

含时间变量的凝胶溶胶分配方程及其应用*

晏 华

(后勤工程学院油品应用化学系, 重庆, 630042)

朱 霞

(后勤工程学院基础部, 重庆, 630042)

摘 要

在 Aa-Bb 型缩聚反应的凝胶溶胶分配 (GSD) 方程中引入相应的聚合反应动力学方程. 模拟计算的溶胶分数 (S) 对反应程度 (P_B , P_B^0) 的关系曲线与实验结果基本吻合. 利用含时间的 GSD 方程, 解决了非线性缩聚反应交联网络的模拟计算, 给出了交联度随时间的变化曲线, 也为凝胶点的计算提供了一种方法.

关键词 凝胶溶胶分配理论、缩聚反应动力学、模拟计算、高分子网络

非线性缩聚反应进行到一定程度, 反应体系出现凝胶, 产物分为溶胶和凝胶两部分, 即是说形成了高分子网络. 反应程度越高, 凝胶含量就越多, 而溶胶含量降低, 反映二者之间定量关系的理论就是所谓的凝胶溶胶分配理论^[2] (GSD 理论). 由 GSD 理论可以得到参加反应的各种分子进入凝胶 (或网络) 的概率, 从而计算聚合物的交联度^[2, 3, 4]. GSD 理论为高分子设计提供一种重要手段.

从 GSD 理论, 我们可以看出, 它只是描述某一时刻凝胶溶胶的分配情况, 即在某一时间反应体系的平衡状态, 这是一个热力学关系, 与时间无关. 反映在 GSD 方程中, 则未知参数的个数多于方程的个数, 方程组具有不定解. 所以必须通过实验测定某一时刻其中一未知参数, 才能计算该时刻的其它参数^[5], 这与从反应体系配方参数和结构参数出发, 模拟计算高分子网络结构, 从而达到高分子材料设计水平存在很大差距. 无论是 GSD 理论自身研究^[6], 还是模拟计算高分子网络都存在同样的问题^[4].

我们在描述某一时刻反应体系平衡状态的 GSD 方程中, 引入一个相应的反应动力学方程, 只要给出反应体系的配方参数和该反应的反应速率常数, 就可以求解上述方程组, 而不需要在各个时刻由实验测其反应程度或溶胶分数. 利用含时间变量的 GSD 方程的计算结果, 可计算高分子网络的交联度, 并给出其与时间的关系曲线, 从而直接模拟缩聚反应过程. 利用它还可以计算出出现凝胶时的反应程度和时间.

我们研究的体系是 Aa-Bb 型的缩聚反应, 具体实例是丙三醇和己二酸的热固化^[5, 6].

* 1992 年 1 月 22 日收到

含时间的 GSD 方程

1. 理论推导

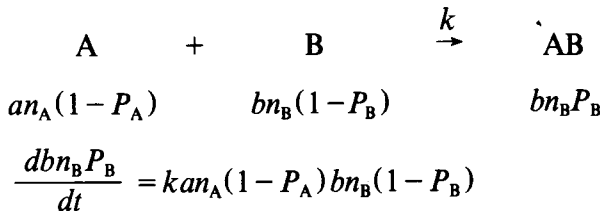
对于 $A_a - B_b$ 型缩聚反应, Aa 、 Bb 分别代表具有 a 个官能团 A 和 b 个官能团 B 的单体分子, 由概率统计, 给出了其 GSD 方程^[5]:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_A = \left(1 - P_A + P_A S_B \frac{1 - P'_B}{1 - P_B} \right)^a \\ S_B = \left(1 - P_B + P_B S_A \frac{1 - P'_A}{1 - P_A} \right)^b \\ S_A (1 - P'_A) = (1 - P_A) \left(1 - P_A + P_A S_B \frac{1 - P'_B}{1 - P_B} \right)^{a-1} \\ S_B (1 - P'_B) = (1 - P_B) \left(1 - P_B + P_B S_A \frac{1 - P'_A}{1 - P_A} \right)^{b-1} \\ S = S_A X_A + S_B X_B \\ P_A = P_B X_B \end{array} \right. \quad (1)$$

其中 S_A 、 S_B 分别表示 A 基和 B 基的溶胶分数; P_A 、 P_B 为 A 基和 B 基的反应程度; P'_A 、 P'_B 是 A 、 B 在溶胶中的反应程度; X_A 、 X_B 是 A_a 和 B_b 的重量分数; S 是总溶胶分数; r_B 是 B 、 A 的当量比, $r_B = bn_B/an_A$; n_A 、 n_B 分别表示 Aa 和 Bb 的摩尔数.

