

•师生笔谈•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202209045

www.dxhx.pku.edu.cn

关于《高分子化学》教材中聚酯化反应速率方程推导的探讨

邓明斌*, 吕长利, 孙海珠

东北师范大学化学学院, 长春 130024

摘要: 在不同版本的《高分子化学》教材中, 对于不可逆线形缩聚的聚酯化反应历程有两种不同的理解, 这导致推导反应速率方程的过程存在一定差异。本文分析和对比了潘祖仁编写的《高分子化学》和乔治·奥迪安(George Odian)编写的《Principles of Polymerization》两版中英文教材, 阐述了造成速率方程推导过程存在差异的原因, 以期为同行教学与学生学习提供参考。

关键词: 聚酯化反应; 速率方程推导; 高分子化学; 教材对比

中图分类号: G64; O631.5

Discussion on Deriving the Rate Expressions of Polyesterification from Different “Polymer Chemistry” Textbooks

Mingxiao Deng*, Changli Lü, Haizhu Sun

Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China.

Abstract: Owing to the two different types of understanding on the kinetics of irreversible linear polycondensation, various deduction processes of reaction rate expressions exist in different “Polymer Chemistry” textbooks. In this paper, we elaborate the cause of the diversity in the reaction rate expressions derivation via analysis and comparison of a Chinese textbook and an English textbook, “Polymer Chemistry” written by Zuren Pan and “Principles of Polymerization” written by George Odian, respectively. We hope to provide a reference for teachers’ teaching and students’ learning.

Key Words: Polycondensation; Rate expression derivation; Polymer chemistry; Textbook comparison

高分子化学是大学化学专业的一门重要基础课, 我国各高校根据各自专业需求, 采用了不同版本的教材, 其中以潘祖仁教授编写的《高分子化学》第五版(以下简称“潘版教材”)使用最为广泛^[1]。笔者在留学生的高分子化学教学中, 选择了乔治·奥迪安编写的《Principles of Polymerization》第四版(以下简称“奥版教材”)为主要教材(奥版教材有中文翻译版本)^[2,3], 同时也参考了潘版教材。两版教材各章节所涉及的内容基本相近, 逐步聚合作为高分子化学的基础内容均被安排为第二章, 其中线形缩聚反应机理是本章教学的重点。在讲授不可逆线形缩聚的聚酯化反应过程中, 笔者发现两版教材对于聚酯化反应的反应历程、自催化与外加酸催化的酯化速率方程的推导等多方面内容都存在差异。在查阅了国内其他作者编写的高分子化学教材后^[4,5], 发现多数教材都采用了潘版教材的推导过程, 国内只有中国科学技术大学出版社出版的《高分子化学》与奥版教材相同^[6]。本文将反应速率方程推导过程的差异进行了总结, 希望能对讲授和学习这部分知识的师生有所帮助。

收稿: 2022-09-19; 录用: 2022-12-02; 网络发表: 2023-01-31

*通讯作者, Email: dengmx330@nenu.edu.cn

基金资助: 吉林省高等教育教学改革研究课题(20224BRBE9X00CK)

1 反应历程

潘、奥两版本教材都以二元酸与二元醇的聚酯化反应为例进行了缩聚动力学的探讨。聚酯化反应历程对比如图1所示, 其中虚线框中的内容仅出现在潘版教材中。反应历程中HA为酸催化剂。在无外加酸做催化时, HA为羧酸本身。通过对比我们发现, 两版教材存在两处主要差别: 首先, 它们都认为聚酯化反应的第一步反应是羧酸的质子化过程, 但对催化剂性质与聚合体系中质子化产物的状态, 却有不同的理解, 潘版教材认为氢离子为催化剂, 质子化产物处于电离状态, 而奥版教材则认为缩聚反应是在低极性有机介质中进行, HA作为催化剂难以电离, A⁻则作为HA产生的抗衡离子始终与质子化产物紧密结合形成非电离的缔合离子; 其次, 在聚酯化反应后期, 由于酯键的大量生成, 反应体系的极性会进一步降低, HA作为催化剂在反应前后化学性质不发生变化, 而潘版教材在反应后用H⁺替代了HA。笔者认为奥版教材关于缔合离子的阐述以及反应历程的书写更为直观, 而潘版教材更倾向于阐述聚酯化反应的酸催化本质。

