

高 分 子 凝 胶 化 理 論*

唐敖庆 江元生 王銘鈞

(吉 林 大 学) (复 旦 大 学)

关于高分子凝胶化理論,首先由 Flory^[1] 提出,他把凝胶高聚物看作无穷大分子,而将它分成許多环,考虑第 $i+1$ 环的歧化点与第 i 环的歧化点的数目的比值,如果这比值等于 1,就是凝胶化产生的临界条件。Flory 用他的方法,推导了 A_3 与 B_2 , A_4 与 B_2 以及 A_4 型反应的凝胶化条件,理論預測与实验結果相符合。由于 Flory 把反应点分作歧化点与非歧化点,推导手續显得繁瑣,需要个别問題个别处理,很难得到一般表示式;同时他在一个分子中应用統計平均的計算,看来也不够妥当。Stockmayer^[2] 从另一角度入手,他認為凝胶化現象类似于气体液化現象,因此运用处理非理想气体的統計方法,推导了 A_a 与 B_b 型、 A_a 型,后来又推导了 A_a 与 B_b 型 (a, b 可以为任意正整数)的凝胶化条件。从方法本身来看,Stockmayer 的推导比 Flory 的严密,然而运算极为复杂,有很大的局限性,因此难以推广。有鉴于此,作者^[3-4] 建議了第三种方法,从分子量分布函数出发,用求偏微商的办法推导出重均分子量,再根据重均分子量趋于无穷大就是凝胶化条件的原則,得到 A_a 与 B_b 型, A_a 、 B_b 与 C_c 型, A_a 与 $B_b C_c$ 型以及 $A_a B_b$ 与 C_c 型的凝胶化条件,一方面概括了前人的結果,另一方面也得到了若干重要类型的共縮聚反应的凝胶化条件。方法本身确实比前两者簡單,推导过程也很严密,然而也有局限性,需要知道分子量分布函数,包括較多的演算步驟。最近看到有很多科学家^[5-10] 进行凝胶化理論的研究,然而沒有脱离 Flory 和 Stockmayer 方法的范畴,因此进展不大。我們不禁要問:在推导重均分子量与凝胶化条件时,有无更簡便的方法?能否得到更多的結果?答案是肯定的,本文就回答这一問題。

一、 A_a 与 B_b 型

多元酸与多元醇的反应,或者多元酸与多元胺的反应,就属于这种类型。設反应开始时只有单体, A_a 与 B_b 的单体数分别为 N_a 与 N_b , 并設在時間 t 时 A 基的反应程度为 p_a , B 基的反应程度为 p_b , 由于起反应的 A 基数等于起反应的 B 基数,因此

$$aN_a p_a = bN_b p_b \quad (1)$$

一直到本文的最后一节,我們都暂时假定一个分子的基团,只能与另一分子的基团起作用,至于一个分子内部的基团間的作用,也就是內环化現象,是可以忽略的。这个假定完全可以去掉,去掉后对結果有何变动,留待最后一节討論。設在時間 t 时,由 n 个 A_a 单体与 l 个 B_b 单体相联而成的高聚物的分子数为 P_{nl} , 显然

$$\sum_{n,l} P_{nl} = N_a + N_b - aN_a p_a \quad (2)$$

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

$$\sum_{n,l} nP_{nl} = N_a \quad (3)$$

$$\sum_{n,l} lP_{nl} = N_b \quad (4)$$

(2) 式的成立, 是由于每一对 A 基与 B 基的反应, 减少了一个分子的缘故; (3) 式代表 A_a 的链段总数 (包括参与反应与未参与反应的 A_a 单体数) 为 N_a ; (4) 式代表 B_b 的链段总数为 N_b 。有了上列三式, 立刻求得数均分子量为:

$$M_n = \frac{\sum_{n,l} (nm_a + lm_b)P_{nl}}{\sum_{n,l} P_{nl}} = \frac{N_a m_a + N_b m_b}{N_a + N_b - aN_a p_a} \quad (5)$$

式中 m_a 和 m_b 分别代表 A_a 和 B_b 的重量减去 A 基与 B 基作用时消失掉的小分子的重量。数均分子量的得到用不着知道 P_{nl} 的详细表示式, 也就是说用不着知道分子量分布函数; 我们也就接着问: 在不知道分子量分布函数的情况下, 有无办法推导重均分子量? 重均分子量的表示式为:

$$\begin{aligned} M_w &= \frac{\sum_{n,l} (nm_a + lm_b)^2 P_{nl}}{\sum_{n,l} (nm_a + lm_b) P_{nl}} \\ &= \frac{1}{N_a m_a + N_b m_b} \left(m_a^2 \sum_{n,l} n^2 P_{nl} + 2m_a m_b \sum_{n,l} nl P_{nl} + m_b^2 \sum_{n,l} l^2 P_{nl} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

为了具体计算重均分子量, 必须知道 $\sum_{n,l} n^2 P_{nl}$, $\sum_{n,l} nl P_{nl}$ 和 $\sum_{n,l} l^2 P_{nl}$ 的表示式。我们首先计算 $\sum_{n,l} n^2 P_{nl}$, 为此, 需先弄清楚它的物理意义。注意到 P_{nl} 代表由 n 个 A_a 链段与 l 个 B_b 链段相联结而生成的聚合物的数目, nP_{nl} 是该类分子中总共所包含的 A_a 链段数。在每一个这样的分子中, 任一个 A_a 链段均通过 B_b 链段与其他 $n-1$ 个 A_a 链段相联; 如果我们再把这个 A_a 链段本身也算作与它自己相联, 则每一个 A_a 链段与 n 个 A_a 链段相联。因此, $n \cdot nP_{nl}$ 就代表 P_{nl} 个分子中, 所有 A_a 链段与其自身及其他 A_a 相联的数目。 $\sum_{n,l} n^2 P_{nl}$ 也就代表反应体系中的 A_a 链段与它自身及其他 A_a 链段相联结的总数目。根据这样一种物理意义, 我们就可以单纯从几率考虑出发, 不必知道 P_{nl} 的详细表示式, 推导出 $\sum_{n,l} n^2 P_{nl}$ 的表达式。下面我们将逐项计算, 包括:

