

从反应步数推导缩聚反应聚合度计算公式

杨建国

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘要: 聚合度计算是缩聚反应学习的重要内容之一。本文从聚合度的定义出发, 根据反应步数与聚合物分子数之间的关系, 简易地推导了线型缩聚 2-2 型单体体系 $a-A-a+b-B-b$ 、2-2+1 型单体体系 $a-A-a+b-B-b+C-b$ 以及 2+1 型单体体系 $a-A-b+C-b$ 达到一定反应程度时统一形式的数均聚合度计算公式: $\bar{X}_n = (1+r)/(1+r-2rp)$ 。这种推导方法思路清晰, 便于理解, 能够充分体现缩聚反应的逐步特性, 推导过程中的数学处理也使摩尔系数 r 的含义更加明确、具体。

关键词: 缩聚反应; 聚合度; 摩尔系数

引言

线型缩聚可以通过控制反应程度、控制反应功能团的当量比以及加入单官能团单体进行封端来调节产物聚合度^[1]。不同的聚合体系, 均可用同一形式的公式来计算聚合度; 不同体系的摩尔系数 r 的计算方法不同; 习惯上将摩尔系数 r (或称为当量系数) 定义为两种官能团摩尔数之比 ($r \leq 1$)^[2,3]。这种定义在应用到含有单官能团单体的缩聚体系时, r 的含义变得模糊不清, 难以理解。本文从聚合度的概念和缩聚反应的逐步特性出发, 采用“反应步数”法简易地推导出缩聚反应聚合度计算公式, 讨论了摩尔系数在含有单官能团单体的缩聚体系中的含义。

1 基本方法与思路

从静态观点看, 聚合度 $\bar{X}_n$ 是指大分子链中包含的结构单元数目, $\bar{X}_n = \text{结构单元数目} / \text{聚合物分子数目}$; 分子分母同时对时间求导, 则得到动态观点的瞬时聚合度计算公式 $\bar{X}_n = \text{单体消耗速率} / \text{聚合物生成速率}$ ^[4,5]。缩聚过程中不同聚合度的聚合体分子相互反应使聚合产物的聚合度(分子量)呈逐步增长趋势, 聚合物的生成速率无法求取; 只能利用静态观点来求取聚合度, 这就需要确定体系中的结构单元数目与体系中的聚合体分子数。结构单元来自于单体, 其数目必然与起始时刻单体分子数相等, 现只需确定聚合物的分子数。

逐步聚合反应的通式如图 1 所示, 即 m -聚体 + n -聚体 $\rightarrow$ $(m+n)$ -聚体 + 小分子^[3]

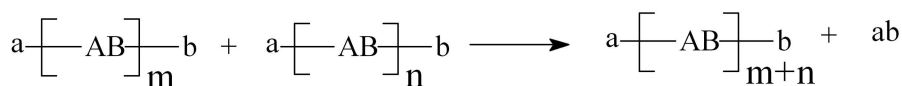


图 1 缩聚反应通式

Figure 1 General formula of polycondensation

把一对官能团之间发生一次反应定义为发生了一步聚合反应。从反应通式可以看到聚合反应每进行一步, 消耗一对官能团, 同时聚合物(体)分子数量减少一^[4,6]; 随着反应步数增多, 聚合体分子数减少, 而聚合度不断增加。如将单体的聚合度视为 1, 则达到一定反应程度 p 时的聚合物分子数就等于起始时

作者简介: 杨建国(1973—), 男, 理学硕士, 主要从事高分子材料研究和高分子专业教学工作;

*通讯联系人: E-mail: jgyang@ahut.edu.cn.

刻单体分子数减去反应发生的步数(官能团对或某一官能团消耗数目)。这种计算方法立足于缩聚反应步数与聚合物分子数之间的关系,反映了缩聚反应的逐步特性。需要强调的是,因过量的官能团不能参与反应,为计算简便起见,逐步聚合反应一般以非过量官能团的反应程度 p 表示反应进程^[6,7]。下文将采用反应步数法,针对不同类型体系来推导聚合度计算公式。

1.1 $a-A-a+b-B-b$ (2-2 型缩聚体系)

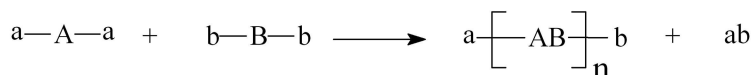


图 2 2-2 型缩聚体系

Figure 2 2-2 Type polycondensation

官能度为 2 的 A 单体 $a-A-a$ 与 B 单体 $b-B-b$ 发生缩聚反应式如图 2 所示,以 N_A 、 N_B 和 n_a 、 n_b 表示起始时刻单体 A 、 B 分子数和官能团 a 、 b 物质的量(下同)。设 $N_A \leq N_B$, 在起始时刻 $t=0$, 反应程度 $p=0$, 聚合体分子数=结构单元的物质的量=单体的分子数(N_A+N_B); 聚合反应进行到 t 时刻, a 官能团的反应程度为 p , 共反应了 $n_a p = 2N_A p$ 步, 此时体系中聚合体的分子数为 $[(N_A+N_B)-2N_A p]$,

