甲酸;羟乙基化双酚A;一级反应;酯化动力学
中图分类号:TQ316.4 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202306002

Esterification kinetics of terephthalic acid / neopentyl glycol/polyhydroxyethyl bisphenol A

YU Weijie[1], *SHI Chenglong*[1,2], *ZENG Zirui*[1], *AN Yaohui*[1], *LIU Chengwei*[1], *FAN Qingchun**[1]
1. School of Chemical Engineering and pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Green Chemical Process, Ministry of Education, Wuhan 430205, China;
2. Zhejiang Hailide New Materials Co., LTD., Jiaxing 314400, China

Abstract: A polyester resin was synthesized via polycondensation in the melt state at reaction temperatures ranging from 160 to 240 ℃, using terephthalic acid (PTA), neopentyl glycol (NPG), and hydroxyethylated bisphenol A (BPA-EO) as monomers. Based on the mass concentration method, both first-order and second-order kinetic models were established. The mass concentration was determined by measuring the amount of water evolved during the reaction, which was then used for curve fitting. The results showed that the linear correlation coefficients for both the first-order and second-order kinetic fitting curves exceeded 0.99, indicating excellent fitting quality. Statistical analysis and model identification revealed that the first-order kinetic model provided a superior fit to the experimental data, suggesting that the reaction between PTA and NPG/BPA-EO followed first-order kinetics. The activation energy (E_a) and pre-exponential factor (k_0) for this reaction were determined to be 15.67 kJ/mol and 0.211 7 min^{-1}, respectively.

Keywords: terephthalic acid; hydroxyethylated bisphenol A; first-order reaction; esterification kinetics

聚酯树脂是多元醇与多元酸通过缩聚反应得到的树脂。聚酯的性能取决于合成所用二元酸、二元醇的分子结构[1-2]。聚酯因其结构的特殊性,被广泛应用于粉末涂料、印刷墨粉等领域。目前,

收稿日期:2023-06-04
基金项目:绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学)开放/创业基金(GCX2022004)
作者简介:余文杰,硕士研究生。Email:2830715129@qq.com
***通信作者**:樊庆春,博士,副教授。Email:fanwangle@163.com
引文格式:余文杰,石成龙,曾梓睿,等. 对苯二甲酸/新戊二醇/羟乙基化双酚A的酯化动力学研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(5):497-501,538.

随着聚酯工业的发展，对聚酯结构与性能、改性与应用、工艺过程与设备的进一步认识显得尤为重要[3-4]。羟乙基化双酚A（hydroxyethylated bisphenol A，BPA-EO）是有机化工原料双酚A的重要衍生物，其结构具有苯环和碳氧键，苯环可增强分子链的刚性，碳氧链可改善韧性，进而改进聚合物性能。有关BPA-EO用作修饰剂，改进共聚物性能的文献近年来已有报道[5-6]，其结构式见图1。目前二元酸与二元醇的聚酯化反应动力学已有诸多研究[7-9]，而关于BPA-EO与二元酸的酯化动力学研究则尚未见报道。

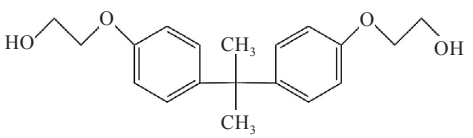


图1 BPA-EO的结构式

Fig. 1 Structural formula of BPA-EO

本文研究了对苯二甲酸（PTA）与BPA-EO、新戊二醇的酯化反应动力学。通过Arrhenius方程，参考Hu等[10]所推导的质量浓度单位（mol·kg^{-1}），以反应时间、反应温度等相关数据为参数，通过数据进行曲线拟合，分别建立了一级、二级反应酯化动力学方程。并对不同级数的动力学模型进行了辨识，确定了最佳动力学模型。对于开发生产新型聚酯产品并应用于粉末涂料等相关领域，并实现工业化生产提供一定的理论依据，在一定程度上满足过程开发、设计以及生产调控等方面的要求。

1 实验部分

1.1 原 料

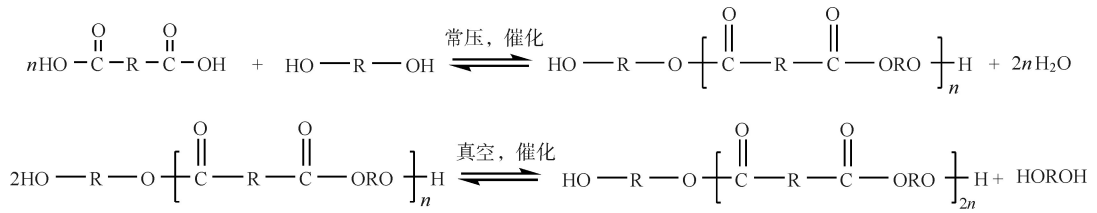
PTA（工业级，常州正亚化工有限公司）、有机锡催化剂（工业级，南京鼎晨化学科技发展有限公司）、新戊二醇（工业级，巴斯夫吉化新戊二醇有限公司）、BPA-EO（工业级，沈阳普瑞兴精细化工有限公司），试剂干燥处理后使用。

