

# Carothers 方程的应用

## ——关于缩聚反应控制分子量公式的商榷\*

丁泽扬, 冉 蓉, 潘固平

(四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 以一个具体的习题为例, 比较了文中出现的(1)、(2)、(3)三个公式对控制缩聚反应分子量的适用性, 阐明了通用的(1)、(2)两个公式所受的限制和理论上的不完善性。认为第(3)个公式  $\bar{x}_n = \frac{2}{2-pf}$  用于缩聚反应分子量控制更为简化和适用, 理论上较为完善。

**关键词:** 高分子化学; 教学研究; Carothers 方程

**中图分类号:** TQ316.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2005)06-0273-04

在现今的《高分子化学》教材中, 控制缩聚反应分子量有两种方法: 一是两种单体 A-A 和 B-B 非等基团数配比, 其中 A-A 稍微过量; 二是单体 A-A 和 B-B 等基团数配比、另加少量单官能团化合物。普遍使用了两个公式。为了便于说明, 假定单体 A-A 起始物质的量为  $N_A$ , 官能度  $f_A = 2$ ; 单体 B-B 起始物质的量为  $N_B$ , 官能度  $f_B = 2$ ; 单官能团化合物 R-A 物质的量为  $N_C$ , 官能度  $f_C = 1$ 。基团数比  $r$  定义为起始时两种官能团数目之比, 且  $r \leq 1$ ,  $p$  为反应程度。这两个公式是:

1. 两种方法都使用:

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

2. 第一种方法使用(1)式, 第二种方法使用

$$\bar{x}_n = \frac{2N_B + N_C}{2N_B(1-p) + N_C} \quad (2)$$

(1)、(2)两式在《高分子化学》教材中都被采用<sup>[1~3]</sup>, 这里就有一个问题, 既然(1)式能适用于两种方法, 为什么还有(2)式出现呢? 除了上面两个公式外, 在文献[4]中还使用了公式(3)

$$\bar{x}_n = \frac{2}{2-pf} \quad (3)$$

来控制分子量。该公式叫做 Carothers 方程, 式中  $f$  叫做数均官能度。这三个公式的适用性如何呢? 下面以一具体习题为例来说明。

用 1 mol 的 1,4-丁二醇与 1 mol 的己二酸反应, 希望得到  $\bar{M}_n = 5000$  的聚酯, 问:

(1) 假定完全等基团数并忽略端基对  $\bar{M}_n$  的影响, 求获得该分子量聚酯的反应程度。

(2) 由于摩尔分数为 0.5% 的二醇失水成为烯烃, 从而失去聚合作用, 如果反应到与(1)相同的反应程度,  $\bar{M}_n$  的值是多少?

(3) 为了获得题示分子量的聚酯, 在不补加丁二醇的情况下, (2)中的损失如何补偿?

(4) 假设起始混合物中羧基总数为 2 mol, 其中 1% 为醋酸, 为了生产题示的聚酯, 要求的反应程度是多少?

下面就利用这三个公式来解此题。

**解:** 假设己二酸为单体 A, 为  $N_A$  mol, 官能度  $f_A = 2$ , 丁二醇为单体 B, 为  $N_B$  mol, 官能度  $f_B = 2$ , 该聚酯结构单元的平均化学式量为  $M_o = 100$ , 则

$$\bar{x}_n = \bar{M}_n / M_o = 5000 / 100 = 50$$

$$(1) \quad r = \frac{N_A f_A}{N_B f_B} = \frac{1 \times 2}{1 \times 2} = 1$$

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} = \frac{1 \times 2 + 1 \times 2}{1 + 1} = 2$$