$\bar{X}_n$ = 结构单元数目 / 体系中聚合体的分子数

$$= \frac{N_A + N_B}{N_A + N_B - 2N_A p} \quad \text{分子分母同除以 } N_B, \text{ 令 } r = N_A / N_B$$

$$= \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1)$$

1.2 $a-A-a+b-B-b+C-b$ (2-2+1 型体系)

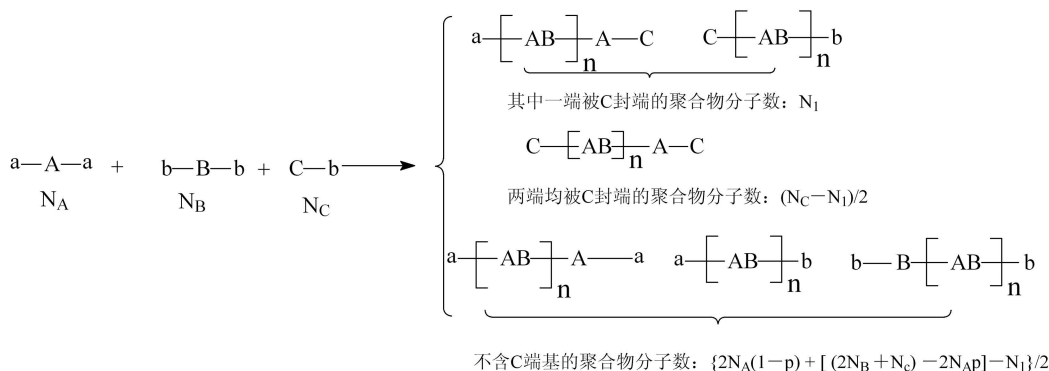


图 3 2-2+1 型缩聚体系

Figure 3 2-2+1 Type polycondensation

对于含有单官能团单体 $C-b$ 的 2-2+1 型体系(见图 3), 设起始时刻 $2N_A \leq (2N_B + N_C)$, 即 a 官能团物质的量小于 b 官能团物质的量($n_a \leq n_b$; N_A 、 N_B 、 N_C 分别表示起始时刻单体 A 、 B 、 C 分子数)。当 a 官能团的反应程度为 p 时, 可能生成三类不同端基的聚合物分子, 根据端基的定量关系可以算出聚合物分子总数为 $(N_A + N_B + N_C - 2N_A p)$, 进而可以推算聚合度^[6]。上述推导过程较为复杂, 当采用反应步数法时, 推导过程得以简化: a 官能团反应程度为 p 时, 共反应了 $2N_A p$ 步, 聚合物的分子数由起始时刻的 $(N_A + N_B + N_C)$ 减为 $(N_A + N_B + N_C - 2N_A p)$,

$$\bar{X}_n = \frac{\text{结构单元数目}}{\text{体系中聚合物的分子数}}$$

$$= \frac{N_A + N_B}{N_A + N_B + N_C - 2N_A p} \quad \text{分子分母同除以 } N_B, \text{ 令 } r' = N_A / (N_B + N_C)$$

$$= \frac{1+r'}{1+r'-2r'p} \quad (2)$$

需要说明的是, (2)式的推导过程并未要求 $N_A = N_B$, 只要满足 $2N_A \leq (2N_B + N_C)$, 就可以利用该式计算聚合度。

1.3 a-A-b+C-b (2+1 型体系)

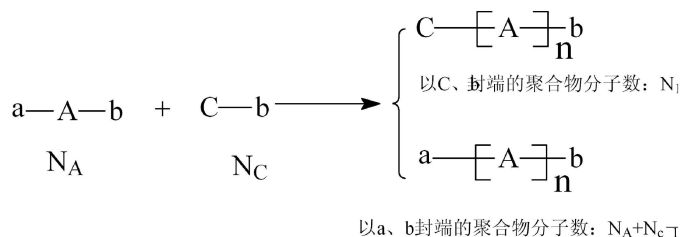


图4 2+1 型缩聚体系

Figure 4 2+1 Type poly condensation

对于2+1型体系, 生成两种含不同端基的聚合物分子(见图4), 利用其定量关系可以计算出a官能团应程度为p时, 聚合物分子总数为 $(N_A + N_C - N_A p)$ 。更简便的方法是利用反应步数法推算出a官能团应程度为p时, 共反应了 $N_A p$ 步, 体系中的聚合体分子数也由起始时刻的 $(N_A + N_C)$ 减少为 $(N_A + N_C - N_A p)$, 则该类型体系的聚合度计算公式^[1,3]为:

$$\begin{aligned}
 \bar{X}_n &= \frac{\text{结构单元数目}}{\text{大分子数}} \\
 &= \frac{N_A + N_C}{N_A + N_C - N_A p} \quad \text{分子、分母同除以} \left(\frac{1}{2} N_A + N_S \right), \text{令 } r'' = \frac{\frac{1}{2} N_A}{\frac{1}{2} N_A + N_C} \\
 &= \frac{1 + r''}{1 + r'' - 2r''p} \quad (3)
 \end{aligned}$$