1.2 装置及仪器

电子天平；电动搅拌器；加热套；四口玻璃瓶；油水分离器；水银温度计；球形冷凝管。

1.3 方 法

1.3.1 聚酯合成步骤 聚酯的合成采用直接酯化法，将反应物加热至熔融状态进行反应。反应物加入1 L的四口反应瓶，通过加热套对四口烧瓶加热，反应温度通过温度计反馈调节，反应瓶口连接电动搅拌器、水银温度计以及油水分离器，分离器排水口上端接冷凝回流装置。反应生成小分子产物以及新戊二醇从油水分离器中经过空气冷凝回流至反应瓶，水蒸气则通过冷凝从油水分离器中排出反应体系，称重。反应前，相关装置均已经过干燥处理。聚酯合成的反应原理如下：



参照工业生产聚酯反应比例（醇酸物质的量比为1∶1.04），向1 L反应瓶中依次加入新戊二醇、BPA-EO、PTA、催化剂，催化剂用量控制为反应物总质量的0.1%。逐步升温，控制反应温度范围在160~240 ℃（433.15~513.15 K），升温速率不超过10 ℃/h，保证分离器顶温不低于90 ℃。从分离器排出第一滴水开始计时，每隔15 min记录一次反应时间、出水量、反应釜温。

1.3.2 *动力学实验方案* 通过记录酯化反应生成的水的质量、反应釜温及反应时间，根据质量浓度的概念对出水质量进行变换推导，可以计算出反应体系剩余羟基的质量浓度。通过羟基的质量浓度可以量化醇的消耗速率，进而用醇的消耗速率表示酯化速率方程。对酯化反应级数做出假设，根据不同的反应级数对酯化速率方程进行变换，得到包含羟基质量浓度与反应时间的方程，通过方程对不同时间的羟基质量浓度进行数学变换，并对时间作图，得到拟合曲线的斜率与截距。对反应时间和反应温度进行曲线拟合，通过拟合方程得到相关参数。结合Arrhenius方程，可得出不同反应级数的活化能与指前因子。对不同级数的动力学方程通过统计学进行模型检验，筛选出最佳动力学方程。

2 结果与讨论

2.1 聚酯产物的表征结果

图2为合成聚酯红外光谱图，3 000 cm^{-1}处的小吸收峰，为羧基的吸收峰，但强度较弱，可认为

大部分羧基均已参加反应，1 716 cm^{-1}应为酯基的C═O的伸缩振动，饱和酯位于1 740 cm^{-1}，吸收峰位置改变，可能是由于相邻苯环的影响而改变，1 372 cm^{-1}为亚甲基的伸缩振动；1 200 cm^{-1}附近为BPA-EO的醚键C—O—C的伸缩振动，725 cm^{-1}处的强吸收峰为羰基弯曲振动与苯环上C—H弯曲振动的耦合。红外光谱图中出现了酯基和BPA-EO的特征峰，证明产物为具双酚A结构的聚酯，认为酯化反应进行得较为成功。

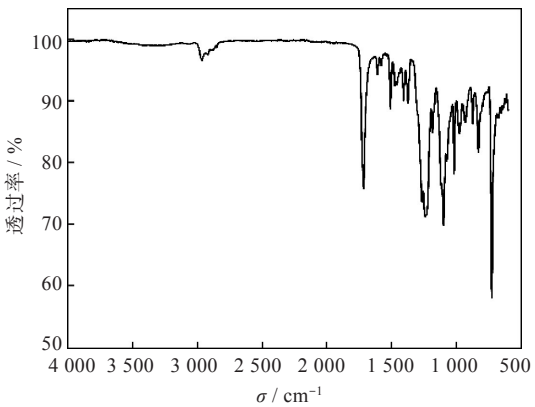


图2　聚酯产物的红外光谱图

Fig. 2　Polyester IR spectrum

2.2　动力学方程的构建

2.2.1　*模型构建的基本假设*　酯化反应采用直接酯化法，反应物包括两种二元醇，BPA-EO、新戊二醇，在熔融状态下与PTA发生反应，而二元酸的熔点较高，反应前中期大量PTA以颗粒状态悬浮于反应液中，整个反应处于非均相状态，只有少量溶解的PTA参与反应。随着溶解PTA的不断反应，新的PTA又不断溶解补充进来，形成一个动态平衡的过程[9]。当反应体系中固相PTA的量减少到0时，体系则由非均相变为均相反应，此时反应的酯化率称为清晰点，其酯化率约为90%[11]。遵循相关文献对非均相酯化的动力学研究[12-13]，本文对酯化过程作如下假设：