1. 每一个 A_a 链段联到它自身的总数目为 N_a : 因为每一个 A_a 自身相联的链段就是它本身 (如图 1), 反应体系中的 A_a 链段数为 N_a , 故 N_a 也就是 A_a 链段自身相联的总数目。



图 1 A_a 链段自身相联示意图

2. 由每一个 A_a 链段出发, 通过一个 B_b 链段, 与其他 A_a 链段相联的总数目为 $N_a a p_a (b-1) p_b$: 因为每一个 A_a 包含 a 个 A 基, 而 A 基起反应的几率为 p_a , 故每一个 A_a 平均地与 $a p_a$ 个 B_b 链段直接相联, 由此引入的 B 基数为 $a p_a (b-1)$; B 基起反应的几率为 p_b , 故平均而言, 一个 A_a 通过一次与 B_b 相联, 再联到其他 A_a 的数目为 $a p_a (b-1) p_b$ (如图 2)。考虑到有 N_a 个 A_a 链段, 故由每一个 A_a 出发, 通过一个 B_b 与

A_a 相联的总数目为 $N_a a p_a (b-1) p_b$ 。

3. 在上面讨论的基础上, 容易推知: 在反应体系中, 由每一个 A_a 链段出发, 通过 B_b , A_a , B_b 再联到 A_a 的总数目为 $N_a a p_a (b-1) p_b (a-1) p_a (b-1) p_b$ 。

4. 仿此类推, 在反应体系中, 由每一个 A_a 出发, 通过 $B_b \cdot (A_a \cdot B_b)_k$, 再联到 A_a 的总数目为 $N_a a p_a (b-1) [p_a (a-1) p_b (b-1)]^k p_b$ 。

$\sum_{n,l} n^2 P_{nl}$ 就是这些项的总和, 也就是

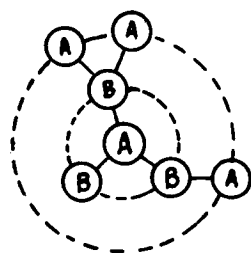


图2 从一个 A_a 出发, 通过一个 B_b 与 A_a 相联的联结示意图

$$\begin{aligned} \sum_{n,l} n^2 P_{nl} &= N_a + N_a a p_a (b-1) \sum_{k=0}^{\infty} [p_a (a-1) p_b (b-1)]^k p_b \\ &= N_a \frac{1 + p_a p_b (b-1)}{1 - p_a p_b (a-1)(b-1)} \end{aligned} \quad (7)$$

只要记得 $\sum_{n,l} l^2 P_{nl}$ 代表反应体系中, 每一个 B_b 链段与它自身以及与其他 B_b 链段相联结的总数目, 仿照上面的推导, 立即得到:

$$\sum_{n,l} l^2 P_{nl} = N_b \frac{1 + p_a p_b (a-1)}{1 - p_a p_b (a-1)(b-1)} \quad (8)$$

$\sum_{n,l} nl P_{nl}$ 的物理意义为: 它代表反应体系中, 每一个 A_a 与 B_b 链段相联结的总数目, 亦即

$$\sum_{n,l} nl P_{nl} = N_a \frac{a p_a}{1 - p_a p_b (a-1)(b-1)} = N_b \frac{b p_b}{1 - p_a p_b (a-1)(b-1)} \quad (9)$$

将(7), (8)与(9)三式, 代入(6)式, 得到重均分子量的表示式为:

$$M_w = \frac{N_a m_a^2 [1 + p_a p_b (b-1)] + 2 N_a m_a m_b a p_a + N_b m_b^2 [1 + p_a p_b (a-1)]}{(N_a m_a + N_b m_b) [1 - p_a p_b (a-1)(b-1)]} \quad (10)$$

重均分子量趋于无穷大, 就是凝胶现象发生的临界条件, 因此根据(10)式, 得到凝胶化条件为

$$1 - p_a p_b (a-1)(b-1) = 0 \quad (11)$$

应用 p_a 与 p_b 适合的关系式(1), 并令

$$\frac{b N_b}{a N_a} = r_b \quad (12)$$

(11)式化为

$$(a-1)(b-1) r_b p_b^2 = 1 \quad (13)$$

(10)式与(13)式, 和 Stockmayer^[2] 以及作者^[3]已往得到的结果完全相同。上面的讨论, 说明重均分子量可以从单纯的几率考虑推得, 不必预先知道分子量分布函数, 从而也就十分容易地得到凝胶化条件。实际上, 凝胶化条件也就是 $\sum_{n,l} n^2 P_{nl}$, $\sum_{n,l} l^2 P_{nl}$ 与 $\sum_{n,l} nl P_{nl}$

三式中任何一式的收敛半径, 因为这三个无穷级数只相差一个乘因子。根据上面的讨论, 容易知道, 它们的求得用不着推导重均分子量, 而只需知道每一个 A_a 通过 $k+1$ 次与 B_b 相联, 再与 A_a 链段相联的数目, 以及每一个 A_a 通过 k 次与 B_b 相联, 再与 A_a 相联的数目的比值; 亦即 $A_a(B_b A_a)_k B_b A_a$ 型联结数与 $A_a(B_b A_a)_{k-1} B_b A_a$ 型联结数的比值, 此比值等于 1 即为凝胶化条件。若令 $M_A^{(k+1)}$ 及 $M_A^{(k)}$ 分别代表反应体系中上述两种联结的数目, 则(13)

