

熔融缩聚动力学实验数据处理的改进

陈凯旋, 田纳西, 赵 凌, 田晨旭, 杨昌跃, 冉 蓉*

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 缩聚反应是《高分子化学》的重点内容之一, 目前国内教材中主要以线形缩聚反应为主线, 介绍缩聚反应的基本规律与特征。因此, 典型的线形缩聚产物聚己二酸乙二醇酯(PEA)的合成动力学研究成为与课程配套的《高分子化学实验》课程的主要内容。四川大学开设的《高分子化学实验》课程中就包含熔融缩聚反应动力学研究, 在外加酸催化条件下研究线形聚酯 PEA 合成过程中的熔融缩聚反应动力学。本文针对实验数据处理过程中, 变温情况下求反应速率常数 k 与反应活化能 E 时的具体处理方法进行了分析, 针对存在的问题提出了改进措施, 并对比了改进前后实验结果的差异。

关键词: 线形熔融缩聚反应; 动力学; 数据处理; 己二酸

《高分子化学》是高分子材料等专业的必修课程, 主要研究高聚物的合成原理及其化学反应的一门科学, 在整个高分子科学知识体系中起着承前启后的作用, 它的基础内容如缩聚反应、自由基聚合、共聚合反应、离子聚合、聚合反应实施方法、聚合物的化学变化等, 对本专业的其它基础课程:《聚合物合成原理及工艺学》、《高分子材料及应用》等课程奠定理论基础。

缩聚反应是高分子学科中最重要的一类反应之一, 通过缩聚反应可以合成很多日常生活中的必需品, 例如: 涤纶纤维的主要成分 PET, 锦纶纤维的主要成分尼龙, 以及很多涂料的主要成分醇酸树脂和不饱和聚酯等等。而很多改善人类生活 and 环境质量必需的功能和性能优异的缩聚物高分子材料也正在不断的被开发出来, 例如加入第三单体香草酸(VA)改性的 PHB/PET, 是一种具有优良力学性能以及可纺性的热致液晶聚合物^[1], 通过高活性的 Ti/Mg 催化剂合成的高性能、高分子量的 PTT^[2] 等等。

缩聚反应动力学的研究已有很多实例^[3~5], 而在国内大多数《高分子化学》教材中, 缩聚反应也是重点内容之一。目前国内教材中主要以线形缩聚反应为主线, 介绍缩聚反应的基本规律与特征。因此, 典型的线形缩聚产物 PEA 的合成动力学研究, 自然成为与课程配套的《高分子化学实验》课程的主要内容。在《高分子化学实验》教材中, 仅研究聚合过程的只有中国科学技术大学何卫东版的《高分子化学实验》, 研究聚合动力学的有同济大学王国建主编的《高分子基础实验》、华东理工大学韩哲文主编的《高分子科学实验》以及北京化工大学张兴英等主编, 化学工业出版社出版的《高分子科学实验》等^[9~12]。

1 熔融缩聚动力学实验方法与数据

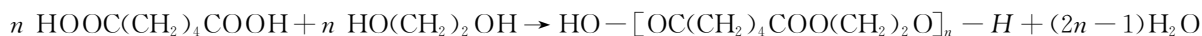
在熔融缩聚动力学实验中, 以对甲苯磺酸为催化剂, 研究己二酸和乙二醇单体混缩聚反应过程中反应速率常数等问题, 数据处理按照潘祖仁等主编的《高分子化学》(第五版)^[6]中的处理方法如下:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.03.007

收稿: 2018-03-15; 修回: 2018-04-20;

作者简介: 陈凯旋 (1998-), 男, 四川大学高分子材料与工程专业本科生, 从事高分子材料合成的研究。E-mail: 2015141491002@stu.scu.edu.cn; 田纳西 (1997-), 男, 四川大学高分子材料与工程专业本科生, 从事高分子材料合成的研究。E-mail: 2015141431169@stu.scu.edu.cn;

* **通讯联系人:** 冉蓉 (1968-), 四川大学高分子科学与工程学院教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成研究, 担任《高分子化学》、《高分子物理》等本科生教学。E-mail: ranrong@scu.edu.cn.



