

关于高分子化学缩聚反应中容易混淆的一些问题

冉 蓉,刘正英,秦家强

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:《高分子化学》是高分子材料等专业的必修课程,主要以聚合反应机理及反应动力学为主线,以连锁聚合和逐步聚合为两大主要板块。在逐步聚合部分主要以缩聚反应为例讲授逐步聚合特征及一般规律。笔者在缩聚反应部分内容教授的过程中发现了一些学生容易混淆的问题,如缩聚反应中平均聚合度与反应程度定义式中的 N 与 N_0 、线形缩聚反应与体型缩聚反应体系中的反应程度、缩聚反应公式 $\overline{X}_n = k' [A]_0 t + 1$ 中的浓度问题。本文针对教学中的这些问题进行了讨论,介绍了笔者的理解和相关的教学体会,希望利于学生的自学和其他教师的教学。

关键词:高分子化学; 难点; 教学; 体会

《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:聚合物制备工程基础、聚合物合成原理及工艺学、高分子前沿、功能高分子等课程奠定理论基础。

在国内一些《高分子化学》教材中,主要以聚合反应机理及反应动力学为主线,以连锁聚合和逐步聚合为两大主要板块。在逐步聚合部分主要以缩聚反应为例叙述逐步聚合特征及一般规律。作者在教授该门课程的过程中,发现学生在学习缩聚反应这部分内容时普遍存在的一些容易混淆的问题,现就这些问题根据作者的理解总结如下,希望利于学生的自学和其他教师的教学。

1 平均聚合度与反应程度定义中的 N 与 N_0

现在国内普遍使用的高分子化学教材中,都是这样定义平均聚合度与反应程度,反应程度是指已反应的官能团数与起始官能团数之比,其定义式如下:

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (1)$$

式中 N_0 为反应体系起始官能团的数目, N 为在某一时刻未反应的官能团数目,因为反应体系中至少有两种或以上的官能团,所以反应程度都是就某种官能团而言的。反应程度是官能团的转化率,但不是单体的转化率,含义和数值都有本质差别。反应程度是缩聚反应的一个非常重要的参数,用它来描述缩聚反应的进程和深度,也被称为缩聚度。

平均聚合度是指大分子中的结构单元(平均)数,其定义式如下:

$$\overline{X}_n = \frac{\text{结构单元总数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N} \quad (2)$$

式中 N_0 、 N 分别为反应体系起始和在某一时刻的分子总数。

虽然在基团数等摩尔比时,上面两式中 N_0 与 N 在数值上是相等或呈两倍关系,由以上两式可得到聚合度与反应程度的关系公式(3)

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.012

收稿:2014-04-08;修回:2014-07-22;

基金项目:四川省精品课程建设项目、四川大学新世纪教育教学改革工程项目(六期);

作者简介: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》等本科生教学教学。E-mail: ranrong@scu.edu.cn.

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P} \quad (3)$$

但在公式(1)与(2)中 N_0 与 N 分别表示的含义是完全不同的。在式(1)中, N_0 与 N 都是指官能团数,而在式(2)中 N_0 与 N 却都是指分子数。若不等摩尔配料时,这两个公式中 N_0 与 N 则不能代换,因此公式(3)不成立,该公式只适用于等摩尔配比的情况。在现在普遍使用的教科书中,都没有明确加以说明,这很容易给初学的学生造成混淆,在教学过程中有必要对学生强调。作者在多年的教学中发现若仅在讲授平均聚合度与反应程度的定义时强调,效果往往不理想,若在稍后的教学中,结合线形缩聚物基团数比对聚合度的影响公式(4),

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

讨论说明当基团数等摩尔比时,即摩尔系数 $r=1$,代入公式可得公式(3),再次说明公式(1)与(2)的区别,公式(3)的适用条件,这样有利学生的理解,也就提高了教学的效果。

2 关于线形缩聚反应与体型缩聚反应体系中的反应程度

反应程度在现在使用的《高分子化学》教材中,除了公式(1)的表达式外,还有以下公式(5)也表示反应程度。

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} \quad (5)$$

(1)式在线型缩聚中出现,按定义 N_0 和 N 都是官能团数;(5)式是体型缩聚部分在推导 Carothers 法凝胶点的计算公式时出现,式中 N_0 、 N 分别为反应体系起始和在某一时刻的分子总数。这两个公式分别在两处出现,似乎没有联系,但两者彼此是相互关联的,若把(1)式中的 N_0 、 N 都看作是分子数,其官能团数分别为 $2N_0$ 、 $2N$,如此就可把(1)式视为用分子数表示只是消去了分子和分母的公约数之后的结果。若(5)式中平均官能度 $\bar{f} = 2$ 的便可得到(1)式。

