

缩聚反应相对分子质量的控制与计算

张道洪* 程新建 李廷成 张爱清

(中南民族大学化学与材料科学学院 湖北武汉 430074)

摘要 根据缩聚反应相对分子质量控制理论,分析了经典体系、端基封锁体系和综合体系中平均聚合度或相对分子质量的准确计算公式。

关键词 缩聚反应 相对分子质量 计算 控制

高分子化学作为高分子材料与工程及其相关专业的专业基础课程,其知识的掌握程度对后续课程的学习至关重要^[1]。高分子化学聚合物反应从机理上可分为连锁聚合和逐步聚合,连锁聚合主要包括烯烃的聚合,其工业投资大,适用于大规模的国有企业投资和生;而逐步聚合主要涉及涂料树脂、胶黏剂、不饱和聚酯树脂等工业化产品,投资规模小、见效快,适用于中小型民营企业投资和生^[2-3]。本文将对缩聚反应中相对分子质量的控制和计算进行分析讨论。

1 缩聚反应相对分子质量的控制理论

缩聚反应是缩合聚合的简称,是官能团之间多次缩合反应重复进行形成缩聚物的过程。根据反应物官能团含量的不同,可以分为1-1、1-2、1-3、2-2、2-3等体系,其中只在单体的官能团大于2的情况下才能获得高聚物,本文浅析不易凝胶的2-2体系。在利用缩聚反应制备高聚物的过程中,相对分子质量的控制一直是该领域研究的热点。对于具有逐步、可逆的线形缩聚机理来说,聚合物的相对分子质量可用平均聚合度 \bar{X}_n 来表示:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{结构单元总数}}{\text{大分子数}} = \frac{\text{消耗单体总数}}{\text{大分子数}} = \frac{\text{起始单体总数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

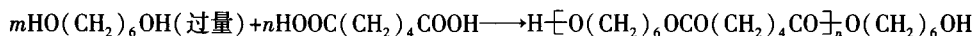
式中 N_0 为体系中起始二元酸和二元醇的分子总数, N 为 t 时刻聚酯分子数, p 为 t 时刻官能团的反应程度。此公式的适用范围是2-体系、2-2体系等物质的量反应,反映的是两官能团等物质的量比时平均聚合度与反应程度的定量关系。因此,在某个反应阶段,只要测试(如通过红外光谱、核磁、化学滴定等分析手段)聚合体系的反应程度,就可以计算出聚合物的相对分子质量。在科研和工业上,难于让反应停留在某个反应时间,因为即使某时刻停止反应,倒出物料和降温的过程都需要时间,会导致部分聚合物的相对分子质量增加,相对分子质量分布变宽。因此,考虑官能团数之比来抑制反应程度和聚合物的相对分子质量是比较科学的,聚合反应进行到一定程度时,链端的官能团失去继续相互反应的能力,停止大分子链的增长。由此以二元酸(aAa)和二元醇(bBb)为例推导它们物质的量之比对聚合物相对分子质量的影响。

首先定义: N_a 为起始官能团a的量, N_b 为起始官能团b的量, N_b 过量;两种单体的基团数之比 $r =$

$$N_a/N_b < 1; \text{过量分率(单体 bBb 相对于单体 aAa 过量的分数)} q = \frac{\frac{N_b}{2} - \frac{N_a}{2}}{\frac{N_a}{2}} = \frac{N_b - N_a}{N_a}, \text{设 } t \text{ 时刻羧基的反}$$

应程度为 P 。缩聚反应可示意如下:

* 通讯联系人, E-mail: zhangdh27@163.com



bBb

aAa

起始 COOH 官能团的量为 N_a , t 时刻反应的羧基数为 $N_a P$, 剩余的 COOH 官能团数为 $N_a - N_a P$; 起始 OH 官能团的量为 N_b , t 时刻反应的羟基数为 $N_a P$, 剩余的羟基数为 $N_b - N_a P$ 或 $N_b(1 - rP)$; 起始单体分子总数为 $\frac{(N_a + N_b)}{2}$; 因此 t 时刻聚合物分子总数为剩余官能团数除以 2, 也就是: $\frac{N_a(1 - P) + N_b - N_a P}{2}$ 或 $\frac{N_a(1 - P) + N_b(1 - rP)}{2}$ 。

聚合物的平均聚合度 \bar{X}_n 可通过以上的分析和计算得到:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{起始分子数}}{\text{聚合物分子数}} = \frac{\frac{N_b + N_a}{2}}{\frac{N_a(1 - P) + N_b - N_a P}{2}} = \frac{N_a + N_b}{N_a(1 - P) + N_b(1 - rP)} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rP} = \frac{q + 2}{q + 2(1 - P)} \quad (2)$$

