

## 关于 Aa-Bb 型缩聚物网络结构的研究

### ——溶胶凝胶分配理论\*

郑福安 闵永刚\*\* 刘凤歧 汤心颐

(吉林大学化学系, 长春)

#### 摘 要

溶胶凝胶分配理论是在分子水平上表征交联网络结构的有效工具。由 Flory 等建立和发展起来的这一理论, 由于引用了溶胶相无分子内环化反应的假定, 特别是在理论推导中将分子内交联反应与分子间的链增长反应对两相分配的贡献未能加以区别, 致使理论与实验不符。本文充分考虑了经典理论的这些缺欠, 建立了更为符合客观实际的理论模型。同时, 用十分简便的方法推导了反应溶胶分数, 溶胶反应程度, 分子内和分子间总反应程度等量宏观联系的参数方程组。以聚酯为模型化合物的实验研究与本文所得理论结果基本相符。

**关键词** 溶胶、凝胶、溶胶凝胶分配、分子内环化、交联网络结构

许多研究工作<sup>[1]</sup>表明, 影响交联高分子结构与力学性能关系的网络结构参数主要有三项。(1) 网络结构中的有效弹性链数; (2) 有效弹性链的链长分布; (3) 交联网上的悬吊链分布。

溶胶凝胶分配理论是在分子水平上表征交联网络结构的有效工具。Scanlan<sup>[2]</sup>于 1960 年首先将该理论应用于有效弹性链的计算。他的思想已为许多科学家所接受并逐步得以完善<sup>[3,4]</sup>。Scanlan 等人的工作使交联高分子的反应、结构、性能参数三者之间建立了数学上的联系, 从而为弹性材料的分子设计提供了理论依据。

Flory<sup>[5]</sup>、Gordon<sup>[6]</sup>、唐敖庆<sup>[7,8]</sup>、Macosko<sup>[9]</sup> 曾用不同的方法研究了非线型缩聚反应的溶胶凝胶分配问题, 其中以唐敖庆的理论包含的信息最为广泛。由于唐在理论中引进了容易测量的参数溶胶反应程度, 极大地方便了理论的验证与应用。在 Flory 等人的工作中均假定 (1) 凝胶为一无穷大分子; (2) 凝胶和溶胶中同类官能团反应活性相等; (3) 溶胶中的分子内环化反应可以忽略。

前述工作与实验结果不符。针对这一事实陈欣芳<sup>[10]</sup>在理论的改进上做了一些有价值的探索。他指出, 在理论处理中对分子内和分子间反应不加以区别是不对的。

分子间反应导致分子量的增长, 分子内反应对这种增长无贡献, 是两种反应对两相分配产生不同影响的根本原因。由于凝胶点后, 分子间反应与分子内反应在数量上几乎是

\* 1987 年 8 月 4 日收到; 本文系科学院基金项目。 \*\* 现在北京化纤学院高分子材料系。

同步增长, 这种区别就变得不可忽视。Flory 等人的工作正是在这一点上没有给予足够的重视。

在我们的理论推导中只保留上述(1)、(2)两条假定, 同时用新的方法建立包括所有反应参数的溶胶凝胶分配方程。

## 理 论 处 理

首先给出文中使用的符号及参量的定义。

$A_a$  为带有  $a$  个  $A$  基的  $A$  型单体或链节;  $B_b$  为带有  $b$  个  $B$  基的  $B$  型单体或链节;  $N_A$  为  $A_a$  的起始分子数;  $N'_A$  为溶胶中  $A_a$  单体和链节数;  $N''_A$  为凝胶中  $A_a$  链节数;  $p_A$ 、 $p_{A2}$ 、 $p_{A1}$  分别表示体系中  $A$  基总的、分子间的和分子内的反应程度, 它们分别是体系中反应的  $A$  基总数, 分子间反应的  $A$  基数, 分子内反应的  $A$  基数占体系中  $A$  基总数的分数;  $p'_A$ 、 $p'_{A2}$ 、 $p'_{A1}$  分别表示溶液中  $A$  基总的、分子间的和分子内的反应程度, 它们分别是溶胶中反应的  $A$  基总数, 分子间反应的  $A$  基数, 分子内反应的  $A$  基数占溶胶中  $A$  基总数的分数;  $p''_A$ 、 $p''_{A2}$ 、 $p''_{A1}$  分别表示凝胶中  $A$  基总的、分子间的和分子内的反应程度;  $r_A$  为体系中  $A$  基对  $B$  基的当量比  $r_A = aN_A/bN_B$ ;  $r'_A$  为溶胶中  $A$  基对  $B$  基的当量比  $r'_A = aN'_A/bN'_B$ ;  $S$  为体系总的溶胶分数;  $S_A$  为  $A_a$  组分的溶胶分数  $S_A = N'_A/N_A$ ;  $X_A$  为体系中  $A_a$  组分的重量分数。