式也就是

$$\frac{M_A^{(k+1)}}{M_A^{(k)}} = (a-1)(b-1)r_b p_b^2 = 1 \quad (13')$$

二、 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_s}$ 与 $B_{b_1}, B_{b_2}, \dots, B_{b_t}$

几种同类多元酸与多元醇, 或者几种同类多元酸与多元胺的反应, 就属于这种类型。令 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_s}$ 的单体数分别为 $N_{a_1}, N_{a_2}, \dots, N_{a_s}$; $B_{b_1}, B_{b_2}, \dots, B_{b_t}$ 的单体数分别为 $N_{b_1}, N_{b_2}, \dots, N_{b_t}$ 。设 A 基的反应程度为 p_a , B 基的反应程度为 p_b , 显然, 它们适合下列关系式:

$$p_a \sum_{i=1}^s a_i N_{a_i} = p_b \sum_{i=1}^t b_i N_{b_i} \quad (14)$$

现在我们计算 $M_A^{(k+1)}/M_A^{(k)}$, 记得 $M_A^{(k)}$ 代表反应体系中 $A(BA)_{k-1}BA$ 型的联结数, 由于末端的 A 基, 可以来自 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_s}$ 中的任何一个分子, 它们出现的几率分别为 $\frac{a_1 N_{a_1}}{\sum_i a_i N_{a_i}}, \frac{a_2 N_{a_2}}{\sum_i a_i N_{a_i}}, \dots, \frac{a_s N_{a_s}}{\sum_i a_i N_{a_i}}$, 故 $M_A^{(k)}$ 个 $A(BA)_{k-1}BA$ 联结包含 $M_A^{(k)} \frac{\sum_i (a_i - 1) a_i N_{a_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}}$ 个末端 A 基; 这些 A 基与 B 基(或 B_{b_i} 链段)相联, 再联到 A 基(或 A_{a_i} 链段), 就得到 $A(BA)_k BA$ 联结。由于每个 A 基与 B 基起作用的几率为 p_a , 起作用后引进的 B 基数为 $\frac{\sum_i (b_i - 1) b_i N_{b_i}}{\sum_i b_i N_{b_i}}$; 其次, 每个 B 基起作用的几率为 p_b , 每作用一次就联到一个 A_{a_i} , 因此

反应体系中, $A(BA)_k BA$ 型的联结总数 $M_A^{(k+1)}$ 等于上述各因子的乘积:

$$M_A^{(k+1)} = M_A^{(k)} \frac{\sum_i (a_i - 1) a_i N_{a_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}} p_a \frac{\sum_i (b_i - 1) b_i N_{b_i}}{\sum_i b_i N_{b_i}} p_b \quad (15)$$

当 $M_A^{(k+1)}/M_A^{(k)} = 1$, 就是凝胶化条件, 若令

$$x_i = \frac{a_i N_{a_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}}, \quad y_i = \frac{b_i N_{b_i}}{\sum_i b_i N_{b_i}}, \quad r_b = \frac{\sum_i b_i N_{b_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}} \quad (16)$$

得到这类反应的凝胶化条件为:

$$\sum_i x_i (a_i - 1) \sum_i y_i (b_i - 1) \cdot r_b p_b^2 = 1 \quad (17)$$

如果只有一种 A_a 和 B_b , 则 $x_a = y_b = 1$, 其他均为零, (17) 式就还原到 (13) 式。

三、 A_a 与 B_b, C_c 型

假定 A 基能与 B 基, C 基作用, 但 B 基与 C 基不起作用, 多元酸、多元胺与多元醇间的共缩聚反应, 就属于这种类型。令 A_a, B_b 与 C_c 的单体数分别为 N_a, N_b 与 N_c , 并设它们的反应程度为 p_a, p_b 与 p_c , 显然, 它们适合下列关系式

$$a N_a p_a = b N_b p_b + c N_c p_c \quad (18)$$

在反应体系中, 设 $A[B(C)A]_k$ 型的联结总数为 $M_A^{(k)}$, 符号 $B(C)$ 代表 A_a 与 A_a 相联, 既可通过 B_b 也可通过 C_c ; 则它们再通过一个 B_b 或 C_c 键段, 进一步联到 A_a 的联结总数 $M_A^{(k+1)}$ 应等于

$$M_A^{(k+1)} = M_A^{(k)}(a-1)p_a \left[\frac{bN_b p_b}{bN_b p_b + cN_c p_c} (b-1)p_b + \frac{cN_c p_c}{bN_b p_b + cN_c p_c} (c-1)p_c \right] \quad (19)$$

括号中的第一项代表通过 B_b 联到 A_a , 第二项代表通过 C_c 联到 A_a 的贡献。当 $\frac{M_A^{(k+1)}}{M_A^{(k)}} = 1$, 凝胶现象发生, 应用(18)式, 并定义

$$r_b = \frac{bN_b}{aN_a}, \quad r_c = \frac{cN_c}{aN_a} \quad (20)$$

得到凝胶化条件为:

$$(a-1)(b-1)r_b p_b^2 + (a-1)(c-1)r_c p_c^2 = 1 \quad (21)$$

当 C_c 不存在, 亦即当 r_c 为零时, 上式还原到(13)式。

根据以上所得到的结果, 极易作一般性的推广, 得到 A_a 与 $B_b, C_c, D_d, \dots$ 型共缩聚反应的凝胶化条件(其中 $B, C, D, \dots$ 等基团间不起作用)。例如 A_a 与 B_b, C_c 及 D_d 型反应的凝胶化条件为:

$$(a-1)(b-1)r_b p_b^2 + (a-1)(c-1)r_c p_c^2 + (a-1)(d-1)r_d p_d^2 = 1 \quad (21')$$

