

线型缩聚中当量系数的新定义及其应用

郭 霖

(青岛大学纺织服装学院应用化学系, 青岛, 266071)

摘要 本文介绍了线型缩聚计算中广泛成立的当量系数 γ 的新定义及其应用。

关键词 线型缩聚, 数均聚合度, 当量系数, 单官能团物质

1 引言

当量系数是缩聚计算中常用到的一个概念, 特别是在线型缩聚的计算中更是常常用到。

在现行的教科书中^[1], 当量系数 γ 是如此定义的: 对 $A_aA + B_bB$ 体系, 若用 N_a 来表示 A_aA 中 A 官能团的数目, N_b 表示 B_bB 中的 B 官能团数, γ 定义为 $\gamma = \frac{N_a}{N_b}$ (在 $N_a < N_b$ 时); 对于 $A_aA + cB$ 体系, 若 N_c 表示 cB 中的 B 官能团数, 则 γ 定义为 $\gamma = \frac{N_a}{N_b + 2N_c}$; 而对于 $A_aA + B_bB + cB$ 的体系, 只有当 $N_a = N_b$ 时, 方有定义

$\gamma = \frac{N_a}{N_b + 2N_c}$ 。且对上述 3 种体系, γ 与 $\bar{X}_n$ (数均聚合度)、 p (反应程度) 间皆有 $\bar{X}_n = \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma - 2\gamma p}$ 的关系。

然而, 对于更广泛的体系, 如“ $A_aA + B_bB + cB$ 且 $N_a \neq N_b$ ”的体系, 上述定义 γ 便不能沿用。对于此种情况, 现行的方法只能是借助于 $\bar{X}_n = \frac{2}{2 - pf}$ (其中 $\bar{f}$ 为平均官能度) 来计算, 但此式虽可计算 $\bar{X}_n$, 但并不涉及当量系数 γ 。

那么, 能否建立一种新的、更加广泛的 γ 的定义, 这种 γ 的新定义不仅有明确的物理含义, 且仍能使“ $A_aA + B_bB + cB$ 且 $N_a \neq N_b$ ”的体系的 γ 与 $\bar{X}_n$ 、 p 间具有 $\bar{X}_n = \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma - 2\gamma p}$ 的关系呢?

为此, 笔者经过深入的探讨, 建立起了这种

新的、更加广泛的 γ 的定义, 以下是具体的建立过程。

2 新定义的建立

首先, 我们建立起一体系。

设体系由 $A_aA + B_bB + cB$ 组成 (当然, 对于更复杂的线型缩聚体系情况是相似的), 各种物质贡献的官能团数分别为 N_a 、 N_b 、 N_c , 其中 A_aA 贡献 A 官能团, B_bB 及 cB 贡献 B 官能团。可有两种典型的情况:

- (1) $N_a > (N_b + N_c)$ (此时反应程度 p 以 B 官能团的反应程度 p_B 计)
- (2) $N_a < (N_b + N_c)$ (此时反应程度 p 以 A 官能团的反应程度 p_A 计)

(对于 $N_a = (N_b + N_c)$ 的情况, 可看作是上述 (1) 或 (2) 的特例)

下面分别加以讨论, 讨论中皆假设反应中无分子内 (成环) 反应, 从而每发生一次反应体系中分子总数即减少 1。

对于情况 (1), 有:



郭 霖 1964 年 2 月生。1984 年毕业于山东大学化学系化学专业。同年 7 月至 1987 年 8 月于山东省海洋药物科学研究所从事新药研究。1990 年 8 月北京大学化学系高分子专业研究生毕业。此后于青

