

三组分共聚酯数均聚合度和数均分子量的计算方程*

朱庆松 王利生** 李前树

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

摘 要 为便于生产控制以制得预定分子量的产物,根据直接酯化法合成聚对苯二甲酯乙二酯(PET)共聚酯的特点,综合考虑各种主、副反应,从统计观点出发,对三组分 PET 共聚酯体系的齐聚物和缩聚物,分别建立了其数均聚合度 $\bar{X}_n$ 和数均分子量 $\bar{M}_n$ 的简化和非简化计算方程.将简化 $\bar{X}_n$ 方程与 Carothers 方程进行计算比较,其结果完全相同;将简化 $\bar{X}_n$ 方程应用于二组分聚酯体系,其形式与传统的二组分线型缩聚物 $\bar{X}_n$ 方程形式相同,各 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 方程可推广应用于二组分聚酯体系和三组分以上的多组分共聚酯体系.

关键词 数均聚合度,数均分子量,计算方程,三组分共聚酯

对于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共聚改性,所得 PET 共聚酯的数均聚合度 $\bar{X}_n$ ($\bar{X}_n$ 为以大分子中结构单元数定义的聚合度)和数均分子量 $\bar{M}_n$ 常是重要的性能指标.因此将 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 与合成过程中的易测物理量关联起来,从而对其进行计算,对于生产过程控制以制得预定分子量的产物来说十分必要.有关 PET 共聚酯的研究很多,但却很少涉及对其 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 计算的研究.多组分线型缩聚物的 $\bar{X}_n$ 一般可用 Carothers 方程计算,但对于 PET 共聚酯来说,由于在其缩聚阶段有部分二醇单体被排除,如果这个排除量未知,这种缩聚物的 $\bar{X}_n$ 就不能用 Carothers 方程计算.另外,该方程的建立并没有考虑副反应,而 PET 共聚酯合成中有相当的副反应发生,这些副反应影响羧基的反应程度,对 PET 共聚酯这样计算必然产生相应误差. PET 共聚酯多为无规共聚结构,其大分子链末端也没有可计量的明确结构,因而当通过 $\bar{X}_n$ 来计算 $\bar{M}_n$, 特别是齐聚物的 $\bar{M}_n$ 时就相当困难.一般在计算 PET 共聚酯的 $\bar{M}_n$ 时,常将 PET 共聚酯作为普通 PET 处理,采用 Mark-Houwink 方程^[3]进行换算.然而, PET 共聚酯与普通 PET 两者的分子结构、在溶液中的形态以及高分子与溶剂的相互作用等常不相同,这样计算的结果必然产生偏差.尤其对于齐聚物,由于其分子量很低,在溶液中分子链偏离无规线团构象较大,采用 Mark-Houwink 方程计算其 $\bar{M}_n$ 是不妥的.

本文将直接酯化法合成的三组分 PET 共聚酯的 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 与羧基的反应程度和生成的小分子物质的量关联起来,建立了简单而实用的 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的简化和非简化计算方程.

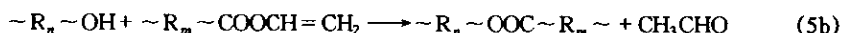
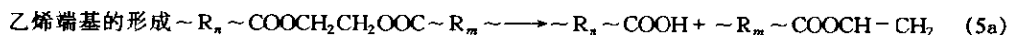
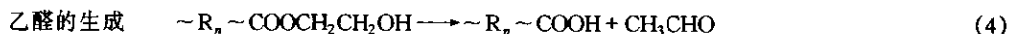
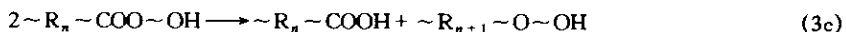
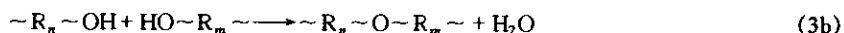
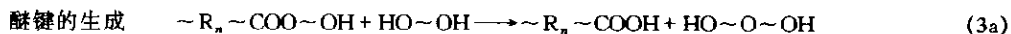
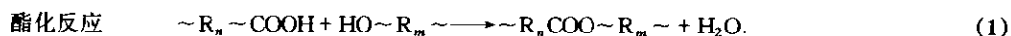
1 三组分 PET 共聚酯 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的简化计算方程的建立

1.1 酯化阶段齐聚物 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的简化计算方程

对三组分 PET 共聚酯反应体系,在酯化阶段所发生的主反应和一些主要副反应以官

* 1997-06-15 收稿, 1997-12-29 修稿; ** 通讯联系人

能团的形式可表示如下^[4].



