

一种计算凝胶点理论*

杨万泰 邓建元** 金关泰

(北京化工学院高分子系, 北京, 100029)

摘 要

该文用简单图论及概率方法, 直接以三维网状大分子为凝胶模型, 推导了几类常见体系的凝胶临界状态方程, 由此计算的凝胶点(P_c)比 Carothers 法及 Flory 法更接近实验值.

关键词 凝胶点、体型缩聚

体型缩聚中的凝胶化现象与工业生产有着密切的关系, 故如何从理论上预测产生凝胶的临界条件一直是很重要的研究课题.

凝胶的概念最初由 Carothers 提出^[1], 他把凝胶视为无穷大分子, 在缩聚物数均聚合度趋于无穷大($\bar{X}_n \rightarrow \infty$) 凝胶模型上, 得到了凝胶点 P_c 与平均官能度 $\bar{f}$ 的关系式, 即卡洛译斯方程 $P_c = \frac{2}{\bar{f}}$.

其后, Flory 引入支化点的概念^[2], 处理了一些简单体系的凝胶化问题并得到了相应的表达式; Stockmayer 用统计力学的方法进一步处理了一些较为复杂的体系^[3]. 以后出现的组合方法^[4], 解动力学方程^[5]以及无规支化理论^[6]基本没有脱离 Flory 和 Stockmayer 统计方法的范畴; 统计理论均是以 $\bar{X}_w \rightarrow \infty$ 凝胶模型为计算基础的.

与实验结果相比, 由 Carothers 方法($\bar{X}_n \rightarrow \infty$) 计算出的凝胶点 P_c 均高于实验值; 统计方法($\bar{X}_w \rightarrow \infty$) 计算的 P_c 均低于实验值. 一般把这种偏差归因于计算时引入的假定(基团等活性, 无分子内反应)并由此做了许多修正工作^[7-8], 力图使之接近实验值.

作者认为出现上述有规律偏差的主要原因不在于假定的近似, 而是凝胶模型本身不确切所致.

故本文拟直接取三维网状大分子为凝胶模型, 运用图论这个新兴的数学工具, 以建立更为精确的凝胶临界状态方程.

凝胶临界条件及建立原理

1. 图论基础

设 H 是一个图, 有 n 个节点, m 条弦和 ρ 个独立单元, 则基本环数 $\gamma(H)$ 与 m 、 n

* 1992 年 3 月 25 日收到; ** 中国化工信息中心, 北京, 100029

和 ρ 的关系为^[9]:

$$\gamma(H) = m - n + \rho \quad (1)$$

这里, $m = 10 + 8 = 18$; $n = 6 + 6 = 12$, $\rho = 2$ 则 $\gamma(H) = 18 - 12 + 2 = 8$, 即 H 图含有 8 个基本环, 基本环指最少网络环数.

2. 凝胶模型

当体型缩聚反应达到一定程度时, 以支化树增长的大分子发生分子内反应, 亦即交联反应, 导致三维网状结构形成, 生成凝胶, 如图 1.

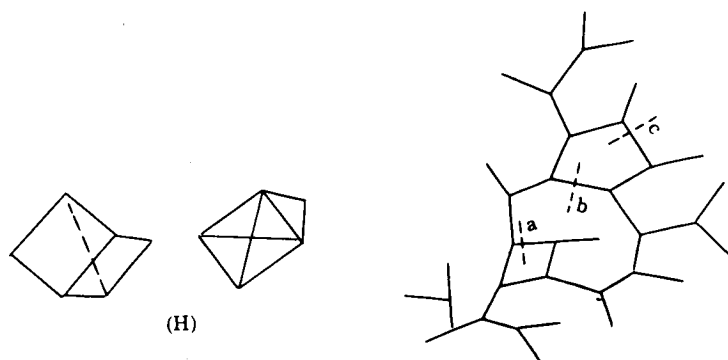


Fig.1 Sketch of gel network

3. 凝胶临界条件

由凝胶定义可知, 含有一定数量的网络环是其最基本的结构特征. 并可由图论证明基本网络环数 $\gamma(G)$ 与内环化反应是定量对应的^[9]. 如在图 1 中, 若从 a、b、c 处断开, 则 $\gamma(G) = 0$, 即三个网环是由三步内环化反应生成的, 所以 $\gamma(G)$ 可定量表示交联反应.