岛大学纺织服装学院应用化学系任教, 现任该系讲师。主要从事聚醚酯弹性纤维的研究、高分子化学及有关课程的教学及计算机辅助教学研究。

聚合反应开始前,体系内的分子总数为 $(\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c)$;任意反应程度 p 时,体系内的分子总数为 $[(\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c) - (N_b + N_c) \times p]$ 。由于对于缩聚反应体系,计算聚合度时体系中所有分子皆视为聚合物分子,即其数均聚合度 $\bar{X}_n$ 定义为:对体系中所有的分子而言,平均每个分子中所含的结构单元的数目。即:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{体系中结构单元总数}}{\text{体系中分子总数}}$$

(* 皆指某一反应程度为 p 时,参加聚合的单体或 / 和单官能团物质所贡献的)

由于把体系中的所有分子皆视为大分子,因此聚合反应开始前的所有单体及单官能团物质的分子在聚合后皆成为聚合物的结构单元,且每一单体(或单官能团物质)分子贡献一个结构单元,从而

$$\begin{aligned}\bar{X}_n &= \frac{\text{聚合开始前体系中的分子总数}}{\text{聚合后体系中的分子总数}} \\ &= \frac{\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c}{(\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c) - (N_b + N_c)p} \\ &\quad \text{分子分母同乘2} \quad \frac{(N_a + N_c) + (N_b + N_c)}{(N_a + N_c) + (N_b + N_c) - 2(N_b + N_c)p} \\ &\quad \text{并整理} \\ &\quad \text{定义 } \gamma' = \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c} \\ &= \frac{1 + \gamma'}{1 + \gamma' - 2\gamma'p}\end{aligned}$$

可见,从形式上 γ' 与 $\bar{X}_n$ 及 p 间的关系与现行教科书中 γ 与 $\bar{X}_n$ 及 p 间的关系(修改的 Carothers 方程)是完全相同的。

同样,对于情况(2)有:

$$\begin{aligned}\bar{X}_n &= \frac{\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c}{(\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c) - N_a p} \\ &\quad \text{分子分母同乘2} \quad \frac{[(N_b + N_c) + N_a] + N_a}{[(N_b + N_c) + N_a] + N_a - 2N_a p} \\ &\quad \text{并整理} \\ &\quad \text{定义 } \gamma'' = \frac{N_a}{(N_b + N_c) + N_a} \\ &= \frac{1 + \gamma''}{1 + \gamma'' - 2\gamma''p}\end{aligned}$$

可见,其 γ'' 与 $\bar{X}_n$ 及 p 的关系也与 $\bar{X}_n =$

$\frac{1 + \gamma}{1 + \gamma - 2\gamma p}$ 相同,只是以 r'' 代替了 r 。

由上面的处理得知,在分别定义了当量系数 r' 及 r'' 以后,对于任意的 $AaA + BbB + cB$ 体系,其当量系数(r' 或 r'')与 $\bar{X}_n$ 、 p 间的关系皆等同于修改的 Carothers 方程 $\bar{X}_n = \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma - 2\gamma p}$ 的关系。且由上述讨论也可知,一般教科书中所举的“ $AaA + BbB$ ”、“ $AaA + cB$ ”以及“ $AaA + BbB + cB$ 且 $N_a = N_b$ ”的3种体系皆可视为上述情况(1)或(2)的特例。

现在,尚未解决的问题是:上述定义的 r' 与 r'' 是否存在一致性以及是否具有明确的物理含义。

为解决此问题,我们首先来看 r' 。由 $r' = \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c}$ 中可看出,该式的分子($N_b + N_c$)为体系中量少的那种官能团(B)在反应开始之前时的总数,而分母($N_a + N_c$)则为此时量多的那种官能团(A)的总数 N_a 与单官能团物质所提供的非活性的(即不能参与缩聚反应的)链端的数目 N_c 的总和。即对 r' 的定义我们可用语言表述为:当量系数 r' 定义为反应开始之前时,体系中量少的那种官能团的总数除以量多的那种官能团的总数与单官能团物质提供的非活性链端(数值上等于 N_c)之总和。

