

交联高分子的溶胶凝胶分配問題*

唐敖庆 江元生

(吉林大学)

关于交联高分子的溶胶凝胶分配的理论计算,首先由 Flory^[1]作出。他在研究 A_3 型缩聚反应时,发现分布公式只在凝胶点以前满足总链段数守恒的条件;而在凝胶点以后,由分布公式计算的链段数恒小于总链段数。他认为这是由于有一部分链段变成了凝胶,而由分布公式计算的链段数为溶胶链段数。由于计算上的困难,Flory 处理过 A_3 及 A_n 型反应(其中 n 为任意正整数);在这些计算中,他利用了分布函数的极值性质,避免了无穷级数和的直接计算。后来 Flory^[2] 又采用纯几率方法,讨论了起始为任意分布的交联反应。在这项工作中,他所引用的几率概念不易理解,同时又过早地引用交联度很小的假定,使所得结果失去普遍意义。Charlesby^[3,4] 在讨论辐射交联问题时,进行了类似于 Flory 的几率推导,但几率的使用很粗糙。唐敖庆^[5,6,7] 及其合作者曾经批评过 Charlesby 的工作,并提出过一个新的理论,但这个理论也存在两方面的問題,其一:由溶胶量曲线所确定的凝胶点与由重均分子量趋于无穷大原则确定的有差别;其次,把凝胶看作各种交联分子的统计贡献总和,也缺少实验根据。鉴于以上所述,作者在本文中作出理论讨论,此理论以下列諸假定作为基础:

- (一)凝胶是无穷大分子;
- (二)溶胶链段与凝胶链段具有相同的反应能力;
- (三)内交联主要在凝胶中产生,而溶胶中的内交联作用小到可以忽略。

应用两种完全不同的方法:直接求和方法和纯几率方法,推导了起始为任意分布的高聚物交联过程中的溶胶量公式,分析了溶胶中各种物理量随交联度的变化情况,避免引用交联度很小的假定,得到了普遍适用的结论。

直接求和方法

令 N_i 代表起始高分子的分布,也就是包含 i 个链段的线型分子数。定义下列两个量:

$$N = \sum_i iN_i, \quad x_i = \frac{iN_i}{\sum_i iN_i} \quad (1)$$

它们分别代表反应体系中的总链段数及 i 聚物分子的重量分数,后者也就是任取一链段属于 i 聚物的几率。设在时间为 t 时,链段的总交联度为 q , q 也就是链段进行交联作用的几率,而 $1-q$ 为链段不交联的几率。考虑一类有限长的交联分子,包含 n_1 个一聚物分子、 n_2 个二聚物分子、 \dots , 以及 n_r 个 r 聚物分子。基于假定(三),我们只需考虑到它包含

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

$\sum_i n_i - 1$ 个外交联键, 以及 $\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 2$ 个未交联链段, 其次由于 i 聚物分子起反应的权重由其重量分数 x_i 确定, 故由几率的方法得到它的数目为

$$P_{n_1 n_2 \dots n_r} = N C_{n_1 n_2 \dots n_r} \left(\prod_i x_i^{n_i} \right) q^{\sum_i n_i - 1} (1 - q)^{\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 2} \quad (2)$$

系数 $C_{n_1 n_2 \dots n_r}$ 为统计权重, 代表由既定起始线型分子组合成上述交联分子的方式数。它的计算也相当于下述数学问题: 用 $\sum_i n_i - 1$ 个铆钉将 n_1 个含有一个孔, n_2 个含有两个孔,

\dots , n_r 个含有 r 个孔的钢梁铆合成一个钢架的方式数。现分步计算: (i) 取 $\sum_i n_i$ 个铆钉, 它们的一端分别旋入每一钢梁的一孔中, 因为每一 i 型钢梁旋入一钉的方式数有 i 种, 总方式数应为 $\prod_i i^{n_i}$ 。(ii) 在剩余的空孔中选取 $\sum_i n_i - 1$ 个, 以便这些铆钉的另一

端旋入形成钢架, 方式数为 $\frac{(\sum_i in_i - \sum_i n_i)!}{(\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 1)!}$ 。还必须扣除多计算的方式数, 包