在此条件下(1)和(3)都变成了  $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$

解之得:  $p = 1 - 1/50 = 1 - 1/50 = 0.98$

(2)  $N_B = 1 - (1 \times 0.5\%) = 0.995 \text{ mol}$ ,

$N_A = 1 \text{ mol}$

这就是己二酸过量的情形。

$$r = \frac{N_B f_B}{N_A f_A} = \frac{0.995 \times 2}{1 \times 2} = 0.995$$

代入(1)式得

$$\bar{x}_n = \frac{1 + 0.995}{1 + 0.995 - 2 \times 0.995 \times 0.98} = 44.5$$

$$\bar{f} = \frac{2N_B f_B}{N_A + N_B} = \frac{2(0.995 \times 2)}{1 + 0.995} = 1.995$$

代入(3)式得

$$\bar{x}_n = \frac{2}{2 - 0.98 \times 1.995} = 44.4$$

(3) 提高反应程度以补偿损失,由(1)式

得

$$p = \frac{1 - 1/\bar{x}_n}{2r/(1+r)} = \frac{1 - 1/50}{2 \times 0.995/(1 + 0.995)} = 0.9824$$

由(3)式得

$$p = \frac{2(\bar{x}_n - 1)}{x_n \bar{f}} = \frac{2(50 - 1)}{50 \times 1.995} = 0.9825$$

(4) 羧基中含有醋酸,为  $N_C \text{ mol}$ 。这就是加入单官能物质的情形。

$$N_C = 2 \times 0.01 = 0.02 \text{ mol}$$

$$N_A = (2 - 0.02)/2 = 0.99 \text{ mol}$$

$$N_B = 1 \text{ mol}$$

故体系的摩尔配比为  $N_A : N_B : N_C = 0.99 : 1 : 0.02$

要将(1)式用于加入单官能团控制分子量,有两个条件:一是  $N_A f_A = N_B f_B$ ,即这两种单体等基团数配比;二是  $r$  变成  $r'$

$$r' = \frac{N_B f_B}{N_A f_A + 2N_C} = \frac{N_B f_B}{N_B f_B + 2N_C}$$

$$(N_B f_B = N_A f_A)$$

$r'$  已偏离基团数比  $r$  的定义了。分母中的 2 被认为是一分子的 R-A 相当于一个过量的分子 A-A 的作用。(1)式变为

$$\bar{x}_n = \frac{1 + r'}{1 + r' - 2r' p}$$

依据此题  $N_A f_A > N_B f_B$  的条件,上式不能用于解答此问。至于(2)式虽然也用于加入单官能团物质的情形,但同样是在  $N_A f_A = N_B f_B$  的条件下推导出来,故也不能用于此问的解答。下面用(3)式解之:

$$\bar{f} = \frac{2N_B f_B}{N_A + N_B + N_C} = \frac{2(1 \times 2)}{0.99 + 1 + 0.02} = 1.990$$

$$p = \frac{2(\bar{x}_n - 1)}{x_n \bar{f}} = \frac{2(50 - 1)}{50 \times 1.990} = 0.9849$$

此题最早出现于文献[5]中,为了解此小题,作者定义了一个参数  $r''$ :

$$r'' = \frac{N_B f_B}{N_A f_A + 2N_C} \quad (N_B f_B \neq N_A f_A)$$

式中 2 的意义与  $r'$  中的 2 相同。如此定义已经超出其它所有的《高分子化学》教科书。

(1)式变为

$$\bar{x}_n = \frac{1 + r''}{1 + r'' - 2r'' p}$$

$$r'' = \frac{1 \times 2}{0.99 \times 2 + 2 \times 0.02} = 0.9901$$

由上式解得

$$p = \frac{1 - 1/\bar{x}_n}{2r''(1+r'')} = \frac{1 - 1/50}{2 \times 0.9901/(1 + 0.9901)} = 0.9849$$

与用(3)式解得的结果相同。虽然这样解出来了,但是又出现了另一个问题。第(4)问起始的羧基数是 2 mol,起始的羟基数也是 2 mol,按基团数比的定义,  $r=1$ ,这里并不按等基团数配比处理,而另定义了一个  $r''=0.9901$ 。那么上述定义的  $r''$  和  $r'$  的物理意义是什么物呢?表面上看考虑了官能团的基团数,但是并不符合基团数比的定义。实际上  $r'$  和  $r''$  都是没有物理意义的数学符号,这在理论上是不完善的。