$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = kC_0t + 1 \quad (1)$$

式中的 k 为聚合速率常数, C_0 为单体起始浓度。计算速率常数 k 的必要条件是测定反应时间 t 以及 t 时刻所对应的平均聚合度 $\overline{X}_n$ 或反应程度 p 。相比之下, 反应程度的及时快速测定要比聚合度的测定容易得多。设 V_t 和 V_∞ 分别为时刻 t 和假定反应程度达到 1 时生成水的体积, 即 V_∞ 为该反应如果彻底完成能够生成水的理论体积。如果反应起始时, 两种单体的用量都是 1 mol, 则 $V_\infty = 2\text{mol}$ 即 36 mL, 由于 $p = V_t/V_\infty$,

$$\overline{X}_n \frac{1}{1-p} = \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \quad (2)$$

于是, 只需要在一个相对恒定的温度 T_1 条件下连续测定不同时刻 t 反应生成的水体积 V_t , 然后以 $V_\infty/(V_\infty - V_t)$ 对时间 t 作图则可以得到一条直线, 即可以从直线斜率和单体的初始浓度计算该温度下的反应速度常数 k 。然后再调整反应温度在 $T_2, T_3, T_4, \dots$ 重复前述操作, 即可得到对应温度下的速率常数 $k_2, k_3, k_4, \dots$, 最后再按照 Arrhenius 方程:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

采用作图法或计算法都可以分别计算出该反应的活化能 E 和频率因子 A 。

2 实验数据处理存在的问题

四川大学开设的《高分子化学实验》课程也开设了“熔融缩聚反应动力学”这一实验, 实验研究过程与数据处理均采用上述方法。作者在实验过程中, 发现这种数据处理方法存在以下问题:

实验过程中是说通过改变原有反应体系的温度来实现对不同温度下聚合反应速率常数的测定。这与采用一组温度不同但其它实验条件相同的反应体系得到的实验数据的处理应有所不同。

假设用一组温度不同但其它实验条件相同的反应体系调其反应温度分别为 $T_1, T_2, T_3, T_4, \dots$, 通过实验测定可得对应温度下的速率常数 $k_1, k_2, k_3, k_4, \dots$, 这种情况下采用上述数据处理方法是合理的。而针对同一反应体系, 改变反应温度的过程需要一定的时间, 反应速率时刻在改变, 并且反应已经进行了一定的时间, 变温后的聚合过程对应的初始聚合度也就不为 1, 这样的情况下采取上述数据处理方法就不太合理了。

这里不妨推导一下从反应时刻 t_0 开始, 聚酯聚合度与反应时间的函数关系式。

假设反应过程中体系羧基与羟基浓度恒等, 即 $[-\text{COOH}] = [-\text{OH}] = C$, 初始浓度为 C_0 。

则反应 t 时刻羧基或羟基浓度

$$C_t = C_0(1-p) \quad (4)$$

而外加酸催化聚酯反应动力学上属于二级反应, 即: $-\frac{dc}{dt} = kc^2$

从 t_0 时刻开始积分: $\int_{C_{t_0}}^{C_t} -\frac{dc}{c^2} = \int_{t_0}^t k dt$, 可得:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_{t_0}} = k(t - t_0) \quad (5)$$

将公式(2)(4)代入公式(5)可得:

$$\overline{X}_n = kC_0(t - t_0) + \overline{X}_{n_{t_0}} \quad (6)$$

如果将 t_0 时刻视为下一个反应温度的起始时刻, 即处理数据时候将 t_0 令为 0, 则可得下式:

$$\overline{X}_n = kC_0t + \overline{X}_{n_{t_0}} \quad (7)$$

通过公式(7)计算的实验结果与通过公式(1)计算的结果应不相同。

3 熔融缩聚实验两种数据处理方法得到结果对比

3.1 试剂与仪器

己二酸、乙二醇(EG)、对甲苯磺酸:均为化学纯。仪器为配有 200℃温度计、通入氮气鼓泡系统的水冷凝管的 250mL 磨口三口瓶一套、250W 红外线加热灯及其配套的调压变压器、15mL 油水分离计量器。