括: (i) 多余一铆钉, 可出现在剩余 $\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 2$ 个空孔中的任一个, 而不会产生新钢架, 故应除以 $\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 2$ 。(ii) 在以上计算中把所有钢梁均当作不同, 实际

上 n_i 个 i 型钢梁是相同的, 故应除以 $\prod_i n_i!$ 。(iii) 考虑到推导分布时, 以链段作为统计单位, 因此每一 i 型钢梁(或 i 聚物分子)的权重为 $\frac{1}{i}$, 总共应除以 $\prod_i i^{n_i}$, $C_{n_1 n_2 \dots n_r}$ 就等于

$$\begin{aligned} C_{n_1 n_2 \dots n_r} &= \left(\prod_i i^{n_i} \right) \cdot \frac{(\sum_i in_i - \sum_i n_i)!}{(\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 1)!} \\ &= \frac{1}{(\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 2) (\prod_i n_i!) (\prod_i i^{n_i})} \\ &= \frac{(\sum_i in_i - \sum_i n_i)!}{(\prod_i n_i!) (\sum_i in_i - 2 \sum_i n_i + 2)!} \end{aligned} \quad (2.1)$$

有了(2.1)式, 分布公式(2)式就完全确定。(2)式适用于整个反应区间, 当凝胶未出现时, 它就是反应体系的分布, 而当溶胶与凝胶共存时, 它代表溶胶分布。

令 S 代表高分子的溶胶重量分数, 根据此定义可知 S 由下式确定

$$S = \frac{1}{N} \sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r) P_{n_1 n_2 \dots n_r} \quad (3)$$

因此, S 的得到就在于求得(3)式的明确表示式, 关键在于计算右端无穷级数的和。此无穷级数的求和, 由于一般项相当复杂, 又包含多重求和指标, 因此用普通方法很难计算。

我們采用一种新的方法，即利用 Lagrange^[8] 定理来计算此级数的和。此定理的简要内容为：若 $f(z)$ 与 $\phi(z)$ 对于 $z = a$ 为解析，参数 t 适合 $|t\phi(z)| < |z - a|$ ，则 $f(z)$ 可展成下列无穷级数

$$f(z) = f(a) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left\{ \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} f'(z) |\phi(z)|^n \right\}_{z=a}$$

其中 z 为下列方程的一个根

$$z = a + t\phi(z)$$

为了得到(3)式的和，令

$$f(z) = N \frac{(1-q)^2}{q} (z^2 - z), \quad \phi(z) = \sum_i x_i (1-q)^i z^{i-1}, \quad t = \frac{q}{(1-q)^2}, \quad a = 1$$

亦即 z 满足下列方程

$$z = 1 + \frac{q}{(1-q)^2} \sum_i x_i (1-q)^i z^{i-1}$$

容易证明： $S = \frac{1}{N} f(z)$ 。因为根据 Lagrange 定理可将 $f(z) = N \frac{(1-q)^2}{q} (z^2 - z)$ 展开成下列无穷级数：

$$N \frac{(1-q)^2}{q} (z^2 - z) = N \sum_{n>1} \frac{1}{n!} \left(\frac{q}{(1-q)^2} \right)^n \cdot \left\{ \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} \frac{(1-q)^2}{q} (2z-1) \left[\sum_i x_i (1-q)^i z^{i-1} \right]^n \right\}_{z=1}$$

右端的化简，先利用多项式展开定理，得到

$$\left[\sum_i x_i (1-q)^i z^{i-1} \right]^n = \sum_{\sum n_i = n} \frac{n!}{\prod_i n_i!} \prod_i x_i^{n_i} (1-q)^{\sum_i i n_i} z^{\sum_i i n_i - \sum_i n_i}$$

然后可得到

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} \frac{(1-q)^2}{q} (2z-1) \left[\sum_i x_i (1-q)^i z^{i-1} \right]^n \right\}_{z=1} \\ &= \frac{(1-q)^2}{q} \sum_{n_1, \dots, n_r} \frac{\left(\sum_i i n_i \right) \left(\sum_i i n_i - \sum_i n_i \right)!}{\left(\prod_i n_i! \right) \left(\sum_i i n_i - 2 \sum_i n_i + 2 \right)!} \left(\prod_i x_i^{n_i} \right) (1-q)^{\sum_i i n_i} \end{aligned}$$