公式(5)不局限于体型缩聚,对线型缩聚也适用,更具普遍意义,公式(1)可由(5)得出,在等摩尔比时公式(1)与公式(5)形式完全是一致的。在基团等摩尔比时,求出的 P 是任何一种官能团的反应程度;但在基团非等摩尔比时,求出的 P 是数目小的官能团的反应程度(P_A ,此时体系中过量官能团的反应程度是 P_B ,二者的关系为 $P_A = rP_B$)^[6]。

3 缩聚反应公式 $\overline{X}_n = k' [A]_0 t + 1$ 中的浓度问题

现在国内普遍使用的《高分子化学》教材中,在缩聚反应这一章一般涉及两种浓度即单体浓度与官能团浓度。如在线形缩聚动力学部分的公式(6)

$$\overline{X}_n = k' [A]_0 t + 1 \quad (6)$$

式中的 $[A]_0$ 一般认为是官能团的浓度。认为是官能团的浓度是有一定道理的。因为反应程度定义为已反应的官能团所占的分数。缩聚反应是官能团间的反应,缩聚反应的进程或深度用反应程度来表征,恰当而准确的描述了缩聚反应。但 $[A]_0$ 也可认为是单体浓度 $[I]$ 。

该公式是由缩聚反应速度出发而导出的。以聚酯反应为例可以推导得出在有外加酸催化的情况下,缩聚反应速度 R_p

$$R_p = -\frac{d[A]}{dt} = k_c [A][B] \quad (7)$$

当 $[A]_0 = [B]_0$ 时

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_c dt$$

积分得：

$$\begin{aligned}\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= k_c t \\ \frac{1}{[A]} &= \frac{k_c [A]_0 t + 1}{[A]_0} \\ \frac{[A]_0}{[A]} &= k_c [A]_0 t + 1\end{aligned}$$

认为 $[A]$ 是官能团浓度,则

$$\begin{aligned}\frac{[A]_0}{[A]_0(1-P)} &= k_c [A]_0 t + 1 \\ \frac{1}{(1-P)} &= \overline{X}_n = k_c [A]_0 t + 1\end{aligned}$$

认为 $[A]$ 是单体浓度,则

$$\overline{X}_n = \frac{1}{(1-P)} = k_c [A]_0 t + 1$$

得到结果是相同的。

按照物理化学的观点,反应速度用单位时间内反应物或产物浓度的变化表示。那么这里的 $[A]$ 和 $[B]$ 应是单体二元酸和二元醇的浓度。在缩聚过程中,一个官能团就是一个反应物,二官能团的单体实际上相当于两个反应物。所以用官能团浓度来讨论缩聚动力学,与物理化学的基本观点没有冲突。至于用二元酸(二元醇)浓度还是官能团浓度来讨论动力学,可根据自己的习惯或喜好来选取。一般的《高分子化学》教材的缩聚动力学部分都是用官能团浓度来讨论的。

如果利用这个式子求某一时刻的聚合度,当 $[A]_0$ 定义为单体浓度或官能团浓度时,前面的反应速率常数 k_c 是不一样的,相差正好两倍。所以不能用同一个 k_c 来计算。实际上计算出的聚合度数值应该是相同的。

参考文献：

- [1] Seymour R B, Carraher C E. "Polymer Chemistry An Introduction". 中译本,宋家琪.《聚合物化学导论》,1988. :134~139.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学(第四版). 北京:化学工业出版社,2007:17~57.
- [3] 陈雪萍,李伯耿. 高分子通报,2008,6:60~63.
- [4] 郝智,伍玉娇,罗筑,黄彩娟. 高分子通报,2012,5:116~118.
- [5] 王国建. 高分子通报,2008,11:66~72.
- [6] 丁泽扬,冉蓉,潘固平. 高分子材料科学与工程,2005, 21(6):274~276.

Discusstion about Some Confusable Question in Condensation Polymerization

RAN Rong, LIU Zheng-ying, QIN Jia-qiang

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

Abstract: "Polymer Chemistry" course is the required course for the most materials type specialty. This course aims to that the principle of the polymer synthesis and kinetics of polymerization. It includes two main contents: step polymerization and chain polymerization. The basic principle and characters of the step polymerization are described by used the polycondensation as an exemple. In allusion to the some confusable question in the polycondensation, such as the meaning for N_0 and N in definition of extent of reaction and average polymerization degree, the extent of reaction in the linear polycondensation and crosslinking polycondensation, the concentration in equation $\overline{X}_n = k' [A]_0 t + 1$ in the polycondensation reaction, the own comprehension and teaching realization were introduced. We hope that it could be referred by the students and other teachers.

Key words: Polymer chemistry; Difficulty; Teaching; Realization