公式(1)、(2)与(3)的形式完全相同, 但其中的当量系数的 r' 、 r'' 、 r''' 的计算公式发生了改变, 这一点必须引起充分重视。

2 Carothers 方程的推导及摩尔系数物理含义

2.1 Carothers 方程——聚合度通用计算方程的推导^[3,4,6]

Carothers 方程在缩聚反应理论研究中占有重要的地位, 既可以用来预测体型缩聚的凝胶点, 也可以用来计算线型缩聚和支化聚合物的聚合度。下面利用“反应步数”法推导 Carothers 方程: 设在起始时刻, 参加反应的单体分子总数为 $\sum N_{iA} + \sum N_{iB} = N_0$, a官能团物质的量小于b官能团物质的量($n_a \leq n_b$), 平均官能度为 $\bar{f}$, 则起始时刻a官能团的摩尔数可表示为 $\bar{f}N_0/2$ 。当a官能团的反应程度为p时, 共反应了 $\bar{f}N_0 p/2$ 步, 此时聚合体的分子数由起始的 N_0 减少为 $(N_0 - \bar{f}N_0 p/2)$, 聚合度 $\bar{X}_n = \frac{N_0}{N_0 - \bar{f}N_0 p/2} = \frac{2}{2 - \bar{f}p}$, 便得到了缩聚体系聚合度计算普适方程——Carothers 方程。该方程适用于任意缩聚体系(包含线型和非线型缩聚反应), 只要算出起始时刻的平均官能度 $\bar{f}$, 便可计算出任意反应程度时的平均聚合度。

2.2 摩尔系数的含义

在2.1~2.3的聚合度计算方程推导过程中引入了以单体分子数表示的摩尔系数 r 、 r' 、 r'' , 与以往按官能团定义的摩尔系数的值是相等的:

2-2型体系: $r = N_A/N_B = 2N_A/2N_B = n_a/n_b \quad (N_A \leq N_B, n_a \leq n_b)$;

2-2+1型体系: $r' = N_A/(N_B + N_C) = 2N_A/(2N_B + 2N_C) = n_a/(2N_B + 2N_C)$;

$$2+1 \text{ 型体系: } r'' = \frac{\frac{1}{2}N_A}{\frac{1}{2}N_A + N_C} = \frac{N_A}{N_A + 2N_C}$$

从 r, r', r'' 的计算公式可以看出三者均可用相应的单体分子数来计算, 可以用来表征体系的组成, 其中 r, r' 为含非过量官能团单体分子数与含过量官能团单体分子数之比; 而在 $b-A-a + C-b$ 体系中, r'' 的计算公式则清楚地表明一个 $b-A-a$ 分子相当于半个双官能单体 $a-A-a$ 或 $b-A-b$, 这是由于 $b-A-a$ 分子只含有一个 a 或 b 官能团。另外, 从 r', r'' 的展开式中也可以看到在控制聚合度(分子量)方面, 1 分子单官能团单体 $C-b$ 相当于 1 分子的双官能团单体 $b-B-b$ ^[3], 这正代表了摩尔系数的含义。

参考文献:

- [1] 张兴英, 程珏, 赵京波. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 潘才元. 高分子化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.
- [3] 潘祖仁. 高分子化学. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 王槐三, 寇晓康. 高分子化学教程. 第二版. 北京: 科学出版社, 2007.
- [5] 郭霖. 高分子通报, 1997, (3): 195~197.
- [6] 卢江, 梁晖. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 黄美荣. 大学化学, 2001, 16(2): 35~38.

Derivation of Number Average Degree of Polycondensation from Reaction Steps

YANG Jian-guo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Calculation formula of degree of polymerization is an important content in studying polycondensation theory. In this paper, the unified formula of number average degree of polymerization $\bar{X}_n = (1+r)/(1+r-2rp)$ according to the definition of degree of polymerization were derived from reaction steps for linear polycondensation, including 2-2 type monomers of $a-A-a + b-B-b$, 2-2+1 type monomers of $a-A-a + b-B-b + C-b$ and 2+1 type monomers of $a-A-b + C-b$. The characteristics of stepwise growth are fully reflected by this method, which is clear and easy to understand. Moreover, the implication of stoichiometric ratio “ r ” becomes more clear and specific in the mathematical derivation of calculation formula of degree of polymerization.

Key words: Polycondensation; Degree of polymerization; Stoichiometric ratio