

有关缩聚反应聚合度公式的讨论

李本刚

(南京林业大学理学院, 南京 210037)

摘要: 聚合度计算公式是缩聚反应一项重要的学习内容, 对学生来说是一个学习难点。针对这一问题, 本文对缩聚反应的五个聚合度公式进行讨论, 并结合实例来说明如何选用合适的聚合度公式, 希望对有关的教与学有所启发。

关键词: 高分子化学; 缩聚反应; 聚合度公式

引言

缩聚在分子合成中占有重要地位, 是《高分子化学》课程的重要内容。聚合度是缩聚反应中需要研究的一项重要指标, 计算缩聚物的聚合度有很多公式可以运用, 如在潘祖仁主编《高分子化学》(第四版)“缩聚和逐步聚合”一章中共出现了五个重要聚合度公式, 注重这些公式的教与学十分必要。在教学过程中, 发现运用聚合度公式计算缩聚物的聚合度是学生学习的一个难点, 主要表现在不知道选用哪一个公式或者选错公式, 究其原因主要是对每个聚合度公式的适用范围不明确。本文对五个聚合度公式的适用范围进行了讨论, 并结合例题来具体说明如何选用聚合度公式, 希望对缩聚反应中聚合度公式的教与学有所启发。

1 由反应程度 P 计算聚合度

$$X_n = \frac{1}{1-P} \quad (1)$$

对 2-2 官能度体系或 2-官能度体系, 当两基团数相等时, 聚合度公式(1)普遍适用, 只要知道反应程度 P 就可以根据该式计算出聚合度 X_n 。

对不同类型的缩聚反应, 影响反应程度 P 的因素各不相同, 分三种情形:

(1) 不可逆缩聚反应: 平衡常数 $K > 1000$ 的缩聚反应可看作不可逆, 此时反应程度 P 仅是反应时间 t 的函数, 不受平衡常数 K 和低分子副产物的影响。因此只要测出 t 时的反应程度 P , 就可以根据公式(1)计算出聚合度 X_n 。

(2) 密闭体系中的可逆缩聚反应: 由于反应可逆, 反应程度 P 受反应时间 t 和平衡常数 K 二者的影响。根据聚合速率公式, 达聚合平衡时:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \left[(1-P)^2 - \frac{P^2}{K} \right] = 0$$

$$\text{因此最大反应程度 } P \text{ 为: } P = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$$

相应的最大聚合度为:

$$X_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{K} + 1 \quad (2)$$

作者简介: 李本刚(1980—), 男, 博士, 讲师, 主要从事高分子化学的教学和高分子材料方面的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: Libengang_1980@yahoo.com.cn.

(3) 非密闭体系中的可逆缩聚反应: 由于排出部分低分子副产物, 反应程度 P 除受反应时间 t 和平衡常数 K 二者的影响外, 还受到低分子副产物含量的影响。根据聚合速率公式, 达聚合平衡时:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \left[(1-P)^2 - \frac{Pn_w}{K} \right] = 0$$

此时的聚合度公式为:

$$X_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K}{Pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (3)$$

2 由反应程度 P 和基团数比 r 计算聚合度

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} \quad (4)$$

对 2-2 官能度体系或 2-官能度体系, 当两基团数不相等时, 不能用聚合度公式(1) 直接由反应程度 P 来计算聚合度 X_n , 可用聚合度公式(4) 由反应程度 P 和基团数比 r (或摩尔比 r) 来计算聚合度 X_n 。但要注意的是, 公式(4) 仅适用于以下三种特殊情形导致的两基团数不相等的情况:

(1) 单体 aAa 和 bBb 反应, 其中 bBb 稍过量。设 N_a 、 N_b 为 a 、 b 的起始基团数, 则基团数比 r 的计算公式为:

$$r = \frac{N_a}{N_b} < 1$$

(2) 单体 aAa 和 bBb 等物质的量, 另加少量单官能团物质 Cb (其基团数为 N'_b)。此时基团数比的计算公式为:

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b}$$

(3) 单体 aRb 加少量单官能团物质 Cb (其基团数为 N'_b)。此时基团数比的计算公式仍为:

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b}$$

因此, 使用聚合度公式(4)时需要特别小心, 超出上述三种特殊情形的聚合体系不能使用。另外, 三种特殊情形下基团数比的计算公式不同, 不可混淆。

在公式(4)中, 令 $r=1$, 即两基团数相等时就得到公式(1), 因此公式(1)可看作是公式(4)的一个特例。

3 由反应程度 P 和平均官能度 $\bar{f}$ 计算聚合度

$$X_n = \frac{2}{2-P\bar{f}} \quad (5)$$

公式(5)称为 Carothers 方程。由上面的讨论可知, 公式(1)仅适用于两基团数相等的 2-2 官能度体系或 2-官能度体系, 公式(4)仅适用于三种特殊情形下两基团数不相等的 2-2 官能度体系或 2-官能度体系, 因此公式(1)、(4) 在计算缩聚物聚合度时具有局限性。而 Carothers 方程是计算缩聚物聚合度的一个普适公式, 对所有官能度体系、两基团数相等或不相等时均可适用。

利用 Carothers 方程计算聚合度的关键问题是平均官能度的计算。假设体系含 A、B 两种基团, 其数目分别为 n_A 和 n_B , 则平均官能度 $\bar{f}$ 的计算可分两种情况:

(1) 当 $n_A = n_B$ 时, 所有 A 基团和 B 基团都能参与聚合反应, 因此 $\bar{f}$ 等于体系中基团总数相对于单体分子总数的平均值, 即:

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

(2) 当 $n_A \neq n_B$ 时, 由于体系中多余的基团并不会参与聚合反应, 实际上能参与聚合反应的基团是

量少基团数目的两倍,因此 $\bar{f}$ 等于量少基团的总数乘以 2 再除以全部的单体分子总数。假设 $n_A < n_B$, 则:

$$\bar{f} = \frac{2 \sum N_A f_A}{\sum N_i}$$

对两基团数相等的 2-2 官能度体系或 2-官能度体系,由于 $\bar{f} = 2$,代入公式(5)即得公式(1),因此公式(1)可看作是公式(5)的一个特例。

4 应用实例

下面结合例题来说明如何运用上面的聚合度公式。

例 1:等摩尔的二元醇和二元酸缩聚,另加 1.5mol%醋酸(mol%浓度以二元酸计), $p=0.995$ 时聚酯的聚合度是多少?

解析:依题意,聚合体系属单体 aAa 和 bBb 等物质的量,另加少量单官能团物质 Cb ,符合公式(4)中的第 2 种情形,因此可用公式(4)来计算聚合度;还可以用 Carothers 方程这一普适公式来计算聚合度。

解法 1:设体系中二元酸或二元醇的起始官能团数为 N_a ,则其摩尔数为 $\frac{N_a}{2}$,醋酸的摩尔数为 $\frac{N_a}{2} \times 1.5\%$ 即为 N'_b ,故

$$r = \frac{N_a}{N_a + 2N'_b} = \frac{N_a}{N_a + 2 \times \frac{N_a}{2} \times 1.5\%} = \frac{1}{1 + 1.5\%} = 0.9852$$

$$\text{当 } P=0.995 \text{ 时, } X_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{1+0.9852}{1+0.9852-2 \times 0.9852 \times 0.995} = 80.5$$

解法 2:设体系中二元酸或二元醇的起始官能团数为 N_a ,则其摩尔数为 $\frac{N_a}{2}$,醋酸的摩尔数为 $\frac{N_a}{2} \times 1.5\%$,羧基过量,故

$$\bar{f} = \frac{2N_a}{\frac{N_a}{2} + \frac{N_a}{2} + \frac{N_a}{2} \times 1.5\%} = 1.9851$$

$$\text{当 } P=0.995 \text{ 时, } X_n = \frac{2}{2-P\bar{f}} = \frac{2}{2-0.995 \times 1.9851} = 80.5$$