代入展开式的右端，连同 z 所满足的方程式，得到无穷级数和为下列参数方程形式

$$\begin{cases} S = \frac{1}{N} \sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r) P_{n_1 n_2 \dots n_r} = \frac{(1-q)^2}{q} z(z-1) \\ z = 1 + \frac{q}{(1-q)^2} \sum_i x_i (1-q)^i z^{i-1} \end{cases}$$

以上结果实际上就是我们所要求的溶胶量公式，式中 z 为一参数。为使式中所包含的参数具有更明确的物理意义，引入另一新的参数 q' ，它与 z 的关系为

$$z = \frac{1}{1-q'}$$

代入以上溶胶量公式,得到

$$S = \frac{q'}{q} \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^2 \quad (4)$$

$$q' = q \sum_i x_i \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^{i-2} \quad (4.1)$$

在以后的討論中,我們以(4)与(4.1)式作为溶胶量公式的标准形式。

几 率 方 法

用純几率方法推导溶胶量公式,只要分別考虑每一种綫型分子联到溶胶的几率。已知 q 为总交联度,再令 q' 为溶胶交联度。一个 i 聚物分子,其中有 l 个鏈段起了交联作用的几率为

$$\binom{i}{l} q^l (1-q)^{i-l} = \frac{i!}{l!(i-l)!} q^l (1-q)^{i-l}$$

这 l 个交联鏈段有的可以联到溶胶,有的可以联到凝胶,但是只有当这 l 个交联鏈段同时联到溶胶,这个 i 聚物分子才属于溶胶。容易知道,一个交联鏈段联到溶胶或凝胶的几率应分別与溶胶或凝胶中未起交联作用的鏈段数成比例;簡而言之,一个交联鏈段联到溶胶的几率应等于溶胶中未交联鏈段在全部未交联鏈段中的百分数,即 $S \frac{1-q'}{1-q}$ 。因此,包含

l 个交联鏈段的 i 聚物分子属于溶胶的几率为

$$\frac{i!}{l!(i-l)!} q^l (1-q)^{i-l} \left[S \frac{1-q'}{1-q} \right]^l$$

知道了任一綫型分子属于溶胶的几率后,就不难推出下列两个等式

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i,l} x_i \frac{i!}{l!(i-l)!} q^l (1-q)^{i-l} \left[S \frac{1-q'}{1-q} \right]^l \\ &= \sum_i x_i \left(1-q + qS \frac{1-q'}{1-q} \right)^i \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{S(1-q')}{1-q} &= \sum_{i,l} x_i (i-l) \frac{i!}{l!(i-l)!} q^l (1-q)^{i-l} \left[S \frac{1-q'}{1-q} \right]^l \frac{N_i}{N(1-q)} \\ &= \sum_i x_i \left(1-q + qS \frac{1-q'}{1-q} \right)^{i-1} \end{aligned} \quad (4.3)$$

(4.2) 式是根据 S 的定义推得的,右端每一項代表一种 i 聚物所贡献的溶胶鏈段分数。(4.3) 式代表溶胶中未交联鏈段的分数,右端每一項为一种 i 聚物分子所贡献的溶胶未交联鏈段的分数。容易証明,(4.2)、(4.3)式与(4)及(4.1)式是完全等价的。例如,从(4.2)与(4.3)式可消除右端求和号,这样就得到(4)式;将(4)式的 S 代入(4.3)式,就得到(4.1)式。因此,用純几率方法与用直接求和法所得到的結果完全相同。

溶 胶 与 凝 胶

(4)式与(4.1)式是溶胶量公式的一般形式,参数 q' 通过解(4.1)式得到,代入(4)式后,就得到 S , q 及綫型分子分布 x_i 間的明显关系式。当綫型分子分布已知时,通过 S 的

测量可以知道 q , 反之由已知 q 值亦可推算 S ; 另一方面, 若分布 x_i 中只包含一个参数, 则由 S 与 q 的测量可以确定线型分子的分布, 对于包含两个参数的分布, 则尚需进行其他数据, 例如平均分子量的测量。

