

关于非密闭系统中线形缩聚物动力学公式的探讨

付慧坛*, 夏绍灵, 王仁杰, 朱 贺, 彭 进

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:在潘祖仁教授主编的《高分子化学》(第五版)教材中:对于非密闭系统,在推导可逆平衡线形缩聚动力学方程时,由于设定反应物起始浓度为 1,而在公式整理过程中忽略了反应物起始浓度所带的单位,造成利用动力学方程进一步推导得到的聚合度计算公式中,存在参数单位不一致的情况。为了解决这一问题,本文通过重新设定部分排水系统的反应物及生成物浓度,并在公式推导过程中保留浓度参数所带单位,解决了教材中聚合度公式存在的不合理之处。最后,将所推导的公式用于实际的解题运算中,进一步验证了公式的准确性。

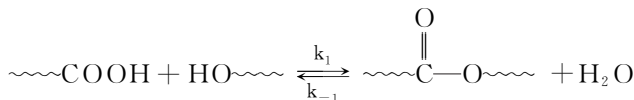
关键词:高分子化学;非密闭系统;线形缩聚物;聚合度

引言

《高分子化学》作为高分子材料专业的“最基础、最重要、最核心”的课程之一,不仅为本专业的学生开启高分子学科的大门,引领其探索高分子的魅力,也将为其后续专业课程的学习和将来从事高分子相关领域的科学研究、技术创新奠定基础性的理论知识。

目前,国内各高校的高分子材料专业,采用的《高分子化学》教材及辅助教材主要有以下几个版本:由潘祖仁主编、化学工业出版社出版的《高分子化学》(第四版或第五版),由潘才元主编、中国科学技术大学出版社出版的《高分子化学》,以及由周其凤主编、化学工业出版社出版的《高分子化学》,笔者所在专业在采用潘祖仁主编的高分子化学(第五版)作为授课教材的教学过程中,发现:

该教材对于非密闭系统(即高度减压排除副产物系统)^[1],在排除部分水的情况下,结合聚酯化反应达到可逆平衡时总速率为零的特点,进行了如下推导:



起始	1	1	0	0
t 时	C	C	1 - C	n_w

水部分排出时的总速率为:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 C^2 - k_{-1} (1 - C) \cdot n_w \quad (\text{公式 1})$$

将

$$C = C_0 (1 - P) = 1 - P \quad (\text{公式 2})$$

和 $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 代入公式 1 整理得到:

(k_1 : 可逆反应中正反应的反应速率常数, k_{-1} : 可逆反应中逆反应的反应速率常数)

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.01.013

收稿:2020-09-28;修回:2021-05-21;

基金项目:河南省高等教育教学改革研究与实践重点项目(2019SJGLX086),河南工业大学材料学院教研项目(CLXYJY2021-9,CLXYJY2020-KCSZ-4);

* 通讯联系人:付慧坛,女,讲师,研究方向为高分子材料改性、涂附磨具应用等研究。E-mail: huitan_fu@haut.edu.cn.

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dp}{dt} = k_1 \left[(1-P)^2 - \frac{P \cdot n_w}{K} \right] \quad (\text{公式 3})$$

高度减压及时排除副产物水,反应达到平衡时,聚合反应速率为零,则有:

$$(1-P)^2 - \frac{P \cdot n_w}{K} = 0 \quad (\text{公式 4})$$

在二元醇与二元酸等摩尔时,数均聚合度与反应程度的关系式为(教材 22 页,公式 2-3),

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P} \quad (\text{公式 5})$$

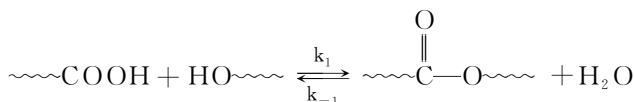
将公式 4 整理,并与公式 5 结合,得到线形缩聚物的聚合度计算公式(教材 28 页,公式 2-29)为:

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K}{P n_w}} \quad (\text{公式 6})$$

在该公式中, $\overline{X}_n$ 为线形缩聚物的数均聚合度, K 为反应平衡常数, P 为反应程度,均是无单位参数,而 n_w 来源于教材 2.4.3 节可逆平衡线形缩聚动力学内容部分,即非密闭系统部分排水的情况下,反应系统残留水分的浓度,是一个有单位的参数,因此,从各参数所带单位的角度来看,此公式存在不合理之处。

而导致这种情况的原因在于,带入的公式 2: $C = C_0(1-P) = 1-P$ 中,因 C_0 被设定为 1 而在该公式的整理化简过程中被直接消去,忽略了其所带的单位,最终造成了公式 5 的不合理。

鉴于以上情况,为避免让学生产生误解或应用公式解题出现错误的情况,笔者查阅相关中英文书籍^[2~5],认为该部分内容更宜采用 George O 编写的 *Principles of Polymerization*^[3] 以及卢江编写的《高分子化学》^[4] 等书中的讲解方式,即对于采用二元酸和二元醇反应制备聚酯的部分排水体系,设起始羧基和羟基浓度均为 C_0 , 时间 t 时,反应程度达到 P 时,羧基或羟基残留浓度为 $C = C_0(1-P)$, 则产物酯的浓度为 $C_0 - C = C_0P$, 体系残留水浓度为 n_w 。