式中 p_d 为 D 基的反应程度, r_d 的定义为

$$r_d = \frac{dN_d}{aN_a} \quad (20')$$

四、 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_s}$ 与 $B_{b_1}, B_{b_2}, \dots, B_{b_t}; C_{c_1}, C_{c_2}, \dots, C_{c_n}$ 型

几种相似的多元酸、多元胺、多元醇的共缩聚反应, 就属于这种类型。令 $N_{a_i}, N_{b_i}, N_{c_i}$ 分别代表 $A_{a_i}, B_{b_i}, C_{c_i}$ 的单体数, 并设 p_a, p_b, p_c 为 A, B, C 基的反应程度, 它们适合下列方程:

$$p_a \sum_i a_i N_{a_i} = p_b \sum_i b_i N_{b_i} + p_c \sum_i c_i N_{c_i} \quad (22)$$

令

$$z_i = \frac{c_i N_{c_i}}{\sum_i c_i N_{c_i}} \quad (23)$$

$$r_c = \frac{\sum_i c_i N_{c_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}} \quad (24)$$

采用相同的推导方法, 不难证明凝胶化条件为:

$$\sum_i x_i (a_i - 1) \left[\sum_j y_j (b_j - 1) r_b p_b^2 + \sum_i z_i (c_i - 1) r_c p_c^2 \right] = 1 \quad (25)$$

当 r_c 为零, 它还还原到(14)式; 当只有一种 A_a, B_b 与 C_c 时, 上式还原为(21)式, 这些都是应该有的结果。

五、 A_a 与 B_bC_c 型

多元酸与多元胺醇的反应就属于这种类型;其次,多元酸与含有两种不同活性基团的多元醇或多元胺(例如:丙三醇),亦属于此种类型。設 A_a 与 B_bC_c 的单体数分别为 N_a 与 N_{bc} , 并設 A, B, C 基的反应程度为 p_a , p_b 与 p_c , 它們适合下列方程式:

$$aN_ap_a = bN_{bc}p_b + cN_{bc}p_c \quad (26)$$

令 $M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 具有与前几节相同的意义,从几率的考虑,得到

$$M_A^{(k+1)} = M_A^{(k)}(a-1)p_a \left\{ \frac{bp_b}{bp_b + cp_c} [(b-1)p_b + cp_c] + \frac{cp_c}{bp_b + cp_c} [(c-1)p_c + bp_b] \right\} \quad (27)$$

(27) 式的前一方括号中有 cp_c 項,是由于 A 基与 B 基結合,除引进 $b-1$ 个 B 基,还同时引进 c 个 C 基的緣故;同样,当 A 基与 C 基作用,引进 $c-1$ 个 C 基与 b 个 B 基,所以出現 bp_b 項。应用(26)式,并定义

$$r_b = \frac{bN_{bc}}{aN_a}, \quad r_c = \frac{cN_{bc}}{aN_a} \quad (28)$$

得到凝胶化条件为:

$$(a-1)[(b-1)r_bp_b^2 + (c-1)r_cp_c^2 + (br_c + cr_b)p_bp_c] = 1 \quad (29)$$

当 $c=0$, $r_c=0$, 則(29)式还原为(13)式。

容易将上述結果加以推广,得到 A_a 与 $B_bC_cD_d \cdots$ 型反应的凝胶化条件,例如 A_a 与 $B_bC_cD_d$ 型反应的凝胶化条件为:

$$(a-1)[(b-1)r_bp_b^2 + (c-1)r_cp_c^2 + (d-1)r_dp_d^2 + (br_c + cr_b)p_bp_c + (br_d + dr_b)p_bp_d + (cr_c + dr_d)p_cp_d] = 1 \quad (29')$$

式中 p_b, p_c, p_d 为 B, C, D 基的反应程度, r_b, r_c, r_d 具有与(28)式相同的意义,即

$$r_b = \frac{bN_{bcd}}{aN_a}, \quad r_c = \frac{cN_{bcd}}{aN_a}, \quad r_d = \frac{dN_{bcd}}{aN_a} \quad (28')$$

N_{bcd} 代表 $B_bC_cD_d$ 单体总数。

六、 $A_{a_1}, A_{a_2}, \cdots, A_{a_i}$ 与 $B_{b_1}C_{c_1}, B_{b_2}C_{c_2}, \cdots, B_{b_i}C_{c_i}$ 型

令 N_{a_i} 与 $N_{b_i c_i}$ 代表 A_{a_i} 与 $B_{b_i}C_{c_i}$ 的单体数,并令 p_a, p_b 与 p_c 分別代表 A 基, B 基与 C 基的反应程度,它們适合下列关系式:

$$p_a \sum_i a_i N_{a_i} = p_b \sum_i b_i N_{b_i c_i} + p_c \sum_i c_i N_{b_i c_i} \quad (30)$$

应用(30)式,并定义

$$x_i = \frac{a_i N_{a_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}}, \quad y_i = \frac{b_i N_{b_i c_i}}{\sum_i b_i N_{b_i c_i}}, \quad z_i = \frac{c_i N_{b_i c_i}}{\sum_i c_i N_{b_i c_i}} \quad (31)$$

$$r_b = \frac{\sum_i b_i N_{b_i c_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}}, \quad r_c = \frac{\sum_i c_i N_{b_i c_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}} \quad (32)$$

我們得到凝胶化条件如下:

$$\sum_i x_i(a_i - 1) \left[\sum_i y_i(b_i - 1)r_b p_b^2 + \sum_i z_i(c_i - 1)r_c p_c^2 + \sum_i y_i c_i r_b p_b p_c + \sum_i z_i b_i r_c p_b p_c \right] = 1 \quad (33)$$