从(4)与(4.1)式可以立刻得到的结论是, 若反应体系中只包含有一聚物或二聚物分子, 或二者均存在时, 则不会有凝胶产生, 因为此时(4.1)式均简化为只有一个根:

$$q' = q$$

代入(4)式后, 得到

$$S \equiv 1$$

即不管交联程度如何, 全部高分子永远在溶胶之中。当有三聚物以上的线型分子存在时, (4.1)式右端包含很多项, q' 有多个实根。容易看出, 其中一个实根为 $q' = q$, 此时由(4)式得到 $S \equiv 1$, 这应该是凝胶未产生时的情况; 另一有意义的根满足 $q' < q$, 此时由(4)式得到 $S < 1$, 代表溶胶与凝胶共存; $q' > q$ 的根没有物理意义。因为由(4)式知道此时 $S > 1$ 。由 $S \equiv 1$ 到 $S < 1$ 应通过一转变点, 此转变点就是凝胶点。

现在, 我们讨论(4)与(4.1)式所描述的曲线形状。根据(4)与(4.1)式得到 $\frac{dS}{dq}$ 的表示式为

$$\frac{dS}{dq} = \frac{q' - q}{q(1 - q')} \cdot \frac{\sum_i i x_i \left(\frac{1 - q}{1 - q'}\right)^{i-1}}{1 - q \sum_i x_i (i - 1) \left(\frac{1 - q}{1 - q'}\right)^{i-2}} \quad (5)$$

(5)式的分母恒 ≥ 0 [参看(9)式], $\frac{dS}{dq}$ 的符号决定于 $q' - q$ 的符号。当 $q < \frac{1}{\sum_i x_i (i - 1)}$

时, 分母大于零的条件要求 $q' = q$, 因而 $\frac{dS}{dq} \equiv 0$, 其意义为溶胶量恒定, 表明在此区域内

只有溶胶存在。当 $q > \frac{1}{\sum_i x_i (i - 1)}$ 时, 相同的条件要求满足 $q' < q$, 此时由(5)式得

到 $\frac{dS}{dq} < 0$, 即溶胶量随 q 的增大而单调下降, 为溶胶凝胶共存区域。当 $q = \frac{1}{\sum_i x_i (i - 1)}$,

$q' = q$, 得到 $\frac{dS}{dq} = 0$, 表明从 $\frac{dS}{dq} = 0$ 到 $\frac{dS}{dq} < 0$ 的转变点为曲线的奇异点, 此时的交联度就是凝胶化条件:

$$q_c = \frac{1}{\sum_i x_i (i - 1)} \quad (6)$$

(6)式与由重均分子量趋于无穷大原则^[9,10]所确定的凝胶化条件完全相同。

平均分子量

平均分子量的得到, 需要计算 $\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r)^k P_{n_1 n_2 \dots n_r}$ 的和, 式中 $k =$

0, 1, 2。 $k = 1$ 的情况已經在前面討論过, 其他两个的計算也可分別采用前面論述过的两种方法: 直接求和法和純几率法。現先討論直接求和法。应用 Lagrange 定理不难証明下列各級数的和为

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} P_{n_1 n_2 \dots n_r} = N \left\{ \sum_i \frac{x_i}{i} \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^i - \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^2 \frac{q'^2}{2q} \right\} \quad (7)$$

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r) P_{n_1 n_2 \dots n_r} = N \frac{q'}{q} \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^2 \quad (8)$$

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r)^2 P_{n_1 n_2 \dots n_r} = N \frac{(1+q') \sum_i x_i \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^i}{1-q \sum_i x_i (i-1) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^{i-2}} \quad (9)$$

式中 q' 由(4.1)式确定。采用純几率的推导方法, 也可以得到这三个級数和, 其結果为:

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} P_{n_1 n_2 \dots n_r} = \sum_i N'_i - \frac{N'q'}{2} \quad (7')$$

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r) P_{n_1 n_2 \dots n_r} = N' \quad (8')$$

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r)^2 P_{n_1 n_2 \dots n_r} = N' \frac{(1+q')}{1-q' \sum_i x'_i (i-1)} \quad (9')$$