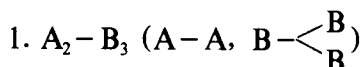
这样, 当 $\gamma(G)$ 小于零 ($\gamma(G) < 0$) 时, 体系无环状结构, 未发生交联反应, 不会产生凝胶; 若 $\gamma(G)$ 大于零 ($\gamma(G) > 0$), 意味着体系有环状结构, 即发生了交联反应, 已形成凝胶; 因此, $\gamma(G)$ 等于零 ($\gamma(G) = 0$) 即为产生凝胶的临界条件, 函数

$$G(f_i, r_j, p_k) \equiv 0 \quad (2)$$

这里, f_i - 单体 M_i 的官能度, r_j - 当量系数, p_k - 反应程度就是普适凝胶临界状态方程.

下面拟对三个常见体型缩聚体系进行具体分析和推导, 以阐述上述理论.

常见体型缩聚体系的凝胶临界状态方程



设整个体系已处于凝胶状态, 构成 ρ 个独立的交联单元, 反应程度分别为 P_A 、 P_B , 体系中 A_2 、 B_3 分子所处的状态及统计量如表 1.

$A - A$ 分子存在三种状态, 三种状态分子数之和等于 N_A ,

Tab.1 The state and statistical amount of various molecules of A₂—B₃ system

State	Amount	State	Amount
$\sim\sim\sim$ BA—AB $\sim\sim\sim$ (N _{A2})	$N_A P_A^2$	$\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{BA} \sim\sim\sim \\ (N_{B1}) \end{array}$	$3N_B P_B (1-P_B)^2$
$\sim\sim\sim$ BA—A (N _{A1})	$2N_A P_A (1-P_A)$	$\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ (N_{B0}) \end{array}$	$N_B (1-P_B)^3$
A—A (N _{A0})	$N_A (1-P_A)^2$	$\begin{array}{c} \text{A—AB} \quad \text{BA—A} \\ \\ \text{BA—A} \\ (N_{B30}) \end{array}$	$N_B P_B^3 (1-P_A)^3$
$\sim\sim\sim$ AB $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{BA} \end{array}$ $\sim\sim\sim$ (N _{B3})	$N_B P_B^3$	$\begin{array}{c} \text{A—AB} \quad \text{BA—A} \\ \\ \text{BA} \sim\sim\sim \\ (N_{B31}) \end{array}$	$3N_B P_B^3 (1-P_A)^2 P_A$
$\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{BA} \sim\sim\sim \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{BA} \sim\sim\sim \\ (N_{B2}) \end{array}$	$3N_B P_B^2 (1-P_B)$	$\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{BA—A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{BA—A} \\ (N_{B20}) \end{array}$	$3N_B P_B^2 (1-P_B) (1-P_A)^2$
		$\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{BA—A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{BA} \sim\sim\sim \\ (N_{B21}) \end{array}$	$6N_B P_B^2 (1-P_B) (1-P_A) P_A$

$$N_A = N_A P_A^2 + 2N_A P_A (1-P_A) + N_A (1-P_A)^2 \tag{3}$$

在已反应的 A 官能团中，双端均已参加反应的 A 官能团所占的分率为

$$\frac{2N_A P_A^2}{2N_A P_A^2 + 2N_A P_A (1-P_A)} = P_A \tag{4}$$

$\text{B} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \end{array}$ 分子存在四种状态，四种状态的分子数之和等于 N_B

$$N_B = N_B P_B^3 + 3N_B P_B^2 (1-P_B) + 3N_B P_B (1-P_B)^2 + N_B (1-P_B)^3 \tag{5}$$

另外，表 1 也列出了可能会对计算有效节点和弦数产生影响的 N_{B30} 、 N_{B31} 、 N_{B20} 和 N_{B21} 的结构和统计量，各项的系数是该类分子总数所必需的。

若以结合进凝胶的 A₂ 分子为弦，B₃ 分子为节点，则有：

$$\gamma(G) = N_A' - N_B' + \rho \tag{6}$$

N_A' ——结合入凝胶的有效 A₂ 分子数，必要条件是 A₂ 分子的双官能团均参与反应；
 N_B' ——结合入凝胶的有效 B₃ 分子数，必要条件是 B 分子至少有两官能团参与反应。

以图 2 为例， $N_A' = 5$ ， $N_B' = 4$ ， $\rho = 1$

则

$$\gamma(3) = 5 - 4 + 1 = 2 \tag{7}$$

很明显, 图2 中含两个网络环并对应于两步分子内反应.