当只有一种 A_a 与一种 $B_b C_c$ 时, (33)式还原为(29)式;当所有 c_i 均为零时, (33)式还原为(17)式。

七、 A_a 与 $B_b(B')_b$ 型

B' 基由 A 基与 B 基作用而生成,例如酸酐与多元醇或多元胺的反应,以及多元胺与环氧的反应等,都属于这种类型。令 N_a 与 N_b 代表 A_a 与 $B_b(B')_b$ 的单体数, p_a , p_b 与 q_b 分别代表 A 基、 B 基以及生成的 B' 基的反应程度,显然,它们满足下列方程式:

$$aN_a p_a = bN_b p_b + bN_b p_b q_b \quad (34)$$

$M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 間存在下列关系:

$$\begin{aligned} M_A^{(k+1)} &= M_A^{(k)}(a-1)p_a \frac{p_b}{p_b + p_b q_b} [(b-1)p_b + (b-1)p_b q_b + q_b] + \\ &+ M_A^{(k)}(a-1)p_a \frac{p_b q_b}{p_b + p_b q_b} [(b-1)p_b + (b-1)p_b q_b + 1] \end{aligned} \quad (35)$$

应用(34)式,并記得 $r_b = \frac{bN_b}{aN_a}$,我們得到凝胶化条件为:

$$(a-1)[(b-1)r_b p_b^2(1+q_b)^2 + 2r_b p_b q_b] = 1 \quad (36)$$

上列結果,立刻可以推广到 A_a 与 $B_b(B')_b$, $C_c(C')_c$ 型的反应,其中 C' 基由 A 与 C 作用而生成。用推导(35)式同样的方法,不难証明,这类反应的凝胶化条件为:

$$\begin{aligned} (a-1)[(b-1)r_b p_b^2(1+q_b)^2 + (c-1)r_c p_c^2(1+q_c)^2 + \\ + 2r_b p_b q_b + 2r_c p_c q_c] = 1 \end{aligned} \quad (37)$$

八、 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_s}$ 与 $B_{b_1}(B')_{b_1}, B_{b_2}(B')_{b_2}, \dots, B_{b_t}(B')_{b_t}$ 型

容易推知, $M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 之間存在的关系式为:

$$\begin{aligned} M_A^{(k+1)} &= M_A^{(k)} \frac{\sum_i (a_i - 1)a_i N_{a_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}} p_a \cdot \frac{1}{\sum_i b_i N_{b_i} (p_b + p_b q_b)} \cdot \\ &\cdot \sum_i b_i N_{b_i} p_b [(b_i - 1)p_b + (b_i - 1)p_b q_b + q_b] + \\ &+ M_A^{(k)} \frac{\sum_i (a_i - 1)a_i N_{a_i}}{\sum_i a_i N_{a_i}} p_a \frac{1}{\sum_i b_i N_{b_i} (p_b + p_b q_b)} \cdot \\ &\cdot \sum_i b_i N_{b_i} p_b q_b [(b_i - 1)p_b + (b_i - 1)p_b q_b + 1] \end{aligned} \quad (38)$$

应用(16)式与下列关系式:

$$p_a \sum_i a_i N_{a_i} = (p_b + p_b q_b) \sum_i b_i N_{b_i} \quad (39)$$

得到凝胶化条件为:

$$\sum_i x_i (a_i - 1) \left[\sum_i y_i (b_i - 1) r_b p_b^2 (1 + q_b)^2 + 2 r_b p_b q_b \right] = 1 \quad (40)$$

比較(13)与(17)式,(21)与(25)式,(29)与(33)式,以及(36)与(40)式,可以得到一条規則:当简单情况换成相应的复杂情况时,只需将前者公式中的 $a-1$ 换作 $\sum_i x_i (a_i - 1)$, $b-1$ 换作 $\sum_i y_i (b_i - 1)$, $c-1$ 换作 $\sum_i z_i (c_i - 1)$; b 换作 $\sum_i z_i b_i$, 以及 c 换作 $\sum_i y_i c_i$ (后两者只当 $B_{b_i} C_{c_i}$ 存在时出現)。因此,推得简单情况下的凝胶化条件后,经过上述变换,立刻得到相应的复杂情况下的凝胶化条件。例如,根据(37)式,立刻得到 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_r}$ 与 $B_{b_1}(B')_{b_1}, B_{b_2}(B')_{b_2}, \dots, B_{b_t}(B')_{b_t}; C_{c_1}(C')_{c_1}, C_{c_2}(C')_{c_2}, \dots, C_{c_u}(C')_{c_u}$ 型反应的凝胶化条件为:

$$\begin{aligned} \sum_i x_i (a_i - 1) \left[\sum_i y_i (b_i - 1) r_b p_b^2 (1 + q_b)^2 + \right. \\ \left. + \sum_i z_i (c_i - 1) r_c p_c^2 (1 + q_c)^2 + 2 r_b p_b q_b + 2 r_c p_c q_c \right] = 1 \end{aligned} \quad (41)$$

九、 $A_a A'_a$ 与 $B_b(B')_b$ 型

在酚醛反应中,酚的邻位与对位的反应能力不同,相当于A基与A'基,而醛在第一步作用后产生醇基,相当于一个B基消耗后产生一个B'基,而B'基又能与A或A'基作用,因此酚醛反应属于当前討論的类型。令 $N_{aa'}$ 与 N_b 代表 $A_a A'_a$ 与 $B_b(B')_b$ 的单体数,令 p_a 与 $p_{a'}$ 代表A基与A'基的反应程度, p_b 与 q_b 分别代表B基与B'基和A基起反应的程度,同样, p'_b 与 q'_b 分别代表B基和B'基和A'基起反应的程度。显然,它們适合下列方程式:

$$\begin{aligned} a N_{aa'} p_a &= b N_b p_b + b N_b (p_b + p'_b) q_b \\ a' N_{aa'} p_{a'} &= b N_b p_b + b N_b (p_b + p'_b) q'_b \end{aligned} \quad (42)$$