式中 N' , N'_i 与 x'_i 分別代表溶胶中的鏈段数、 i 聚物分子数及重量分数。(7') 式的成立是由于它的意义代表溶胶中的交联分子数, 它应等于溶胶中綫型分子数減去由于交联而减少的分子数, 因为每有两个交联鏈段(或一个交鏈鍵)生成, 就減少一个分子, $\frac{N'q'}{2}$ 实际上就是代表溶胶中交鏈鍵的数目。(8') 式的意义为溶胶中的鏈段数, 它的成立是显然的。(9') 式代表溶胶中每一鏈段自身相联以及与其他鏈段相联的方式数, 可分步計算:
(i) 每一鏈段自身相联的数目为 N' 。(ii) 从每一鏈段出发, 通过一次相联, 与其他鏈段相联的方式数为 $N' \left(\sum_i i x'_i \right) q'$ 。(iii) 从每一鏈段出发, 通过两次相联, 所联到的鏈段数为 $N' \left(\sum_i i x'_i q' \right) \left(\sum_i x'_i (i-1) q' \right)$ 。(iv) 仿此类推, 从每一鏈段出发, 通过 k 次相联, 所联到的鏈段数目为 $N' \left(\sum_i i x'_i q' \right) \left(\sum_i x'_i (i-1) q' \right)^{k-1}$ 。
 $\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r)^2 P_{n_1 n_2 \dots n_r}$ 就等于这些項的和, 因此

$$\begin{aligned} & \sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r)^2 P_{n_1 n_2 \dots n_r} \\ &= N' + N' \left(\sum_i i x'_i q' \right) \sum_k \left(\sum_i x'_i (i-1) q' \right)^{k-1} = N' \frac{(1+q')}{1-q' \sum_i x'_i (i-1)} \quad (9') \end{aligned}$$

(7)、(8)与(9)式应分別与(7')、(8')与(9')完全相同, 此点不难証明。根据第二部分几率的討論, 包含 l 个交联鏈段的 i 聚物分子联到溶胶的几率为 $\binom{i}{l} q'^l (1-q)^{i-l} \left(S \frac{1-q}{1-q'} \right)^l$,

故溶胶中 i 聚物分子的数目应为

$$N'_i = \sum_l N_i \binom{i}{l} q^l (1-q)^{i-l} \left(S \frac{1-q}{1-q'} \right)^l = N_i \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^i \quad (10)$$

(10)式最后结果的得到已经用了(4)式。同理易知

$$x'_i = \frac{1}{S} x_i \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^i \quad (10.1)$$

$$N' = \sum_i i N'_i = S N \quad (10.2)$$

有了以上三个关系式，就容易看出(7)，(8)与(9)式和(7')，(8')及(9')式是完全相同的。

有了(7)，(8)与(9)式，根据平均分子量的定义就可得到数均与重均分子量的表示式：

$$\begin{aligned} M_n &= \omega \frac{\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r) P_{n_1 n_2 \dots n_r}}{\sum_{n_1, \dots, n_r} P_{n_1 n_2 \dots n_r}} \\ &= \frac{\omega}{\frac{q}{q'} \sum_i \frac{x_i}{i} \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^{i-2} - \frac{q'}{2}} = \omega \frac{N'}{\sum_i N'_i - \frac{N'q'}{2}} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} M_w &= \omega \frac{\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r)^2 P_{n_1 n_2 \dots n_r}}{\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + 2n_2 + \dots + rn_r) P_{n_1 n_2 \dots n_r}} \\ &= \omega \frac{(1+q')}{1-q \sum_i x_i (i-1) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^{i-2}} = \omega \frac{(1+q')}{1-q' \sum_i x'_i (i-1)} \end{aligned} \quad (12)$$

式中 ω 代表单位链段的分子量。(11)与(12)式中的 q' 由解(4.1)式得到，因而可以消除，这样就得到了平均分子量表作交联度 q 和线型分子分布 x_i 的函数。和讨论 S 时相同，当 x_i 已知，由一种平均分子量 (M_n 或 M_w) 的测量可确定 q ，反之亦然；其次也可利用 M_n ， M_w 以及 S 的测量，来获得分布 x_i 的某些线索。当 x_i 中只包含一个参数，且 q 已知时，则只要三者中的一个的测量就可确定线型分子分布；若 q 为未知，则需利用其中两个(例如 S 和 M_n) 的测量，始能确定 x_i 。对于包含两个参数的分布，可按类似办法讨论。由此可知， M_n ， M_w 与 S 的数据在研究交联问题时具有同等的作用。