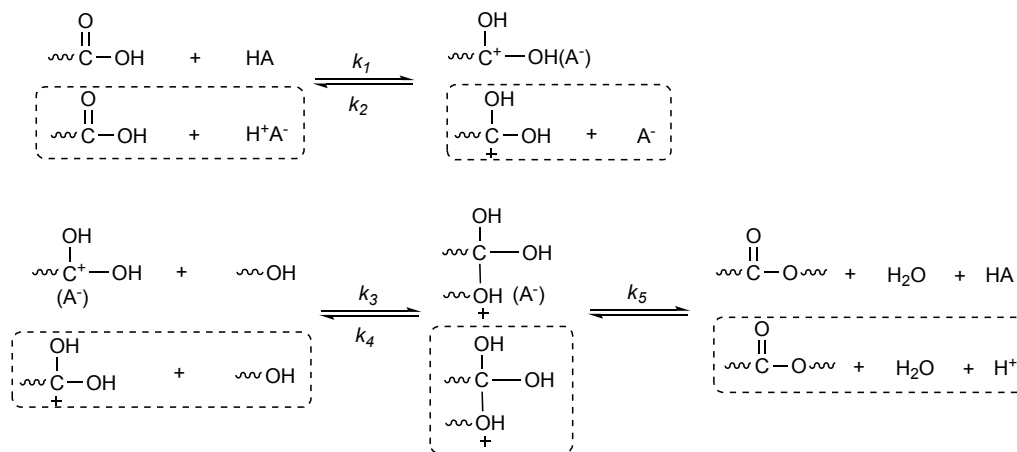


图1 两版教材中聚酯化反应历程的对比

虚线框内为潘版教材内容

2 缩聚动力学方程的推导

两版教材都阐述了为获得高相对分子质量的聚合物, 缩聚反应需要将生成的水不断移出反应体系, 反应是在非平衡条件下进行, k_4 可以忽略。又因为 k_3 小于 k_1 、 k_2 和 k_5 , 因此两版教材都得出了如式(1)所示的聚酯化反应速率方程:

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}] \quad (1)$$

因为质子化产物 $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ 难以测定, 需要引入平衡常数对式(1)进行简化。由于两版教材对质子化产物有着不同的理解, 在此处出现了两种不同的平衡常数表达式。奥版教材采用了式(2), 认为质子化产物为缔合离子。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (2)$$

潘版教材则在式(3) (为了便于区分, 潘版教材的公式加上了虚线框) 中用 $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ 与 $[\text{A}^-]$ 的乘积表达了质子化产物为电离状态。由于聚酯化反应在低极性反应体系中进行, 可以判断 $[\text{A}^-]$ 非常微小, 因此 K' 将远小于 K 。

$$K' = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (3)$$

将式(2)与式(3)经过整理后带入式(1)后,得到了两种反应速率方程:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 K [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}] \quad (4)$$

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]}{k_2 [\text{A}^-]} \quad (5)$$

奥版教材的式(4)反映了羧基、羟基与催化剂之间的关系,表达式简洁和直观。在潘版教材式(5)的反应速率方程中含有未知的 $[\text{A}^-]$ 浓度,体现了聚酯反应酸催化本质。

3 自催化聚合反应

3.1 三级反应的探讨

在无外加强酸的条件下,二元酸自身可以作为催化剂,在用 $[\text{COOH}]$ 代替奥版教材式(4)中 $[\text{HA}]$ 后,可以推导出如式(6)所示的聚酯化反应速率方程,该反应为三级反应,其中 k 由 k_3 与 K 合并而成,可由实验测定,式中的 $[\text{M}]$ 代表了参加反应的羧基或羟基的浓度。

$$-d[\text{M}]/dt = k_3 K [\text{COOH}][\text{OH}][\text{COOH}] = k[\text{M}]^3 \quad (6)$$

潘版教材认为在羧酸不电离情况下,如图2所示的羧酸双分子络合物在聚酯化反应中起到催化作用。

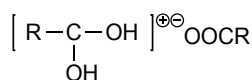


图2 羧酸双分子络合物

同时,在教材中用“2分子羧酸同时与1分子羟基参与缩聚,就成为三级反应”进行了概括,并将三级反应总结为式(7)所代表的速率方程,其中 $c = [\text{COOH}] = [\text{OH}]$ 。尽管推导过程有差异,但两版教材都得到了相同的速率方程。