(以上各反应式中, R 表示大分子链, n 和 m 表示聚合度, $\sim$ 表示单体中非官能团部分的烃基结构)

反应(1)和(2)为主反应, 反应(3a)~(5b)为副反应, 为进行简化处理, 可以忽略副反应而只考虑主反应. 对于反应(1), 生成的水不断被排除, 并假设完全被排除. 由反应(1)可以看出, 每当一个羧基与一个羟基反应时, 反应体系中总分子数就减少一个, 而反应(2)并不影响反应体系中的总分子数, 由此可以导出 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的简化计算方程.

1.1.1 三组分为两种二元酸和一种二元醇 设反应体系的三组分分别为对苯二甲酸(A-A), 另一种二元酸(B-B)和乙二醇(C-C), 各反应物官能团的起始摩尔数分别为 A_0 、 B_0 和 C_0 , 则起始时的总分子数 N_0 可表示为: $N_0 = (A_0 + B_0 + C_0)/2$, 设时间 t 时两种二元酸的羟基总反应程度为 p , 则 t 时的总分子数为 $N_t = N_0 - (A_0 + B_0)p$, 按定义, $\bar{X}_n$ 可表示为:

$$\bar{X}_n = N_0/N_t = (A_0 + B_0 + C_0)/[A_0 + B_0 + C_0 - 2(A_0 + B_0)p] \quad (6)$$

由于生成了水被排除, 则 t 时反应体系的齐聚物总重量 W_t 可表示为:

$$W_t = (A_0 M_A + B_0 M_B + C_0 M_C)/2 - (A_0 + B_0)PM_{\text{H}_2\text{O}}$$

式中 M_A 、 M_B 、 M_C 和 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为反应物 A-A、B-B、C-C 和 H_2O 的分子量. 按定义:

$$\bar{M}_n = W_t/N_t = [A_0 M_A + B_0 M_B + C_0 M_C - 2(A_0 + B_0)PM_{\text{H}_2\text{O}}]/[A_0 + B_0 + C_0 - 2(A_0 + B_0)p] \quad (7)$$

令 $r_1 = A_0/C_0$, $r_2 = B_0/C_0$, 则方程(6)和(7)可分别写成:

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2)/[1 + r_1 + r_2 - 2(r_1 + r_2)p] \quad (8)$$

$$\bar{M}_n = [r_1 M_A + r_2 M_B + M_C - 2(r_1 + r_2)pM_{\text{H}_2\text{O}}]/[1 + r_1 + r_2 - 2(r_1 + r_2)p] \quad (9)$$

1.1.2 三组分为一种二元酸和两种二元醇 设三组分分别为对苯二甲酸(A-A), 另一种二元醇(B-B)和乙二醇(C-C), t 时羟基的反应程度为 p , 同理可导出:

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2)/(1 + r_1 + r_2 - 2r_1p) \quad (10)$$

$$\bar{M}_n = (r_1 M_A + r_2 M_B + M_C - 2r_1pM_{\text{H}_2\text{O}})/(1 + r_1 + r_2 - 2r_1p) \quad (11)$$

1.2 缩聚阶段缩聚物 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的简化计算方程

在缩聚阶段除发生上述酯化阶段的各種主、副反应外, 还有再分配(分子间酸解、醇解和转移酯化)和环化副反应发生. 为简化处理, 可以忽略副反应而只考虑主反应. 假设此阶段反应(2)生成的二醇单体完全被排除, 由反应(2)可以看出, 每排除一分子二醇, 体系的总分子数和结构单元数相应减少一个, 因而可以导出 $\bar{X}_n$ 与 $\bar{M}_n$ 的简化计算方程.