平均分子量的变化曲线可以仿照讨论 S 曲线的办法讨论，即由 $\frac{dM_n}{dq}$ 及 $\frac{dM_w}{dq}$ 的函数

性质判断。容易证明，它们分别均以凝胶点 $q_c = \frac{1}{\sum_i x_i (i-1)}$ 为转变点，此转变点是奇

异点。对于数均分子量在 q_c 处具有有限的极大值，而重均分子量具有无限的极大值。

几种特殊分布

上面是一般性的討論，所得各个表示式中均包含有起始綫型分子分布函数 x_i 或 N_i 。下面就几种最常见的分布分別討論。

(1) 均一分布

均一分布可用下式表示

$$N_i = N_a \delta_{ia} \quad (13)$$

符号 δ_{ia} 的意义为

$$\delta_{ia} = \begin{cases} 1 & \text{当 } i = a \\ 0 & \text{ } i \neq a \end{cases}$$

将(13)式代入(4.1)式,得到

$$q' = q \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)^{a-2}$$

上式与(4)式联合,消去 q' 后得到

$$q = \frac{1 - S^{\frac{1}{a}}}{1 - S^{1-\frac{1}{a}}} \quad (14)$$

(14)式是均一分布的綫型高分子交联后溶胶量公式的严格形式。凝胶化条件由(6)式得到为

$$q = \frac{1}{a-1} \quad (15)$$

一般而言, a 是一个較大的正数,为了使用(14)式的方便,可用 Taylor 級数展开定理将

(14)式展成 $\frac{1}{a}$ 的幂級数形式:

$$q = -\frac{\ln S}{1-S} \left(\frac{1}{a} \right) - \frac{1}{2} (1-3S) \left(\frac{\ln S}{1-S} \right)^2 \left(\frac{1}{a} \right)^2 - \frac{1}{6} (1-2S+7S^2) \left(\frac{\ln S}{1-S} \right)^3 \left(\frac{1}{a} \right)^3 \dots \quad (14.1)$$

(14.1)式表明应根据 $\frac{\ln S}{a}$ 的大小确定保留展开式的項数; $\frac{\ln S}{a}$ 愈小,所需保留的項数愈少。如果只保留一項,即

$$q = -\frac{1}{a} \frac{\ln S}{1-S} \text{ 或 } \gamma = -\frac{\ln S}{1-S} \quad (14.2)$$

式中 $\gamma = aq$ 称交联指标,代表每一綫型分子包含交联鏈段的平均数。(14.2)式就是 Flory^[1] 曾經得到过的近似公式,此处作为(14.1)式的零級近似式而出現。

平均分子量的表示式,根据(11)与(12)式得到:

$$M_n = w \frac{a}{1 - \frac{aq'}{2}} = w \frac{a}{1 - \frac{a}{2} S^{1-\frac{1}{a}} q} \quad (16)$$

$$M_w = w \frac{1+q'}{1 - (a-1)q'} = w \frac{1 + S^{1-\frac{2}{a}} q}{1 - (a-1)S^{1-\frac{2}{a}} q} \quad (17)$$

(2) Flory 分布

Flory 分布的函数形式为

$$N_i = N\alpha^2(1-\alpha)^{i-1} \quad (18)$$

式中 α 为裂解度, 代入(4.1)式后, 得到 q' 满足的方程式为

$$q' = q\alpha^2 \left(\frac{1-q'}{1-q} \right) / \left\{ 1 - (1-\alpha) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right) \right\}^2$$

此式是 q' 的三次方程, 有三个实根, 除 $q' = q$ 外, 另两个根为

$$\frac{1}{1-q'} = \frac{2 - (1-\alpha)q \pm \sqrt{(1-\alpha)^2q^2 + 4\alpha(1-\alpha)q}}{2(1-\alpha)(1-q)}$$

适用于凝胶点以后的根应取负的开方根, 这是因为在凝胶点时, q 与 q' 应同等于 q_c 。代入(4)式后, 得到

$$S = \frac{(1-\alpha^2)q + 2\alpha - (1+\alpha)\sqrt{(1-\alpha)^2q^2 + 4\alpha(1-\alpha)q}}{2(1-\alpha)^2q} \quad (19)$$

也可从(19)式中解得 q , 得到

$$q = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)^2} \frac{(1+\alpha)\sqrt{\alpha^2 + 4(1-\alpha)S} - 2(1-\alpha)S - \alpha(1+\alpha)}{S[(1+\alpha) - (1-\alpha)S]} \quad (19.1)$$

