

三向縮聚及共縮聚反应的胶凝化条件*

陈志清
(大連工学院化工系)

胶凝化现象是三向縮聚及共縮聚反应的重要特点,在胶凝化条件的理論推算方面,前人已进行了不少工作^[1-7]。Carothers^[1]最早提出的公式基于錯誤的概念^[2]。Flory^[2]考虑网状大分子中支化点的一个分枝与另一支化点联接的机率,导得 $A_1 + A_2 + B_2$ 类型的胶凝点。Stockmayer^[3,4] 利用处理非理想气体的类似手法处理胶凝化問題,解得 $A_2 + B_2$ 型反应的胶凝点。唐敦庆等^[5-8] 从重量平均分子量趋于无穷大这一一般性的胶凝化条件出发,导得 $A_2 + B_2B'_2 + C_2 + D_2$ 及 $A_2C_2 + B_2$ 等反应类型的胶凝点,但由于处理問題时必须推导分子量分布函数及重量平均分子量,故数学处理很繁复,推广应用困难。本文从合理地发展和修正 Flory 的方法着手,以中心支化点再现机率等于1作为一般性的胶凝化条件,从这一条件出发,可以十分方便地推算任何反应类型的胶凝化条件,而不必经过推导分子量分布函数。我們所建議的概念如下:

1. 着眼于两个紧接的同种支化点,由支化点通过各种可能的途径与自身相联接的机率規定胶凝化条件。我們把某种支化点与自身相联接的机率称作該种支化点再现的机率。

2. 对于共縮聚反应,例如 $A_2 + B_2 + C_2$ 类型,如果A能与B及C反应,B与C之間不能反应,則在网状大分子中只有 A_2 必須不断重复出現,胶凝化条件由这种中心支化点再现的机率所規定。有一种以上中心单体参加下的反应类型(本文第三类),胶凝化条件由中心支化点再现机率之和所規定,求和时考虑到几种中心支化点在网状大分子中之比率。

3. 由于中心支化点中可能含有不同的官能团 (A_2B_2 及 $A_2B'_2C'_2$ 型),因此从整个中心支化点再现机率規定胶凝化条件,而不是考虑支化点中的一个分枝。

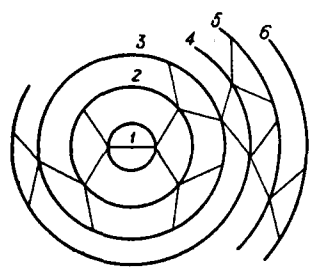


图1 由三官能支化分子所形成的网状分子示意图

可用图1示意地表示体型縮聚反应分子,如果 Y_i 表示在分子中任意选定的 i 圈上中心支化点的数目, α 表示中心支化点再现的机率,則相邻 $i + 1$ 圈上中心支化点的数目 $Y_{i+1} = \alpha \cdot Y_i$,該式只有当 Y_i 的数值很大,可以应用統計規律时方正确,临近凝胶的分子符合这种要求。显然,当 $\alpha \geq 1$ 时, Y_{i+1}/Y_i 才能不小于1,此时分子网才有可能向无穷远伸展。因此,生成凝胶的临界条件为:

$$\alpha_0 = 1 \tag{1}$$

本文所建議的方法的实質在于:从网状大分子中选取必須不断重复出現的結構单元,分析

* 1962年4月6日收到,修訂稿于1963年10月15日收到。

其再現的机率。凝胶分子具有无穷发展的网状结构,由大量单体分子所組成,因此可以运用統計概念。本文第一类型及第二类型的个别特例与唐敖庆等^[5-6]所得結果完全一致,后者的結果經過严格的数学推导,可以說明本方法的合理性。