带有下标  $B$  的符号具有类似意义。另外  $b$  表示“有效键长”<sup>[11]</sup>;  $V$  表示反应体系的宏观体积;  $\nu$  表示在一个重复结构单位中处于主链上的原子个数;  $n$  为缩聚反应中生成环状结构所包含的重复结构单位数。

凝胶点后, 体系中残留的  $A_a$  单体数的两种计算方法构成等式

$$N'_A(1 - p'_A)^a = N_A(1 - p_A)^a \quad (1)$$

容易理解, 如果一  $A_a$  做为单体存在, 一定是它的  $a$  个基均未反应, 几率为  $(1 - p_A)^a$ 。乘以  $N_A$ , 即得体系中单体总数。而单体必然处于溶胶相,  $(1 - p'_A)^a$  表示从溶胶中任选一  $A_a$ , 该  $A_a$  为单体的几率, 乘以  $N'_A$ , 同样得单体数量。利用  $S_A$  的定义, (1) 式可改写为

$$S_A = \left( \frac{1 - p_A}{1 - p'_A} \right)^a \quad (2)$$

同理有

$$S_B = \left( \frac{1 - p_B}{1 - p'_B} \right)^b \quad (3)$$

根据物料平衡条件

$$aN_A p_A = bN_B p_B, \quad p_A = r_B p_B, \quad r_B = (bN_B/aN_A) \quad (4)$$

$$aN'_A p'_A = bN'_B p'_B, \quad p'_A = r'_B p'_B, \quad r'_B = (bN'_B/aN'_A) \quad (5)$$

和  $S_A$ 、 $S_B$  的定义, 有

$$p'_A = r_B (S_B/S_A) p'_B \quad (6)$$

将(2)、(3)、(5)和(6)四式合并得,

$$p'_B = \frac{(1/r_B)(1 - S_A^{1/a}) - (1 - S_B^{1/b})}{S_B^{1/b} - S_B S_A^{(1/a-1)}} \quad (7)$$

考虑另一物料平衡关系

$$bN_B p_{B2} = bN'_B p'_2 + bN''_B p''_{B2}$$

有

$$p_{B2} = p'_{B2} S_B + p''_{B2} (1 - S_B) \quad (8)$$

凝胶的聚合度  $X_G$  为

$$X_G = \frac{N_A(1 - S_A) + N_B(1 - S_B)}{N_A(1 - S_A) + N_B(1 - S_B) - bN_B(1 - S_B)p''_{B2}} \quad (9)$$

由假定 2, 凝胶为一无穷大分子, 即  $X_G \rightarrow \infty$ , 由上式可得

$$p''_{B2} = \frac{N_A(1 - S_A) + N_B(1 - S_B)}{bN_B(1 - S_B)} \quad (10)$$

下面, 我们设法把  $p_{B2}$  写成  $p'_{B2}$ 、 $S_B$ 、 $S_A$  的函数。根据溶胶分数的定义可知, 若在体系中任选一  $A_a$  链节, 其属溶胶的几率为  $S_A$ 。而任一  $A$  基, 属溶胶的几率为  $S_A^{1/a}$ 。同样, 一  $B_b$  链节属溶胶的几率为  $S_B$ , 一  $B$  基属溶胶的几率为  $S_B^{1/b}$ 。考虑发生分子间反应且属溶胶的  $B$  基数, 一方面等于  $bN'_B p'_{B2}$ , 另一方面又可以表示为

$$bN_B p_{B2} S_B^{(b-1)/b} S_A^{(a-1)/a}$$

其中,  $bN_B p_{B2}$  表示体系中发生了分子间反应的  $B$  基数。不难理解, 这样的  $B$  基若属溶胶, 一定是该  $B$  基所属  $B_b$  链节的其它  $(b-1)$  个  $B$  基属溶胶, 同时, 它连到的  $A$  基所属  $A_a$  链节的剩余  $(a-1)$  个  $A$  基也属溶胶。 $(b-1)$  个  $B$  基属溶胶的几率为  $S_B^{(b-1)/b}$ ,  $(a-1)$  个  $A$  基属溶胶的几率为  $S_A^{(a-1)/a}$ 。由于两种表示方法是等价的, 故有

$$bN'_B p'_{B2} = bN_B p_{B2} S_B^{(b-1)/b} S_A^{(a-1)/a} \quad (11)$$

$$\therefore P_{B2} = P'_{B2} S_B^{1/b} S_A^{-(a-1)/a} \quad (12)$$

将(10)和(12)式代入(8)式, 得

$$P'_{B2} = \frac{N_A(1 - S_A) + N_B(1 - S_B)}{bN_B(S_B^{1/b} S_A^{-(a-1)/a} - S_B)} \quad (13)$$