3.2 实验步骤

(1)安装仪器,三口瓶底与红外线灯面的距离控制在 1~2cm,通入氮气的玻璃毛细管宜尽可能接近瓶底;

(2)依次加入用台秤称量好的己二酸和量筒计量的乙二醇(具体用量见下表);

表 1 实验试剂及反应配方
Table 1 Reagents and formulas

试剂名称	己二酸	乙二醇	对甲苯磺酸(已溶入乙二醇)
试剂规格	C.P.	C.P.	C.P.
用量 g(mol)	73(0.5)	31(28mL)(0.5)	0.05(mmol)

(3)调整调压器加热,同时开启冷凝水,使瓶内的己二酸能在 15~20min 内完全熔化;

(4)缓慢而小心的开启氮气阀,控制氮气的鼓泡速度适当(大约 5~6 个/s),避免过快过慢;

(5)当物料温度超过 100℃以后,小心调节电压使反应温度慢慢升高,并尽量维持在 140℃,且波动范围尽量小。每隔 2~3min 记录一次出水体积和对应时间,直到收集大约 3mL;

(6)升高电压使温度升高大约 10~15℃,维持相对恒定,重复上述操作,最后测定 3~4 个温度条件下的累计出水量达到 10~12mL;

(7)停止加热,依次切断电源、冷凝水和氮气。待温度明显降低以后,小心拆卸仪器并清洗玻璃仪器。

3.3 实验数据处理

为了对比分析,作者选取了三组实验数据,分别按照潘祖仁等^[1]提出的方法和笔者建议改进的数据处理方法进行数据处理。原始实验数据与处理过程如表 2 所示。

分别用潘祖仁等提出的处理方法和以上改进处理方法处理得到的实验数据,结果如图 1 所示。

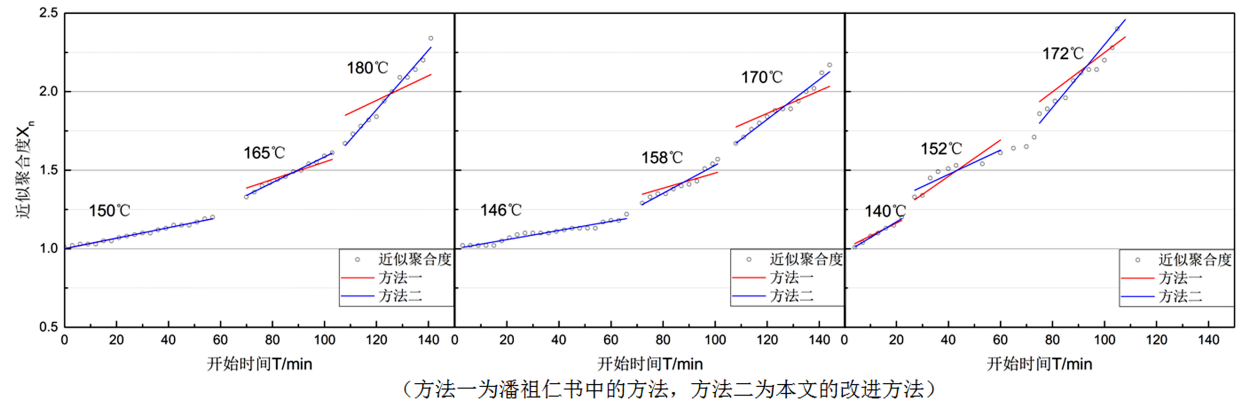


图 1 三组实验数据处理
Figure 1 Three sets of experimental data processing

表 2 三组实验原始数据记录表

Table 2 Tables of original experimental data record

第一组											
时间	出水量	聚合度	温度	时间	出水量	聚合度	温度	时间	出水量	聚合度	温度
t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$
0	0.2	1.01	150	45	2.3	1.15	—	100	6.7	1.59	—
3	0.3	1.02	—	48	2.4	1.15	—	103	6.8	1.61	—
6	0.5	1.03	—	51	2.6	1.17	—	108	7.2	1.67	180
9	0.6	1.03	—	54	2.9	1.19	—	111	7.6	1.73	—
12	0.6	1.03	—	57	3.0	1.20	—	114	7.9	1.78	—
15	0.8	1.05	—	70	4.5	1.33	165	117	8.1	1.82	—
18	0.9	1.05	—	73	4.8	1.36	—	120	8.2	1.84	—
21	1.2	1.07	—	76	5.1	1.40	—	123	8.7	1.94	—
24	1.3	1.08	—	79	5.3	1.42	—	126	9	2.00	—
27	1.5	1.09	—	82	5.5	1.44	—	129	9.4	2.09	—
30	1.6	1.10	—	85	5.7	1.46	—	132	9.4	2.09	—