从一般性胶凝化条件(1)式出发,本文推导了 $A_a + B_b B'_b + C_c$, $A_a B'_b C'_c + B_b + C_c D_d$, $A_{a_1} B_b + A_{a_2} B'_b + C_c + C'_c D_d$ 等类型的胶凝化条件。A, B, B', C, C', D 代表官能团, A 能与 B, C, ... 反应, 后者相互之間不能反应, 同种官能团之間不能反应; a, b, c, ... 表示单体中相应官能团的数目。这些类型包括了实际可能遇到的各种縮聚单体及其不同的組合, 因此大量的反应类型可用本文所得結果来处理, 具体应用时很方便。前人已得的結果可視作特例包括在本文結果之中, 在本文中首次获得了第二及第三一般化类型的胶凝化条件。遇到本文沒有处理的反应类型, 应用我們建議的方法, 亦不难导得其胶凝化条件。 $B_b B'_b$ 不仅可以表征同一分子中具有两种不同官能团的单体, 也可以表示分子中同种官能团具有不同活性的单体。

以下以 p_{A-B} , p_{A-C} 等代表 A 与相应官能团起反应的程度, p_B , p_C 等代表相应官能团的反应程度, 反应程度的定义为反应掉的官能团数目与该种官能团初始数目之比; N_A , N_B , N_{AB} 等表示各种单体的初始克分子数; r_B , r_C 等定义如下:

$$r_B = \frac{N_B \cdot b}{N_A \cdot a}, \quad r_C = \frac{N_C \cdot c}{N_A \cdot a}, \dots$$

則

$$p_{A-B} = r_B p_B, \quad p_{A-C} = r_C p_C, \dots$$

(一) $A_a + B_b B'_b + C_c$ 类型

本节推导中心单体中不含可与 A 反应的官能团的反应类型的胶凝化条件, 多元酸与多元醇及多元胺之間反应属此类。中心支化点可以通过五种方式再現(见图 2): 1) 中心支化点上的一个 A 官能团与 C_c 分子中的 C 官能团反应, 引入单体中所剩 C-1 个 C 官能团中有一个与 A 反应; 2) 及 3), 中心支化点上一个 A 与 $B_b B'_b$ 中之 B 反应, 引入单体中其余一个 B 或 B' 与 A 反应; 4) 及 5), 中心支化点上一个 A 与 B' 反应, 引入单体中其余一个 B' 或 B 与 A 反应。考虑到 p_{A-C} , p_{A-B} , p_B , $p_{B'}$ 等即相应官能团成键的机率, 則中心支化点再現机率为:

$$\alpha = (a-1)[p_{A-C} \cdot (c-1)p_C + p_{A-B} \cdot (b-1)p_B + p_{A-B} \cdot b' p_{B'} + p_{A-B'} \cdot (b'-1)p_{B'} + p_{A-B'} \cdot b p_B]$$

胶凝化条件为:

$$(a-1)[(c-1)r_C p_C^2 + (b-1)r_B p_B^2 + (b'-1)r_{B'} p_{B'}^2 + 2b r_{B'} p_B p_{B'}] = 1 \quad (2)$$

此式与以前研究者^[7]所得結果相同。

采用类似的方法, 可以方便地証明: $A_a + B_b B'_b B''_b + C_c$ 反应类型的胶凝化条件为:

$$(a-1)[(c-1)r_C p_C^2 + (b-1)r_B p_B^2 + (b'-1)r_{B'} p_{B'}^2 + (b''-1)r_{B''} p_{B''}^2 + 2b r_{B'} p_B p_{B'} + 2b' r_{B''} p_{B'} p_{B''} + 2b'' r_B p_B p_{B''}] = 1 \quad (3)$$