例 2:1mol 的己二胺和 0.99mol 的己二酸进行缩聚,外加 0.01mol 的乙酸作为分子量调节剂。试求反应程度到达 0.99 时所得缩聚产物的数均聚合度。

解析:初看之下,例 2 中的聚合体系与例 1 中的十分相似,都是单体 aAa 和 bBb 反应,另加少量单官能团物质 Cb ,似乎可用公式(4)来计算聚合度。但是,例 2 中单体 aAa 和 bBb 非等物质的量,不符合公式(4)中的第 2 种情形,因此不能用公式(4)来计算聚合度,只能用 Carothers 方程这一普适公式来计算聚合度。

胺基的摩尔数为 $1 \times 2 = 2\text{mol}$,羧基的摩尔数为 $0.99 \times 2 + 0.01 = 1.99\text{mol}$,胺基过量,故

$$\bar{f} = \frac{1.99 \times 2}{1 + 0.99 + 0.01} = 1.99$$

$$\text{当 } P=0.99 \text{ 时, } X_n = \frac{2}{2-P\bar{f}} = \frac{2}{2-0.99 \times 1.99} = 67$$

例 3: AA 、 BB 、 A_3 混合体系进行缩聚, $N_{A0} = N_{B0} = 3.0\text{mol}$, A_3 中 A 基团数占混合物中 A 总数的 10%,试求 $P=0.97$ 时的 X_n 。

解析:依题意,两基团数相等,似乎可直接用公式(1)由反应程度 P 来计算聚合度。但是,聚合体系不属于两基团数相等的 2-2 官能度体系或 2-官能度体系($\bar{f} = 2$),因此不能用公式(1)来计算聚合度,只能用 Carothers 方程这一普适公式来计算聚合度。

由“ $N_{A0} = N_{B0} = 3.0 \text{ mol}$, A_3 中 A 基团数占混合物中 A 总数的 10%”这一已知条件可以推算出混合体系中有 $1.35 \text{ mol } AA$ 、 $1.5 \text{ mol } BB$ 、 $0.1 \text{ mol } A_3$, 故

$$\bar{f} = \frac{3+3}{1.35+1.5+0.1} = 2.0339$$

$$\text{当 } P=0.97 \text{ 时, } \bar{X}_n = \frac{2}{2-P\bar{f}} = \frac{2}{2-0.97 \times 2.0339} = 74$$

5 总结

在缩聚反应的五个重要聚合度公式中, 公式(1)~(4)只适用于特定的缩聚反应体系, 一定要先确定符合它们的适用范围方可使用, 否则没有意义。公式(5) 即 Carothers 方程是计算缩聚物聚合度的一个普适公式, 对所有官能度体系、两基团数相等或不相等时均可适用。因此, 计算缩聚物聚合度的关键是首先对缩聚反应体系的官能度、两基团数等基本参数作出准确判断, 从而选择合适的聚合度公式。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 王峰, 任琳, 童彬. 高分子通报, 2009, 6, 75~78.
- [3] 丁泽扬, 冉蓉, 潘固平. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 273~276.
- [4] 黄美荣. 大学化学, 2001, 16(2): 35~38.

Discussion about Equations of Polymerization Degree in Condensation Polymerization

LI Ben-gang

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Learning of equations of polymerization degree is very important in condensation polymerization. However, it is usually difficult for students learning how to use these equations to calculate polymerization degree. To solve this problem, the scope of application of the five equations of polymerization degree was discussed, and how to select proper equation of polymerization degree was illustrated by examples in this article.

Key words: Polymer chemistry; Condensation polymerization; Equations of polymerization degree