由式(2)可以看出, 聚合物的相对分子质量最终取决于 r 或过量分率 q 和官能团的反应程度 P 。因此对于一个缩聚反应体系, 只要确定 r 或 q 和反应程度 P , 就能计算出聚合物最终反应的理论平均聚合物, 进而获得相对分子质量。对于具有不同 2-2 官能度体系来说, 其 r 或 q 的计算至关重要, 很多学生在计算过程中因理解不够而常常出现问题。下面用实例来进行分析。

2 缩聚反应相对分子质量的计算

对于 2-2 官能度体系的缩聚反应可以分为以下 3 类进行讨论^[1]。

2.1 经典体系

对于这类体系(aAa 和 bBb 体系, bBb 微量过量), 我们称为经典的 2-2 缩聚反应体系, 由于式(2)是利用这个体系推导出来的, 所以可以直接利用式(2)计算平均聚合度(或相对分子质量), 其中 $r = \frac{N_a}{N_b}$, $q = \frac{N_b - N_a}{N_a}$ 。

2.2 端基封锁体系

对于端基封锁体系(aAa 和 bBb 等物质的量体系, 加入单官能团物质 Cb'), 单官能团物质 Cb' 一旦与增长的聚合物链反应, 聚合物末端就被 Cb' 封住, 不能再反应, 因而使相对分子质量稳定(控制相对分子质量), 因此单官能团物质称为黏度稳定剂或端基封锁剂。此体系与经典体系对比可看出, 1mol 的 Cb' 虽然只含有 1mol 的官能基团 b, 但所起的作用与 1mol bBb(含 2mol 的官能基团 b) 相同。因此, 在我们的教材中, q 和 r 的表达式分别如下:

$$q = \frac{2N'_b}{N_a} \quad (3)$$

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} \quad (4)$$

对于式(3)和式(4), 很多学生对其中的“2”的理解不够透彻。实际上, 我们根据过量分率 q 的定义, 它是针对过量化合物的, 对于这个体系, 过量化合物是 Cb', 它的表达式应为:

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

而 r 的计算可以通过它与 q 的定义关系($r = \frac{1}{1+q}$)来计算,所以

$$r = \frac{1}{1 + \frac{2N'_b}{N_a}} = \frac{N_a}{N_a + 2N'_b} = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b}$$

与式(4)一致。

2.3 综合体系

在综合体系(aRb体系,加入少量单官能团物质Cb')中,基本只有一种aRb的体系,1mol的aRb实际上相当于经典体系的1mol aAa和1mol bBb的二聚体,同时由于加入了Cb',又相当于端基封锁体系。因此这类体系实际上是前两种体系的综合,我们将它称为综合体系。

首先还是计算体系的 q 值, $q = \frac{N'_b}{N_b}$; 同样利用 $r = 1/(1+q)$ 来计算, $r = \frac{N_a}{N_a + N'_b}$ 。但是这时计算平均聚合度就不能使用式(2)了,可根据平均聚合度的定义推导如下:

t 时刻聚合物的大分子数应该为: $N_a - N_a P + N'_b$, 体系中的结构单元数(即单体数)为: $N_a + N'_b$, 因此平均聚合物 \bar{X}_n 的表达式为:

$$\bar{X}_n = \frac{N_a + N'_b}{N_a - N_a P + N'_b} = \frac{1}{1 - rP} = \frac{1 + q}{1 + q - P} \quad (5)$$

2.4 实例解析

下面通过实例来理解这3种体系的区别和相关性。

① 1mol 的苯酐和 1mol 乙二醇进行缩聚反应,另加 0.015mol 的苯酐控制相对分子质量,问在乙二醇的反应程度达到 0.999 时的数均相对分子质量为多少?

对于这个例题,缩聚反应过程如图 1 所示:

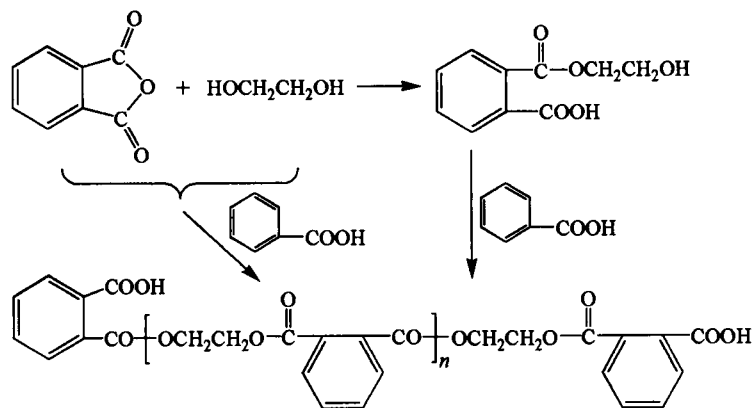


图1 缩聚反应示意图

此反应符合第一种经典反应体系,只要计算出 r ,代入式(2)即可获得平均聚合度,然后再乘以结构单元的平均相对分子质量。因此有:

$$r = \frac{N_a}{N_b} = \frac{1 \times 2}{1 \times 2 + 0.015 \times 2} = 0.9852$$