起始	C_0	C_0	0	0
t 时	$C = C_0(1-P)$	$C = C_0(1-P)$	$C_0 - C = C_0P$	n_w

则速率方程可写成:

$$R = -\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_{-1} (C_0 - C) n_w = k_1 C_0^2 (1-P)^2 - k_{-1} C_0 P n_w \quad (\text{公式 7})$$

将平衡常数 $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, 带入上述公式,整理可得:

$$R = k_1 C_0^2 \left[(1-P)^2 - \frac{P \times n_w}{K \times C_0} \right] \quad (\text{公式 8})$$

当反应达到平衡时,总速率为零,正逆反应速率相等,则有:

$$(1-P)^2 = \frac{P \times n_w}{K \times C_0} \quad (\text{公式 9})$$

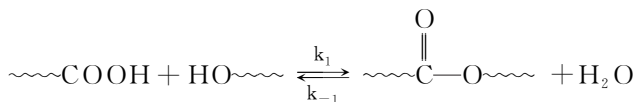
将公式 9 整理,并与公式 5 结合,可得到:

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K \times C_0}{P \times n_w}} \quad (\text{公式 10})$$

公式 10 与公式 5 相比,等式右侧的根号下,除了无单位参数 K 和 P 之外,分子分母中还存在原始浓度和残留水分浓度,其单位可以约去,从而可以避免由公式 1 产生的公式单位不合理的情况。

为了进一步验证公式 10 的正确及合理性,我们采用该公式来解答高分子化学相关习题册中^[6] 的如

下练习题:从对苯二甲酸(2mol)和乙二醇(2mol)聚酯化反应体系中,共分离排出水分 18g,设平衡常数为 4,求产物的聚合度和反应程度。



起始	2mol	2mol	0	0
t 时	C/mol	C/mol	(2-C)/mol	n_w /mol

设 t 时,该聚酯化反应的反应程度为 P , 则:

羧基和羟基的剩余量为: $C = C_0(1 - P) = 2(1 - P)/\text{mol}$

聚酯(或水)的生成量为: $2 - C = 2P/\text{mol}$

残留水分为: $n_w = (2 - C) - \frac{18\text{g}}{18\text{g/mol}} = (2P - 1)/\text{mol}$

$$\begin{aligned} \text{平衡常数为: } K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[-\text{OCO}-][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OH}][-\text{COOH}]} \\ &= \frac{(2 - C) \cdot n_w}{C^2} \\ &= \frac{2P \cdot (2P - 1)}{[2(1 - P)]^2} \end{aligned}$$

将 $K = 4$ 带入上式可求得: $P = 77.1\%$

将相关参数带入公式 10,求得产物数均聚合度为:

$$\overline{X_n} = \sqrt{\frac{K \times C_0}{P \times n_w}} = 4.4$$

该结果与通过公式 5, $\overline{X_n} = \frac{1}{1 - P}$, 求得的数均聚合度数值相等,且与参考书提供答案一致。

上述解题过程,进一步证明,对于非密闭系统,用公式 10 可以更好的反映以及解决反应体系相关参数之间的关系。此外,在公式 10 中,引入了起始浓度,可以较方便地适用于体系起始浓度非 1 的其它浓度条件。

以上是笔者在分子化学教学过程中,对于线性缩聚体系相关内容的一点教学心得,愿与各位同行共同商讨学习。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 28~29.
- [2] 潘才元. 高分子化学. 第二版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2012: 30~38.
- [3] George O. Principle of polymerization. 4th Ed. New York: John Wiley Sonc Inc, 2004: 65~69.
- [4] 卢江. 高分子化学. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 19~28.
- [5] Flory P J. 高分子化学原理(影印版). 北京: 世界图书出版公司, 2003: 79~82.
- [6] 焦书科. 高分子化学习题与解答. 北京: 化学工业出版社, 2004: 15~21.

Discussion on the Dynamic Equation of Linear Condensation in Unsealed System

FU Hui-tan^{*}, XIA Shao-ling, WANG Ren-jie, ZHU He, PENG Jin

(School of Material Science&Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In the textbook of *Polymer Chemistry* (5th Edition) edited by Prof. Pan Zuren, for the unsealed system, the initial concentration of reactant was set as 1, when deriving the kinetic equation of reversible equilibrium linear polycondensation. Then, as the unit of initial concentration of reactant was ignored in the process of equation arrangement, inconsistency of parameters unit existed in the formula of polymerization degree, which was derived from kinetic equation. In order to solve the irrationality of the polymerization degree formula, the concentrations of reactants and products were set and retained in the equation arrangement process. Finally, by solving practical problems correctly, the accuracy of the formula for polymerization degree derived in this paper was proved.

Key words: *Polymer Chemistry*; Unsealed system; Linear condensation polymer; Degree of polymerization