方程组 (1) 中共有六个方程, 包含七个未知数, 所以必须再引入一个方程, 才能进行计算.

Aa 与 Bb 进行缩聚反应, 其反应速率常数为 k , 则:



化简:

$$\frac{dP_B}{dt} = kan_A(1 - P_A)(1 - P_B) \quad (2)$$

只要给定配方参数 r_B 、 n_A 和 n_B , 以及相应速率常数 k , 利用方程 (1)、(2) 联立求解, 可得 P_A 、 P_B 、 P'_A 、 P'_B 、 S_A 和 S , 以及它们随时间变化的关系曲线.

关于 k 值的测定, 其基本理论是热力学^[7], 即利用反应热效应与时间的热力学曲线, 根据反应程度的热力学方程, 求出反应速度常数. 对于缩聚反应体系, 我们在文

献 [8, 9] 中给出了理论推导和实验方法. 这里的 k 值由文献 [10] 给出. 方程 (1), (2) 称为含时间变量的 GSD 方程.

2. 计算结果

我们用含时间变量的 GSD 方程, 处理 $A_2 - B_2$ 缩聚反应体系, 由方程 (1) 得:

$$\begin{cases} P'_A = \frac{1 - 2P_A P_B + P_A^2 P_B}{1 - P_A P_B} \\ P'_B = \frac{1 - 2P_A P_B + P_A^2 P_B^2}{1 - 2P_A P_B + P_A^2 P_B} \\ S = X_A \left(\frac{1 - P_A P_B}{P_A P_B} \right)^3 + X_B \left(\frac{1 - 2P_A P_B + P_A^2 P_B}{P_A^2 P_B} \right)^2 \end{cases} \quad (3)$$

求解微分方程 (2), 得

$$\begin{cases} P_B = \frac{3n_A kt}{1 + 3n_A kt} & \gamma_B = 1 \\ P_B = \frac{1 - e^{K' t}}{\gamma_B - e^{K' t}} & \gamma_B \neq 1 \end{cases} \quad (4)$$