33	1.7	1.10	—	88	5.9	1.49	—	135	9.6	2.14	—
36	1.9	1.12	—	91	6.0	1.50	—	138	9.8	2.20	—
39	2.1	1.13	—	94	6.3	1.54	—	141	10.3	2.34	—
42	2.3	1.15	—	97	6.4	1.55	—				

第二组											
时间	出水量	聚合度	温度	时间	出水量	聚合度	温度	时间	出水量	聚合度	温度
t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$
3	0.3	1.02	146	51	2.1	1.13	—	101	6.5	1.57	—
6	0.3	1.02	—	54	2.1	1.13	—	108	7.2	1.67	170
9	0.4	1.02	—	57	2.6	1.17	—	111	7.5	1.71	—
12	0.4	1.02	—	60	2.7	1.18	—	114	7.8	1.76	—
15	0.4	1.02	—	63	2.8	1.18	—	117	8.0	1.80	—
18	0.8	1.05	—	66	3.2	1.22	—	120	8.2	1.84	—
21	1.1	1.07	—	72	4.1	1.29	158	123	8.4	1.88	—
24	1.5	1.09	—	75	4.5	1.33	—	126	8.5	1.89	—
27	1.6	1.10	—	78	4.7	1.35	—	129	8.5	1.89	—
30	1.6	1.10	—	81	4.7	1.35	—	132	8.7	1.94	—
33	1.6	1.10	—	84	5.0	1.38	—	135	9.0	2.00	—
36	1.6	1.10	—	87	5.1	1.40	—	138	9.1	2.02	—
39	1.8	1.11	—	90	5.2	1.41	—	141	9.5	2.12	—
42	1.9	1.12	—	93	5.4	1.43	—	144	9.7	2.17	—
45	2.1	1.13	—	96	6.1	1.51	—				
48	2.1	1.13	—	99	6.3	1.54	—				

第三组											
时间	出水量	聚合度	温度	时间	出水量	聚合度	温度	时间	出水量	聚合度	温度
t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$	t/min	V/mL	X_n	$T/^\circ\text{C}$
4	0.2	1.01	140	33	5.6	1.45	—	85	8.8	1.96	—
7	0.7	1.04	—	36	5.9	1.49	—	88	9.3	2.07	—
10	1.3	1.08	—	40	6.1	1.51	—	91	9.5	2.12	—
13	1.6	1.10	—	43	6.2	1.53	—	94	9.6	2.14	—
16	2.0	1.13	—	53	6.3	1.54	—	97	9.6	2.14	—
19	2.4	1.15	—	60	6.8	1.61	—	100	9.8	2.20	—
22	3.0	1.20	—	75	8.3	1.86	172	103	10.1	2.28	—
27	4.5	1.33	152	78	8.5	1.89	—	105	10.5	2.40	—
30	4.6	1.34	—	81	8.7	1.94	—	108	11.3	2.69	—