設 $M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 分别代表在反应体系中,从一个 $A_a A'_a$ 出发,联到 k 个与 $k+1$ 个 $A_a A'_a$ 鏈段,而最后一个是与A基相联的联結总数,即 $A_a A'_a [B_b(B')_b A_a A'_a]_{k-1} B_b(B')_b \rightarrow A_a A'_a$ 与 $A_a A'_a [B_b(B')_b \cdot A_a A'_a]_k B_b(B')_b \rightarrow A_a A'_a$ (符号 $\rightarrow A_a A'_a$ 就是表示最后的 $A_a A'_a$ 是以A基相联)型联結总数; $M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 具有类似意义,但最后一个是与A'基相联,亦即 $A_a A'_a [B_b(B')_b \cdot A_a A'_a]_{k-1} B_b(B')_b \rightarrow A'_a A_a$ 与 $A_a A'_a [B_b(B')_b A_a A'_a]_k B_b(B')_b \rightarrow A'_a A_a$ 型联結总数。由几率考虑,得到

$$\begin{aligned} M_A^{(k+1)} &= M_A^{(k)} \left\{ [(a-1)p_a + a'p_{a'}] [(b-1)p_b + (b-1)(p_b + p'_b)q_b] + \right. \\ &+ (a-1)p_a \frac{p_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} q_b + (a-1)p_a \frac{(p_b + p'_b)q_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} \cdot \frac{p_b}{p_b + p'_b} + \\ &\left. + a'p_{a'} \frac{p'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} q_b + a'p_{a'} \frac{(p_b + p'_b)q'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} \cdot \frac{p_b}{p_b + p'_b} \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + M_A^{(k)} \left\{ [ap_a + (a' - 1)p_{a'}][(b - 1)p_b + (b - 1)(p_b + p'_b)q_b] + \right. \\
& + ap_a \frac{p_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} q_b + ap_a \frac{(p_b + p'_b)q_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} \cdot \frac{p_b}{p_b + p'_b} + \\
& \left. + (a' - 1)p_{a'} \frac{p'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} q'_b + (a' - 1)p_{a'} \frac{(p_b + p'_b)q'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} \cdot \frac{p_b}{p_b + p'_b} \right\} \\
M_A^{(k+1)} = & M_A^{(k)} \left\{ [(a - 1)p_a + a'p_{a'}][(b - 1)p'_b + (b - 1)(p_b + p'_b)q'_b] + \right. \\
& + (a - 1)p_a \frac{p_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} q'_b + (a - 1)p_a \frac{(p_b + p'_b)q_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} \cdot \frac{p'_b}{p_b + p'_b} + \\
& + a'p_{a'} \frac{p'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} q'_b + a'p_{a'} \frac{(p_b + p'_b)q_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} \cdot \frac{p'_b}{p_b + p'_b} \left. \right\} + \\
& + M_A^{(k)} \left\{ [ap_a + (a' - 1)p_{a'}][(b - 1)p'_b + (b - 1)(p_b + p'_b)q'_b] + \right. \\
& + ap_a \frac{p_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} q'_b + ap_a \frac{(p_b + p'_b)q_b}{p_b + (p_b + p'_b)q_b} \cdot \frac{p'_b}{p_b + p'_b} + \\
& \left. + (a' - 1)p_{a'} \frac{p'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} q'_b + (a' - 1)p_{a'} \frac{(p_b + p'_b)q'_b}{p'_b + (p_b + p'_b)q'_b} \cdot \frac{p'_b}{p_b + p'_b} \right\} \quad (43)
\end{aligned}$$

凝胶化现象发生时

$$M_A^{(k+1)} = M_A^{(k)}, \quad M_A^{(k+1)} = M_A^{(k)} \quad (44)$$

应用上述条件与(42)式,并定义

$$r_b = \frac{bN_b}{aN_{aa'}}, \quad r'_b = \frac{bN_b}{a'N_{aa'}} \quad (45)$$

得到凝胶化条件为:

$$\begin{aligned}
& (b - 1)r_b(p_b + \overline{p_b + p'_b q_b})^2[(a - 1) + 2(a + a' - 1)r'_b p'_b q'_b] + \\
& + (b - 1)r'_b(p'_b + \overline{p_b + p'_b q'_b})^2[(a' - 1) + 2(a + a' - 1)r_b p_b q_b] + \\
& + (b - 1)(p_b + \overline{p_b + p'_b q_b})(p'_b + \overline{p_b + p'_b q'_b})[ar_b + a'r'_b + \\
& + 2(a + a' - 1)r_b r'_b(p_b q'_b + p'_b q_b)^2] + 2(a - 1)r_b p_b q_b + \\
& + 2(a' - 1)r'_b p'_b q'_b + (ar_b + a'r'_b)(p_b q'_b + p'_b q_b) - \\
& - (a + a' - 1)(p_b q'_b - p'_b q_b)^2 = 1 \quad (46)
\end{aligned}$$

当 $a' = 0$ 时, (46)式还原到(36)式。

十、 $A_a A'_a$ 型

Flory^[1] 在讨论 1, 3-丁二烯的聚合反应的凝胶化问题时, 把它看作 A_4 型, 实际当作 $A_2 A'_2$ 型会更合适一些, 因为当第一个双键打开后, 第二个双键的反应能力与第一个双键的能力会有很大的不同, 因此我们考虑 $A_a A'_a$ 型。设 A 之间, A' 之间以及 A 与 A' 之间都能起反应, 令 p_{aa} 与 $p_{aa'}$ 分别代表 A 基与 A 以及 A' 基起反应的程度, $p_{a'a'}$ 与 $p_{a'a}$ 分别代表 A' 基与 A' 基以及 A 基起反应的程度。显然, $p_{aa'}$ 与 $p_{a'a}$ 之间存在下列关系式:

$$ap_{aa'} = a'p_{a'a} \quad (47)$$

设 $M_A^{(k)}$, $M_A^{(k+1)}$, $M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 具有上节中所定义的相似意义, 从几率考虑, 得到

$$\begin{aligned} M_A^{(k+1)} &= M_A^{(k)}[(a-1)p_{aa} + a'p_{a'a}] + M_A^{(k)}[ap_{aa} + (a'-1)p_{a'a}] \\ M_A^{(k+1)} &= M_A^{(k)}[(a-1)p_{aa'} + a'p_{a'a'}] + M_A^{(k)}[ap_{aa'} + (a'-1)p_{a'a'}] \end{aligned} \quad (48)$$