此习题有五个特点:(1)包含了控制缩聚反应分子量的两种方法;(2)突破了高分子化学上缩聚反应控制分子量配方模式;(3)包含了等基团数配比和非等基团数配比的概念;(4)指出了提高分子量的途径;(5)检验了上述三个公式的适用性。因此这是一个典型、全面的习题。

为了更清楚和方便运用,将它们列表如 Tab. 1,同时将 2-1 官能度体系也列入。

Tab. 1 Comparison of three equations used for control molecular weight

	$\bar{f}$	$r$	$\bar{x}_n$
2-2 system A-A + B-B $N_A \quad N_B (< N_A)$ $f_A=2 \quad f_B=2$	$\bar{f} = \frac{2N_B f_B}{N_A + N_B}$	$r = \frac{N_B f_B}{N_A f_A}$	$\bar{x}_n = \frac{1+r}{1+r-2r \ p}$ $\bar{x}_n = \frac{2}{2-p \ \bar{f}}$
2-2-1 system A-A + B-B + R-A $N_A \quad N_B \quad N_C$ $f_A \quad f_B$	$\bar{f} = \frac{2N_B f_B}{N_A + N_B + N_C}$	$r' = \frac{N_B f_B}{N_B f_B + 2N_C}$ ( $N_A = N_B$ ) $r'' = \frac{N_B f_B}{N_A f_A + 2N_C}$ ( $N_A \neq N_B$ )	$\bar{x}_n = \frac{1+r'}{1+r'-2r' \ p} \quad (N_A = N_B)$ $\bar{x}_n = \frac{1+r''}{1+r''-2r'' \ p} \quad (N_A \neq N_B)$ $\bar{x}_n = \frac{2N_B + N_C}{2N_B(1-p) + N_C} \quad (N_A = N_B)$ $\bar{x}_n = 2/(2-p \ \bar{f})$
2-1 system A-B + R-A $N_{AB} \quad N_C$ $f_{AB}=2 \quad f_C=1$	$\bar{f} = \frac{N_{AB} f_{AB}}{N_{AB} + N_C}$	$r' = \frac{N_{AB}}{N_{AB} + 2N_C}$	$\bar{x}_n = \frac{1+r'}{1+r'-2r' \ p}$ $\bar{x}_n = \frac{N_{AB} + N_C}{N_{AB}(1-p) + N_C}$ $\bar{x}_n = 2/(2-p \ \bar{f})$

从上面的讨论可以看出：

1. (3)式适用于所有的情形。(1)式通过变换  $r$  后也可用,但理论上是不完善的,(2)式只适用于特定的情形。

2. 在(3)式中关键是求出  $\bar{f}$ ,这按  $\bar{f}$  的定义就可计算。在(1)式中关键是  $r$ ,在不同的情形  $r$  的定义不同。 $r$  称为基团数比, $r'$  和  $r''$  都不能称为基团数比,没有物理意义,纯粹是一个运算符号。

3. 对于线性缩聚,等基团数比  $r=1, \bar{f}=2$ 。其分子量控制,无论如何配方都使  $\bar{f} < 2$ ,从而限制了链增长,这就是缩聚反应分子量控制的实质。

4. (1)和(2)式都可由(3)式推导出来。

对于 2-2 官能度体系,  $r = \frac{N_B f_B}{N_A f_A} = \frac{N_B}{N_A} < 1$ ,  
$$\bar{f} = \frac{2N_B f_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{4r}{1+r}$$
 代入(3)式就可得(1)式。

对于 2-2-1 官能度体系,  $\bar{f} = \frac{2N_B f_B}{N_A + N_B + N_C}$   
$$= \frac{4N_B}{2N_B + N_C}$$
 代入(3)式就可得(2)式。