其次,我们再来看 r'' 。由 $r'' = \frac{N_a}{(N_b + N_c) + N_a}$ 可看出,该式的分子亦为量少的那种官能团(A)的总数(N_a),而分母亦为量多的那种官能团(B)的总数($N_b + N_c$)与单官能团物质提供的非活性链端的数目(N_c)的总和。

从上述的讨论可知,在物理含义上,上述 r' 与 r'' 是相同的,即皆为量少的那种官能团的总数除以量多的那种官能团的总数与单官能团物质所提供的非活性链端数之和。且现行教科书中定义的3种情况下的 γ 皆可视为 r' (或

r'')的特例。

这样,我们可将它们统一表示为当量系数 r ,并定义作:

$$r = \frac{\text{量少的那种官能团的总数}}{(\text{量多的那种官能团的总数}) + (\text{单官能团物质提供的非活性链端数})}$$

且无论对何种“AaA + BbB + cB”体系, r' 与 $\bar{X}_n$ 、 p 间总有

$$\bar{X}_n = \frac{1+\gamma}{1+\gamma-2\gamma p}$$

的关系(其中 p 为量少的那种官能团的反应程度)。

3 新定义的合理性

至于此当量系数 r 的新定义之合理性,我们可以这样来解释,因为不论单官能团物质所提供的能参加缩聚的官能团为何种官能团(是总数多的或少的那种官能团),其参加反应时总还要提供与其分子数 N_c 相同的非活性的链端,此 N_c 数量的非活性链端的存在总是相应地使大分子的进一步反应被过多地阻止,从而导致体系中分子数增多、数均聚合度 $\bar{X}_n$ 下降。亦即单官能团物质对 $\bar{X}_n$ 的影响表现在两方面,一方面其贡献的数量为 N_c 的官能团将直接影响体系中两种官能团的比例,另一方面,其提供的非活性的链端也对大分子的生成及 $\bar{X}_n$ 的下降起到相应的作用。而我们提出的当量系数 r 的新定义恰好对其进行了全面的反映。

4 新定义的应用

由上述介绍得知,此当量系数的新定义给出了适用于任意配比的线型缩聚体系的一个统一的反映各组分的量对体系数均聚合度 $\bar{X}_n$ 的影响程度的量度,且其与 $\bar{X}_n$ 及 p 间有 $\bar{X}_n = \frac{1+\gamma}{1+\gamma-2\gamma p}$ 的定量关系。

这就决定了其有如下的应用。

4.1 用于线型缩聚中聚合度的计算

我们举一个实际生产中两原料(指 AaA 与 BbB)非等物质的量并有官能团物质(cB)存在的体系为例^[1],其配料组成如表 1。

表 1 尼龙-66 配料组成示例(I)

原料	官能度	原料的量/mol	官能团的量/mol
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	2	1.00	$N_a = 2.00$
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	2	0.99	$N_b = 1.98$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	1	0.01	$N_c = 0.01$

因其羧基为量少的官能团(即 $N_b + N_c <$

$$N_a), \text{故 } \gamma = \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c} = \frac{1.98 + 0.01}{2.00 + 0.01} = \frac{1.99}{2.01}$$

若欲计算 $p = 0.99$ 时的 $\bar{X}_n$, 则有

$$\bar{X}_n = \frac{1+\gamma}{1+\gamma-2\gamma p} = \frac{1+\frac{1.99}{2.01}}{1+\frac{1.99}{2.01}-2\times\frac{1.99}{2.01}\times 0.99} = 67$$

若 $p = 1$, 则有

$$\bar{X}_n = \frac{1+\frac{1.99}{2.01}}{1+\frac{1.99}{2.01}-2\times\frac{1.99}{2.01}\times 1} = 200$$