1.2.1 三组分为两种二元酸和一种二元醇 设 t 时两种二元酸的羧基总反应程度为 p , 排除去的乙二醇的摩尔数为 e , 则此时的分子总数为 $N_t = (A_0 + B_0 + C_0)/2 - (A_0 + B_0)p - e$, 结构单元数为 $N_0 = (A_0 + B_0 + C_0)/2 - e$, 则:

$$\bar{X}_n = N_0/N_t = (A_0 + B_0 + C_0 - 2e)/[A_0 + B_0 + C_0 - 2(A_0 + B_0)p - 2e] \quad (12)$$

$$\bar{M}_n = [A_0M_A + B_0M_B + C_0M_C - 2(A_0 + B_0)PM_{H_2O} - 2eM_C]/[A_0 + B_0 + C_0 - 2(A_0 + B_0)p - 2e] \quad (13)$$

令 $q = \text{排除去的乙二醇的摩尔数}/\text{初始乙二醇的摩尔数} = 2e/C_0$, 则方程(12)和(13)分别变为:

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2 - q)/[1 + r_1 + r_2 - q - 2(r_1 + r_2)p] \quad (14)$$

$$\bar{M}_n = [r_1M_A + r_2M_B + (1 - q)M_C - 2(r_1 + r_2)pM_{H_2O}]/[1 + r_1 + r_2 - q - 2(r_1 + r_2)p] \quad (15)$$

1.2.2 三组分为一种二元酸和两种二元醇 设时间 t 时羧基反应程度为 p , 排除去的两种二元醇的摩尔数分别为 e_1 和 e_2 , 令 $q_1 = 2e_1/C_0$, $q_2 = 2e_2/C_0$, 同理可得:

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2 - q_1 - q_2)/(1 + r_1 + r_2 - q_1 - q_2 - 2r_1p) \quad (16)$$

$$\bar{M}_n = (r_1M_A + r_2M_B + M_C - q_1M_B - q_2M_C - 2r_1pM_{H_2O})/(1 + r_1 + r_2 - q_1 - q_2 - 2r_1p) \quad (17)$$

2 三组分 PET 共聚酯 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的非简化计算方程的建立

上述简化方程的建立没有考虑副反应的影响, 下面讨论各副反应来建立非简化方程.

反应(4): 生成的乙醛被排除, 此反应不影响体系总分子数, 但使体系的结构单元数和重量减少. 此反应生成了羧基, 使羧基反应程度降低. 表观上该羧基没有参加缩合反应, 而实际上该羧基已反应而生成过一分子水, 使体系的分子数也相应减少了一个.

反应(5a)和(5b): 反应(5a)生成的乙烯端基较活泼, 继续发生(5b)的反应而消耗, 体系内乙烯端基含量可以忽略. 反应(5a)和(5b)的总效果与反应(4)相同, 可以认为反应(5a)和(5b)并不发生^[4].

反应(3a)、(3b)和(3c): 反应(3b)使体系的总重量和分子数相应减少, 但反应(3a)和(3c)不影响体系内总重量和分子数变化. 反应(3a)和(3c)生成了羧基, 这种情况同反应(4).

再分配和环化反应: 各种再分配反应并不影响体系的重量和分子数变化. 由于环化反应生成的环状齐聚物浓度非常低^[5], 所以环化反应可以不考虑.

由以上讨论可知, 在酯化阶段和缩聚阶段各副反应的影响效果相同. 乙醛的排除不影响体系的总分子数, 但使体系的总重量减少. 水的生成量不能仅用羧基的反应程度来计算, 而应以排除的水量计算体系的重量损失和分子数减少. 设排出的水和乙醛的摩尔数与初始乙二醇的摩尔数之比分别为 f_1 和 f_2 (对于缩聚阶段 f_1 和 f_2 的计算应包括在酯化阶段排出的水和乙醛的量)

2.1 酯化阶段齐聚物 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的非简化计算方程

将简化 $\bar{X}_n$ 方程(8)和(10)及 $\bar{M}_n$ 方程(9)和(11)进行修正,则得到相应的非简化方程.