凝胶点后, 分子内环化方程<sup>[41]</sup>适用于溶胶部分, 即

$$P'_{B1} = \left( \frac{3}{2\pi\nu b^2} \right)^{3/2} \frac{VS \sum_{n=0}^{\infty} [P'_{A2} P'_{B2} (a-1)(b-1)]^n n^{-5/2}}{2bN'_B} \quad (14)$$

其中

$$S = X_A S_A + X_B S_B \quad (15)$$

定义  $f$  为溶胶的环化分数

$$f = P'_{A1} / (P'_{A2} + P'_{A1}) = P'_{B1} / (P'_{B2} + P'_{B1}) \quad (16)$$

$$\therefore P'_{B1} = f(P'_{B2} + P'_{B1}) = fP'_B \quad (17)$$

$$P'_{B2} = (1 - f)P'_B \quad (18)$$

按(6)式的推导方法有

$$P'_{A2} = r_B(S_B/S_A)P'_{B2} \quad (19)$$

将(15)、(18)、(19)三式及  $N'_B = N_B S_B$  分别代入(13)、(14)二式得

$$(1 - f)P'_B - P'_B + \left( \frac{3}{2\pi\nu b^2} \right)^{3/2} \frac{V(X_A S_A + X_B S_B)}{2bN_B S_B}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ r_B \frac{S_B}{S_A} [(1-f)P'_B]^2 (a-1)(b-1) \right\}^n n^{-5/2} = 0 \quad (20)$$

$$(1-f)P'_B = \frac{N_A(1-S_A) + N_B(1-S_B)}{bN_B(S_B^{1/b}S_A^{-(a-1)/a} - S_B)} \quad (21)$$

将(7)、(21)二式代入(20)式,可以得到只含有  $S_A$ ,  $S_B$  两个变量的方程,设立其中一个,可计算另一个. 然后可由(7)式计算  $P'_B$ , 由(21)式计算  $f$ . 其它各量可由这四个量从相应方程中得到,如将  $S_A$ ,  $S_B$  代入(15)式,计算  $S$ . 由此,可绘制  $P'_B \sim S$  关系理论曲线.

将  $S_A$ ,  $S_B$  代入(5)/(6)式计算  $r'_B$ , 将  $P'_B$ ,  $r'_B$  代入(5)式计算  $P'_A$ , 将  $S_A$ ,  $P'_A$  代入(2)式计算  $P_A$ , 将  $S_B$ ,  $P'_B$  代入(3)式计算  $P_B$ , 将  $S_A$ ,  $S_B$  代入(10)式计算  $P''_{B2}$ , 代入(13)式计算  $P'_{B2}$ , 将  $P'_{B2}$ ,  $P''_{B2}$ ,  $S_B$  代入(8)式计算  $P_{B2}$ , 而  $P_{A2} = r_B P_{B2}$ ,  $P_{A1} = P_A - P_{A2}$ ,  $P_{B1} = P_B - P_{B2}$ ,  $P'_{A2} = r'_B P'_{B2}$ ,  $P'_{A1} = P'_A - P'_{A2}$ ,  $P'_{B1} = P'_B - P'_{B2}$ ,  $P''_{A2}$  可由下式计算

$$P_{A2} = S_A P'_{A2} + (1-S_A) P''_{A2} \quad (22)$$

(22)式和(8)式是对称的. 按照相似的方法有

$$P_A = S_A P'_A + (1-S_A) P''_A \quad (23)$$

$$P_B = S_B P'_B + (1-S_B) P''_B \quad (24)$$

将  $P_A$ ,  $S_A$  和  $P'_A$  代入(23)式可计算  $P''_A$ , 将  $P_B$ ,  $S_B$  和  $P'_B$  代入(24)式可计算  $P''_B$ , 而  $P'_{B1} = P'_B - P'_{B2}$ ,  $P'_{A1} = P'_A - P'_{A2}$ .