(二) $A_a B'_b C'_c + B_b + C_c D_d$ 类型

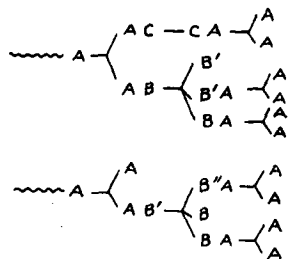


图 2 $A_3 + C_3 + B_2 B'_2$ 反应类型中心支化点再現方式示意图

本节处理中心单体中存有能与A反应的官能团的反应类型。首先考虑特例 $A_2B'_2C'_2$

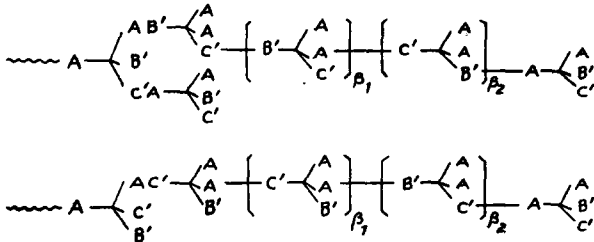


图3 A_2BC 反应类型中心支化点再现方式示意图

类型, 中心支化点再现的途径如下 (见图3): 1) 中心支化点上之 B' 或 C' 与 A 反应; 2) 中心支化点上之 A 与 B' 或 C' 反应, 引入单体中之 A 又与 B' 或 C' 反应, 如此不断重复, 以 B' 或 C' 引入 β 个单体, 在 $\beta=0 \sim \infty$ 之间的任意数值, 均可通过方式 1) 而使中心支化点再现。因此, 中心

支化点再现几率为:

$$\begin{aligned} \alpha &= b'p_{B'} + c'p_{C'} + (a-1)\{p_{A-B'} \cdot [(b'-1)p_{B'} + c'p_{C'}] + \\ &+ p_{A-C'} \cdot [(c'-1)p_{C'} + b'p_{B'}]\} + \\ &+ (a-1) \cdot [p_{A-B'} + p_{A-C'}] \cdot \sum_{\beta=0}^{\infty} [a(p_{A-B'} + p_{A-C'})]^{\beta} \cdot \\ &\cdot \{ap_{A-B'} \cdot [(b'-1)p_{B'} + c'p_{C'}] + ap_{A-C'} \cdot [(c'-1)p_{C'} + b'p_{B'}]\} \end{aligned}$$

运用(1)式, 获得胶凝化条件为:

$$(1 - b'p_{B'} - c'p_{C'})^2 - (a-1)[(b'-1)r_{B'}p_{B'}^2 + (c'-1)r_{C'}p_{C'}^2 + 2b'rc'p_{B'}p_{C'}] = 0 \quad (4)$$

对于 $A_2B'_2C'_2 + B_b + C_cD_d$ 类型, 在 $\beta = 0 \sim \infty$ 之间的任意数值, 均可通过 A 与 B, C, D 反应, 引入单体中其余官能团再与 A 反应的方式而使中心支化点再现, 将增加的这种可能性考虑进去, 不难求得该类型的胶凝点为:

$$\begin{aligned} (1 - b'p_{B'} - c'p_{C'})^2 - (a-1) \cdot [(b'-1)r_{B'}p_{B'}^2 + (c'-1)r_{C'}p_{C'}^2 + \\ + 2b'rc' \cdot p_{B'}p_{C'} + (b-1)r_{B'}p_{B'}^2 + (c-1)r_{C'}p_{C'}^2 + (d-1)r_{D'}p_{D'}^2 + \\ + 2c r_{D'} \cdot p_{C'} \cdot p_{D}] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$A_2B'_2 + B_b + C_cD_d$ 类型为此类反应的特例, 即 $c' = 0$, 其胶凝化条件为:

$$\begin{aligned} (1 - b'p_{B'})^2 - (a-1)[(b'-1)r_{B'}p_{B'}^2 + (c-1)r_{C'}p_{C'}^2 + (d-1)r_{D'}p_{D'}^2 + \\ + (b-1)r_{B'}p_{B'}^2 + 2c \cdot r_{D'} \cdot p_{C'} \cdot p_{D}] = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

氨基酸与多元醇或羧酸与多元胺之间的反应为式(6)之特例, 即 $r_{C'} = r_{D'} = 0$, 胶凝化条件为:

$$(1 - b'p_{B'})^2 - (a-1) \cdot [(b'-1)r_{B'}p_{B'}^2 + (b-1)r_{B'}p_{B'}^2] = 0 \quad (7)$$

氨基酸或羧酸自身之间的反应 ($A_2B'_2$ 型) 为式(7)之特例, 即 $r_{B'} = 0$, 胶凝化条件为:

$$2b'p_{B'} - (a + b' - 1)r_{B'}p_{B'}^2 = 1 \quad (8)$$

(7)、(8) 两式与前人的结果^[5,6]一致。本文式(2)也是(5)式和(6)式的特例, 即 $c' = b' = 0$ 。

(三) $A_2B_b + A_2B'_2 + C_c + C'_cD_d$ 等类型

本节处理一种以上含有 A 官能团的单体参加下的反应类型及几种相似单体共同存在时的反应类型。以下 p_B, p_C, p_D 等表示相应官能团与 A 的总的反应程度, 若以 p_{A_1}, p_{A_2} 分别表示 $A_{2_1}B_b$ 及 $A_{2_2}B'_2$ 分子中 A 官能团的反应程度, p_A 表示 A 总的反应程度, 则下式成立:

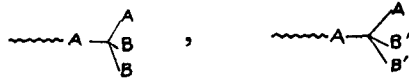
$$p_{A-B} = p_{A_1-B} = p_{A_2-B}$$

其他符号定义如下：

$$m_{A_i} = \frac{N_{AB_i} \cdot a_i}{\sum_i N_{AB_i} \cdot a_i}, \quad m_{B_i} = \frac{N_{B_i} \cdot b_i}{\sum_i N_{B_i} \cdot b_i}, \quad \text{等等.}$$

$$r_B = \frac{\sum_i N_{AB_i} \cdot b_i}{\sum_i N_{AB_i} \cdot a_i}, \quad r_C = \frac{\sum_i N_{C_i} \cdot c_i}{\sum_i N_{AB_i} \cdot a_i}, \quad \text{等等.}$$

我們首先考虑特例 $A_{a_1}B_b + A_{a_2}B'_b$ ，氨基酸与羧基酸之间的反应属此类。反应后网状分子中存在两种中心支化点，如：



两者在网状分子中的数目之間保持一定的比值，等于 m_{A_1}/m_{A_2} 。中心支化点再现的途径为

(参见图 4)：1) 中心支化点上的 B 或 B' 与 A 反应；2) 中心支化点上的 A 与 B 或 B' 反应，引入单体中其余 B 或 B' 反应；3) 中心支化点上的 A 与 B 或 B' 反应，引入单体中的 A 又与 B 或 B' 反应，如此继续，引入 $\beta = \beta_1 + \beta_2$ 个单体，在 $\beta = 1 \sim \infty$ 之间的任意数值，均可通过最后一个单体上的 B 或者 B' 与 A 反应而使

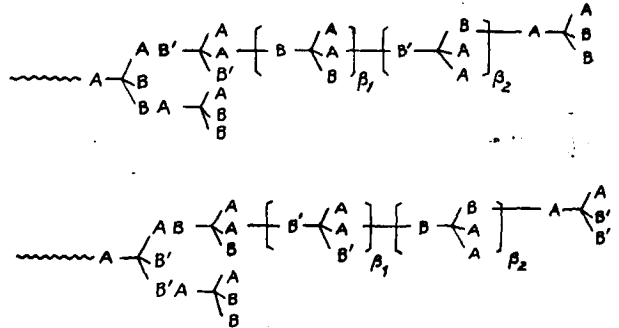


图 4 $A_2B'_2 + A_2B_2$ 反应类型中心支化点再现方式示意图

中心支化点再现。将以上中心支化点再现的全部可能的方式考虑在内，其再现机率为：

$$\begin{aligned} \alpha &= m_{A_1} \cdot b \cdot p_B + m_{A_2} \cdot b' \cdot p_{B'} + \\ &+ [m_{A_1}(a_1 - 1) + m_{A_2}(a_2 - 1)] \cdot \{ [p_{A-B}(b - 1)p_B + p_{A-B'}(b' - 1)p_{B'}] + \\ &+ \sum_{\beta=1}^{\infty} [p_{A-B} \cdot a_1 + p_{A-B'} \cdot a_2]^\beta \cdot [p_{A-B}(b - 1)p_B + p_{A-B'}(b' - 1)p_{B'}] \} \end{aligned}$$

胶凝化条件为：

$$(1 - m_{A_1}b p_B - m_{A_2}b' p_{B'})^2 + [m_{A_1}(a_1 - 1) + m_{A_2}(a_2 - 1)] \cdot [(b - 1)r_B p_B^2 + (b' - 1)r_{B'} p_{B'}^2] = 0 \quad (9)$$