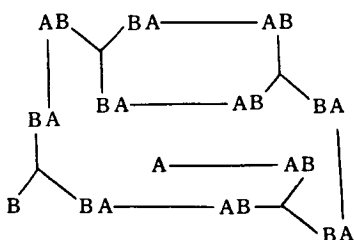


Fig.2 Crosslinking model of A_2-B_3

由表 1 可知, N_{A2} 即为双官能团参与反应的 A_2 分子总数, 但因 N_A' 代表网络中弦的总数, 理应减去所包含的无效链端 N_{B1} , 即:

$$N_A' = N_{A2} - N_{B1} \cdot P_A \quad (8)$$

这里将 N_{B1} 乘以 P_A 以减去 $\begin{matrix} B & B \\ & \backslash \quad / \\ & BA-A \end{matrix}$ 类的游离分子.

同理, 有效节点数 N_B' 应包括 N_{B3} 和 N_{B2} 两项并减去无效节点数 N_{B30} , N_{B20} , N_{B31} , N_{B21} :

$$N_B' = N_{B3} + N_{B2} - N_{B30} - N_{B20} - \frac{1}{6} N_{B31} - \frac{1}{4} N_{B21} \quad (9)$$

式 (9) 中的系数 $1/6$, $1/4$ 是为了减去 A 官能团的重复数而设置的.

将表 1 中各统计量代入式 (8) 和 (9), 整理得:

$$N_A' = N_A P_A^2 - 3N_B (1 - P_B)^2 P_B P_A \quad (10)$$

$$N_B' = N_B P_B^3 \left(\frac{P_A^3}{2} - 2P_A^2 + \frac{5}{2} P_A \right) + 3N_B P_B^2 (1 - P_B) \left(\frac{3P_A}{2} - \frac{P_A^2}{2} \right) \quad (11)$$

当体系处于临界凝胶状态时

$$\gamma(G) \equiv 0 \quad (12)$$

$$\text{则} \quad N_A' = N_B' - \rho \approx N_B' \quad (N_B', N_A' \gg \rho) \quad (13)$$

亦即:

$$N_A P_{AC}^2 = N_B P_{BC}^3 \left(\frac{P_{AC}^3}{2} - 2P_{AC}^2 + \frac{5P_{AC}}{2} \right) + 3N_B P_{BC}^2 (1 - P_{BC}) \left(\frac{3}{2} P_{AC} - \frac{P_{AC}^2}{2} \right) + 3N_B P_{BC} P_{AC} (1 - P_{BC})^2 \quad (14)$$

将 $\gamma = \frac{2N_A}{3N_B}$, $P_B = \gamma \cdot P_A$ 代入 (14) 式, 整理可得:

$$\gamma^2 P_{AC}^4 - \gamma^2 P_{AC}^3 + (2\gamma^2 - 3\gamma) P_{AC}^2 - 3\gamma P_{AC} + 3 = 0 \quad (15)$$

式 (15) 为 A_2-B_3 体系的凝胶临界状态方程.

Tab.2 Gel point P_{AC} of A_2-B_3 system

γ	P_{AC}		
	Flory	Equation (15)	Carothers
0.8	0.791	0.873	0.917
1.0	0.707	0.768	0.833
1.2	0.646	0.696	0.778
1.4	0.598	0.642	0.738
1.6	0.559	0.602	0.708

对以上方程用数值法求解, 可得到不同 γ 值下的临界反应程度 P_{AC} (凝胶点), 部分结果见表2. 由 Carothers 理论 (C 法) 和 Flory 理论 (F 法) 计算出的对应值也列入表内, 可见用式 (15) 解出的 P_{AC} 值介于 F 法与 C 法之间.

2. A_2-B_4 ($A-A$, $B \begin{smallmatrix} B \\ | \\ B \end{smallmatrix}$)

A_2-B_4 体系与 A_2-B_3 体系的不同在于, 有效节点 N'_B 应包括 N'_{B4} , N'_{B3} 和 N'_{B2} 三项. A_2 和 B_4 分子在凝胶中所处的状态与统计量与 A_2-B_3 类似, 不再重复.