（1）反应在液相中进行，在反应抵达清晰点前PTA只有部分溶解在液相混合物中，整个过程为动态平衡过程，PTA在反应溶液中始终处于饱和状态。

（2）固相PTA的溶解速率比PTA的反应速率快，反应控制步骤是PTA的反应速率。

（3）反应体系中的固相只有未溶解的PTA，对酯化反应速率不产生影响，体系始终是PTA的饱和溶液，认为反应物符合官能团等活性原则。

（4）忽略逆反应和其他反应对主反应的影响

2.2.2　*反应物浓度计量方式*　通常动力学方程的建立多使用摩尔浓度或体系体积变化计算，对于聚酯的非均相反应体系，PTA在反应前中期以颗粒形式存在，随着反应的逐渐进行，PTA逐渐溶解，而酯化生成的水随着反应进行不断排出反应体系，整个反应体系处于非恒容的状态，使用物质的量浓度计算较为困难。通过反应排出水质量，可以推导出参与反应的PTA质量以及剩余羟基浓度，进而求得反应体系中羟基的质量摩尔浓度[10]。

反应时假设羟基优先与溶解的羧基反应，每1分子羧基发生反应，消耗掉1分子羟基，同时生成1分子水。因此每有1.0 mol水生成，有0.5 mol PTA参与反应，消耗1 mol羟基。因为二元酸稍过量，使用醇羟基的质量浓度概念来计量反应。定义t时刻醇羟基的质量摩尔浓度如下，单位为（mol·g^{-1}）。

$$[\mathrm{OH}]=\left\{2\left[n_1(\text{醇})+n_2(\text{醇})\right]-n(\text{水})\right\}\div\left\{\left[m_1(\text{醇})+m_2(\text{醇})\right]+\left[\frac{M(\text{二元酸})}{2}-M(\text{水})\right]\times n(\text{水})\right\} \tag{1}$$

式中：n_1（醇）为BPA-EO初始物质的量，本实验为0.386 mol；n_2（醇）为新戊二醇，本实验为1.544 mol；m_1（醇）为BPA-EO的初始质量，本实验为122.0 g；m_2（醇）为新戊二醇的初始质量，本实验为160.7 g；M（二元酸）为PTA的摩尔质量，取166.1 g·mol^{-1}；M（水）为水的摩尔质量，本实验取18 g·mol^{-1}；n（水）为任意t时刻生成水的物质的量，通过记录排出水质量换算得到。

2.2.3　*实验数据*　见表1。

2.3　动力学参数的计算

根据Lin和Hsieh[14-15]的动力学方程，通过醇羟基的消耗速率来建立动力学方程：

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{OH}]}{\mathrm{d}t}=k[\mathrm{Cat}][\mathrm{COOH}][\mathrm{OH}]^n \tag{2}$$

通过2.2中的假设，体系中的PTA处于动态平衡的状态，因而羧基浓度不变，同样催化剂不参与反应，[Cat]同样为定值，式（2）可变为：

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{OH}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\mathrm{OH}]^n \tag{3}$$

表1 实验结果

Table 1 Experiment results

时间 / min	反应瓶内温度 / K	酯化水质量 / g
0	463.15	0.0
15	459.15	1.0
30	463.15	2.5
45	461.15	4.5
60	465.15	6.5
75	467.15	8.5
90	473.15	12.0
107	473.15	15.0
120	473.15	18.0
135	473.15	20.0
150	470.15	21.5
165	470.15	23.0
180	470.15	24.5
195	471.15	26.5
210	473.15	27.0
225	473.15	28.5
240	475.15	30.0
255	483.15	32.0
270	483.15	34.5
285	483.15	35.5
300	483.15	37.0
315	493.15	39.0
330	493.15	41.0
345	493.15	43.0
360	499.15	44.5
390	497.15	47.0
420	503.15	49.5
450	507.15	52.0

式(3)结合Arrhenius方程,还可进一步变形为式(5):