对于 $A_{a_1}B_b + A_{a_2}B'_b + C_c + C'_cD_d$ 类型，在 $\beta = 0 \sim \infty$ 之间的任意数值，均可通过 C, C', D 与 A 之间的反应而使中心支化点再现，将增加的这种可能性考虑进去，导得以下的胶凝化条件：

$$(1 - m_{A_1}b p_B - m_{A_2}b' p_{B'})^2 + [m_{A_1}(a_1 - 1) + m_{A_2}(a_2 - 1)] [(b - 1)r_B p_B^2 + (b' - 1)r_{B'} p_{B'}^2 + (c - 1)r_C p_C^2 + (c' - 1)r_{C'} p_{C'}^2 + (d - 1)r_D p_D^2 + 2c'r_D p_C' p_D] = 0 \quad (10)$$

对于反应类型 $A_{a_1}B_{b_1} + A_{a_2}B_{b_2} + \dots + A_{a_i}B_{b_i} + A_{a_{i+1}}B'_{b'_{i+1}} + A_{a_{i+2}}B'_{b'_{i+2}} + \dots$

+ $A_{a_j} B'_{b_j} + C_{c_1} + C_{c_2} + \cdots + C_{c_i} + C'_{c'_1} D_{d_1} + C'_{c'_2} D_{d_2} + \cdots + C'_{c'_i} D_{d_i}$, 几种氨基酸、羧基、多元胺、多元醇之间的反应属此类, 中心支化点再现机率为:

$$\begin{aligned} \alpha = & \sum_i m_{A_i} b_i p_B + \sum_{j>i+1} m_{A_j} b'_j p_{B'} + \\ & + \left[\sum_i m_{A_i} (a_i - 1) + \sum_{j>i+1} m_{A_j} (a_j - 1) \right] \cdot \sum_{\beta=0}^{\infty} \left[p_{A-B} \left(\sum_i m_{B_i} a_i \right) + \right. \\ & + p_{A-B'} \left(\sum_{j>i+1} m_{B'_j} a_j \right) \left. \right]^{\beta} \cdot \left[p_{A-B} \cdot \sum_i m_{B_i} (b_i - 1) \cdot p_B + \right. \\ & + p_{A-B'} \cdot \sum_{j>i+1} m_{B'_j} (b'_j - 1) \cdot p_{B'} + p_{A-C} \cdot \sum_i m_{C_i} (c_i - 1) \cdot p_C + \\ & + p_{A-C'} \cdot \sum_i m_{C'_i} (c'_i - 1) \cdot p_{C'} + p_{A-C} \cdot \sum_i m_{C_i} d_i \cdot p_D + \\ & \left. + p_{A-D} \cdot \sum_i m_{D_i} (d_i - 1) \cdot p_D + p_{A-D} \cdot \sum_i m_{D_i} c'_i \cdot p_{C'} \right] \end{aligned}$$

胶凝化条件为:

$$\begin{aligned} & \left(1 - \sum_i m_{A_i} b_i p_B - \sum_{j>i+1} m_{A_j} b'_j p_{B'} \right)^2 + \\ & - \left[\sum_i m_{A_i} (a_i - 1) + \sum_{j>i+1} m_{A_j} (a_j - 1) \right] \cdot \left[\sum_i m_{B_i} (b_i - 1) r_B p_B^2 + \right. \\ & + \sum_{j>i+1} m_{B'_j} (b'_j - 1) r_{B'} p_{B'}^2 + \sum_i m_{C_i} (c_i - 1) r_C p_C^2 + \sum_i m_{C'_i} (c'_i - 1) r_{C'} p_{C'}^2 + \\ & \left. + \sum_i m_{D_i} (d_i - 1) r_D p_D^2 + 2 \cdot \sum_i m_{D_i} c'_i \cdot r_D p_{C'} p_D \right] = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

几种胺基酸与几种羧基之间的反应为(11)式之特例, 即 $r_C = r_{C'} = r_D = 0$, 胶凝化条件为:

$$\begin{aligned} & \left(1 - \sum_i m_{A_i} b_i p_B - \sum_{j>i+1} m_{A_j} b'_j p_{B'} \right)^2 - \left[\sum_{j>i+1} m_{A_j} (a_j - 1) + \sum_i m_{A_i} (a_i - 1) \right] \cdot \\ & \cdot \left[\sum_i m_{B_i} (b_i - 1) r_B p_B^2 + \sum_{j>i+1} m_{B'_j} (b'_j - 1) r_{B'} p_{B'}^2 \right] = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