4.2 用于调控配料组成

由式 $\bar{X}_n = \frac{1+\gamma}{1+\gamma-2\gamma p}$ 可知,当所需之 $\bar{X}_n$ 及所要求之 p 固定时,则 r 一定。换言之,理论上在 p 固定时,只要能保证 γ 不变,则 $\bar{X}_n$ 即可恒定。而据我们给出的当量系数 γ 的新定义可知,理论上我们完全可以在保证 γ 不变的前提下,通过调节配料组成(即 N_a 、 N_b 、 N_c)来达到既控制链端结构,又不影响 $\bar{X}_n$ 的目的。如上例中若要求 $\bar{X}_n = 67$, 且 $p = 0.99$, 则据 $\gamma = \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c} = \frac{1.99}{2.01}$ [为方便起见,这里暂且只考虑 $(N_b + N_c) < N_a$ 的情况]知,可有多种满足条件的配料组成。如除上例中的配料组成(设为体系 I)外,还可以为如表 2 的配料组成(设为体系 II)。

表 2 合成相同聚合度之
尼龙-66 的其他配料组成示例(II)

原料	官能度	原料的量/mol	官能团的量/mol
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	2	0.995	1.99
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	2	0.985	1.97
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	1	0.020	0.02

体系 I 与 II 的配料组成不同,所生成的聚

合物的端基显然会有所不同,尽管它们的 $\bar{X}_n$ 是相同的。如表 3 所示。

5 结语

由上面的介绍可知,此当量系数的新定义可适用于任意配比的线型缩聚体系,并有其合理性及实用价值。

6 参考文献

1 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1986, 222

表 3 合成相同聚合度之尼龙 - 66 的不同配料组成对聚合物端基影响示例

产物端基的量/mol		产物端基的量之比 / -NH ₂ : -COOH: 惰性端基(摩尔比)
-NH ₂	0.0299	3:2:1
-COOH	0.0199	
惰性端基	0.0099	
-NH ₂	0.0199	1:1:1
-COOH	0.0199	
惰性端基	0.0198	

A New Definition of stoichiometric Imbalance in Linear Polycondensation and Its Applications

Guo Lin
(Department of Applied Chemistry, Qingdao University, Qingdao, 266071)

Summary A new definition of stoichiometric imbalance(γ) in linear polycondensation is given in this paper. Its applications are also discussed.

Key words Linear polycondensation, Number average degree of polymerization, Stoichiometric imbalance, Monofunctional reagents

(上接第 242 页)

15 Lyubeshkina E G. Russ Chem Rev, 1983, 52(7): 675~692

16 Raff R A V, Tomlinson G H. US, 2610954. 1962

17 Doughty J B. US, 2911383. 1959

18 李航, 王迪珍, 罗东山. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 241~243

19 L C Wu, Glass W G. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1111~1123

20 王迪珍, 刘鸿. 特种橡胶制品, 1984, 5: 8~11

21 Meister J J, Meng - Jiu Chen, Fu - Fong Chang. Chemtech, 1992, 22: 430~435

22 王迪珍, 罗东山, 贾立成. 合成橡胶工业, 1992, 15(1): 12~15

23 Levan K, Kinanen A, Lindberg J J. J Polym Bull, 1986, 16: 433~439

24 Goyle R P. US, 3931072. 1976

25 Popp J L, Kirk T K, Dordick J S. Enzyme Microb Techol, 1991, 13: 964~968

26 周毓同, 常佩球, 郭伟. 化学与粘合, 1992(3): 159~163

27 鞠纯衡. CN, 1069509A. 1991

28 Feldman D, Banu D, Natansohn A, Wang J. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 1537~1550

29 Feldman D, Lacasse M, Banu D. J Polym Mater, 1988, 5: 131~139

30 Myerly R C. Chemtech, 1981, 186~192

31 欧阳平凯, 韩祖国. 化工进展, 1992(1): 42~45

The Application of Lignin in Polymer Material

Lou Tao, Wang Xuejun
(Department of Chemical Engineering, QingDao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Summary In this paper, the structure of lignin is simply introduced. The application and exploitation of lignin in the polymer material were summarized.

Key words Lignin, Polymer material