$$N'_A = N_A P_A^2 - 4P_B P_A (1-P_B)^3 \quad (16)$$

$$N'_B = N'_{B4} + N'_{B3} + N'_{B2} \quad (17)$$

$$N'_{B4} = N_B P_B^4 \left[1 - (1-P_A)^4 - \frac{P_A}{2} (1-P_A)^3 \right] \quad (18)$$

$$N'_{B3} = 4N_B P_B^3 (1-P_B) \left[1 - (1-P_A)^3 - \frac{P_A}{2} (1-P_A)^2 \right] \quad (19)$$

$$N'_{B2} = 6N_B P_B^2 (1-P_B)^2 \left[1 - (1-P_A)^2 - \frac{P_A}{2} (1-P_A) \right] \quad (20)$$

在临界凝胶状态

$$N'_A \approx N'_B \quad (21)$$

将 (16)–(20) 式代入 (21), 得

$$\begin{aligned} N_A P_{AC}^2 = & N_B P_{BC}^4 \left(\frac{P_{AC}^4}{2} - \frac{5P_{AC}^3}{2} + \frac{9P_{AC}^2}{2} - \frac{7P_{AC}}{2} \right) \\ & + 4N_B P_{BC}^3 (1-P_{BC}) \left(\frac{P_{AC}^3}{2} - 2P_{AC}^2 + \frac{5P_{AC}}{2} \right) \\ & + 6N_B P_{BC}^2 (1-P_{BC})^2 \left(\frac{3P_{AC}}{2} - \frac{P_{AC}^2}{2} \right) \\ & + 4N_B P_{BC} P_{AC} (1-P_{BC})^3 \end{aligned} \quad (22)$$

代入 $\gamma = \frac{2N_A}{4N_B}$, $P_B = \gamma \cdot P_A$ 并整理得:

$$\begin{aligned} \gamma^3 P_{AC}^6 - \gamma^3 P_{AC}^5 - (4\gamma^2 + \gamma^3) P_{AC}^4 + (3\gamma^3 + 4\gamma^2) P_{AC}^3 \\ + (6\gamma - 8\gamma^2) P_{AC}^2 + 6\gamma P_{AC} - 4 = 0 \end{aligned} \quad (23)$$

(23) 式即为 A_2-B_4 体系的凝胶临界状态方程.

将不同 γ 值代入式 (23), 可求出对应的 P_{AC} (见表 3), 计算值仍介于 F 法和 C 法的求解值之间。

Tab.3 Gel point P_{AC} of A_2-B_4 system

γ	P_{AC}		
	Flory	Equation (23)	Carothers
0.8	0.645	0.725	0.813
1.0	0.511	0.643	0.750
1.2	0.527	0.585	0.708
1.4	0.488	0.542	0.607
1.6	0.456	0.508	0.563

3. $A_2-B_2-B_3$ ($A-A$, $B-B$, $B-\begin{smallmatrix} B \\ B \end{smallmatrix}$)

该体系有三种分子, B_2 与 B_3 的官能团相同。以与三官能度的 B_3 分子反应的 A_2 分子为弦, 以 B_3 分子为节点, 依类似的分析和处理, 在临界凝胶状态有:

$$\begin{aligned}
 N_A [P_{AC}^2 \rho^2 + P_{AC}^2 \rho (1-\rho)] = N_{B_3} & \left[P_{BC}^3 \left(\frac{P_{AC}^3}{2} - 2P_{AC}^2 + \frac{5P_{AC}}{2} \right) \right. \\
 & + 3P_{BC}^2 (1-P_{BC}) \left(\frac{3P_{AC}}{2} - \frac{P_{AC}^2}{2} \right) + 3N_B P_{AC} (1-P_{BC})^2 \Big] \\
 & + N_{B_2} P_{BC} P_{AC} (1-P_{BC})
 \end{aligned} \quad (24)$$

其中, $\rho = \frac{3N_{B_3}}{3N_{B_3} + 2N_{B_2}}$

引入 $\gamma = \frac{2N_A}{3N_{B_3} + 2N_{B_2}}$ 和 $P_B = \gamma \cdot P_A$, 可得到 $A_2-B_2-B_3$ 体系的凝胶临界状态方程

$$3 - 3 \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right) (1-\gamma P_{AC}) = \gamma^2 P_{AC}^4 - \gamma^2 P_{AC}^3 + (2\gamma^2 - 3\gamma) P_{AC}^2 - 3\gamma P_{AC} + 6 \quad (25)$$

Tab.4 Gel point P of $A_2-B_2-B_3$ system ($\gamma=1$)

ρ	P_{AC}		
	Flory	Equation (25)	Carothers
1.0	0.707	0.768	0.833
0.8	0.745	0.801	0.867
0.6	0.791	0.839	0.900
0.4	0.845	0.885	0.933
0.3	0.877	0.910	0.950
0.2	0.913	0.938	0.967
0.1	0.953	0.968	0.983
0	1	1	1

将任意一组 γ 、 ρ 值代入方程 (25), 可解出相应的 P_{AC} . 表 4 所列结果为等当量比 ($\gamma=1$) 时, 不同 ρ 下的 P_{AC} 值; 由 F 法 C 法计算的对应结果表现了与前两体系相同的规律.