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (7)$$

3.2 二级半反应的探讨

聚酯化反应在低反应程度下($p < 0.8$),由于三级反应曲线偏离了实验数据,两版教材都认为产生这种现象的原因是羧酸电离出的少量氢离子成为了反应初期的有效催化剂。在进行速率方程推导过程中,两版教材都引入了羧酸电离常数 K_{HA} (式8),并分别以 $[\text{H}^+] = (K_{\text{HA}}[\text{HA}])^{1/2}$ 代替奥版教材式(4)中的 $[\text{HA}]$,以 $[\text{A}^-] = (K_{\text{HA}}[\text{HA}])^{1/2}$ 带入潘版教材式(5),得到了式(9)与式(10)两个二级半反应速率方程,其中综合速率常数 k 是由 k_1 、 k_2 、 k_3 、 $K_{\text{HA}}^{1/2}$ 合并而成。

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8)$$

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K_{\text{HA}}^{1/2} [\text{COOH}]^{3/2} [\text{OH}]}{k_2} = k[\text{M}]^{5/2} \quad (9)$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}]^{3/2} [\text{OH}]}{k_2 K_{\text{HA}}^{1/2}} = kc^{5/2} \quad (10)$$

在聚酯化反应中,如果认为氢离子是主要催化剂,两版教材都能够得到二级半反应速率方程。然而,我们仔细观察发现,两个速率方程的综合速率常数仍存在差异,其中在奥版教材中 $k = k_1 k_3 K_{\text{HA}}^{1/2} / k_2$,而潘版教材中 $k = k_1 k_3 / (k_2 K_{\text{HA}}^{1/2})$ 。另外,随着聚酯化反应的进一步进行,反应介质的极性将逐渐变小,两版教材都认为此时起催化作用的是未电离的羧酸,反应将由二级半转为三级反应。

4 外加酸催化聚合反应

为了达到合理的聚合反应速率, 聚酯化反应需要加入少量的强酸作为催化剂。在奥版教材所推导的式(4)速率方程中, $[HA]$ 即为外加强酸的浓度, 在反应过程中浓度不发生改变, 因此将 k_3 、 K 和 $[HA]$ 合并成 k' 后, 直接得到了二级反应动力学方程式(11)。

$$-d[M]/dt = k_3 K [HA] [COOH] [OH] = k' [M]^2 \quad (11)$$

潘版教材对反应速率的推导则较为复杂, 因为速率方程式(5)中含有未知浓度的 $[A^-]$, 需要再次引入HA的电离平衡常数 K_{HA} 对式(5)进行简化。但是在简化得到的式(12)中仍有一个未知浓度的 $[H^+]$ 。为了进一步对速率方程进行简化, 潘版教材假设氢离子浓度与外加酸浓度相等, 在用 $[HA]$ 代替 $[H^+]$ 后, 将 $[HA]$ 与 k_1 、 k_2 、 k_3 、 K_{HA} 合并成 k' , 最终也得到了与奥版教材相同的二级反应动力学方程式(13)。

$$\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH] [OH] [H^+]}{k_2 K_{HA}^{1/2}} = \frac{k_1 k_3 [HA] [COOH] [OH]}{k_2 K_{HA}^{1/2}} \quad (12)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k' c^2 \quad (13)$$

5 结语

本文对比了潘版教材与奥版教材在缩聚反应历程与反应速率方程推导中的异同点。尽管两版教材对聚酯化反应的催化机理有不同的认识, 但都推导出了相同的各级反应速率方程, 同时都指出了反应速率常数需要通过实验进行测定。笔者认为奥版教材的反应速率方程推导更为直观, 潘版教材在推导过程中更多地体现了聚酯化反应的酸催化机理。

参 考 文 献

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2004.
- [3] Odian, G. *Principles of Polymerization*. 龙军, 徐慧芳, 陈向群, 黄玉东, 译. 聚合反应原理. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [4] 董炎明, 张海良. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2008.
- [5] 林权, 崔占臣. 高分子化学. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [6] 潘才元. 高分子化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.