表 3 不同方法处理数据结果对比

Table 3 Comparisons of data processing results by different methods

编号	温度 $T/^{\circ}\text{C}$	斜率 k (法一)	斜率 k (法二)	活化能 E (法一)kJ/mol	活化能 E (法二)	频率因子 A (法一)	频率因子 A (法二)
		g/(mmol·s)	g/(mmol·s)		kJ/mol	g/(mmol·s)	g/(mmol·s)
第一组	150	0.000349	0.000345	45.297	92.617	1.39E+02	9.36E+07
	165	0.000574	0.000849				
	180	0.000818	0.001972				
第二组	146	0.000302	0.000302	58.162	95.444	5.43E+03	2.67E+08
	158	0.000501	0.000927				
	170	0.000746	0.001324				
第三组	140	0.000851	0.001040	62.920	74.586	7.11E-03	1.18E+06
	152	0.001199	0.000806				
	172	0.001298	0.002079				

3.4 分析

第一种方法属于比较理想的情况下的推导,但是实际实验过程中,不会有如此理想的反应进程,由于反应过程当中温度的改变,导致下一个温度区间中实验数据的拟合不能采用截距为 1 的方法。而第二种计算方法则不受反应温度改变的影响,因为它的理论推导过程中考虑到了这些影响并且在公式中得以体现,从图 1 中可以清晰地看到,采用改进后的方法(即方法二)拟合实验数据,更为符合数据的分布趋势,所以说综合来说,第二种数据处理方法更加合理。

4 结论

- (1)改进后的处理方法可以消除反应过程当中改变反应温度所带来的实验误差；
- (2)改进后的处理方法可以作为研究线型熔融缩聚反应动力学的一种规范化的数据处理方法。

致谢:感谢四川大学高分子学院工程实验中心、四川大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心;本工作得到四川大学 2017 年创新创业专题研究项目(SCUCXCY1708)的支持。

参考文献:

[1] Li X G, Huang M R, Guan G H, Sun T. J Appl Polym Sci, 1997, 66(11): 2129~2138.

[2] Li XG, Song G, Huang M R. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(3): 2181~2195.

[3] Li XG, Huang M R, Guan G H, Sun T. Polym Int, 1998, 46(4): 289~297.

[4] Li XG, Huang M R. Polym Degrad Stab, 1999, 64(1): 81~90.

[5] Li XG, Huang M R. J Appli Polym Sci, 1999, 71(4): 565~571.

[6] 潘祖仁.高分子化学(第五版).北京:化学工业出版社,2011:25~26.

[7] 梁晖,卢江.高分子化学实验(第二版).北京:化学工业出版社,2014:12~14.

[8] 孙尔康.高分子化学与物理实验.南京:南京大学出版社,2014:94~95.

[9] 王国建.高分子基础实验.上海:同济大学出版社,1999:19~22.

[10] 何卫东.高分子化学实验(第二版).合肥:中国科学技术大学出版社,2012:43~45.

[11] 韩哲文.高分子科学实验.广州:华南理工大学出版社,2005:27~30.

[12] 张兴英,李齐芳.高分子科学实验(第二版).北京:化学工业出版社,2007:119~121.

[13] 冉蓉,刘正英,秦家强.高分子通报,2015, 2: 93~95.

Improvement of Data Processing of Kinetics of Melt Polycondensation

CHEN Kai-xuan, TIAN Na-xi, ZHAO Ling, TIAN Chen-xu, YANG Chang-yue, RAN Rong*

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Polycondensation is one of the fundamental components of “Polymer Chemistry”, and its basic rules and characteristics are introduced mainly by linear polycondensation in domestic textbooks. Therefore, the synthesis kinetics of a typical linear polycondensation product, Polyethylene glycol adipate (PEA), becomes a main content of “Polymer Chemistry Experiment”. Melt polycondensation kinetics experiment is included in the course of “Polymer Chemistry Experiment” of Sichuan University, which studies on the kinetics of melt polycondensation in the synthesis of linear polyester PEA under the condition of acid catalysis. In this paper, some problems in data processing have been analyzed, a measure of improvement is put forward to solve the problems. Two different methods are used to calculate the reaction rate constant k and the activation energy E , under the condition of changing temperature. Finally, the differences between the experiment results are compared before and after the improvement.

Key words: Linear melt polycondensation; Kinetics; Data processing; Adipic acid