上述处理中除包含了基团等活性假定外, 为了推导方便, 曾令 ρ (独立单元数) 为 0, 这样无疑会带来部分偏差; 但由于本理论抓住了生成凝胶的根本特征——支化大分子的成环交联反应, 其结果要比 F 法及 C 法更接近于实验值, 见表 5^[10].

Tab.5 Gel point determinations for a few systems

Monomer	$\gamma = \frac{\text{COOH}}{\text{OH}}$	ρ	P_c (observed)	P_c (theores.)		
				Flory	Author	Carothers
1, 2, 3, Propanetriol+ dicarboxylic acid	1.000	1.000	0.765	0.707	0.768	0.833
Pentaerythritol+ dicarboxylic acid	1.000	1.000	0.630	0.577	0.643	0.750
Tricarboxylic+ DG+ Adipic acid	1.000	0.293	0.911	0.879	0.917	0.951
Dicarboxylic succinic acid+ DG+ Acid	1.000	0.194	0.939	0.916	0.943	0.968

另外, 人们早已注意到热固性聚合物及橡胶的网络结构特征与物性的关系, 并由此开始了各种网络聚合物的合成研究. 但由于缺乏对网络结构的评价及测定方法, 过去只能以交联密度, 有效交联度等指标来间接表征. 因此这种直接评价网络结构的方法对凝胶及橡胶物理, 对指导合成实验将是很有意义的开端.

参 考 文 献

- [1] Carothers W. H., *Trans. Faraday Soc.* 1939, 32, 39
- [2] Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3083, 3091, 3096
- [3] Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 45
- [4] Stockmayer W. H., *J. Polym. Sci.*, 1952, 9, 69
- [5] 江元生, 吉林大学学报 (自然科学版), 1962, (1), 135
- [6] Gordon M., *Proc. Roy. Soc.*, 1962, A268, 240
- [7] 唐敖庆, 江元生, 王铭钧, 高分子通讯, 1963, 5, 35
- [8] Durad D., Bruneau C. M., *C. R. Acad. Sc. Ser. C.*, 1975, 280, 447; *European Polym. J.*, 1977, 13, 463
- [9] 王朝瑞编, 图论, 北京工业学院出版社, 北京, 1987, P86
- [10] 张留城, 李佐邦编, 缩合聚合, 化学工业出版社, 北京, 1986, P219

A NEW THEORY ABOUT PREDICTING THE GEL POINT

YANG Wantai, DENG Jianyuan*, JIN Guantai,

(*Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, 100029*)

ABSTRACT

The authors, directly taking an infinite network as gel model, using Graph Theory and Probability as describing tool, first of all, advanced a new theory about predicting the gel point P_c . The critical state equations of the gelation of three kinds non-linear condensation polymerization are respectively

$$A_2 - B_3: \gamma^2 P_c^4 - \gamma^2 P_c^3 + (2\gamma^2 - 3\gamma) P_c^2 - 3\gamma P_c + 3 = 0$$

$$A_2 - B_4: \gamma^3 P_c^6 - \gamma^3 P_c^5 - (4\gamma^2 + \gamma^3) P_c^4 + (3\gamma^3 + 4\gamma^2) P_c^3 + (6\gamma - 8\gamma^2) P_c^2 + 6\gamma P_c - 4 = 0$$

$$A_2 - B_2 - B_3: 3 - 3 \left(\frac{1 - \rho}{\rho} \right) (1 - \gamma P_c) = \gamma^2 P_c^4 - \gamma^2 P_c^3 + (2\gamma^2 - 3\gamma) P_c^2 - 3\gamma P_c + 6$$

The P_c obtained by above equations lies between Carothers equations and Statistical theory, are in good agreement with experimental results.

Key words Gel point, Non-linear condensation polymerization

* China National Chemical Information Centre, Beijing, 100029