凝胶化条件根据(6)式得到为

$$q_c = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \quad (20)$$

仿照前面相同的方法, 可将(19.1)式展成 α 的幂级数:

$$q = \frac{\alpha}{S + \sqrt{S}} + \frac{1}{2} (4S + S^{1/2} - 1) \left(\frac{\alpha}{S + \sqrt{S}} \right)^2 + \dots \quad (19.2)$$

由此看出, (19.2)式可看作变量 $\frac{\alpha}{S + \sqrt{S}}$ 的幂级数, 使用时可根据 $\frac{\alpha}{S + \sqrt{S}}$ 的数量级保

留足够的项数。当 α 很小时, 在比较大的范围内 $\frac{\alpha}{S + \sqrt{S}}$ 就能满足数量级很小的条件,

因此只要保留很少的项数; 反之, 当 α 不很小, 或 S 很小时, 保留的项数就应多一些。如果只保留一项, 则得

$$q = \frac{\alpha}{S + \sqrt{S}} \quad \text{或} \quad \gamma = \frac{1}{S + \sqrt{S}} \quad (19.3)$$

这就是 Charlesby^[4] 所得到的近似公式, 它是(19.2)式的零级近似式。

平均分子量的表示式为

$$M_n = w \frac{1}{1 - (1-\alpha) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right) - \frac{q'}{2}} \quad (21)$$

$$M_w = w \frac{(1+q') \left[1 - (1-\alpha) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right) \right]}{1 - (1-\alpha) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right) - 2q'(1-\alpha) \left(\frac{1-q}{1-q'} \right)} \quad (22)$$

将 q' 的解代入, 就得到 M_n, M_w 表作 q 与 α 的函数形式。若定义另一物理量 α' ,

$$\alpha' = 1 - (1 - \alpha) \left(\frac{1 - q}{1 - q'} \right) \quad (23)$$

可将平均分子量表示成下列简单形式

$$M_n = \frac{w}{\alpha' - \frac{q'}{2}} \quad (21.1)$$

$$M_w = w \frac{(1 + q')\alpha'}{\alpha' - 2q' + 2\alpha'q'} \quad (22.1)$$

α' 具有溶胶裂解度的物理意义。

(3) Schulz 分布

Schulz 分布的函数形式为

$$N_i = N \frac{\beta^{\sigma+1}}{\Gamma(\sigma+1)} i^{\sigma-1} e^{-i\beta} \quad (24)$$

式中 β, σ 为与綫型分子的裂解度及分布宽度有关的参量。代入(4.1)式,用积分代替求和计算,得到

$$q' = q \left(\frac{1 - q}{1 - q'} \right)^2 / \left[1 - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1 - q}{1 - q'} \right) \right]^{\sigma+1}$$

与(4)式联立消去 q' 后,得到

$$q = \frac{1 - e^{-\beta \left(\frac{1}{\sigma+1-i} \right)}}{1 - S e^{\beta \left(\frac{1}{\sigma+1-i} \right)}} \quad (25)$$

凝胶点为

$$q_c = \frac{\beta}{\sigma + 1 - \beta} \quad (26)$$

平均分子量为

$$M_n = \frac{w}{\frac{\beta}{\sigma} \left[1 - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1 - q}{1 - q'} \right) \right] - \frac{q'}{2}} \quad (27)$$

$$M_w = w \frac{(1 + q') \frac{\beta}{\sigma + 1} \left\{ 1 - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1 - q}{1 - q'} \right) \right\}}{\frac{\beta}{\sigma + 1} \left[1 - \frac{1}{\beta} \ln \frac{1 - q}{1 - q'} \right] (1 + q') - q'} \quad (28)$$

(4) 交联-裂解作用

当交联的同时伴随有断键作用时,上面的一般处理仍然适用。如果裂解作用不改变綫型分子分布的形式,而只使分布中的参数发生变化,则上面所得到的公式形式也不变,只需把分布中的参数,例如 α, β, σ 等看作时间的函数。当裂解作用改变分布,则(4.1)式中的分布应为瞬时分布 $x_i(t)$ 或 $N_i(t)$ 。现以无规裂解为例, $N_i(t)$ 为^[11]:

$$N_i(t) = N_i^0 (1 - \alpha)^{i-1} + \alpha (1 - \alpha)^{i-1} \sum_{j=i+1}^r [2 + \alpha(j - i - 1)] N_j^0 \quad (29)$$