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4}$$

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [OH]^n \tag{5}$$

聚酯合成处于一个不断升温的过程,对反应时间t和反应温度T进行曲线模拟,可以得出温度时间拟合曲线,见图3,拟合方程如式(6):

$$\frac{1}{T} = \frac{at + b}{1\,000} \tag{6}$$

根据图3可得,a=−0.000 43 K·min^{-1},b=2.180 01 K^{-1}。将a、b代入式(5)得到式(7):

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k_0 \times e^{-\frac{E_a \times (at+b)}{1\,000R}} \times [OH]^n \tag{7}$$

式(7)可变形为:

$$-\frac{d[OH]}{dt} = e^{\frac{-at \cdot E_a}{1\,000R}} \times k_0 \times e^{\frac{-b \cdot E_a}{1\,000R}} \times [OH]^n \tag{8}$$

令$A=e^{\frac{-at \cdot E_a}{1\,000R}}$,$B=k_0 \times e^{\frac{-b \cdot E_a}{1\,000R}}$,式(8)可变为式(9)。

$$-\frac{d[OH]}{dt} = A^t \times B[OH]^n \tag{9}$$

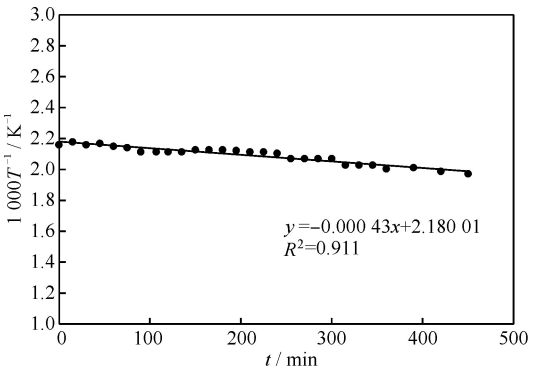


图3 时间(t)-温度(T)拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of time(t) and temperature(T)

根据一般聚酯反应规律[16],反应通常为1级或2级反应。当反应为1级反应时,n=1。对式(9)进行积分,得式(10)。

$$-\ln[OH] = \frac{A^t}{\ln A} \times B \tag{10}$$

对式(10)求对数得式(11)。

$$\ln[-\ln(OH)] = \ln\left(\frac{B}{\ln A}\right) + t\ln A \tag{11}$$

同理可推出反应为二级反应,即n=2时,根据式(9)可推出

$$-\ln[OH] = t\ln A + \ln\left(\frac{B}{\ln A}\right) \tag{12}$$

将表1记录反应进行出水质量换算成摩尔量,代入式(1),可得不同时刻醇羟基的质量浓度,分别以ln[−ln[OH]]、−ln[OH]对t进行作图,并作曲线拟合。如图4、图5所示。

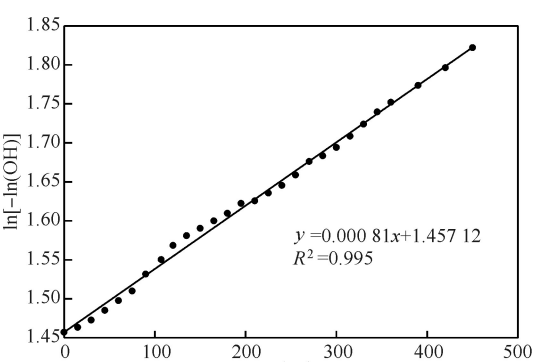


图4 一级反应t与ln[−ln[OH]]图

Fig. 4 First-order reaction time (t) vs. ln [−ln[OH]]

由图4可知,一级反应拟合直线方程为y=0.000 81x+1.457 12,其线性相关性R^2=0.995,线性

关系良好，由曲线斜率可以得到反应活化能 E_a=15.67 kJ /mol，再由截距和活化能可得指前因子 k_0=0.211 7 min^{-1}。

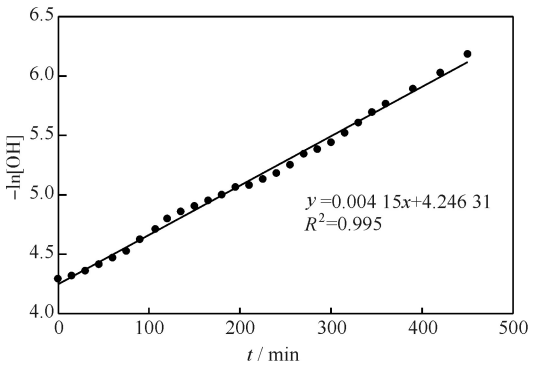


图5　二级反应 t 与−ln[OH]图

Fig. 5　Second-order reaction time (t) vs. −ln[OH]