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rP} = \frac{1 + 0.9852}{1 + 0.9852 - 2 \times 0.9852 \times 0.999} = 118.4$$

数均相对分子质量 $\bar{M}_n = \bar{X}_n \times M_0 = 118.4 \times (148 + 62 - 18)/2 = 11366$

② 将上例中加入“过量 0.015mol 的苯酐”改为加入“过量 0.015mol 的苯甲酸”,此时这个体系变为

“端基封锁体系”,这时的 r 应为: $r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} = \frac{1 \times 2}{1 \times 2 + 2 \times 0.015} = 0.9852$,利用式(2)同样可以计算出数均相对分子质量为11366。

对比①和②可以看出,虽然过量的苯酐和苯甲酸均为0.015mol,但是过量的官能团不同,结果获得聚合物的相对分子质量是一样的,因此对于“端基封锁体系”的单官能团的Cb'物质来说,1mol的官能基团过量与bBb物质过量2mol官能基团的封端作用相同,这也证明了计算 r 或 q 时系数“2”的准确性。

③ 如果将②中的实例改为“1mol邻苯二甲酸乙二醇单酯进行缩聚反应,另加0.015mol的苯甲酸控制相对分子质量,问在乙二醇的反应程度达到0.999时的数均相对分子质量为多少?”。

此时的反应体系为综合体系, r 的计算应为:

$$r = \frac{N_a}{N_a + N'_b} = \frac{1}{1 + 0.015} = 0.9852$$

平均聚合度可用式(5)来计算:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - rP} = \frac{1}{1 - 0.9852 \times 0.999} = 63.4$$

此时的数均相对分子质量为:

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \times M'_0 = 63.4 \times (148 + 62 - 18) = 12173$$

如果以式(2)来计算, \bar{X}_n 为:

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rP} = \frac{1 + 0.9852}{1 + 0.9852 - 2 \times 0.9852 \times 0.999} = 118.4$$

此时的数均相对分子质量为:

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \times M'_0 = 118.4 \times (148 + 62 - 18) = 22732$$

②和③两种体系看似差不多,但使用两种不同的公式计算的结果相差很大。我们分析一下原因,从图1可以看出邻苯二甲酸乙二醇单酯实际上也是等物质的量的苯酐和乙二醇在较低温度下反应的产物。表面上看1mol的邻苯二甲酸乙二醇单酯实际上就是1mol苯酐和1mol乙二醇,原材料配比(r 不变)没有变化,实际上它们的相对分子质量由体系②的11366略微增加到体系③的12173。由式(2)可知,相对分子质量与 r 和反应程度 P 直接相关, r 不变的情况下,相对分子质量有变化,体系的反应程度肯定有变化。对于体系②来说,乙二醇羟基的反应程度为0.999,剩余未反应的羟基数为0.002mol;而对于体系③来说,反应程度0.999是指邻苯二甲酸乙二醇单酯的羟基的反应程度,因此剩余未反应的羟基数为0.001mol,如果把体系③看作是苯酐和乙二醇的反应体系,剩余的羟基数为0.001mol时,乙二醇羟基的反应程度实际为 $(1 \times 2 - 0.001) / 2 = 0.9995$,此时再利用式(2)来计算 \bar{X}_n 的值为125.8,数均相对分子质量为12077,与反应体系③计算的值(12173)相当。因此对于“综合体系”,使用式(5)来计算平均聚合度是合理的。

3 结论

本文通过分析缩聚反应体系中相对分子质量控制的理论依据,推导了平均聚合度的计算过程,浅析了3种反应体系(经典体系、端基封锁体系和综合体系)中的 r 、过量分率 q 、平均聚合度 \bar{X}_n 的准确表达式,并用一个基础实例的变化阐述了3种反应体系的相互关系,对聚合度和相对分子质量的计算过程将有更好的理解。

参 考 文 献

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第4版. 北京:化学工业出版社, 2010
- [2] 黄美荣. 大学化学, 2001, 16(2): 35
- [3] 陈远锋. 化学工程与装备, 2010(11): 120