

## 聚对苯二甲酸乙二酯缩聚反应分子量再分布\*

卜海山 尚汉冀 胡秀兰  
(复旦大学) (上海机械学院)

本文研究了聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的分级结晶现象, 结果另文报道. 在研究中发现, 当高分子量 PET 组分中加入低分子量 PET 组分时, 表现出十分不同的熔融行为, 但在230°C以上长时间等温热处理以后, 又恢复高分子量 PET 的熔融行为. 认为, 在高温下, 具有不同初始分子量分布的两个组分发生了缩聚反应, 使分子量重新分布, 失去了原来两种不同分子量分布的特征.

### 分子量再分布

假定两个组分的初始分子量分布均为 Flory 分布<sup>[1]</sup>. 组分 1,  $P_n^{(1)} = N_1 \alpha^{n-1} (1 - \alpha)$ ; 组分 2,  $P_n^{(2)} = N_2 \beta^{n-1} (1 - \beta)$ .  $N_1$  和  $N_2$  分别为各组分的分子总数. 两个组分混合后, 在高温下进一步缩聚, 在缩聚反应时, 不考虑逆的和分子链间的交换反应, 则反应方程及其动力学方程组仍可表示为:

$$P_i + P_{n-i} \xrightarrow{K} P_n + Q; \quad P_n + P_i \xrightarrow{K} P_{n+i} + Q$$
$$\frac{dP_n}{dt} = K \sum_{i=1}^{n-1} P_i P_{n-i} - 2KP_n \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (1)$$

( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

式(1)中  $P_n$  对  $n$  求和:

$$\frac{d \sum_n P_n}{dt} = K \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} P_i P_{n-i} - 2K \sum_{n=1}^{\infty} P_n \sum_{i=1}^{\infty} P_i = -K \left( \sum_n P_n \right)^2 \quad (2)$$

令进一步缩聚的反应程度  $P$  为

$$P = \frac{N_0 - \sum_n P_n}{N_0} \quad (N_0 = N_1 + N_2) \quad (3)$$

由式(3)得

$$\sum_n P_n = N_0 (1 - P) \quad (4)$$

(4)式代人(2)式得

\* 1983年4月18日收到.

$$\frac{dP}{dt} = KN_0(1-P)^2 \quad (5)$$

(1) 式除以 (5) 式得

$$\frac{dP_n}{dP} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} P_i P_{n-i}}{N_0(1-P)^2} - \frac{2P_n}{1-P} \quad (6)$$

根据式(3)反应程度  $P$  的定义, 显然  $t = 0$  时,  $P = 0$ , 所以微分方程组式(6)的初始条件是

$$P_n|_{P=0} = N_1\alpha^{n-1}(1-\alpha) + N_2\beta^{n-1}(1-\beta) \quad (7)$$

定解问题式(6)、(7), 可得分子量再分布的递推公式:

$$P_n = (1-P)^2 \left[ \int_0^P \frac{\sum_{i=1}^{n-1} P_i P_{n-i}}{N_0(1-P)^4} dP + N_1\alpha^{n-1}(1-\alpha) + N_2\beta^{n-1}(1-\beta) \right] \quad (8)$$

式(8)对  $n = 2, 3, \dots$  均成立, 而由式(6)可知

$$P_1 = C_1(1-P)^2 = [N_1(1-\alpha) + N_2(1-\beta)](1-P)^2$$

### 分子量再分布的数值计算

据辛卜生公式求式(8)的数值积分。自编程序, 计算了几个特例的重量分布曲线, 结果如图 1—3 所示。

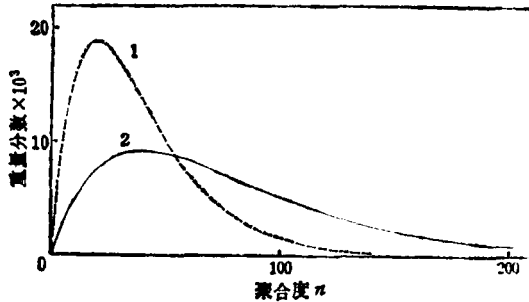


图1 分子量分布数值计算

1- 初始分子量分布曲线,  $\alpha = 0.95$ ; 2- 分子量再分布曲线,  $P = 0.5$ 。

图 1 假定两个组分的初始分子量分布都是  $P_n = N\alpha^{n-1}(1-\alpha)$ , 取  $N = 1 \times 10^5$ ,  $\alpha = 0.95$ ; 曲线 1 是这种分子量分布的重量分布曲线, 即重量分数与聚合度的关系。令进一步缩聚反应的程度  $P = 0.5$ , 就相当于由单体开始的缩聚的反应程度达到  $\alpha = 0.975$ ; 曲线 2 是  $\alpha = 0.975$  的理论重量分布曲线, 与自编程序计算的结果符合, 具体的偏差情况列于表 1。