其中 $K' = 3k(1 - r_B)n_A$

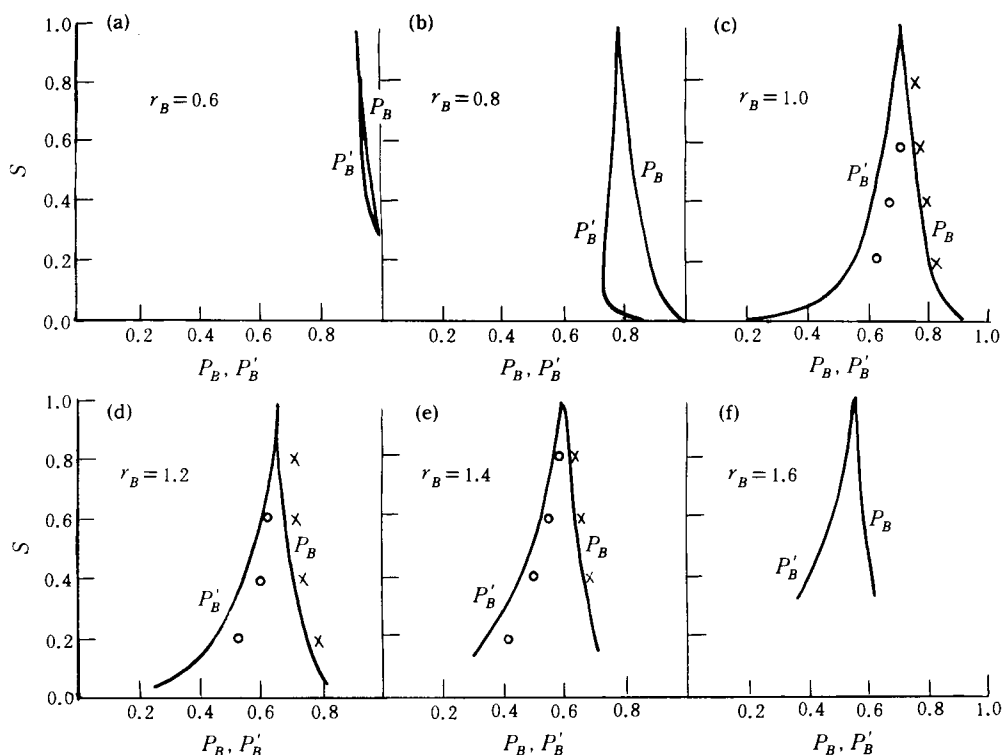


Fig.1 Sol fraction V_s extent of reactin

对应于王逢利的实验^[5,6]，我们用方程(3)、(4)处理丙三醇与己二酸的热固化，分别计算了 r_B 为0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 和1.6的 P_A 、 P_B 、 P'_A 、 P'_B 和 S 值，作出了 S 与 P_B ， S 与 P'_B 的关系曲线，见图1，*为 P'_B ， P_B 的实验值。
从图c、d、e可以看出，计算结果与实验值基本上相吻合，此外从图1a-f上所得的临界反应程度 $(P_B)_c$ ，也与实验值基本上一致^{〔11〕}，见表1。

Tab.1 Gel Points for condensation polymerization of Glycerol-Adipic acid and time of Gel Point

r_B	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
$(P_B)_c$ Method of this paper	0.913	0.791	0.707	0.645	0.597	0.559
$(P_B)_c$ Experiment data	0.935	0.830	0.745	0.687	0.637	0.602

我们还计算了 r_B 为0.5和2的 P_A 、 P_B 、 P'_A 、 P'_B 和 S ，结果在 $S=1$ 处紧缩为一点。
关于计算结果比实验值偏低，原因可能有两个，其一 K 值与反应程度有关，而不是一个常数^{〔12〕}，其二关于GSD理论自身的内环化问题^{〔6〕}，这方面的工作有待于进一步研究。

应 用

1. 高分子网络交联度的计算

GSD理论的根本宗旨在于建立聚合反应与聚合物结构之间的数学关系。含时间变量的GSD方程给了反应程度，凝胶溶胶分配情况随时间的变化，对 A_3-B_2 型缩聚反应， A_a 和 B_2 进入网络的概率(或凝胶分数) G_A ， G_B 分别为：

$$\begin{aligned} G_A &= 1 - S_A = 1 - [(1 - P_A)/(1 - P'_A)]^3 \\ G_B &= 1 - S_B = 1 - [(1 - P_B)/(1 - P'_B)]^2 \end{aligned}$$

(5)

我们知道，一个含 a 个A基的分子 A_a 所提供的交联点数目为 $a-2$ ，则 $n_A(a-2)$ 为所有 A_a 提供的交联点数目，但只有凝胶部分对网络的交联点的贡献，则真正提供的交联点数 $n_A(a-2)G_A$ ，对 B_b ，同样得出， $n_B(b-2)G_B$ 。

则单位重量中关联点数目：

$$X_d = \frac{n_A G_A (a - 2) + n_B G_B (b - 2)}{W_{\text{总}}}$$

(6)

对 A_3-B_2 系统：

$$X_d = n_A G_A / W_{\text{总}}$$

(7)

理想情况下，单位重量中交联链的数目：

$$V_0 = 1.5 X_d$$

(8)

由GSD理论计算可知，进入凝胶的官能团也不是完全反应，各官能团在凝胶中的

反应程度 P^0 :

$$\begin{cases} P_A^0 = (P_A - S_A P_A') / G_A \\ P_B^0 = (P_B - S_B P_B') / G_B \end{cases} \quad (9)$$

所以在实际交联度的计算中要扣除由于在凝胶中, 官能团反应不完全而带来的交联链的损失, 其大小由凝胶中的反应程度决定, 并假定损失一个官能团相当于损失三个交联链^[13], 设 $r_g = 2n_B G_B / 3n_A G_A$

则损失交联链数目: $V_l = \begin{cases} 3 \times 2n_B G_B (1 - P_B^0) / W_{\text{总}} & r_g < 1 \\ 3 \times 3n_A G_A (1 - P_A^0) / W_{\text{总}} & r_g > 1 \end{cases} \quad (10)$

