

# 聚对羟基苯甲酸酯分子量分布的理论研究\*

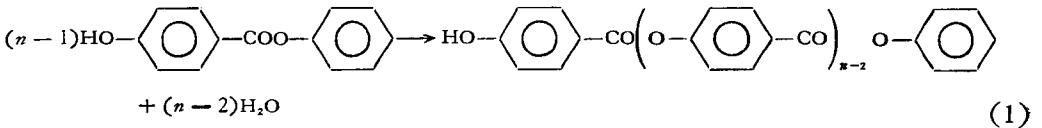
吴大诚

(成都科学技术大学)

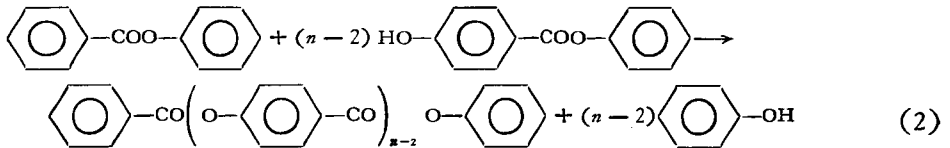
## 摘要

本文从理论上研究了聚对羟基苯甲酸酯(简称 PHB 或 PHBA)的分子量分布。理论分析表明,由对羟基苯甲酸酯缩聚制得的 PHB 的分子量分布与 Flory 分布稍有不同,可以认为是修正的 Flory 分布;而由对羟基苯甲酸制得的 PHBA 仍可用 Flory 分布表征。由于未发现上述聚合物的溶剂,故不可能对其分子量分布进行实验研究。

聚对羟基苯甲酸酯(PHB)亦称聚对羟基苯甲酸(PHBA),是一种新型有前途的商品高聚物<sup>[1,2]</sup>。最早试图由对羟基苯甲酸直接缩聚制备 PHB,但因脱羧化,仅分离出低聚体<sup>[3]</sup>。近年来的重新研究表明,要制备高分子量、高热稳定性的 PHB,应改用原料对羟基苯甲酸苯酯(本文简记为 HMP)<sup>[4]</sup>:



为了制备低分子量多分散刚性链的模型化合物,以研究热致液晶转变行为,本文作者和 Flory<sup>[5]</sup> 采用苯甲酸苯酯(简记为 BP)为封头剂,试图完成下列缩聚反应:



由于迄今尚未发现 PHB 的任何一种溶剂<sup>[4]</sup>,实验测定分子量分布几乎是不可能的。从理论上看来,若无脱羧化等副反应,由对羟基苯甲酸缩聚制得的 PHB 与脂肪族  $\omega$ -羟基酸的缩聚产物一样,其分子量应服从 Flory 分布<sup>[6]</sup>。本工作的目的,是采用 Flory 的经典方法推导出(1)和(2)式所示 PHB 的分子量分布。

需补充说明,本工作是作者等研究液晶的背景材料之一,为了更好地反映计算分子长径比所需的实际链长、对链中含苯环的单元明确计数,规定 PHB 分子链的“聚合度”等于含苯环链单元的数目,将比合成中习惯的按参加缩聚的“单体”数目定义的值大 1。

\* 1983年1月3日收到。

## 分子量分布函数的形式

### 1. (1) 式所示的缩聚

假定官能基反应活性不随链长而改变,除缩聚外无其它副反应,反应中释放的苯酚可完全除去. 令酯键参加或不参加缩聚的概率为  $p$  和  $1-p$ , 按反应动力学规律它们分别对应于链增长和终止的概率,此处  $P$  等于惯用的反应程度,即

$$P = (C_{\text{HMP}}^0 - C_{\text{HMP}}) / C_{\text{HMP}}^0 \quad (3)$$

式中  $C_{\text{HMP}}$  和  $C_{\text{HMP}}^0$  分别是反应体系中 HMP 的瞬时和初始克分子数.

要得到一个  $n$  聚体,应增长  $n-2$  次并终止 1 次,故形成的概率(即克分子分数)为:

$$P_n = (1-p)p^{n-2} \quad (4)$$

式中  $n \geq 2$ . 此量应满足于:

$$\sum_2^{\infty} P_n = \sum_2^{\infty} (1-p)p^{n-2} = 1 \quad (5)$$

反应过程中  $n$  聚体的克分子数和重量分数分别为:

$$N_n = C_{\text{HMB}}^0 (1-p)^2 p^{n-2} \quad (6)$$

$$w_n = nP_n / \sum_2^{\infty} nP_n = (1-p)^2 n p^{n-2} / (2-p) \quad (7)$$

利用级数求和公式,不难求出产物的数均、重均、 $Z$  均和  $Z+1$  均聚合度分别为:

$$DP_n = \sum_2^{\infty} nP_n = (2-p)/(1-p) \quad (8)$$

$$DP_w = \sum_2^{\infty} n^2 P_n / \sum_2^{\infty} nP_n = (4-3p+p^2)/(1-p)(2-p) \quad (9)$$

$$DP_z = \sum_2^{\infty} n^3 P_n / \sum_2^{\infty} n^2 P_n = (8-5p+4p^2-p^3)/(1-p)(4-3p+p^2) \quad (10)$$

$$DP_{z+1} = \sum_2^{\infty} n^4 P_n / \sum_2^{\infty} n^3 P_n = (16+p+11p^2-5p^3+p^4) / (1-p)(8-5p+4p^2-p^3) \quad (11)$$

当  $p \rightarrow 1$  时,  $DP_n$  与  $DP_w$ 、 $DP_z$  和  $DP_{z+1}$  的比值趋于 1:2:3:4, 与 Flory 分布的情况相同.

### 2. (2) 式所示缩聚的理想情况

所谓理想情况是指体系中的 HMP 完全参加了反应,由(2)式的计量方程可知,形成的聚酯的  $DP_n$  应由体系中 HMP 和 BP 的初始克分数之比确定:

$$DP_n = (C_{\text{HMP}}^0 / C_{\text{BP}}^0) + 2 \quad (12)$$

令该体系中酯键参加和不参加缩聚的概率分别是  $p'$  和  $1-p'$ , 可以得出上述(4)-(11)式形式完全相同的关系. 因此,可参照(8)式写出数均聚合度

$$DP_n = (2-p')/(1-p') \quad (13)$$

比较(12)与(13)式得出:

$$p' = C_{\text{HMP}}^0 / (C_{\text{HMP}}^0 + C_{\text{BP}}^0) \quad (14)$$

即  $p'$  是  $\text{HMP}$  在反应体系中的初始克分子分数。

由此可见, 尽管此处所讨论的有关分子量分布的各种函数与第一种情况讨论中已列出的在形式上相同, 但其中表示反应概率的参数  $p'$  和  $p$  具有完全不同的意义。

### 3. (2) 式所示缩聚的一般情况

所谓一般情况是指体系中的  $\text{HMP}$  可能同时发生 (1) 式所示的反应。由于参加反应的羟基均在链端, 可以假定反应活性与链长无关; 参加反应酯基的情况颇为复杂, 但为了避免公式的繁琐, 假定  $\text{BP}$  中的酯基为一类, 其余的酯基为另一类, 它们参加酯交换反应的概率分别是  $q'$  和  $q$ 。以下将 (1) 和 (2) 式所示的缩聚体分别简称为 I 型和 II 型。

完全仿照第一种情况的推导, 容易得出 I 型  $n$  聚体的形成概率 (克分子分数) 为:

$$P(\text{I}) = (1 - q)q^{n-2} \quad (15)$$

式中  $n \geq 2$ 。若反应中已产生的苯酚 (简记为  $\text{HP}$ ) 克分子数为  $C_{\text{HP}}$ , 则有:

$$q = C_{\text{HP}} / C_{\text{HMP}}^0 \quad (16)$$

此类链  $n$  聚体的克分子数为:

$$\begin{aligned} N_n &= (C_{\text{HMP}}^0 - C_{\text{HP}})(1 - q)q^{n-2} \\ &= C_{\text{HMP}}^0(1 - q)^2q^{n-2} \end{aligned} \quad (17)$$

与此类似, II 型  $n$  聚体的克分子分数和克分子数分别是:

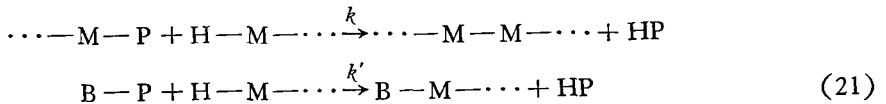
$$\begin{cases} P_2(\text{II}) = 1 - q' \\ P_n(\text{II}) = q'q^{n-3}(1 - q); \quad \text{当 } n \geq 3 \end{cases} \quad (18)$$

$$\begin{cases} N_2(\text{II}) = C_{\text{BP}}^0(1 - q') \\ N_n(\text{II}) = C_{\text{BP}}^0q'q^{n-3}(1 - q); \quad \text{当 } n \geq 3 \end{cases} \quad (19)$$

式中  $q'$  由下式确定:

$$q' = (C_{\text{BP}}^0 - C_{\text{BP}}) / C_{\text{BP}}^0 \quad (20)$$

由此求出了 I 型和 II 型两类分子总的分布。然而, 应注意概率  $q$  和  $q'$  并不是独立的, 与如下两个相互竞争的反应有关:



式中  $k$  和  $k'$  表示相应的反应速率常数。令  $\rho = k'/k$ , 不难证明:

$$(1 - q') = (1 - q)^\rho \quad (22)$$

显然, 若  $\text{BP}$  反应速率较慢, 即  $k' < k$ , 反应体系中将有较少克分子的 I 型分子。

当  $q \rightarrow 1$  时, II 型分子总数较 I 型占优势。在此情况下, 令  $q = q'$ , 即不再考虑  $\text{BP}$  中酯键的特殊性, (18) 和 (19) 式可化为第二种情况。

若在初始体系中无  $\text{BP}$  存在, 即  $C_{\text{BP}}^0 = 0$ , 相当于  $\text{HMP}$  自聚的情况, 此时仅有 I 型分子, 其分布还原为第一种情况。

## 讨 论

1. 可以假想一个服从 Flory 分布的模型缩聚体系, 当反应程度进行到  $p$  时终止反应,

然后加入一种特殊单体,使该体系中每个分子链恰好化合一个单体,最终产生的聚合体就具有本文所讨论的第一种情况的分布。

2. 若仍按参加反应单体数目定义聚合度,与本文(4)式对应, $n$ 聚体[即本文定义的 $(n+1)$ 聚体]的克分子分数可直接表示为 Flory 分布<sup>[6]</sup>。但与(7)式相当的重量分数则应改写为:

$$\begin{aligned} w_n &= (n+1)P_n / \sum_1^{\infty} (n+1)P_n \\ &= (1-p)^2(n+1)p^{n-1}/(2-p) \end{aligned} \quad (23)$$

注意式中  $n \geq 1$ 。由此可继续推导出形式上与本文所得公式稍有差别、但实质上等效的关系式。因此,本文所得的分布可视为一种修改的 Flory 分布。

3. 对于“单链”终止的加聚反应,即只是由链传递或歧化而终止时,当只考虑  $DP \geq 2$  的分子时,Lowry<sup>[7]</sup> 曾用 Markov 链的方法得出过本文中的(4)及(8)–(11)式。

4. 此缩聚反应进程中伴随有相变(向列型液晶相、晶相)的出现<sup>[5]</sup>,以及根据 X 衍射分析假定的分子链呈双螺旋形式增长<sup>[3]</sup>,这些特点何以影响产品的分子量分布,有待进一步深入研究。

5. 曾试图对按(2)式反应的产物进行实验分析。十分遗憾,甚至对于按(12)式计算  $DP_n$  理论值仅为 3.00–3.25 的低聚体,也没有找到任何一种能完全溶解样品的溶剂,因而难以定量确定分析结果。对低聚体中可溶解部分的高压液体色谱分析结果表明<sup>[8]</sup>,存在有上述 I、II 型两个系列低聚体的混合物,定性上与理论分析中的第三种情况似乎更为接近。

**致谢** 作者十分感谢美国 Stanford 大学化学系 P. J. Flory 教授的热情指导和鼓励。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Elias, H.-G., "New Commercial Polymers, 1969—1975", Gordon and Breach Science Publishers, N. Y., 1977, pp. 77—79.
- [ 2 ] Economy, J., "Proceedings of China- U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics", Science Press, Beijing, 1981, p. 221.
- [ 3 ] Economy, J. et al., *J. Polym. Sci., Part A*, 1976, 14, 2207.
- [ 4 ] Economy, J. et al., *Polym. Preprints*, 1970, 2, 1.
- [ 5 ] 吴大诚, Flory, P. J., 未发表工作。
- [ 6 ] Flory, P. J., *J. Am. Soc.*, 1936, 58, 1877.
- [ 7 ] Lowry, G. G., "Markov Chain and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1970, p. 296.
- [ 8 ] Mazur, S., 私人通信。

# THEORETICAL STUDIES ON MOLECULAR SIZE DISTRIBUTION OF POLY(*p*-HYDROXYBENZOATES)

Wu Dacheng

*(Chengdu University of Science and Technology)*

## ABSTRACT

The molecular size distributions of poly (*p*-hydroxybenzoates), briefly called PHB or PHBA, have been studied theoretically in this paper. It is impossible to investigate these distributions by experiments since no solvent for PHB has been found. As shown in the theoretical analysis, the molecular size distribution of PHB based on the polycondensation of phenyl *p*-hydroxybenzoate is slightly different from Flory distribution, by which that of PHBA obtained from *p*-hydroxybenzoic acid is characterized. This form of molecular size distribution for the former PHB can be regarded as a modified Flory distribution.