几种氨基酸或几种羧基之间的反应为式(12)之特例, 胶凝化条件为:

$$\left[1 - \sum_i m_{A_i} \cdot b_i \cdot p_B \right]^2 - \sum_i m_{A_i} (a_i - 1) \cdot \sum_i m_{B_i} (b_i - 1) r_B p_B^2 = 0 \quad (13)$$

对于 $A_{a_1} B_{b_1} C_{c_1} + A_{a_2} B_{b_2} C_{c_2} + \cdots + A_{a_i} B_{b_i} C_{c_i}$ 类型, 不难得到其胶凝化条件为:

$$\begin{aligned} & \left[1 - \sum_i m_{A_i} (b_i p_B + c_i p_C) \right]^2 + \\ & - \sum_i m_{A_i} (a_i - 1) \cdot \left[\sum_i m_{B_i} (b_i - 1) \cdot r_B p_B^2 + \sum_i m_{C_i} (c_i - 1) r_C p_C^2 + \right. \\ & \left. + 2 \cdot \sum_i m_{C_i} d_i \cdot r_C p_C p_D \right] = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

反应类型 $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i} + B_{b_1} B'_{b'_1} + B_{b_2} B'_{b'_2} + \cdots + B_{b_i} B'_{b'_i} + C_{c_1} + C_{c_2} + \cdots + C_{c_i}$ 可视为(11)式及(14)式的特例, 胶凝化条件为:

$$\sum_i m_{A_i}(a_i - 1) \left[\sum_i m_{B_i}(b_i - 1)r_B p_B^2 + \sum_i m_{B'_i}(b'_i - 1)r_{B'} p_{B'}^2 + 2 \cdot \sum_i m_{B_i} b'_i \cdot r_B p_B p_{B'} + \sum_i m_{C_i}(c_i - 1)r_C p_C^2 \right] = 1 \quad (15)$$

几种多元酸与几种多元醇及几种多元胺之间的反应属此类。

摘 要

1. 本文从合理地修正和发展 Flory 的概念着手, 注意到支化点与其自身相联结的几率在三向缩聚反应胶凝化现象中的意义, 建议以中心支化点再现机率等于 1 作为一般性的胶凝化条件。从此出发, 可以不经过推导分子量分布函数而十分方便地推算任何反应类型的胶凝点。

2. 本文推导了大批一般化类型的胶凝点, 包括了大量的特例, 实际应用时很方便。前人所得结果成为特例包括在本文结果之中。

参 考 文 献

- [1] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 39 (1936).
- [2] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3083 (1941).
- [3] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943).
- [4] W. H. Stockmayer, *J. Polymer Soc.* **9**, 69 (1952); **11**, 421 (1953).
- [5] 唐敖庆, 江元生, *科学纪录*, 新辑 **2**, 100 (1958).
- [6] 唐敖庆, *科学纪录*, 新辑 **3**, 387 (1959).
- [7] 唐敖庆, 岳国粹, 1961年第三次全国高分子学术会(长春)资料。
- [8] 唐敖庆, 岳国粹, 金春山, 曲宝成, 刘金香, *化学学报* **25**, 17 (1959).

THE CONDITION OF GELATION FOR THREE DIMENSIONAL POLYCONDENSATION AND COPOLYCONDENSATION REACTIONS

CHEN CHIH-CHING

(Department of Chemical Engineering, Dairien Polytechnical Institute)

ABSTRACT

A simple and general method for evaluating the condition of gelation for three dimensional polycondensation and copolycondensation reactions is presented. By reasonable development of Flory's method, the author suggested a new concept for the critical condition of gelation, namely, that the probability for a central branch point to be connected to themselves attains unity. According to this concept without referring to the molecular size distribution function, equations for the gel point for various generalized reaction types were obtained, which include almost all types of reactions encountered in practice. The results previously obtained by other authors appear as special cases of this paper.