从而得到凝胶化条件为:

$$\begin{aligned} &[(a-1)p_{aa} + a'p_{a'a} - 1][(a'-1)p_{a'a'} + ap_{aa'} - 1] - \\ &- [ap_{aa} + (a'-1)p_{a'a}][a'p_{a'a'} + (a-1)p_{aa'}] = 0 \end{aligned} \quad (49)$$

或

$$\begin{aligned} &(a + a' - 1)(p_{aa}p_{a'a'} + p_{aa'}p_{a'a}) + (a-1)p_{aa} + \\ &+ (a'-1)p_{a'a'} - ap_{aa'} - a'p_{a'a} = 1 \end{aligned} \quad (49')$$

将(49)式中的 $a-1$ 换作 $\sum_i x_i(a_i-1)$, $a'-1$ 换作 $\sum_i x'_i(a'_i-1)$, a 换作 $\sum_i x'_i a_i$,

a' 换作 $\sum_i x_i a'_i$, 就得到 $A_{a_1}A'_{a'_1}, A_{a_2}A'_{a'_2}, \dots, A_{a_i}A'_{a'_i}$ 型反应的凝胶化条件为

$$\begin{aligned} &\sum_i x_i [(a_i-1)p_{aa} + a'_i p_{a'a} - 1] \cdot \sum_i x'_i [(a'_i-1)p_{a'a'} + a_i p_{aa'} - 1] - \\ &- \sum_i x'_i [a_i p_{aa} + (a'_i-1)p_{a'a}] \cdot \sum_i x_i [a'_i p_{a'a} + (a_i-1)p_{aa'}] = 0 \end{aligned} \quad (50)$$

式中 x_i 与 x'_i 具有(47)式所定义的同意义。

十一、 A_aB_b 与 C_c 型

A基能与B基和C基起反应,但B、C基間不起反应,例如多元胺酸与多元醇的反应,就属于这种类型。令 N_{ab} 与 N_c 代表 A_aB_b 与 C_c 的单体数,并令 p_a, p_b 与 p_c 分别代表A、B与C基的反应程度,显然

$$aN_{ab}p_a = bN_{ab}p_b + cN_cp_c \quad (51)$$

設 $M_A^{(k)}$ 与 $M_A^{(k+1)}$ 分别代表在反应体系中,由每一个 A_aB_b 鏈段出发,联到 k 个与 $k+1$ 个鏈段,而最后一个是以A基相联的鏈結总数; $M_B^{(k)}$ 与 $M_B^{(k+1)}$ 具有类似的意义,但最后一个是以B基相联。从几率考虑,得到:

$$\begin{aligned} M_A^{(k+1)} &= M_A^{(k)} \left[(a-1)p_a \frac{cN_cp_c}{bN_{ab}p_b + cN_cp_c} (c-1)p_c + bp_b \right] + \\ &+ M_B^{(k)} \left[ap_a \frac{cN_cp_c}{bN_{ab}p_b + cN_cp_c} (c-1)p_c + (b-1)p_b \right] \\ M_B^{(k+1)} &= M_A^{(k)} (a-1)p_a \frac{bN_{ab}p_b}{bN_{ab}p_b + cN_cp_c} + M_B^{(k)} ap_a \frac{bN_{ab}p_b}{bN_{ab}p_b + cN_cp_c} \end{aligned} \quad (52)$$

应用凝胶化的临界条件: $M_A^{(k+1)} = M_A^{(k)}$, $M_B^{(k+1)} = M_B^{(k)}$, 利用(52)式,并定义

$$r_b = \frac{b}{a}, \quad r_c = \frac{cN_c}{aN_{ab}} \quad (53)$$

得到凝胶化条件为:

$$\begin{aligned} &[(a-1)(c-1)r_cp_c^2 + bp_b - 1](ar_bp_b - 1) - \\ &- [a(c-1)r_cp_c^2 + (b-1)p_b](a-1)r_bp_b = 0 \end{aligned} \quad (54)$$

当 $c=0$, 从(54)式得到 A_aB_b 型反应的凝胶化条件为:

$$(bp_b - 1)(ar_bp_b - 1) - (a-1)(b-1)r_bp_b^2 = 0 \quad (54')$$

若定义

$$x_i = \frac{a_i N_{a_i b_i}}{\sum_i a_i N_{a_i b_i}}, \quad y_i = \frac{b_i N_{a_i b_i}}{\sum_i b_i N_{a_i b_i}}, \quad z_i = \frac{c_i N_{c_i}}{\sum_i c_i N_{c_i}} \quad (55)$$

将 (62) 式中的 $a-1$ 换作 $\sum_i x_i(a_i-1)$, $b-1$ 换作 $\sum_i y_i(b_i-1)$, $c-1$ 换作 $\sum_i z_i(c_i-1)$, a 换作 $\sum_i y_i a_i$, b 换作 $\sum_i x_i b_i$, 就得到 $A_{a_1} B_{b_1}$, $A_{a_2} B_{b_2}$, $\dots$, $A_{a_i} B_{b_i}$ 与 C_{c_1} , C_{c_2} , $\dots$, C_{c_i} 型反应的凝胶化条件为:

$$\left[\sum_i x_i(a_i-1) \sum_i z_i(c_i-1) r_c p_c^2 + \sum_i x_i b_i p_b - 1 \right] \left(\sum_i y_i a_i r_b p_b - 1 \right) - \left[\sum_i y_i a_i \sum_i z_i(c_i-1) r_c p_c^2 + \sum_i y_i(b_i-1) p_b \right] \sum_i x_i(a_i-1) r_b p_b = 0 \quad (56)$$