图 2 曲线 1, 4 是两个初始分子量分布曲线, 分别取  $\alpha = 0.90, \beta = 0.98$ ; 曲线 2, 3, 5 是分子量再分布曲线, 分别对应于  $P = 0.2, P = 0.5, P = 0.8$ 。作数值计算时, 取  $N_1 = 5 \times 10^5, N_2 = 1 \times 10^5$ 。图 3 曲线 1, 5 是两个初始分子量分布曲线, 分别取  $\alpha = 0.90, \beta = 0.99$ ; 曲线 2, 3, 4 是分子量再分布曲线, 分别对应于  $P = 0.01, P = 0.2, P = 0.5$ 。作

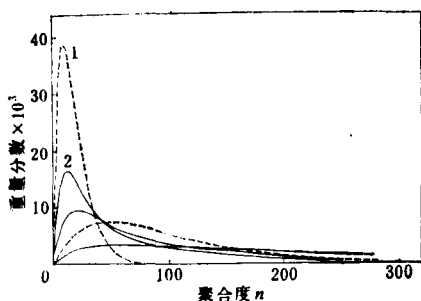


图2 分子量再分布数值计算

1, 4- 初始分子量分布曲线, 分别对应于  $\alpha = 0.90$ ,  $\beta = 0.98$ ; 2, 3, 5- 分子量再分布曲线, 分别对应于  $P = 0.2$ ,  $P = 0.5$ ,  $P = 0.8$ .

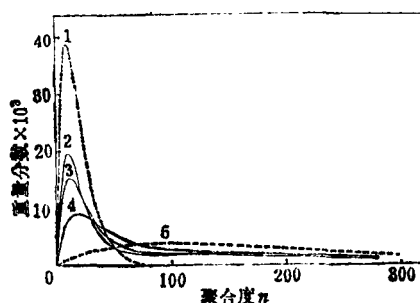


图3 分子量再分布数值计算

1, 5- 初始分子量分布曲线, 分别对应于  $\alpha = 0.90$ ,  $\beta = 0.99$ ; 2, 3, 5- 分子量再分布曲线, 分别对应于  $P = 0.01$ ,  $P = 0.2$ ,  $P = 0.5$ .

表1 数值计算的偏差情况

聚合度 $n$	1	50	100	150	200
理论值 $\bar{w}_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$	0.0006250	0.0090381	0.0050973	0.0021561	0.0008106
计算值 $\phi_n = \frac{nP_n}{2N}$	0.0006249	0.0090150	0.0050255	0.0020840	0.0007666
偏差 $\frac{\bar{w}_n - \phi_n}{\bar{w}_n}$	—	0.26%	1.4%	3.3%	5.4%

数值计算时取  $N_1 = 10 \times 10^5$ ,  $N_2 = 1 \times 10^5$ .

从分子量再分布的数值计算结果来看, 当两个组分的初始分子量分布相差较大, 进一步缩聚的反应程度又很小时, 分子量再分布曲线接近于两个初始分子量分布曲线按重量比(本文取 1:1)的迭加。正如图 3 曲线 2 所示, 从它的尾部仍可看到  $\beta = 0.99$  的分子量分布曲线 5 的痕迹。由递推公式 (8) 可见, 当  $P \rightarrow 0$  时, 对  $P_n$  的贡献就来自  $C_n = N_1\alpha^{n-1}(1-\alpha) + N_2\beta^{n-1}(1-\beta)$ 。另一方面, 当两个组分的初始分子量分布相差较小, 而进一步缩聚的反应程度又大时, 分子量再分布曲线则几乎失去原来两个初始分子量分布的特征(图 2 曲线 5)。本文认为, 不管两个初始分子量分布情况如何, 只要进一步缩聚时的反应程度  $P$  很大, 似乎分子量再分布曲线应该接近于 Flory 分布。

本文结果不只适用于聚酯缩聚反应 (A-A 型), 也适用于像二元酸和二元胺的缩聚反应 (A-A、B-B 型) 以及氨基酸的缩聚反应 (A-B 型) 等。

致谢: 罗维德同志参加部分计算, 特此致谢。

## 参 考 文 献

[1] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell, 1953.

## MOLECULAR WEIGHT REDISTRIBUTION OF POLYCONDENSATION REACTION

Bu Haishan and Shang Hanji

*(Fudan University)*

Hu Xiulan

*(Shanghai Institute of Mechanical Engineering)*

### ABSTRACT

A new molecular weight distribution is obtained when two samples of PET with different original molecular weight distribution are mixed and the polycondensation reaction occurs further under higher temperature. The values of mass fraction for n-mer have been calculated and plotted as a function of the degree of polymerization for several typical cases. The results have been discussed.