由图5可知，二级反应拟合直线方程为 y=0.004 15x+4.246 31，其线性相关性 R^2=0.995，线性关系良好，同样由曲线斜率和截距求得反应活化能 E_a=80.23 kJ/mol，指前因子 k_0=3.97×10^8 mol/(L·min)。

2.4　反应动力学模型的辨识

对于BPA-EO、新戊二醇和PTA的反应，一级反应和二级反应的拟合曲线均有良好的线性关系，可通过模型检验出最佳方程。模型检验的目的在于，通过统计方法的计算，在符合条件的模型中筛选出最优解。模型辨识的几个重要参数：决定系数(r^2)、F比、残差平方和(σ^2)。一组模型的可靠性，通常认为决定系数(r^2)大于0.9，残差分布均匀，F比大于$10F_{0.05}(N_p, N_e-N_p)$，即可认为所选模型和参数估值可靠，本实验 N_p(自由度)参照文献[17]取值。为了验证模型的准确性，同时对模型进行检验。在新戊二醇/BPA-EO摩尔比为7∶3，醇酸比为1.04，温度为433.15~513.15 K条件下进行酯化实验。将反应数据分别代入两种模型进行检验，结果见图6、图7和表2。

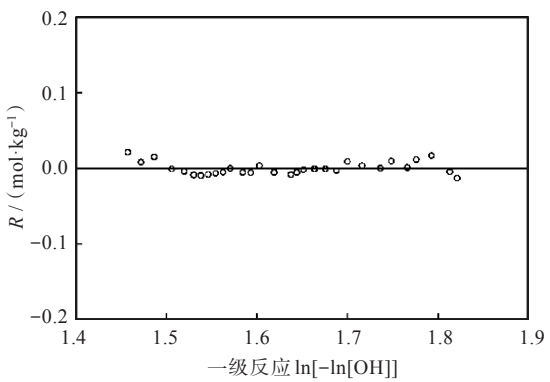


图6　一级反应残差图

Fig. 6　Residuals of the first-order reaction

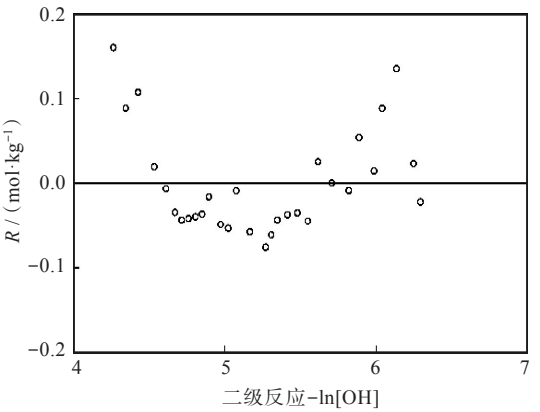


图7　二级反应残差图

Fig. 7　Residuals of the second-order reaction

表2　一级和二级反应中的关键参数值

Table 2　Key parameter values for the first- and second-order reactions

模型	σ^2	r^2	N_p	N_e	F	$10F_{0.05}(N_p, N_e-N_p)$
一级反应	0.002	0.997	6	30	4 892	25.2
二级反应	0.109	0.994	6	30	2 609	25.2

从图6、图7可知，1级反应的残差图均匀分布于−0.05~0.05 mol·kg^{-1}，2级反应则分布于−0.2~0.2 mol·kg^{-1}。从表2可见，两种模型的决定系数都大于0.99，F比大于$10F_{0.05}$，均有良好的拟合程度，但一级反应的残差平方和远小于二级反应，因而一级反应动力学方程能更准确地拟合数据。缩聚反应的活化能通常为40~100 kJ·mol^{-1}[16]，由于本实验采用了锡类催化剂，降低了反应活化能，使一级反应所求活化能 E_a=15.67 kJ·mol^{-1}，相比二级反应所得活化能，一级反应更符合一般实验规律。

3　结　论

本文通过模拟聚酯合成生产实验，以PTA、BPA-EO、新戊二醇为原料，在有机锡催化剂的催化作用下，通过不断升温(433.15~513.15 K)合成聚酯。引入醇羟基质量浓度的概念计算反应进程，分别建立了一级、二级反应方程，并在不同反应物比例下进行了对比试验，利用对比试验数据对两个模型进行了辨识。通过模型辨识，认为一级反应拟合效果更好，由此得到反应活化能 E_a=15.67 kJ·mol^{-1}，指前因子 k_0=0.211 7 min^{-1}。实验结果表明，BPA-EO、新戊二醇能与PTA充分反应，对于聚酯树脂的改性合成并实现工业化生产具有一定的理论意义。

(下转第538页)