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2 - f_2) / (1 + r_1 + r_2 - f_1) \quad (18)$$

$$\bar{M}_n = (r_1 M_A + r_2 M_B + M_C - f_1 M_{H_2O} - f_2 M_{CH_3CHO}) / (1 + r_1 + r_2 - f_1) \quad (19)$$

2.2 缩聚阶段缩聚物 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的非简化计算方程

将简化方程(14)、(15)、(16)和(17)进行修正,得到相应的非简化计算方程分别为

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2 - q - f_2) / (1 + r_1 + r_2 - q - f_1) \quad (20)$$

$$\bar{M}_n = (r_1 M_A + r_2 M_B + M_C - q M_C - f_1 M_{H_2O} - f_2 M_{CH_3CHO}) / (1 + r_1 + r_2 - q - f_1) \quad (21)$$

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 + r_2 - q_1 - q_2 - f_2) / (1 + r_1 + r_2 - q_1 - q_2 - f_1) \quad (22)$$

$$\bar{M}_n = (r_1 M_A + r_2 M_B + M_C - q_1 M_B - q_2 M_C - f_1 M_{H_2O} - f_2 M_{CH_3CHO}) / (1 + r_1 + r_2 - q_1 - q_2 - f_1) \quad (23)$$

3 讨论

3.1 小分子物质存在的影响

在上述各方程的建立中,假设生成的小分子副产物水和乙醛以及缩聚阶段脱去的二醇单体完全被排除,而实际上不论在齐聚物还是缩聚物中,这些小分子物质很难完全排除.对于非简化方程(8)~(11)和(14)~(17),由于只含有测量变量 p 和 q ,不需测定水和乙醛的量,因此水和乙醛在体系中的残存对计算结果并无影响.研究以初始单体分子总数为基数来统计计算聚合物的分子数,存在的单体分子可认为是 $\bar{X}_n = 1$ 的聚合物分子,因而二醇单体的存在对计算结果也无影响,只是使实际 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 值降低.但由于缩聚阶段的聚合物分子已较大,二醇单体不计入聚合物分子则能更明确表示 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的函义,这样二醇单体的存在会导致 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的计算结果偏低.为更准确计算,应对方程(14)~(17)中的 q , q_1 和 q_2 进行修正,即需测定聚合物中残存的二醇量,以实际脱去的二醇的摩尔数(残存的和排除的二醇量之和)与初始乙二醇的摩尔数之比来定义 q , q_1 和 q_2 .上述二醇单体存在的影响情况及相应的修正方法,对于非简化方程(20)~(23)同样适用.对于非简化方程(18)~(23),都含有测量变量 f_1 和 f_2 ,需要测定排除的水和乙醛量,这样聚合物中水和乙醛的残存会引起这些方程的计算结果比实际结果分别偏低和偏高,因此需要同时测定残存的和排除的水和乙醛量,以实际生成的水和乙醛的摩尔数(残存的和排除的量之和)与初始乙二醇的摩尔数之比分别定义 f_1 和 f_2 而作修正.

3.2 简化计算方程与 Carothers 方程的计算比较

若不考虑副反应,多组分 PET 共聚酯的 $\bar{X}_n$ 可用 Carothers 方程计算,该方程^[1,2]为

$$\bar{X}_n = 2 / (2 - p\bar{f}) \quad (24)$$

($\bar{f}$ 为参加反应各反应物的平均官能度, p 为非过量官能团的反应程度).

假设有两个三组分体系,第一体系的三组分分别为对苯二甲酸,联苯二甲酸和乙二醇,各组分的初始摩尔数和缩聚阶段排除的乙二醇的摩尔数分别为 a 、 b 、 c 和 e ($a + b \leq c$),酯

化阶段和缩聚阶段的羧基总反应程度分别为 p_1 和 p_2 ; 第二体系的三组分分别为对苯二甲酸, 丙二醇和乙二醇, 各组分的初始摩尔数和缩聚阶段排除的两种醇的摩尔数分别为 a_1, b_1, c_1, e_1 和 $e_2 (a_1 + b_1 \leq c_1)$, 酯化阶段和缩聚阶段的羟基反应程度分别为 p'_1 和 p'_2 , 对于这两个体系, 不论是齐聚物还是缩聚物, 其 $\bar{X}_n$ 用本文相应方程计算的结果与用 Carothers 方程计算的相应结果相同. 齐聚物的 $\bar{X}_n$ 分别为 $(a + b + c) / [a + b + c - 2(a + b)p_1]$ 和 $(a_1 + b_1 + c_1) / (a_1 + b_1 + c_1 - 2a_1p'_1)$, 缩聚物的 $\bar{X}_n$ 分别为 $(a + b + c - e) / [a + b + c - e - 2(a + b)p_2]$ 和 $(a_1 + b_1 + c_1 - e_1 - e_2) / (a_1 + b_1 + c_1 - e_1 - e_2 - 2a_1p'_2)$. 由此可知本文的简化处理方程与 Carothers 方程计算结果完全相同. 应用方程(9)、(11)、(15)和(17)可分别容易地计算出上述两体系齐聚物和缩聚物的 $\bar{M}_n$ 值, 但通过 Carothers 方程来计算 $\bar{M}_n$ 就较困难.