十二、分子内环化問題

Flory^[1] 和 Stockmayer^[2] 在处理凝胶化問題时, 认为内环化因素极难考虑, 实际根据以上的討論, 凝胶化条件由重均分子量趋于无穷大得来, 而重均分子量的表示式, 并不因分子内部官能团間的相互作用而改变; 因此只要我們把反应程度分作两部分: 一部分代表分子間作用反应程度, 另一部分代表分子内作用反应程度, 亦即

$$p_a = p'_a(\text{分子間}) + p''_a(\text{分子內}) \quad (\alpha = a, b, c) \\ q_a = q'_a(\text{分子間}) + q''_a(\text{分子內})$$

只要将以上推导的凝胶化条件公式中的 p_a , q_a , 用分子間的反应程度 p'_a , q'_a 替代, 即使在有内环化的情况下, 也就全都适用了。一般实验测定的反应程度, 都是既包括分子間又包括分子内作用的, 也就是指总反应程度 p_a 与 q_a , 这就说明为什么理論值总比实验值偏低。根据別人的和我們的 A_a 与 B_b 型的凝胶化实验数据的分析, 理論計算与实验結果相当符合, 誤差常在 3—4% 以内, 說明内环化的程度确实不大。

摘 要

在这篇文章中, 我們得到以下几个結論:

1. 建議了一种簡便的計算方法, 不必知道分子量分布函数, 单纯从几率考虑, 就能推导出重均分子量的表示式。根据凝胶化条件由重均分子量趋于无穷大来确定的原則, 我們也就相应地建議了从几率考虑出发, 推导凝胶化条件的方法; 这种推导方法, 十分簡便, 应用面也很广。

2. 应用我們所建議的方法, 推导了多种反应类型的凝胶化条件, 前人以及作者以往所得到的凝胶化方面的理論結果, 都只是其中的一小部分。此外, 我們得到很多重要反应类型, 例如酸酐及混合多元酸的酯化、胺化反应、环氧的开环反应、酚醛反应以及双烯类加聚反应等的凝胶化条件, 它們对解释实验結果及控制反应的凝胶化現象会有很大用处; 当然, 理論本身还有待于大量实验来验证与发展。

3. 指出不管反应过程中有无内环化現象, 凝胶化条件的表示式相同; 但当有内环化

时,公式中的反应程度应该指分子間作用反应程度,而不是指总的反应程度。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3083; 3091; 3099 (1941).
- [2] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **11**, 45 (1943); **12**, 125 (1944); J. Polymer Sci. **9**, 69 (1952); **11**, 424 (1953).
- [3] 唐敖庆,江元生,科学记录 **2**, 100 (1958)。
- [4] 唐敖庆,科学记录 **3**, 387 (1959)。
- [5] L. C. Case, J. Polymer Sci. **26**, 333 (1957).
- [6] M. Jonason, J. Appl. Polymer Sci. **4**, 129 (1960).
- [7] A. Di Giacomia, J. Polymer Sci. **47**, 435 (1960).
- [8] K. Fukin, T. Yamabe, J. Polymer Sci. **35**, 305 (1960).
- [9] A. Kahn, J. Polymer Sci. **39**, 283 (1961).
- [10] H. S. Lilley, J. Appl. Polymer Sci. **5**, S16 (1961).

报告会上 的 討 論

朱秀昌: 1. 此理論可否用于果胶类?

2. 稀溶液中凝胶化問題如何处理?

唐敖庆: 1. 凝胶有两类: 一类是化学凝胶, 一类是物理凝胶, 前者不可逆而后者可逆。处理前一种現象的理論能否完全用来处理后一种現象, 不很清楚, 看起来要对理論作些修改和补充。

2. 稀溶液中的凝胶化問題, 目前的理論可以用, 但要考虑两点: (i) 公式中的反应度 p 应理解为分子間的反应程度 p_c , 而不包括分子內的反应度 p_i 。对于本体反应来讲, 分子內官能团間的反应一般可以忽略, 因此分子間的反应度 p_c 就等于总反应度 p ; 但对于稀溶液来讲, 分子內的反应不能忽略, p 和 p_c 就要加以区别, 公式中的反应度应该用 p_c 而不用 p 。(ii) 对于本体反应, 到达凝胶点后, 反应物很快結成一片; 但在稀溶液中的反应, 凝胶会逐步产生, 类似于高分子輻射交联, 凝胶与溶胶量之間, 会有一定分布。分布比值与 p_c 有关。

THEORY OF GELATION OF HIGH POLYMERS

TANG AU-CHIN, KIANG YUAN-SUN AND WANG MING-JIN

(*Kirin University*)

(*Futan University*)

ABSTRACT

In this paper a statistical derivation is presented for the weight average molecular weight of high polymers without having to know the molecular size distribution functions. As gelation occurs when $M_w \rightarrow \infty$ the critical conditions of gelation can be calculated by a simple but generalized method. By using the new method, the gel points of reactions of various types have been computed. According to this method, the results previously obtained by the present authors and others are only a few special cases. Other important types of reactions which seem very complicated, such as esterification or amination by organic acid anhydrides or a mixture of various poly-basic acids, ring opening reaction of epoxides, phenol-formaldehyde reaction and addition polymerization of divinyl monomers have also been considered. Effects of intramolecular reaction (cyclization) are discussed. It is suggested that if we replace the total degree of reaction by a partial quantity that is the degree of reaction between molecules, cyclizations do not alter the critical conditions of gelation.