在教材中要得出(1)和(2)都是按  $\bar{x}_n = N_0 / N$  这个定义,分别求出起始的单体分子总数  $N_0$  和某一反应程度时的分子数  $N$  而推导出来,故用了较多的篇幅和时间。

5. 既然(1)式能用于所有情形,为什么会出现(2)式?是否在第二种情形发现不符合  $r$  定义,才出现了(2)式。本文阐明了(2)式不适用的情形,以及 2-2-1 官能度体系中不同配方  $r$  的定义不同,是否(1)和(2)都有值得商榷之处。

总而言之,在控制缩聚反应分子量所用的公式中,(3)式的形式最简单,容易记忆,没有特别要求,只需掌握  $\bar{f}$  的计算就可适用于上述所有情形。(1)式与(2)式都可遇到矛盾和难题,故(3)式比(1)和(2)式更好,更具普遍意义。

参考文献：

[1] George Odian. 李弘等译(Trans. by LI Hong). 聚合反应原理 (Principles of Polymer). 科学出版社 (Science Press), 1987.

[2] 潘祖仁 (PAN Zhu-ren). 高分子化学 (Polymer Chemistry). 化学工业出版社 (Chemical Industry Press), 2002.

[3] 林尚安 (LIN Shang-an), 陆耘 (LU Yun), 梁兆熙 (LIANG Zhao-xi). 高分子化学 (Polymer Chemistry). 科学出版社 (Science Press), 1982.

[4] 丁泽扬 (DING Zhe-Yang), 汤宗兰 (TANG Zong-lan). 聚合物化学 (Polymer Chemistry). 成都科技大学出版社 (Chengdu University of Science and Technology), 1990.

[5] Hzcmenz P C. Polymer Chemistry (The Basic Concepts). Barcel Dekker, 1984.

## NEW USE OF CAROTHERS EQUATION ——DISCUSSION ABOUT EQUATION OF CONTROL MELECULAR WEIGHT IN CONDENSATION POLYMERIZATION

DING Zhe-yang, RAN Rong, PAN Gu-ping

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

**ABSTRACT:** Applicability of three equations: (1), (2) and (3) used for control molecular weight in condensation polymerization was compared by taking a typical exercises as an example in this paper. Author explained limit and theoretic faultiness of equation (1), (2) and pointed out that equation (3) is more simple, useful and theoretic perfect.

**Keywords:** polymer chemistry; course teaching; Carothers equation

---

(上接第 272 页。continued from p. 272)

## MICROPARTICLES OF ETHYLCELLULOSE BY SUPERCRITICAL ANTISOLVENT

LIU Xue-wu<sup>1</sup>, LI Zhi-yi<sup>1</sup>, Jin Liang-an<sup>2</sup>, XIA Yuan-jing<sup>1</sup>, MENG Ting-yu<sup>1</sup>

*(1. R&D Institute of Fluid and Powder, Dalian University of Technology,  
Dalian 116012, China; 2. Dalian Naval Academy, Dalian 116018, China)*

**ABSTRACT:** Supercritical antisolvent (SAS) process is a recently developed technology to produce micro- and nano-particles. This paper presents a continuous apparatus to conduct SAS process experiments. Ethylcellulose microparticles by SAS were obtained when ethanol is used as organic solvent and supercritical CO<sub>2</sub> is used as antisolvent. With the apparatus, the effects of pressure, temperature, solution concentration and CO<sub>2</sub> flow rates on the shape, size and distribution of the particles were studied for the ethylcellulose-ethanol-CO<sub>2</sub> system. The experimental results show that ethylcellulose microparticles with diameters ranging from 20 nm to 40 nm can be obtained by SAS process when ethanol is used as organic solvent. Traces of EC microparticle have no changed by FT-IR analysis.

**Keywords:** supercritical antisolvent process; ethylcellulose; microparticle