3.3 推广应用

若不考虑副反应, 对于二组分线型缩聚物, 其 $\bar{X}_n$ 计算方程^[1,2]为

$$\bar{X}_n = (1 + r) / (1 + r - 2rp) \quad (25)$$

式中 $r = N_a / N_b \leq 1$ (N_a, N_b 分别为非过量官能团 a 和过量官能团 b 的起始数), p 为 a 的反应程度. 将方程(8)和(10)中的 r_2 项消去, 就成为二组分聚酯体系齐聚物的计算方程

$$\bar{X}_n = (1 + r_1) / (1 + r_1 - 2r_1p) \quad (26)$$

将方程(14)和(16)中的 r_2 和 q_2 项消去, 则得到二组分聚酯体系缩聚物的计算方程

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 - 2e/C_0) / (1 + r_1 - 2r_1p - 2e/C_0) \quad (27)$$

对于二组分聚酯体系缩聚物, 由于缩聚阶段排除了部分二醇单体, 相当于改变了反应物的起始配比, 方程(25)不能直接应用, 需重新定义 r , 令 $r = N_a / (N_b - 2e)$, $r_1 = N_a / N_b$, 则方程(25)变为

$$\bar{X}_n = (1 + r_1 - 2e/N_b) / (1 + r_1 - 2r_1p - 2e/N_b) \quad (28)$$

方程(26)与(25), (27)与(28)形式相同. 同理, 本文的其它简化和非简化计算方程也都可应用于二组分聚酯体系.

将本文建立 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 计算方程的观点和方法进行推广应用, 可建立三组分以上的多组分共聚酯 $\bar{X}_n$ 和 $\bar{M}_n$ 的计算方程.

REFERENCES

- 1 Odian G. Principles of Polymerization. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1991. 78~112
- 2 Ravve A. Principles of Polymer Chemistry. New York: Plenum Press, 1995. 282~285
- 3 He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). Polymer Physics (高分子物理). Revised Ed. Shanghai: Fudan University Press, 1990. 174~181
- 4 Gupta S K, Kumar A. Reaction Engineering of Step Growth Polymerization. New York: Plenum Press, 1987. 248~273
- 5 Ha W S, Choun Y K. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1979, 17: 2103~2118

THE CALCULATION EQUATIONS FOR NUMBER AVERAGE DEGREE OF POLYMERIZATION AND NUMBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS OF TRICOMPONENT COPOLYESTER

ZHU Qingsong, WANG Lisheng, LI Qianshu

(*College of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

Abstract In the synthesis of tricomponent poly(ethylene terephthalate) copolyesters through the direct esterification route, in order to control process of production to obtain the desired molecular weights of polymers, the simplified and nonsimplified calculation equations for the number average degree of polymerization $\bar{X}_n$ and the number average molecular weights $\bar{M}_n$ of oligomers and polycondensates were given, respectively. The calculation equations, derived on the basis of reaction mechanism and technological characteristics, relate $\bar{X}_n$ and $\bar{M}_n$ to the extent of reaction of carboxyl groups and the amounts of small molecules produced. The various main reactions and important side reactions were all considered for the nonsimplified calculation equations, but for the simplified calculation equations, the various side reactions were neglected. The simplified $\bar{X}_n$ calculation equations were compared with Carothers equation by calculation, the results are the same. Applied to the dicomponent polyester systems, the simplified $\bar{X}_n$ equations are the same as that used conventionally for the dicomponent linear polycondensates. The simplified and nonsimplified calculation equations for $\bar{X}_n$ and $\bar{M}_n$ of tricomponent poly(ethylene terephthalate) copolyesters can be extended and applied to the dicomponent polyester systems and multicomponent copolyester systems over three components.

Key words Number average degree of polymerization, Number average molecular weight, Calculation equation, Tricomponent copolyester