有效交联链数目:

$$V_e = V_0 - V_l \quad (11)$$

交联点间平均分子量: $M_c = 1 / V_e \quad (12)$

我们计算了 M_0 随时间变化的情况, 绘出了 $M_0 \sim t$ 图, 见图 2:

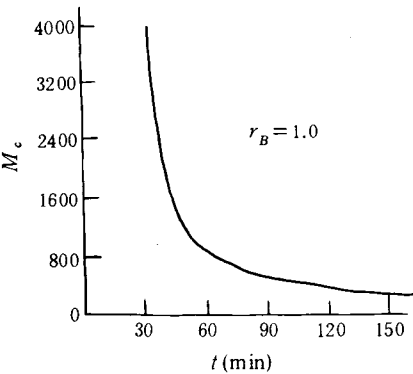


Fig.2 Network cronlink density V_s . time

2.凝胶点的计算

关于凝胶点的计算常用概率方法^[11], 对 Aa-Bb 型缩聚反应, 产生凝胶的临界条件:

$$P_B^2 \times r_B (a-1)(b-1) = 1$$

对 A_3-B_2 : $(P_B)C = \sqrt{1/2 \times r_B} \quad (13)$

从反应过程看, 所谓凝胶点就是开始出现凝胶的那一时刻的反应程度, 在这以后, 溶胶分数 $s < 1$, 所以可用 $s = 1$ 作为判据, 具体方法就是, 在计算过程中, 当 $s = 1$ 所对应的时间和反应程度就是凝胶点.

我们用 GSD 方程和相应的动力学方程计算了 A3-B2 (丙三醇与己二酸) 缩聚反应的凝胶点, 见表 2, 从表上可以看出, 本方法与概率法的结果完全吻合, 与实验值也基本一致, 而且我们还可以给出现凝胶点的时间.

Tab.2. Gel points for condensation polymerization of Glycerol-Adipic acid and time of Gel Piont

r_B	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
$(P_B)_c$ Statistical method	0.913	0.791	0.707	0.645	0.597	0.559
$(P_B)_c$ Method of this paper	0.935	0.830	0.745	0.687	0.637	0.602
t_c Time of gel point (min)	29.4	26.5	28.7	32.4	37.5	45.4

参 考 文 献

- [1] 唐敖庆, 高分子反应统计理论, 科学出版社, 第一版, 北京, 1985, 124
- [2] Miller D.R., *Macromol.*, 1976, 9, 206
- [3] 汤心颐, 分子科学与化学研究, 1983, 1, 117
- [4] 晏 华, 计算机与应用化学, 1990, 1, 30
- [5] 王逢利, 吉林大学自然科学学报, 1977, 4, 32
- [6] 陈欣方, 吉林大学自然科学学报, 1979, 4, 119
- [7] 邓 郁, 高等学校化学学报, 1985, 7, 621
- [8] 晏 华, 高等学校化学学报, 1998, 11, 1146
- [9] 晏 华, 后勤工程学院学报 1992, 1, 25
- [10] Flory P.J, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, First Edition, Now York, 1953, 71
- [11] 唐敖庆, 高分子反应统计理论, 科学出版社, 第一版, 北京, 1985, 47
- [12] 唐敖庆, 科学记录(新辑), 1958, 3, 100
- [13] French D.M., *J Macromol. Sci. (Chem.)*, 1974, A8, 533

GEL - SOL DISTRIBUTION EQUATIONS WITH TIME AND ITS APPLICATIONS

YAN Hua, ZHU Xia

(Logistic Engineering College, Chongqing, 630042)

ABSTRACT

The corresponding polymerization kinetic equation is introduced into Gel - Sol Distribution equation for Aa - Bb condensation polymerization in this paper. We simulate the total condensation polymerization process, calculate the time evolution of reaction degree, sol fraction and network crosslink density. We solve the mathematical simulation of polymer network for nonlinear condensation polymerization. The mathematical simulated curves of sol fraction against reaction degree are in agreement with experimental data.

Key word Gel - Sol distribution theory, Condensation polymerization, Simulated calculation, Polymer network