综上所述,可以看到,这里给出的溶胶凝胶分配理论包括了所有反应参数. 这些参数是:  $S_A$ ,  $S_B$ ,  $S$ ;  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P'_A$ ,  $P'_B$ ,  $P''_A$ ,  $P''_B$ ,  $P_{A2}$ ,  $P_{B2}$ ,  $P_{A1}$ ,  $P_{B1}$ ,  $P'_{A2}$ ,  $P'_{B2}$ ,  $P'_{A1}$ ,  $P'_{B1}$ ,  $P''_{A2}$ ,  $P''_{B2}$ ,  $P''_{A1}$ ,  $P''_{B1}$ ;  $r'_B$ . 它们对进一步计算交联网络结构是十分有用的.

## 实 验 部 分

试剂 工业三羟甲基丙烷用分析纯二氧六环为溶剂, 经活性碳脱色一次, 重结晶一

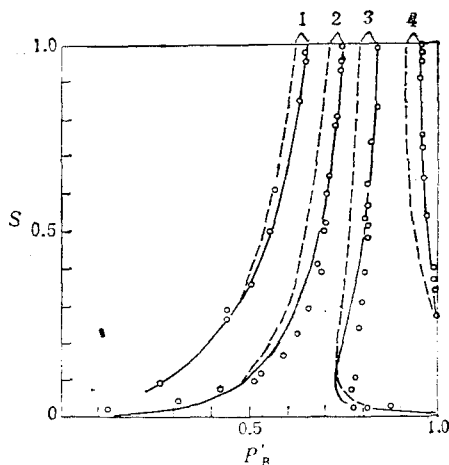


图1 己二酸、三羟甲基丙烷体系  $P'_B \sim S$  关系

----为唐敖庆理论曲线; ——为本文理论曲线; —○—为实验点.  $r_B$ : 1, 1.3; 2, 1.0; 3, 0.8; 4, 0.6.

次,真空下 100℃ 除去纯净样品中的溶剂,乙酰化法测含量为 98.54%;化学纯己二酸用蒸馏水重结晶,干燥后用酸碱滴定法测含量为 100%。

固化反应和  $S$ 、 $P'_B$  的测定 己二酸 ( $B_2$ ), 三羟甲基丙烷 ( $A_3$ ) 在对甲苯磺酸催化下于 114℃ 进行固化反应。不同时间的固化样以无水丙酮提取三次,提出液供测定羧基的溶胶反应程度  $P'_B$ ,残余物供测定溶胶分数  $S$  (实验方法参见文献[8],实验部分之 2、3、4 项)。图 1 给出了实验结果与理论结果。

由图 1 可以看到,本文理论结果和实验结果相符。配料比接近于 1 时,实验与理论略有偏离的原因,尚有待于进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Mark, J. E., *Advances in Polymer Science*, 1982, 44.
- [2] Scanlan, J., *J. Polym. Sci.*, 1960, 43, 501.
- [3] Dvise, J. A., and Staverman, A. J., "Physics of Non-Crystalline Solids" J. A. Prins, Ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965, P. 376.
- [4] Graessley, W. W., *Macromolecules*, 1975, 8, 186.
- [5] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 68, 30.
- [6] Gordon, M., *Proc. Roy. Soc.*, 1962, A268, 240.
- [7] Tang Au-Chin and Kiang Yuan-Sung, *Scientia Sinica*, 1963, 12, 997.
- [8] 王逢利、马荣堂、汤心颐、唐敖庆, *吉林大学自然科学学报*, 1977, 4, 32
- [9] Miller, D. R., and Macosko, C. W., *Macromol.*, 1976, 9, 206.
- [10] 陈欣芳, *吉林大学自然科学学报*, 1979, 4, 119
- [11] 郑福安、汤心颐, *宇航学报*, 1984, 4, 1

## THE INVESTIGATION ON THE NETWORK STRUCTURE OF Aa-Bb TYPE POLYCONDENSATION (1) THE SOL-GEL DISTRIBUTION

ZHENG Fuan MIN Yonggang, MIN Yonggang, LIU Fengqi and TANG Xinyi  
(Jilin University Department of Chemistry. Changchun)

### ABSTRACT

The sol-gel distribution theory is a powerful tool to deal with the structure of crosslinking networks in the molecular level in classical theory. There are two problems, which caused the discrepancies between experimental results and classical theory. This paper takes into account the effect of intramolecular reaction to sol-gel distribution and derives equations containing all parameters of reaction successfully. The experimental results with polyester as model compound support the theoretical ones of this paper.

**Key words** Sol, Gel, The sol-gel distribution, Intramolecular reaction, The Structure of crosslinking network