式中 N_i^0 为起始分布, α 为时间 t 时綫型分子的裂解度,其定义为

$$\alpha = \frac{R}{\sum_i N_i^0(i-1)} \quad (30)$$

R 代表断链次数。若起始分布 N_i^0 为 Flory 分布, 根据(29)式容易证明 $N_i(t)$ 仍为 Flory 分布, 因此(19),(20),(21)与(22)式仍然适用, 只是 α 为时间的函数。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3091, 3099 (1941).
- [2] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **69**, 30 (1947).
- [3] A. Charlesby, J. Polymer Sci. **11**, 513 (1953).
- [4] A. Charlesby, Proc. Roy Soc. **A222**, 543 (1954).
- [5] 唐敖庆, 科学纪录 **3**, 295 (1959).
- [6] 唐敖庆, 李耀先, 科学纪录 **3**, 341 (1959).
- [7] 唐敖庆, 江元生, 科学纪录 **3**, 449 (1959).
- [8] E. T. Whittaker, G. N. Watson, "A Course of Modern Analysis", Cambridge Univ. Press, 1927.
- [9] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **12**, 125 (1944).
- [10] 唐敖庆, 江元生, 王铭钧, 高分子通讯 **5**, 35 (1963).
- [11] E. Montroll, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1215 (1941).

报告会上的讨论

钱人元: 1. "溶解度" 这名词很不妥当, 因为与普通溶解度的概念是完全不同的(本文题目原为"交联高分子的溶解度问题")。

2. 交联反应是高分子的重要问题, 为了进一步来考验交联理论, 聚乙烯的辐射交联不是一个好的选择, 聚乙烯有支链, 分子量及分布不易测定也不可靠, 还有晶相和非晶相的问题, 因此用化学交联反应来考验理论, 可能对实验对象的选择可以更有利一些。对本文的基本假定(二), 即溶胶链段与凝胶链段具有相同反应能力, 对化学交联很可能不能满足, 根据我们对天然橡胶化学接支的结果看来, 凝胶与溶胶的反应能力是不同的。

3. 在交联过程中有凝胶点是否也有溶胶完全消失的点? 从凝胶点到溶胶消失的剂量范围有多宽?

唐敖庆: 1. "溶解度" 这名词确实不合适, 用"溶胶——凝胶的分配量"也许比较恰当。

2. 用化学交联研究交联问题, 同时能用更直接的实验方法测定交联度, 而不凭借任一理论(例如溶解度、溶胀等理论均通过间接计算定交联度)则对高分子交联理论的发展有莫大帮助。如果凝胶与溶胶的反应能力不同, 对目前的溶解度理论要进行修改, 估计有办法考虑这一因素而发展原有理论的。

3. 从理论上讲, 交联到达一定程度, 溶胶就会完全消失, 这个程度与高分子的起始分布有关。从凝胶点到溶胶完全消失, 范围很宽, 实验上不如研究凝胶点到 95% 或者 98% 溶胶量消失的范围来得合适, 因为愈到后来, 溶胶消失速度愈慢。在一定程度上, 这一现象有些类似化学反应, 要反应全部完成, 很难作到, 完成反应的 99% 或者更多, 是比较容易的。

ON THE PROBLEM OF THE SOL-GEL DISTRIBUTION OF THE CROSS-LINKED LONG-CHAIN POLYMERS

TANG AU-CHIN AND KIANG YUAN-SUN

(*Kirin University*)

ABSTRACT

A theoretical calculation on the sol fraction of the cross-linked long-chain polymers is given. It is based on the following three assumptions:

- 1) that gel is an infinite network;
- 2) that either units of sol or units of gel are cross-linked with equal probability;
- 3) that the cross-linking process within a molecule (cyclization) occurs in gel, but may be neglected in sol.

By using two independent methods, namely, the direct summation of infinite series and the probability derivation, the sol fraction formula of cross-linked high polymer produced from initial linear polymer obeying an arbitrary distribution is obtained. Various special cases are discussed.